

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

SOFIA FERNANDES BIZERRA BERGAMO

Caracterização de textura cristalográfica de implante
dentário da liga Ti-6Al-4V fabricado por L-PBF com
estratégia de varredura circunferencial

São Paulo

2021

SOFIA FERNANDES BIZERRA BERGAMO

Caracterização de textura cristalográfica de implante
dentário da liga Ti-6Al-4V fabricado por L-PBF com
estratégia de varredura circunferencial

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo

Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Fernando José Gomes
Landgraf

São Paulo

2021

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

Bergamo, Sofia

Caracterização de textura cristalográfica de implante dentário da liga Ti 6Al-4V fabricado por L-PBF com estratégia de varredura circunferencial / S. Bergamo -- São Paulo, 2021.

96 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Manufatura aditiva 2.Ti-6Al-4V 3.Textura cristalográfica
4.Caracterização microestrutural I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

SUMÁRIO

| | |
|-----------------------------------------------------|----|
| 1. Introdução | 12 |
| 2. Objetivos | 13 |
| 3. Revisão Bibliográfica | 14 |
| 3.1. Liga Ti-6Al-4V ELI | 14 |
| 3.1.1. Composição | 14 |
| 3.1.2. Diagramas | 14 |
| 3.1.3. Fases e suas estruturas | 16 |
| 3.1.4. Diferença entre α e α' | 18 |
| 3.2. Manufatura aditiva | 21 |
| 3.2.1. LPBF/SLM | 21 |
| 3.2.2. Técnica de varredura | 21 |
| 3.2.3. Poças de fusão | 22 |
| 3.3. Microestrutura MA | 25 |
| 3.3.1. Porosidade | 25 |
| 3.3.2. Resfriamentos de tratamentos térmicos | 26 |
| 3.3.3. Microestruturas resultantes | 27 |
| 3.4. Textura MA | 37 |
| 3.4.1. Transformação $\beta \rightarrow \alpha'$ | 37 |
| 4. Hipóteses | 42 |
| 5. Materiais e métodos | 43 |
| 5.1. Preparação metalográfica | 45 |
| 5.2. Caracterizações | 49 |
| 6. Resultados | 51 |
| 6.1. Preparação metalográfica para análise por EBSD | 51 |
| 6.2. Porosimetria | 52 |
| 6.3. DRX | 56 |
| 6.4. Microscopia óptica, MEV e EBSD | 60 |
| 7. Discussão | 71 |
| 7.1. Porosimetria | 71 |
| 7.2. DRX | 72 |
| 7.3. Microscopia óptica, MEV e EBSD | 73 |
| 8. Conclusões | 90 |
| 9. Sugestões para trabalhos futuros | 92 |
| 10. Referências Bibliográficas | 93 |

RESUMO

Foi feita caracterização microestrutural e de textura de amostras de implantes dentários de Ti-6Al-4V construídas por L-PBF por varredura circular. Micrografias ópticas das amostras “as-built” e com tratamento térmico de alívio de tensão a 650°C revelam estruturas martensíticas α' (HCP) unidas a um padrão de cores que segue a trilha do laser, em que há uma alternância entre regiões claras e escuras. A coloração destas regiões se deve à orientação dos grãos de β (CCC) parentais, sendo que as regiões claras analisadas tendem a terem sido originadas de um grão cuja direção de construção é paralela a direções próximas de $\langle 110 \rangle$, enquanto as regiões escuras tenderam a direções próximas de $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$.

A amostra tratada a 950°C e resfriada rapidamente mostrou a competição entre transformação martensítica e massiva, dando origem a uma microestrutura mista. A amostra tratada a 950°C e resfriada lentamente deu origem à microestrutura de Widmanstätten, e foi confirmada a relação de orientações entre diferentes colônias de α provindas de um mesmo grão de β e a orientação do grão de β parental. Para ambos os tratamentos, a trilha de varredura deixou de ser vista.

Análises de porosidade e de DRX também foram realizadas. Todas as amostras possuem porosidade baixa, não ultrapassando de 0,1%. A análise de DRX possibilitou o cálculo dos parâmetros de rede (a e c) para as fases HCP α e α' , sendo que α apresentou valores menores que α' .

ABSTRACT

Microstructural and texture characterization of Ti-6Al-4V dental implant samples constructed by L-PBF by circumferential scanning was performed. Optical micrographs of the “as-built” and stress-relieved heat-treated samples at 650°C reveal α' martensitic structures (HCP) and a color pattern that follows the laser path, in which there is an alternation between light and dark regions. The color of these regions is due to the orientation of the parental β (CCC) grains, and the light regions analyzed tend to have been originated from a grain which construction direction is parallel to directions close to $\langle 110 \rangle$, while the dark regions tended to directions close to $\langle 100 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$.

The sample treated at 950°C and rapidly cooled showed competition between martensitic and massive transformation, originating a mixed microstructure. The sample treated at 950°C and slowly cooled originated a Widmanstätten microstructure, and the relationship of orientations between different α colonies from the same β grain and the orientation of the parent β grain was confirmed. For both treatments, the laser trail was no longer seen.

Porosity and XRD analyzes were also performed. All samples have low porosity, not exceeding 0.1%. The XRD analysis made it possible to calculate the lattice parameters (a and c) for the HCP phases α and α' , with α resulting in smaller values than α' .

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Microestrutura de um implante em corte transversal. [1]..... | 12 |
| Figura 2- (a) Diagrama pseudobinário [8] indicando temperaturas de fusão, β transus, início (Ms) e término (Mf) da transformação martensítica e (b) diagrama CCT [29] indicando as fases resultantes após quatro taxas de resfriamento distintas. | 15 |
| Figura 3 - Crescimento de lamelas de α a partir dos grãos de β formando a estrutura de Widmanstätten [3]..... | 17 |
| Figura 4 - Micrografia óptica mostrando a estrutura de Widmanstätten [11]..... | 17 |
| Figura 5 – EBSD com contraste de Ti-6Al-4V após reação massiva com setas e círculos indicando contornos de grão facetados da fase massiva. [31]..... | 18 |
| Figura 6 - DRX de uma amostra de pó da liga Ti-6Al-4V (α) e do pó após processo de L-PBF (α') [14]. | 19 |
| Figura 7 - DRX com comparação entre amostras após processo L-PBF (α') e seguida por tratamento térmico de 1,5h no campo α/β (α) [15]. | 20 |
| Figura 8 - Imagem BF de MET de uma amostra tratada a 800°C por 24h [10]..... | 21 |
| Figura 9 - Vista transversal do implante (perpendicular à direção de construção) na varredura circunferencial. BD é a direção de construção. <i>Fonte: Autoral.</i> | 21 |
| Figura 10 - comparação entre diâmetro do laser, diâmetro da poça de fusão e distância entre as linhas de caminho do laser [1]..... | 22 |
| Figura 11 - Esquematização de uma poça de fusão [19]. | 23 |
| Figura 12 - Micrografia óptica em corte transversal de amostra “as-built” mostrando os grãos parentais de β alongados [4]..... | 23 |
| Figura 13 - MEV mostrando crescimento e contornos dos grãos colunares em amostra construída por varredura (a) XY [18] e (b) XX [27]. | 24 |
| Figura 14 – (a-c) EBSD e (d-f) correspondentes imagens de MEV de três amostras de aço inoxidável 316L fabricado via L-PBF por varredura XX com velocidades crescentes de varredura. [22] | 25 |
| Figura 15 – Mapa de porosidade de acordo com potência e velocidade de varredura com dados obtidos de 12 estudos. [37]..... | 26 |
| Figura 16 - Microscopia óptica de amostra “as-built” fabricada por L-PBF com varredura circunferencial [1]..... | 27 |
| Figura 17- MEV de amostra “as-built” fabricada via L-PBF [19]..... | 28 |
| Figura 18 - Difractogramas para diferentes tratamentos térmicos com resfriamento tipo FC [19]..... | 29 |
| Figura 19 – Difractogramas para diferentes tratamentos térmicos com resfriamento tipo WQ [34]. | 29 |
| Figura 20 – Microscopia óptica de amostra com tratamento térmico [19]..... | 30 |
| Figura 21 – (a,b) MEV de amostra tratada a 650°C por 2h + FC com (b) círculos e setas indicando a presença de partículas de β [16]. | 31 |
| Figura 22 – (a,b) MEV de amostra nomeada de “HT650” tratada a 650°C por 2h + FC [35]. | 31 |
| Figura 23 – MEV com diferentes aumentos de amostra tratada a 950°C por 2h + FC [35] | 32 |
| Figura 24 – MEV de amostra tratada a 950°C por 1h + FC [19]..... | 32 |
| Figura 25 – Microscopia óptica (esquerda) e MEV (direita) de amostra tratada a 1050 por 1h + FC [19]..... | 33 |
| Figura 26 – Microscopia óptica de amostra tratada a 940°C por 1h + WQ. [36] | 33 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 27 – MEV de amostra tratada a 940°C por 1h + WQ. [36]..... | 34 |
| Figura 28- Microscopia óptica de amostra tratada a 1020°C por 40 min + W. Q.[36] .. | 34 |
| Figura 29 – MEV de amostra tratada a 1000°C por 40 min + W. Q.[36]..... | 35 |
| Figura 30 – Microscopia óptica de Ti–6Al–4V resfriado a partir de 1050°C a (a) 410, (b) 275, (c) 175 and (d) 20°C por segundo [30]. | 36 |
| Figura 31 – MEV mostrando (a) grão massivo formado a partir do contorno de grão de β parental e (b) decomposição da fase massiva em lamelas finas de α intercaladas por precipitados de β . [31]..... | 36 |
| Figura 32- Relação entre as estruturas HCP e CCC [25]. | 37 |
| Figura 33 - Microscopia óptica de seção transversal de amostra “as-built” [21]. | 39 |
| Figura 34- EBSD de seção transversal de amostra “as-built” [21]. | 39 |
| Figura 35 - Figuras de polo para a fase α' (duas superiores) e para β reconstruído (duas inferiores) em um grão de amostra “as-built” [21]. | 40 |
| Figura 36 - Perfil do EBSD com textura dos grãos de β reconstruído [21]..... | 40 |
| Figura 37 - EBSD e figura de polo na direção (0001) de amostra “as-built” [20]..... | 41 |
| Figura 38 – Histórico do tratamento térmico para a amostra (a) 1010, (b) 1011 e (c) 1012. Fonte: Empresa de próteses dentárias..... | 44 |
| Figura 39 - Esquema de corte transversal [1]. | 45 |
| Figura 40 - Microscopias ópticas de amostra de Ti6Al4V “as-built” com corte (a) transversal e (b) longitudinal com “poros alinhados” destacados em vermelho indicando deformação plástica. [1]..... | 46 |
| Figura 41 - Titânio após polimento em diamante de 3 μ m em que a deformação e riscos não foram removidos [23]. | 48 |
| Figura 42 - Microscopia óptica da amostra 1009 (“as-built”) após polimento de 1 μ m. <i>Fonte: Autoral.</i> | 51 |
| Figura 43 - Microscopias ópticas da amostra 1009 (“as-built”) após 2h de polimento mecânico-químico (esquerda) e após 2h de finalização na MiniMet (direita). <i>Fonte: Autoral.</i> | 52 |
| Figura 44 – Scan do implante (esquerda) com os poros em destaque (direita). <i>Fonte: IPT.</i> | 52 |
| Figura 45 - Imagem da amostra 1009 (“as-built”) menos contrastada. <i>Fonte: Autoral.</i> | 53 |
| Figura 46- Resultado de porosimetria da imagem de menor contraste. <i>Fonte: Autoral.</i> | 53 |
| Figura 47 - Imagem da amostra 1009 (“as-built”) mais contrastada. <i>Fonte: Autoral.</i> ... | 53 |
| Figura 48 - Resultado de porosimetria da imagem de maior contraste. <i>Fonte: Autoral.</i> | 54 |
| Figura 49 – Imagem da amostra 1010 (650°C/2h + FC) mais contrastada e resultado de porosimetria da imagem de maior (1) e menor (2) contraste. | 54 |
| Figura 50 - Imagem da amostra 1011 (950°C/3h + WQ) mais contrastada e resultado de porosimetria da imagem de maior (1) e menor (2) contraste. <i>Fonte: autoral.</i> | 55 |
| Figura 51 - Imagem da amostra 1012 (950°C/2h + FC) mais contrastada e resultado de porosimetria da imagem de maior (1) e menor (2) contraste. <i>Fonte: autoral.</i> | 55 |
| Figura 52 - DRX das amostras 1009 (“as-built”), 1010 (650°C/2h + FC), 1011 (950°C/3h + WQ) e 1012 (950°C/2h + FC). Os picos de fase α/α' (HCP) foram indicados com suas respectivas direções no formato (HKL). Os círculos vermelhos em 1011 e 1012 indicam picos de β . <i>Fonte: Autoral.</i> | 56 |
| Figura 53- Regressões lineares para obtenção de a_{ext} para as quatro amostras utilizando como pontos os dados da Tabela 5. <i>Fonte: Autoral.</i> | 57 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 54 - Regressões lineares para obtenção de c_{ext} para as quatro amostras utilizando como pontos os dados da Tabela 7. <i>Fonte: Autoral.</i> | 59 |
| Figura 55 – Esquema do posicionamento da amostra e direção de referência adotada. [38] | 60 |
| Figura 56 – Microscopia óptica da amostra 1009 (“as-built”) com 3 regiões demarcadas com retângulos vermelhos. <i>Fonte: Autoral.</i> | 60 |
| Figura 57 – MEV da região 1. <i>Fonte: Autoral.</i> | 61 |
| Figura 58 – EBSD (a) e MEV (b) da região 2 e EBSD (c) e MEV (d) da região 3. <i>Fonte: Autoral.</i> | 62 |
| Figura 59 - Microscopia óptica da amostra 1010 (650°C/2h + FC) com a região 4 indicada com um quadrado vermelho. <i>Fonte: Autoral.</i> | 63 |
| Figura 60 – (a) EBSD, (b) MEV, (c) microscopia óptica em campo claro e (d) microscopia óptica em campo escuro da região 4. <i>Fonte: Autoral.</i> | 64 |
| Figura 61 – MEV da região 4 com maior aumento. <i>Fonte: Autoral.</i> | 65 |
| Figura 62- Microscopia óptica da amostra 1011 (950°C/3h + WQ). <i>Fonte: Autoral.</i> | 65 |
| Figura 63 – Microscopia óptica (cima) na borda e (baixo) no meio da amostra 1011. <i>Fonte: Autoral.</i> | 66 |
| Figura 64 - Imagem de EBSD das fases β e HCP da amostra 1011 com mapa de cores das fases β e HCP. <i>Fonte: Autoral.</i> | 67 |
| Figura 65 - Distinção espacial entre as fases α e β adicionada à fração correspondente de cada uma delas. <i>Fonte: Autoral.</i> | 67 |
| Figura 66 - Microscopia óptica da amostra 1012 (950°C/2h + FC). <i>Fonte: Autoral.</i> | 68 |
| Figura 67 - Microscopia óptica da amostra 1012 (950°C/2h + FC) com as regiões 5 e 6 indicadas com quadrados vermelhos. <i>Fonte: Autoral.</i> | 68 |
| Figura 68 – Imagens de EBSD na região 6: (esquerda) Mapa de orientação com correção por correlação com CI vizinho, com $CI > 0,1$, e (direita) distinção espacial entre as fases α e β com valores de fração correspondente de cada uma delas. <i>Fonte: autoral.</i> | 69 |
| Figura 69 – Imagens da região 5: (esquerda) Mapa de orientação de EBSD com IQ + correção por correlação com CI vizinho, com $CI > 0,1$, e (direita) microscopia óptica. <i>Fonte: autoral.</i> | 70 |
| Figura 70 - Gráficos de a_{ext} e c_{ext} para cada amostra. Não é observado padrão entre os valores. <i>Fonte: Autoral.</i> | 73 |
| Figura 71 - Detalhe da escolha do ângulo θ para o pico $\langle 102 \rangle$ da amostra 1010 em que o valor central do pico é menor do que o valor cuja intensidade é maior. <i>Fonte: Autoral.</i> | 73 |
| Figura 72 - Grãos parentais A e B, com A possuindo 7 variantes martensíticas principais e B possuindo 5. <i>Fonte: autoral.</i> | 74 |
| Figura 73 - Orientações das 7 principais variantes de α' do grão A. <i>Fonte: autoral.</i> | 75 |
| Figura 74 - Solução geral para o grão A e comparação entre os planos (110) da fase CCC e os planos (0001) da fase HCP para cada uma das variantes. <i>Fonte: autoral.</i> . | 75 |
| Figura 75 - Orientações das 5 principais variantes de α' do grão B. <i>Fonte: autoral.</i> | 76 |
| Figura 76 - Solução geral para o grão B e comparação entre os planos (110) da fase CCC e os planos (0001) da fase HCP para cada uma das variantes. <i>Fonte: autoral.</i> . | 76 |
| Figura 77 – Grãos parentais C e D, cada um com 6 variantes martensíticas. <i>Fonte: autoral.</i> | 77 |
| Figura 78 – Orientações das 6 principais variantes de α' do grão C. <i>Fonte: Autoral.</i> .. | 77 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 79 – Solução geral para o grão C e comparação entre os planos (110) da fase CCC e os planos (0001) da fase HCP para cada uma das variantes. Fonte: autoral. . | 78 |
| Figura 80 - Orientações das 6 principais variantes de α' do grão D. Fonte: Autoral. | 78 |
| Figura 81 - Solução geral para o grão D e comparação entre os planos (110) da fase CCC e os planos (0001) da fase HCP para cada uma das variantes. Fonte: autoral. . | 79 |
| Figura 82 - Grãos parentais E e F, com E possuindo 7 variantes martensíticas principais e F possuindo 6. Fonte: autoral..... | 80 |
| Figura 83 - Orientações das 7 principais variantes de α' do grão E. Fonte: Autoral. | 81 |
| Figura 84 - Solução geral para o grão E e comparação entre os planos (110) da fase CCC e os planos (0001) da fase HCP para cada uma das variantes. Fonte: autoral. . | 81 |
| Figura 85 - Orientações das 6 principais variantes de α' do grão F. Fonte: Autoral..... | 82 |
| Figura 86 - Solução geral para o grão F e comparação entre os planos (110) da fase CCC e os planos (0001) da fase HCP para cada uma das variantes. Fonte: autoral. . | 82 |
| Figura 87 – Resultados das orientações de β obtidas dos grãos A-F organizadas pela cor correspondente da área de análise. Fonte: autoral. | 83 |
| Figura 88 – Microscopia óptica da amostra 1011 (950°C/3h +WQ) com setas brancas indicando as fases α' e α_m e o contorno de grão de β parental (CG_β). Fonte: autoral.. | 85 |
| Figura 89 - Sobreposição dos mapas de orientação de α (acizentadas) com o de β (coloridas). Fonte: autoral. | 86 |
| Figura 90 – EBSD com indicação da orientação do grão HCP de coloração laranja. Fonte: autoral..... | 86 |
| Figura 91 – Mapa de orientações da fase β na mesma região que a Figura 90 com indicação da orientação correspondente ao grão laranja. Fonte: autoral. | 86 |
| Figura 92 - Análise de relações $(0001)_{\alpha'/\alpha} // (110)_\beta$ e $(11-20)_{\alpha'/\alpha} // (111)_\beta$ das orientações obtidas pela Figura 90 e Figura 91. Fonte: autoral. | 87 |
| Figura 93 - EBSD da região 6 com orientações das fases α e β indicadas. Fonte: autoral..... | 88 |
| Figura 94 – Análise de relações $(0001)_{\alpha'/\alpha} // (110)_\beta$ e $(11-20)_{\alpha'/\alpha} // (111)_\beta$ das orientações obtidas na Figura 93. Fonte: autoral. | 88 |
| Figura 95 – Orientações de três colônias (alfa 1, 2 e 3) e do β interlamelar localizados no mesmo grão parental. Fonte: autoral. | 89 |
| Figura 96 - Análise de relações $(0001)_{\alpha'/\alpha} // (110)_\beta$ e $(11-20)_{\alpha'/\alpha} // (111)_\beta$ das orientações obtidas na Figura 95. Fonte: autoral. | 89 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1- Composição química da liga Ti-6Al-4V. [2]..... | 14 |
| Tabela 2 - Variantes de α'/α e suas relações com a fase β [20]. | 38 |
| Tabela 3 - Métodos de lixamento e polimento [23]. | 47 |
| Tabela 4 - Ângulos θ correspondentes à maior intensidade do pico $\langle hkl \rangle$ para as quatro amostras. <i>Fonte: Autoral.</i> | 57 |
| Tabela 5 - a_{ap} para os picos $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ das quatro amostras. <i>Fonte: Autoral.</i> | 57 |
| Tabela 6 - valores encontrados de a_{ext} para as quatro amostras. <i>Fonte: Autoral.</i> | 58 |
| Tabela 7 - c_{ap} para cinco picos distintos das quatro amostras. <i>Fonte: Autoral.</i> | 58 |
| Tabela 8 - valores encontrados de c_{ext} para as quatro amostras. <i>Fonte: Autoral.</i> | 59 |
| Tabela 9 – Valores mínimos, máximos e médios da porosidade encontrada nas quatro amostras pelo método de fração de poros. <i>Fonte: Autoral.</i> | 71 |

1. Introdução

Em 2019, o Trabalho de Formatura de Letícia Kobayashi, que consistia na análise de microestrutura de implantes odontológicos de Ti6Al4V fabricados por manufatura aditiva pelo método de L-PBF (fusão em leito de pó a laser), cada um com geometrias e técnicas de varredura distintas. Na amostra “as-built” construída por varredura circunferencial, demonstra um padrão de cores interessante visto por microscopia óptica, mostrado na Figura 1, em que foi observada uma alternância entre regiões brancas e pretas que seguiam o estilo de varredura do laser. Seu trabalho consistiu em tentar diferenciar as amostras por análise química, dureza e morfologia, porém não foi feita caracterização de textura e não foi proposta uma justificativa que explicasse a origem desse padrão. Esta questão deu origem à realização deste trabalho, em que a natureza da alternância de cores será estudada com maior profundidade além de observar mudanças morfológicas provocadas por tratamentos térmicos.

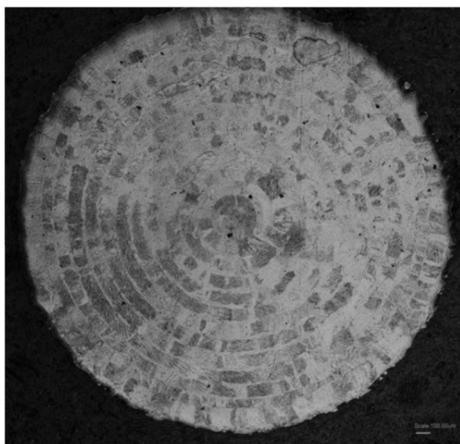


Figura 1 - Microestrutura de um implante em corte transversal. [1]

2. Objetivos

Foram analisadas as microestruturas e suas respectivas texturas de amostras de implantes dentários fabricados por fusão em leito de pó a laser (L-PBF) da liga Ti-6Al-4V e, assim, construída uma hipótese fundamentada para explicar o padrão de cores evidenciado no corte transversal, mostrado na Figura 1.

O foco do trabalho se dá na análise de textura por EBSD, pois a hipótese atual mais forte é que as diferenças de cores são geradas pela diferença de orientação cristalográfica.

As quatro amostras analisadas foram disponibilizadas por uma empresa do setor de próteses dentárias e foram produzidas por varredura circunferencial. Uma delas é assim como recebida (“as-built”) e cada uma das três amostras restantes foi submetida a um tratamento térmico diferente:

- Com alívio de tensão a 650°C por 2h e resfriada lentamente (FC);
- Com tratamento térmico a 950°C por 3h e resfriada rapidamente (WQ);
- Com tratamento térmico a 950°C por 2h e resfriada lentamente (FC).

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Liga Ti-6Al-4V ELI

3.1.1. Composição

Esta liga possui a composição representada na tabela 1, a seguir:

| Elemento químico | | Concentração (%m/m) | | |
|------------------|-----|---------------------|----------|---|
| Al (aluminum) | (i) | 5,5 | - 6,75 | % |
| C (carbon) | (i) | 0 | - 0,1 | % |
| Fe (iron) | (i) | 0 | - 0,4 | % |
| H (hydrogen) | (i) | 0 | - 0,0125 | % |
| N (nitrogen) | (i) | 0 | - 0,05 | % |
| O (oxygen) | (i) | 0 | - 0,2 | % |
| Ti (titanium) | (i) | * 88 | - 91 | % |
| V (vanadium) | (i) | 3,5 | - 4,5 | % |
| Other | (i) | 0 | - 0,4 | % |

Tabela 1- Composição química da liga Ti-6Al-4V. [2]

No caso de ligas ELI (*extra low intersticiais*), elementos como o oxigênio, ferro e carbono têm suas porcentagens reduzidas para, respectivamente, 0.13%, 0.25% e 0.08% [3].

3.1.2. Diagramas

Para compreender as transformações de fase de acordo com o tipo de aquecimento e resfriamento, primeiro é necessário estudar o diagrama pseudobinário e o diagrama CCT.

Primeiramente, utilizando um diagrama pseudobinário (Figura 2a), pode-se identificar com clareza que, acima da temperatura denominada β transus, a única fase presente será β . Não existe consenso sobre qual é o valor exato dessa temperatura, uma vez que diversas fontes mencionam valores distintos, variando geralmente entre 980°C [4] e 995°C [5], por conta dos teores de oxigênio e outros intersticiais.

Quando é feito um resfriamento a partir de uma temperatura acima de β transus, ao cruzar esta temperatura, a liga entra no campo de decomposição de β , em que β ganha vanádio a partir de sua difusão, levando ao surgimento de α , por sua vez, empobrecida deste elemento e com uma nova organização cristalina. Esta região, portanto, é onde ocorre a transformação $\beta \rightarrow \beta + \alpha$. A

transformação completa de β em α não é vista à temperatura ambiente e, por isso, esta liga é denominada do tipo α/β [4].

Há uma outra transformação de fases, sendo esta muito relevante para o problema abordado por este trabalho, a qual é denominada transformação martensítica. Ela ocorre apenas com altas taxas de resfriamento e a partir de certa temperatura, denominada M_s , em que há a transformação $\beta \rightarrow \alpha'$. Assim como no caso da β transus, não há um consenso sobre o valor de M_s , variando desde 575°C [4] a 850°C [6] dependendo da fonte. Esta ampla faixa de valores se deve ao fato de que a M_s varia de acordo com a homogeneidade da composição, como a microestrutura inicial, entre outros fatores [4]. Cada uma das fases é melhor explicada no item 3.1.3.

Por fim, analisando o diagrama CCT (Figura 2b), é possível fazer uma comparação entre diferentes taxas de resfriamento e assim observar os tipos de transformações de fases que ocorrem na liga. Partindo de uma região acima da β transus, serão obtidas diferentes microestruturas resultantes da decomposição de β [5].

Quando a taxa de resfriamento é superior a 410°C/s [6][7], ocorre a transformação martensítica da fase β . Como mencionado anteriormente, esta transformação só ocorre a taxas elevadas e, considerando que a liga estava acima de β transus, a microestrutura resultante é 100% martensítica. Já quando a taxa de resfriamento é baixa, com valores inferiores a 20°C/s [4][7], ocorre a transformação $\beta \rightarrow \beta + \alpha$ e quando a taxa é intermediária, ocorre uma competição entre uma transformação massiva e uma martensítica, levando a uma microestrutura final mista entre α' e α_m [31].

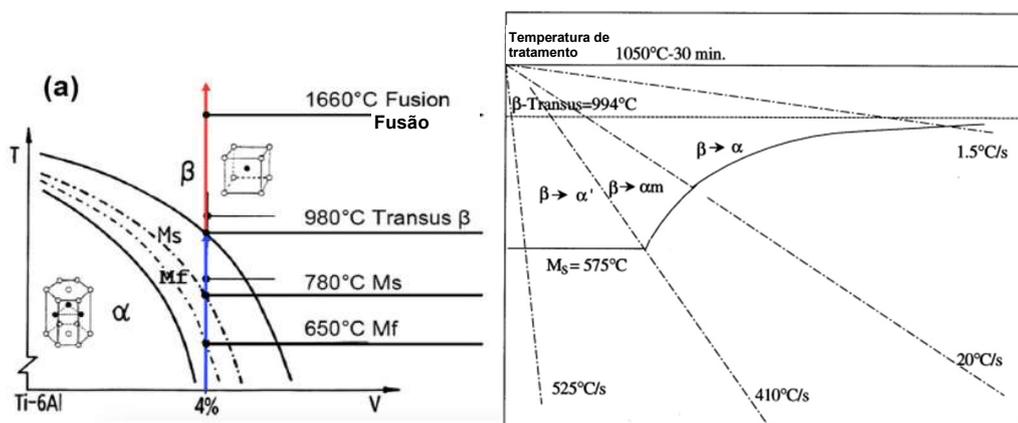


Figura 2- (a) Diagrama pseudobinário [8] indicando temperaturas de fusão, β transus, início (M_s) e término (M_f) da transformação martensítica e (b) diagrama CCT [29] indicando as fases resultantes após quatro taxas de resfriamento distintas.

3.1.3. Fases e suas estruturas

3.1.3.1. Beta (β)

A fase β possui estrutura do tipo cubo de corpo centrado (CCC), sendo ela a única fase presente quando a liga permanece acima da temperatura β *transus*, porém ela pode aparecer ao redor de lamelas de α/α' em temperaturas inferiores, tornando-se mais rica em vanádio [4], como pode ser visto no diagrama pseudobinário (Figura 2a).

3.1.3.2. Martensita (α')

A fase α' possui organização do tipo hexagonal compacto (HCP), sendo ela uma fase metaestável formada a partir do resfriamento rápido da liga com a decomposição de β ($\beta \rightarrow \alpha'$). Devido às altas taxas de resfriamento, a difusão de vanádio é impedida, formando assim uma fase com solubilidade alta de vanádio [9], além de possuir muitas discordâncias [10]. Sua morfologia é acicular.

3.1.3.3. Alfa (α)

A fase α , também chamada de α primário, possui o mesmo tipo de organização de α' e também é formada a partir da decomposição de β . Sabe-se que a fase α é estável e sua formação se deve à difusão de vanádio [8] que ocorre devido a taxas de resfriamento menores durante a transformação $\beta \rightarrow \beta + \alpha$ ou a certos tratamentos térmicos, como para alívio de tensão gerando a transformação $\alpha' \rightarrow \beta + \alpha$ [9].

Em resfriamento lento, a transformação $\beta \rightarrow \beta + \alpha$ mencionada forma α com morfologia lamelar a partir da nucleação e crescimento nos contornos de grãos [19] exemplificado na Figura 3. As lamelas de α crescem preferencialmente paralelas entre si, resultando em uma microestrutura “sanduíche”, em que as lamelas α são intercaladas por uma fase β enriquecida em vanádio, formando colônias, como mostrado na Figura 4. Esta microestrutura é comumente chamada de estrutura de Widmanstätten [11].

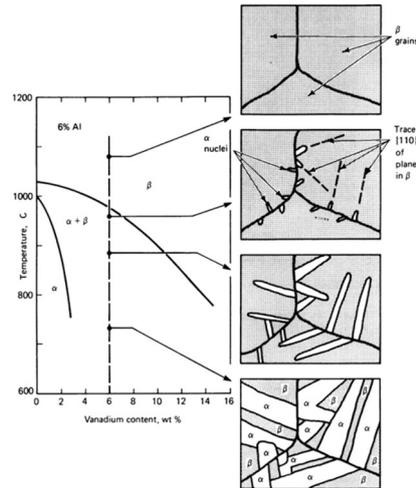


Figura 3 - Crescimento de lamelas de α a partir dos grãos de β formando a estrutura de Widmanstätten [3].

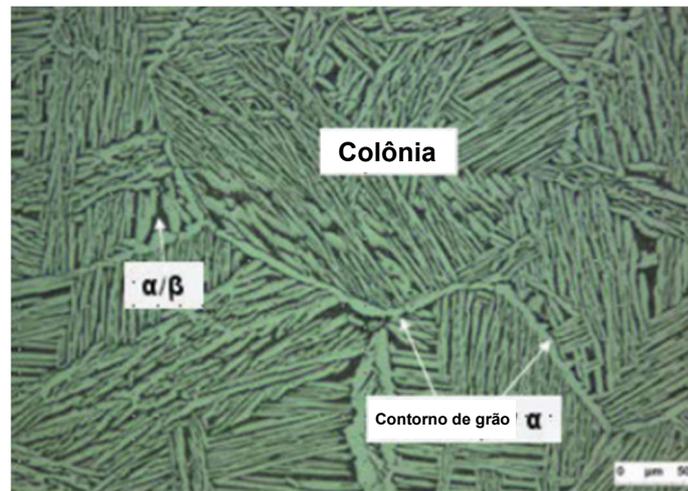


Figura 4 - Micrografia óptica mostrando a estrutura de Widmanstätten [11].

Com auxílio do diagrama pseudobinário (Figura 2a), estas transformações sugerem que a quantidade de vanádio na fase α é menor, fazendo com que seus parâmetros de rede sejam reduzidos, o contrário do que ocorre com α' [12][13][14]. Assim, pode-se observar a diferença experimental entre ambas, como será descrito no item 3.1.4.

3.1.3.4. Alfa massivo (α_m)

A fase α_m é proveniente de uma reação massiva, a qual ocorre por nucleação e saltos difusionais de curto alcance através da interface entre a

fase massiva e a matriz [32]. S. L. Lu *et al.* reporta que tal reação ocorre entre 893°C e M_s para a liga Ti6Al4V. A fase α_m é derivada diretamente de β ($\beta \rightarrow \alpha_m$) [33], tornando a fase massiva saturada em vanádio, assim como a fase martensítica. Tal fato faz com que α_m possa se decompor pela transformação $\alpha_m \rightarrow \beta + \alpha$ em ciclos térmicos subsequentes, formando uma estrutura lamelar fina de β e α [31].

Algumas formas de se diferenciar esta fase de outras fases HCP são através da relação de orientações entre α_m e a matriz, que é distinta das relações vistas para α' e α , além de ser uma fase que cresce a partir dos contornos de grão de β parental [33].

O perfil da fase vista em uma análise de EBSD pode ser vista na Figura 5.

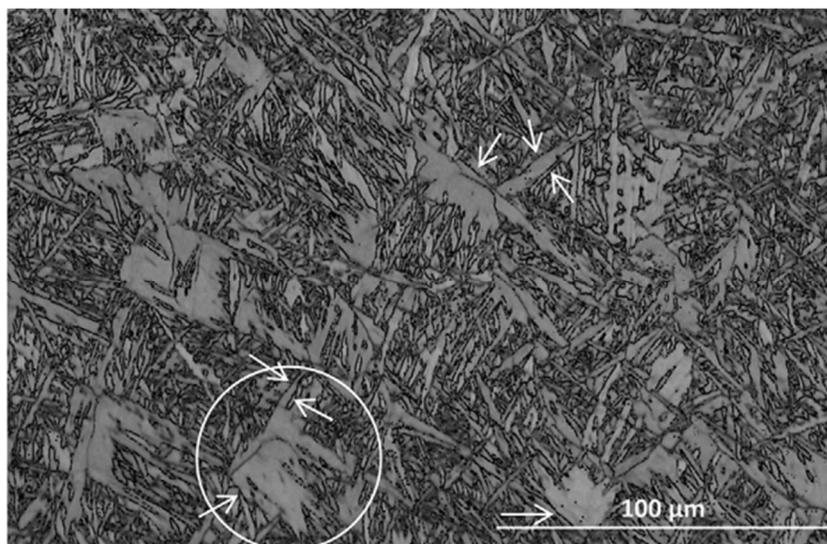


Figura 5 – EBSD com contraste de Ti-6Al-4V após reação massiva com setas e círculos indicando contornos de grão facetados da fase massiva. [31]

3.1.4. Diferença entre α e α'

A diferença teórica entre as duas fases é a concentração do elemento vanádio em sua estrutura cristalina, em que α' , por ter a difusão prejudicada, possui maior conteúdo de vanádio e assim maiores parâmetros de rede [9]. Também pela alta taxa de resfriamento para sua formação, a quantidade de discordâncias presentes na fase α' é muito maior, causando a tensão residual mais elevada [10].

Será mostrado como estas mudanças conseguem ser detectadas através de DRX e de MET.

3.1.4.1. Difração de Raio X

A diferenças encontradas por este método são difíceis de se observar por serem mudanças pequenas, ainda mais pelas microestruturas muitas vezes possuírem uma mistura de fase α e α' . Logo, é necessária uma análise detalhada dos difratogramas para se chegar a uma conclusão definitiva. As comparações aqui apresentadas serão extrapoladas para microestruturas majoritariamente α ou majoritariamente α' .

3.1.4.1.1. Ângulos

A mudança nos parâmetros de rede indica uma mudança nos ângulos em um DRX seguindo a lei de Bragg, isto é, quanto maior o ângulo de um determinado pico, menor será seu parâmetro de rede. Este fenômeno pode ser exemplificado na Figura 6, na qual mostra o leve deslocamento dos ângulos de acordo com a fase HCP correspondente. A amostra em pó é composta majoritariamente por α e uma pequena quantidade de β não mostrada no DRX, enquanto a amostra após processo de L-PBF é composta por α' . É visível que a amostra composta por α' possui picos com valores de ângulo ligeiramente menores em comparação com picos de α [14].

O motivo para a formação de α' através do L-PBF será explicado com maior detalhe no item 2.2.

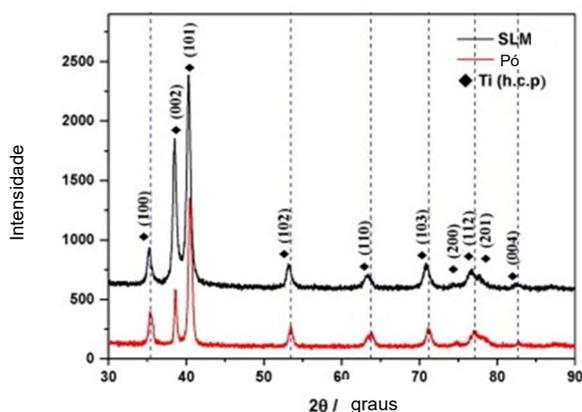


Figura 6 - DRX de uma amostra de pó da liga Ti-6Al-4V (α) e do pó após processo de L-PBF (α') [14].

3.1.4.1.2. FWHM

A maior quantidade de vanádio acarreta uma maior deformação da estrutura cristalina, o que “engrossa” os picos. Uma maneira de medir este aumento de largura é através do FWHM (*full width at half maximum*) [9].

A Figura 7 exemplifica esta mudança em que a linha preta representa o material após processo L-PBF, isto é, possui estrutura martensítica, e a linha vermelha tracejada representa o material após tratamento térmico, ou seja, possui majoritariamente uma estrutura α . Nesta figura, é visto que o material com estrutura α' possui um pico mais grosso, tendo um FWHM mais elevado, do que no caso da estrutura α [15].

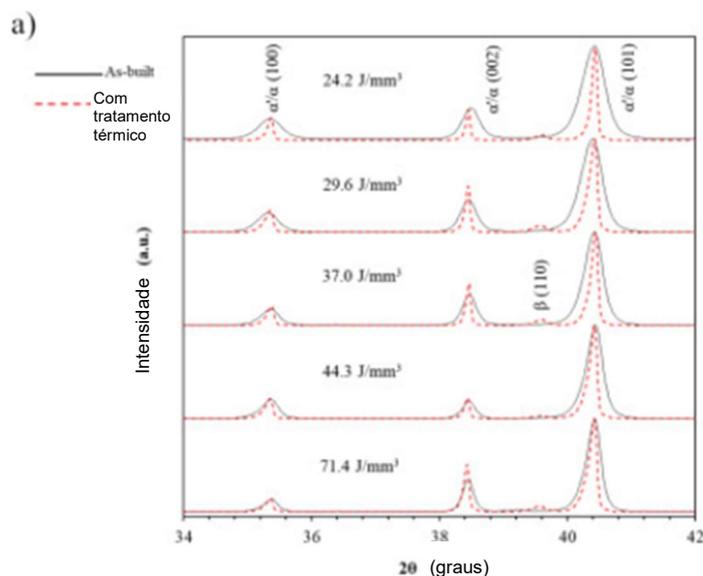


Figura 7 - DRX com comparação entre amostras após processo L-PBF (α') e seguida por tratamento térmico de 1,5h no campo α/β (α) [15].

3.1.4.2. MET

Uma forma adequada de observar a presença de discordâncias é por meio de MET. Como visto na Figura 8, é fácil localizar as regiões com alta concentração de discordâncias em regiões mais escuras vistas no BF (*bright field*), logo a distinção entre as placas de α e de α' é facilitada [10].

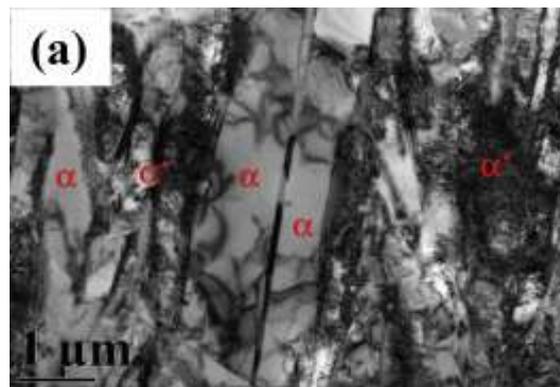


Figura 8 - Imagem BF de MET de uma amostra tratada a 800°C por 24h [10].

3.2. Manufatura aditiva

3.2.1. LPBF/SLM

Selective Laser Melting (SLM), ou Laser - Power Bed Fusion (L-PBF), é um tipo de processo de manufatura aditiva utilizado na construção de implantes odontológicos. O laser faz com que o pó atinja temperaturas superiores à temperatura de fusão da liga Ti-6Al-4V, onde o campo corresponde à fase β , e o subsequente resfriamento da poça de fusão alcance de 10^3 a 10^8 °C/s [16]. Como visto no item 3.1.2, esta taxa é muito maior que a velocidade de resfriamento necessária para a ocorrência da transformação martensítica, ou seja, as peças recém construídas no processo L-PBF terão, como microestrutura, a martensita [17].

3.2.2. Técnica de varredura

O estilo de varredura utilizado é circunferencial, como representado pela Figura 9.

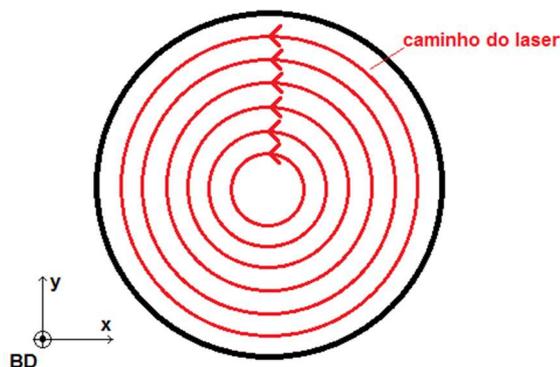


Figura 9 - Vista transversal do implante (perpendicular à direção de construção) na varredura circunferencial. BD é a direção de construção. Fonte: Autoral.

As distâncias entre os caminhos do laser são igualmente espaçadas de acordo com os parâmetros de fabricação escolhidos, porém a poça de fusão gerada, cujo tamanho é maior que o diâmetro do laser, pode se sobrepor com a poça vizinha [14]. Este fenômeno é melhor esquematizado na Figura 10. O tipo de varredura mostrado é diferente do estudado, porém a sobreposição das poças de fusão ocorre da mesma maneira.

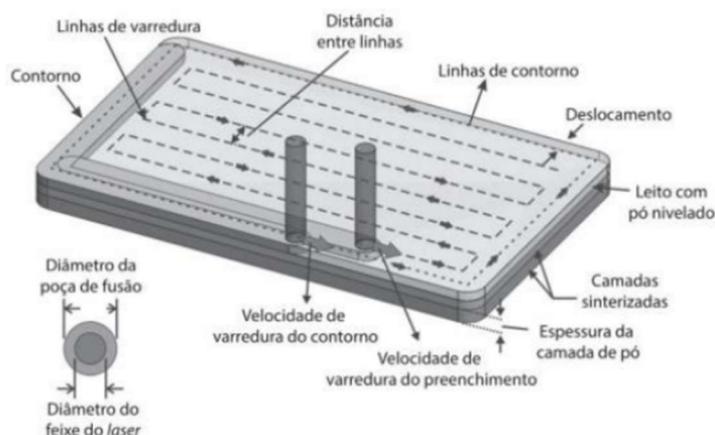


Figura 10 - comparação entre diâmetro do laser, diâmetro da poça de fusão e distância entre as linhas de caminho do laser [1].

3.2.3. Poças de fusão

3.2.3.1. Gradiente de resfriamento

Uma poça de fusão tem um perfil como o mostrado Figura 11. É importante notar a direção de extração de calor, a qual segue o gradiente de temperatura, sendo ele sempre perpendicular à borda da poça [19].

Algo a se considerar é que a poça de fusão atinge uma profundidade maior do que a espessura da camada previamente estipulada, fazendo com que a camada anterior entre no estado fundido novamente, sofrendo uma nova solidificação [19]. Outro fator considerado é que a passagem do laser funde parte da poça adjacente já solidificada, também levando a uma nova solidificação. Esta sobreposição de poças já foi explicada anteriormente no item 2.2.2.

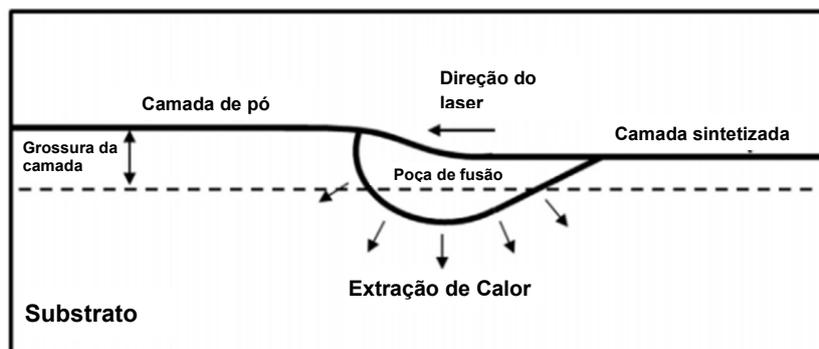


Figura 11 - Esquemática de uma poça de fusão [19].

Mesmo havendo diferentes geometrias de poça, algo que varia com densidade de energia e velocidade do laser, a orientação de crescimento dos grãos solidificados se baseia na cauda da poça, cujo gradiente de temperatura possui uma dada angulação com BD [5][18][21]. Porém, como a geometria da poça é praticamente constante durante todo o processo de fabricação, a orientação de solidificação é a mesma ao longo das camadas, assim dando a origem a grãos colunares de β , cujos contornos de grão ainda são visíveis mesmo após a transformação martensítica [5], como visto na Figura 12.

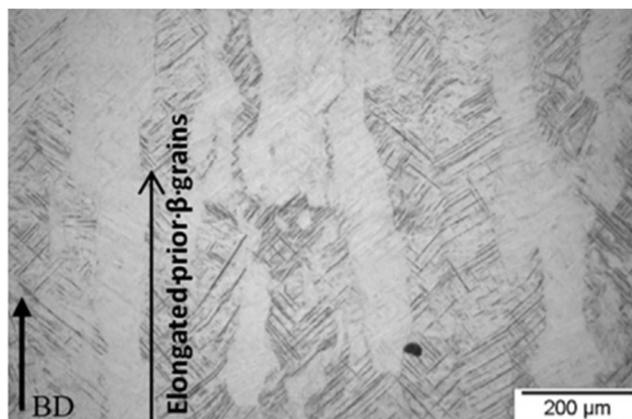


Figura 12 - Micrografia óptica em corte transversal de amostra "as-built" mostrando os grãos parentais de β alongados [4].

3.2.3.2. Nucleação heterogênea e crescimento epitaxial

Durante o resfriamento, o tipo de crescimento responsável pela formação dos grãos colunares é o crescimento epitaxial, em que, camada por camada, os grãos buscam crescer com a mesma direção da camada anterior. Isto faz com que os grãos se estendam por centenas a milhares de micrômetros [18].

3.2.3.3. Orientações preferenciais de crescimento

Cristais CCC tendem a crescer mais rápido em direções da família $\langle 001 \rangle$ [4][27], portanto é de se esperar que as células crescerão, com base na orientação dos cristais no substrato não fundido, nas direções $\langle 001 \rangle$ angularmente mais próximas às direções de máxima extração de calor. Nas bordas inferiores da poça, o gradiente de extração de calor é paralelo à BD, logo uma textura mais forte em $[001]$ será vista também paralela à BD [18]. Já nas bordas laterais da poça, o gradiente passa a ter certa inclinação em relação à BD, chegando até próximo de 90° na borda mais superior, porém, mesmo com a tendência de crescimento da maneira mais paralela o possível com o gradiente de resfriamento, a direção preferencial de crescimento cresce de maneira epitaxial sempre em direções $\langle 001 \rangle$, resultando em crescimentos diferentes de acordo com o tipo de varredura efetuada [27], como mostra a Figura 13, ou também de acordo com os parâmetros de construção utilizados [22], como mostra a Figura 14.

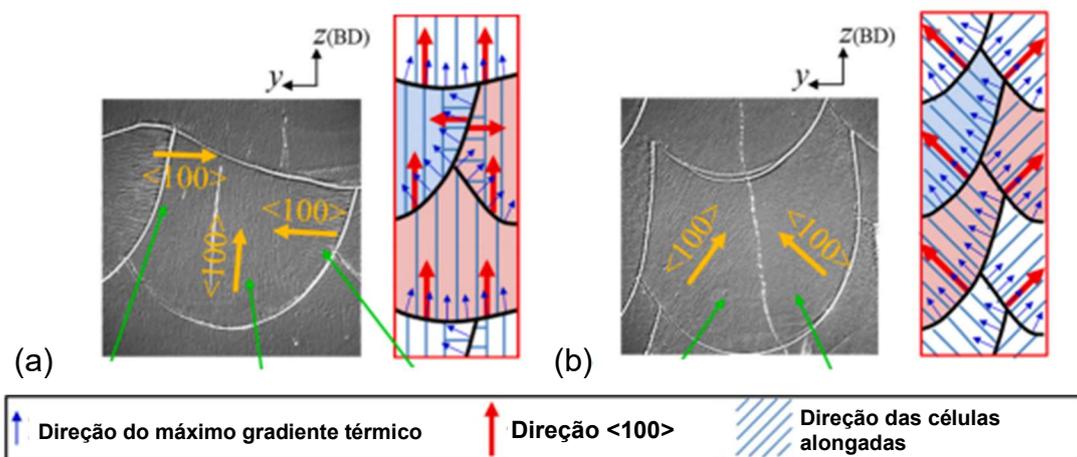


Figura 13 - MEV mostrando crescimento e contornos dos grãos colunares em amostra construída por varredura (a) XY [18] e (b) XX [27].

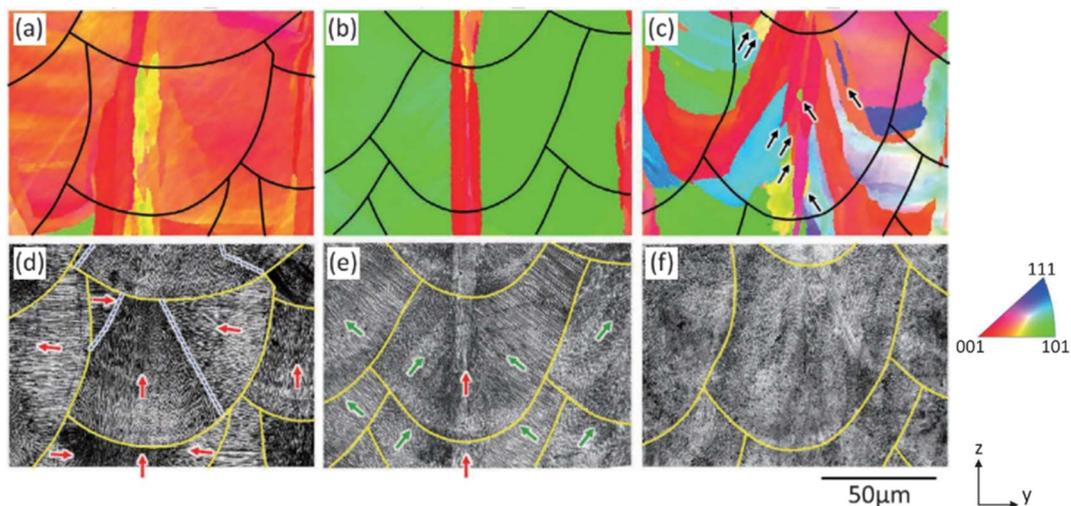


Figura 14 – (a-c) EBSD e (d-f) correspondentes imagens de MEV de três amostras de aço inoxidável 316L fabricado via L-PBF por varredura XX com velocidades crescentes de varredura. [22]

3.3. Microestrutura MA

3.3.1. Porosidade

Geometria da peça, características físicas do pó metálico utilizado e estratégia de varredura são alguns dos muitos fatores a serem considerados ao avaliar a porosidade de uma peça, porém o fator principal para seu controle é a densidade de energia do laser. Essa densidade é equivalente à divisão entre a potência do laser e a sua velocidade de varredura, sendo que valores muito altos ou muito baixos resultantes deste cálculo levam à maior formação de poros na amostra, como se pode ver na Figura 15 [37]. Nela, velocidades altas unidas com potências também mais elevadas dão origem a amostras mais densas, com a porcentagem de poros próxima a zero. Não há indícios na literatura de que a porosidade se altere devido a tratamentos térmicos próximos aos estudados neste trabalho.

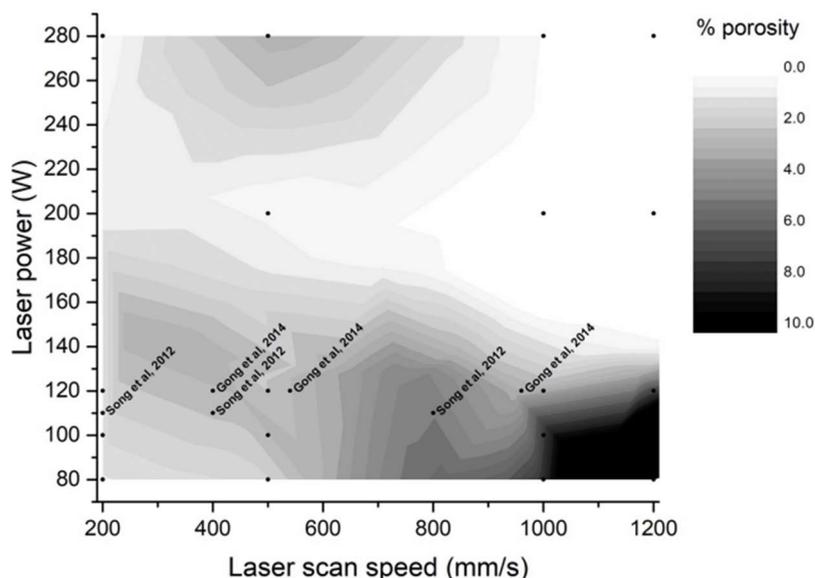


Figura 15 – Mapa de porosidade de acordo com potência e velocidade de varredura com dados obtidos de 12 estudos. [37]

3.3.2. Resfriamentos de tratamentos térmicos

Depois de realizado o tratamento térmico, a peça deve ser resfriada, porém existem diferentes maneiras de conduzir esta ação, sendo que três possíveis tipos são: *water quenching* (WQ), *air cooling* (AC) e *furnace cooling* (FC). Cada um dos tipos mencionados possui uma taxa de resfriamento distinta, as quais podem ser vistas na Figura 2b, em que WQ possui uma taxa de resfriamento maior que 410°C/s , provocando uma transformação martensítica na liga, FC possui uma taxa de resfriamento menor que 20°C/s , o que acarretaria em uma microestrutura do tipo $\alpha+\beta$, e AC com uma taxa intermediária acarretaria em uma microestrutura mista de α e α_m [31]

Vale mencionar que a taxa de resfriamento em cada um dos três tipos pode variar e não necessariamente se encontram dentro dos intervalos mencionados. No caso do tipo WQ, a taxa de resfriamento varia com a geometria da peça, temperatura inicial da água entre outros fatores, podendo atingir valores menores que 410°C/s [39].

É importante notar que, na Figura 2b, a temperatura inicial anterior ao resfriamento é próxima dos 1050°C , a qual está acima da linha β transus e não exemplifica exatamente como foi efetuado o resfriamento das amostras estudadas neste trabalho; a figura demonstra apenas o perfil de resfriamento para melhor visualização das diferentes taxas de resfriamento.

3.3.3. Microestruturas resultantes

Neste item, serão mostrados alguns resultados de DRX e microscopias (óptica e MEV) encontradas na literatura com temperaturas e tempos de tratamento térmico iguais (ou próximos) efetuados nas amostras estudadas para que, posteriormente, seja possibilitada a comparação com os resultados obtidos.

3.3.3.1. “As-Built”

Após o processo L-PBF (SLM), a microestrutura esperada para amostra é martensítica devido à alta taxa de resfriamento resultante no processo. A seguir serão mostradas algumas análises realizadas para caracterização deste tipo de amostra.

3.3.3.1.1. DRX

Na Figura 6, os picos das fases α e α' são indicados como “Ti (h.c.p)”, pois não é possível distinguir quantitativamente ambas fases por meio de uma análise superficial do difratograma, porém é o suficiente para localizar os picos principais de uma amostra “as-built”, na figura descrita como “SLMed” (linha preta) [14].

3.3.3.1.2. Microscopias

Como mencionado anteriormente, a morfologia martensítica é acicular, ou seja, em forma de agulhas, como pode ser vista na Figura 16. Reitera-se que o objetivo do trabalho é encontrar uma diferença entre as regiões claras e escuras.

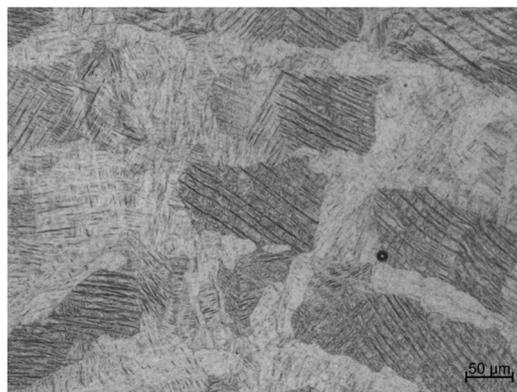


Figura 16 - Microscopia óptica de amostra “as-built” fabricada por L-PBF com varredura circular [1].

Assim como na microscopia óptica, as agulhas de martensita são claramente visíveis, porém as regiões claras e escuras deixam de se distinguir visualmente, como está representado na Figura 17.

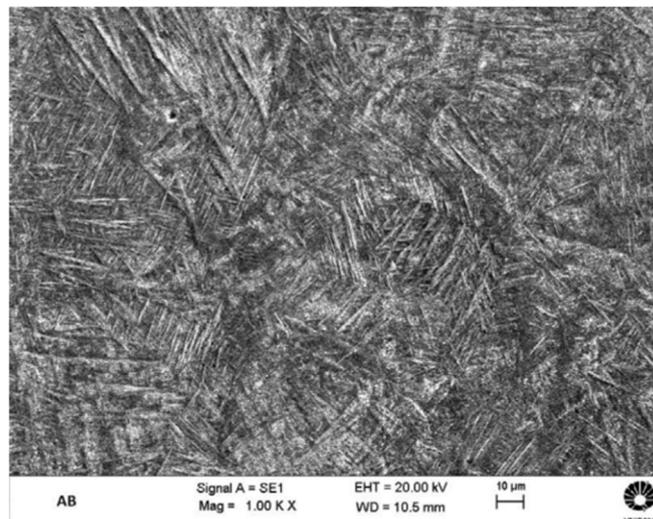


Figura 17- MEV de amostra “as-built” fabricada via L-PBF [19].

3.3.3.2. Amostras com diferentes tratamentos térmicos

3.3.3.2.1. DRX

Amostras tratadas a 650°C, 950° e 1050°C seguidas de resfriamento tipo FC possuem difratogramas exemplificados pela Figura 18, através dos nomes “SR” (650°C/3h + FC), “HT950” (950°C/1h + FC) e “HT1050” (1050°C/1h + FC), respectivamente.

Para “SR” (650°C/3h + FC), os picos de fase HCP são claramente visíveis, unidos aos novos picos de fase β , antes não vistos na amostra “as-built”. Como a fase CCC é presente, é de se esperar que a estrutura martensítica tenha se decomposto, logo é possível que a microestrutura possua também certa quantidade de α , o segundo produto da decomposição de α' [19]. Para tempos menores de tratamento térmico, existe ainda a possibilidade de que o tempo não seja suficiente para o início da decomposição, sendo visíveis apenas indícios da presença de α' no DRX [9].

Para “HT950” (950°C/1h + FC), pelos mesmos motivos explicados no caso anterior, é possível concluir que esta amostra será composta por fase β e α . Para “HT1050” (1050°C/1h + FC), os picos referentes às fases HCP podem

indicar apenas a fase α , uma vez que a temperatura de β transus foi superada assim provocando a transformação $\beta \rightarrow \beta + \alpha$. [19]

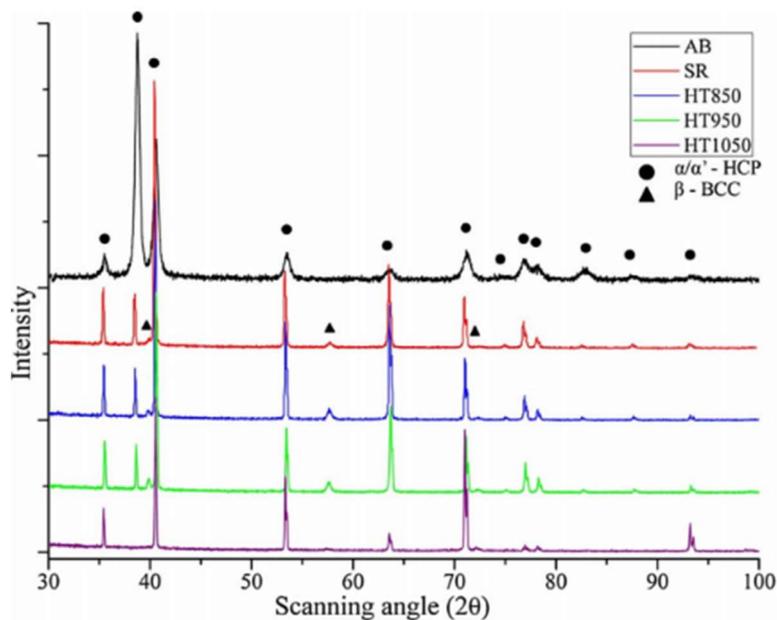


Figura 18 - Difratogramas para diferentes tratamentos térmicos com resfriamento tipo FC [19].

Amostras tratadas a 950°C seguidas de resfriamento tipo WQ possuem difratograma exemplificado pela Figura 19, através do nome “950°C*1h+WQ”. Para este tipo de tratamento, não são observados picos para a fase β , apenas picos para fase HCP (α , α' ou α_m). Pela alta taxa de resfriamento acarretada pelo tipo WQ, é esperado que a microestrutura possa conter certa quantidade de martensita.[34]

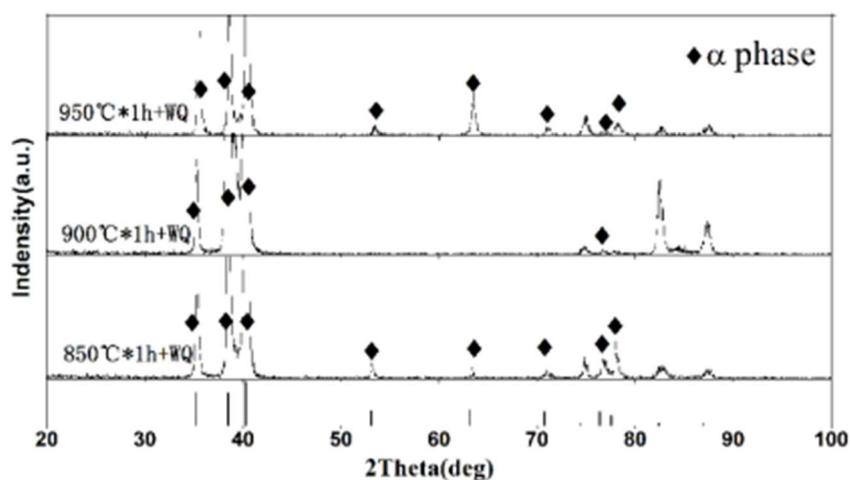


Figura 19 – Difratogramas para diferentes tratamentos térmicos com resfriamento tipo WQ [34].

3.3.3.3. Microscopias

I. Amostras tratadas a 650°C seguidas de FC

A microestrutura vista em microscopia óptica é muito similar a “as-built”, com sua estrutura se mostrando martensítica. Deste modo, microestrutura resultante pode ser facilmente comparada com a Figura 16, mas também pode ser vista na Figura 20 abaixo.



Figura 20 – Microscopia óptica de amostra com tratamento térmico [19].

Já em imagens de MEV, a diferença para amostras “as-built” se torna mais evidente. Assim como visto em resultados de DRX, este tipo de tratamento gera a precipitação de β , mesmo que em pequena quantidade, o que é originada pela decomposição parcial da fase martensítica em lamelas finas de α e particulados interlamelares de β [35]. Nas imagens de MEV (Figura 21 e Figura 22), β possui coloração branca por ser uma fase rica em vanádio [9], elemento provindo da fase α' .

Devido à difusão e a precipitação presentes, esse tipo de tratamento é usado para “alívio de tensões” com a tensão sendo decorrente da presença de martensita, fase a qual possui altas tensões internas [19].

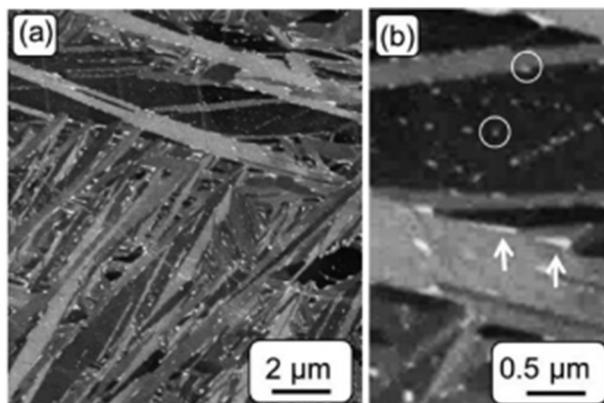


Figura 21 – (a,b) MEV de amostra tratada a 650°C por 2h + FC com (b) círculos e setas indicando a presença de partículas de β [16].

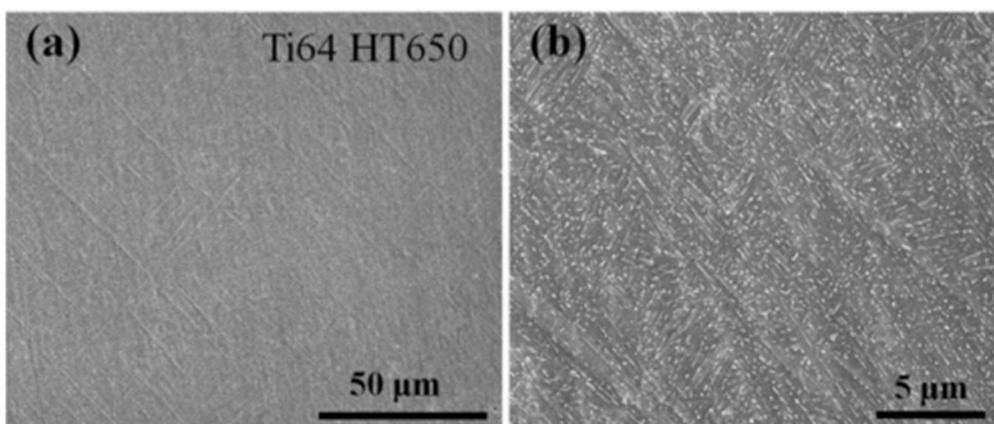


Figura 22 – (a,b) MEV de amostra nomeada de “HT650” tratada a 650°C por 2h + FC [35].

II. Amostras tratadas a 950°C seguidas de FC

A temperatura é mantida próxima à β transus, acarretando uma transformação incompleta $\alpha' \rightarrow \beta$, algo que prejudica o crescimento das lamelas ao longo do tratamento. Como o resfriamento é por FC, a baixa taxa de resfriamento permite a difusão dos elementos, assim ocorrendo duas transformações simultâneas: $\alpha' \rightarrow \beta + \alpha$ e $\beta \rightarrow \beta + \alpha$. Portanto, pode-se concluir que a estrutura final será lamelar fina de $\beta + \alpha$ podendo conter certa quantidade de agulhas martensíticas [5]. Isto pode ser visto na Figura 23 e na Figura 24.

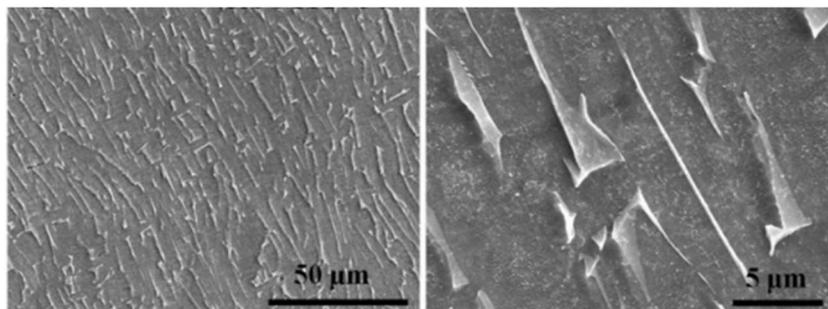


Figura 23 – MEV com diferentes aumentos de amostra tratada a 950°C por 2h + FC [35]

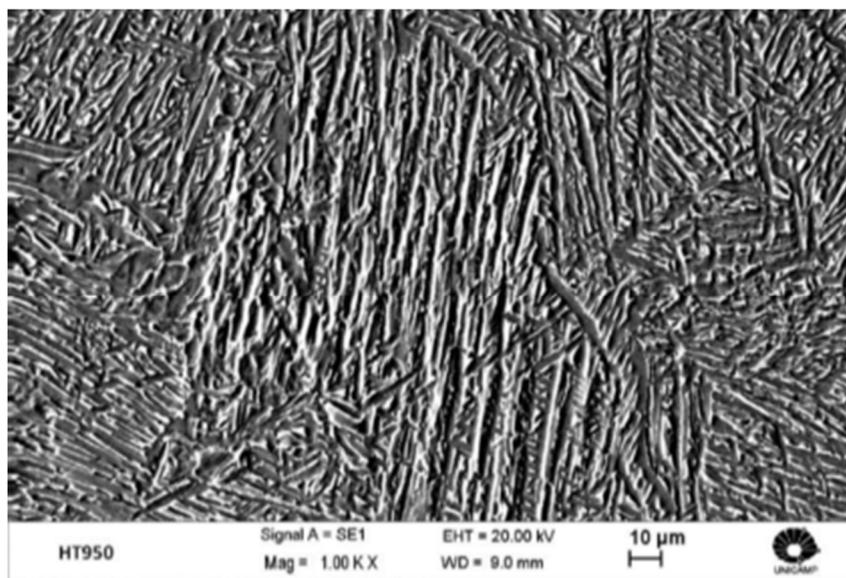


Figura 24 – MEV de amostra tratada a 950°C por 1h + FC [19].

III. Amostras tratadas a 1050°C seguidas de FC

Neste caso, a temperatura passa a estar no campo β , ou seja, a fase martensítica deixa de existir completamente, o que permite o crescimento de grão, ao contrário de tratamentos abaixo de β transus. Com o resfriamento lento, ocorre a decomposição $\beta \rightarrow \beta + \alpha$, o que gera a estrutura de Widmanstätten, como explicado no item 3.1.3.3.[19] Imagens de microscopia óptica e MEV são apresentadas na Figura 25.

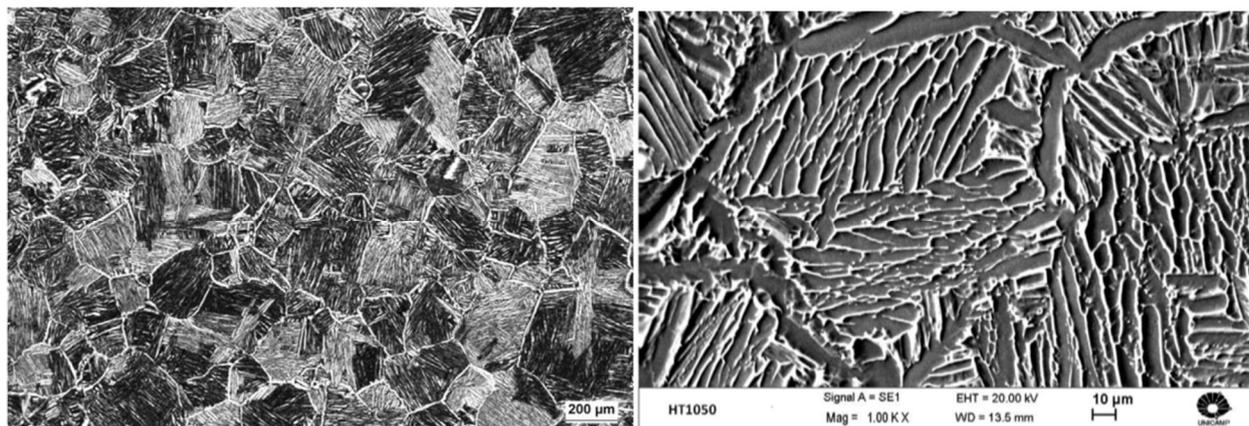


Figura 25 – Microscopia óptica (esquerda) e MEV (direita) de amostra tratada a 1050 por 1h + FC [19].

IV. Amostras tratadas a 950°C seguidas de WQ

A microestrutura resultante pode ser similar à Figura 26 (microscopia óptica) e à Figura 27 (MEV), ambas tratadas a 940°C por 1h seguidas de resfriamento WQ. Nelas, é vista a fase martensítica acicular acompanhada de plaquetas curtas de α saturada de vanádio, porém sem a presença de β [36]. Este estado de α é considerado “fora do equilíbrio”, na qual, por ser submetida a resfriamento rápido, a difusão para pontos de nucleação é impedida e, conseqüentemente, a precipitação de β não ocorre [5]. Por ser um resfriamento rápido a partir do campo $\alpha + \beta$, a fase β sofre transformação martensítica, enquanto a α se torna uma solução sólida supersaturada [31].

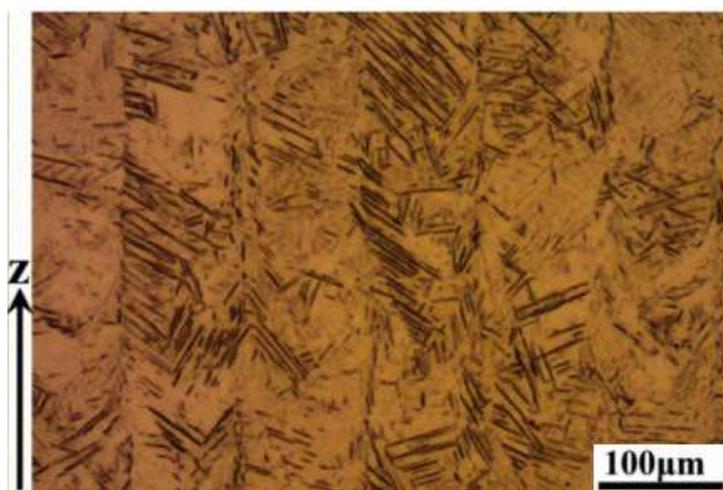


Figura 26 – Microscopia óptica de amostra tratada a 940°C por 1h + WQ. [36]

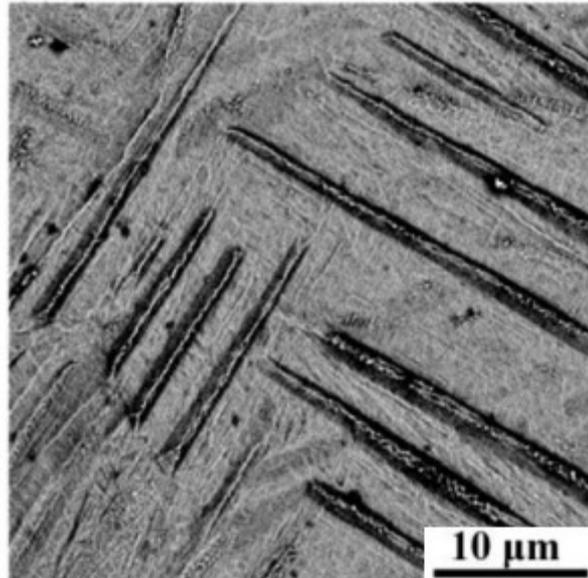


Figura 27 – MEV de amostra tratada a 940°C por 1h + WQ. [36]

V. *Amostras tratadas acima de 1000°C seguidas de WQ*

A amostra é mantida no campo β , o que provoca o crescimento dos grãos parentais de β em grandes grãos equiaxiais e, com o resfriamento rápido, ocorre a formação da fase martensítica α' porém com uma aparência "trançada", como é possível pela Figura 28 (microscopia óptica) e Figura 29 (MEV) [36].

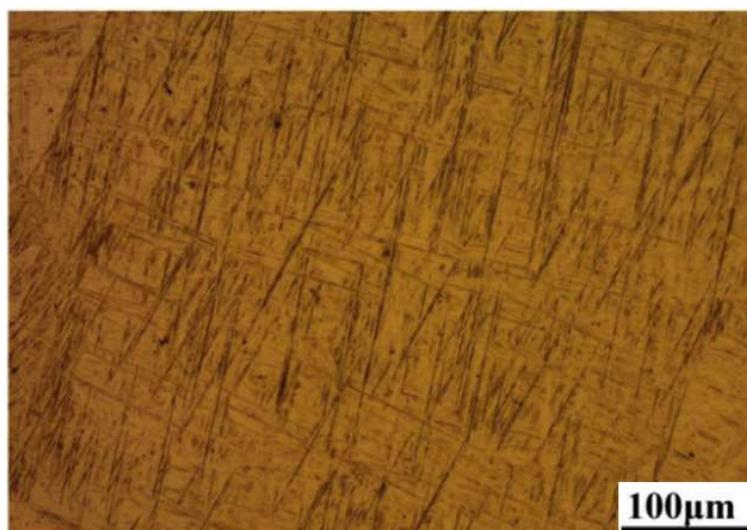


Figura 28- Microscopia óptica de amostra tratada a 1020°C por 40 min + W. Q.[36]

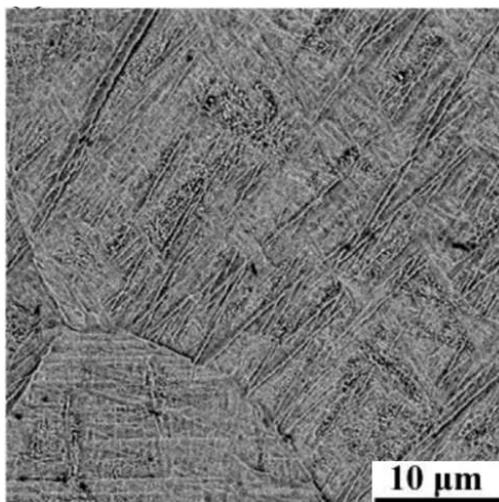


Figura 29 – MEV de amostra tratada a 1000°C por 40 min + W. Q.[36]

VI. Amostras submetidas a resfriamentos intermediários (410-20°C/s)

Como já explicado no item 3.1.3.4, quando o resfriamento possui taxas intermediárias, há a competição entre a transformação martensítica $\beta \rightarrow \alpha'$ (não difusional) e a transformação mássica $\beta \rightarrow \alpha_m$ (difusional de curto alcance), gerando uma microestrutura mista $\alpha' + \alpha_m$. A quantidade de cada uma destas fases pode variar de acordo com a taxa de resfriamento, como visto na Figura 30. Além disso, a fase massiva, por ser supersaturada, pode se decompor da forma $\alpha_m \rightarrow \beta + \alpha$ dependendo do ciclo térmico que ela for submetida, formando uma estrutura lamelar ultrafina $\beta + \alpha$. Tal fato por ser visto pela Figura 31.

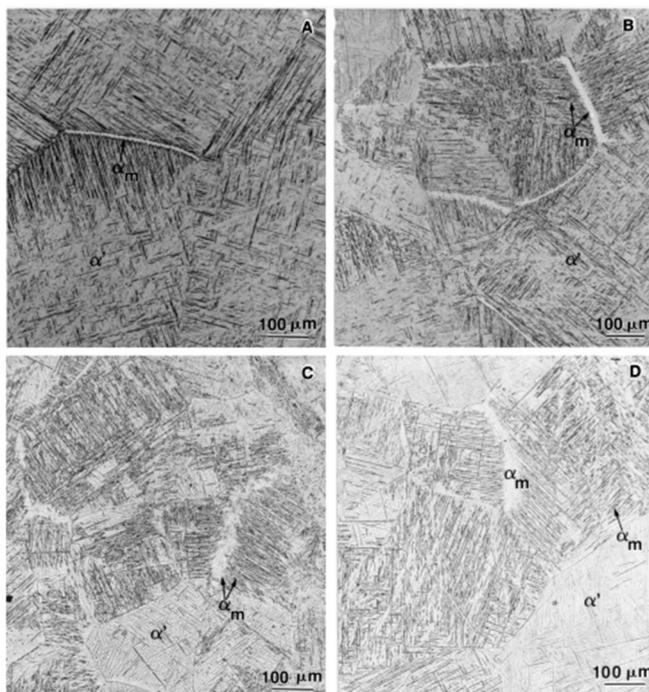


Figura 30 – Microscopia óptica de Ti-6Al-4V resfriado a partir de 1050°C a (a) 410, (b) 275, (c) 175 e (d) 20°C por segundo [30].

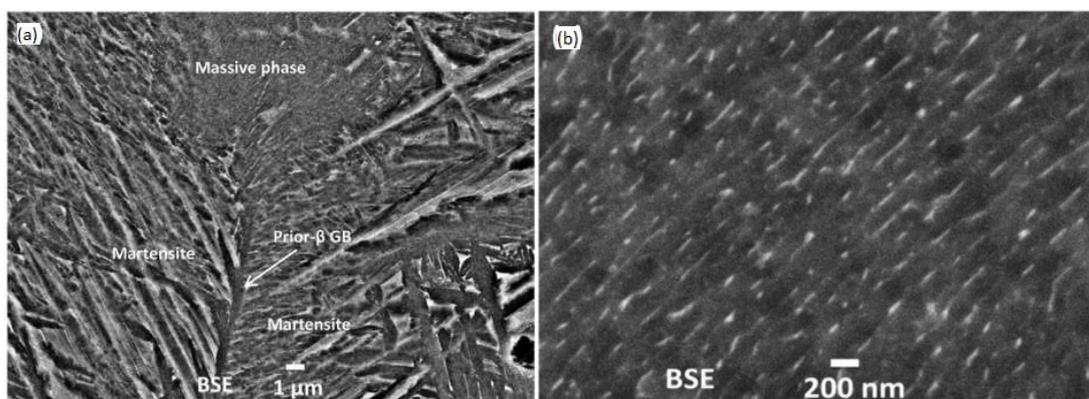


Figura 31 – MEV mostrando (a) grão massivo formado a partir do contorno de grão de β parental e (b) decomposição da fase massiva em lamelas finas de α intercaladas por precipitados de β . [31]

3.4. Textura MA

3.4.1. Transformação $\beta \rightarrow \alpha'$

3.4.1.1. Esquema das células unitárias

Para entender a textura do material, primeiro é necessário entender as transformações de fase e suas respectivas mudanças de orientação cristalográfica.

Já foi mostrado que, durante o processo L-PBF, a amostra supera sua temperatura de fusão com a passagem do laser e, com o resfriamento, ela passa do campo β (acima de β transus) para um estado martensítico α' , então deve haver alguma relação entre a estrutura CCC de β e a HCP de α' , seguindo as simetrias entre seus vetores de Burgers [20]. A relação entre ambas organizações cristalinas são mostradas na Figura 32.

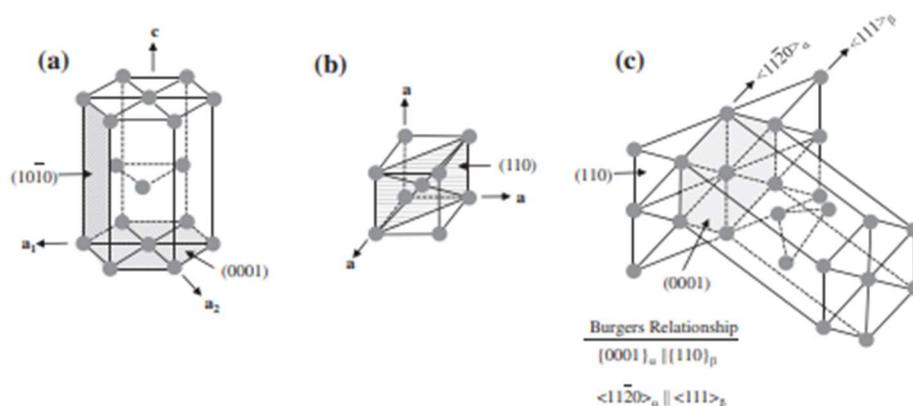


Figura 32- Relação entre as estruturas HCP e CCC [25].

A literatura mostra que as duas principais relações entre α' e β são [20][26]:

- I. $(11-20)_{\alpha/\alpha'} \parallel (111)_{\beta}$
- II. $(0001)_{\alpha/\alpha'} \parallel (110)_{\beta}$

3.4.1.2. Tipos e Variantes

Dadas as duas relações mais conhecidas I e II, como descrito no item 2.4.1.1., é possível encontrar 12 variantes (V1 a V12) da fase α'/α que são provenientes de uma única orientação de β e, por simetria, 6 variantes de β

podem ser extraídas de uma dada orientação de α'/α . Cada grão de β parental geralmente é formado por 5 ou 6 variantes de α' [21]. Deste modo, é possível realizar reconstruções de grãos martensíticos para entender mais a fundo a textura inicial da fase β [20], e assim, poder formular comparações entre as regiões claras e escuras mencionadas.

As variantes são dadas pela tabela 2, abaixo:

| | Plane parallel | Habit plane | Direction parallel or habit direction | Rotation angle/axis from V1 |
|-----|----------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------|
| V1 | (1-10) $_{\beta}$ //(0001) $_{\alpha}$ | (11-2) $_{\beta}$ //(1-100) $_{\alpha}$ | [111] $_{\beta}$ //[11-20] $_{\alpha}$ | - |
| V2 | (10-1) $_{\beta}$ //(0001) $_{\alpha}$ | (1-21) $_{\beta}$ //(-1100) $_{\alpha}$ | [111] $_{\beta}$ //[11-20] $_{\alpha}$ | 60°/[1,1, - 2,0] $_{\alpha}$ |
| V3 | (01-1) $_{\beta}$ //(0001) $_{\alpha}$ | (2-1-1) $_{\beta}$ //(-1100) $_{\alpha}$ | [111] $_{\beta}$ //[11-20] $_{\alpha}$ | 60°/[1,1, - 2,0] $_{\alpha}$ |
| V4 | (110) $_{\beta}$ //(0001) $_{\alpha}$ | (-11-2) $_{\beta}$ //(1-100) $_{\alpha}$ | [-111] $_{\beta}$ //[11-20] $_{\alpha}$ | 90°/[1, - 2,38, 1,38, 0] $_{\alpha}$ |
| V5 | (101) $_{\beta}$ //(0001) $_{\alpha}$ | (12-1) $_{\beta}$ //(1-100) $_{\alpha}$ | [-111] $_{\beta}$ //[11-20] $_{\alpha}$ | 63.26°/[- 10 5,5,- 3] $_{\alpha}$ |
| V6 | (01-1) $_{\beta}$ //(0001) $_{\alpha}$ | (211) $_{\beta}$ //(-1100) $_{\alpha}$ | [-111] $_{\beta}$ //[11-20] $_{\alpha}$ | 60.83°/[- 1.377, - 1, 2.377, 0.359] $_{\alpha}$ |
| V7 | (110) $_{\beta}$ //(0001) $_{\alpha}$ | (1-1-2) $_{\beta}$ //(0-110) $_{\alpha}$ | [1-11] $_{\beta}$ //[11-20] $_{\alpha}$ | 90°/[1, - 2,38, 1,38, 0] $_{\alpha}$ |
| V8 | (10-1) $_{\beta}$ //(0001) $_{\alpha}$ | (-1-2-1) $_{\beta}$ //(0-110) $_{\alpha}$ | [1-11] $_{\beta}$ //[11-20] $_{\alpha}$ | 60.83°/[- 1.377, - 1, 2.377, 0.359] $_{\alpha}$ |
| V9 | (011) $_{\beta}$ //(0001) $_{\alpha}$ | (21-1) $_{\beta}$ //(0-110) $_{\alpha}$ | [1-11] $_{\beta}$ //[11-20] $_{\alpha}$ | 63.26°/[- 10 5,5,- 3] $_{\alpha}$ |
| V10 | (1-10) $_{\beta}$ //(0001) $_{\alpha}$ | (-1-1-2) $_{\beta}$ //(01-10) $_{\alpha}$ | [11-1] $_{\beta}$ //[11-20] $_{\alpha}$ | 10.53°/[0, 0, 0, 1] $_{\alpha}$ |
| V11 | (101) $_{\beta}$ //(0001) $_{\alpha}$ | (1-2-1) $_{\beta}$ //(0-110) $_{\alpha}$ | [11-1] $_{\beta}$ //[11-20] $_{\alpha}$ | 60.83°/[- 1.377, - 1, 2.377, 0.359] $_{\alpha}$ |
| V12 | (011) $_{\beta}$ //(0001) $_{\alpha}$ | (2-11) $_{\beta}$ //(0-110) $_{\alpha}$ | [11-1] $_{\beta}$ //[11-20] $_{\alpha}$ | 60.83°/[- 1.377, - 1, 2.377, 0.359] $_{\alpha}$ |

Tabela 2 - Variantes de α'/α e suas relações com a fase β [20].

Observando a tabela, encontra-se certos padrões entre a desorientação entre duas variantes, mostrado apenas em relação a V1 na tabela, sendo possível enquadrá-los em 5 tipos diferentes (Tipo 2 a Tipo 6). Esta nomenclatura é comumente utilizada para descrever a reconstrução do grão de β parental [21]. Os tipos de desorientação são descritos como “ângulo de rotação / eixo da variante a se comparar”, sendo eles:

Tipo 2: 60° / [1,1, -2, 0] $_{\alpha}$

Tipo 3: 60.83° / [-1.377, -1, 2.377, 0.359] $_{\alpha}$

Tipo 4: 63.26° / [-10, 5, 5, -3] $_{\alpha}$

Tipo 5: 90° / [1, -2.38, 1.38, 0] $_{\alpha}$

Tipo 6: 10.53° / [0, 0, 0, 1] $_{\alpha}$

[21]

3.4.1.3. Reconstrução de β

Ao se fazer uma microscopia óptica e uma análise de EBSD na seção transversal de uma amostra “as-built”, se encontra algo similar a Figura 33 e Figura 34, respectivamente.

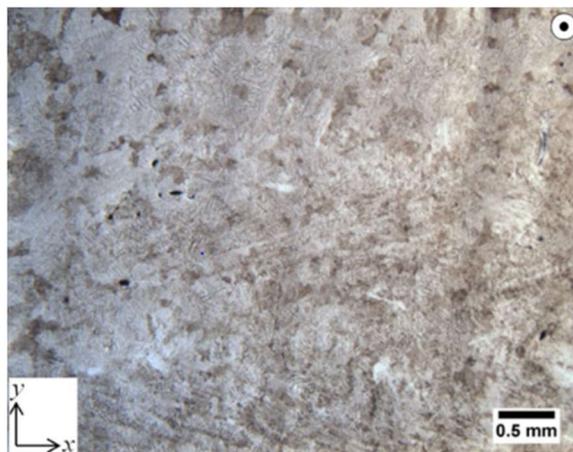


Figura 33 - Microscopia óptica de seção transversal de amostra “as-built” [21].

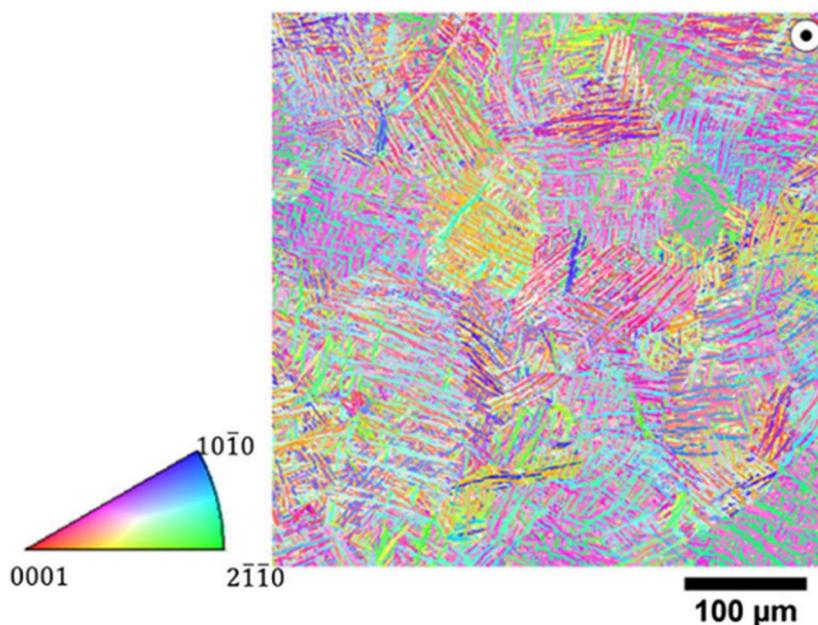


Figura 34- EBSD de seção transversal de amostra “as-built” [21].

Realizando uma análise superficial das imagens 29 e 30, não é possível detectar uma textura preferencial, porém algo se destaca: pode-se notar que as regiões escuras e claras podem ter relação com a textura de cada grão, alimentando a hipótese de que a cor da microestrutura tem certa conexão com a textura do grão parental de β [21].

Para a reconstrução dos grãos de α' em β , são necessárias figuras de polo, como apresentadas na Figura 35. Foi pego um grão da microestrutura e foram feitas duas figuras de polo discretas, uma em relação à direção (0001) e outra à (11-20) [21].

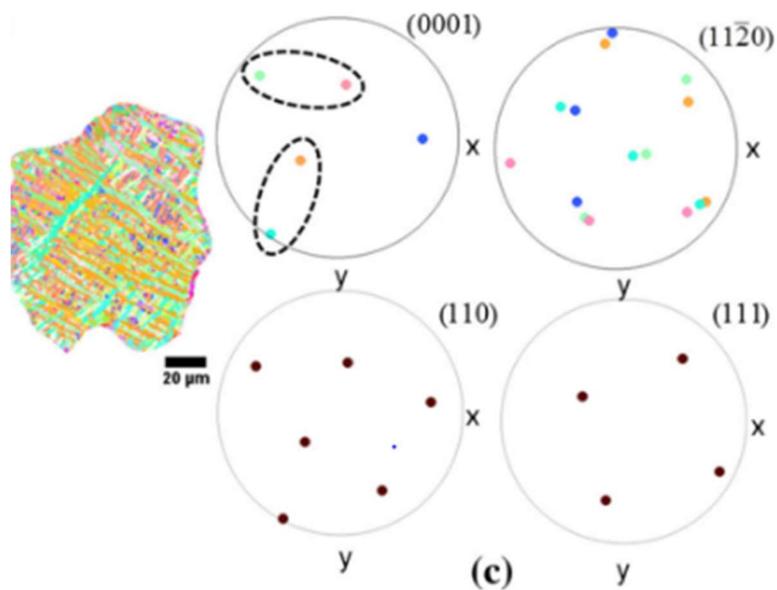


Figura 35 - Figuras de polo para a fase α' (duas superiores) e para β reconstruído (duas inferiores) em um grão de amostra “as-built” [21].

As variantes de α' foram identificadas cada uma com uma cor distinta, assim ficando fácil de distinguir os picos. Sabendo-se que $(11\bar{2}0)_{\alpha'/\alpha} // (111)_{\beta}$ e $(0001)_{\alpha'/\alpha} // (110)_{\beta}$, e que cada variante pode corresponder a 6 orientações de β , é necessário comparar as possíveis orientações de β para cada variante indicada na figura de polo e aquela que for comum para todas, ou que tenha uma desorientação pequena, será a orientação do grão parental. Assim, é possível construir figuras de polo para as direções (110) e (111) [21].

O resultado de uma reconstrução se assemelha com a Figura 36, a seguir.

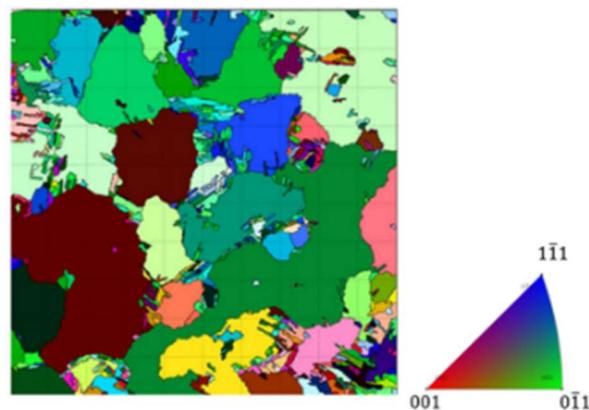


Figura 36 - Perfil do EBSD com textura dos grãos de β reconstruído [21].

Outra possibilidade que justifique a diferença de cores é justamente o contrário da hipótese levantada neste item, ou seja, a diferença não se dá pela textura, mas pela falta dela. A Figura 37 apresenta uma análise EBSD e sua respectiva figura de polo referente à direção (0001) de uma amostra “as-built” em que não é possível realizar a reconstrução de β [20].

O motivo para isto é que há muitas variantes de α' , acarretando em mais de uma solução possível para a orientação do grão parental β . A aleatoriedade das variantes se deve à sobreposição das poças de fusão, e, pela ocorrência de nucleação heterogênea na interface sólido-líquido, ocorre a formação de uma estrutura similar à zona de coquilha [20].

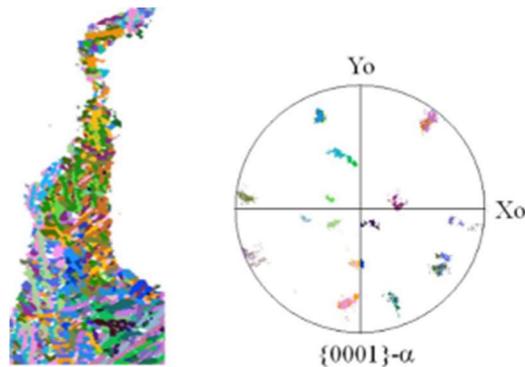


Figura 37 - EBSD e figura de polo na direção (0001) de amostra “as-built” [20].

4. Hipóteses

Surgem três hipóteses distintas para explicar as diferenças de cor:

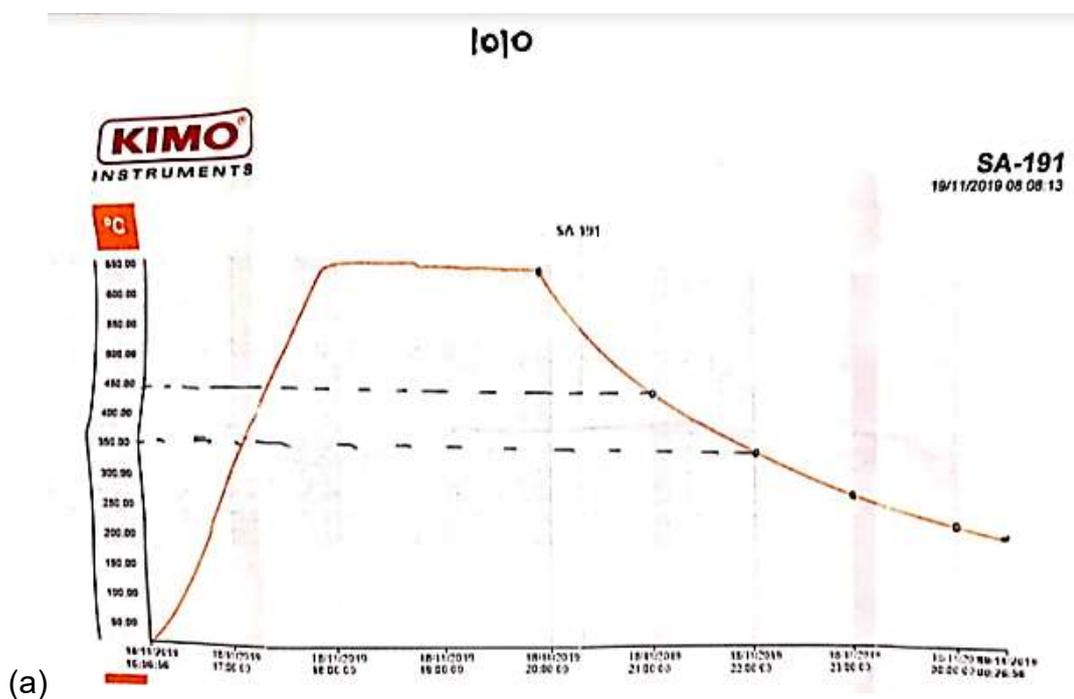
- I. A diferença da região clara para a escura das amostras “as-built” se dá pelo conjunto diferente de variantes de orientação das lamelas martensíticas, o que depende diretamente da orientação inicial dos grãos de β .
- II. Além do mencionado na hipótese I, as regiões claras possuem orientações próximas à $\langle 100 \rangle$ por serem provindas da zona central da poça de fusão.
- III. Nas regiões claras, a orientação cristalográfica das lamelas é aleatória devido à nucleação heterogênea na interface sólido-líquido durante a sobreposição de camadas.

5. Materiais e métodos

Como mencionado no item 1.1, as amostras estudadas são:

- 1009: Como recebido (“as-built”);
- 1010: Com alívio de tensão a 650°C por 2h e resfriada lentamente (FC);
- 1011: Com tratamento térmico a 950°C por 3h e resfriada rapidamente (WQ);
- 1012: Com tratamento térmico a 950°C por 2h e resfriada lentamente (FC).

Os tratamentos térmicos das três últimas amostras são caracterizados pelos seguintes gráficos:



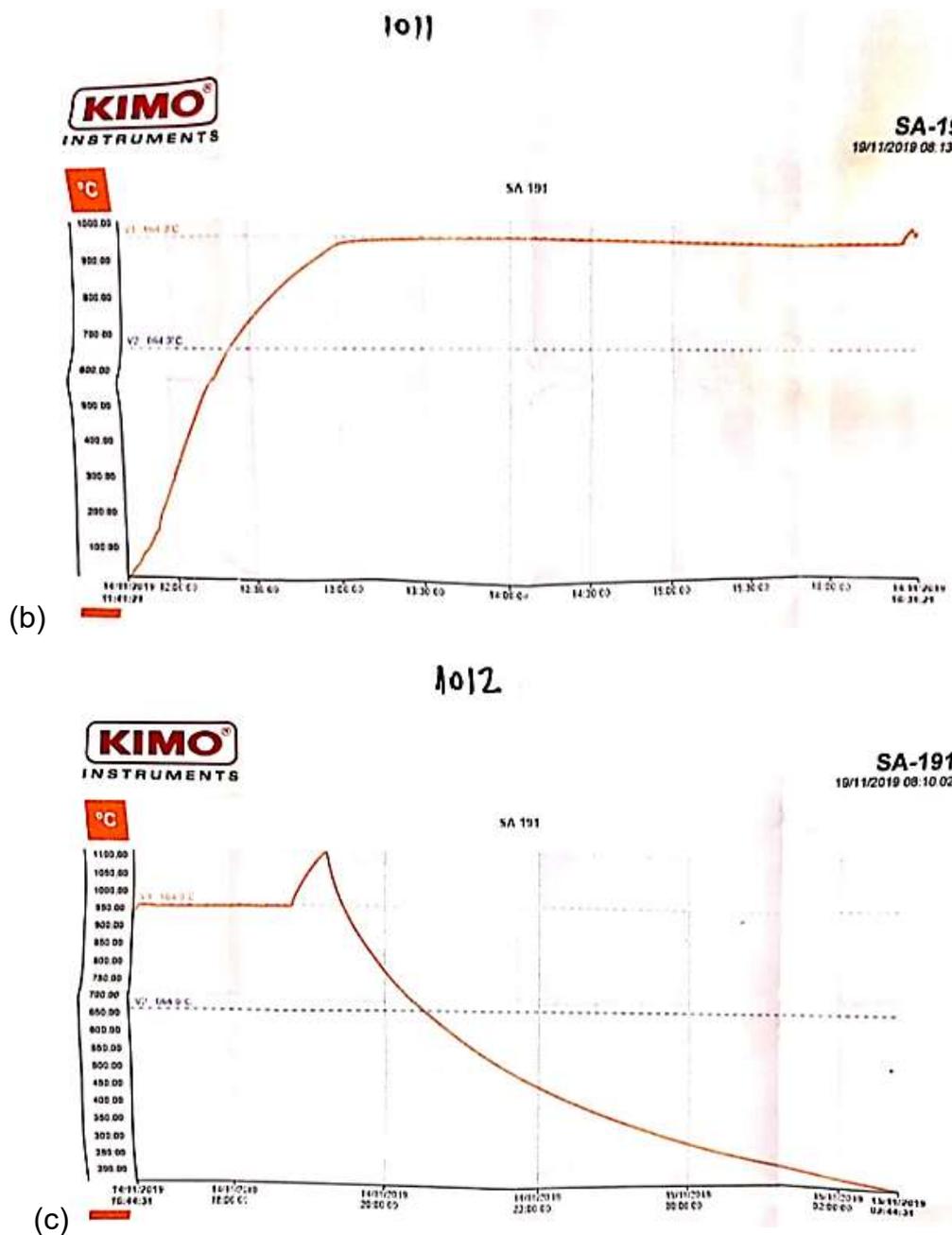


Figura 38 – Histórico do tratamento térmico para a amostra (a) 1010, (b) 1011 e (c) 1012.
Fonte: Empresa de próteses dentárias.

A amostra 1011 não explicita a taxa de resfriamento uma vez que este foi feito por têmpera. É possível perceber que tanto a amostra 1011 quanto a 1012 foram mantidas a uma temperatura de 964°C e, logo antes do início de seus respectivos resfriamentos, ambas as temperaturas ultrapassam 1000°C por um período de poucos minutos, ou seja, atingem o campo β acima de β transus. Além disto, é observado que as taxas de resfriamento para 1010 e 1012 são menores que 0,1°C/s.

5.1. Preparação metalográfica

- I. Foram feitos cortes transversais (perpendiculares à direção de construção) nas quatro amostras e, posteriormente, embutidas. Os cortes são mostrados na figura 34.

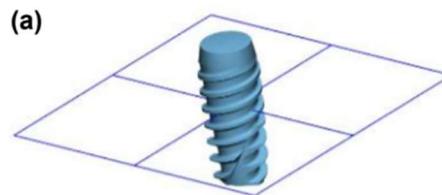


Figura 39 - Esquema de corte transversal [1].

- II. Na etapa de lixamento, foram utilizadas lixas de mesh 320, 400, 600, 1200 e 2400, nesta ordem.
- III. Na etapa de polimento, primeiramente, foi utilizada uma solução de diamante de 3 μm e, secundamente, foi feito um polimento-químico utilizando uma solução composta por sílica coloidal (0,02 μm) + peróxido de hidrogênio (concentração 50%) na proporção 5:1, e por fim foi feito acabamento com o equipamento MiniMet utilizando a mesma solução;
- IV. Para caracterização no microscópio óptico e eletrônico de varredura, as amostras foram atacadas com reagente de Kroll.

Para o processo de lixamento e polimento, é necessário considerar que, como a avaliação da textura por método de EBSD é o foco do trabalho, foi muito importante que a fabricação de riscos e deposição de sujeira fossem ao máximo evitadas, pois elas prejudicam as análises, principalmente via EBSD. Eventuais riscos produziram marcas pretas na imagem devido à impossibilidade de indexagem, o que dificulta sua caracterização. Tal efeito pôde ser observado nos resultados de EBSD obtidos no trabalho de Rafael Nobre [40], em que metade dos pontos de análise do instrumento não puderam ser indexados convenientemente, justamente devido a erros na preparação

metalográfica, reforçando novamente a importância do cuidado nesta etapa. Este tipo de falha também foi encontrado no trabalho de Letícia Kobayashi [1], no qual houve relatos de “alinhamento de poros” que na verdade eram indícios de deformação plástica remanescentes no material, como se pode observar na Figura 40. Logo, para evitar e retirar estes defeitos, a preparação metalográfica deve ser meticulosa, o que é descrito em manuais como o da Struers [23] e da Buehler [24], porém é importante frisar que tais manuais descrevem a preparação feita com o auxílio de máquinas de polimento automáticas.

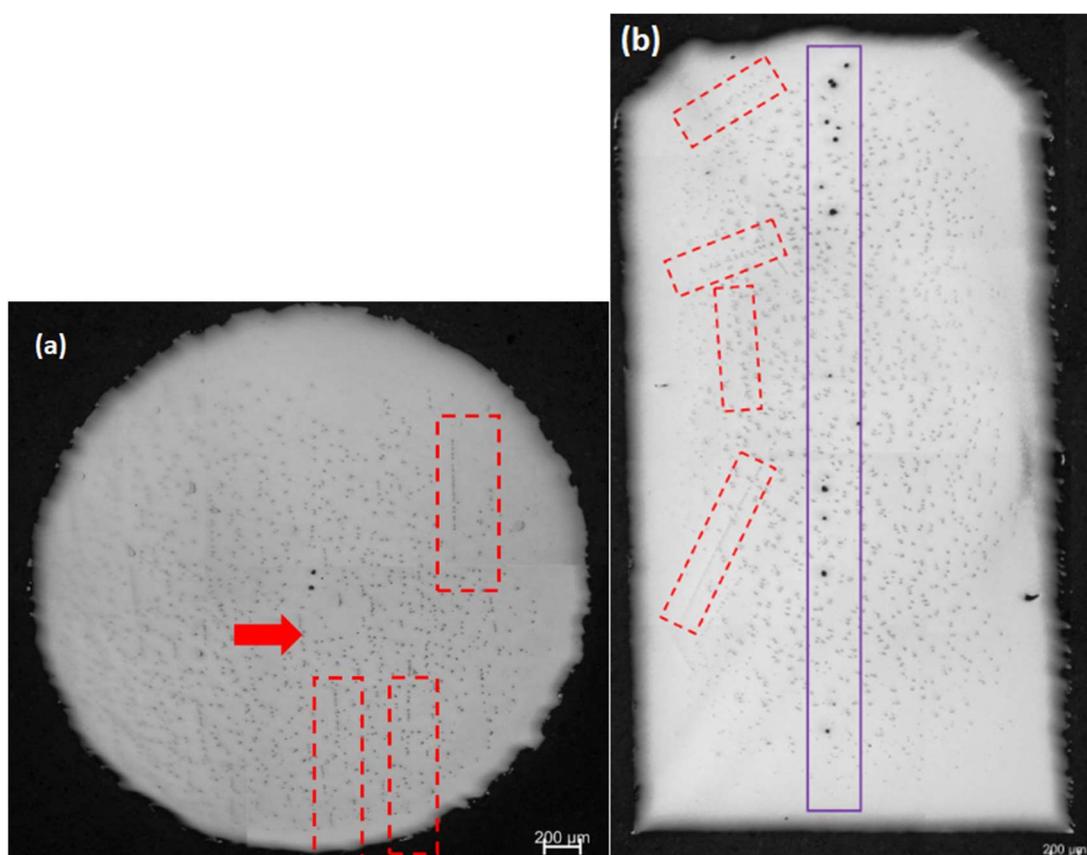


Figura 40 - Microscopias ópticas de amostra de Ti6Al4V “as-built” com corte (a) transversal e (b) longitudinal com “poros alinhados” destacados em vermelho indicando deformação plástica. [1]

Manual Struers

Os passos de preparação metalográfica descritos pela Struers [23] são apresentados na Tabela 3 abaixo. Resumidamente, ela consiste em 3 etapas:

- i. Lixa diamantada de mesh 220 (ANSI/CAMI) com água como lubrificante;

- ii. Lixamento de 9 μm através de suspensão diamantada;
- iii. Polimento mecânico-químico através de uma mistura de 90% de sílica coloidal 0,04 μm e 10-30% de peróxido de hidrogênio H_2O_2 [30%].

| Grinding | | | Polishing | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|--|
| Step | PG | FG | Step | OP | |
|  Surface | MD-Mezzo | MD-Largo |  Surface | MD-Chem | |
|  Abrasive | Type Diamond | Diamond |  Abrasive | Type Colloidal Silica | |
| | Size #220 | 9 μm | | Size 0.04 μm | |
|  Suspension/ Lubricant | Water | DiaPro Allegro/Largo 9 |  Suspension/ Lubricant | OP-S* | |
|  rpm | 300 | 150 |  rpm | 150 | |
|  Force [N]/ specimen | 40*** | 30 |  Force [N]/ specimen | 30 | |
|  Time (min) | Until Plane | 5 |  Time (min) | 5** | |

Tabela 3 - Métodos de lixamento e polimento [23].

O titânio é um material muito dúctil, assim podendo sofrer deformações plásticas com facilidade, o que leva a necessidade de uma preparação cuidadosa e sem uma aplicação excessiva de força. Pequenos riscos ou defeitos podem surgir por este fator, porém eles são facilmente retirados através da etapa de polimento mecânico-químico, onde a solução básica aplicada ataca levemente a superfície, nivelando-a. Além da mistura de sílica-coloidal com H_2O_2 , também são mencionadas alternativas mais agressivas a partir da mistura de ácido nítrico e fluorídrico, necessitando de maior cuidado no manuseio.

Entretanto, caso a deformação seja muito profunda, a superfície da amostra se assemelhará com a mostrada na Figura 41, na qual surgem pequenos pontos escuros. Nesta situação, a utilização de soluções de diamante com diâmetro cada vez menor e o polimento químico-mecânico não são meios suficientes para retirar estes defeitos residuais. O melhor caminho a se seguir, neste caso, é retornar alguns passos do preparo até que se perceba melhora.

É importante frisar que o surgimento destes pontos é devido exclusivamente ao lixamento e polimento, não à estrutura do material em si, como seria o caso de inclusões ou poros.



Figura 41 - Titânio após polimento em diamante de 3 μm em que a deformação e riscos não foram removidos [23].

Manual Buehler

Este manual descreve dois possíveis métodos de preparo [24]. O primeiro é o processo de Muller, que consiste em 3 etapas:

- i. Lixa de SiC 320 mesh (ANSI/CAMI) com água como lubrificante;
- ii. Polimento com pasta diamantada de 9 μm com água como lubrificante;
- iii. Polimento final com suspensão de sílica coloidal.

O segundo método, de Springer e Ahmed, também possui 3 etapas:

- i. Lixa de SiC 320/360 mesh (ANSI/CAMI) com água como lubrificante;
- ii. Lixa de SiC 600 mesh (ANSI/CAMI) com água como lubrificante;
- iii. Polimento final com mistura 260ml de sílica coloidal, 40 ml de H_2O_2 [30%], 1 ml de HNO_3 e 0,5 ml de HF.

Ambos processos são similares com apenas uma diferença maior: a aplicação de um agente de ataque no polimento final. Este tipo de procedimento também é narrado no manual da Struers [23], como já visto.

5.2. Caracterizações

I. DRX

Foi feito um corte transversal em cada uma das amostras e, assim, enviadas para análise de difratometria por raio X (DRX), feita através de um difratômetro Panalytical-Empeyrean com fonte de radiação Cu, ângulo variando na faixa 2,5°- 110,0° a um passo de 0,02°. Com análise de picos e medidas de parâmetros de rede das fases hexagonais pelo método de Nelson-Riley [28][29], foi possibilitada a identificação das fases CFC (β) e HCP (α e α'), assim como uma estimativa de medida de parâmetros de rede das fases hexagonais;

O método de Nelson-Riley se baseia na extrapolação linear dos parâmetros de rede encontrados para cada ângulo de Bragg (a_{ap}) a fim de encontrar a melhor estimativa para o parâmetro de rede (a_{ext}), seguindo a equação 1 a seguir:

$$a_{ap} = a_{ext} + b \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (1)$$

Onde b é a metade inclinação da reta construída e θ é o ângulo de Bragg respectivo a cada parâmetro de rede (a_{ap}) calculado pela lei de Bragg. No caso HCP, também há o parâmetro c_{ext} a ser encontrado a partir de c_{ap} .

II. EBSD

A textura cristalográfica foi feita a partir da análise por EBSD. A respeito dos parâmetros de análise do equipamento, o passo mínimo descrito em catálogo é de 2,5 nm e, dependendo da área escolhida a ser analisada, o programa poderia demorar muitas horas para sua execução, o que não seria viável. Além do tempo, outro problema é o desvio que ocorre do feixe de elétrons quando é analisada uma área muito grande com um passo muito pequeno. Logo, é necessário fazer um balanço entre o tempo de análise, tamanho do passo do EBSD e área a ser analisada. Outro fator a se considerar é que, caso a amostra não tenha poros que facilitem

a localização de regiões específicas, deverão ser feitas marcas de microdureza como referência.

III. Ataque químico

Foi feita a caracterização microestrutural das amostras já atacadas com reagente Kroll ($\text{H}_2\text{O} + 2\% \text{HF} + 6\% \text{HNO}_3$) a partir de microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.

IV. Porosimetria

- Tomografia de raio X: análise da amostra 1012 feita pelo IPT.
- Fração de poros: Foram utilizadas imagens de microscopia óptica das amostras com aumento de 50 vezes com alto contraste, tendo a porosidade medida através do programa ImageJ.

6. Resultados

6.1. Preparação metalográfica para análise por EBSD

A Figura 42 mostra como a superfície é semelhante ao problema descrito pelo manual da Struers [23], onde há o aparecimento de pequenos pontos pretos devido à deformação plástica profunda acarretada por possível excesso de força durante o lixamento e polimento ou, mais provavelmente, pela elevada trepidação tanto da lixadeira quanto da politriz, prejudicando a obtenção de bons resultados de EBSD.

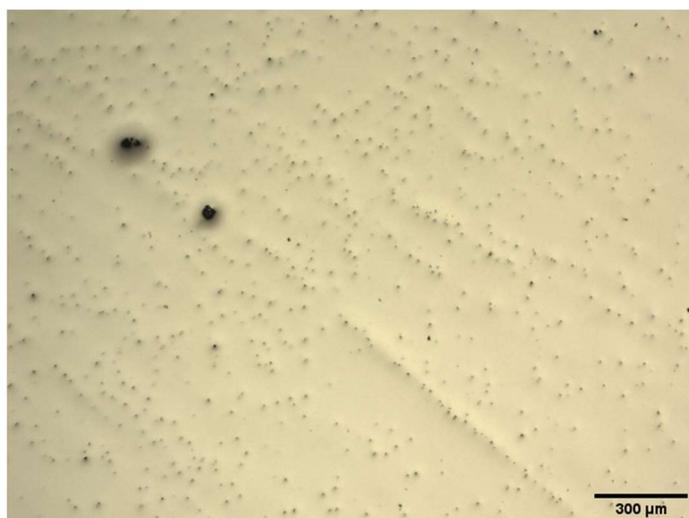


Figura 42 - Microscopia óptica da amostra 1009 ("as-built") após polimento de 1 μm . *Fonte: Autoral.*

Através do polimento mecânico químico e finalização em MiniMet, estes defeitos foram retirados da superfície das amostras, como é possível observar na Figura 43 abaixo.

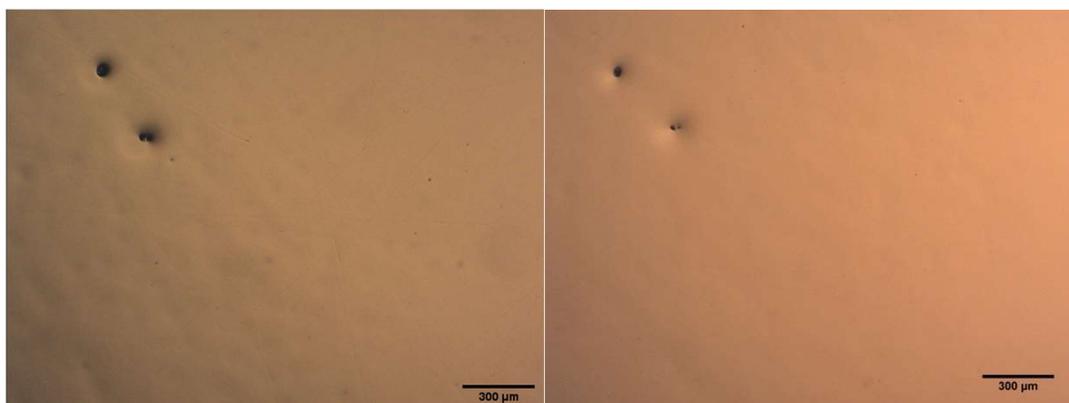


Figura 43 - Microscopias ópticas da amostra 1009 (“as-built”) após 2h de polimento mecânico-químico (esquerda) e após 2h de finalização na MiniMet (direita). *Fonte: Autoral.*

6.2. Porosimetria

6.2.1. Tomografia

Os resultados da amostra 1012 estão mostrados na Figura 44. A quantidade total de poros 0,0635% sendo que a maior quantidade de poros está localizada ao longo do eixo central (direção de construção) da amostra.

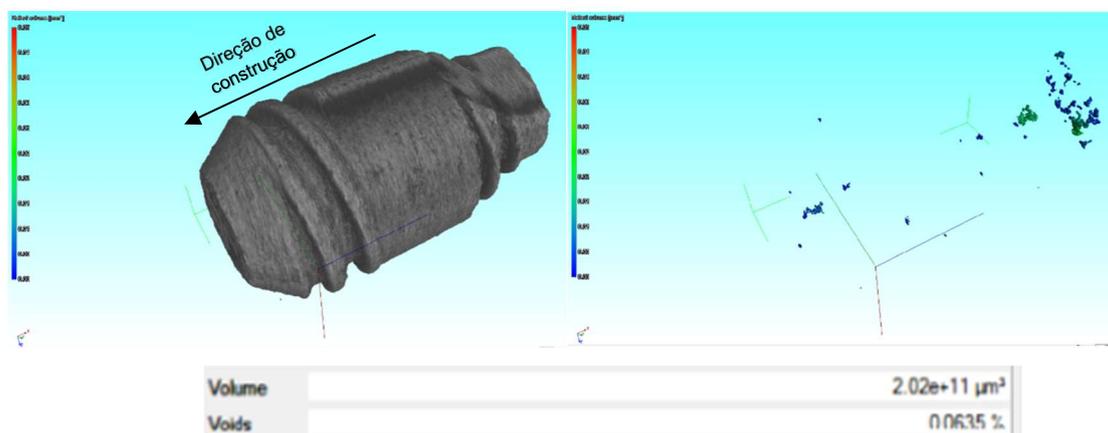


Figura 44 – Scan do implante (esquerda) com os poros em destaque (direita). *Fonte: IPT.*

6.2.2. Fração de poros

As imagens de microscopia óptica utilizadas para esta análise foram tiradas na área próxima ao centro da amostra, local com a maior quantidade de poros, como visto no item anterior.

O contraste nas imagens de microscopia óptica tem como função transformá-las em imagens binárias (branco e preto), em que as áreas pretas se referem aos poros e as áreas brancas, à matriz. Pode-se perceber que houve certo “ruído” na imagem (pixels pretos) devido a possíveis sujeiras na superfície das amostras, assim sendo computado erroneamente como um poro.

Para tentar avaliar a influência destes “ruídos” no resultado, ou seja, áreas demarcadas que não são poros, criaram-se duas versões da mesma imagem, porém com intensidades de contraste diferentes. Para a amostra 1009, foram analisadas as imagens Figura 45 e Figura 47, com menor e maior contraste, respectivamente.



Figura 45 - Imagem da amostra 1009 (“as-built”) menos contrastada. *Fonte: Autoral.*

| File Edit | |
|-----------|-------|
| Slice | %Area |
| poros.jpg | 0.068 |

Figura 46- Resultado de porosimetria da imagem de menor contraste. *Fonte: Autoral.*



Figura 47 - Imagem da amostra 1009 (“as-built”) mais contrastada. *Fonte: Autoral.*

| |
|-------|
| %Area |
| 0.052 |

Figura 48 - Resultado de porosimetria da imagem de maior contraste. *Fonte: Autoral.*

As figuras Figura 46 e Figura 48 mostram os resultados encontrados para Figura 45 e Figura 47, nesta ordem. É possível observar que, quando o contraste é maior, a seletividade de pixels é mais intensa, assim diminuindo a área total de poros.

Como mencionado, as áreas estudadas são próximas ao centro da amostra, onde há alguns poros que são maiores do que no restante da superfície, porém, caso estes poros não fossem considerados, o resultado seria bem menor que o real. Assim, ao analisar o centro da amostra, a análise resultará em um valor mais verossímil. A medida do maior poro encontrado na amostra 1009 foi 31,88 μm .

O mesmo procedimento foi realizado para as 3 amostras restantes, 1010, 1011 e 1012, cujas imagens analisadas e resultados são apresentados a seguir. A partir destas imagens, as medidas dos maiores poros para as amostras foram, 38,28 μm , 23,52 μm e 43,59 μm , respectivamente.

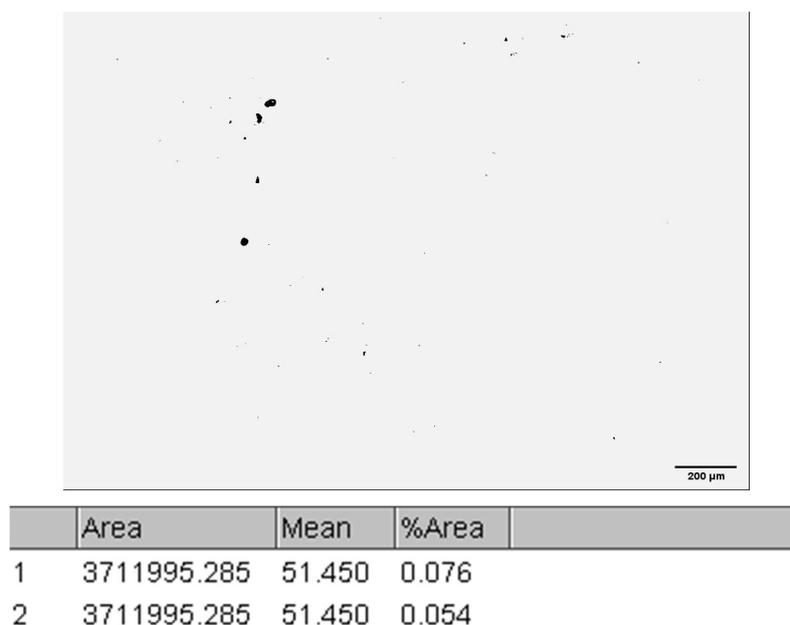
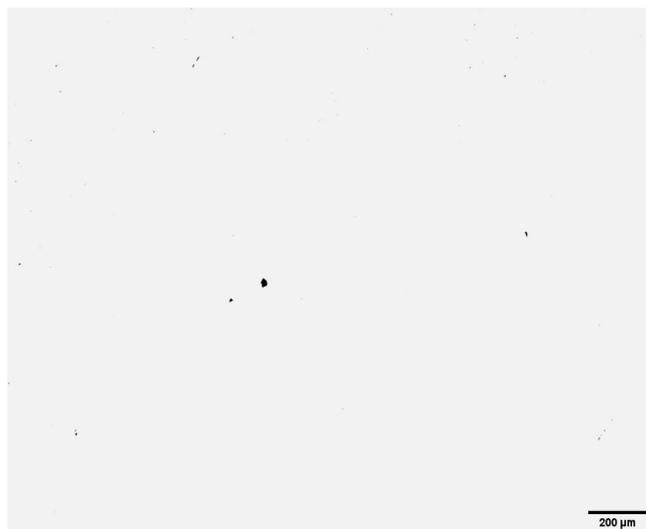
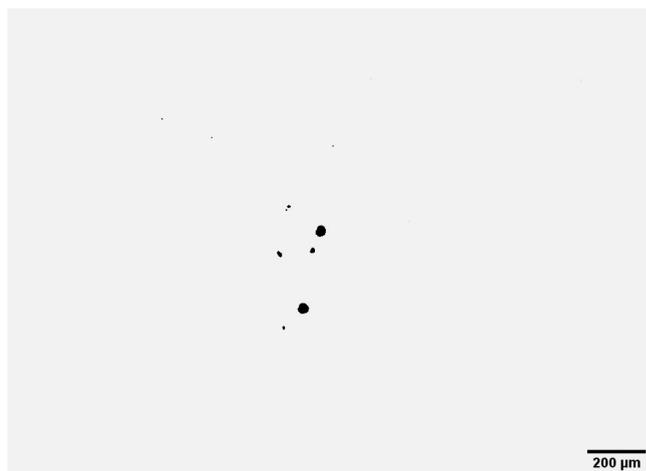


Figura 49 – Imagem da amostra 1010 (650°C/2h + FC) mais contrastada e resultado de porosimetria da imagem de maior (1) e menor (2) contraste.



| | Area | %Area | |
|---|-------------|-------|--|
| 1 | 3659294.118 | 0.024 | |
| 2 | 3659294.118 | 0.013 | |

Figura 50 - Imagem da amostra 1011 (950°C/3h + WQ) mais contrastada e resultado de porosimetria da imagem de maior (1) e menor (2) contraste. Fonte: autoral.



| | Area | Mean | %Area | |
|---|-------------|--------|-------|--|
| 1 | 3711995.285 | 49.325 | 0.086 | |
| 2 | 3711995.285 | 49.325 | 0.077 | |

Figura 51 - Imagem da amostra 1012 (950°C/2h + FC) mais contrastada e resultado de porosimetria da imagem de maior (1) e menor (2) contraste. Fonte: autoral.

6.3. DRX

6.3.1. Difratoograma

A Figura 52 mostra os 4 resultados de DRX obtidos. Todos os resultados compartilham todos os seus picos referentes às fases HCP (α/α').

As amostras 1009 e 1010 mostram apenas picos HCP (α/α') enquanto as amostras 1011 e 1012 mostram, além dos picos HCP, picos de fase β ($\sim 56^\circ$), referente à direção (211), circulados em vermelho na Figura 52.

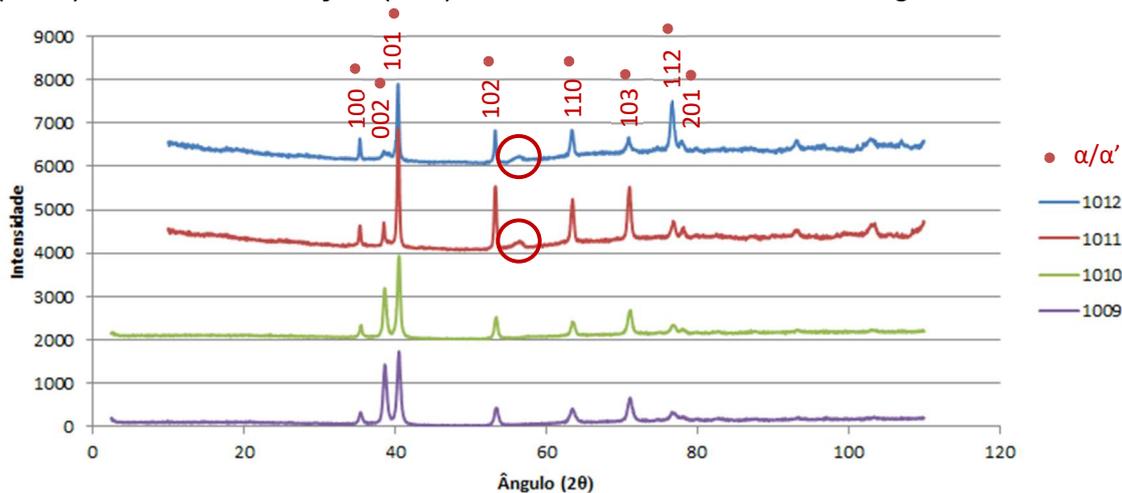


Figura 52 - DRX das amostras 1009 ("as-built"), 1010 (650°C/2h + FC), 1011 (950°C/3h + WQ) e 1012 (950°C/2h + FC). Os picos de fase α/α' (HCP) foram indicados com suas respectivas direções no formato (HKL). Os círculos vermelhos em 1011 e 1012 indicam picos de β . Fonte: *Autorial*.

6.3.2. Parâmetros de rede

Pela fase ser HCP, tanto a_{ap} quanto c_{ap} serão determinados através da lei de Bragg, porém, seguindo a equação 2, a_{ap} só pode ser calculado quando o valor l da direção $\langle hkl \rangle$ se iguala a zero e, seguindo a mesma lógica, c_{ap} só pode ser calculado quando h e k se igualam a zero.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

Sabendo disso, apenas os picos $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ poderão ser usados no cálculo de a_{ap} enquanto apenas o pico $\langle 002 \rangle$ pode ser usado para c_{ap} . Deste modo, os valores de a_{ap} serão utilizados em um primeiro momento para que seja possível a realização de uma regressão linear, determinando a_{ext} . Para

isso, foram determinados os ângulos de Bragg (θ), apresentados na Tabela 4, a partir dos pontos que apresentavam as maiores intensidades nos picos apresentados no DRX da Figura 52.

| | 1009 | 1010 | 1011 | 1012 |
|-----|----------|----------|----------|----------|
| hkl | teta [°] | teta [°] | teta [°] | teta [°] |
| 100 | 17,73507 | 17,76107 | 17,74807 | 17,748 |
| 002 | 19,33407 | 19,33407 | 19,32107 | 19,334 |
| 101 | 20,27007 | 20,27007 | 20,25707 | 20,244 |
| 102 | 26,73107 | 26,71807 | 26,67907 | 26,653 |
| 110 | 31,74907 | 31,72307 | 31,76207 | 31,814 |

Tabela 4 - Ângulos θ correspondentes à maior intensidade do pico $\langle hkl \rangle$ para as quatro amostras. *Fonte: Autoral.*

Com os ângulos determinados, foram calculados os valores de a_{ap} (Tabela 5) e, seguidamente, a_{ext} (Figura 53).

| hkl | a_{ap} (Å) | | | |
|-----|--------------|----------|----------|----------|
| | 1009 | 1010 | 1011 | 1012 |
| 100 | 2,919882 | 2,915745 | 2,917812 | 2,917822 |
| 110 | 2,927708 | 2,929857 | 2,926635 | 2,922357 |

Tabela 5 - a_{ap} para os picos $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ das quatro amostras. *Fonte: Autoral.*

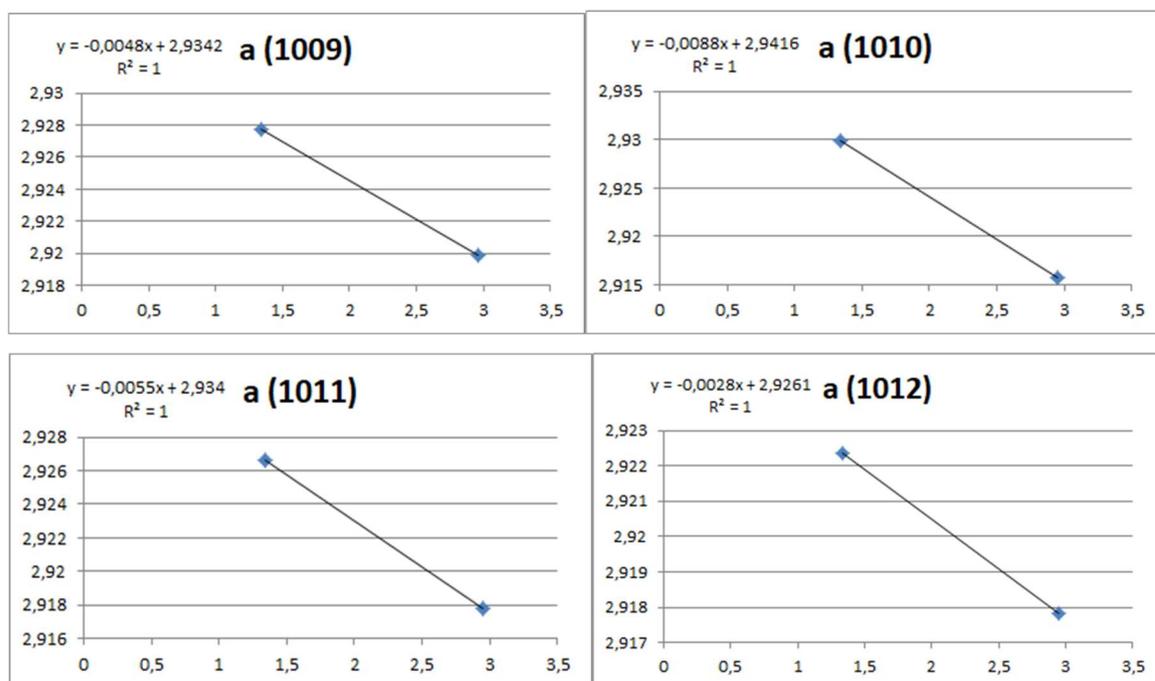


Figura 53- Regressões lineares para obtenção de a_{ext} para as quatro amostras utilizando como pontos os dados da Tabela 5. *Fonte: Autoral.*

Os resultados foram condensados na Tabela 6 a seguir:

| $a_{\text{ext}} (\text{Å})$ | | | |
|-----------------------------|--------|--------|--------|
| 1009 | 1010 | 1011 | 1012 |
| 2,9342 | 2,9416 | 2,9340 | 2,9261 |

Tabela 6 - valores encontrados de a_{ext} para as quatro amostras. *Fonte: Autoral.*

Com a_{ext} determinado para cada uma das amostras, substitui-se tais valores pela variável “a” na equação 2 a fim de determinar os valores de c_{ap} . Nesta etapa, todos os picos serão avaliados com exceção de $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$, pois, como “l” igual a zero, a equação 2 não se aplica para se calcular “c”. Os resultados de c_{ap} são apresentados na Tabela 7 a seguir.

| hkl | $c_{\text{ap}} (\text{Å})$ | | | |
|-----|----------------------------|--------|--------|--------|
| | 1009 | 1010 | 1011 | 1012 |
| 002 | 4,6532 | 4,6532 | 4,6562 | 4,6532 |
| 101 | 4,5921 | 4,5549 | 4,6052 | 4,6592 |
| 102 | 4,6358 | 4,6299 | 4,6514 | 4,6698 |
| 103 | 4,6564 | 4,6460 | 4,6646 | 4,6735 |
| 112 | 4,6726 | 4,6018 | 4,6452 | 4,6675 |

Tabela 7 - c_{ap} para cinco picos distintos das quatro amostras. *Fonte: Autoral.*

Com c_{ap} calculados, foi possível calcular c_{ext} (Figura 54) cujos resultados foram condensados na Tabela 8.

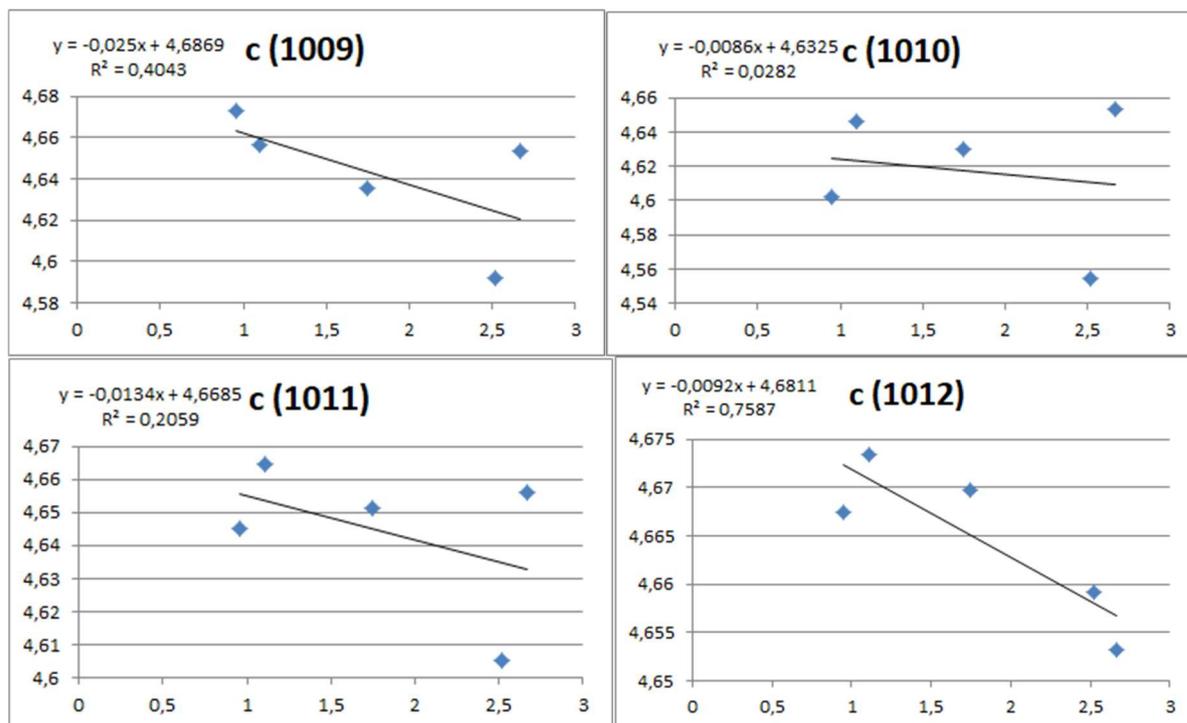


Figura 54 - Regressões lineares para obtenção de c_{ext} para as quatro amostras utilizando como pontos os dados da Tabela 7. *Fonte: Autoral.*

| c_{ext} (Å) | | | |
|---------------|--------|--------|--------|
| 1009 | 1010 | 1011 | 1012 |
| 4,6869 | 4,6325 | 4,6685 | 4,6811 |

Tabela 8 - valores encontrados de c_{ext} para as quatro amostras. *Fonte: Autoral.*

Os valores dos parâmetros de rede encontrados foram:

1009: $a = 2,9342$ Å e $c = 4,6869$ Å

1010: $a = 2,9416$ Å e $c = 4,6325$ Å

1011: $a = 2,9340$ Å e $c = 4,6685$ Å

1012: $a = 2,9261$ Å e $c = 4,6811$ Å

6.4. Microscopia óptica, MEV e EBSD

Todas as imagens de EBSD apresentadas neste trabalho possuem a direção [001] como referência, ou seja, a direção do mapa de orientação é condizente com a direção de construção do implante, como visto na Figura 55.

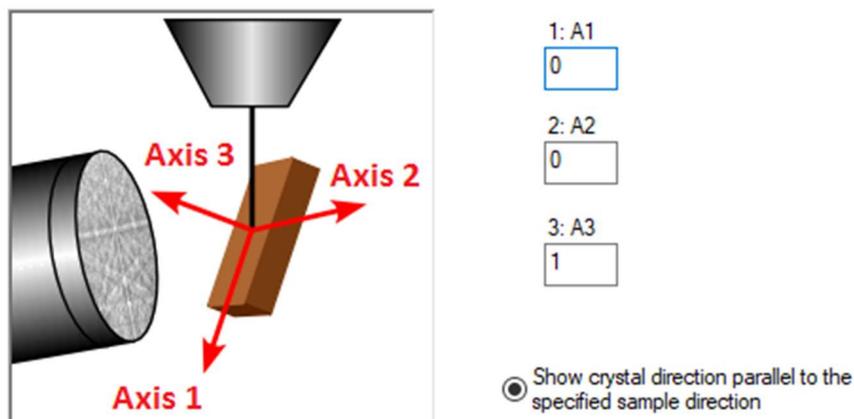


Figura 55 – Esquema do posicionamento da amostra e direção de referência adotada. [38]

6.4.1. 1009 - “as-built”

A microestrutura vista por microscopia óptica da amostra 1009 é mostrada a seguir (Figura 56), na qual é possível observar o padrão de cores “branco-preto” ao longo do sentido da varredura circular, além da presença de agulhas martensíticas.

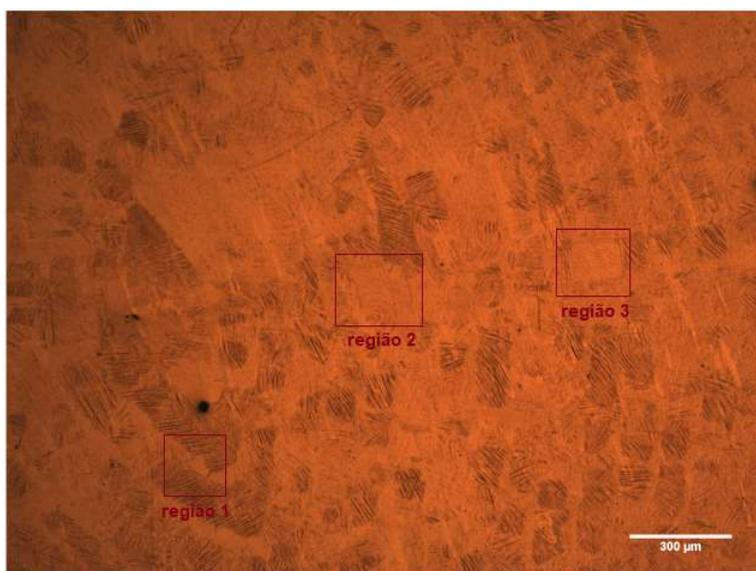


Figura 56 – Microscopia óptica da amostra 1009 (“as-built”) com 3 regiões demarcadas com retângulos vermelhos. Fonte: Autoral.

Pela imagem de MEV da região 1 (Figura 57), pode-se ver a diferença da morfologia da fase α' entre as regiões clara e escura. A região com coloração mais escura possui agulhas martensíticas maiores e aparentemente com maior relevo, as tornando mais evidentes. Já na região referente à região clara ocorre o contrário: as agulhas são menores e aparentemente possuem menos relevo.

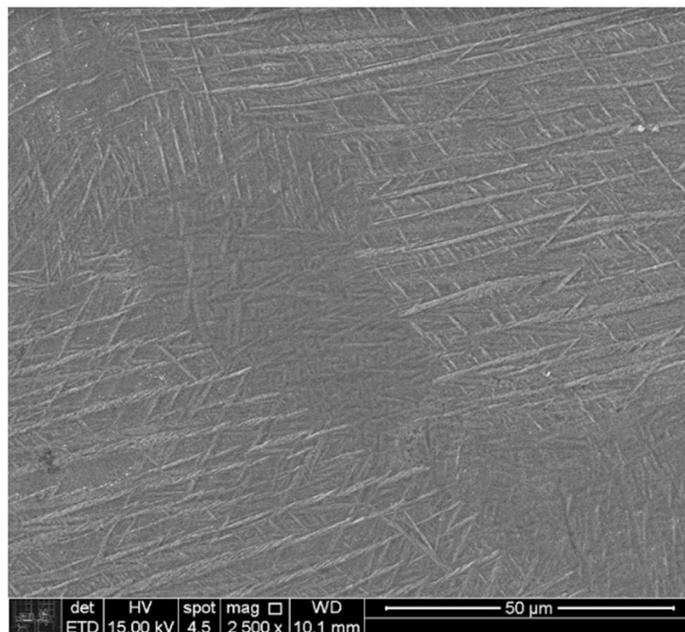


Figura 57 – MEV da região 1. Fonte: Autoral.

Foi feito EBSD nas regiões 2 e 3, sendo possível visualizar a “marca” clara com formato quadrado deixada nas duas áreas devido à realização da análise, indicando que houve certo impedimento de ataque químico nas regiões. Por este motivo, não foi possível observar uma distinção de cores nestas áreas, porém a “marca” do EBSD na região 2 atingiu uma região escura no canto superior direito e, pelo ataque químico ser prejudicado, a área possui coloração clara. As imagens de MEV e EBSD de cada uma das áreas são mostradas a seguir (Figura 58). As duas varreduras foram feitas com ampliação de 1500x com um passo de 0,6 μm , sendo que ambas possuem correção por correlação com CI vizinho, considerando apenas pontos com $\text{CI} > 0,1$.

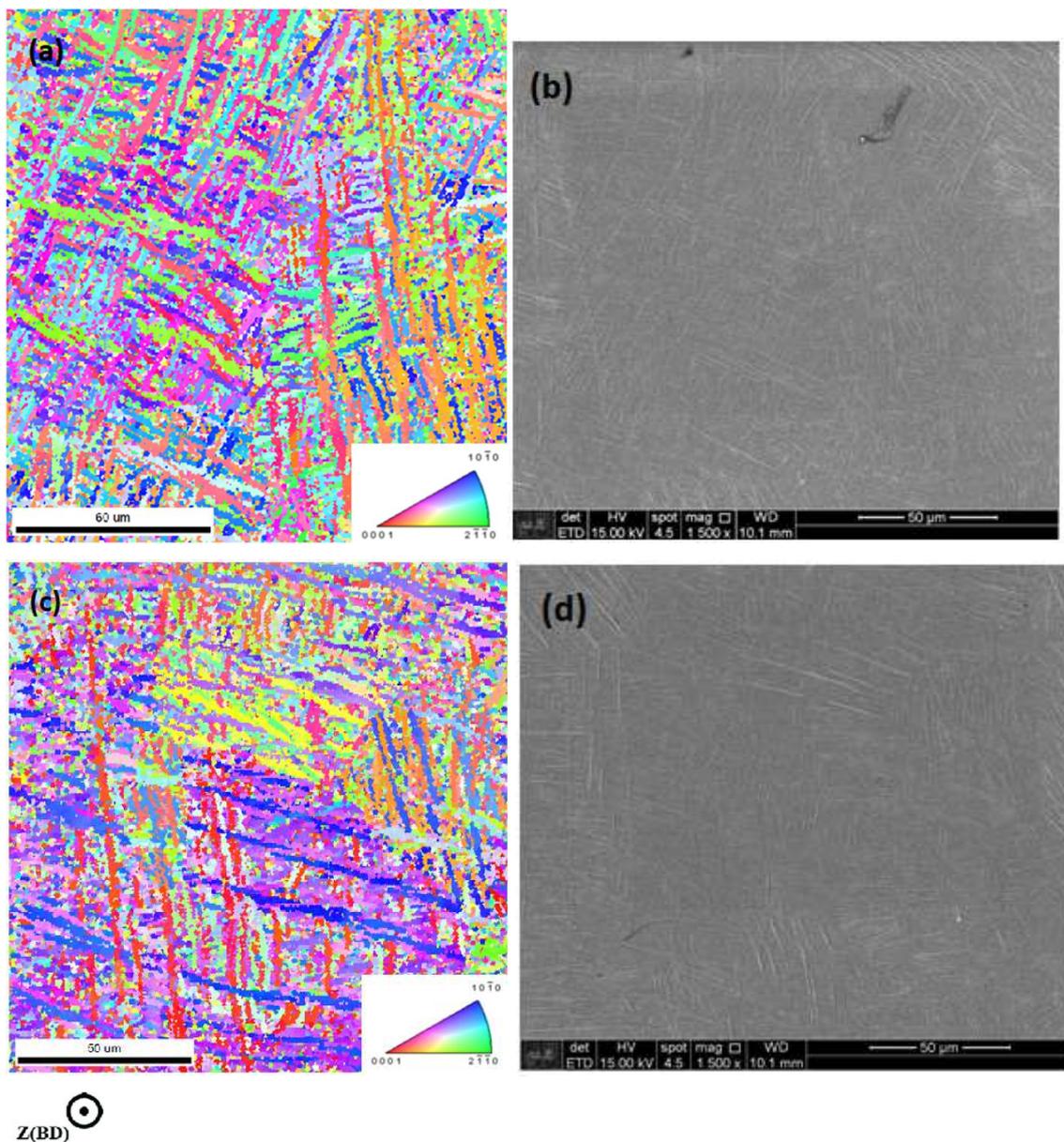


Figura 58 – EBSD (a) e MEV (b) da região 2 e EBSD (c) e MEV (d) da região 3. Fonte: Autoral.

6.4.2. 1010 - 650°C/2h + FC

A microestrutura vista por microscopia óptica da amostra 1010 é mostrada a seguir (Figura 59), na qual é possível observar o padrão de cores “branco-preto” ao longo do sentido da varredura circular assim como a “as-built”, além de também ser formada por agulhas martensíticas.

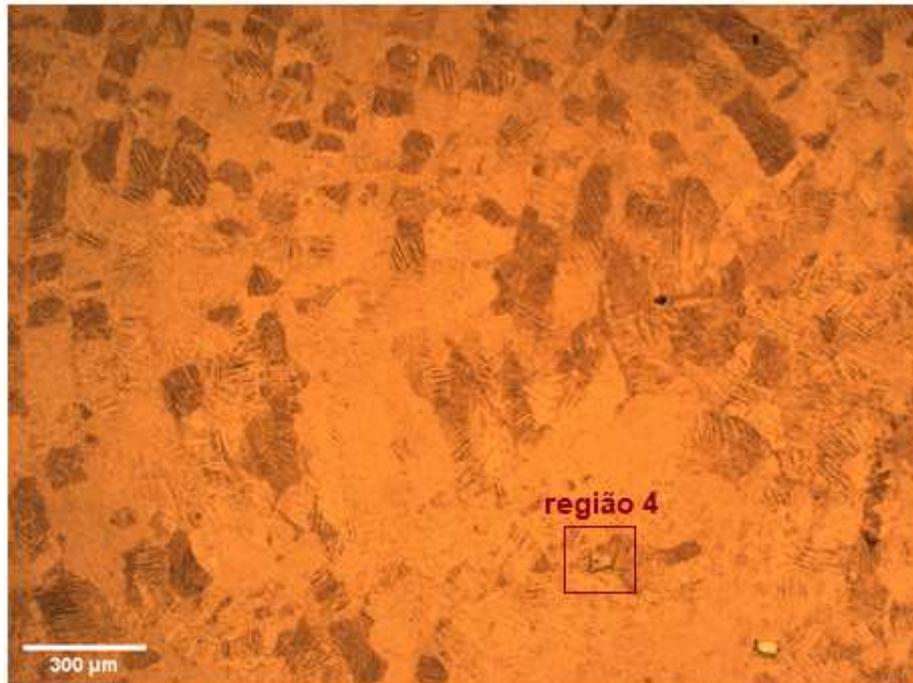


Figura 59 - Microscopia óptica da amostra 1010 (650°C/2h + FC) com a região 4 indicada com um quadrado vermelho. Fonte: Autoral.

Foi efetuada uma varredura da região 4 com aumento 4000x e passo 0,25 µm, sendo analisada apenas as orientações da fase HCP. A imagem resultante possui correção por correlação com CI vizinho, considerando apenas pontos com $CI > 0,1$. É possível observar na imagem de microscopia óptica que foi criada certa deformação na área que foi realizada a análise. A imagem de EBSD e micrografias correspondentes são mostradas na Figura 60.

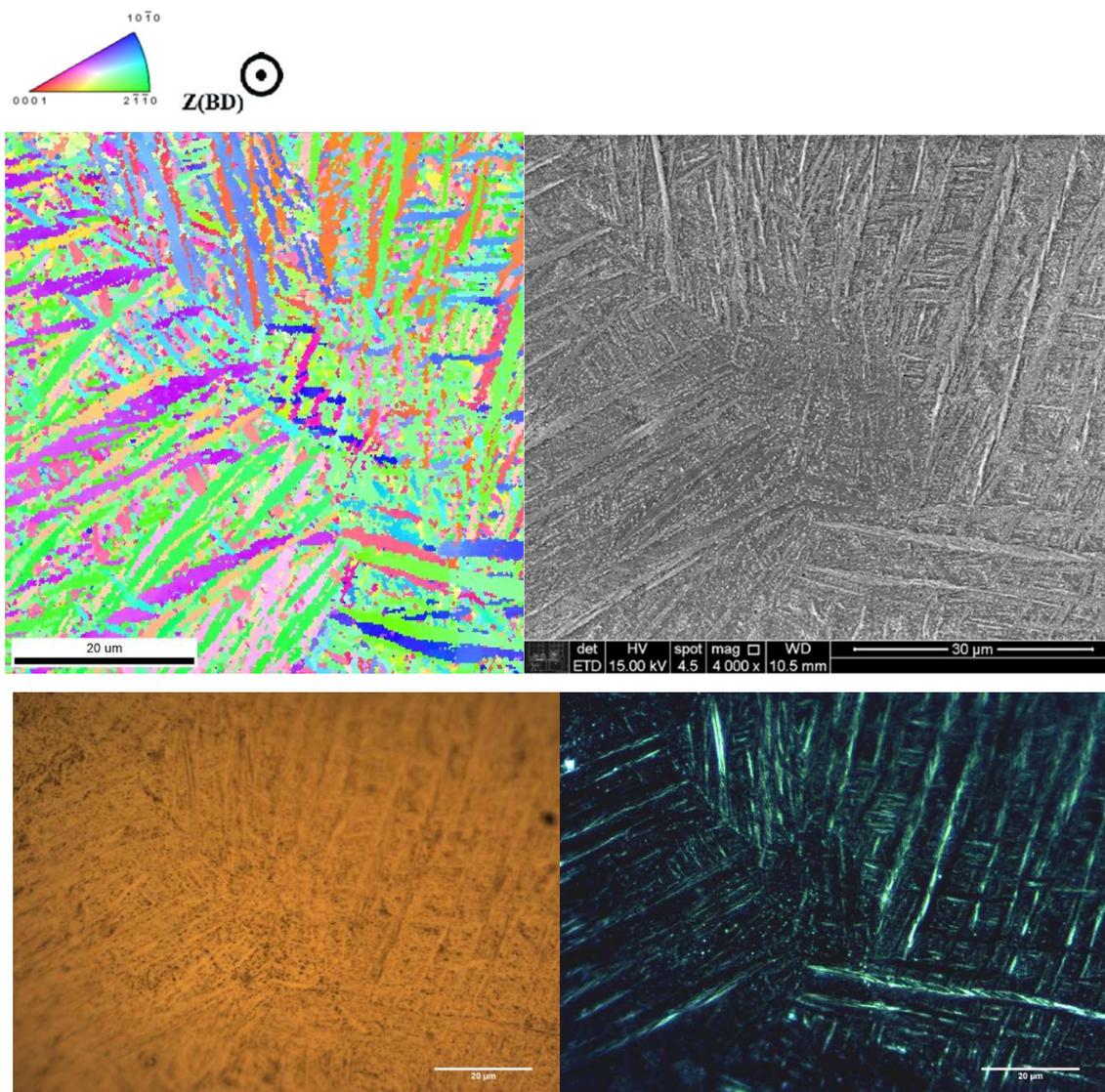


Figura 60 – (a) EBSD, (b) MEV, (c) microscopia óptica em campo claro e (d) microscopia óptica em campo escuro da região 4. Fonte: Autoral.

A Figura 60b mostra com clareza a estrutura acicular martensítica, porém também é perceptível a presença de “pontinhos” brancos na microestrutura. A Figura 61 mostra a mesma região com maior aumento (10000x) o que torna possível observar precipitados brancos ao redor das agulhas de α' .

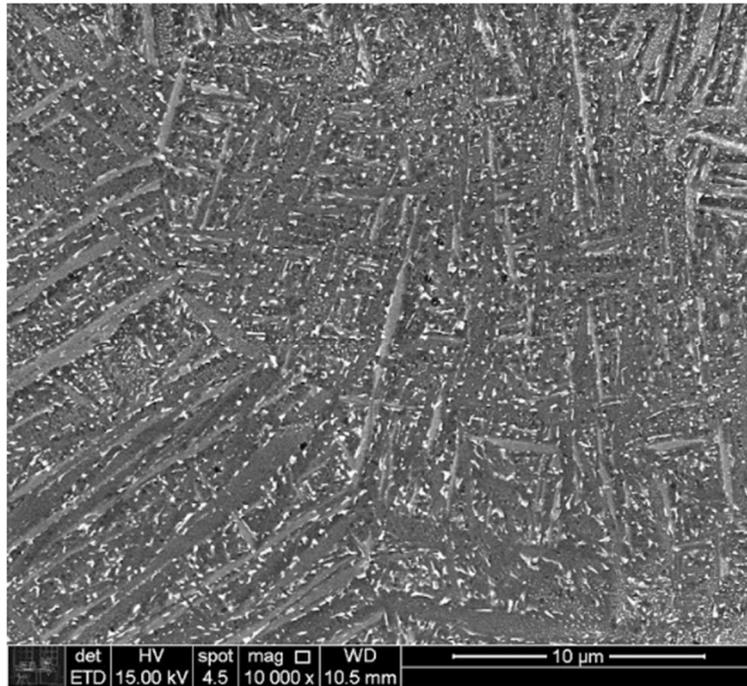


Figura 61 – MEV da região 4 com maior aumento. Fonte: Autoral.

6.4.3. 1011 - 950°C/3h + WQ

Algumas imagens de microscopia óptica foram mostradas na Figura 62 e Figura 63. Com este tratamento térmico, as trilhas de varredura do laser não são mais observadas e, conseqüentemente, não há mais um padrão de cores. Nas bordas da amostra, os grãos parentais de β são mais evidentes, os quais cresceram durante o tratamento térmico. Devido o resfriamento rápido, é possível ver a fase martensítica, porém também é vista ocorrência da reação massiva pela presença de α_m .

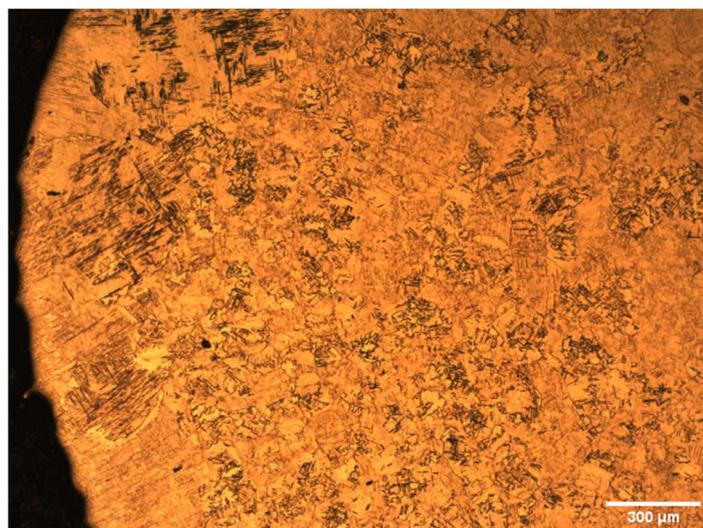


Figura 62- Microscopia óptica da amostra 1011 (950°C/3h + WQ). Fonte: Autoral.

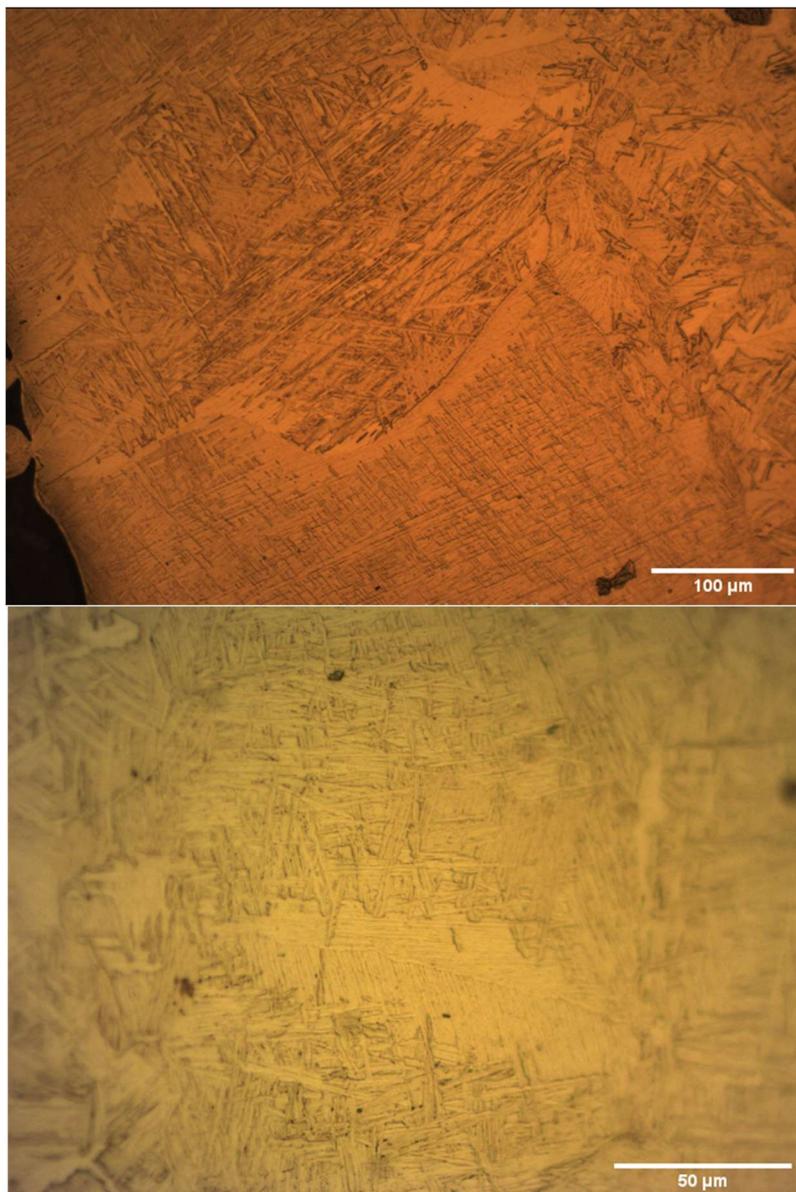


Figura 63 – Microscopia óptica (cima) na borda e (baixo) no meio da amostra 1011. Fonte: Autoral.

Foi efetuada uma varredura com aumento 2000x e passo 0,5 um em que foram analisadas as orientações das fases HCP e CCC. A Figura 64 mostra o mapa de orientação contendo ambas as fases, enquanto a Figura 65 mostra apenas a fração e localização de cada uma. Foi identificada uma quantidade de 6% de β na região de varredura, porém o índice de confiança (CI) desta fase foi equivalente a 0,02. A região de varredura não foi encontrada na microscopia óptica.

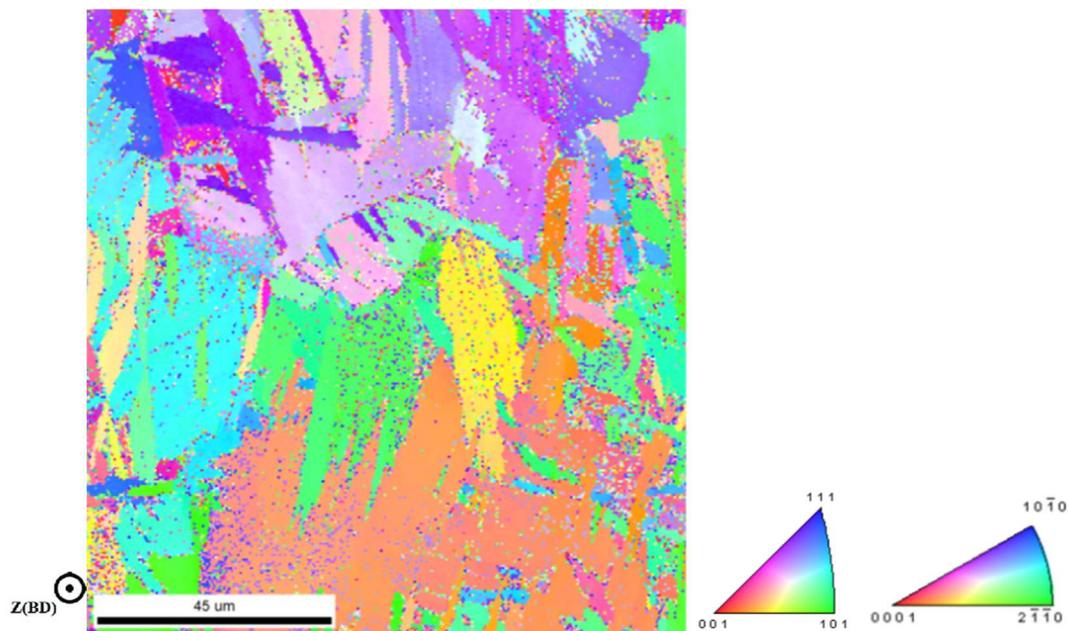


Figura 64 - Imagem de EBSD das fases β e HCP da amostra 1011 com mapa de cores das fases β e HCP. Fonte: Autoral.

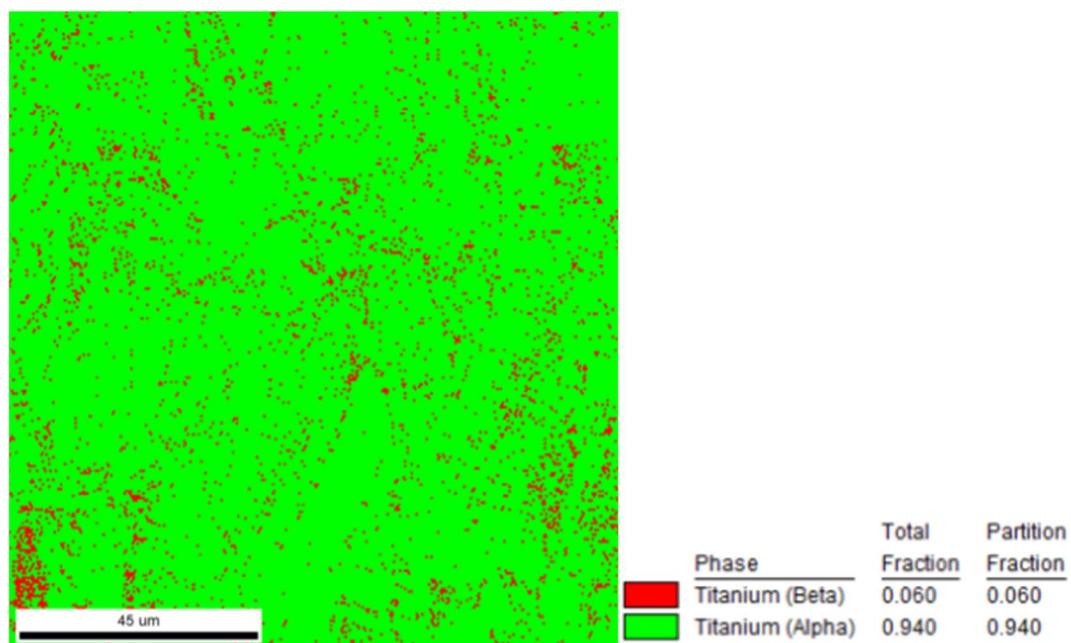


Figura 65 - Distinção espacial entre as fases α e β adicionada à fração correspondente de cada uma delas. Fonte: Autoral.

6.4.4. 1012 - 950°C2h + FC

A microestrutura observada por microscopia óptica (Figura 66) se assemelha com a de Widmanstätten, em que são vistas lamelas mais grossas de α ao longo dos contornos de grão de β parental e, dentro destes grãos, há

uma estrutura trançada de lamelas menores de α , as quais crescem a partir do contorno de grão formando colônias.

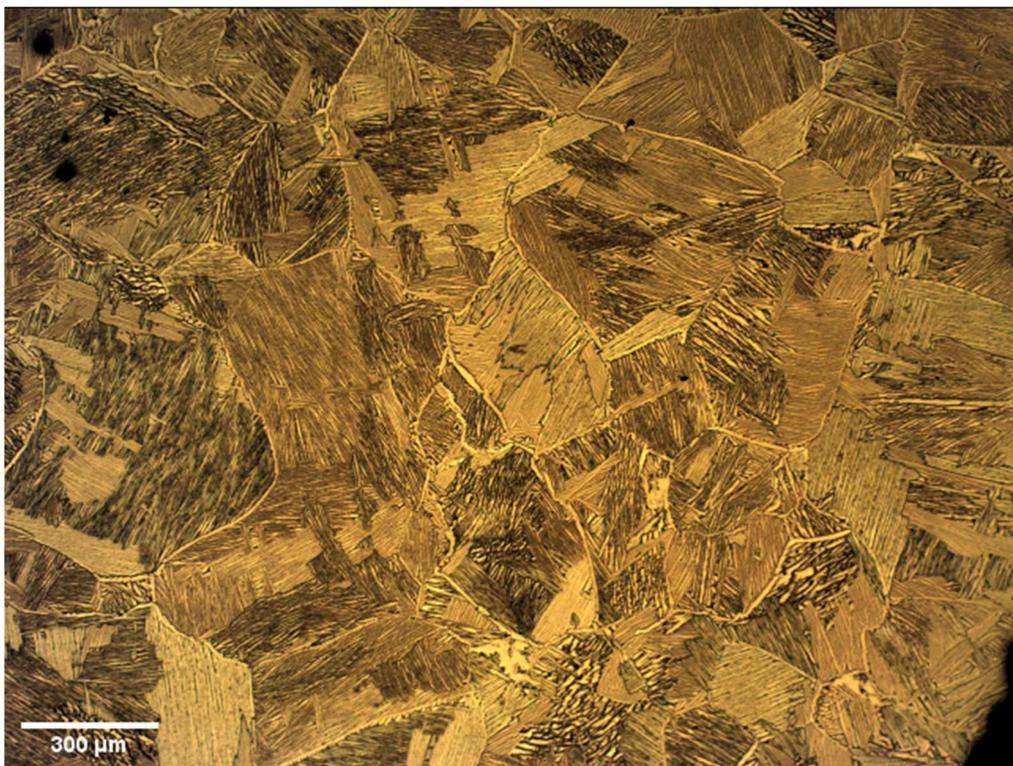


Figura 66 - Microscopia óptica da amostra 1012 (950°C/2h + FC). Fonte: Autoral.

Foram feitas duas varreduras de EBSD nesta amostra, uma na região 5 (2500x e passo de 0,5um) e uma na região 6 (5000x e passo de 0,25um), como mostrado na Figura 67 a seguir.

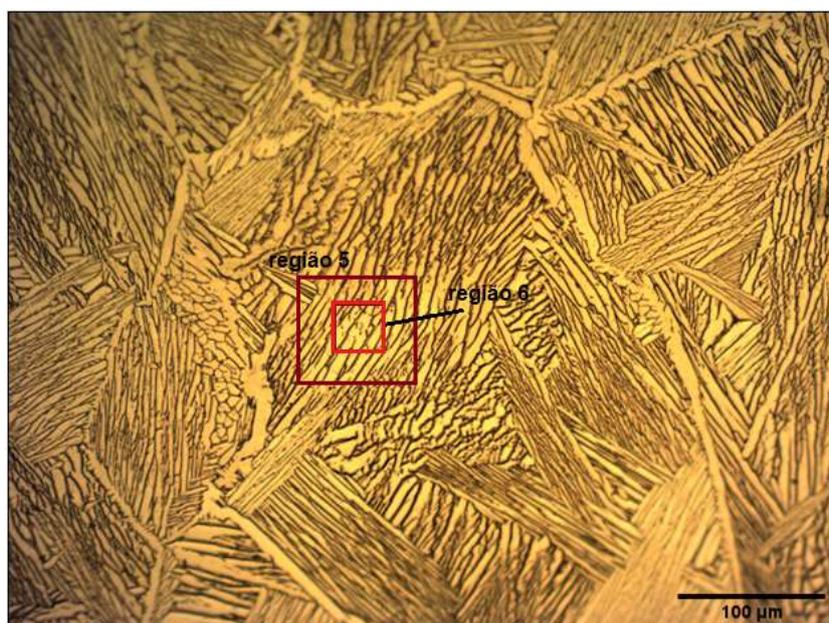


Figura 67 - Microscopia óptica da amostra 1012 (950°C/2h + FC) com as regiões 5 e 6 indicadas com quadrados vermelhos. Fonte: Autoral.

As regiões 5 e 6 abrangem uma mesma colônia de α , na qual as orientações da fase HCP é próxima de $\langle 0001 \rangle$ e a da fase CCC é próxima de $\langle 110 \rangle$ (Figura 68 e Figura 69). Ainda na região 6, pequenas porções de 3 outras colônias foram detectadas na varredura de EBSD, com as 3 pertencentes ao mesmo grão parental de β que a colônia analisada (Figura 69).

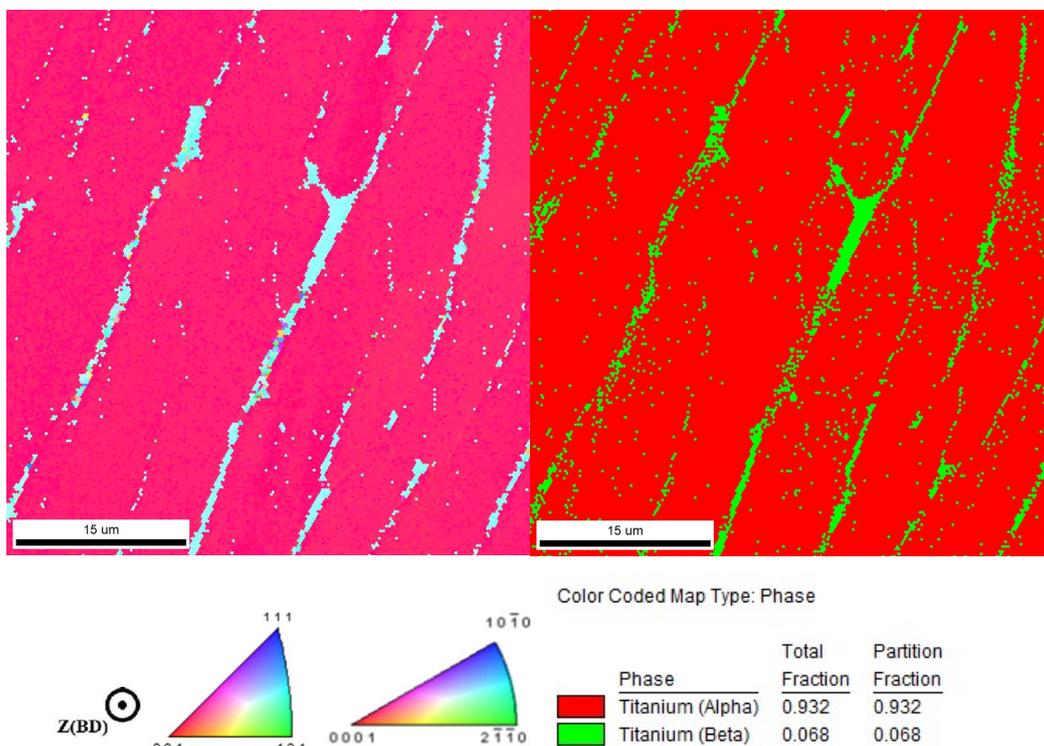


Figura 68 – Imagens de EBSD na região 6: (esquerda) Mapa de orientação com correção por correlação com CI vizinho, com $CI > 0,1$, e (direita) distinção espacial entre as fases α e β com valores de fração correspondente de cada uma delas. Fonte: autoral.

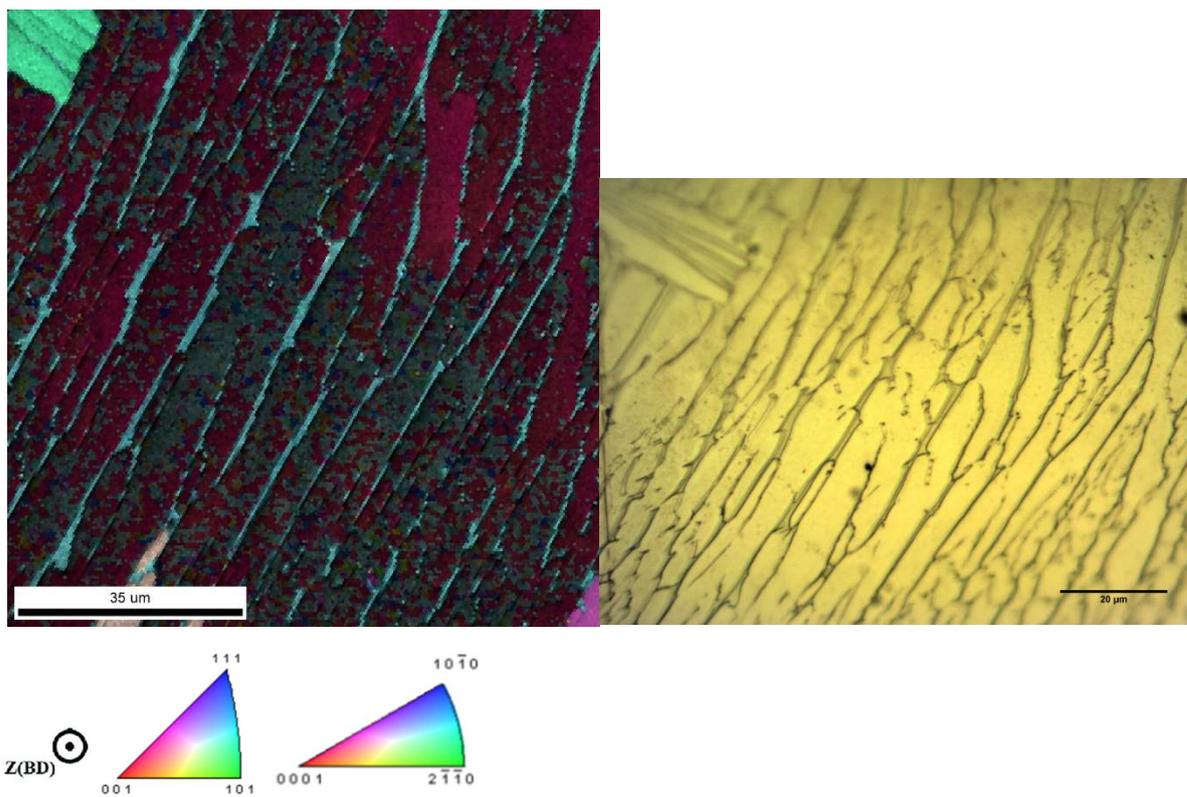


Figura 69 – Imagens da região 5: (esquerda) Mapa de orientação de EBSD com IQ + correção por correlação com CI vizinho, com $CI > 0,1$, e (direita) microscopia óptica. Fonte: autoral.

7. Discussão

7.1. Porosimetria

Pela área total de poros ser muito pequena nas análises com baixo e alto contraste, a média dos dois valores encontrados é uma boa aproximação do valor real. A média dos resultados obtidos por fração de poros foi resumida na Tabela 9. A variação da porcentagem entre as amostras se deve principalmente pela descontinuidade de concentração de poros grandes ao longo do eixo central, então, no caso da amostra 1011, o plano transversal analisado não contém poros com dimensões ou em quantidades similares às das outras amostras, diminuindo sua porcentagem média enquanto no caso da amostra 1012 ocorre o contrário. No caso dela, a análise pela imagem de microscopia óptica apresenta um valor maior do que o encontrado via tomografia, pois o plano transversal estudado apresenta uma quantidade grande de poros, o que aparentemente aumenta a porcentagem média. Entretanto, estas oscilações não impedem concluir que a porcentagem de poros das amostras foi sempre menor que 0,1%.

| %poros | Fração de Poros | | | |
|--------|-----------------|-------|--------|--------|
| | 1009 | 1010 | 1011 | 1012 |
| Min | 0,052 | 0,054 | 0,013 | 0,077 |
| Máx | 0,068 | 0,076 | 0,024 | 0,086 |
| Média | 0,06 | 0,065 | 0,0185 | 0,0815 |

Tabela 9 – Valores mínimos, máximos e médios da porosidade encontrada nas quatro amostras pelo método de fração de poros. Fonte: Autoral.

Como visto na literatura, é possível atingir porcentagens de porosidade próximas à zero dependendo dos parâmetros de construção. Uma vez que os parâmetros de construção das amostras estudadas são desconhecidos, é possível concluir que foram utilizados parâmetros próximos a seus pontos ótimos pela baixa quantidade de poros encontrada.

7.2. DRX

7.2.1. Difratoograma

O resultado para a amostra 1009 (“as-built”) compactua com a literatura, sendo uma amostra martensítica. Para a amostra 1010 (650°C/2h + FC), a ausência de picos de β reflete em duas interpretações distintas. A primeira indica que o tempo de tratamento térmico foi inferior ao necessário para o início da decomposição martensítica, ou seja, sua estrutura é igual a “as-built”, enquanto a segunda indica que a decomposição pode ter ocorrido, mas em pequena intensidade, com a quantidade de fase β sendo muito baixa, podendo ser menor que o limite de detecção pelo DRX. Neste segundo caso, os picos de α e α' estariam sobrepostos.

Já as amostras 1011 (950°C/3h + WQ) e 1012 (950°C/2h + FC) apresentam picos de β , o que também indica a presença da fase α nas amostras por ser resultado da mesma transformação de fase. Mesmo com resultados compactuando com a literatura, não é possível concluir se ainda há a presença da fase martensítica α' devido à sobreposição dos picos das fases HCP no difratograma.

7.2.2. Parâmetros de rede

Os resultados dos parâmetros de rede da fase HCP das quatro amostras parecem ser próximos ao encontrado na literatura pelo menos até a primeira casa decimal, e, para se comparar os resultados entre si, foram construídos os gráficos da Figura 70. Considerando que a amostra 1009 é 100% α' e que a fase HCP de 1012 corresponde apenas à fase α , é possível concluir que há um padrão condizente com o descrito na literatura, em que ambos os parâmetros de rede da fase martensítica (α') de 1009 (“as-built”) são maiores do que os de fases de α de 1012:

1009: $a = 2,9342 \text{ \AA}$ e $c = 4,6869 \text{ \AA}$

1012: $a = 2,9261 \text{ \AA}$ e $c = 4,6811 \text{ \AA}$

No caso das amostras 1010 e 1011, há sobreposição de picos das fases HCP por possuírem microestruturas mistas, algo que impossibilita esta análise. Certos erros de cálculo podem ser decorrentes de como foram determinados

os ângulos θ , pois o valor do ângulo correspondente ao ponto com maior intensidade não necessariamente é equivalente ao ponto central do pico, como é visto na Figura 71.



Figura 70 - Gráficos de a_{ext} e c_{ext} para cada amostra. Não é observado padrão entre os valores.
Fonte: Autoral.

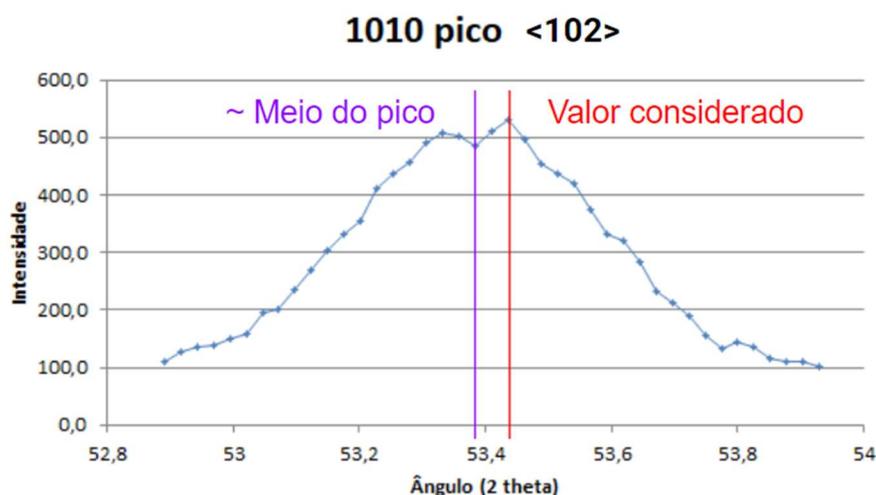


Figura 71 - Detalhe da escolha do ângulo θ para o pico $\langle 102 \rangle$ da amostra 1010 em que o valor central do pico é menor do que o valor cuja intensidade é maior. Fonte: Autoral.

7.3. Microscopia óptica, MEV e EBSD

7.3.1. 1009 – “as-built”

A amostra “as-built” possui uma estrutura martensítica com agulhas finas e é possível ver que cada região possui uma seleção de variantes de orientação de α' distinta e, como visto na literatura, cada uma destas regiões é originada de uma orientação de β . Deste modo, há uma relação de orientações entre as variantes martensíticas e o grão de β parental. Seguindo as relações de orientação descritas no item 3.4.1., é possível estimar a orientação dos grãos de β parentais a partir dos mapas de EBSD obtidos.

Para efetuar as estimativas, foram encontradas 5 a 7 variantes em cada grão parental e feita a relação $(0001)_{\alpha'/\alpha} // (110)_{\beta}$, a fim de se achar uma orientação de β em comum com as orientações de α' . Não foi necessário realizar a relação $(11-20)_{\alpha'/\alpha} // (111)_{\beta}$, pois analisando 5 planos (0001) já seria o suficiente para encontrar apenas uma solução comum.

Na região 2 (Figura 56), foram realizadas duas estimativas em dois grãos distintos, chamados de A e B, como mostrado na Figura 72. Como mencionado no item 6.4.1., o canto superior direito desta área é referente a uma região escura, portanto o grão B foi considerado uma região escura. A Figura 73 à Figura 76 mostram os resultados das estimativas de orientação de β parental dos grãos A e B.

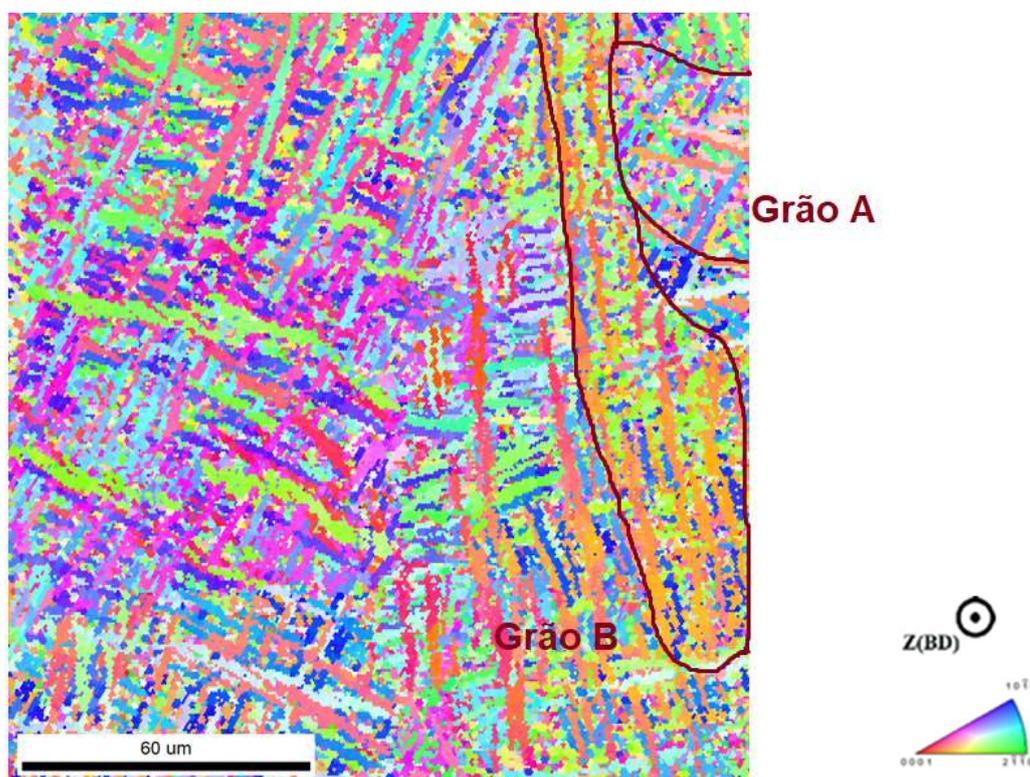


Figura 72 - Grãos parentais A e B, com A possuindo 7 variantes martensíticas principais e B possuindo 5. Fonte: autoral.

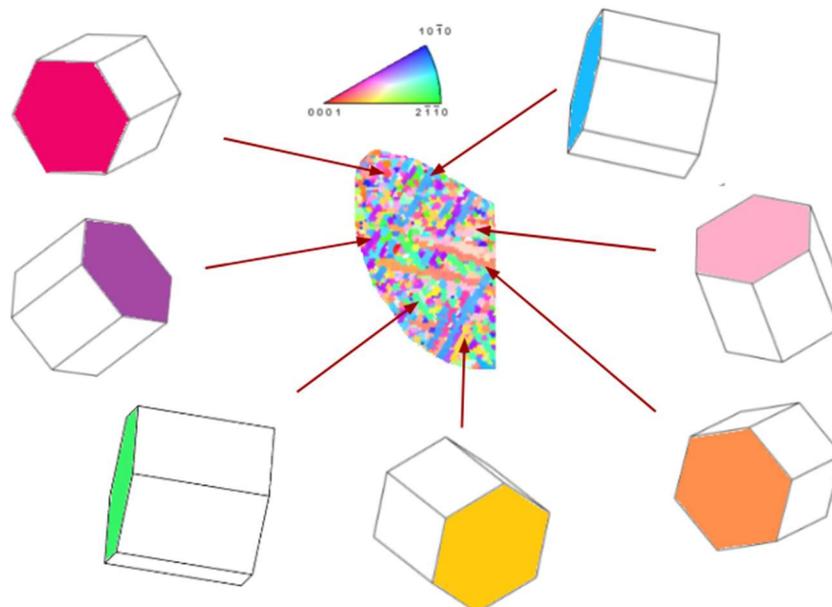


Figura 73 - Orientações das 7 principais variantes de α' do grão A. Fonte: autoral.

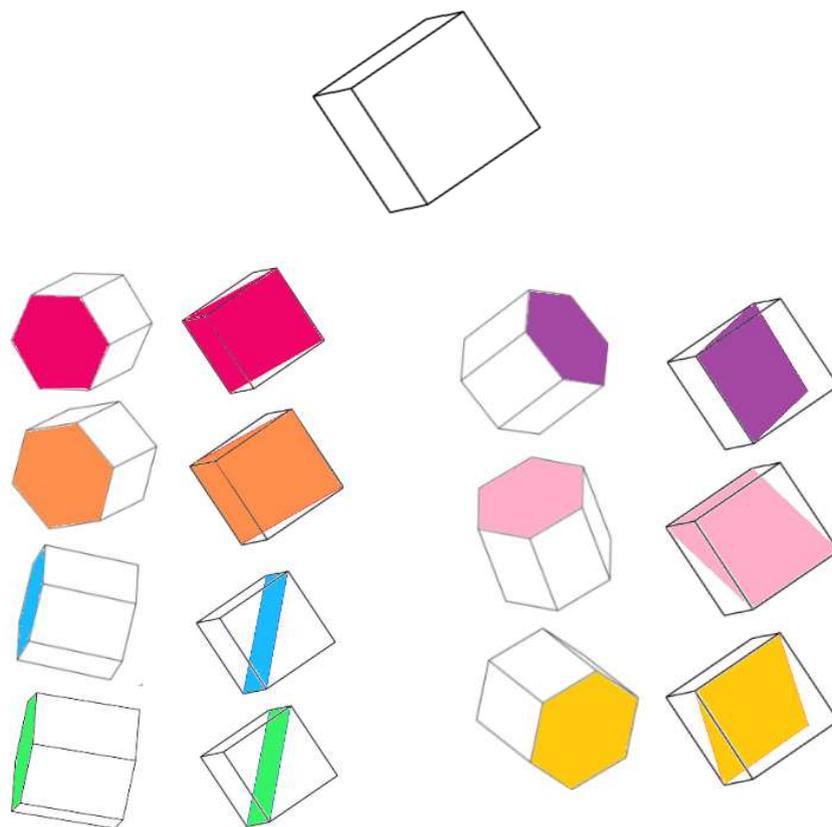


Figura 74 - Solução geral para o grão A e comparação entre os planos (110) da fase FCC e os planos (0001) da fase HCP para cada uma das variantes. Fonte: autoral.

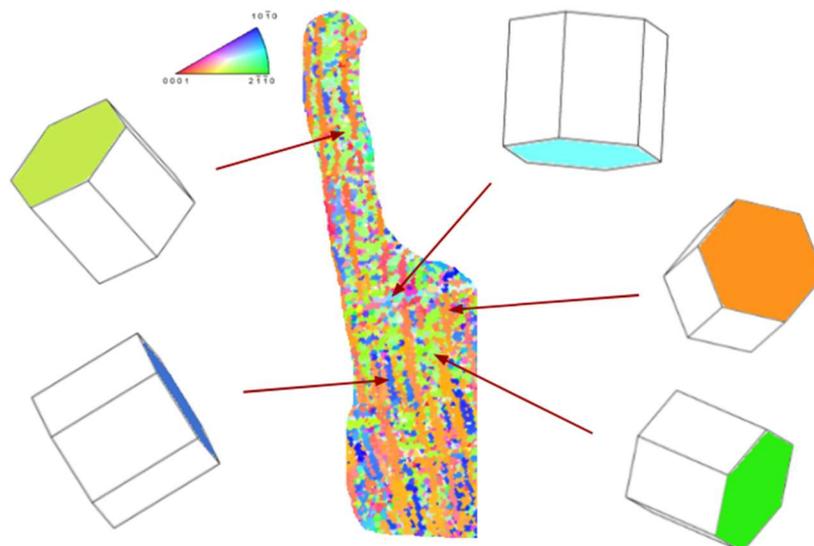


Figura 75 - Orientações das 5 principais variantes de α' do grão B. Fonte: autoral.

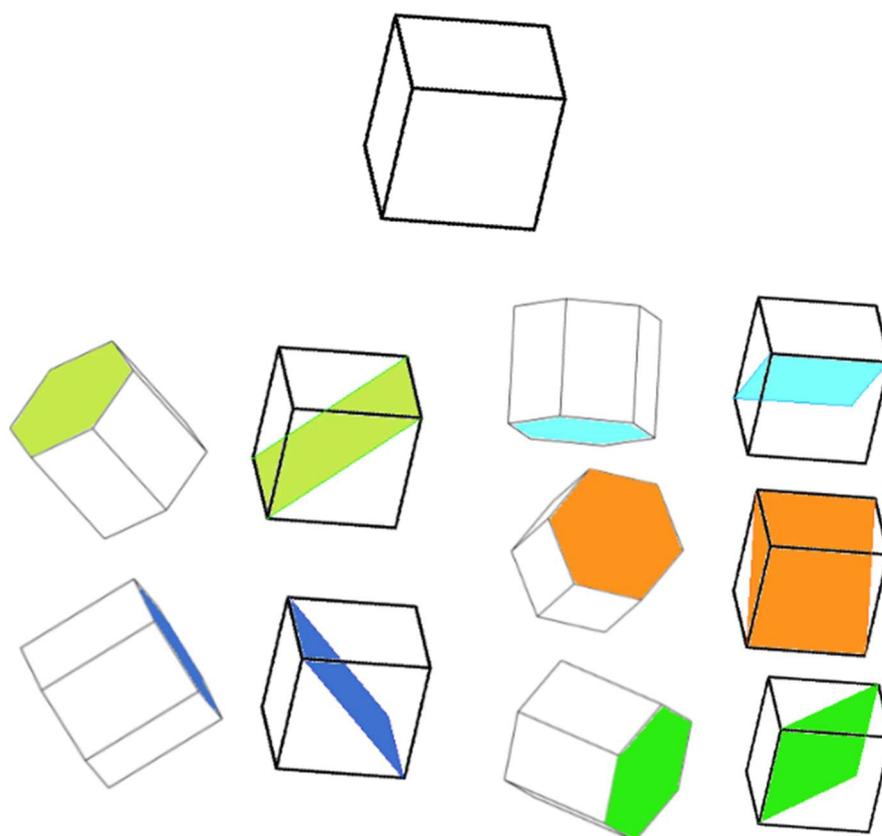


Figura 76 - Solução geral para o grão B e comparação entre os planos (110) da fase CCC e os planos (0001) da fase HCP para cada uma das variantes. Fonte: autoral.

Na região 3, foi realizado o mesmo procedimento, em que foram selecionados dois possíveis grãos parentais chamados de grão C e grão D (Figura 77) e assim feitas as estimativas da orientação original de β (Figura 78 à Figura 81).

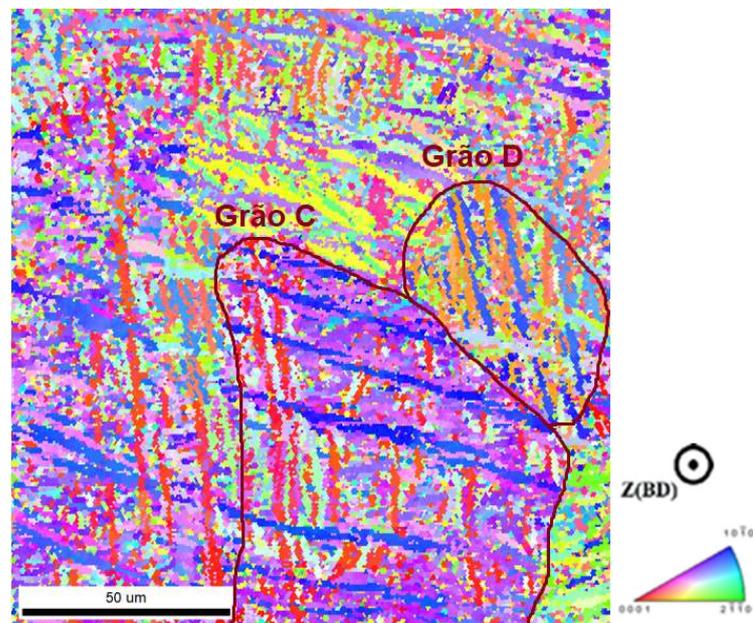


Figura 77 – Grãos parentais C e D, cada um com 6 variantes martensíticas. Fonte: autoral.

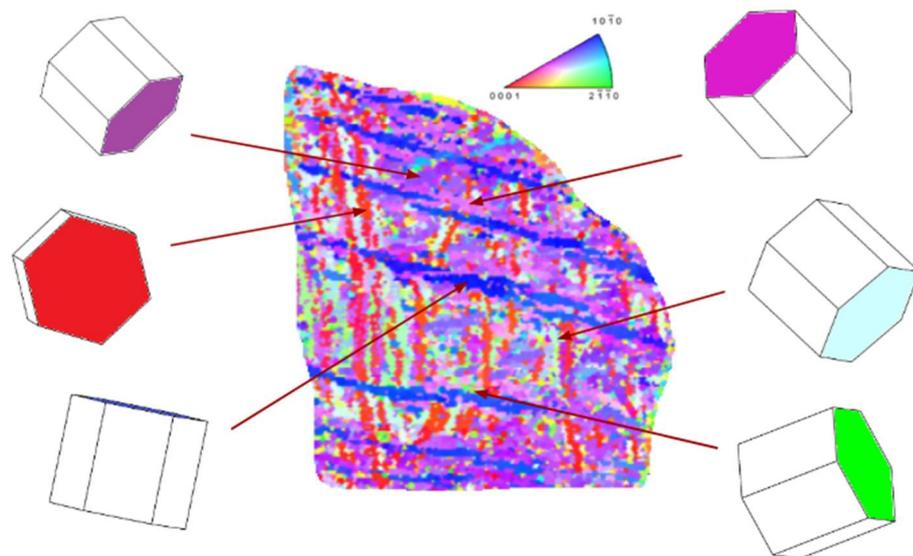


Figura 78 – Orientações das 6 principais variantes de α' do grão C. Fonte: Autoral.

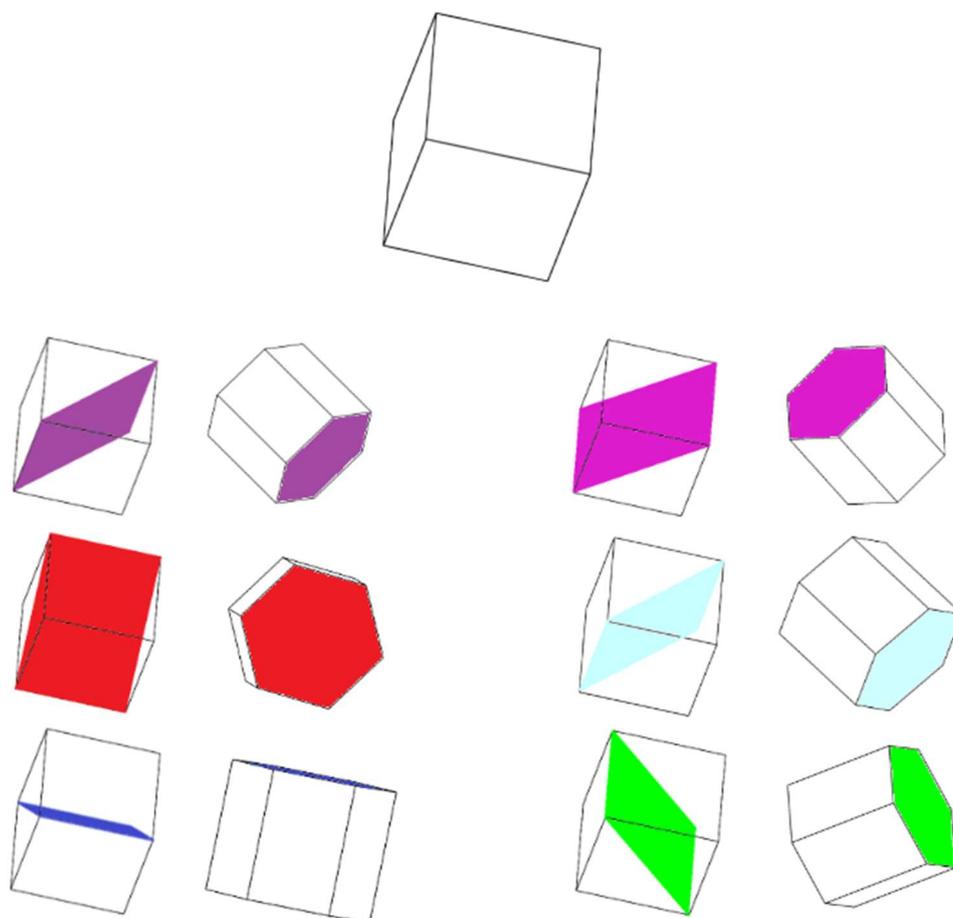


Figura 79 – Solução geral para o grão C e comparação entre os planos (110) da fase CCC e os planos (0001) da fase HCP para cada uma das variantes. Fonte: autoral.

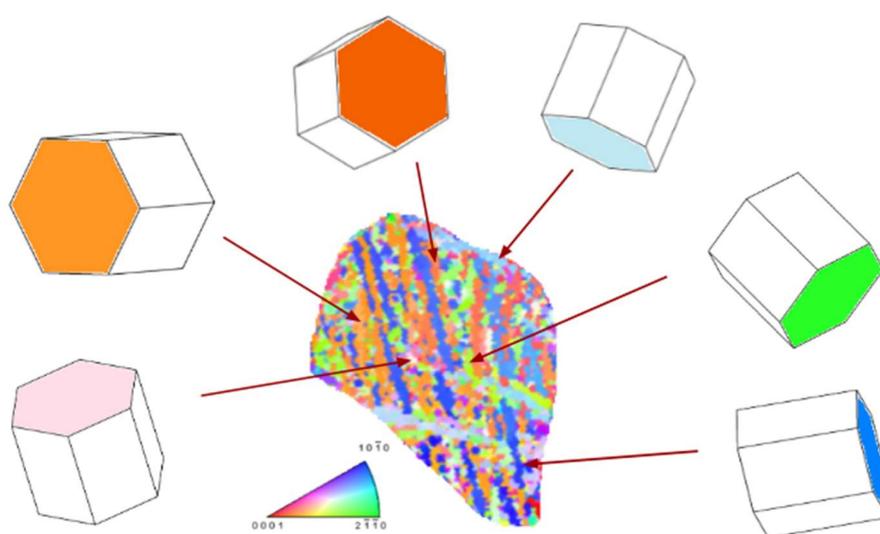


Figura 80 - Orientações das 6 principais variantes de α' do grão D. Fonte: Autoral.

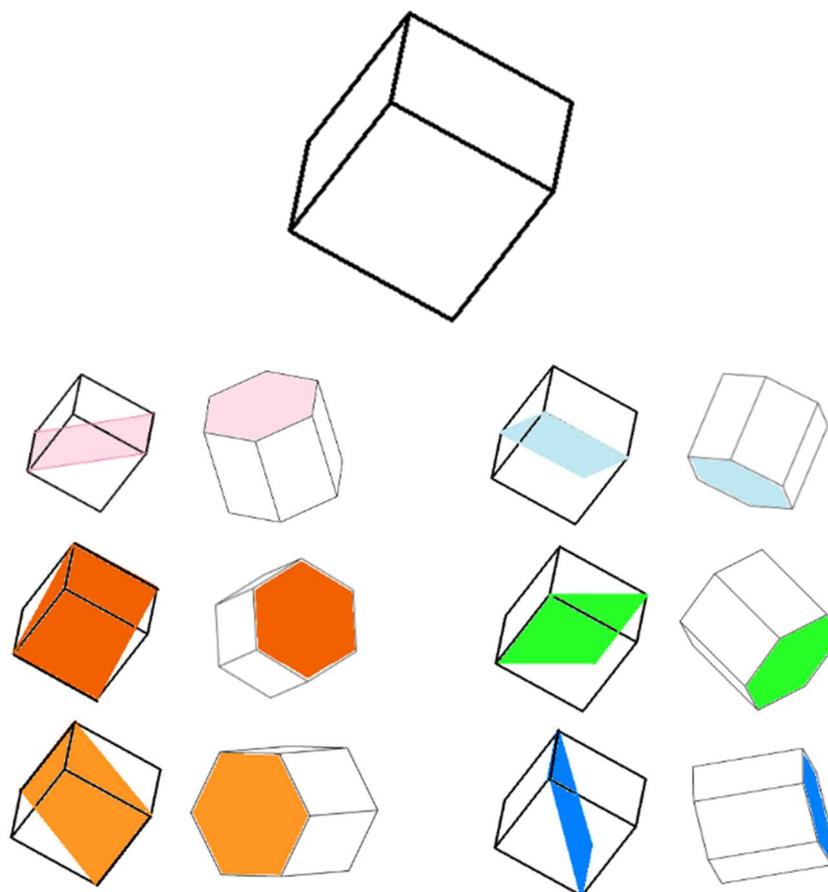


Figura 81 - Solução geral para o grão D e comparação entre os planos (110) da fase CCC e os planos (0001) da fase HCP para cada uma das variantes. Fonte: autoral.

7.3.2. 1010 – 650°C/2h + FC

A amostra 1010 possui estrutura semelhante a “as-built”, porém são observados pequenos precipitados brancos ao redor das agulhas martensíticas, como mostrado na Figura 61. Estes precipitados brancos condizem com a fase β , a qual possui coloração esbranquiçada devido ao maior teor de vanádio em sua composição química e tal presença condiz com o encontrado na literatura quando efetuado este tipo de tratamento térmico. A presença destes precipitados é pequena, assim como sua dimensão, tornando difícil sua detecção por DRX e, caso fosse analisada por EBSD, o erro indexação dos pontos seria mais elevada, diminuindo consideravelmente o índice de confiança (CI).

É possível observar o padrão de varredura por microscopia óptica, em que se torna presente o padrão de cores já discutido para a amostra “as-built” e, assim como anteriormente, as variantes martensíticas serão analisadas para se estimar uma orientação dos grãos de β parentais. Os dois grãos a serem analisados estão indicados na Figura 82, levando o nome de grão E e grão F, e os resultados foram apresentados subsequentemente (Figura 83 a Figura 86)

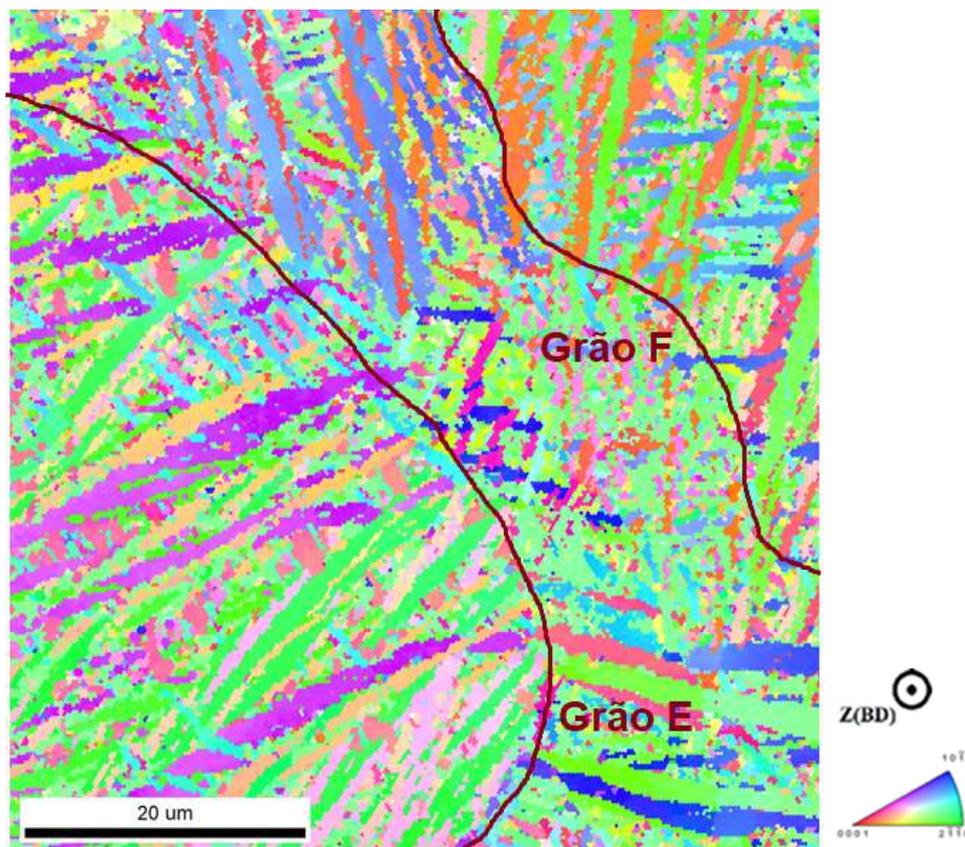


Figura 82 - Grãos parentais E e F, com E possuindo 7 variantes martensíticas principais e F possuindo 6. Fonte: autoral.

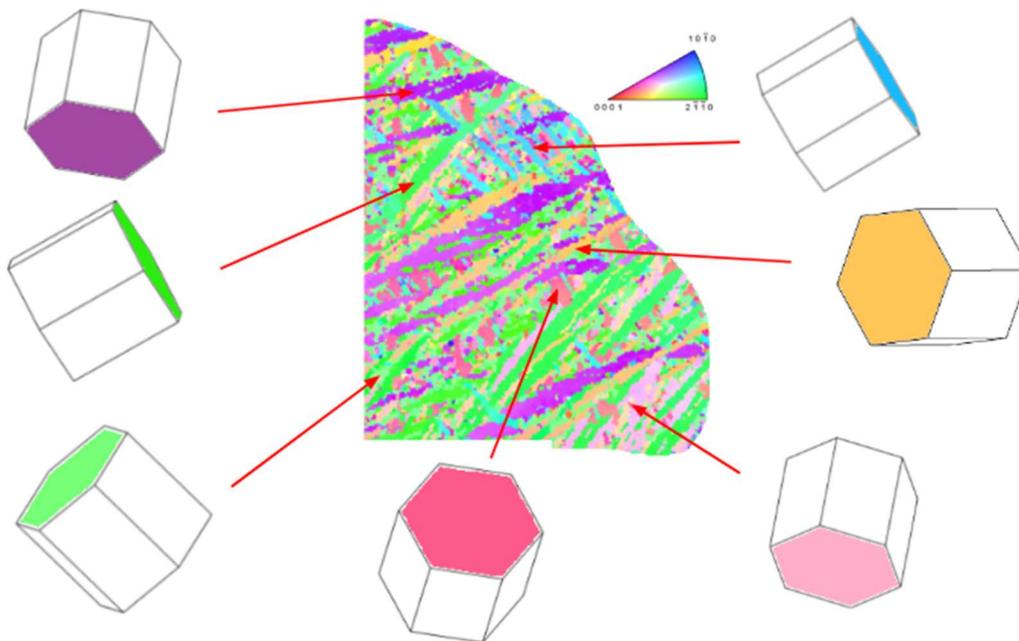


Figura 83 - Orientações das 7 principais variantes de α' do grão E. Fonte: Autoral.

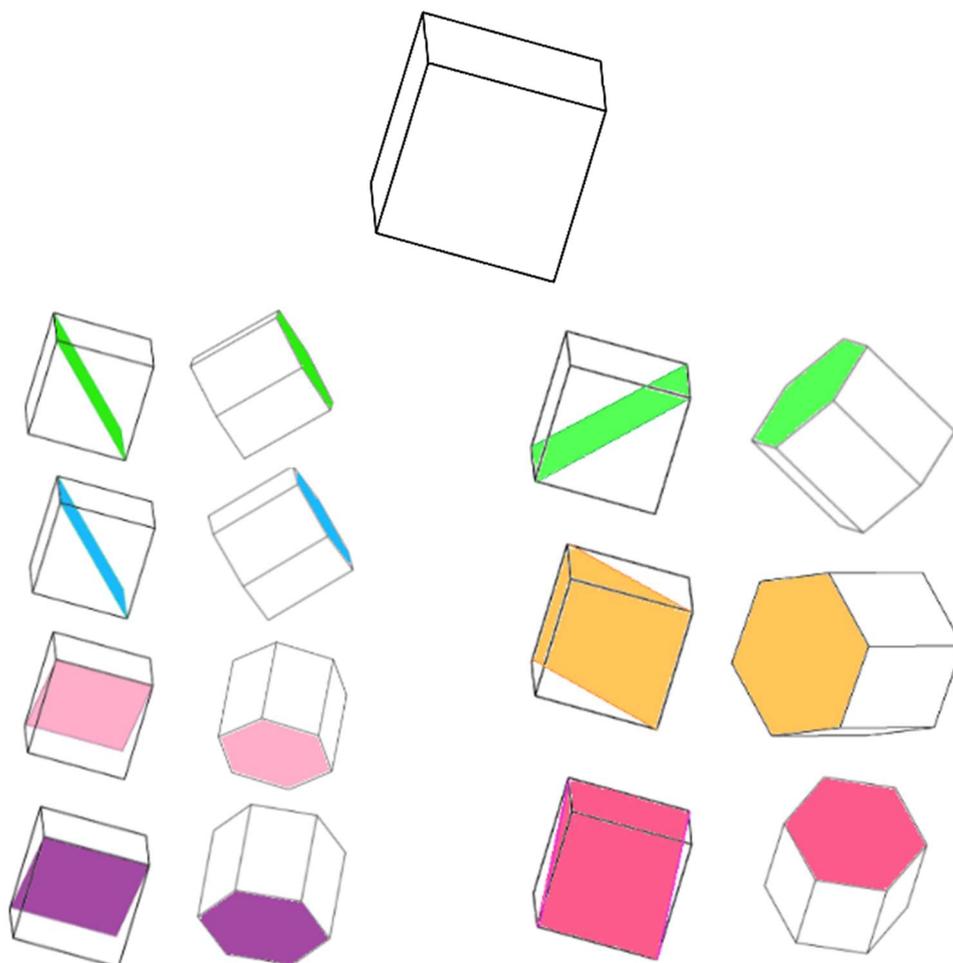


Figura 84 - Solução geral para o grão E e comparação entre os planos (110) da fase FCC e os planos (0001) da fase HCP para cada uma das variantes. Fonte: autoral.

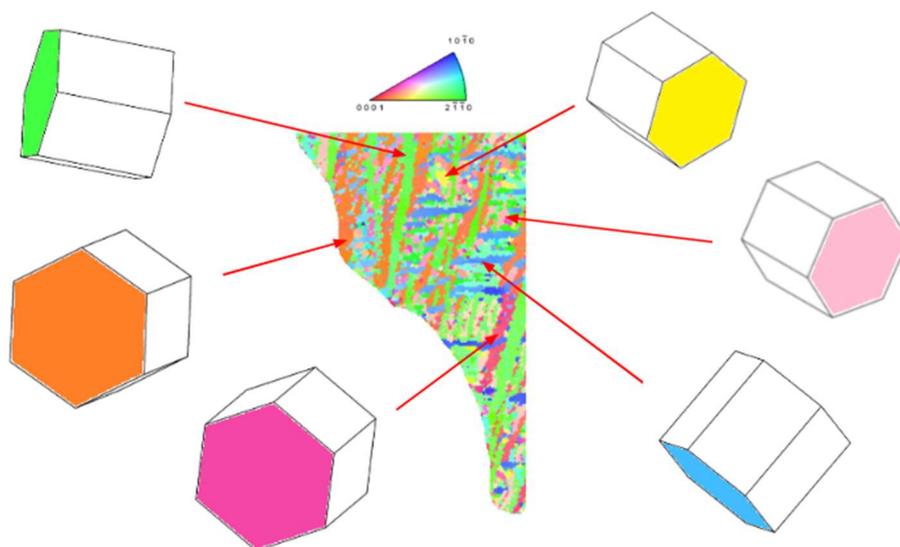


Figura 85 - Orientações das 6 principais variantes de α' do grão F. Fonte: Autoral.

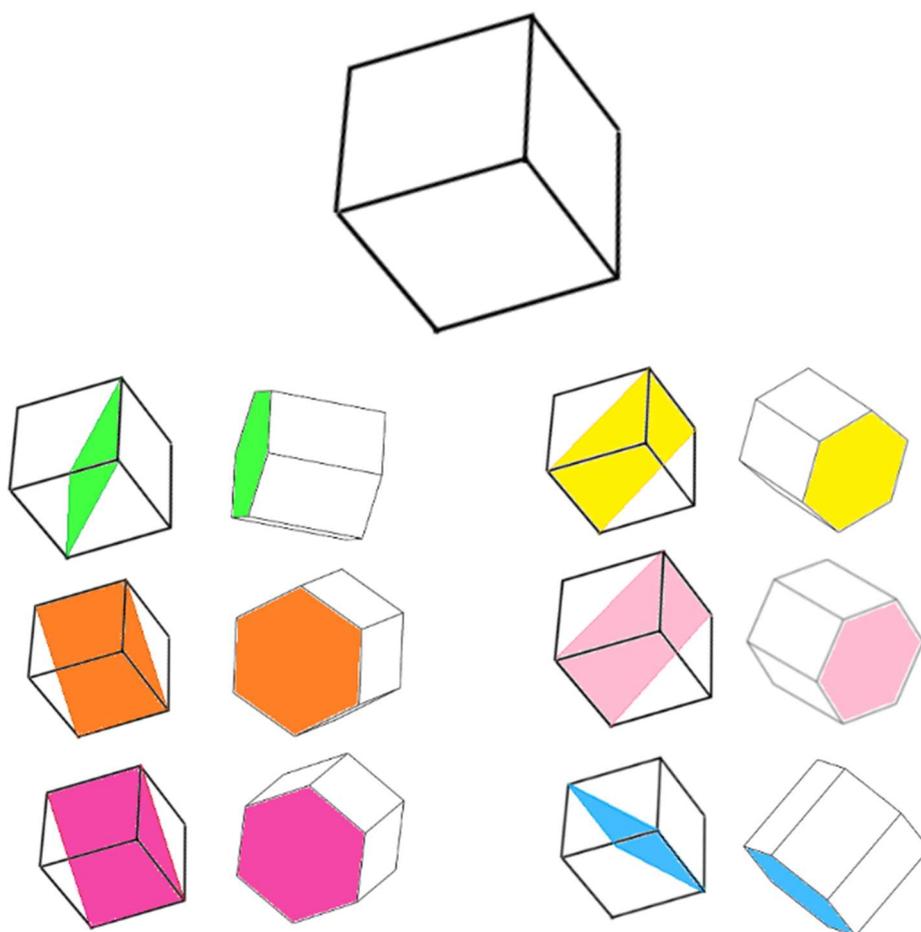


Figura 86 - Solução geral para o grão F e comparação entre os planos (110) da fase CCC e os planos (0001) da fase HCP para cada uma das variantes. Fonte: autoral.

Um resumo das orientações de β encontradas das amostras 1009 e 1010 está mostrado na Figura 87, assim como qual a cor que o conjunto de agulhas martensíticas apresentava na análise. Para esta comparação de orientações de acordo com a cor observada na microscopia óptica, só podem ser usadas estas duas amostras, uma vez que são as únicas a evidenciarem o padrão de varredura do laser para a construção dos implantes.

Os três grãos analisados com coloração clara (B, C e D) resultaram em orientações paralelas a BD próximas à família $\langle 110 \rangle$ enquanto as regiões com colorações mais escuras resultaram em orientações próximas a $\langle 100 \rangle$ nos grãos A e E e $\langle 111 \rangle$ no grão F. Esta variedade de resultados entre as regiões mais escuras pode ser explicada pela variação de tonalidades escuras vistas no padrão de cores (Figura 56 e Figura 59). Deste modo, a hipótese mais aceitável para o padrão de cores observado nas imagens de microscopia é a hipótese I: a diferença de coloração se dá pelo conjunto diferente de variantes de orientação das lamelas martensíticas, o que depende diretamente da orientação inicial dos grãos de β .

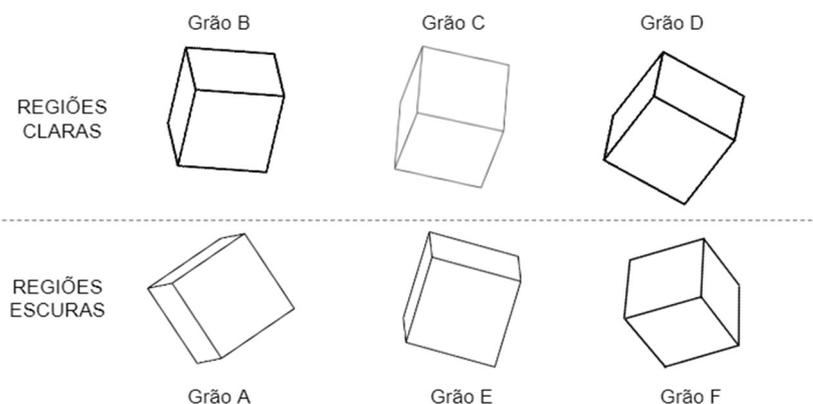


Figura 87 – Resultados das orientações de β obtidas dos grãos A-F organizadas pela cor correspondente da área de análise. Fonte: autoral.

7.3.3. 1011 – 950°C/3h + WQ

Analisando as imagens de microscopia óptica, é possível concluir que a microestrutura é composta pela fase martensítica e pela fase α_m derivada de uma transformação massiva, como indicado na Figura 88. A fase massiva pode

ser identificada por estar localizada em regiões de contorno de grão de β parental, local onde ocorreu nucleação de α_m , além de possuir uma morfologia distinta do estilo “trançado” de α' , algo que equivale ao visto na literatura. Como há a presença de ambas as fases na microestrutura, indicando competição entre as reações martensítica e massiva, é de se esperar que a taxa de resfriamento da amostra tenha permanecido entre 410°C/s e 20°C/s.

O EBSD obtido também é similar com o encontrado na literatura, com as fases massivas apresentando contornos de grãos facetados. Além disso, foi identificada uma porcentagem de 6% de fase β (índice de confiança médio igual a 0,025), algo que é compatível com o resultado de DRX obtido.

Existem duas possíveis origens para a formação de β nessa microestrutura. A primeira é devido à decomposição da fase α_m em $\alpha + \beta$ ao longo do resfriamento da amostra devido à sua instabilidade, uma vez que o intervalo de taxas de resfriamento possíveis é amplo. A segunda alternativa seria devido à decomposição ao longo do resfriamento de uma fase α supersaturada remanescente na microestrutura com $\alpha_{sat} \rightarrow \alpha + \beta$. Esta fase α supersaturada é explicada na parte IV do item 3.3.3.3., a qual é formada quando a temperatura de tratamento não atinge β transus, o que implica na existência de certa quantidade de α , seguida de um resfriamento rápido, mantendo esta fase como uma solução sólida supersaturada por impedir a difusão de elementos químicos. A temperatura durante o tratamento térmico supera 1000°C por poucos minutos, o que não garante que todas as regiões da amostra tenham entrado no campo β , isto é, certas regiões podem ter permanecido abaixo de β transus ao longo de todo o tratamento devido à geometria da peça.

Como as condições de WQ desta amostra são desconhecidas, não se descarta a possibilidade de estas decomposições ocorrerem no próprio resfriamento, mesmo que parcialmente. Logo, a microestrutura pode conter certa quantidade de α_{sat} e β , esta em quantidades pequenas, além de possuir α' e α_m . Uma forma de observar precipitados de β é através de imagens de MEV, porém esta análise não foi realizada para esta amostra.

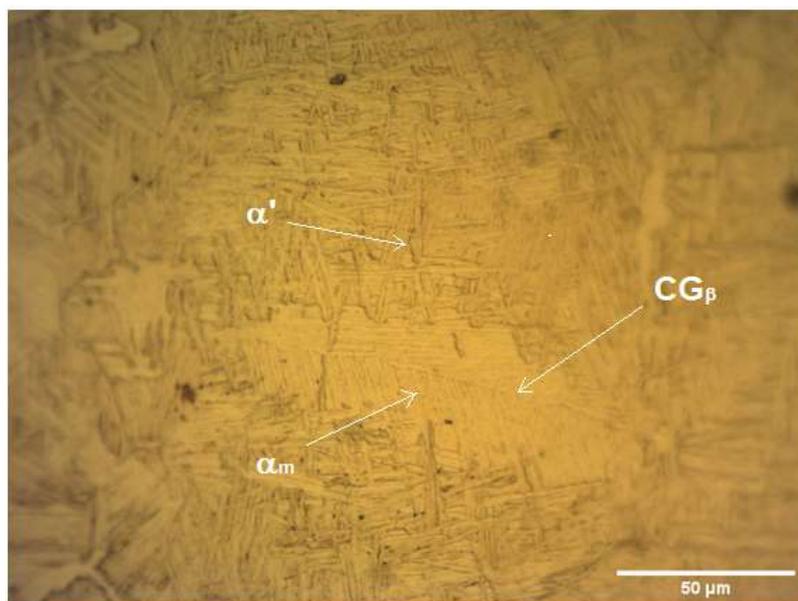


Figura 88 – Microscopia óptica da amostra 1011 (950°C/3h +WQ) com setas brancas indicando as fases α' e α_m e o contorno de grão de β parental (CG_β). Fonte: autoral.

Foi feita uma breve análise em cima do resultado de EBSD, para tentar observar a correlação $(0001)_{\alpha'/\alpha} // (110)_\beta$ e $(11-20)_{\alpha'/\alpha} // (111)_\beta$ entre a matriz HCP e as orientações de β obtidas. É importante frisar que esta análise não possui uma base forte de evidências uma vez que o índice de confiança destas orientações é próximo a zero.

A Figura 89 mostra uma tendência de pontos de β se localizarem ao longo de contornos de grão.

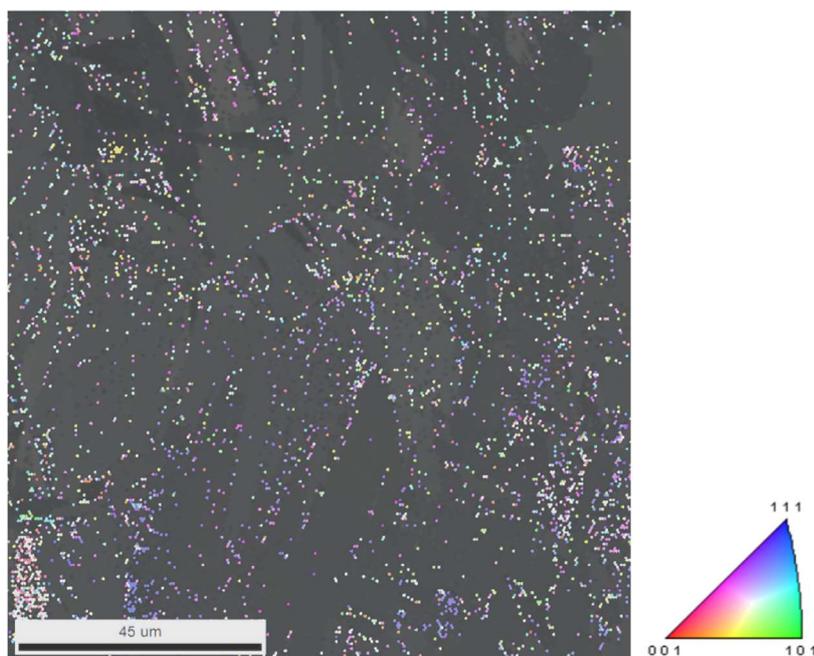


Figura 89 - Sobreposição dos mapas de orientação de α (acinzentadas) com o de β (coloridas).
Fonte: autoral.

A relação de orientações será feita entre o grão HCP laranja indicado na Figura 90 e o ponto de β (coloração roxa) indicado na Figura 91. Na região correspondente a este grão laranja, é encontrada uma grande quantidade de pontos de β com a mesma orientação. O resultado da correlação é mostrado na Figura 92, a qual mostra semelhança entre a fase HCP e CCC.

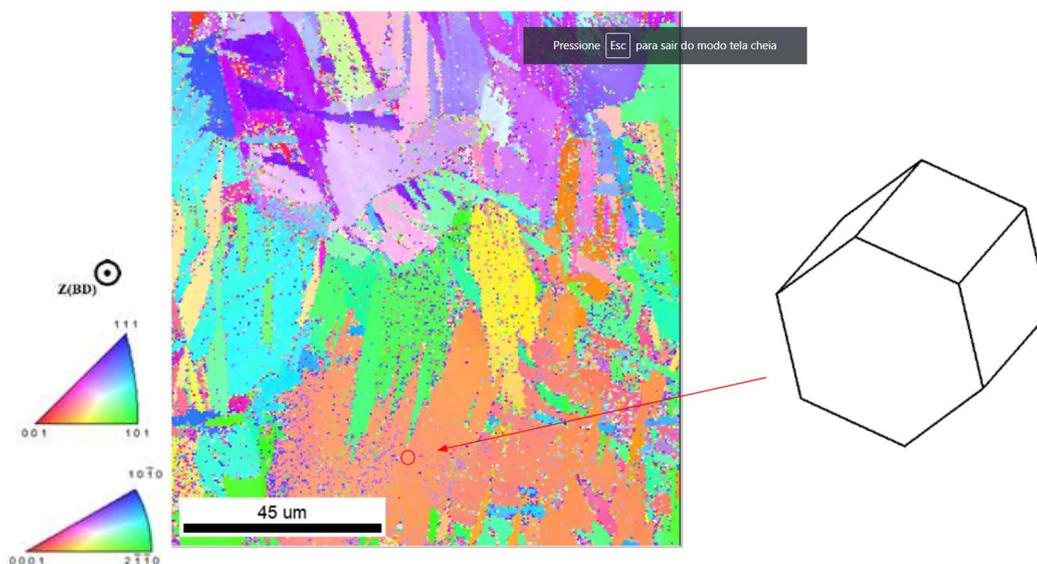


Figura 90 – EBSD com indicação da orientação do grão HCP de coloração laranja. Fonte: autoral.

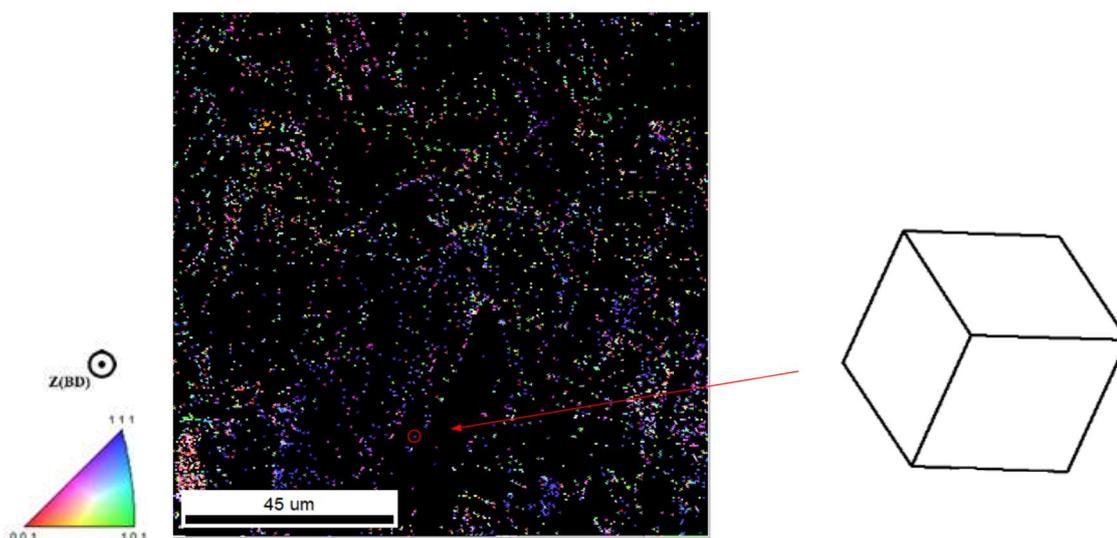


Figura 91 – Mapa de orientações da fase β na mesma região que a Figura 90 com indicação da orientação correspondente ao grão laranja. Fonte: autoral.

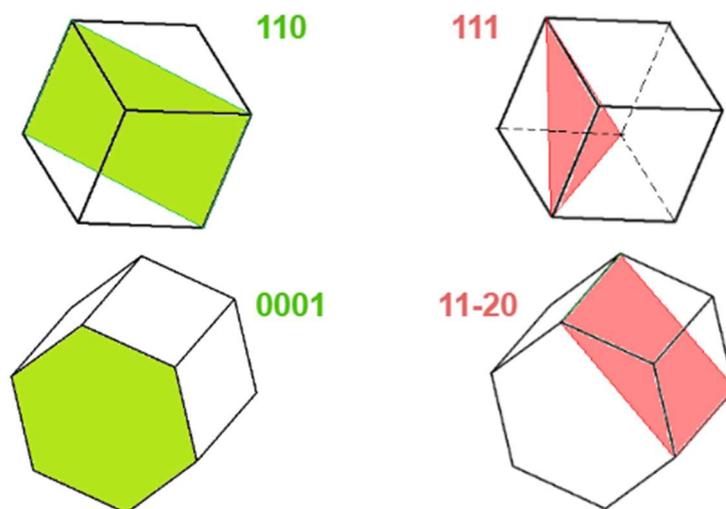


Figura 92 - Análise de relações $(0001)_{\alpha/\alpha} // (110)_{\beta}$ e $(11-20)_{\alpha/\alpha} // (111)_{\beta}$ das orientações obtidas pela Figura 90 e Figura 91. Fonte: autoral.

7.3.4. 1012 – 950°C/2h + FC

A microestrutura obtida é compatível com a literatura em tratamentos que superam a β transus, a qual é a estrutura de Widmanstätten ($\alpha+\beta$), logo o curto tempo que a amostra 1012 permaneceu acima de 1000°C foi crucial para a formação da microestrutura final. Este resultado também compactua com o visto na análise de DRX em que são vistos tanto os picos da fase CCC quanto da HCP, neste caso representando a fase α .

As orientações das fases α e β na região 6 são mostradas na Figura 93, a seguir. Seguindo a relação de orientação da transformação descrito em 3.4.1., em que $(0001)_{\alpha/\alpha} // (110)_{\beta}$ e $(11-20)_{\alpha/\alpha} // (111)_{\beta}$, é possível estabelecer uma correlação entre as orientações encontradas, mostrada na Figura 94. Com esta análise, a orientação da fase α respeita a de β e é uma forte evidencia de que a primeira é diretamente derivada da segunda.

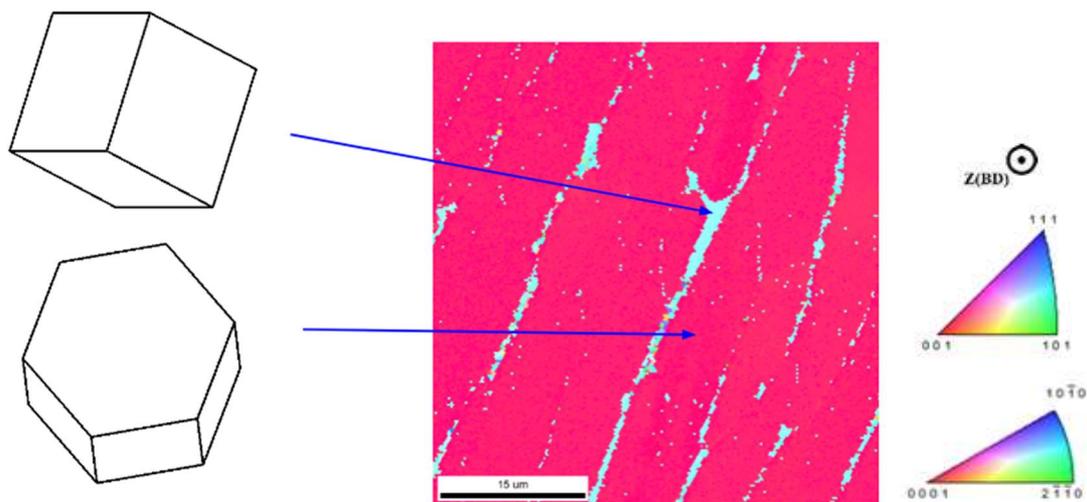


Figura 93 - EBSD da região 6 com orientações das fases α e β indicadas. Fonte: autoral.

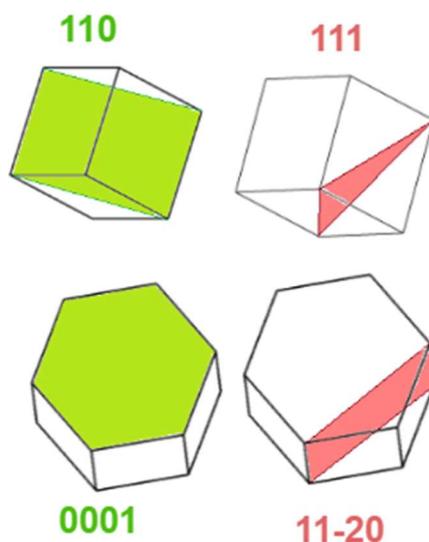


Figura 94 – Análise de relações $(0001)_{\alpha/\alpha} // (110)_{\beta}$ e $(11-20)_{\alpha/\alpha} // (111)_{\beta}$ das orientações obtidas na Figura 93. Fonte: autoral.

A varredura da região 5 detectou outras três colônias de α vizinhas à colônia analisada na região 6, sendo que as quatro são provindas do mesmo grão de β , logo devem obedecer a relação de orientações $(0001)_{\alpha/\alpha} // (110)_{\beta}$ e $(11-20)_{\alpha/\alpha} // (111)_{\beta}$ com o β interlamelar. As orientações das colônias e do β interlamelar são apresentadas na Figura 95 e as relações analisadas são mostradas na Figura 96. Esta análise comprova que todas as orientações de α são compatíveis com a orientação de β , indicando que todas as colônias mencionadas são originadas do mesmo grão parental.

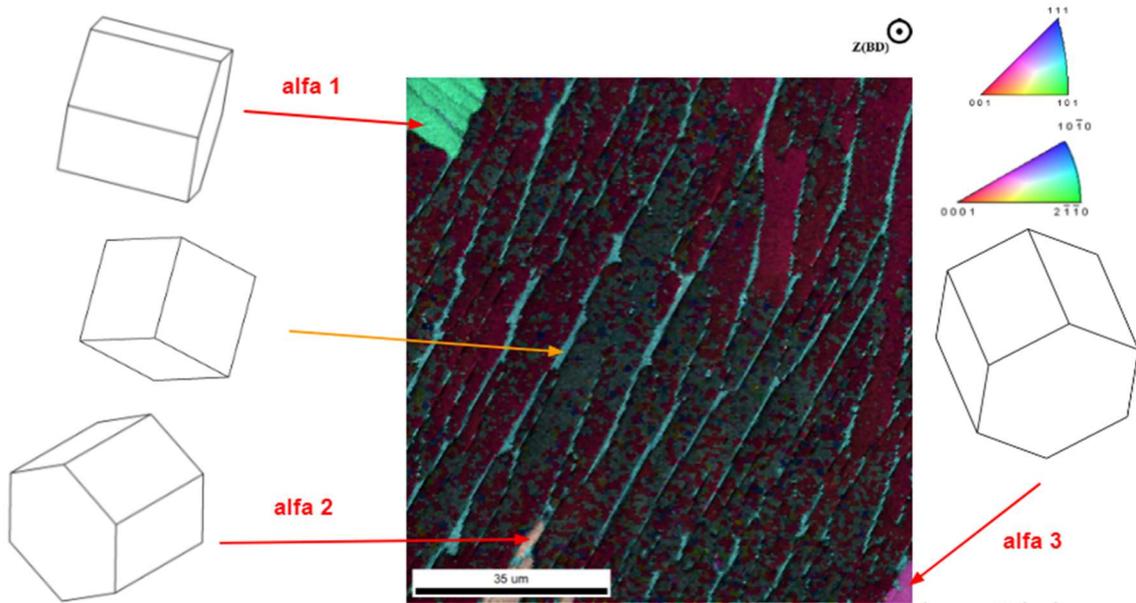


Figura 95 – Orientações de três colônias (alfa 1, 2 e 3) e do β interlamelar localizados no mesmo grão parental. Fonte: autoral.

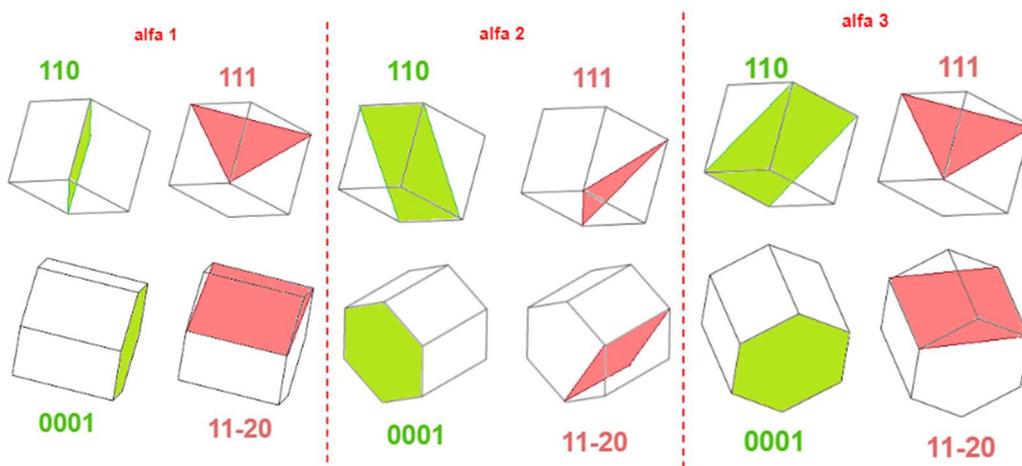


Figura 96 - Análise de relações $(0001)_{\alpha/\alpha} // (110)_{\beta}$ e $(11-20)_{\alpha/\alpha} // (111)_{\beta}$ das orientações obtidas na Figura 95. Fonte: autoral.

8. Conclusões

O tipo de varredura utilizado é um fator de grande peso para a formação da microestrutura, como pode ser observado pela visibilidade das trilhas traçadas pelo laser na amostra “as-built”, cuja microestrutura é formada por lamelas martensíticas, seguindo um padrão de cores que se alterna entre preto e cinza-claro.

Os tratamentos térmicos subsequentes são capazes de mudar radicalmente a microestrutura da amostra. Todas as microestruturas encontradas são compatíveis com o encontrado na literatura.

A amostra tratada a 650° possui ainda uma microestrutura majoritariamente martensítica, mas, com o alívio de tensões, foi possível detectar a presença de precipitados de β ao redor das agulhas martensíticas, indicando a ocorrência da decomposição parcial $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$. A trilha traçada pelo laser, assim como o padrão de cores, ainda é visível.

A amostra tratada a 950°C e resfriada lentamente possui uma microestrutura de Widmanstätten $\alpha + \beta$, na qual lamelas de α grossas ao longo dos contornos de grão de β parental e, dentro de cada um destes grãos, há colônias de α , as quais crescem a partir do contorno de grão. A trilha traçada pelo laser deixa de ser visível neste tipo de tratamento térmico.

A amostra tratada a 950°C e resfriada rapidamente possui uma microestrutura constituída pelas fases α' e α_m , porém as análises de DRX e EBSD indicam também a presença de β , o que estaria atrelado com a possível presença das fases α e α_{sat} . A trilha traçada pelo laser também deixa de ser visível neste tipo de tratamento térmico.

Os poros das amostras são majoritariamente pequenos e homogêneos ao longo de toda a estrutura, com exceção dos encontrados no centro, os quais possuem maior magnitude. As amostras como um todo, entretanto, possuem uma porcentagem pequena de poros, sendo responsáveis por menos de 0,1% da área total.

Os difratogramas de raio X se mostraram equivalentes à literatura para todas as amostras. A “as-built” e a tratada a 650°C, as quais possuem microestrutura martensítica, apresentam apenas picos da fase HCP enquanto as amostras tratadas a 950°C apresentam picos tanto da fase HCP quanto da

CCC. Isto corrobora com o observado via microscopia óptica e EBSD, em que é possível detectar a presença de fase β em ambas as amostras.

Foi possível diferenciar as fases α e α' pelos cálculos de parâmetros de rede, em que a fase martensítica possui parâmetros de rede maiores que os da fase α .

Os resultados de EBSD para as amostras “as-built” e tratada a 650°C, amostras as quais possuem um padrão de cores relacionado à varredura, mostraram que as regiões claras analisadas tendem a ter direções $\langle 110 \rangle$ paralelas à direção de construção, enquanto as regiões escuras tendem a ter direções ora $\langle 100 \rangle$, ora $\langle 111 \rangle$, paralelas à direção de construção. Isto apresenta um forte indício de que a coloração das regiões está diretamente ligada com a sua textura cristalográfica, corroborando com a hipótese I apresentada.

9. Sugestões para trabalhos futuros

- Utilização de métodos otimizados de preparação metalográfica para evitar a formação de deformação plástica abaixo da superfície das amostras, desde a etapa de lixamento até a finalização na MiniMet.
- Recomenda-se realizar ensaios mecânicos, como fadiga, assim como medidas de módulo de elasticidade, tanto por meio de ensaios de tração quanto por nanodureza.
- Reconstrução dos grãos parentais de β a partir dos dados crus obtidos na análise de EBSD, os quais contêm os três ângulos de Euler (φ_1 , φ e φ_2). Através de uma matriz de rotação que representa as relações de orientação entre as fases α' e β , é possível construir mapas de orientação dos grãos de β reconstruídos.
- Observar o comportamento da microestrutura quando submetida a outros tratamentos térmicos (temperaturas e taxas de resfriamento) ou quando utilizada outra técnica de varredura para a construção da amostra.

10. Referências Bibliográficas

- [1] KOBAYASHI, Letícia Mayumi. Caracterização do padrão microestrutural de implante dentário fabricado por manufatura aditiva de liga Ti-6%Al-4%V. Orientador: Prof. Dr. Fernando José Gomes Landgraf. 2019. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) - UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, [S. l.], 2019.
- [2] Programa Granta CES2018 EduPack. Acesso em 16/09/2020.
- [3] LANDGRAF, Fernando José Gomes. Metalografia das ligas de titânio. [S. l.], 22 jun. 2020. Disponível em: <http://pmt.usp.br/pmt3402/>. Acesso em: 14 out. 2020.
- [4] LIU, Shunyu; SHIN, Yung C. Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: A review. *Materials and Design*, School of Mechanical Engineering, Purdue University, v. 164, n. 107552, 2019.
- [5] Muhammad, M., Pegues, J.W., Shamsaei, N. *et al.* Effect of heat treatments on microstructure/small-scale properties of additive manufactured Ti-6Al-4V. *Int J Adv Manuf Technol* 103, 4161–4172 (2019).
- [6] TAN, Xipeng; KOK, Yihong; TAN, Yu Jun; DESCOINS, Marion; MANGELINCK, Dominique; TOR, Shu Beng; LEONG, Kah Fai; CHUA, Chee Kai. Graded microstructure and mechanical properties of additive manufactured Ti-6Al-4V via electron beam melting. *Acta Materialia*, School of Mechanical and Aerospace Engineering, Nanyang Technological University, v. 97, p. 1-16, 2015.
- [7] SHI, RONGPEI; KHAIRALLAH, SAAD; HEO, TAE WOOK; ROLCHIGO, MATTHEW; MCKEOWN, JOSEPH T.; MATTHEWS, MANYALIBO J. Integrated Simulation Framework for Additively Manufactured Ti-6Al-4V: Melt Pool Dynamics, Microstructure, Solid-State Phase Transformation, and Microelastic Response. *The Minerals, Metals & Materials Society*, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, v. 71, n. 10, 2019.
- [8] SIENIAWSKI, J.; ZIAJA, W.; KUBIAK, K.; MOTYKA, M. Microstructure and Mechanical Properties of High Strength Two-Phase Titanium Alloys. *In: TITANIUM*

Alloys - Advances in Properties Control. Rzeszów University of Technology, Dept. of Materials Science, Poland: InTechOpen, 2013. cap. 4.

[9] SALLICA-LEVA, E.; CARAM, R.; JARDINI, A.L.; FOGAGNOLO, J.B. 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*, a University of Campinas, v. 54, p. 149-158, 2016.

[10] TSAI, Min-Tsang; CHEN, Yi-Wen; CHAO, Chih-Yen; JANG, Jason S. C.; TSAI, Chih-Ching; SU, Yu-Lun; KUO, Che-Nan. Heat-treatment effects on mechanical properties and microstructure evolution of Ti-6Al-4V alloy fabricated by laser powder bed fusion. *Journal of Alloys and Compounds*, Asia University, Taichung, v. 816, n. 152615, 2020.

[11] CARREON, Hector; RUIZ, Alberto; SANTOVEÑA, Bayron. Study of aging effects in a Ti-6Al-4V alloy with Widmanstätten and equiaxed microstructures by non-destructive means. *AIP Conference Proceedings*, 1581:1, p. 739-745, 2014.

[12] XU, Pei-quan; LI, Leijun; ZHANG, Chunbo (Sam). Microstructure characterization of laser welded Ti-6Al-4V fusion zones. *Materials Characterization*, Department of Chemical & Materials Engineering, University of Alberta, v. 87, p. 179-185, 2014.

[13] THIJS, Lore; VERHAEGHE, Frederik; CRAEGHS, Tom; HUMBEECK, Jan Van; KRUTH, Jean-Pierre. A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti-6Al-4V. *Acta Materialia*, Katholieke Universiteit Leuven, v. 58, p. 3303-3312, 2010.

[14] YANG, Jingjing; YU, Hanchen; YIN, Jie; GAO, Ming; WANG, Zemin; ZENG, Xiaoyan. Formation and control of martensite in Ti-6Al-4V alloy produced by selective laser melting. *Materials and Design*, Huazhong University of Science and Technology, v. 108, p. 308-318, 2016.

[15] CEPEDA-JIMÉNEZ, C.M.; POTENZA, F.; MAGALINI, E.; LUCHIN, V.; MOLINARI, A.; PÉREZ-PRADO, M. T. Effect of energy density on the microstructure and texture evolution of Ti-6Al-4V manufactured by laser powder bed fusion. *Materials Characterization*, IMDEA Materials Institute, Madrid, v. 163, n. 110238, 2020.

[16] HAUBRICH, Jan; GUSSONE, Joachim; BARRIOBERO-VILA, Pere; KÜRNSTEINER, Philipp; JAGLE, Eric A.; RAABE, Dierk; SCHELL, Norbert; REQUENA, Guillermo. The role of lattice defects, element partitioning and intrinsic heat effects on the microstructure in selective laser melted Ti-6Al-4V. *Acta Materialia*, Institute of Materials Research, German Aerospace Center (DLR), v. 167, p. 136-148, 2019.

[17] ZHAO, Cang; FEZZA, Kamel; CUNNINGHAM, Ross W.; WEN, Haidan; CARLO, Francesco De; CHEN, Lianyi; ROLLETT, Anthony D.; SUN, Tao. Real-time monitoring of laser powder bed fusion process using high-speed X-ray imaging and diffraction. *Scientific Reports*, Argonne National Laboratory, n. 7: 3602, 2017.

[18] SUN, Shi-Hai; HAGIHARA, Koji; NAKANO, Takayoshi. Effect of scanning strategy on texture formation in Ni-25 at.%Mo alloys fabricated by selective laser melting. *Materials and Design*, Osaka University, v. 140, p. 307-316, 2018.

[19] LONGHITANO, Guilherme Arthur; LAROSA, Maria Aparecida; JARDINI, André Luiz; ZAVAGLIA, Cecília Amélia de Carvalho; IERARDI, Maria Clara Filippini. Correlation between microstructures and mechanical properties under tensile and compression tests of heat-treated Ti-6Al-4 V ELI alloy produced by additive manufacturing for biomedical applications. *Journal of Materials Processing Tech.*, Campinas, v. 252, p. 202-210, 2018.

[20] YANG, Y.; LIU, Y. J.; CHEN, J.; WANG, H. L.; ZHANG, Z. Q.; LU, Y. J.; WU, S. Q.; LIN, J. X. Crystallographic features of α variants and β phase for Ti-6Al-4V alloy fabricated by selective laser melting. *Materials Science & Engineering A*, [s. l.], v. 707, p. 548-558, 2017.

[21] Simonelli, M., Tse, Y.Y. & Tuck, C. On the Texture Formation of Selective Laser Melted Ti-6Al-4V. *Metall Mater Trans A* 45, p. 2863–2872, 2014.

[22] ISHIMOTO, Takuya; WU, Siqi; ITO, Yukinobu; SUN, Shi-Hai; AMANO, Hiroki; NAKANO, Takayoshi. Crystallographic Orientation Control of 316L Austenitic Stainless Steel via Selective Laser Melting. *ISIJ International*, v. 60, n. 8, p. 1758–1764, 2020.

[23] METALLOGRAPHIC preparation of titanium and titanium alloys. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://www.struers.com/en/Knowledge/Materials/Titanium#>. Acesso em: 20 mar. 2021.

[24] VANDER VOORT, George. Metallographic Preparation of Titanium and its Alloys. Tech Notes, [s. l.], v. 3, ed. 3, 2015.

[25] BELADI, Hossein, CHAO, Qi, ROHRER, Gregory S. Variant selection and intervariant crystallographic planes distribution in martensite in a Ti–6Al–4V alloy. Acta Materialia, v. 80, p. 478-489, 2014.

[26] GEY, N.; HUMBERT, M. Specific analysis of EBSD data to study the texture inheritance due to the $\beta \rightarrow \alpha$ phase transformation. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, Université de Metz, França, v. 38, p. 1289 – 1294, 2003.

[27] ISHIMOTO, Takuya; HAGIHARA, Koji; HISAMOTO, Kenta; NAKANO, Takayoshi. Stability of crystallographic texture in laser powder bed fusion: Understanding the competition of crystal growth using a single crystalline seed. Additive Manufacturing, Osaka University, v. 43, n. 102004, 2021.

[28] Nelson, J., Riley, D. An Experimental Investigation of Extrapolation Methods in the Derivation of Accurate Unit-Cell Dimensions of Crystals. Proceedings of the Physical Society, v.57, p. 160, 1945.

[29] HERNÁNDEZ, Jhoan Sebastian Guzmán. Análises microestruturais e mecânica da liga Ti-53%Nb produzida por fusão seletiva a laser usando pós esféricos e irregulares. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

[30] AHMED, T., RACK, H.J. Phase transformations during cooling in $\alpha+\beta$ titanium alloys. Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing, v. 243, p. 206-211, 1998.

[31] S.L. Lu, M. Qian, H.P. Tang, M. Yan, J. Wang, D.H. StJohn, Massive transformation in Ti–6Al–4V additively manufactured by selective electron beam melting. Acta Materialia, v. 104, p. 303-311, 2016.

[32] AARONSON, H.I., Mechanisms of the massive transformation. *Metall Mater Trans A* v. 33, p. 2285–2297, 2002.

[33] PILCHAK, A. L., BRODERICK, T. F., Evidence of a Massive Transformation in a Ti-6Al-4V Solid-State Weld. *Journal of the Minerals*, v. 65, n. 5, p. 636-642, 2013.

[34] FENG, Zhongxue et al. Effect of Martensitic Transformation on Elastic Modulus Anisotropy of Ti-6Al-4V Alloy. *Materials Research*, v. 21, n. 4, 2018, n.p.

[35] Hailiang Li, Dechang Jia, Zhihua Yang, Xingqi Liao, Haize Jin, Delong Cai, Yu Zhou, Effect of heat treatment on microstructure evolution and mechanical properties of selective laser melted Ti-6Al-4V and TiB/Ti-6Al-4V composite: A comparative study, *Materials Science and Engineering: A*, v. 801, n.140415, 2021, n.p.

[36] S.Q. Wu, Y.J. Lu, Y.L. Gan, T.T. Huang, C.Q. Zhao, J.J. Lin, S. Guo, J.X. Lin, Microstructural evolution and microhardness of a selective-laser-melted Ti-6Al-4V alloy after post heat treatments. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 672, p. 643-652, 2016.

[37] Majumdar T, Bazin T, Massahud Carvalho Ribeiro E, Frith JE, Birbilis N. Understanding the effects of PBF process parameter interplay on Ti-6Al-4V surface properties. *PLoS One*, v. 14, n. 8, p. 1-24, 2019.

[38] Programa OIM Analysis versão 7.3.0 (2015), package Advanced Demo Mode. Acesso em: 02/11/2021.

[39] Kuyucak, S., P. Newcombe, P. Bruno, R. Grozdanich and G. Looney, "Quench time measurement: as a process control tool, part II," *Heat Treating Process*, p. 42-44 2005.

[40] NOBRE, Rafael de Moura. Influência dos parâmetros do processo de manufatura aditiva de fusão em leito de pó na microestrutura e textura cristalográfica da liga Nb-47Ti. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021