

TI-6AL-4V PRODUZIDO POR MANUFATURA ADITIVA

EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO

Helder Joaquim Moreira Nunes DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

ORIENTADOR Professora Doutora Filomena Maria da Conceição Viana

COORIENTADOR Professor Doutor Manuel Fernando Gonçalves Vieira



Candidato	Helder Joaquim Moreira Nunes		Código 2	01603648
Τίτυιο	Ti-6Al-4V Produzido por Manufatura Aditiva - Efeito do Tratamento Térmico			nico
Júri	Presidente	Elsa Wellenkamp de Sequeiros		DEMM-FEUP
Arguente Ana Maria Pires Pinto			DEM - UMinho	
	Orientador	Filomena Maria da Conceição Viana		DEMM-FEUP

DATA	24 de setembro de 2021
HORA	10h00

Resumo

A presente dissertação incide sobre o estudo dos efeitos de diversos tratamentos térmicos na microestrutura e propriedades da liga de Ti-6Al-4V produzida por manufatura aditiva. O processo de *laser powder bed fusion* consiste na fusão seletiva de uma camada de pó fino por um feixe de laser de elevada energia. O processo é caracterizado por tempos curtos de interação do laser com o pó e elevada temperatura localizada, o que conduz a gradientes térmicos acentuados e elevada velocidade de solidificação e arrefecimento, resultando numa microestrutura essencialmente constituída por martensite, o que provoca uma ductilidade relativamente baixa.

Com o objetivo de otimizar as propriedades da liga Ti-6Al-4V fabricada por LPBF, foram testados vários tratamentos térmicos de recozimento e de envelhecimento. É feita uma comparação com o efeito desses tratamentos na mesma liga produzida por processos convencionais e com uma microestrutura de grãos equiaxiais.

A evolução da microestrutura da liga com os tratamentos térmicos foi estudada através de observações em microscopia ótica e de varrimento e, também, através de ensaios de calorimetria diferencial de varrimento e de difração de raios-X. Os ensaios mecânicos consistiram em ensaios de dureza e de tração. Foram ensaiados provetes com diferentes orientações de fabricação, vertical e horizontal, para avaliar o efeito dos tratamentos térmicos e da anisotropia nas propriedades da liga fabricada por LPBF.

O recozimento permitiu a decomposição da martensite, obtendo uma microestrutura lamelar das fases $\alpha \in \beta$. A solubilização com arrefecimento em água deu origem a uma microestrutura martensítica com alguma fase α primária. Durante o tratamento de envelhecimento formou-se uma estrutura semelhante à obtida por recozimento. As ligas de Ti-6Al-4V recozidas não apresentaram uma melhoria da ductilidade quando comparadas com as ligas nos estados de fornecimento. No caso das ligas solubilizadas e envelhecidas, os valores de extensão após rotura diminuíram significativamente, tanto na liga produzida por LPBF como na produzida por processos convencionais. Este resultado foi associado à presença de uma camada superficial frágil e dura formada durante os tratamentos térmicos, que levou à falha prematura quando aplicadas cargas de tração.

Palavras-chaves: Ligas de titânio, liga Ti-6Al-4V, manufatura aditiva, LPBF, tratamentos térmicos.

Abstract

This dissertation focuses on the study of the effects of various heat treatments on the microstructure and properties of Ti-6Al-4V alloy produced by additive manufacturing. The laser powder bed fusion process consists of the selective melting of a thin powder layer of a high energy laser beam. The process is characterized by short laser interaction times with the powder and high localized temperature, which leads to strong thermal gradients and high solidification and cooling rates, resulting in a microstructure consisting mainly of martensite, which causes relatively low ductility.

In order to optimize the properties of Ti-6Al-4V alloy fabricated with LPBF, various annealing and aging heat treatments were tested. A comparison is made with the effects of these treatments on the same alloy produced by conventional processes and with an equiaxial grain microstructure.

The evolution of the alloy microstructure with the heat treatments was studied by optical and scanning microscopy observations and by differential scanning calorimetry and X-ray diffraction tests. The mechanical tests consisted of hardness and tensile tests. Specimens with different fabrication orientations, vertical and horizontal, were tested to evaluate the effect of heat treatments and anisotropy on the properties of the LPBF fabricated alloy.

Annealing allowed the martensite to decompose, obtaining a lamellar microstructure of the α and β phases. Solution treatment with water quenching gave rise to a martensitic microstructure with some primary α phase. During aging a structure like that obtained by annealing was formed. The annealed Ti-6Al-4V alloys did not show an improvement in ductility when compared to the alloys in the as-fabricated states. For the solution treated and aged alloys, the values of the elongation decreased significantly in both the alloy produced by LPBF and the one produced by conventional processes. This result was associated with the presence of a hard and brittle surface layer formed during the heat treatments, which led to premature failure when tensile loads were applied.

Keywords: Titanium alloys, Ti-6Al-4V alloy, additive manufacturing, LPBF, heat treatments.

Agradecimentos

Começo por agradecer aos meus orientadores, Professora Doutora Filomena Viana e Professor Doutor Manuel Vieira, por toda a disponibilidade, orientação e incansável apoio no decorrer deste trabalho.

Agradeço à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e em especial ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais por permitirem e disponibilizarem todos os meios e equipamentos necessários ao desenvolvimento deste estudo. Também gostaria de agradecer ao Eng. José Costa por todas as sugestões e partilha de conhecimento, ao Sr. José Ramiro e à Eng. Íris Carneiro pela disponibilidade e apoio na utilização dos diversos equipamentos.

A todos os meus amigos mais próximos e colegas de curso pela amizade e companheirismo ao longo destes cinco anos, que sempre acreditaram em mim e me motivam, de uma forma ou de outra.

Por fim, agradeço à minha família que me apoiam em todos os momentos, à minha mãe pelo carinho e pelas palavras sábias nos momentos certos, ao meu pai por encorajar-me a empenhar em tudo o que faço, e ao meu irmão e irmã por estarem sempre ao meu lado.

O meu mais sincero obrigado, a todos!

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito das operações POCI-01-0247-FEDER-046100 (Projeto VIRIATO - Veículo Inovador Reutilizável para Investigação e Alavancagem de Tecnologia Orbital) e POCI-01-0247-FEDER-039796_LISBOA-01-0247-FEDER-039 (Projeto Caravela - Desenvolvimento e Demonstração de building blocks para microlançadores) financiados através do Portugal 2020 e do Fundo Social Europeu (FSE).

Cofinanciado por:



UNIÃO EUROPEIA Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional

Índice

	Resu	omu	i
	Abst	tract	ii
	Agra	adecimentos	iii
1	Intro	odução	1
2	Rev	isão da Literatura	4
	2.1	Pós de Ti-6Al-4V para LPBF	5
	2.2	Microestrutura da liga Ti-6Al-4V-LPBF	7
	2.3	Defeitos metalúrgicos	9
		2.3.1 Porosidade e rugosidade superficial	9
		2.3.2 Tensões residuais	11
	2.4	Tratamentos térmicos da liga Ti-6Al-4V	11
		2.4.1 Tratamento de recozimento	12
		2.4.2 Tratamento de solubilização	16
		2.4.3 Tratamento de solubilização e envelhecimento	20
	2.5	Propriedades mecânicas	24
3	Proc	cedimento Experimental	25
	3.1	Materiais	25
	3.2	Tratamentos térmicos	27
	3.3	Preparação metalográfica e análise microestrutural	28
	3.4	Ensaios de tração e de dureza	29
	3.5	Ensaios de calorimetria diferencial de varrimento	30
	3.6	Ensaios de difração de raios-X	30

4	Apresentação e Discussão dos Resultados 33			
	4.1 Caracterização dos materiais no estado inicial	32		
	4.2 Efeito do tratamento térmico	36		
	4.2.1 Tratamento de recozimento	36		
	4.2.2 Tratamento de solubilização	40		
	4.2.3 Tratamento de solubilização e envelhecimento	43		
	4.2.4 Ensaios de tração - resumo	46		
	4.2.5 Efeito do α -case	48		
	4.3 Calorimetria diferencial de varrimento	49		
	4.4 Difração de raios-X	52		
5	Conclusões	55		
6	Trabalhos Futuros	57		
	Bibliografia	58		
Α	Listagem de picos dos difratogramas 6			
В	Ficha padrão de XRD do composto Ti $_3$ Al 64			

Lista de Figuras

1	Exemplo de aplicações da liga Ti-6Al-4V de manufatura aditiva: a) conduta de ar produzida por LPBF; b) lâmina de turbina por DED e c) espumas com	
	estrutura de malhas	2
2	Esquema do equipamento de LPBF típico	4
3	Técnicas de produção de pós: a) atomização por água ou gás; b) processo de elétrodo rotativo	6
4	Morfologia dos pós produzidos por atomização a: a) água: b) gás.	6
5	a) Diagrama de fase da liga Ti-6Al-4V; b) Esquema de transformações de fases	-
1	em função das velocidades de arrefecimento.	/
0	cionais: grãos equiaxiais de α -primário e α + β lamelar.	8
7	Difratogramas da liga Ti-6Al-4V convencional e de LPBF.	9
8	Porosidade em peças de EPBF: a) poros de falta de fusão; b) poros de aprisi-	
	onamento de gás	10
9	Superfícies de fratura da liga Ti-6Al-4V de manufatura aditiva observados	
	por SEM. Setas a vermelho representam os locais de iniciação de fratura.	10
10	Esquemas dos gradientes térmicos observados no fabrico por LPBF	11
11	Microestrutura da liga Ti-6Al-4V: a) com recozimento no campo monofásico;	
	b e c) com recozimento no campo bifásico. Em b) observam-se os grãos de α	
	equiaxiais a branco e a estrutura de Widmanstätten. Em c) observa-se uma	
	microestrutura obtida por microscopia eletrónica de transmissão de b)	13
12	a) micrografia ótica da amostra como fabricada; b) micrografia ótica da	
	amostra recozida e c) micrografia obtida por TEM da amostra recozida	13
13	Difratogramas de XRD das amostras de LPBF e das recozidas	14
14	Microestruturas obtidas por TEM e padrões SAD das zonas selecionadas das	
	amostras de LPBF recozidas: a) 700 °C/2h; b) 800 °C/2h e c) 800 °C/6h	15

15	Propriedades mecânicas obtidas por ensaios de tração da liga Ti-6Al-4V por- duzidas por LPBF na horizontal e recozidas	16
16	Durezas Vickers em função da temperatura de estágio do tratamento térmico	
	seguido de arrefecimento em água	17
17	Micrografia de SEM com detetor de eletrões retrodifundidos: a) liga tal como	
	fabricada; b) liga tratada a 940 °C/1 h/Água; c) liga tratada a 1000 °C/40	
	min/Água	18
18	Imagens de microscopia ótica: a) liga tal qual fabricada; b) liga tratada a	
	1020 °C/40 min/Àgua; c) liga tratada a 940 °C/1 h/Àgua	19
19	Micrografias de TEM: a) liga como fabricada; b) liga tratada com 940 °C/1	
	h/Agua	19
20	Microestrutura da liga Ti-6Al-4V convencional solubilizada a 970 °C e arrefe-	
-	cida em: a) água; b) ar; c) forno	20
21	Curvas de DSC da liga Ti-6Al-4V convencional solubilizada a: a)970 °C; b)	~ ~
~~		20
22	Microestruturas oticas (a e b) e de SEM (c) da liga 11-6Al-4V no estado: a)	~~
22	como fabricado; b e c) 950 C/1 n/AC+540 C/4 n/FC. \dots	ZZ
23	Dureza vickers em função da temperatura de envelnecimento de uma liga	ว ว
24	produzida por LPBF.	23 24
Ζ4	Resumos das propriedades mecanicas obtidas pelos diferentes investigadores.	Ζ4
25	a) Especificações da geometria dos provetes de tração; b) definição da dis-	
	posição dos provetes na plataforma de construção no software QuantAM; c)	
	provetes no final do fabrico por LPBF	26
26	Esquema dos tratamentos térmicos realizados: a) solubilização; b) recozi-	
	mento; c) envelhecimento	27
27	Fornos tubulares utilizados para: a) solubilizações seguidas de arrefecimento	
	em água e ao ar; b) recozimentos e envelhecimentos	28
28	Picos padrão do titânio puro das fases: a) hexagonal compacta; b) cúbica de	
	corpo centrado	31
29	Microestruturas obtidas por SEM das amostra produzidas por LPBE: a)-c) pro-	
	vetes construídos na vertical: d)-f) provetes fabricados na horizontal.	33
30	Microestrutura da liga convencional no estado inicial na seccão: a e b) trans-	55
50	versal: c e d) longitudinal.	34
31	Espetros de EDS das zonas 1 e 2 representadas na figura 30-b.	35
32	Curvas de tração das ligas de LPBF e convencional no estado inicial	35
33	Microestruturas da liga de Ti-6Al-4V-LPBF depositada na vertical recozidas a	
	540 °C por: a 2 horas; b) 4 horas.	37
34	Microestruturas da liga de Ti-6Al-4V-LPBF depositada na vertical recozidas a	
	740 °C por 2 horas: a-b) secção transversal; c-d) secção longitudinal	37
35	Microestruturas de SEM da liga de Ti-6Al-4V-LPBF recozidas a 740°C por 2	
	horas: a) zona interior, b) na zona mais próxima da superfície	38

36	a) Micrografia de SEM da secção longitudinal do provete produzido vertical- mente por LPBF e recozido a 740°C por 2 horas; b) espetros de EDS das zonas	
	1 e 2 representadas na figura	38
37	Valores médios da dureza Vickers para as ligas Ti-6Al-4V de LPBF recozidas a 540 e 740 °C por 2 e 4 horas.	39
38	Curvas de tração das ligas de LPBF e convencional recozidas a 540 °C/4 h/FC.	40
39	Microestruturas das ligas Ti-6Al-4V fabricadas por LPBF e solubilizadas a 950 °C/WQ. Tipo da construção das ligas foi: a e b)na vertical; c) na ho-	
	rizontal	41
40	Microestruturas das ligas Ti-6Al-4V convencional solubilizadas a 950 °C/WQ.	41
41	Microestruturas das ligas Ti-6Al-4V solubilizadas a 950 °C/AC: a) LPBF - Ver- tical; b) LPBF - Horizontal; c) convencional	42
42	Valores médios de dureza Vickers das ligas Ti-6Al-4V solubilizadas a 950 °C	
	com arrefecimentos em água e ao ar	42
43	Microestrutura da liga de LPBF produzida na vertical e tratada a 950 °C/1 h/WQ+740 °C/2 h/FC	43
44	a) Imagem de SEM da secção longitudinal do provete produzido verticalmente por LPBF e tratada 950 °C/1 h/WQ+740 °C/2 h/FC; b) espetros de EDS das	
	zonas 1 e 2 representadas na figura	44
45	Valores de dureza Vickers das ligas Ti-6Al-4V tratadas a 950 $^{\circ}$ C/1 h/WQ+540 $^{\circ}$ C/4	ł
	h/FC	45
46	Curvas de tração das ligas de LPBF e convencional tratadas termicamente a 950 °C/1 h/WQ+540 °C/4 h/FC	46
47	Comparação da tensão de rotura, tensão de rotura (R_m) e tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2% $(R_{p0,2})$ e da extensão após rotura após os tratamentos térmicos de recozimento e envelhecimento.	47
48	Comparação da tensão de rotura e extensão após rotura dos valores determi- nados neste trabalho, para as ligas TI-6Al-4V de LPBF produzidas na vertical	
	e na horizontal, com os valores reportados na bibliografia	48
49	a) Microestrutura da liga Ti-6Al-4V de LPBF - Vertical tratada a 950 $^{\circ}$ C/1	
	h/WQ junto à superfície; b) exemplo de mediações realizadas	49
50	Curvas de DSC das ligas convencional e de manufatura aditiva no estado inicial.	50
51	Curvas de DSC da liga de manufatura aditiva na vertical no estado inicial e solubilizado	50
52	Curvas de DSC da liga de manufatura aditiva no estado solubilizado e solubi- lizado e envelhecido	51
53	Difratogramas da liga Ti-6Al-4V convencional no estado inicial e tratada a 950 °C/1 h/WQ	52
54	Difratogramas da liga Ti-6Al-4V de LPBF depositada na vertical no estado	
	inicial e tratada a 950 °C/1 h/WQ.	53

55	Difratogramas da liga Ti-6Al-4V de manufatura aditiva produzida na vertical	
	no estado solubilizado e envelhecido a 950 °C/1 h/WQ + 540 °C/4 h/FC e a	
	950 °C/1 h/WQ + 740 °C/4 h/FC	54

Lista de Tabelas

1	Propriedades mecânicas da liga Ti-6Al-4V produzida convencionalmente e por manufatura aditiva segundo as normas ASTM F2924 e ASM4999	3
2	Propriedades mecânicas da liga Ti-6Al-4V produzida por LPBF e recozida (730 °C/2 h/AC)	14
3	Propriedades mecânicas da liga Ti-6Al-4V produzida por LPBF e tratada ter- micamente com solubilização e envelhecimento	21
4	Composição química dos pós utilizados na manufatura aditiva da liga Ti-6Al-4V	26
5	Composição química da liga Ti-6Al-4V segundo a norma ASTM B348	27
6	Parâmetros e variáveis dos ciclos térmicos das solubilizações	27
7	Parâmetros e variáveis dos ciclos térmicos de recozimento e envelhecimento	28
8	Amostras ensaiadas por DSC	30
9	Amostras ensaiadas por XRD	31
10 11	Composição química das zonas representadas na figura 30 Propriedades mecânicas (média de 2 ensaios) determinadas nos ensaios de tração da liga Ti-6Al-4V produzida convencionalmente e por LPBF no estado	35
	inicial	36
12	Dureza Vickers das ligas de Ti-6Al-4V produzidas por processos convencionais	
	e por LPBF no estado tal qual fornecido	36
13	Composição química das zonas representadas na figura 36	39
14	Propriedades mecânicas determinadas nos ensaios de tração da liga Ti-6Al-4V,	
	produzida convencionalmente e por LPBF recozidas a 540 °C/4 h/FC	40
15	Composição química das zonas representadas na figura 44	44
16	Propriedades mecânicas determinadas nos ensaios de tração da liga Ti-6Al-4V produzida convencionalmente e por LPBF tratadas termicamente a 950 °C/1	
	h/WQ+540 °C/4 h/FC	45
17	Espessura média do $\alpha\text{-}case$ para os diferentes tratamentos térmicos realizados.	49

Abreviaturas e Símbolos

MA	Manufatura Aditiva
CAD	Computer Aided Design / Desenho assistido por computador
EPBF	Electron Beam Powder Bed Fusion
DED	Directed Energy Deposition
LPBF	Laser Powder Bed Fusion
STL	Standard Triangle Language
Ms	Temperatura de início da transformação martensítica
Mf	Temperatura de fim da transformação martensítica
HIP	Hot Isostatic Pressing / Prensagem isostática a quente
ELI	Extra Low Interstitials
WQ	Water Quenching / Arrefecimento em água
FC	Furnace Cooling / Arrefecimento no forno
AC	Air Cooling / Arrefecimento ao ar
DIC	Differential interference contrast / Contraste de interferência diferencial
SEM	Scanning Electron Microscopy / Microscopia eletrónica de varrimento
TEM	Transmission Electron Microscopy / Microscopia eletrónica de transmissão
EDS	Energy Dispersive X-ray Spetroscopy / Microanálise por dispersão de energia de raios-X
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
XRD	Difração de raios-X
R_m	Tensão de rotura à tração
$R_{p0,2}$	Tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2%
A%	Extensão após rotura

capítulo 1

Introdução

Os processos de manufatura aditiva (MA) foram desenvolvidos há mais de vinte anos e têm vindo a ser utilizados ao longo dos anos. Inicialmente estes eram limitados à produção de protótipos e à produção de estruturas porosas. Com o avanço tecnológico, os produtos metálicos de manufatura aditiva têm aumentado de qualidade e apresentado propriedades mecânicas promissoras [1]. A manufatura aditiva difere dos processos convencionais pois, de uma forma geral, a produção dos componentes ocorre através da adição sucessiva de camadas de material a partir de um modelo tridimensional da peça. Esta tecnologia permite a redução de custos e tempo de desenvolvimento, a construção de protótipos representativos com materiais/características mecânicas equivalentes e produtos finais customizados, como próteses e pás para turbinas a gás, para as quais a liga Ti-6Al-4V tem ampla aplicação devido à biocompatibilidade, resistência mecânica e baixa densidade [2].

A liga Ti-6Al-4V é a liga de titânio mais utilizada e é considerada do tipo $\alpha + \beta$ pois a sua microestrutura é constituída por estas duas fases à temperatura ambiente. A fase alfa (com estrutura hexagonal compacta) é estabilizada pela adição de alumínio que neste caso é de 6%, enquanto que a fase beta (com estrutura cúbica de corpo centrado) é estabilizada pela adição de 4% de vanádio. Uma das principais aplicações desta liga é na indústria aeroespacial, que utiliza mais de 80% da liga produzida mundialmente, devido à sua boa resistência mecânica específica [3]. Os componentes produzidos em Ti-6Al-4V para, por exemplo, motores e turbinas a gás, são consideravelmente mais leves do que os mesmos componentes produzidos noutro material para o mesmo nível de resistência mecânica. Devido às suas propriedades, as ligas de titânio seriam o material ideal para substituir o aço nos automóveis, não fosse o seu preço elevado. Esta liga apresenta ainda outras propriedades excelentes, tais como, a resistência à corrosão que a torna a escolha ideal para as indústrias química e naval, e a biocompatibilidade que faz com que seja a escolha de eleição para implantes biomédicos [4].

A produção de componentes na liga Ti-6Al-4V apresenta diversos desafios, nomeada-

mente, os associados à elevada reatividade química do titânio com o oxigénio, à baixa condutividade térmica e à elevada propensão para o encruamento. Os processos convencionais utilizados são normalmente a fundição, o forjamento e a laminagem que, na maioria dos casos, necessitam de onerosas operações de acabamento, como a maquinagem. Estes processos provocam grandes desperdícios de material e elevados custos de fabrico, devido às diversas etapas que são necessárias para obter o produto final [4].

A manufatura aditiva pode vir a resolver estas limitações, pois grande parte destas técnicas permitem obter os produtos com uma forma muito próxima da forma final numa só etapa, como os representados na figura 1. De forma geral, a taxa de utilização da matéria-prima de uma técnica de MA é muito superior à de um processo convencional. Existem diversos tipos de manufatura aditiva que permitem a produção de componentes em Ti-6Al-4V, sendo que as técnicas que utilizam a matéria-prima em forma de pó, ou seja, técnicas *powder bed fusion*, tais como, *Electron Beam Powder Bed Fusion* (EPBF), *Directed Energy Deposition* (DED) e *Laser Powder Bed Fusion* (LPBF), são as mais indicadas para o fabrico de peças estruturais densas [4].



Figura 1: Exemplo de aplicações da liga Ti-6Al-4V de manufatura aditiva: a) conduta de ar produzida por LPBF; b) lâmina de turbina por DED e c) espumas com estrutura de malhas [4].

A técnica *laser powder bed fusion* utiliza um laser para fundir seletivamente os pós. Esta técnica na liga Ti-6Al-4V tende a formar estruturas completamente martensíticas devido à elevada taxa de arrefecimento. Este tipo de estrutura é muito frágil e limita a utilização da técnica LPBF para aplicações estruturais [4]. Com o avanço tecnológico e com o aumento da utilização de técnicas de MA para a produção de componentes em Ti-6Al-4V têm surgido diversas normas que regulam a matéria-prima, a microestrutura, as propriedades mecânicas e a composição química dos componentes. Um exemplo é a norma F2924 da ASTM - "Specification for AM Titanium-6 Aluminum-4 Vanadium with Powder Bed Fusion", que é específica para a produção de Ti-6Al-4V por técnicas de powder bed fusion, as propriedades mecânicas referenciadas para os componentes de LPBF encontram-se na tabela 1. Por vezes, estas normas regulam os processos de manufatura aditiva destas ligas numa indústria específica. A SAE (Society of Automotive Engineers) publicou em 2016 a norma AMS 4999A - "Specification, Titanium Alloy Direct Deposited Products 6Al-4V Annealed" para indústria aeroespacial. Esta norma é aplicada a produtos Ti-6Al-4V de MA e recozidos posteriormente. Esta admite que as propriedades mecânicas das ligas de manu-

fatura aditiva apresentem anisotropia e define valores mínimos, dependentes da direção de ensaio, como se pode verificar na tabela 1 [5].

Tipo de fabrico /	R_m (MPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	A (%)
Norma			
Convencional [6]	≥ 895	≥ 825	≥10
LPBF - ASTM F2924 [6]	≥ 895	≥ 825	6 - 10
	≥889 (X,Y)	≥779 (X,Y)	≥6 (X,Y)
LFDI - A3M4999[7]	>885 (Z)	>765 (Z)	>5 (Z)

Tabela 1: Propriedades mecânicas da liga Ti-6Al-4V produzida convencionalmente e por manufatura aditiva segundo as normas ASTM F2924 e ASM4999 [6, 7]

Os valores presentes na tabela 1 permitem comparar as propriedades mecânicas da liga produzida por LPBF e por um processo convencional. As ligas produzidas por LPBF têm de cumprir os mesmos requisitos, tanto para a tensão de rotura (R_m) como para a tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2% ($R_{p0,2}$), que as ligas convencionais, no entanto, a extensão após rotura (A%) é significativamente inferior. Uma das formas de contornar estes problemas é a aplicação de pós-processamento, tais como, tratamentos térmicos de recozimento ou prensagem isostática a quente (HIP). A baixa ductilidade das ligas é normalmente associada às elevadas velocidades de solidificação e de arrefecimento típicas dos processos de manufatura aditiva, que originam a formação de estruturas martensíticas mas também à formação de porosidades. Os tratamentos térmicos, ao modificarem a microestrutura do material permitem ajustar as propriedades a cada aplicação em concreto, podendo melhorar a ductilidade e a tenacidade das peças [8]. Com o tratamento de HIP é possível obter valores de extensão após rotura superiores a 10%, devido ao aumento da densificação das peças por eliminação da porosidade [5].

Atualmente, devido ao reduzido número de estudos realizados, ainda há pouco conhecimento sobre a resposta mecânica e a microestrutura da liga de titânio Ti-6Al-4V produzida por manufatura aditiva em comparação com os processos convencionais. Devido à necessidade de materiais cada vez mais resilientes para aplicações estruturais, esta falha de conhecimento limita a aplicabilidade de produtos de manufatura aditiva. Assim, é necessário não só caracterizar a microestrutura e as propriedades mecânicas dos componentes produzidos por MA, como também estabelecer correlações entre as propriedades e os parâmetros do processo produtivo e do pós-processamento [9].

Esta dissertação está focada no estudo da manufatura aditiva, através do processo *laser powder bed fusion*, de uma liga Ti-6Al-4V. Foram caracterizadas ligas produzidas por processos convencionais e por LPBF, com o objetivo de:

- Conhecer o processo de fabricação aditiva LPBF, e a influência dos parâmetros do processo na microestrutura e propriedades da liga Ti-6Al-4V.
- Avaliar o impacto de tratamentos de pós-processamento, tratamentos térmicos de recozimento e de solubilização e envelhecimento, e da anisotropia na microestrutura e propriedades mecânicas.

CAPÍTULO 2

Revisão da Literatura

O processo de *laser powder bed fusion* é considerado um processo de *powder bed fusion* e consiste na fusão seletiva de uma camada de pó fino quando este interage com um feixe de laser. Na figura 2, encontra-se um esquema do equipamento utilizado em LPBF. Uma máquina de LPBF é constituída essencialmente por uma plataforma de construção, um recipiente de alimentação dos pós, uma fonte de laser e um conjunto de lentes que focam e orientam o laser [10]. Como o titânio é muito sensível à contaminação por gases como o hidrogénio, azoto e oxigénio, o processo tem de ser realizado numa atmosfera inerte, normalmente utiliza-se o árgon como gás de proteção durante o processo de fabrico. Ainda antes de se iniciar o processo deve-se realizar vácuo dentro da câmara de processamento para remover principalmente o oxigénio. Devido à elevada reatividade do titânio com o oxigénio, a concentração de oxigénio na câmara não deverá ultrapassar os 0,1% durante o fabrico das peças [11].



Figura 2: Esquema do equipamento de LPBF típico. Modificado de [10].

O processo de manufatura aditiva inicia-se pela modelação assistida por computador das peças, obtendo um modelo CAD, e do pós-processamento deste modelo, que consiste na conversão para um ficheiro no formato STL (standard triangle language), ou seja, o modelo é convertido numa malha triangular e dividido em camadas. Depois de definir todos os parâmetros de fabrico e escolher a disposição das peças pela plataforma, num software de preparação de construção adeguado, transfere-se este ficheiro para o software do equipamento de manufatura aditiva e dá-se início à produção dos componentes. O equipamento de LPBF começa com a distribuição dos pós sobre a plataforma de construção através de um rolo. De seguida, o laser altamente concentrado percorre um caminho predefinido, fundido os pós e formando a primeira secção 2D consoante o modelo CAD, ou seja, a primeira camada da peça. Depois de uma camada estar produzida, a plataforma de construção desce em Z uma distância equivalente à altura predefinida para cada camada do pó, que neste tipo de processo varia entre 20 a 100 µm, e é novamente espalhada uma nova camada de pós e inicia-se a fusão seletiva deste material e a ligação às camadas subjacentes. Este processo é repetido até se obter a peça final. Os pós não fundidos em cada camada são utilizados como suportes para as outras camadas a produzir. A maioria dos pós não fundidos podem ser reutilizados na produção de outras peças, mas os pós que envolvem as partes fabricadas foram termicamente afetados e não podem ser reutilizados devido à incerteza das suas características [4].

2.1 Pós de Ti-6Al-4V para LPBF

Os pós de Ti-6Al-4V utilizados na manufatura aditiva por LPBF devem apresentar uma distribuição de tamanho entre 20 a 50 µm. Algumas das técnicas de produção de pós mais adequadas para LPBF são as técnicas de atomização, a gás ou água, e o processo de elétrodo rotativo [11]. A atomização (representada no esquema da figura 3-a) consiste na produção de gotículas finas de metal fundido que ao solidificar formam pós, isto ocorre devido à interação do metal líquido com um jato de alta pressão de água ou gás. O processo do elétrodo rotativo (representada no esquema da figura 3-b) é um processo de atomização por centrifugação que consiste na formação de um arco elétrico entre um elétrodo de tungsténio e um elétrodo consumível do material que se pretende atomizar e que roda a cerca de 15000 rpm em torno do seu eixo longitudinal. O arco elétrico provoca a fusão do material que, devido às forças centrífugas criadas pela rotação, é projetado sobre a forma de gotículas, que solidificam antes de atingirem as paredes da câmara. A atmosfera dentro da câmara deve ser inerte devido à elevada reatividade do titânio [12]. Normalmente é aconselhável que os pós utilizados em LPBF sejam uma mistura de pós obtidos por dois métodos diferentes, pois cada processo produz pós com granulometria e formas diferentes. Por exemplo, a utilização de uma mistura de pós oriundos da atomização por gás e do processo do elétrodo rotativo provoca um aumento da densidade dos pós após a passagem do rolo na máquina de LPBF, de cerca de 62% para valores superiores a 65%. Este valor é importante pois iniciando o processo com pós mais compactados ajudará a obter peças finais mais densas [11].



Figura 3: Técnicas de produção de pós: a) atomização por água ou gás; b) processo de elétrodo rotativo [12].

Para a seleção dos pós a utilizar na manufatura aditiva por LPBF é necessário ter em atenção diversos fatores, incluindo o teor de oxigénio, a fluidez e a taxa de absorção do laser pelo pó. A presença de filmes de óxido na superfícies dos pós diminui a molhabilidade do material líquido sobre o substrato e a ligação ao material já depositado. Esta perda de molhabilidade é responsável pela formação de porosidade e diminuição da densidade final das peças, portanto, o teor de oxigénio dos pós deverá ser o menor possível. Garantir que o pó utilizado possui uma boa fluidez é muito importante pois facilita não só a distribuição uniforme do pó pela plataforma como também contribui para uma maior densificação das peças. A fluidez é afetada pelo atrito entre as partículas em movimento. Este atrito é uma função do tipo de pó, do tamanho das partículas, da forma das partículas, entre outros. Torna-se preferível a utilização de pós esféricos, obtidos pela atomização a gás (figura 4-a), ao invés dos pós mais irregulares da atomização a água (figura 4-b) de forma a reduzir o atrito e melhorar a fluidez [11].



Figura 4: Morfologia dos pós produzidos por atomização a: a) água; b) gás [11].

Quando o laser interage com o pó, este não é completamente absorvido. O laser também pode sofrer reflexão ou transmissão, mas como a liga Ti-6Al-4V não é transparente a transmissão é reduzida. Sendo a taxa de absorção do laser pelo pó relativamente baixa, maior parte do laser é refletido e o pó não absorve energia suficiente para ocorrer a fusão. No caso contrário, quando a taxa de absorção é elevada os pós absorvem maior parte da energia e ocorre a fusão do material facilmente. Assim, a taxa de absorção dita a taxa de utilização do laser para um determinado pó [11].

2.2 Microestrutura da liga Ti-6Al-4V-LPBF

No processo de LPBF, durante a fusão e subsequente solidificação e arrefecimento, a liga Ti-6Al-4V sofre várias de transformações: $\alpha + \beta \Rightarrow \beta \Rightarrow líquido \Rightarrow \beta \Rightarrow \alpha + \beta$ ou α' . Durante a solidificação e arrefecimento, representado pela linha vertical na figura 5-a quando a temperatura se aproxima da linha de *solidus* inicia-se a transformação do líquido na fase beta [4]. No processo de LPBF verifica-se que os grãos de β apresentam uma forma colunar pois tendem a alongar segundo a direção de construção e crescem ao longo diversas camadas [13]. Isto ocorre, pois, na primeira camada depositada a dissipação do calor ocorre pelo substrato e os grãos tendem a crescer na direção contrária à de dissipação do calor, formando grãos colunares largos. Quando o feixe funde os pós da camada superior também funde a parte superior dos grãos de β [14]. Estes grãos colunares podem chegar a medir cerca de 3 mm de comprimento e 0,2 a 0,3 mm de largura, apresentando assim uma razão de altura/largura entre 10 a 15 [15].

Depois de ultrapassar a temperatura de β -transus dependendo da velocidade de arrefecimento verifica-se a formação das fases α ou α' no interior dos grãos de β . Na figura 5-b, encontram-se representadas as transformações de β consoante a velocidade de arrefecimento. De forma a obter martensite é necessário garantir uma velocidade de arrefecimento mínima de 410 °C s⁻¹ e ultrapassar a temperatura de início da transformação martensítica (Ms). Se a velocidade de arrefecimento mínima não for atingida a transformação martensítica não é completa, apresentam uma microestrutura constituída por martensite e $\alpha + \beta$, representada na figura por α_m . Como se pode ver na figura 5-a, o Ms varia muito, entre 575 e 800 °C, pois depende não só da composição química como também da microestrutura inicial do material e do teor de impurezas [4].



Figura 5: a) Diagrama de fase da liga Ti-6Al-4V; b) Esquema de transformações de fases em função das velocidades de arrefecimento [4].

Como o feixe de laser é altamente concentrado provoca uma fusão completa localizada e o arrefecimento é muito rápido pois o restante material está frio. Assim, a microestrutura da liga Ti-6Al-4V tende a ser constituída por martensite α' cuja formação é promovida por velocidades de arrefecimento muito elevadas. Ao contrário das microestruturas típicas $\alpha + \beta$ dos processos convencionais que são obtidas quando os arrefecimentos são mais lentos (inferiores a 20 °C s⁻¹), na figura 6 verifica-se exemplos destes dois tipos de microestruturas [4].

De facto, a microestrutura da liga Ti-6Al-4V de LPBF pode apresentar três tipos diferentes de martensite dependendo da velocidade de arrefecimento: primária, secundária e terciária. Estas diferem por vezes na estrutura cristalográfica, por exemplo a martensite primária (α') pode ser hexagonal compacta, a secundária (α'') e a terciária (α''') é do tipo ortorrômbica, e mas todas contêm uma grande quantidade de deslocações e maclas [3].



Figura 6: Microestruturas de Ti-6Al-4V: a) de LPBF: martensite α' b) processos convencionais: grãos equiaxiais de α -primário e $\alpha+\beta$ lamelar [4].

A análise de difração de raios-X (XRD) das ligas convencionais e de LPBF (figura 7), permite identificar as diferenças das fases presentes. Nos difratogramas devido à semelhança entre a estrutura cristalina das fases $\alpha \in \alpha'$ (hexagonal compacta) não é possível distinguir os picos de cada fase, pelo que são normalmente apresentados com α/α' . Nestes difratogramas, além se observar os picos de α/α' com diferentes intensidades paras as duas ligas, a principal diferença é o aparecimento de um pico correspondente à fase β aos $2\theta = 57, 5^{\circ}$. Isto ocorre, pois, devido à elevada velocidade de arrefecimento do processo de LPBF, há um aumento da fração de β retido, ou seja, β que não sofreu transformações [16].



Figura 7: Difratogramas da liga Ti-6Al-4V convencional e de LPBF [16].

2.3 Defeitos metalúrgicos

Todos os processos de manufatura aditiva têm limitações e, desafios a ultrapassar e se não forem utilizadas as condições adequadas de fabrico, surgem defeitos nas peças. Os principais defeitos na produção de Ti-6Al-4V, através da técnica de manufatura aditiva, são a porosidade, a rugosidade superficial e as tensões residuais [4].

2.3.1 Porosidade e rugosidade superficial

A presença de porosidades nas peças deteriora as propriedades mecânicas do material principalmente a ductilidade. Mesmo com o processo de LPBF otimizado ainda é possível verificar 0,08% de porosidade total. As principais causas da formação de poros é a falta de fusão de partículas de pó e o aprisionamento de gases aquando da fusão. Os poros que surgem pela falta de fusão apresentam uma forma irregular (figura 8-a), enquanto os poros devidos ao aprisionamento de gases são esféricos (figura 8-b). É possível reduzir a quantidade de poros esféricos com a redução da velocidade de varrimento do laser, com o aumento da potência do laser, de modo a diminuir a velocidade de solidificação e permitir a libertação do gás, ou realizando um pós-processamento com aplicação de uma pressão isostática a quente (HIP). Este processo permite reduzir a porosidade total para 0,01%. Nos outros tipos de poros, a forma irregular pode provocar concentrações de tensões que levam a falhas prematuras do material quando este é sujeito a cargas mecânicas. Neste caso, o aumento da densidade da entrega energética pode evitar a formação destes tipos de poros, garantido a fusão completa dos pós [4].



Figura 8: Porosidade em peças de EPBF: a) poros de falta de fusão; b) poros de aprisionamento de gás [4].

O outro defeito típico das peças de Ti-6Al-4V produzidas por manufatura aditiva é a elevada rugosidade superficial. Existem diversos fatores que promovem este defeito, tais como, a oxidação, as partículas parcialmente fundidas na superfície e a porosidade aberta. Os diversos parâmetros de fabrico, como a altura das camadas e a velocidade de varrimento, devem ser definidos com cuidado de forma a atenuar a rugosidade. Mas o método mais eficaz de eliminar este defeito é por métodos de maquinagem, que, ao remover os defeitos, também reduz a probabilidade de concentrações de tensões ou a formação de fissuras [4].

Com a análise das superfícies de fratura de provetes de fadiga, como as representadas na figura 9, verifica-se que os locais de iniciação da fissura podem localizar-se tanto no interior do material, onde ocorrem defeitos por falta de fusão, como na superfície, devido à rugosidade inerente ao processo de manufatura aditiva. Nestes ensaios de resistência à fadiga, as ligas de Ti-6Al-4V produzidas por uma técnica de manufatura aditiva a laser tendem a falhar pela propagação de fissuras iniciadas em defeitos subsuperficiais para ciclos acima dos 10⁶ ciclos. Falhas mais precoces ocorrem devido a fissuras iniciadas na superfícies. Assim, é fundamental garantir que o processo de fabrico está otimizado de forma a reduzir a presença de porosidades e rugosidade superfícial excessiva [17].



Figura 9: Superfícies de fratura da liga Ti-6Al-4V de manufatura aditiva observados por SEM. Setas a vermelho apontam para os locais de iniciação de fissuras [17].

2.3.2 Tensões residuais

Os elevados gradientes térmicos (figura 10) e elevadas taxas de arrefecimento do processo de LPBF provocam o aparecimento de tensões residuais. Estas promovem a formação de fissuras e causam deformações geométricas nas peças [4]. As tensões térmicas surgem devido à expansão e contração do material ao longo da peça quando o laser interage com o material. Durante a fusão, como o material sólido em volta do líquido aquece e expande provoca tensões de compressão na poça fundida, enquanto que o restante material mais afastado da poça não expande. Durante o arrefecimento, depois da poça solidificar e à medida que o material recentemente depositado vai arrefecendo, contrair gradualmente, originando tensões de tração ao material mais frio que o rodeia. Esta acumulação de tensões é a causa mais comum da fissuração nas peças produzidas por LPBF. Pois, quando as tensões acumuladas no material ultrapassam a tensão de rotura forma-se uma fissura para eliminar as tensões térmicas. O aparecimento de microfissuras nas peças provoca perdas significativas das propriedades mecânicas e da qualidade geral das peças [11]. O método mais eficaz de eliminar as tensões térmicas é através dos tratamentos térmicos de alívio de tensões [14].



Figura 10: Esquemas dos gradientes térmicos observados no fabrico por LPBF [10].

2.4 Tratamentos térmicos da liga Ti-6Al-4V

Um conjunto de diferentes tipos de tratamentos térmicos podem ser aplicados às ligas de titânio com objetivos diferentes, tais como, recozimento para o alívio de tensões, solubilização seguida de envelhecimentos com intuito de melhorar a tensão de rotura da liga [18].

2.4.1 Tratamento de recozimento

A liga de Ti-6Al-4V normalmente é fornecida no estado recozido e a microestrutura depois do recozimento, e algumas propriedades mecânicas, variam consoante o historial de processos de conformação plástica realizados anteriormente. Os recozimentos consistem num estágio a temperatura elevada, tanto no campo monofásico (β) como no campo bifásico ($\alpha + \beta$), seguido de um arrefecimento lento, de forma a obter estrutura perto do estado de equilíbrio [19].

Recozimentos no campo de β permitem obter uma microestrutura (figura 11-a) com a fase α em forma de lamelas de Widmanstätten com β interlamelar. A espessura lamelar depende da velocidade de arrefecimento, sendo que guanto maior for a velocidade de arrefecimento mais finas são as lamelas. Os recozimentos no campo bifásico são realizados por volta dos 700 °C e permitem não só o alívio de tensões residuais como também obter uma microestrutura composta por grãos equiaxiais de α e de β . Os grãos de β durante o arrefecimento transformam-se na estrutura de Widmanstätten de α , como se pode verificar na figura 11-b e c. Os recozimentos no campo monofásico permitem aumentar a ductilidade da liga, enquanto os recozimentos no campo bifásico melhoram a tenacidade à fratura e a resistência à fadiga. Esta melhoria de propriedades com recozimentos no campo de β ocorre porque a microestrutura constituída completamente por α -Widmanstätten retarda o avanço das fissuras, que se propagam pelas lamelas e não pelas fronteiras de grão, mas tendem a apresentar uma menor resistência à formação de fissura por fadiga do que as estruturas com grãos equiaxiais de α . Assim, a combinação ótima das microestruturas para aplicações onde a resistência à fadiga é fundamental é cerca de 30% de α equiaxial e a restante estrutura de Widmanstätten. Por vezes são realizados dois recozimentos seguidos, de forma a promover a partição de soluto entre as duas fases, enriquecendo a fase β nos elementos que a estabilizam, como o vanádio. O enriquecimento em soluto da fase β provoca um aumento da estabilidade da liga principalmente a temperaturas elevadas [19].

Frequentemente, os recozimentos no campo bifásico são referidos com recozimentos de alívio de tensões. Como o nome indica o principal objetivo destes tratamentos é o alívio de tensões residuais, e consequentemente, melhorar a estabilidade estrutural e dimensional do material. Estes recozimentos são realizados normalmente entre os 480 e os 650 °C por cerca de 1 a 4 horas. A velocidade de arrefecimento nestes tratamentos térmicos não são um fator crítico, mas deve-se garantir um arrefecimento uniforme da peça de forma a não impor novas tensões residuais. As microestruturas obtidas por estes tratamentos não apresentam diferenças significativas quando comparadas com a microestrutura inicial e a avaliação do efeito destes tratamentos térmicos só é possível com a medição das tensões residuais [18].



Figura 11: Microestrutura da liga Ti-6Al-4V: a) com recozimento no campo monofásico; b e c) com recozimento no campo bifásico. Em b) observam-se os grãos de α equiaxiais a branco e a estrutura de Widmanstätten. Em c) observa-se uma microestrutura obtida por microscopia eletrónica de transmissão de b) [19].

Diversos estudos têm vindo a ser realizados sobre os efeitos dos tratamentos de recozimento da liga Ti-6Al-4V produzida por LPBF. Nestes casos, como a microestrutura da liga antes do tratamento térmico é maioritariamente martensítica, os recozimentos podem atuar como tratamentos de envelhecimento ou revenidos. He et al. [20] estudaram o efeito do recozimento a 730 °C por duas horas com arrefecimento dentro do forno em provetes de LPBF. Analisando as microestruturas (figura 12) do material tal qual fabricado e depois do tratamento, estes autores verificaram que não ocorreu a decomposição completa da martensite ($\alpha' \Rightarrow \alpha + \beta$). Tal como se pode ver na figura 12-b, a microestrutura apresenta tanto agulhas de martensite como a fase α muito fina. Inicialmente a martensite apresentava uma estrutura acicular com agulhas com uma espessura média de cerca $2, 0 \pm 0, 5 \mu m$ que, com o tratamento térmico, reduziu para cerca de $0, 4 \pm 0, 1 \mu m$.



Figura 12: a) micrografia ótica da amostra como fabricada; b) micrografia ótica da amostra recozida e c) micrografia obtida por TEM da amostra recozida [20].

Os difratogramas obtidos por difração de raios-X (figura 13) comprovam o mesmo efeito. Comparando os dois, pode ver-se que para as amostras recozidas surge um pico correspondente à fase β , que pode ter origem na decomposição de α' . Os picos de α/α' para a amostra de LPBF são mais altos do que para as amostras termicamente tratadas, indicando que a martensite é mais grosseira na amostra sem tratamento. Por fim, foi observado um pequeno desvio dos picos de α/α' com os pico padrão de $\alpha - Ti$. Isto é devido a distorção da estrutura cristalina pelos átomos dos elementos de liga, neste caso de alumínio e de vanádio [20].



Figura 13: Difratogramas de XRD das amostras de LPBF e das recozidas [20].

Relativamente às propriedades mecânicas, He et al. concluíram que para as amostras recozidas apresentam uma diminuição ligeira da tensão de rotura e da dureza, e um aumento da ductilidade, como se pode observar na tabela 2. A tensão de rotura e a tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2% diminuíram cerca de 9% e 2%, respetivamente. Enquanto que a extensão após rotura aumentou de 1,3% para 2,8%. Como a martensite obtida durante o processo de LPBF é uma solução sólida sobressaturada verifica-se um endurecimento por solução sólida. Mas, como é muito instável, decompõe-se facilmente e perde esse endurecimento. Mesmo com a redução da espessura das agulhas de martensite, os autores não observaram endurecimento por tamanho de grão. Como o recozimento provoca uma diminuição das tensões residuais e a formação das fases $\alpha \in \beta$, a tensão de rotura tende a diminuir e a ductilidade a aumentar. Comparando estes resultados com as propriedades típicas da liga Ti-6Al-4V, pode-se constatar que a extensão após rotura é muito inferior ao das ligas convencionais [20].

Tabela 2: Propriedades mecânicas da liga Ti-6Al-4V produzida por LPBF e recozida (730 °C/2 h/AC) [20]

Amostra	R_m (MPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	A (%)	Dureza (HV)
LPBF	1235 ± 37	1142 ± 17	$\textbf{1,3} \pm \textbf{0,5}$	395 ± 21
Recozida	1130 ± 30	1057 ± 25	$\textbf{2,8} \pm \textbf{0,4}$	390 ± 18

Noutro estudo, Cao et al [21] estudaram o efeito dos recozimentos a 700 °C por 2 horas e a 800 °C por 2, 6 e 12 horas com arrefecimento dentro do forno (velocidades de arrefecimento entre os 2 a 3 °C min⁻¹). Neste caso as amostras foram produzidas por LPBF com

uma forma cúbica e só depois do tratamento térmico é que foram maquinados os provetes de tração segundo a norma ASTM E8/E8M. Os investigadores observaram os mesmo fenómenos que os anteriores, em que os recozimentos promovem a decomposição da martensite nas fases $\alpha + \beta$ lamelares. Constataram que o tratamento a 800 °C por duas horas não é suficiente para ocorrer a decomposição completa da martensite. Observaram também um aumento da espessura das lamelas (de 0,68 para 1,11 µm) e da fração volúmica de β (desde 1,50 % para o tratamento a 700 °C) com o aumento da temperatura e do tempo de estágio até as 6 horas. A partir deste valor, a fração da fase β permanece constante a 6,15%. Na figura 14, encontram-se as microestruturas obtidas por TEM e os padrões SAD (*selected area diffraction*) obtidos nas áreas selecionadas. Nestas é possível observar uma elevada densidade de deslocações e maclas para os tratamentos mais curtos (2 horas), figuras 14-a e b. Mas para o tratamento de 6 horas a 800 °C (representado na figura 14-c) observa-se uma microestrutura recozida e sem a presença de maclas.



Figura 14: Microestruturas obtidas por TEM e padrões SAD das zonas selecionadas das amostras de LPBF recozidas: a) 700 °C/2h; b) 800 °C/2h e c) 800 °C/6h [21].

Com os resultados dos ensaios de tração (representados na figura 15), Cao et al. observaram um aumento significativo da ductilidade e uma diminuição da tensão de rotura com o aumento do tempo e da temperatura de recozimento. O valor máximo da ductilidade de 18,9 % foi obtido com o tratamento de 800 °C por 6 horas que provocou também uma redução de cerca de 2% de $R_{p0,2}$. Assim, os investigadores concluíram que a tensão de rotura apresenta uma relação do tipo Hall-Petch com a espessura das lamelas. Comparando os resultados do recozimento a 700 °C por 2 horas com os resultados de He et al., verifica-se que mesmo para tratamentos semelhantes as propriedades mecânicas são significativamente distintas. Enquanto que Cao et al. apresenta um R_m 1110 MPa e uma extensão após rotura de 13,5%, He et al. apresenta uma extensão após rotura de apenas 2,8 % para valores de tensão de rotura semelhantes. Isto pode ser devido a dois fatores, o efeito do meio de arrefecimento (forno ou ar) ou devido ao facto de no estudo de Cao et al. os provetes terem sido maquinados após os tratamento [21]. Esta etapa de maquinagem elimina qualquer defeito superficial inerente do processo LPBF, como a rugosidade, ou proveniente do tratamento térmico, como por exemplo, o α -case. A altas temperaturas, principalmente acima dos 500 °C, a difusão do azoto e do oxigénio para o interior do material é facilitada. Estes elementos estabilizam a fase α e inibem a formação da fase β , formando assim uma camada superficial com uma fração volúmica da fase α relativamente superior quando comparada com o restante material. Esta camada designada como α -case provoca um aumento da tensão de rotura e uma perda significativa da ductilidade. A presença destes tipos de defeitos como referido anteriormente degradam significativamente a ductilidade da liga [22].



Figura 15: Propriedades mecânicas obtidas por ensaios de tração da liga Ti-6Al-4V porduzidas por LPBF na horizontal e recozidas [21].

2.4.2 Tratamento de solubilização

A gama de propriedades mecânicas da liga pode ser alargada com a realização de tratamentos de solubilização com arrefecimento rápido, por vezes referidos por têmperas, seguidos de outros tratamentos térmicos, tais como, revenido ou envelhecimento. Os tratamentos de solubilização são tanto realizados acima de temperatura de β – transus como a temperaturas inferiores, mas muito próximas β – transus e com o arrefecimento rápido promove-se a transformação martensítica ($\beta \Rightarrow \alpha'$). O tipo mais comum de martensite é a primária (α') que se forma em colónias de agulhas finas e paralelas, as fronteiras destas colónias são compostas por deslocações. As diversas agulhas são separadas por camadas muito finas de β retido. Em ligas com o Ms mais baixo as colónias diminuem de tamanho e degeneram. Assim, a microestrutura apresenta agulhas com forma acicular orientadas aleatoriamente e com maclas [19].

Outro tipo de martensite é a secundária (α'') que possui uma estrutura cristalina ortorrômbica e uma correspondência de malha similar à da fase β . A formação deste tipo de martensite é fortemente dependente da composição química e a sua presença na estrutura da liga provoca um deterioramento da ductilidade. Mas, com tratamentos térmicos posteriores transforma-se facilmente na fase α . A martensite secundária pode ser formada de três formas distintas: decomposição do β metaestável durante a têmpera, decomposição do β retido durante um envelhecimento ou por transformações induzidas por tensões do β retido. Por fim, surge um terceiro tipo de martensite (α''') em pequena quantidade que apresenta uma estrutura também ortorrômbica [19].

Wu et al. [23] realizaram um estudo sobre o efeito da temperatura de tratamento térmico (entre os 300 e os 1020 °C) seguido de um arrefecimento em água na estrutura de uma liga Ti-6Al-4V produzida por LPBF. Esta liga apresenta uma temperatura de β -transus de 955 \pm 5 °C e um Ms de cerca de 900 °C. Na figura 16, pode observar-se a variação da dureza em função da temperatura de estágio. Estes autores detetaram dois picos de dureza, um por volta dos 500 °C e outro aos 1000 °C. A temperaturas mais baixas ocorre a decomposição de uma pequena quantidade de martensite α' e a microestrutura não era muito distinta da obtida diretamente de LPBF, neste caso a dureza tendeu a aumentar até aos 500 °C. Este aumento de dureza foi provocado pelo afinamento das agulhas de martensite devido à sua decomposição em conjunto com a estrutura transformada ($\alpha + \beta$) ainda relativamente fina. Para temperaturas acima dos 500 °C, como se promove uma maior decomposição da martensite, o teor da fase β aumenta e a fase α tende a formarse em placas mais grosseiras do que anteriormente. Estes dois fatores provocam uma diminuição da dureza com o aumento da temperatura até valores perto do Ms da liga .



Figura 16: Dureza Vickers em função da temperatura de estágio do tratamento térmico seguido de arrefecimento em água [23].

A temperaturas mais elevadas surgem dois tipos de tratamentos: subtransus e sobretransus. Os tratamentos de subtransus são realizados numa gama de temperaturas ligeiramente abaixo da temperatura de β -transus, ou seja, entre os 900 e os 955 °C. Por outro lado, os tratamentos de sobretransus são realizados acima da temperatura de β -transus, ou seja, no campo monofásico. Nos tratamentos subtransus, como são realizados no campo

bifásico, a estrutura martensítica decompõem-se nas fases α e β . Depois, com as taxas de arrefecimento elevadas impostas pelo arrefecimento em água, a fase β tende a transformar-se em martensite novamente. Assim, no final do tratamento observaram uma microestrutura constituída por martensite com a fase α com a forma de lamelas junto às agulhas de α' , como se pode verificar na figura 17-b. Por outro lado, com os tratamento sobretransus a martensite solubiliza-se completamente na fase β , que com o arrefecimento em água, se transforma novamente em martensite. Wu et al. constataram que as martensites obtidas por LPBF e por tratamento térmico apresentavam morfologia distintas. Enquanto a fase α' obtida por LPBF (figura 17-a) tem a forma de agulhas paralelas entre si na mesma colónia, a martensite que resulta dos tratamentos térmicos apresenta uma forma acicular com orientações aleatórias (figura 17-c). A dureza nos tratamentos subtransus tende a aumentar significativamente, cerca de 60 HV/100 °C. Uma vez que a fração volúmica da fase α diminui com o aumento da temperatura, e portanto, a fração da α' aumenta e a liga endurece. Para os tratamentos de sobretransus a dureza tende a diminuir com o aumento da temperatura, devido ao crescimento excessivo do grão de β [23].



Figura 17: Micrografia de SEM com detetor de eletrões retrodifundidos: a) liga tal como fabricada; b) liga tratada a 940 °C/1 h/Água; c) liga tratada a 1000 °C/40 min/Água [23].

Os tratamentos sobretransus não só permitem o crescimento do grão de β mas também a alteração da forma alongada do grãos de β , formada no processo de LPBF (figura 18-a), para grãos equiaxiais (figura 18-b). Por outro lado, como nos tratamentos de subtransus, só ocorre decomposição parcial da martensite, a forma colunar dos grãos de β não é alterada, como se pode verificar na figura 18-c [23].



Figura 18: Imagens de microscopia ótica: a) liga tal qual fabricada; b) liga tratada a 1020 °C/40 min/Água; c) liga tratada a 940 °C/1 h/Água [23].

Com observações em microscopia de transmissão (figura 19), os autores observaram lamelas finas de β transformado que surgem entre as agulhas de martensite. Netas lamelas de β observaram a presença de agulhas muito finas da fase α'' , com cerca de dezenas de nanómetros de largura e comprimentos na ordem dos micrómetros. Com o aumento da temperatura não só aumenta a fração desta fase β transformado como também facilita a transformação martensítica ($\beta \Rightarrow \alpha''$) durante o arrefecimento, provocando um aumento da dureza com o aumento da temperatura. Por fim, verificaram que, para temperaturas superiores, a densidade de deslocações tende a diminuir o que promove o alívio de tensões [23].



Figura 19: Micrografia de TEM: a) liga como fabricada; b) liga tratada com 940 °C/1 h/Água [23].

Com o objetivo de estudar a evolução das transformações das fases de uma liga Ti-6Al-4V convencional, Homporová et al. [24] realizaram estudos de calorimetria de varrimento diferencial (DSC) em amostras solubilizadas a diferentes temperaturas e com meios de arrefecimentos distintos (em água - WQ; ao ar - A; no forno - F). Na figura 20, é possível observar as microestruturas obtidas pelos investigadores para os diferentes tipos de arrefecimento a partir de uma solubilização a 970 °C. Todas as ligas apresentam grãos equiaxiais de α -primário, representados por $\alpha - p$, entre estes a liga que sofreu arrefecimento em água apresenta agulhas de martensite enquanto que as outras ligas apresentam $\alpha + \beta$ lamelar.



Figura 20: Microestrutura da liga Ti-6Al-4V convencional solubilizada a 970 °C e arrefecida em: a) água; b) ar; c) forno [24].

Na figura 21, encontram-se as curvas de DSC para as amostras solubilizadas a 970 e 1030 °C. Através da observação das microestruturas, os investigadores neste estudo concluíram que os picos endotérmicos correspondem à transformação de α em β enquanto que a decomposição da martensite é uma transformação exotérmica. Para as duas temperaturas de solubilização e para os diferentes meios de arrefecimento observa-se dois picos endotérmicos, o primeiro por volta dos 700 °C (indicado na figura com a) e o segundo nos 1000 °C (indicado com b). A dissolução das lamelas de α ocorre a temperaturas inferiores e a transformação de α é concluída ao atingir o β -transus, neste caso correspondente ao segundo pico. As amostras arrefecidas em água apresentam um pico exotérmico adicional perto dos 500 °C (indicado com c), originado devido à decomposição da martensite. Nestas curvas ainda é possível observar um desvio das temperaturas de transformações entre as diferentes amostras. Velocidades de arrefecimento maiores provocam uma diminuição no tamanho das fases e na fração de α -primário, que é cerca de 27% para o arrefecimento ao ar e 46% no arrefecimento no forno, afetando as temperaturas de transformação.



Figura 21: Curvas de DSC da liga Ti-6Al-4V convencional solubilizada a: a)970 °C; b) 1030 °C [24].

2.4.3 Tratamento de solubilização e envelhecimento

Os tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento para a liga de Ti-6Al-4V são muito semelhantes e muitas vezes são utilizadas as duas designações para descrever o mesmo tratamento. De uma forma geral, os envelhecimentos e os revenidos têm como objetivo decompor a fase β retida na microestrutura depois da solubilização ou a decomposição da martensite formada na têmpera [19].

Durante o envelhecimento, a martensite α' decompõem-se diretamente em α e a fase β nucleiam heterogeneamente nas fronteiras de grão de α' ou nas maclas. A decomposição da martensite α'' pode ocorrer por dois mecanismos distintos que dependem da temperatura de início da transformação de α'' . Quando Ms(α'') é relativamente elevada α'' transforma-se em partículas de α finas e uniformemente dispersas na matriz de α'' . Com o aumento dos tempos de envelhecimento as partículas tendem a crescer e surgem as fases $\alpha + \beta$ com forma lamelar. Para ligas com o Ms(α'') mais próximo da temperatura ambiente, a α'' transforma-se novamente na fase β que depois se decompõe noutras fases consoante os parâmetros de envelhecimento. Existe muito pouca informação sobre os mecanismos de decomposição da martensite terciária mas como apresenta uma estrutura cristalina semelhante à de α'' a decomposição deve ser semelhante à descrita anteriormente [19].

A decomposição da fase β retida na têmpera é realizada a temperaturas elevadas num tratamento de envelhecimento. A transformação direta de β em α ocorre somente a temperaturas elevadas, neste caso superiores a 500 °C, devido à dificuldade de nuclear a fase α com estrutura cristalina hexagonal compacta a partir da estrutura cúbica de corpo centrado da fase β . Com a transformação direta podem surgir dois tipos de morfologia: placas de Widmanstätten ou partículas de α finas numa matriz de β . Para temperaturas entre os 200 e os 500 °C verifica-se a separação da fase β em duas fases cúbicas de corpo centrado com composições químicas distintas ($\beta e \beta 1$). O $\beta 1$ forma-se como precipitado coerente numa matriz de β e há distribuição do soluto pelas fases ficando a matriz mais enriquecida. Eventualmente o $\beta 1$ transformar-se-á na fase α , apresentando uma microestruturas constituída de partículas estreitamente espaçadas de α numa matriz de β . Assim, o mecanismo de transformação, direta ou indiretamente, dita a morfologia e distribuição da fase α [19].

Diversos estudos tem vindo a ser realizados sobre os tratamentos de solubilização e envelhecimento em ligas Ti-6Al-4V produzidas por manufatura aditiva. Zhechao et al. [25] estudaram o efeito da temperatura da solubilização nas propriedades mecânicas da liga. Variam a temperatura entre os 910 e os 950 °C em tratamentos com uma hora de tempo de estágio e arrefecimentos ao ar (AC). Os tratamentos de envelhecimento foram realizados a 540 °C por quatro horas e com arrefecimento dentro do forno (FC). As propriedades obtidas pelos investigadores encontram-se resumidas na tabela 3.

Estado	R_m (MPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	A (%)
Como fabricado	1286	1234	5,2
910 °C/1 h/AC + 540 °C/4 h/FC	1265	1195	9,7
950 °C/1 h/AC + 540 °C/4 h/FC	1206	1122	13,4
990 °C/1 h/AC + 540 °C/4 h/FC	1145	1056	9,3

Tabela 3: Propriedades mecânicas da liga Ti-6Al-4V produzida por LPBF e tratada termicamente com solubilização e envelhecimento [25]

Analisando as propriedades mecânicas puderam observar que com o aumento da temperatura de solubilização os valores de R_m e $R_{p0,2}$ tende a diminuir. Mas a extensão após rotura apresenta um valor máximo de 13,4% para a solubilização a 950 °C, o que, quando comparado com o material tal como fabricado, representa um aumento significativo da ductilidade. Com a observação das microestruturas (figura 22), Zhechao et al. concluíram que no final dos tratamentos de solubilização e envelhecimento a microestrutura da liga apresenta a fase α -primário, formada na solubilização, com uma morfologia lamelar grosseira e entre as lamelas desta surgem outras duas, a fase α -secundária e a fase β , também com forma lamelar. Assim, durante o estágio ou arrefecimento do tratamento de envelhecimento ocorre a transformação do β retido entre as lamelas de α -primário em $\alpha + \beta$ [25].



Figura 22: Microestruturas óticas (a e b) e de SEM (c) da liga Ti-6Al-4V no estado: a) como fabricado; b e c) 950 °C/1 h/AC + 540 °C/4 h/FC [25].

Vilaro et al. [14] estudaram o efeito da temperatura de envelhecimento e o meio de arrefecimento, ao ar (AC) e no forno (FC), numa liga de LPBF com uma temperatura de β -transus de 990 °C. Neste estudo a solubilização foi realizada a 1050 °C e o arrefecimento em água. A temperatura de envelhecimento variou entre os 700 e os 950 °C e o tempo de estágio foi fixado em 2 horas. Para os envelhecimentos com arrefecimento dentro no forno, os autores observaram uma maior fração volúmica de fase β e uma decomposição de α' mais extensa, sendo completa a partir dos 780 °C. Através da análise da variação da dureza Vickers em função da temperatura de envelhecimento (figura 23), os autores deste estudo verificaram que até aos 780 °C a dureza tende a aumentar com a temperatura, enquanto para temperaturas mais baixas, a dureza tende a aumentar pois a fase α' tende a ficar cada vez mais fina devido à sua decomposição em $\alpha + \beta$. Como a estas temperaturas a decomposição de α' é pouco extensa e a fase α ainda é relativamente fina. A combinação

destes dois fatores provoca o aumento da dureza com a temperatura até aos 780 °C. Com o aumento da temperatura a estrutura lamelar de $\alpha + \beta$ tende a ficar mais grosseira com a temperatura, o que provoca a diminuição da dureza. No gráfico de dureza Vickers em função da temperatura de envelhecimento para os tratamentos de envelhecimento com arrefecimento ao ar, Vilaro et al. observaram três zonas distintas. A primeira entre os 700 e os 780 °C, no qual se verifica um aumento da dureza similar ao dos tratamentos com arrefecimento mais lentos. Comparando com os resultados destes tratamentos com arrefecimento mais lentos, os valores de dureza são relativamente inferiores devido à presença de uma maior fração volúmica de β . O arrefecimento dentro do forno permite a transformação de β na fase α , enquanto que arrefecimento ao ar parte do β fica retido na microestrutura. Na gama dos 800 e os 850 °C a precipitação da fase mais macia α'' a partir do β retido aumenta e a dureza da liga diminuí. Para esta gama de temperaturas, os autores constataram que a microestrutura é constituída pela fase α , $\alpha'' \in \beta r$ (β retido no arrefecimento). Com a redução da velocidade de arrefecimento a fase α'' não precipita. Acima dos 850 °C voltaram a verificar a formação da fase α' . Esta surge sob a forma de agulhas finas e provocam o endurecimento da liga. A transformação martensítica ocorre a partir da fase β pobre em vanádio.



Figura 23: Dureza Vickers em função da temperatura de envelhecimento de uma liga produzida por LPBF [14].
2.5 Propriedades mecânicas

Na figura 24, encontra-se um pequeno resumo das propriedades mecânicas observadas pelos investigadores referidos anteriormente. É de notar que a aplicação dos tratamentos térmicos permitem obter uma ampla gama de propriedades mecânicas. Também se verifica que as propriedades das ligas Ti-6Al-4V produzidas por LPBF no estado inicial variam consideravelmente, podendo depender do equipamento e parâmetros de processo utilizados. Nestes estudos, os tratamentos de recozimentos foram o tipo de tratamento que permitiram aumentar significativamente a ductilidade, mas como já referido anteriormente os provetes que apresentaram maior extensão após rotura foram maquinados posteriormente ao tratamento térmico e é necessário avaliar o efeito desta etapa de maquinagem nas propriedades mecânica. Os maiores valores de tensão de rotura à tração foram observados para as ligas solubilizadas e envelhecidas por Zhechao et al. [25], então é pertinente estudar os efeitos dos tratamentos de envelhecimento e recozimento nas mesmas condições de forma a determinar que tipo de tratamento permite obter ligas com as melhores combinações de propriedades.



Figura 24: Resumos das propriedades mecânicas obtidas pelos diferentes investigadores.

capítulo 3

Procedimento Experimental

Com o objetivo de estudar os efeitos de tratamentos térmicos na microestrutura e nas propriedades mecânicas das ligas Ti-6Al-4V produzidas por LPBF, o procedimento experimental consistiu na caracterização microestrutural e mecânica da liga tal como fornecida e tratada termicamente. De forma a investigar as diferenças na resposta aos tratamentos térmicos das peças produzidas por LPBF, realizou-se também o mesmo procedimento para a liga Ti-6Al-4V produzido por um método convencional.

3.1 Materiais

O material estudado neste trabalho foram ligas Ti-6Al-4V produzidas por manufatura aditiva e por processos convencionais. A liga de manufatura aditiva foi fornecida pela empresa Hypermetal - Metal Additive Manufacturing sob a forma de provetes de tração, como se pode ver na figura 25. Foram produzidos doze provetes, sendo seis provetes fabricados na vertical (com um ângulo de 90° entre a direção longitudinal dos provetes e a plataforma de construção) e os outros seis na horizontal (ângulo de 0° com a plataforma de construção), de forma a estudar o efeito da direção de fabrico na microestrutura e nas propriedades mecânicas. Nesta produção a empresa Hypermetal, tal como se pode ver na figura 25-b e c, incluiu também duas chapas que não foram alvo de estudo. O software de preparação da construção QuantAM da Renishaw foi utilizado para preparar o modelo dos provetes para a impressão. A preparação consiste na predefinição da disposição dos provetes na plataforma de construção como mostra a figura 25-b, na qual também se indica a direção de construção representada pela seta a branco. Nesta etapa são também definidas as estratégias de apoio e a divisão do modelo nas diversas camadas de construção, que neste caso foi de cerca de 30 µm de espessura. A composição química dos pós utilizados no fabrico dos provetes encontra-se na tabela 4, permitindo o fabrico da liga Ti-6Al-4V do tipo ELI-0406. Este tipo de liga apresenta valores extremamente baixos de impurezas intersticiais (ELI - *Extra Low Interstitial*) de oxigénio, carbono e azoto, o que promove um aumento da ductilidade e da tenacidade à fratura. O fabrico foi realizado numa máquina RenAM 500Q, que utiliza quatro lasers de itérbio com 500 W de potência. Na figura 25-c, podem ver-se as peças produzidas por LPBF, incluído os suportes utilizados para o fabrico dos provetes na horizontal. O teor médio de oxigénio na câmara do equipamento de LPBF durante o fabrico foi de 62 ppm e não ultrapassou os 125 ppm. Os outros parâmetros de fabrico, tais como, granulometria e tipo dos pós utilizados e a estratégia de deposição, não foram fornecidos pela empresa. A única etapa de pós-processamento realizado foi um pequeno polimento com uma lixa de 120 mesh com o objetivo de remover excessos de material provenientes dos suportes nos provetes fabricados na horizontal.



Figura 25: a) Especificações da geometria dos provetes de tração; b) definição da disposição dos provetes na plataforma de construção no software QuantAM; c) provetes no final do fabrico por LPBF.

Tabela 4:	Composição	química c	dos pós	utilizados n	a manufatura	aditiva da	a liga	Ti-6Al-4V
-----------	------------	-----------	---------	--------------	--------------	------------	--------	-----------

Al (%)	V (%)	Fe (%)	0 (%)	C (%)	N (%)	H (%)	Ti (%)
5,50-6,50	3,50-4,50	\leq 0,25	≤0,13	\leq 0,08	\leq 0,05	\leq 0,012	Balanço

A liga convencional foi produzida por laminagem e fornecida pela Goodfellow Cambridge Ltd. na forma de um varão com 10 mm de diâmetro e de grau 5 - ASTM B348. A composição química desta liga encontra-se na tabela 5. A partir deste varão foram maquinados provetes de tração com a mesma forma e dimensão dos provetes produzidos por manufatura aditiva.

Tabela 5: (Composição	química da	liga Ti-6Al-4V	′ segundo a norma ASTM B348
-------------	------------	------------	----------------	-----------------------------

Al (%)	V (%)	Fe (%)	0 (%)	C (%)	N (%)	H (%)	Ti (%)
5,50-6,75	3,50-4,50	\leq 0,40	≤0,20	\leq 0,08	\leq 0,05	≤ 0,0125	Balanço

3.2 Tratamentos térmicos

Neste estudo foram realizados três tipos de tratamentos térmicos: solubilização, solubilização seguida de envelhecimento e recozimento. Na figura 26 estão representados esquemas dos ciclos térmicos utilizados. Os tratamentos de solubilizações e os envelhecimentos foram realizados em amostras dos três tipos de fabrico, manufatura aditiva na vertical e na horizontal e fabrico convencional. Por outro lado, os recozimentos só foram realizados em amostras produzidas por manufatura aditiva.



Figura 26: Esquema dos tratamentos térmicos realizados: a) solubilização; b) recozimento; c) envelhecimento.

Os tratamentos de solubilização foram realizados num forno tubular vertical (figura 27a) com um fluxo de árgon de forma a evitar a oxidação das amostras. Devido ao tamanho reduzido das amostras, cerca 10 mm de diâmetro, foi possível colocar as amostras no forno à temperatura de 950 °C. O tempo de estágio foi de uma hora e de seguida realizou-se o arrefecimento em água (WQ - water quenching) ou ao ar (AC - air cooling), de forma a estudar o efeito da velocidade de arrefecimento. O controlo de temperatura no interior do forno durante os tratamentos térmicos foi realizado com um termopar do tipo k acoplado a um termómetro Testo 735. Na tabela 6 podem ver-se os parâmetros dos ciclos térmicos de solubilização realizadas.

Tabela 6: Parâmetros e variáveis d	os ciclos térmicos das solubilizações
------------------------------------	---------------------------------------

Solubilização							
Ciclos térmicos	Temperatura estágio	Tempo de estágio	Arrefecimento				
950 °C/1 h/WQ	950 °C	1 h	Água				
950 °C/1 h/AC	950 ° C	1 h	Ar				



Figura 27: Fornos tubulares utilizados para: a) solubilizações seguidas de arrefecimento em água e ao ar; b) recozimentos e envelhecimentos.

Os recozimentos e os envelhecimentos foram realizados num forno tubular horizontal (figura 27-b). Neste caso, utilizou-se vácuo secundário de pelo menos 2×10^{-5} mbar durante todo o tratamento térmico como forma de proteção das amostras da oxidação. Os ciclos térmicos de recozimento e de envelhecimento após solubilização, foram realizados nas mesmas condições: 540 °C e 740 °C com tempos de estágios de duas e quatro horas. A velocidade de aquecimento definida foi de 5 °C min⁻¹ e o arrefecimento foi realizado no forno (FC - furnace cooling). Na tabela 7, encontram-se um resumo das variáveis e dos parâmetros destes ciclos térmicos.

Recozimentos e envelhecimentos								
Ciclos térmicos	Velocidade de	Temperatura	Tempo de	Arrefecimento				
	aquecimento	estágio	estágio					
540 °C/2 h/FC	5 °C min ^{−1}	540 °C	2 h	Forno				
540 °C/4 h/FC	5 °C min ⁻¹	540 ° C	4 h	Forno				
740 °C/2 h/FC	5 °C min ⁻¹	740 ° C	2 h	Forno				
740 °C/4 h/FC	5 °C min ⁻¹	740 ° C	4 h	Forno				

Tabela 7: Parâmetros e variáveis dos ciclos térmicos de recozimento e envelhecimento

O material utilizado durante os tratamentos térmicos foi obtido a partir das cabeças dos provetes de tração previamente ensaiados para a caracterização mecânica do estado inicial. Finalmente, realizaram-se os tratamentos térmicos nos provetes para os ensaios de tração.

3.3 Preparação metalográfica e análise microestrutural

A preparação metalográfica iniciou-se com o corte das amostras com um disco abrasivo de carboneto de silício e com a utilização de jatos de água para arrefecimento. Foram realizados dois cortes para cada amostra de forma a obter a secção transversal e longitudinal dos provetes. Devido às dimensões reduzidas das amostras foi necessário montar as amostras a frio. A montagem foi realizada com a resina epóxi Mecapre MA2+. De seguida, foram realizadas as etapas de desbaste e acabamento, utilizando uma sequência de lixas de: 320, 600, 1000 e 2500 mesh para o desbaste e panos com suspensões de diamante de 1 µm e de sílica coloidal de 0,06 µm à qual foi adicionado peróxido de hidrogénio a 30% para o acabamento. Depois de obter a superfície espelhada e isenta de riscos utilizou-se o reagente de Kroll's modificado (4% ácido nítrico a 65%; 6% ácido fluorídrico a 48%; 23% de peróxido de hidrogénio a 30% e o restante de água) para revelar a microestrutura e permitir a observação microestrutural no microscópio ótico. Para as restantes técnicas de análise microestrutural esta última etapa não foi realizada.

O microscópio ótico utilizado para a observação microestrutural foi o Leica DM 4000M com uma câmara DM170 e software de análise de imagem Leica LAS 4.8. Quando necessário, foi utilizado luz polarizada e contraste de interferência diferencial (DIC), devido à dificuldade de observação das microestruturas por meios óticos. As medições de espessura da camada superficial alterada foram realizadas através da quantificação de imagens, realizando cerca de 15 medições por cada campo, neste caso foram utilizados 5 campos para cada amostra. As análises em microscopia eletrónica de varrimento e a microanálise por dispersão de energia de raios-X (EDS - energy dispersive X-ray spetroscopy) foram realizadas no CEMUP - Centro de Materiais da Universidade Do Porto. O equipamento utilizado para a observação microestrutural foi o microscópio eletrónico de varrimento ambiental de alta resolução com o detetor de eletrões retrodifundidos: FEI Quanta 400FEG ESEM / EDAX Genesis X4M. Os eletrões retrodifundidos são eletrões de elevada energia que resultam de interações elásticas entre os eletrões do feixe e os eletrões da amostra, das quais resulta uma mudança de trajetória. O número de eletrões retrodifundidos aumenta com a energia do feixe incidente e com o número atómico médio do material, o que dá origem ao contraste de número atómico. Em certas condições e para certos materiais é possível obter contraste cristalográfico. Neste tipo de técnicas de caracterização é necessário ter em conta o efeito do volume de interação do feixe de eletrões para os diferentes tipos de sinais. Quando o feixe de eletrões interage com o material gera diferentes tipos de sinais em função da profundidade de penetração. Os eletrões retrodifundidos e os raios-X utilizados são sinais gerados no interior do material próximo da superfície. Assim, os resultados obtidos estão dependentes não só do material onde se incide o feixe de eletrões mas também do material que se encontra por baixo e ao redor deste. Por último, foram realizados análises de quantificação de fases em imagem de SEM utilizando o software ImageJ. Neste caso foi só possível analisar um campo para cada condição.

3.4 Ensaios de tração e de dureza

Os ensaios de tração foram realizados no CINFU - Centro de Formação Profissional da Indústria de Fundição, utilizando uma máquina Shimadzu UH de 1000 kN segundo norma NP EN ISO 6892-1:2016 (método B). O comprimento inicial entre referências foi de 30 mm e a velocidade do ensaio foi de 12 mm/min. Foram ensaiados dois conjuntos de provetes para cada tipo de fabrico, o primeiro é o grupo dos materiais no estado inicial (ensaiados dois provetes para cada tipo de fabrico), tal qual fabricado, e o segundo é o dos provetes tratados termicamente (ensaiado um provete para cada estado), segundo os ciclos térmico escolhidos. Um provete de tração sofreu o tratamento térmico de recozimento de 740 °C/4 h/FC, e outro provete sofreu a solubilização seguida de envelhecimento: 950 °C/1 h/WQ+740 °C/4 h/FC.

Para os ensaios de microdureza Vickers foi utilizado o equipamento Duramin da Struers. A norma seguida foi a ISO 6507-1:2005, a força aplicada foi de 0,9807 N e o tempo de aplicação da carga foi de 15 segundos. Para cada amostra foram realizadas 15 indentações e assegurou-se que a superfície a ser testada estava livre de quaisquer óxidos ou outros resíduos e perpendicular à direção de aplicação da carga.

3.5 Ensaios de calorimetria diferencial de varrimento

Nos ensaios de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) foram utilizados amostras da liga Ti-6Al-4V convencional no estado inicial e de manufatura aditiva: estado inicial; após tratamentos de solubilização com arrefecimento em água (950 °C/1 h/WQ) e após tratamentos de solubilização seguida de envelhecimento, neste caso o ciclo térmico de envelhecimento selecionado foi 740 °C/4 h/FC. Na tabela 8, encontra-se um resumo das amostras ensaiadas. Neste estudo, o objetivo é estudar as transformações de fase que ocorrem durante o aquecimento. As amostras foram cortadas com um disco abrasivo e desbastadas com lixas de 120 mesh, de forma a obter um forma cilíndrica com massa, entre 30 e 90 mg. O equipamento utilizado foi um STA 449F3 da NETZSCH e os cadinhos utilizados foram de alumina. Como referência foi utilizado um cadinho vazio. A temperatura máxima do ensaio foi definida para os 1200 °C e a taxa de aquecimento foi de 20 °C min⁻¹. Foi utilizado um fluxo de hélio, com um caudal de 30 ml/min, de forma a proteger as amostras da oxidação.

Tipo de Fabrico	Estado	Ciclo térmico
Convencional	Inicial	-
LPBF - Vertical	Inicial	-
LPBF - Vertical	Solubilizado	950 °C/1 h/WQ
LPBF - Vertical	Solubilizado e envelhecido	950 °C/1 h/WQ+740 °C/4 h/FC

Tabela 8:	Amostras ensaiadas	s por DSC
-----------	--------------------	-----------

3.6 Ensaios de difração de raios-X

Os ensaios de difração de raios-X (XRD) foram realizados nos Serviços de Caracterização de Materiais da Universidade do Minho (SEMAT/UM) no equipamento D8 Discover da Bruker, que utiliza um filtro de níquel para a radiação K_{α} do cobre. A aquisição foi levada a cabo no intervalo de 2 θ de 20 - 90°, com um passo de 0,02° e um tempo de aquisição para cada passo de 2 segundos. Neste caso, foram estudadas amostras da liga de Ti-6Al-4V de LPBF, produzida na vertical, e da liga convencional no estado inicial e no estado solubilizado e

arrefecido em água. Para a liga LPBF foram também estudadas amostras solubilizadas e envelhecidas, a 540 e 740 °C por 4 horas e com arrefecimento no forno. É possível observar um resumo das amostras ensaiadas por XRD na tabela 9.

Tipo de Fabrico	Estado	Ciclo térmico
Convencional	Inicial	-
LPBF - Vertical	Inicial	-
Convencional	Solubilizado	950 °C/1 h/WQ
LPBF - Vertical	Solubilizado	950 °C/1 h/WQ
LPBF - Vertical	Solubilizado e envelhecido	950 °C/1 h/WQ+540 °C/4 h/FC
LPBF - Vertical	Solubilizado e envelhecido	950 °C/1 h/WQ+740 °C/4 h/FC

	Tabela	9:	Amostras	ensaiadas	por	XRD
--	--------	----	----------	-----------	-----	-----

O processamento dos dados obtidos e a identificação das fases foram realizados com recurso ao software X'pert HighScore Plus da PANalytical. Na figura 28, encontra-se os picos padrão do titânio puro utilizados na identificação das fases. Os picos da figura 28-a correspondem à fase hexagonal compacta α/α' , enquanto que na figura 28-b estão representados os picos padrão da fase cúbica de corpo centrado β .



Figura 28: Picos padrão do titânio puro das fases: a) hexagonal compacta; b) cúbica de corpo centrado.

CAPÍTULO 4

Apresentação e Discussão dos Resultados

A apresentação e discussão dos resultados consistirá inicialmente na caracterização mecânica e microestrutural dos materiais no estado fornecido, seguindo-se a análise dos efeitos dos tratamentos térmicos na microestrutura e na dureza dos materiais, e a análise dos resultados dos ensaios de tração dos provetes tratados termicamente. Por fim, serão analisados os resultados dos ensaios de DSC e XRD.

4.1 Caracterização dos materiais no estado inicial

Na figura 29 apresentam-se as diferentes microestruturas observadas por SEM das amostras produzidas por manufatura aditiva, são apresentadas imagens das secções transversais e longitudinais. A figura 29-a corresponde à secção transversal do provete de manufatura aditiva produzido na vertical onde é possível observar uma a estrutura completamente martensítica, constituída por agulhas muito finas de α ', como era descrito na da bibliografia [4]. É também possível identificar colónias de α ', onde as agulhas são paralelas entre si. As figuras 29-b e c representam a secção longitudinal do mesmo provete. Na primeira micrografia identificam-se as fronteiras de grão do β formado durante a solidificação (delineadas por uma linha tracejada azul e denominadas $\beta - prior$), estes grão apresentavam formas colunares. Estes grãos quando observados na secção transversal têm uma forma equiaxial. Nas imagens da secção longitudinal também se observam as camadas depositadas perpendicularmente à direção de construção, as fronteiras entre camadas estão delineadas por uma linha tracejada laranja enquanto que a direção de construção é indicada pela a seta branca. A espessura das camadas apresenta um valor médio de cerca 50 µm, que é relativamente superior à espessura das camadas dos pós devido à fusão da camadas já depositadas aquando da passagem do laser. Nestas ainda se verifica que a espessura das camadas varia consideravelmente ao longo da direção de construção. Nas imagens com maior ampliação constata-se que o contraste da estrutura martensítica α ' varia entre as diferentes fronteiras de grão de β -prior. Observa-se também alguma porosidade, muito fina devido ao aprisionamento de gases. Relativamente às microestruturas dos provetes de manufatura aditiva produzidos na horizontal (figura 29-d a f) verifica-se que apresentam microestruturas muito semelhantes às anteriores, sendo a única diferença a presença dos grãos colunares na secção transversal ao invés da secção longitudinal (figura 29-f). Isto é devido ao facto de os grãos de β se alongar na direção de construção, assim, nos provetes que são construídos na vertical os grãos colunares são visíveis na secção longitudinal enquanto que para os provetes construídos na horizontal surgem na secção transversal. Devido ao facto das microestruturas observadas serem muito finas é impraticável a quantificação da espessura das lamelas/agulhas por métodos de análise de imagem.



Figura 29: Microestruturas obtidas por SEM das amostra produzidas por LPBF: a)-c) provetes construídos na vertical; d)-f) provetes fabricados na horizontal.

A microestrutura da secção transversal do provete produzido por métodos convencionais apresenta uma microestrutura de grãos equiaxiais (figura 30-a e b) com diferentes contrastes, uma mais escura (representada por Z1 na figura 30-b) e outra mais clara (Z2 na figura 30-b). Analisando a microestrutura da secção longitudinal dos provetes do processo convencional, figura 30-c e d, constata-se que os grãos se encontram-se orientados na direção de deformação, representada na figura pela seta branca. Entre os grãos equiaxiais observam-se grãos com uma morfologia lamelar.



Figura 30: Microestrutura da liga convencional no estado inicial na secção: a e b) transversal; c e d) longitudinal.

Os resultados das análises de EDS (representados na figura 31) são apresentados na tabela 10 para cada uma das zonas representadas na figura 30-b. Pode ver-se que as análises confirmam o contraste observado nas imagens de eletrões retrodifundidos, as zonas mais claras apresentam um número atómico médio superior. A zona Z1 apresenta maior percentagem em peso em alumínio e menor percentagem em vanádio do que a Z2, então é possível identificar as zonas escuras com fase α pois o alumínio é um forte estabilizador desta fase. Por outro lado, como a Z2 é rica em vanádio e apresenta ferro (estabilizadores da fase β) pode-se concluir que as zonas claras correspondem às fases $\alpha + \beta$.



Figura 31: Espetros de EDS das zonas 1 e 2 representadas na figura 30-b.

Tabela 10: Composição química das zonas representadas na figura 30

Zona	Ti (% em peso)	Al (% em peso)	V (% em peso)	Fe (% em peso)
Z1	92,90	5,25	1,86	-
Z2	83,04	3,63	11,19	2,15

Os resultados dos ensaios de tração podem observar-se na figura 32 as curvas de tensão em função da deformação e na tabela 11: tensão de rotura à tração, R_m , tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2%, $R_{p0,2}$, e extensão após rotura, A%.



Figura 32: Curvas de tração das ligas de LPBF e convencional no estado inicial.

Tipo de fabrico	R_m (MPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	A (%)
Convencional	1088	1022	14,6
LPBF-Vertical	1109	968	6,8
LPBF-Horizontal	1226	1078	6,9

Tabela 11: Propriedades mecânicas (média de 2 ensaios) determinadas nos ensaios de tração da liga Ti-6Al-4V produzida convencionalmente e por LPBF no estado inicial.

Analisando as propriedades mecânicas das duas ligas produzidas por LPBF, na vertical e na horizontal, verifica-se um efeito de anisotropia nas propriedades mecânicas. A liga de LPBF produzida na horizontal apresenta valores de tensão de rotura cerca de 110 MPa superiores aos da liga produzida na vertical. Mas, os valores de extensão após rotura são semelhantes para as duas ligas, 6,8% e 6,9%. Por outro lado, comparando as ligas de Ti-6Al-4V produzidas por LPBF com a liga de fabrico convencional, constata-se que, embora a tensão de rotura seja superior, para as primeiras, a ductilidade é significativamente inferior, cerca de 53% mais baixa. A baixa ductilidade das ligas de LPBF deve-se à sua microestrutura, constituída essencialmente pela fase mais dura e frágil, a martensite α' . Assim, uma microestrutura constituída por $\alpha + \beta$ apresenta uma melhor combinação de propriedades do que a microestrutura das ligas produzidas por LPBF, pois embora os valores de tensão de rotura sejam semelhantes, a ductilidade é significativamente superior. Os mesmos efeitos se verificam nos valores de dureza, que estão representados na tabela 12. Devido à presença da martensite a dureza das ligas de LPBF apresentam cerca de 38 valores de Vickers superiores à liga convencional.

Tabela 12: Dureza Vickers das ligas de Ti-6Al-4V produzidas por processos convencionais e por LPBF no estado tal qual fornecido.

	Convencional	LPBF-Vertical	LPBF-Horizontal
Dureza média	$371{\pm}2$ HV 0,1	407±3 HV 0,1	410 \pm 2 HV 0,1

4.2 Efeito do tratamento térmico

O estudo dos efeitos dos tratamentos térmicos de recozimento, de solubilização e de envelhecimento consistirá na análise dos resultados obtidos pelas técnicas de caracterização microestrutural e dos ensaios mecânicos de dureza e tração para cada tipo de tratamento. Por fim, será realizada uma comparação dos resultados dos ensaios de tração entre os tratamentos de recozimento, solubilização e envelhecimento.

4.2.1 Tratamento de recozimento

O estudo dos efeitos do recozimento a 540 °C da liga produzida por LPBF na vertical, iniciou-se pela observação em microscopia ótica, cuja imagens se encontram na figura 33. Na figura 33-a, correspondente ao recozimento de 2 horas, e na 33-b, amostra recozida por 4 horas, não é possível distinguir efetivamente as lamelas de α das agulhas de α' . Assim, não é possível aferir a extensão da decomposição da martensite.



Figura 33: Microestruturas da liga de Ti-6Al-4V-LPBF depositada na vertical recozidas a 540 °C por: a) 2 horas; b) 4 horas.

Devido à dificuldade de observação das microestruturas por microscopia ótica, as microestruturas da liga de manufatura aditiva na vertical recozida a 740 °C por 2 horas foram observadas por SEM e são apresentadas na figura 34. Na secção transversal, representada na figura 34-a e b, lamelas cinza escuro da fase α e a fase β branca na zona interlamelar. Indicando que toda ou quase toda martensite foi decomposta em $\alpha+\beta$. Na secção longitudinal (representada na figura 34-c e d) observa-se uma microestrutura semelhante à referida anteriormente e a estrutura colunar dos grãos, características deste tipo de processo de manufatura aditiva. Mas comparando as microestruturas das duas secções observa-se que o contraste é diferente entre as duas.



Figura 34: Microestruturas da liga de Ti-6Al-4V-LPBF depositada na vertical recozidas a 740 °C por 2 horas: a-b) secção transversal; c-d) secção longitudinal.

Durante a observação por SEM da secção longitudinal verificou-se que a microestrutura não é completamente homogénea, nas zonas mais próximas da superfície, representadas na figura 35-b, observa-se uma microestrutura constituída por lamelas de α bem definidas e com β interlamelar, quando comparando com a microestrutura no interior do material (figura 35-a). Isto pode ocorrer devido ao percurso do laser que por vezes pode passar várias vezes em certas zonas provocando heterogeneidades na microestrutura.



Figura 35: Microestruturas de SEM da liga de Ti-6Al-4V-LPBF recozidas a 740°C por 2 horas: a) zona interior, b) na zona mais próxima da superfície.

Análises de EDS foram realizadas de forma a confirmar a identificação das fases, cujo resultados se encontram na figura 36-b e na tabela 13. Como a zona Z1 é rica em elementos estabilizadores da fase β , vanádio e ferro, a fase representada a branco é a β , enquanto que Z2 apresenta maior percentagem em estabilizadores da fase α , a fase a escuro é a fase α , como observado anteriormente.



Figura 36: a) Micrografia de SEM da secção longitudinal do provete produzido verticalmente por LPBF e recozido a 740°C por 2 horas; b) espetros de EDS das zonas 1 e 2 representadas na figura.

Zona	Ti (% em peso)	Al (% em peso)	V (% em peso)	Fe (% em peso)
Z1	88,13	4,91	5,56	1,39
Z2	92,59	5,38	2,03	-

Tabela 13: Composição química das zonas representadas na figura 36

Analisando a evolução da dureza da liga Ti-6Al-4V de manufatura aditiva com os recozimentos, cujo resultados estão apresentados no gráfico da figura 37, observa-se um decréscimo da dureza para as ligas tratadas por 2 horas. Isto ocorre pois grande parte da martensite decompõem-se muito facilmente nas lamelas de $\alpha + \beta$ tornando a liga menos dura. Para os recozimentos de 4 horas observa-se um aumento da dureza, isto pode ocorrer devido ao afinamento das agulhas da martensite que ainda não sofreram decomposição. Comparando os resultados em função da temperatura de tratamento, constata-se que para os tratamento de 740 °C a dureza é inferior à dureza observada com os tratamentos a 540 °C, em cerca de 30 valores para os tratamentos de 2 horas e 17 HV para os tratamentos de 4 horas. Assim, uma temperatura de recozimento mais elevada ao promover uma maior decomposição da martensite promove a diminuição da dureza da liga. Sendo que o material para o tratamento a 540 °C por 4 horas apresentou a maior dureza, foi este o tratamento escolhido para aplicar nos provetes de tração.



Figura 37: Valores médios de dureza Vickers para as ligas Ti-6Al-4V de LPBF recozidas a 540 e 740 °C por 2 e 4 horas.

Os resultados dos ensaios de tração nos provetes dos três tipos de fabrico podem-se encontrar na tabela 14 e na figura 38. É possível observar que os recozimentos a 540 °C durante 4 horas não foram eficazes no aumento da ductilidade das ligas. Os valores de extensão após rotura para as ligas de LPBF variam entre os 6 e 7% e para a liga convencional não ultrapassaram os 15%. O valor máximo de tensão de rotura à tração e tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2% foram observados para a liga produzida por manufatura aditiva na horizontal. O valor mais baixo de R_m , cerca de 1094 MPa, mas o menor $R_{p0,2}$, com 1005 MPa, foi determinado para a liga de LPBF fabricada verticalmente. Neste caso, os recozimentos são responsáveis por uma pequena diminuição das propriedades mecânicas das ligas de LPBF produzidas na vertical e na horizontal. Os valores de dureza também demonstram essa tendência, a dureza das duas ligas aproximam-se com um aumento do tempo de estágio de recozimento.

Tabela 14: Propriedades mecânicas determinadas nos ensaios de tração da liga Ti-6Al-4V, produzida convencionalmente e por LPBF recozidas a 540 °C/4 h/FC.

Tipo de fabrico	R_m (MPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	A (%)
Convencional	1094	1035	14,8
LPBF-Vertical	1122	1005	7,1
LPBF-	1183	1074	6,3
Horizontal			



Figura 38: Curvas de tração das ligas de LPBF e convencional recozidas a 540 °C/4 h/FC.

4.2.2 Tratamento de solubilização

Analisando as microestruturas das ligas de LPBF solubilizadas a 950 °C com arrefecimento em água, que se encontram na figura 39, é possível verificar que independentemente do tipo de fabrico foi possível obter uma microestrutura constituída maioritariamente por martensíte, permitindo assim obter o material num estado temperado. Os grãos colunares característicos do processo de LPBF ainda são visíveis na secção longitudinal (39-b), quer para o fabrico na vertical e na secção transversal (39-c) quer para o fabrico na horizontal. Neste caso, observam-se zonas nas quais as agulhas de α' estão paralelas entre si, representadas na figura 39-b dentro do círculo a branco.



Figura 39: Microestruturas das ligas Ti-6Al-4V fabricadas por LPBF e solubilizadas a 950 °C/WQ. Tipo da construção das ligas foi: a e b)na vertical; c) na horizontal.

A microestrutura da amostra de fabrico convencional solubilizada a 950 °C e com arrefecimento em água é semelhante às microestruturas das ligas de LPBF, como se pode observar na figura 40. Nestas ainda é possível observar grãos equiaxiais da fase α que se formam à temperatura de solubilização, estes surgem pois o estágio de solubilização foi realizado no campo bifásico. Na figura 40-b, verifica-se que estes grãos tendem a formarse nas fronteiras de grão de β . Também era esperado observar os grãos equiaxiais de α nas ligas produzidas por LPBF, mas podem não ter sido observados em microscopia ótica devido ao seu tamanho reduzido.



Figura 40: Microestruturas das ligas Ti-6Al-4V convencional solubilizadas a 950 °C/WQ.

Observando as microestruturas das ligas solubilizadas com arrefecimento ao ar, que se encontram na figura 41, é possível observar que o arrefecimento mais lento não permite a formação de martensite e a estrutura é constituída pelas fases $\alpha + \beta$. Nas microestruturas das ligas de LPBF observa-se uma estrutura lamelar de $\alpha + \beta$ do tipo Widmanstätten e não é possível distinguir os grãos de α primário do α lamelar. Na figura 41-c, correspondente à microestrutura da liga convencional, é possível observar os grãos de α primário muito maiores quando comparados com os grãos obtidos com arrefecimento em água e entre estes surge novamente a estrutura lamelar. Assim, o arrefecimento mais lento permite o crescimento dos grãos de α formados a elevadas temperaturas.



Figura 41: Microestruturas das ligas Ti-6Al-4V solubilizadas a 950 °C/AC: a) LPBF - Vertical; b) LPBF - Horizontal; c) convencional.

Por fim, analisando os valores de dureza Vickers, representados na figura 42, das ligas solubilizadas é possível observar que a estrutura martensítica obtida pelo tratamento térmico apresenta valores de dureza superiores, entre 15 a 22 valores de Vickers, do que a estrutura martensítica obtida pelo processo de LPBF. Isto pode ser devido à espessura das agulhas de α' , mas seria necessário confirmar e avaliar a evolução da espessura das agulhas com estudos de quantificação. Também se observa que a têmpera da liga convencional provoca um aumento significativo da dureza, em cerca de 42 HV. Por fim, as solubilizações a 950 °C com arrefecimento ao ar apresentam os menores valores de dureza independentemente do tipo de fabrico. Sem a presença da fase α' e com estrutura mais grosseira, a dureza da liga é inferior cerca de 14% para as ligas de LPBF e 3% para a liga convencional.





4.2.3 Tratamento de solubilização e envelhecimento

Na figura 43, encontram-se as microestruturas típicas das liga de LPBF solubilizadas e envelhecidas, neste caso, o tratamento realizado foi 950 °C/1 h/WQ + 740 °C/2 h/FC. Analisando a secção transversal (figura 43-a e b) do provete observa-se uma microestrutura semelhante à obtida por recozimento, a única diferença é a presença de grãos equiaxiais de α formados na solubilização, ou seja, α -primário (representado na figura por α_p). A microestrutura apresenta as mesmas fases e morfologia semelhante às microestruturas reportadas no trabalho de Zhechao [25]. Na secção longitudinal (figura 43-c e d), observa-se ainda a morfologia colunar herdada do grãos de β formados durante o processo de LPBF. Nesta secção a estrutura não é tão bem definida mas é possível observar as lamelas de α com diferentes espessuras. Nestas imagens não é possível distinguir a presença de agulhas de martensite.



Figura 43: Microestrutura da liga de LPBF produzida na vertical e tratada a 950 °C/1 h/WQ+740 °C/2 h/FC.

Recorreu-se mais uma vez à microanálise por dispersão de energia de raios-X como auxílio na identificação das fases. Os resultados encontram-se na figura 44 e na tabela 15, nestes é possível identificar a fase branca como a fase β (rica em V e Fe) e a fase a escuro como a fase α (rica em Al, estabilizadores da fase α).



Figura 44: a) Imagem de SEM da secção longitudinal do provete produzido verticalmente por LPBF e tratada 950 °C/1 h/WQ+740 °C/2 h/FC; b) espetros de EDS das zonas 1 e 2 representadas na figura.

Tabela 15:	Composição	química	das zonas	representadas	na figura	44
------------	------------	---------	-----------	---------------	-----------	----

Zona	Ti (% em peso)	Al (% em peso)	V (% em peso)	Fe (% em peso)
Z1	86,14	4,57	7,57	1,72
Z2	92,89	6,78	0,32	-

Os valores de dureza Vickers das ligas solubilizadas e de seguida envelhecidas podem-se observar na figura 45. Comparando estes resultados com os de recozimento verifica-se uma evolução da dureza semelhante. Inicialmente ocorre uma diminuição da dureza devido à decomposição da martensite, mas, com o aumento do tempo de estágio verifica-se um aumento da dureza devido ao afinamento da martensite que ainda sofreu decomposição completa. Neste caso, também pode ter ocorrido a precipitação de compostos intermetálicos, tais como o Ti₃Al. A observação por SEM não foi permitiu observar ou identificar a presença destes compostos. A liga convencional não sofreu uma grande variação de dureza com os tratamentos ficando perto dos 415 HV. Mais uma vez, é possível verificar que os tratamentos térmicos provocam uma aproximação dos valores dureza para as ligas de LPBF e que os maiores valores de dureza ocorrem para o envelhecimento a 540 °C por 4 horas. Foi também este o ciclo térmico aplicado nos provetes de tração.



Figura 45: Valores de dureza Vickers das ligas Ti-6Al-4V tratadas a 950 °C/1 h/WQ+540 °C/4 h/FC.

Com os resultados dos ensaios de tração dos provetes solubilizados e envelhecidos, representados na tabela 16 e na figura 46, é possível observar que este tipo de tratamento provocou uma diminuição significativa da ductilidade. Sendo os valores de extensão após rotura, para qualquer que seja o tipo de fabrico, inferiores a 4%. A tensão de rotura é muito semelhante para os três tipos de fabrico, mas, o fabrico por LPBF horizontal apresenta maiores valores tanto de R_m como de $R_{p0,2}$, como observado anteriormente. Observando as curvas de tensão-deformação verifica-se que as curvas apresentam um comportamento muito semelhante, sendo que a curva da liga LPBF horizontal acompanha a curva da liga convencional muito próximo até a sua rotura mais prematura.

Tabela 16: Propriedades mecânicas determinadas nos ensaios de tração da liga Ti-6Al-4V produzida convencionalmente e por LPBF tratadas termicamente a 950 °C/1 h/WQ+540 °C/4 h/FC.

Tipo de fabrico	R_m (MPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	A (%)
Convencional	1193	1079	4,0
LPBF-Vertical	1159	1043	3,7
LPBF- Horizontal	1202	1113	3,4
Horizontat			



Figura 46: Curvas de tração das ligas de LPBF e convencional tratadas termicamente a 950 °C/1 h/WQ+540 °C/4 h/FC.

4.2.4 Ensaios de tração - resumo

Na figura 47-a, apresenta-se um gráfico resumo das propriedades mecânicas avaliadas. Observou-se de uma forma geral que os valores máximo da tensão de rotura para as ligas solubilizadas e envelhecidas, exceto para a liga de fabrico LPBF na horizontal no estado inicial. Também se verifica que os tratamentos térmicos não só aumentaram o valor de R_m como também o do $R_{p0,2}$, quando comparando com os valores das ligas nos estados iniciais. Estes resultados podem indicar que a decomposição da martensite não foi completa pois seria de esperar uma ligeira redução destas propriedades com a aplicação dos tratamentos térmicos, como sugere a bibliografia referida anteriormente. Com a decomposição incompleta da martensite é possível que ainda estejam presentes agulhas muito finas de martensite que endurecem e aumentam estas propriedades mecânicas. Este facto teria de ser ainda confirmado por outros métodos de caracterização, como por exemplo, microscopia eletrónica de transmissão. Ainda é possível, observar que entre o recozimento e envelhecimento, o último promove valores de tensão de rotura mais altos. Isto pode ser devido à presença dos grãos equiaxiais de α -primário nas ligas solubilizadas e envelhecidas ou pela diferença de espessura das lamelas de α , fator que não foi analisado devido à impraticabilidade de medição da espessura por meios de microscopia ótica. Também é de notar que as ligas recozidas apresentam uma fração de β de cerca de 3,8% e as solubilizadas e envelhecidas de 5,4%, denotando que a taxa de decomposição da martensite nos dois tratamentos é distinta. Mas devido ao facto destes valores serem obtidos a partir de um campo só, não apresentam significado estatístico relevante e não é possível tecer conclusões pertinentes. Analisando os valores de extensão após rotura para os diferentes tratamentos térmicos, representados na figura 47-b, é possível observar que os recozimentos não afetaram significativamente a ductilidade enquanto que a solubilização seguida por envelhecimentos promoveu a fragilidade das ligas. Mais uma vez os resultados não foram os esperados, e o objetivo de melhorar a ductilidade das ligas não foi atingido. A principal justificação desta perda de ductilidade é a formação de uma camada superficial alterada, o α -case, nos provetes. A presença desta camada mais dura pode provocar a falha prematura dos provetes quando sujeito a tensões de tração. É de notar que somente foi ensaiado um provete de tração para cada par de tipo fabrico e tratamento térmico, assim não é possível verificar mais ilações pertinentes.



Figura 47: Comparação da tensão de rotura, tensão de rotura (R_m) e tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2% $(R_{p0,2})$ e da extensão após rotura após os tratamentos térmicos de recozimento e envelhecimento.

Por fim, na figura 48 encontra-se o resumo dos valores das propriedades mecânicas abordados no Capítulo 2 - Revisão Teórica (figura 24) atualizado com os resultados das propriedades mecânicas determinadas para as ligas de fabrico por LPBF na vertical e na horizontal neste trabalho. É possível observar que para o estado inicial a liga depositada na horizontal apresenta valores semelhantes de tensão de rotura aos referidos na bibliografia [20, 21, 25] mas a liga depositada na vertical apresenta valores relativamente mais baixos. A extensão após rotura das ligas no estado inicial estão dentro da gama referida na bibliografia. Também é possível verificar que estão dentro dos valores especificados pela norma ASTM F2924 [6]. Por outro lado, a liga de LPBF fabricada verticalmente e recozida a 540 °C/4 h/FC está de acordo com os valores referidos enquanto que a liga produzida na horizontal apresenta valores de tensão de rotura superiores aos reportados para tratamentos térmicos semelhantes. Os valores das ligas recozidas também se encontram dentro das especificações da norma ASM4999 [7]. Por fim, verifica-se as maiores diferenças para os tratamentos de solubilização e envelhecimento. Para as duas ligas de manufatura aditiva observa-se que os valores de tensão de rotura são semelhantes mas a extensão após rotura é significativamente inferior. Assim, o método de realização dos tratamentos térmicos poderá ter afetado as propriedades mecânicas, devido à formação do α -case.



Figura 48: Comparação da tensão de rotura e extensão após rotura dos valores determinados neste trabalho, para as ligas TI-6Al-4V de LPBF produzidas na vertical e na horizontal, com os valores reportados na bibliografia.

4.2.5 Efeito do α -case

Em todas as liga tratadas termicamente foi observada a formação de um camada superficial alterada, denominada por α -case, como se pode verificar na figura 49. Esta é uma camada contínua dura e frágil e é caracterizada por uma maior fração de fase α devido à incorporação de oxigénio e nitrogénio [22]. Neste caso, verificou-se que a espessura da camada para os tratamentos de solubilização tinha uma espessura cerca de 104 \pm 2 μ m e uma dureza superior em cerca de 45 HV quando comparada com o interior do material. Na tabela 17, encontram-se as espessuras médias do α -casa obtidas nos diferentes tratamentos térmicos para a liga de manufatura aditiva produzida na vertical. É possível observar que os recozimentos provocam espessuras com cerca de 84 µm enquanto que as solubilizações seguidas de envelhecimento provocam em média espessuras de 152 µm. Este último tratamento apresenta valores significativamente superiores pois durante a solubilização como a temperatura de tratamento é superior a difusão do oxigénio e nitrogénio é facilitada, promovendo o crescimento da camada. Nesta camada superficial frágil, a formação de fissuras é facilitada e a fratura do provete ocorre mais cedo. Assim, é explicável a diminuição significativa da extensão após rotura com os tratamentos de solubilização e envelhecimento.



Figura 49: a) Microestrutura da liga Ti-6Al-4V de LPBF - Vertical tratada a 950 °C/1 h/WQ junto à superfície; b) exemplo de mediações realizadas.

Ciclo térmico	Recozimento	Solubilização e Envelhecimento
540 °C/2 h/FC	96 ± 4	245 ±10
540 °C/4 h/FC	87 ± 5	139 ±3
740 °C/2 h/FC	85 ± 2	109 ±3
740 °C/4 h/FC	84 ± 3	115 ±4

Tabela 17: Espessura média do α -case para os diferentes tratamentos térmicos realizados.

4.3 Calorimetria diferencial de varrimento

Na figura 50, encontram-se as curvas obtidas por DSC das ligas convencional e de manufatura aditiva no estado inicial. Nestas não foi possível observar quaisquer sinais de transformações para temperaturas inferiores a 600 °C. Analisando a curva da liga convencional é possível observar um pico endotérmico com início aos 870 °C e que termina perto dos 1010 °C. Este pico corresponde à transformação da estrutura lamelar de $\alpha + \beta$ em β e à transformação do α primário. Esta liga é constituída por grãos equiaxiais da fase α primária que se forma, a partir da fase β . Posteriormente, durante o arrefecimento até à temperatura ambiente, no forno ou ao ar, a fase β decompõe-se na estrutura lamelar $\alpha + \beta$. A fase α primária é mais estável, em comparação com a lamelar, pois forma-se a mais alta temperatura. Assim, para as temperaturas mais baixas, este pico estará associado à transformação da fase lamelar em fase α , e a temperaturas mais altas, à transformação fase α primária. Esta transformação termina ao atingir a temperatura de β -transus. De acordo com estes resultados, temperatura de β -transus será, aproximadamente, 1010 °C.

Na curva da liga produzida por LPBF verifica-se um conjunto de reações a temperaturas perto dos 700 °C (indicadas na figura pela seta) seguidas por um pico endotérmico aos 820 °C. Como a microestrutura da liga de LPBF é constituída essencialmente por martensite, a primeira reação pode ser interpretada como a decomposição de α' em $\alpha + \beta$ lamelar, que a bibliografia indica ser uma transformação exotérmica. O pico mais visível, identificado pela zona destacada a verde na figura 50, é endotérmico e deve corresponder à transformação do α lamelar em β , que segundo a bibliografia ocorre a temperaturas inferiores à de β -transus [24]. Por fim, surge outro conjunto de reações, entre os 900 e os 1010 °C, semelhante às reações observadas na curva da liga convencional devido à contínua transformação de α em β .



Figura 50: Curvas de DSC das ligas convencional e de manufatura aditiva no estado inicial.

As curvas de DSC das ligas Ti-6Al-4V produzida por LPBF no estado inicial e solubilizada encontram-se na figura 51. Analisando as curvas no estado inicial e no estado solubilizado não se verificam grandes diferenças, apresentando tanto as reações de baixa intensidade e irregulares aos 700 °C devido a dissolução da martensite como também o pico endotérmico mais notório perto dos 820 °C, correspondente a dissolução do α lamelar. Mais uma vez como a microestrutura da liga solubilizada e arrefecida em água é constituída por martensite, a primeira reação a ocorrer é a dissolução desta e de seguida a transformação de α em β com o aumento da temperatura.



Figura 51: Curvas de DSC da liga de manufatura aditiva na vertical no estado inicial e solubilizado.

Por último, a figura 52 permite comparar as curvas de DSC da liga solubilizada com a liga solubilizada e envelhecida. Na curva da liga solubilizada e envelhecida é possível identificar um pico endotérmico aos 820 °C, semelhante ao observado na curva da liga solubilizada. Da mesma forma que anteriormente, este pico é atribuído à transformação do α lamelar formado durante o tratamento térmico de envelhecimento. Com o aumento da temperatura verifica-se a continuação da transformação de α em β e é detetado um pico de endotérmico mais predominante às temperaturas mais elevadas, entre os 870 °C e os 1010 °C. Este pico, a temperaturas muito próximas do β -transus, poderá estar associado à transformação das lamelas de α que acontece a temperaturas mais elevadas devido à sua maior espessura ou fração volúmica. É também de notar que a estrutura da liga após o envelhecimento a 740 °C apresenta alguns grãos de α primário, como se pode comprovar na imagem da microestrutura apresentada na figura 43-b. Esta fase, sendo mais estável transforma-se a temperaturas mais altas. Devido à dificuldade de interpretação dos resultados, não é possível identificar inequivocamente as transformações que ocorrem durante o aquecimento destas ligas. Contudo, é de realçar que a bibliografia apresenta resultados semelhantes corroborados por observações estruturais [24].

No seu conjunto, os resultados de DSC identificam inequivocamente uma transformação endotérmica de transformação da fase lamelar à temperatura de 820 °C, o que pode indicar que as temperaturas selecionadas para os tratamentos de recozimento e envelhecimentos são baixas. Para ocorrer a decomposição completada martensite seria necessárias temperaturas mais próximas dos 800 °C. Em alternativa, uma vez que esta é uma transformação controlada por difusão, podem-se realizar tratamentos mais prolongados. As diferentes curvas de DSC indicam a temperatura de fim destas transformações aos 1010 °C, pelo que esta deverá ser o β -transus.



Figura 52: Curvas de DSC da liga de manufatura aditiva no estado solubilizado e solubilizado e envelhecido.

4.4 Difração de raios-X

De forma a obter mais informações sobre as microestruturas e identificar as fases presentes nas ligas no estado inicial e tratadas termicamente foram realizados ensaios de difração de raios-X. Na figura 53, encontram-se os difratogramas da liga convencional no estado inicial e no estado solubilizado (950 °C/1 h/WQ). No estado inicial é possível identificar a maioria dos picos como as fases α/α' , não é possível distinguir os picos de difração destas fases pois têm estruturas semelhantes. A exceção são os picos que surgem para 2θ = $38,5^{\circ}$ e $39,8^{\circ}$. No primeiro pico, quando comparado com os padrões surgem duas correspondência possíveis, α/α' ou β . Já o segundo pico não apresenta nenhuma correspondência com os padrões utilizados, mas a bibliografia [16, 20] identifica de forma sistemática este pico como da fase β para as ligas Ti-6Al-4V. As fases identificadas vão de encontro às fases sugeridas pela análise das microestruturas das figuras 30. Comparando a liga solubilizada e arrefecida em água com a liga no estado inicial verifica-se essencialmente o desaparecimento do pico dito típico de β e alteração da intensidade relativa de alguns picos. Como por exemplo, o pico aos 35,4° diminuiu de intensidade enquanto os picos aos 38,5° e 40° aumentaram em intensidade. O desaparecimento do pico de β era esperado pois na microestrutura da liga solubilizada (representada na figura 40) só é possível observar poucos grãos de fase α primária e martensite. No anexo A, encontra-se a listagem dos picos identificados, comparando os valores destas duas ligas é possível observar um aumento do parâmetro de malha para as ligas solubilizadas devido à maior dissolução de elementos de liga pela martensite. Também devido a isto observa-se um pequeno desvio dos picos. Indicando assim a possibilidade de ter ocorrido a transformação de fase $\beta \rightarrow \alpha'$.



Figura 53: Difratogramas da liga Ti-6Al-4V convencional no estado inicial e tratada a 950 °C/1 h/WQ.

Analisando os difratogramas da liga produzida por LPBF na vertical no estado inicial e solubilizado, representados na figura 54, verifica-se que são muito semelhantes. Os picos podem ser todos indexados como difrações das fases α/α' , mas, na liga solubilizada a intensidade relativa de cada pico é mais baixa. Isto pode indicar que as agulhas de martensite na liga solubilizada são menos espessas, como referido na bibliografia [20]. Assim, este facto pode justificar o aumento da dureza observado nas amostras solubilizadas, pois agulhas de martensite mais finas endurecem a liga, como mencionado na bibliografia [23]. Nestes difratogramas também se identificam picos a $38,5^{\circ}$ e $39,8^{\circ}$, este último muito pouco intenso, que podem corresponder à fase β . Os difractogramas constituídos maioritariamente por picos de fase α/α' eram expectáveis pois as microestruturas da liga de manufatura aditiva tanto no estado inicial como no estado solubilizado são constituídas maioritariamente por martensite.



Figura 54: Difratogramas da liga Ti-6Al-4V de LPBF depositada na vertical no estado inicial e tratada a 950 $^{\circ}$ C/1 h/WQ.

Na figura 55, encontram-se os difratogramas das ligas de manufatura aditiva na vertical solubilizada e envelhecida a 540 e 740 °C por quatro horas. Os picos observados nos difratogramas distinguem-se bastante dos picos da liga somente solubilizada. A intensidade dos picos perto dos 40° e dos 80° é relativamente baixa ou estes não são mesmo detectados. Enquanto, que os picos para 2 θ igual a 53,3° e a 63,4° aumentam significativamente em intensidade. É possível então verificar que ocorreu a decomposição da martensite, mas não é possível determinar se esta foi completa. Neste caso era expectável a presença de picos correspondentes à fase β , pois nas microestruturas das ligas solubilizadas envelhecidas observou-se β entre as lamelas de α . Estes resultados podem indicar que a

decomposição da α' foi incompleta, como não é possível detetar esta fase a sua fração volúmica deverá ser relativamente baixa. Comparando os dois difratogramas para das ligas solubilizadas e envelhecidas, observa-se que os picos para envelhecimentos aos 540 °C apresentam maiores intensidades do que para a liga envelhecida aos 740 °C, uma justificação possível para esta diferença de intensidades poderá ser o efeito das texturas mas seria necessário realizar estudos por difração de eletrões retrodifundidos. Por fim foram observados dois picos, um para cada difratograma, nos quais não foi possível identificar a fase em concreto. Para a liga envelhecida aos 540 °C, este pico surge perto dos 57° e pode corresponder a um óxido presente no α -case, mas como surgem diversas correspondências possíveis, tais como o rutilo e a anatase, é identificável. Na liga envelhecida aos 740 °C, o pico aos 33° pode corresponder ao composto intermetálico Ti₃Al, cujo padrão de difração de raios-X se encontra no anexo B. Estes padrões apresentam um grande conjunto de picos coincidentes com os picos padrões da fase α do titânio puro pois também apresenta uma estrutura hexagonal. Assim, os difratogramas observados e os padrões de raios-X utilizados não permitiram a identificação do composto intermetálico Ti₃Al.



Figura 55: Difratogramas da liga Ti-6Al-4V de manufatura aditiva produzida na vertical no estado solubilizado e envelhecido a 950 °C/1 h/WQ + 540 °C/4 h/FC e a 950 °C/1 h/WQ + 740 °C/4 h/FC.

capítulo 5

Conclusões

Com esta dissertação não só foi possível caracterizar microestrutural e mecanicamente as ligas de Ti-6Al-4V produzidas pelo processo de manufatura aditiva LPBF e convencionais como também permitiu avaliar os efeitos dos tratamentos de recozimento, solubilização e solubilização seguida de envelhecimento.

As ligas de manufatura aditiva no estado inicial apresentaram uma microestrutura completamente martensítica. A única diferença entre as microestruturas das ligas produzidas na vertical e na horizontal, é que na última os grãos colunares característicos do processo de LPBF surgem na secção transversal do provete enquanto que nas ligas produzidas na vertical surgem na secção longitudinal. A microestrutura da liga convencional era constituída por grãos equiaxiais de α e entre estes surgem $\alpha + \beta$ lamelar. A liga produzida horizontalmente por LPBF apresentou uma tensão de rotura superior quando comparando com a liga produzida na vertical, mas a extensão após rotura foi semelhante entre as duas. As ligas de LPBF mesmo apresentando maiores valores de tensão de rotura do que a liga convencional, apresentam valores de extensão após rotura relativamente baixos devido à sua microestrutura.

Os tratamentos de recozimento provocaram a decomposição da martensite em $\alpha + \beta$ lamelar, mas não foi possível avaliar a extensão desta transformação. Ao nível das propriedades mecânicas, não foi observada grande variação tanto ao nível da tensão de rotura como da ductilidade. O tratamento de solubilização com arrefecimento em água permitiu temperar as ligas, já com a solubilização com arrefecimento ao ar obteve-se uma microestrutura $\alpha + \beta$ típica de Widmanstätten. Nas microestruturas solubilizadas também foram observados grãos equiaxiais de α primário. Os tratamentos de envelhecimento permitiram decompor a martensite formada durante o arrefecimento em água após solubilização. Assim, a principal diferença entre as microestruturas das ligas envelhecidas e das ligas recozidas é a presença dos grãos α -primário juntamente com a estrutura lamelar de $\alpha + \beta$. Neste caso, tanto o R_m como o $R_{p0,2}$ tenderam a aumentar com os tratamentos de solubilização seguidos de envelhecimento. Mas a ductilidade reduziu significativamente. A redução da ductilidade foi atribuída à presença da camada superficial dura e frágil, α -case, que se formou durante os tratamentos térmicos. As ligas de LPBF apresentam alguma anisotropia de propriedades mecânicas mesmo após tratamento térmico.

Os ensaios de DSC permitiram estudar as transformações que ocorrem durante o aquecimento das ligas de Ti-6Al-4V convencional e produzida por LPBF no estado inicial e tratadas termicamente. Nas ligas de manufatura aditiva tanto no estado inicial como tratadas termicamente verificou-se um conjunto de transformações entre os 600 e os 1010 °C que corresponde à decomposição da martensite e a transformação de α até à temperatura de 1010 °C, considerada o β -transus. As curvas de DSC das ligas produzidas por LPBF apresentam um pico endotérmico à temperatura de 820 °C, correspondente à transformação da fase lamelar, o que pode indicar que as temperaturas selecionadas para os tratamentos de recozimento e envelhecimentos são baixas. Para obter a transformação das fases lamelares seriam necessárias temperaturas mais próximas dos 800 °C ou, em alternativa, uma vez que esta é uma transformação controlada por difusão, tratamentos mais prolongados.

Com ensaios de difração de raios-X, foi possível observar que o tratamento de solubilização com arrefecimento em água apresenta uma microestrutura martensítica semelhante à obtida pelo processo de LPBF, só com as agulhas de α' menos espessas, justificando o aumento de dureza com aplicação deste tratamento térmico. Com os tratamentos de envelhecimentos, os difratogramas diferem bastante dos observados para a liga somente solubilizadas, indicando que ocorreu a transformação da martensite. A difração de raios-X não permitiu avaliar a extensão da decomposição da α' nem identificar a presença da fase β nas amostras envelhecidas.

Em suma, os diversos fatores, tais como, a presença do α -case e a possível decomposição incompleta da martensite, não permitiram a melhoria da ductilidade da liga Ti-6Al-4V produzida por manufatura aditiva de LPBF com aplicação dos tratamentos térmicos de recozimento ou envelhecimento a 540 e 740 °C.

CAPÍTULO 6

Trabalhos Futuros

Para trabalhos futuros, sugere-se a caracterização das fases presentes através de outras técnicas não utilizadas neste estudo, como por exemplo a microscopia eletrónica de transmissão. Com esta seria possível verificar a existência de martensite e de deslocações na liga. Também a caracterização por EBSD (*electron backscatter diffraction*) permitiria avaliar a presença de maclas e texturas, o que seria interessante devido à estrutura colunar dos grãos formados no processo de LPBF.

Recomenda-se o estudo do aumento do tempo e da temperatura do estágio tanto no recozimento como no envelhecimento, de forma a garantir a decomposição completa da martensite e, no caso do envelhecimento, permitir também a possível precipitação de compostos intermetálicos.

Por fim, aconselha-se ao estudo do efeito mais aprofundado da formação do α -case. Não só do efeito da remoção desta camada na melhoria da ductilidade das ligas, por exemplo por meios de maquinagem, mas também a prevenção da sua formação durante os tratamentos térmicos.

Bibliografia

- [1] Dirk Herzog, Vanessa Seyda, Eric Wycisk, and Claus Emmelmann. Additive manufacturing of metals. *Acta Materialia*, 117:371-392, 2016.
- [2] Hossein Eskandari Sabzi. Powder bed fusion additive layer manufacturing of titanium alloys. *Materials Science and Technology*, 35(8):875-90, 2019.
- [3] Charlie Brooks. *Heat treatment, structure and properties of nonferrous alloys*. American Society for Metals, Ohio, 1982.
- [4] Shunyu Liu and Yung Shin. Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: A review. *Materials and Design*, 164:107552, 2019.
- [5] Zhigang Zak Fang, James Paramore, Pei Sun, Ravi Chandran, Ying Zhang, Yang Xia, Fei Cao, Mark Koopman, and Michael Free. Powder metallurgy of titanium - past, present, and future. *International Materials Reviews*, 63(7):407-459, 2018.
- [6] Hongbo Suo, Zheyuan Chen, Jianrong Liu, Shuili Gong, and Jianzhong Xiao. Microstructure and mechanical properties of Ti-6 Al-4V by electron beam rapid manufacturing. *Rare Metal Materials and Engineering*, 43(4):780-785, 2014.
- [7] Anatoliy Popovich, Vadim Sufiiarov, Evgeni Borisov, and Igor Polozov. Microstructure and mechanical properties of Ti-6Al-4V manufactured by slm. Key Engineering Materials, 651-653:677-82, 2015.
- [8] Young-Kyun Kim, Soon-Hong Park, Yong-Jin Kim, Bandar Almangour, and Kee-Ahn Lee. Effect of stress relieving heat treatment on the microstructure and high-temperature compressive deformation behavior of Ti-6Al-4V alloy manufactured by selective laser melting. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 49(11):5763-5774, 2018.
- [9] Tiago Sartor, Jorge Vicente Lopes da Silva, Reyolando Lopes Rebello da Fonseca Brasil, and Rafael Celeghini Santiago. Characterization of titanium alloy (Ti6Al4V) obtained by additive manufacturing. Technical report, SAE Technical Paper, 2020.

- [10] Lore Thijs, Frederik Verhaeghe, Tom Craeghs, Jan Van Humbeeck, and Jean-Pierre Kruth. A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti-6Al-4V. Acta Materialia, 58(9):3303-3312, 2010.
- [11] Song Bo, Shifeng Wen, Chunze Yan, Qingsong Wei, and Yusheng Shi. Selective Laser Melting for Metal and Metal Matrix Composites. Academic Press, 2020.
- [12] ASM Handbook Powder Metallurgy. ASM International, 1991.
- [13] Xiaoli Zhao, Shujun Li, Man Zhang, Yandong Liu, Timothy B. Sercombe, Shaogang Wang, Yulin Hao, Rui Yang, and Lawrence E. Murr. Comparison of the microstructures and mechanical properties of Ti-6Al-4V fabricated by selective laser melting and electron beam melting. *Materials and Design*, 95:21-31, 2016.
- [14] T. Vilaro, C. Colin, and J. D. Bartout. As-fabricated and heat-treated microstructures of the Ti-6Al-4V alloy processed by selective laser melting. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 42(10):3190-3199, 2011.
- [15] Chunlei Qiu, Nicholas Adkins, and Moataz Attallah. Microstructure and tensile properties of selectively laser-melted and of hiped laser-melted Ti-6Al-4V. *Materials Science and Engineering: A*, 578:230-239, 2013.
- [16] Hafiz Muhammad Hamza, Kashif Mairaj Deen, and Waseem Haider. Microstructural examination and corrosion behavior of selective laser melted and conventionally manufactured Ti6Al4V for dental applications. *Materials Science and Engineering: C*, 113:110980, 2020.
- [17] Eric Wycisk, Andreas Solbach, Shafaqat Siddique, Dirk Herzog, Frank Walther, and Claus Emmelmann. Effects of defects in laser additive manufactured Ti-6Al-4V on fatigue properties. *Physics Procedia*, 56:371-378, 2014.
- [18] ASM Handbook Heat Treating. ASM International, 1991.
- [19] Ian Polmear. Light alloys: from traditional alloys to nanocrystals. Elsevier, 2006.
- [20] Junjie He, Duosheng Li, Wugui Jiang, Liming Ke, Guohua Qin, Yin Ye, Qinghua Qin, and Dachuang Qiu. The martensitic transformation and mechanical properties of Ti6Al4V prepared via selective laser melting. *Materials*, 12(2):321, 2019.
- [21] Sheng Cao, Ruikun Chu, Xigen Zhou, Kun Yang, Qingbo Jia, Chao Voon Samuel Lim, Aijun Huang, and Xinhua Wu. Role of martensite decomposition in tensile properties of selective laser melted Ti-6Al-4V. *Journal of Alloys and Compounds*, 744:357-363, 2018.
- [22] G. Lütjering and J.C. Williams. *Titanium*. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [23] S. Q. Wu, Y. J. Lu, Y. L. Gan, T. T. Huang, C. Q. Zhao, J. J. Lin, S. Guo, and 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*, 672:643-652, 2016.
- [24] P. Homporová, Maria Cecilia Poletti, M. Stockinger, and Fernando Warchomicka. Dynamic phase evolution in titanium alloy Ti-6Al-4V. 1:737-740, 2012.
- [25] Fan Zhechao and Hongwei Feng. Study on selective laser melting and heat treatment of Ti-6 Al-4V alloy. *Results in Physics*, 10:660-664, 2018.

ANEXO \mathbf{A}

Listagem de picos dos difratogramas

(Este espaço foi intencionalmente deixado em branco)

Measurement Conditions:

BRUKER-binary V3 (.RAW)
Gonio
30,0000
90,0000
0,0200
2,0000
Pre-set time
0,0000
Fixed
0,6000
10,00
0,1000
25,00
Cu
1,54060
40 mA, 40 kV

Peak List: liga Ti-6Al-4V convencional, no estado inicial

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
35,510080	876,878400	0,120000	2,52600	100,00
38,496140	155,763900	0,288000	2,33666	17,76
39,772510	126,172400	0,288000	2,26456	14,39
40,452470	612,016100	0,240000	2,22805	69,79
53,226340	12,139630	0,576000	1,71955	1,38
63,438800	23,529740	0,384000	1,46512	2,68
74,821500	73,273640	0,576000	1,26793	8,36
76,746330	15,281900	0,480000	1,24086	1,74
78,084020	118,254700	0,480000	1,22291	13,49

Peak List: liga Ti-6Al-4V convencional, solubilizada a 950 °C por 1 hora

	TT 1 1 . E . 3		1	D 1 I . 52/3
Pos. $[°2Th.]$	Height [cts]	FWHM Left [°21h.]	d-spacing [A]	Rel. Int. [%]
35,285210	344,530500	0,336000	2,54158	22,37
38,494600	1133,235000	0,240000	2,33675	73,59
40,334500	1540,003000	0,432000	2,23429	100,00
53,306900	36,495520	0,384000	1,71714	2,37
63,122400	14,660610	1,152000	1,47170	0,95
71,048380	22,659030	0,768000	1,32571	1,47
74,757220	11,509470	0,768000	1,26886	0,75
82,494710	31,351670	0,768000	1,16834	2,04
87,175000	11,291600	1,152000	1,11725	0,73

Peak List: liga Ti-6Al-4V fabricada por SLM na vertical, no estado inicial

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
35,363980	125,643200	0,240000	2,53610	21,66
38,483090	188,581200	0,240000	2,33742	32,51
39,488060	10,124130	0,090000	2,28021	1,75
40,512720	580,133500	0,288000	2,22488	100,00
53,343820	77,713110	0,384000	1,71604	13,40
63,580960	43,067080	0,480000	1,46218	7,42
71,036060	70,404880	0,672000	1,32591	12,14
76,976080	33,312420	0,672000	1,23772	5,74
78,372310	19,155630	0,768000	1,21913	3,30

Peak List: liga Ti-6Al-4V fabricada por SLM na vertical, solubilizada a 950 °C por 1 hora

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
35,422440	69,550960	0,384000	2,53205	27,47
38,591170	37,768250	0,384000	2,33112	14,92
40,466180	253,161500	0,288000	2,22733	100,00
53,279150	53,088920	0,384000	1,71797	20,97
63,342960	20,076000	0,768000	1,46710	7,93
71,030400	27,385710	0,768000	1,32600	10,82
76,660400	28,035810	0,768000	1,24203	11,07
77,931100	0,992436	0,090000	1,22493	0,39

Peak List: liga Ti-6Al-4V fabricada por SLM na vertical, solubilizada a 950 °C por 1 hora e envelhecida a 540 °C por 4 horas

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
35,955470	19,005480	0,288000	2,49573	1,77
40,386930	27,284770	0,384000	2,23151	2,54
53,265100	509,078900	0,336000	1,71839	47,48
56,774500	11,970180	0,576000	1,62022	1,12
57,621770	15,777780	0,768000	1,59840	1,47
63,538270	1072,242000	0,192000	1,46306	100,00
70,047080	21,947470	0,288000	1,34219	2,05

Peak List: liga Ti-6Al-4V fabricada por SLM na vertical, solubilizada a 950 °C por 1 hora e envelhecida a 740 °C por 4 horas

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
33,150970	43,436950	0,180000	2,70017	18,94
35,941240	-2,440129	0,090000	2,49668	-1,06
40,532910	18,426860	0,360000	2,22381	8,03
53,316260	90,711510	0,360000	1,71686	39,55
63,628290	229,373300	0,240000	1,46121	100,00
71,112950	25,179980	0,480000	1,32466	10,98

anexo B

Ficha padrão de XRD do composto Ti₃Al

(Este espaço foi intencionalmente deixado em branco)

Name and formula

Reference code:	00-014-0451
PDF index name:	Aluminum Titanium
Empirical formula: Chemical formula:	AITi ₃ AITi ₃

Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63/mmc
Space group number:	194
a (Å):	5,7700
b (Å):	5,7700
c (Å):	4,6200
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Calculated density (g/cm ³):	3,06
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	133,21
Z:	2,00
RIR:	-

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic
	Alloy, metal or intermetalic
Quality:	Blank (B)

Comments

General comments: No superlattice reflections were observed at temperatures above 600 C.

References

Primary reference:

Goldak, Parr., Trans. Am. Inst. Min. Eng., 221, 639, (1961)

Peak list

No.	h	k	1	d [A]	2Theta[deg	g] I [%]
1	1	0	1	3,38000	26,347	4,0
2	1	1	0	2,88000	31,027	2,0
3	2	0	0	2,49800	35,922	20,0
4	0	0	2	2,30700	39,011	25,0
5	2	0	1	2,19100	41,167	100,0
6	2	0	2	1,69900	53,922	18,0
7	2	2	0	1,44000	64,678	18,0
8	2	0	3	1,31000	72,033	30,0
9	4	0	0	1,24900	76,156	2,0
10	2	2	2	1,22500	77 , 926	30,0

Date: 01/09/2021 Time: 14:24:13					File	: FA_T	
11	4	0	1	1,20400	79 , 551	18,0	
12	0	0	4	1,15600	83,572	4,0	
13	4	0	2	1,09900	89,000	4,0	
14	2	0	4	1,04900	94,499	4,0	
15	4	0	3	0,97000	105,145	10,0	
16	4	2	1	0,92500	112,766	18,0	
17	2	2	4	0,90300	117,089	18,0	
18	4	2	2	0,87400	123,611	4,0	
19	2	0	5	0,86800	125,107	10,0	
20	6	0	0	0,83200	135 , 591	25,0	
21	4	2	3	0,80600	145 , 767	40,0	
22	6	0	2	0,78300	159,333	18,0	

Stick Pattern

