

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

EFEITO DO INOCULANTE Al-Nb-B NA MICROESTRUTURA E
PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA AA2017 FABRICADA POR FUSÃO
EM LEITO DE PÓ A LASER

Pamela Karina dos Santos Bomfim

São Carlos-SP
2023

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**EFEITO DO INOCULANTE Al-Nb-B NA MICROESTRUTURA E
PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA AA2017 FABRICADA POR FUSÃO
EM LEITO DE PÓ A LASER**

Pamela Karina dos Santos Bomfim

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTORA EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Piter Gargarella

Coorientador: Dr. Francisco Gil Cury

Agência Financiadora: CNPq - Processo:167845/2018-7

São Carlos-SP

2023

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe, Ana Maria, e ao meu esposo, André Montes, com todo carinho.

VITAE

Mestra em Ciência e Tecnologia Nuclear- Materiais pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade São Paulo (2014).

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Fundação Educacional Inaciana Padre Sabóia de Medeiros- Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo (2011).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Pamela Karina dos Santos Bomfim, realizada em 24/01/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Piter Gargarella (UFSCar)

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini (UFSCar)

Prof. Dr. José Eduardo Spinelli (UFSCar)

Prof. Dr. Fernando José Gomes Landgraf (USP)

Prof. Dr. Luis César Rodriguez Aliaga (UERJ)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores, Prof. Piter Gargarella e Prof. Francisco Gil Coury, pelas reuniões, discussões e por todo aprendizado neste período. Agradeço também ao Prof. Conrado Ramos Moreira Afonso que se dispôs a fazer as análises de microscopia de transmissão no CNPEM e aos professores Dr. Sérgio Amancio Taglia Filho e a Dra Maria Poletti por permitirem a utilização do microscópio do EBSD na Universidade de Graz/ Áustria e ao Dr. Ricardo Henrique Buzzolin por ter me ajudado nas análises e nas discussões valiosas dos resultados de EBSD.

À Prof^a Danielle Cristina Camillo Magalhães pela ajuda inicial na preparação das amostras submetidas à análise de EBSD, além do apoio e o compartilhamento de ideias.

Agradeço ao Moysés Leite Lima, Flávia Costa da Silva e o Israel Aparecido Cruz pelas análises de caracterizações físicas e as propriedades reológicas dos pós realizados no IPT.

Ao Willy, Vitor, Luiz, Marcelo, Antônio e o Fasano da empresa Omnitek por terem me ajudado na fabricação das amostras por Fusão em leito de pó a laser.

Esta pesquisa utilizou recursos do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (Lnnano), uma instalação nacional aberta do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI) operada pelo Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

Ao PPGCEM e ao DEMa por todo suporte e a infraestrutura que possibilitaram a realização desta pesquisa de doutorado, além do corpo docente e do corpo técnico, em especial ao Prof. Dr. Guilherme Zepon, Dr. Cláudio S. Kiminami, Dr. José Eduardo Spinelli, Ana Vieira, Vitor Mendes, Michele Mendes, Edson D' Almeida (Beto), Rover Eric, Walter Mariano, Matheus Maintinguer, Felipe, Rhuan, Marcelo Cavallaro e tantos outros que colaboraram para a conclusão deste trabalho.

À minha mãe e ao meu esposo pelo apoio incondicional e além de acreditarem sempre em mim.

Àqueles que me apoiaram e proporcionaram momentos de discussão e descontração como Ana Carolina, Guilherme, Sarah, Marcella, Danusa, Leonardo, Rodrigo, Leandro, Lucas, André Luiz, Tales, Christie, Vanda, Bruna, Brenda, Aylanna, Luana, Gustavos (Bertolli e Figueira), Adriel, Vitor, Laura, Bruno e o Nicolas.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 167845/2018-7.

Ao Projeto Jovem Pesquisador FAPESP - Fundação Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, processo 2017/27031-4.

RESUMO

A mistura de nanopartículas a base de Ti, Zr, Ta, Sc e Nb, usadas como inoculantes, tem se mostrado uma abordagem promissora para modificar as ligas de alumínio endurecidas por precipitação (2XXX e 7XXX) para o processo de fusão em leito de pó a laser (FLP-L), promovendo assim peças com grãos equiaxiais e isentas de trincas de solidificação. Apesar disso, a manipulação de nanopartículas pode trazer riscos à saúde do operador e elas tendem a se aglomerar, dificultando a obtenção de uma mistura homogênea. Frente a isso, esta tese de doutorado teve como objetivo investigar o efeito da mistura de partículas micrométricas do inoculante Al-5,0Nb-0,5B na liga AA2017 a fim de observar os efeitos na evolução microestrutural, bem como no comportamento mecânico. Foram estudadas duas adições: AA2017+ 1% Al-5,0Nb-B; e AA 2017+2%Al-5,0Nb-0,5B (%p). Por meio das caracterizações físicas e da avaliação das propriedades reológicas, observou-se que as partículas do pó misturado não apresentaram alta esfericidade, além disso estavam ligeiramente mais aglomeradas, apresentando assim maior dificuldade de escoamento na maioria dos testes reológicos. Determinou-se, inicialmente, a janela de processamento da liga AA2017 e, partindo desses resultados, foram produzidas as amostras AA2017 com inoculante. Constatou-se que a amostra AA2017 apresentou grãos colunares de alumínio com trincas atravessando as poças de fusão, ao passo que a liga AA2017+2% Al-5,0Nb-0,5B consistia de grãos equiaxiais. Resultados de EBSD para ambas amostras indicaram baixa textura do tipo fibra, contudo a amostra AA 2017 com inoculante apresentou uma textura cuja intensidade foi ligeiramente mais baixa. Por fim, foram medidas as propriedades em compressão, onde observou-se que a tensão de escoamento da liga AA2017+2%Al-Nb-B (~215 MPa) foi superior à da AA2017 (~170 MPa).

Palavras-chave: Fusão em leito de pó a laser FLP-L; ligas de alumínio; inoculação Al-Nb-B; microestrutura; propriedades mecânicas.

ABSTRACT

EFFECT OF THE INOCULANT Al-Nb-B ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE AA2017 ALLOY FABRICATED BY LASER-BASED POWDER BED FUSION.

The blending of finer powders of Ti, Zr, Ta, Sc, and Nb compounds as inoculants has been a promising strategy to modify precipitation-hardened aluminum alloys for laser-based powder bed fusion process (L-PBF), promoting a crack-free equiaxed microstructure in the final L-PBF component. Despite this, manipulating nanoparticles may bring risks to the operator's health, and such particles tend to agglomerate, making it difficult to obtain a perfect mixture. Therefore, this doctoral thesis aimed to investigate the effect of mixing micrometric particles of the inoculant Al-5.0Nb-0.5B in the AA2017 alloy on the microstructural evolution, as well as in the mechanical behavior. Two additions were studied: AA2017+ 1% Al-5.0Nb-B and AA2017+2%Al-5.0Nb-0.5B (%wt). Through the physical characterizations and the evaluation of the rheological properties, it was observed that the mixed powder particles did not show high sphericity; they were also slightly more agglomerated, thus presenting more significant flow difficulties in most of the rheological tests. Initially, the processing window for the AA2017 alloy was determined and, based on these results, AA2017+2%Al-5.0Nb-0.5B alloy was produced by L-PBF. It has been found that the AA2017 sample had columnar aluminum grains with cracks crossing the melt pools, while AA 2017+2% Al-5.0Nb-0.5B consisted of equiaxed grains. EBSD results for both samples indicated a low fibre texture; however, the AA2017 sample with inoculant showed a texture whose intensity was slightly lower. Finally, the compression properties were measured, and it was noted that the yield strength of the AA2017+2%Al-Nb-B alloy (~215 MPa) was higher than the AA2017 (~171 MPa).

Keywords: Laser-based powder bed fusion (L-PBF); aluminum alloys; inoculation Al-Nb-B; microstructure; mechanical properties

PUBLICAÇÕES

- **BOMFIM, P.K.S.**; FIGUEIRA, G., GARGARELLA, P. Preparation and Characterization AlCoCrFeNi alloy produced by gas atomization. In: VVIII Brazilian MRS Meeting, Balneário de Camburiú, SC, Setembro, 2019. In: SBPMat 2019, Balneário Camburiú. XVIII B- MRS Meeting., Setembro, 2019.
- **BOMFIM, P.K.S.**, PINOTTI, V. E., MATHIAS, L.E.T., GARGARELLA, P. Production and Characterization of inoculated AA2017 powder by gas atomization. In: SBPMat 2021, XIX MRS Meeting., on-line, Setembro, 2021.
- **BOMFIM, P.K.S.**, FREITAS, B.J.M., ROJAS, N.A., COURY, F.G.; GARGARELLA, P. Selective laser melting of AA2017/AlNbB powder mixture: Effect of AlNbB addition and processing parameters on densification and microstructure. In: SBPMat 2021, XIX MRS Meeting., on-line, Setembro, 2021.
- **BOMFIM, P.K.S.**; BATISTÃO, B.F.; OTANI, L.C.; FIGUEIRA, G.; BUZOLIN, R.H.; FILHO, S.A.T.; KOGA, G.Y.; COURY, F.G.; GARGARELLA, P. Microstructural evaluation and corrosion behaviour of AA 2017 modified with Al-5,0Nb-0,5B inoculant alloy produced by laser powder bed fusion. In: Materials Science and Engineering- MSE, Hybrid Congress, Darmstadt & on-line, Setembro, 2022.
- **BOMFIM, P.K.S.**; FIGUEIRA, G.; BACHIEGA, F.L.; ARIAS, N.R.; BATISTÃO, B.F.; ARAUJO, A.P.M.; KIMINAMI, C.S.; COURY, F.G., GARGARELLA, P. Microestrutura e a resistência a compressão da liga AA 2017 produzida por fusão em leito de pó a laser. In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (24 CBECIMAT), 2022, Águas de Lindóia- São Paulo-Brasil. 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (24 CBECIMAT), Novembro, 2022.
- **BOMFIM, P.K.S.**; WANG, P., COURY, F.C.; GARGARELLA, P. Characterization of gas atomized AlCoCrFeNi alloy powder Materials Research, v.25, p.1-6, 2021.
- **BOMFIM, P.K.S.**; BATISTÃO, B.F.; SILVA, F.C.; PINOTTI, V.E.; LIMA, M.L.; COURY, F.G.; GARGARELLA, P. Physical Characterization and Rheological Behaviour of AA2017 powder modified with Al-5,0Nb-0,5B inoculant powder for Laser Powder Bed Fusion *submetido no periódico Powder Technology em Março/2023.*

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxv
1 INTRODUÇÃO, JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	7
2.1 Fusão em leito de pó a laser (FLP-L) e seus principais parâmetros.....	7
2.2 Produção e caracterização dos pós para fusão em leito de pó a laser	10
2.3 Fundamentos da Solidificação	13
2.3.1 Solidificação fora do equilíbrio na fusão em leito de pó a laser.....	13
2.3.2 Formação das trincas de solidificação e outros defeitos na FLP-L	21
2.4 Adição do inoculante	27
2.5 Ligas de alumínio usadas na fusão em leito de pó a laser e seus desafios.....	36
2.5.1 Principais ligas de alumínio e suas modificações.....	36
2.5.2 Liga AA2017 e sua metalurgia	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 Fabricação dos lingotes	48
3.2 Atomização dos lingotes.....	49
3.3 Mistura física dos pós.....	49
3.4 Produção das amostras da liga AA2017 e das ligas modificadas pela fusão em leito de pó a laser	50
3.5 Caracterização física, química e estrutural.....	55
3.5.1 Caracterização física dos pós	55
3.5.1.1 Distribuição do tamanho de partículas	55
3.5.1.2 Densidade esquelética	57

3.6 Propriedades reológicas dos pós	58
3.7 Caracterização das amostras produzidas por FLP-L	62
3.7.1 Densidade por Arquimedes	62
3.7.2 Determinação da fração e do comprimento das trincas por microscopia óptica (MO).....	62
3.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD)	64
3.7.4 Microscopia eletrônica de transmissão.....	65
3.7.5 Difração de raios-X (DRX).....	67
3.7.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	67
3.7.7 Ensaios Mecânicos	67
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
4.1 Caracterização física e microestrutural dos pós.....	69
4.1.1 Distribuição e tamanho das partículas.....	69
4.1.2 Morfologia e microestrutura das partículas.....	71
4.2 Propriedades reológicas	75
4.2.1 Avaliação sob a condição de fluxo dinâmico	75
4.2.2 Avaliação sob a condição aerada.....	77
4.2.3 Avaliação sob a condição de compressão	79
4.3 Determinação da janela de processamento da liga AA2017 e suas modificações	83
4.3.1 Primeiros testes da liga AA2017 produzida por FLP-L.....	83
4.3.2 Testes das ligas modificadas (AA2017 + 1% e 2% Al-5,0Nb-0,5B).....	87
4.4 Análise química e microestrutural das amostras produzidas por FLP-L.....	94
4.4.1 Análise química das amostras produzidas por FLP-L	94
4.4.2 Avaliação microestrutural por microscopia óptica, DRX e térmica	95
4.4.3 Avaliação microestrutural a partir da microscopia eletrônica de varredura e da difração de elétrons retroespalhados	101
4.4.4 Avaliação microestrutural a partir da microscopia eletrônica de transmissão	111
4.4.5 Avaliação das propriedades mecânicas	120
5 CONCLUSÕES	125

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	129
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	131
APÊNDICE A.....	143

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1-Valores típicos do fator de restrição de crescimento (Q) em alumínio. (tabela adaptada [70])	33
Tabela 2.2- A relação das ligas da série 2XXX e suas respectivas sensibilidades as trincas de solidificação [81]	37
Tabela 2.3- Composição química (% peso) da liga AA2017 [85].	40
Tabela 2.4- Propriedades mecânicas das liga AA2017 a 25°C (tabela adaptada de [85]).	42
Tabela 3.1- Composição química (% peso) dos lingotes da liga AA2017 e do inoculante Al-5,0Nb-0,5B obtida por fluorescência de raios X e espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado.....	48
Tabela 4.1-Circularidade, rugosidade obtidas pela análise de imagem dinâmica e adensidade esquelética obtida por picnometria de gás hélio.....	73
Tabela 4.2-Composição química (%peso) por ICP-OES das amostras produzidas por FLP-L baseada na composição nominal [85].	95
Tabela 4.3- Resistência mecânica sob compressão da liga AA2017 processada por FC, FLP-L, FLP+TT e da liga AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B processada por FLP-L e FLP-L+ TT.	122
Tabela 4.4-Comparativo da tensão de escoamento sob compressão da liga AA2017 sem e com o inoculante Al-5,0Nb-0,5B com o trabalho realizado por Wang <i>et al.</i> [14]com a liga AA2024 sem e com TiB2.	123

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1-Representação esquemática do processo FLP-L (figura adaptada de [31]).	7
Figura 2.2- Diferentes estratégias de varredura: Zigue-zague alternado com camadas alternadas de 45°; zigue-zague alternado com camadas alternadas de 90°; xadrez com camadas alternadas 90°; xadrez com variação de ilhas e xadrez com variação de ilhas e camadas alternadas 90° (figura adaptada de [35]).	9
Figura 2.3-Representação esquemática da interação do feixe de laser com o pó metálico (figura adaptada de [47]).	13
Figura 2.4-(a, b, c) Relação do diagrama de fases, com a concentração de soluto no líquido e alteração da temperatura (figura adaptada de [22]).(d) Influência do superesfriamento constitucional no modo de solidificação: (a) planar; (b) celular; (c) colunar dendrítico e (d) dendrítico equiaxial, onde S, L e M significam sólido, líquido e zona pastosa, respectivamente (figura adaptada de [48]).	14
Figura 2.5-Gráfico da transição colunar-equiaxial (velocidade de solidificação versus gradiente térmico) para diversos processos de fundição (figura adaptada de [51]).	16
Figura 2.6- Mapa de solidificação que relaciona o gradiente de temperatura (G) e a taxa de solidificação (R), enquanto a razão G/R controla a morfologia dos grãos e o produto G*R controla a taxa de resfriamento. Altos valores de G e valores intermediários de R (região central-superior) indicam a formação de uma microestrutura celular ou dendrítica comumente encontrada na FLP-L (figura adaptada de [54]).	18
Figura 2.7- (a),(b) Distribuição de temperatura e taxa de resfriamento em diferentes posições da poça durante o processo FLP-L da liga Al-12Si obtida na simulação COMSOL (figura adaptada de [55]); (c) Variação do gradiente térmico e da velocidade de solidificação à medida que se distância da borda da poça de fusão; (d) Orientação do gradiente térmico (G) e da velocidade de solidificação dentro da poça de fusão (R) (figura adaptada de [48]).	19
Figura 2.8-Efeito da tensão superficial em função da dependência da temperatura nas características de fluxo na poça de fusão: (a) ausência de	

agentes tensoativos;(b) presença de agentes tensoativos (figura adaptada de [56]).	20
Figura 2.9 - (a) Esquema indicando as regiões na poça de fusão que os principais defeitos das peças de alumínio produzidas por FLP-L aparecem; (b) trinca de solidificação; (c) poro por falta de fusão; (d) poro de Keyhole; (e) poro proveniente de gás aprisionado (figura adaptada de [57]).	22
Figura 2.10-Sequência da solidificação direcional de cristais na zona pastosa, estabelecida na teoria de coalescência (figura adaptada de [58]).	24
Figura 2.11-Esquema do efeito da tensão superficial do líquido no contorno do grão (figura adaptada de [48]).	26
Figura 2.12-Ilustração da estrutura cristalina obtida no software VESTA e os respectivos desajustes cristalográficos considerando o modelo E2EM das partículas nucleantes potenciais do alumínio.	31
Figura 2.13- (a) Imagem de MO dos grãos grosseiros de alumínio e precipitados com microconstituente eutético; (b) Imagem de MEV em modo BSE da matriz de alumínio e precipitados distintos e respectivos espectros obtidos por EDS da amostra AA 2017 produzida por fundição contínua [86].	43
Figura 2.14-a) Imagens de elétrons retroespalhados e o mapeamento químico obtido por EDS/ MEV; (b) Imagens da liga AA 2017 fundida por sucção no molde de cobre obtidas por MET em modo campo claro e as respectivas difrações de área selecionada do precipitado Al_2CuMg e dos precipitados θ' - Al_2Cu dispersos na matriz e a fase eutética é constituída pela θ - Al_2Cu [88].	44
Figura3.1-Fluxograma do procedimento experimental empregado no desenvolvimento desta tese de doutorado.	47
Figura 3. 2-Atomizador a gás HERMIGA 75/5VI (EAC) - PSI Phoenix Scientific Industries do Laboratório de Atomização e Revestimento do DEMa/UFSCar.	49
Figura 3. 3-Misturador Turbula CH 4005 do Laboratório de Cerâmicas DEMa/UFSCar.	50
Figura 3. 4- (a) Equipamento Omnisint- 160; (b) Esquema da investigação da janela de processamento para fabricação dos cubos da liga AA2017 variando a potência (100-300W) e velocidade de varredura (400-2000mm/s)-detalhamento de cada combinação de parâmetro; (c) cubos da liga AA2017; (d) Identificação	

das amostras da liga AA2017 e seus respectivos valores de densidade de energia volumétrica (e) Esquema da produção dos cubos após a mistura dos pós (AA2017+ 1% e 2% Al-5,0Nb-0,5B) com os parâmetros ótimos (P= 250 e V=400-1000mm/s; P= 300W e V= 500-1500mm/s); f) cubos produzidos a partir da mistura dos pós (AA2017+1% e 2%Al-5,0Nb-0,5B); g) Identificação das amostras fabricadas a partir da mistura dos pós e seus respectivos parâmetros de fabricação e os valores de densidade de energia volumétrica.	54
Figura 3.5- Equipamento Laser Scattering Particle Size Distribution Analyser 930 da marca Horiba do laboratório de Materiais Viteros (LaMaV) do DEMa/UFSCar.	56
Figura 3. 6-Equipamento AccuPyc™ 1330 Micromeritics para determinação da densidade esquelética do Laboratório de Cerâmicas do DEMa/UFSCar.	57
Figura 3.7-Illustração esquemática do ensaio de propriedade reológica sob condição de cisalhamento para obter a coesão, tensão de fluxo não confinado e fator de fluxo (figura adaptada de [97]).	62
Figura 3.8-Illustração esquemática da determinação da fração e o do comprimento das trincas usando a função <i>Ridge detection</i> e <i>Threshold</i> do software Image J.	63
Figura 3.9-Indicação das lamelas da AA2017 e AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B extraídas: (a, c) borda da poça de fusão e (b, d) centro da poça de fusão; e) disposição das lamelas nos respectivos grids.	66
Figura 3.10-Desenho do corpo de prova para o ensaio de compressão (dimensão em mm).	68
Figura 4.1- Curvas de distribuição granulométrica (fração volumétrica e volume acumulado em função do diâmetro das partículas) medidas pelo método de difração a laser usando o meio etilenoglicol: (a) pó AA2017; (b) pó do inoculante Al-5,0Nb-0,5B e (c) pó misturado (AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5bB).	70
Figura 4.2- Imagens de elétrons secundários das partículas dos pós obtidas por MEV: (a, b) pó da AA2017 (20 - 75µm);(c,d) pó Al-5,0Nb 0,5B (< 53µm); (e, g) mistura dos pós (AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B -20-75µm).	72

Figura 4.3- Seção transversal dos pós e a distribuição dos elementos (Al, Cu, Mg, Mn, Si, Fe, e B) obtida por EDS do MEV: (a) AA2017; (b) Al-5,0Nb-0,5B; (c) AA 2017+2%Al-5,0Nb-0,5B.....	74
Figura 4.4- Resultados das propriedades reológicas sob fluxo dinâmico do pó da AA2017 e do pó misturado (AA2017+2% Al-5,0Nb-0,5B): (a) Densidade aparente e batida; (b) Energia específica e (c) Energia de fluxo básico.	76
Figura 4.5- Resultados das propriedades reológicas sob condição aerada do pó da AA2017 e do pó misturado (AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B): (a)Energia de aeração versus a velocidade de nitrogênio; (b)Taxa de aeração.	78
Figura 4.6- Resultados das propriedades reológicas sob a condição de compressão do pó da AA2017 e do pó misturado (AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B): (a) Permeabilidade e (b) Compressibilidade.	80
Figura 4.7- Resultados das propriedades reológicas sob a condição de cisalhamento do pó da AA2017 e do pó misturado (AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B): (a) Tensão de cisalhamento; (b) Tensão de coesão; (c) Tensão de resistência-não confinada e (d) Fator de fluxo.....	82
Figura 4.8- (a) Gráfico da densidade relativa em função da energia volumétrica obtida pelo método de Arquimedes; (b) percentual de porosidade em função da densidade de energia volumétrica da liga AA2017 obtida pela análise de imagens por microscopia óptica;(c) Variação do percentual de porosidade em função da potência e da velocidade de varredura para liga AA2017 obtida pela análise de imagens obtidas por microscopia óptica.	84
Figura 4.9-Micrografias da seção XY da liga AA2017 preparada por FLP-L mostrando a variação das trincas de solidificação e porosidade em função da potência e velocidade de varredura do laser obtida pela análise de imagens obtidas por microscopia óptica.	86
Figura 4.10- (a) Comparação do percentual da densidade relativa em função da densidade de energia volumétrica obtida pelo método de Arquimedes; (b) Fração de trincas da liga AA2017 e AA2017 modificadas (1% e 2% Al-5,0Nb-0,5B) em função da densidade de energia volumétrica obtida pela análise de imagens obtidas por microscopia óptica.	88

- Figura 4.11- Amostras das ligas AA2017 e AA 2017 modificadas (1% e 2% Al-5,0Nb-0,5B) produzidas utilizando a potência de 250W em velocidades na faixa (400 – 1000 mm/s): (a, b) Fração de trincas e comprimento das trincas das amostras em função da velocidade de varredura obtidas por análise de imagens; (c) Imagens da seção XY obtidas por microscopia óptica, mostrando a variação de trincas em função da velocidade de varredura..... 91
- Figura 4.12- Amostras das ligas AA2017 e AA2017 modificadas (1% e 2% Al-5,0Nb-0,5B) produzidas utilizando a potência 300W em velocidades na faixa (500-1500 mm/s): (a, b) Fração de trincas e comprimento das trincas das amostras em função da velocidade de varredura obtida por análise de imagens; (c) Imagens da seção XY obtidas por microscopia óptica, mostrando a variação de trincas em função da velocidade de varredura..... 93
- Figura 4.13-Imagens obtidas por microscopia ótica das:(a,b)seção longitudinal (paralela à direção de construção) da liga AA2017 e da liga AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B ,respectivamente, produzida com potência a laser de 300 W e velocidade de 600mm/s; (c) seção transversal (paralela ao plano XY) da liga AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B; (d) Esquema ilustrativo das seções (longitudinal e transversal) que foram submetidas à análise por microscopia óptica. 96
- Figura 4.14- Difrátogramas de raios-X da AA2017, liga AA2017 modificada (AA 2017+ 2%Al-5,0Nb- 0,5B) e do inoculante: (a, b) pós; c) amostras produzidas por FLP-L; d) detalhamento dos difratogramas das amostras produzidas por FLP-L ($30^{\circ} \leq \theta \leq 50^{\circ}$). 98
- Figura 4.15-Termogramas de DSC das amostras da AA2017 e da liga modificada (AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5-B) produzidas por FLP-L: (a) Aquecimento detalha o intervalo de solidificação; (b) Resfriamento detalha as formações das fases durante a solidificação da AA 2017 com e sem inoculante. 100
- Figura 4.16- (a) Esquema ilustrativo da poça de fusão vista na direção paralela a direção de construção; (b, c)Imagens de elétrons retroespalhados da seção longitudinal paralela a direção de construção (Z) da liga AA2017 sem inoculante: (b) padrão típico das poças de fusão com uma trinca atravessando algumas poças; (c) Diferença microestrutural e química da centro da poça de fusão (CPF)

- e da borda da poça de fusão (BPF) e indicação da orientação do crescimento das células. 102
- Figura 4.17- Imagens de elétrons retroespalhados da seção longitudinal paralela a direção de construção (Z) da liga AA2017+2%Al-5,0Nb-B. (a) indicação das regiões submetidas as análises (região 1 compreende a região central da amostra e a região 2 representa a região inferior à direita); (b, c) detalhamento da poça 2 evidenciando a presença dos grãos equiaxiais; (d, e) diferença do tamanho dos grãos equiaxiais da borda e do centro da poça de fusão. 104
- Figura 4.18- Resultados de EBSD da amostra AA2017 e AA2017+2%Al-5,0Nb-B produzidas com $P=300\text{ V}$ e $V=600\text{ mm/s}$: (a, a1, b e b1) Mapa de orientação da figura de polo associado ao mapa de qualidade da imagem e somente o mapa de qualidade da imagem paralelo a direção de construção; (c, c1) Gráfico da fração versus a razão de aspecto dos grãos; (d, d1) Gráfico do tamanho médio dos grãos; (e, e1) Figuras de polo rotacionadas a 90° $\{100\}$, $\{110\}$ e $\{111\}$; (f, f1) Gráfico de desorientação dos contornos de grãos (15° - 60°). 110
- Figura 4.19- (a, b,c,d,e) Imagens obtidas da amostra AA2017 sem inoculante extraída do centro da poça de fusão: a) Mapa de EDS (Al, Cu, Mg, Mn, Si e Fe); (b,c) Imagem de campo claro (BF) e escuro (DF) e (d,e) padrões de difração da matriz e do precipitado θ -Al₂Cu nos eixos de zona $[112]$ e $[312]$, respectivamente. 112
- Figura 4.20- (a, b, c) Imagens obtidas da amostra AA2017 sem inoculante extraída da borda da poça de fusão: (a,b) imagem de campo claro (BF) e escuro (DF) da fase Q; (c) padrão de difração da fase Q no eixo de zona $[0001]$ 114
- Figura 4.21-(a, b, c, d, e, f) Imagens da amostra AA2017+2%Al-5,0Nb-0B extraída do centro da poça de fusão:(a, b) Imagem de campo claro (BF) e campo escuro (DF) dos grãos de alumínio sem a presença das partículas nucleantes no centro, porém os precipitados estão dispersos na matriz; (c) imagem de campo escuro anular (HAADF) associada com o mapa do EDS dos precipitados dispostos na matriz de Al ricos majoritariamente (Al, Cu, Mn, Fe e Si); (d, e, f) Imagem de campo claro (BF) e escuro (DF) e o respectivo padrão de difração do precipitado arredondado da fase θ - Al₂Cu no eixo de zona $[112]$; (g) Imagem

de campo claro (BF) e imagem de campo escuro associado ao perfil composicional de linha dos precipitados ricos em Cu-Mn-Fe.....	118
Figura 4.22- (a, b) Imagens da amostra AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B removida da borda de fusão. a) Imagem de MET de campo escuro anular associada ao mapa de EDS dos intermetálicos (Al, Cu e Fe); b) imagem de MET de campo claro (BF) e de campo escuro (DF) do intermetálico Al_7Cu_2Fe	120
Figura 4.23-Curvas de tensão sob compressão versus deformação das ligas AA 2017 e AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B processadas por FLP-L e envelhecidas a 170°C/72 horas.	121
Figura 4.24- Microdureza Vickers das amostras AA2017 e AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5 processadas por FLP-L.	124

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ASTM	American Standard for Testing of Materials;
AA2017	Liga de alumínio 2017
WA	Atomização a água;
PREP	Atomização por eletrodo rotativo a plasma;
GA	Atomização a gás;
PA	Atomização a plasma;
RA	Atomização rotativa;
AS	Altamente sensível a trinca de solidificação
ASTM	American Standard for Testing of Materials;
BF	Bright field;
BPF	Borda da poça de fusão;
BSE	Elétrons retroespalhados;
C₀	Composição nominal da liga;
CET	Transição colunar-equiaxial;
Cs	Compressibilidade;
CPF	Centro da poça de Fusão;
Cs	Composição da fase sólida;
ΔG	Variação de energia livre de Gibbs;
ΔGs	Variação da energia livre relacionada à superfície;
ΔGV	Variação da energia livre relacionada ao volume;
ΔT_n	Super - resfriamento de nucleação;
ΔT_{térmico}	Super - resfriamento térmico
DC	Direção de construção;
DEV	Densidade de energia volumétrica
DF	Dark field;
DRX	Difração de raios-x;
DSC	Calorimetria diferencial exploratória;
EA	Energia de aeração
EBSD	Difração de elétrons retroespalhados
EDS	Energia de espectroscopia de energia dispersiva
EE	Energia específica

EFB	Energia de fluxo básico
FC	Fundição convencional
FLP-L	Fusão em leito de pó a laser;
G	Gradiente térmico;
G/M	Razão mássica entre taxa de gás e taxa de metal;
HAADF	High angle annular dark field;
HDH	Hidrogenação-Dehidrogenação;
k	Coeficiente de partição de soluto;
L-PBF	Laser- based powder bed fusion;
MA	Manufatura aditiva;
MO	Microscopia ótica;
MS	Moderadamente sensível a trinca de solidificação
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura;
NS	Não sensível a trinca de solidificação
PC	Plataforma de construção;
Q	Coeficiente de restrição do soluto;
R	Taxa de resfriamento;
SE	Elétrons secundários;
SLM	Selective laser melting;
SRC	Super-resfriamento constitucional;
TA	Taxa de aeração;
Tgc	Temperatura de coalescimento;
TCoh	Temperatura de coerência

1 INTRODUÇÃO, JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

A recente demanda por produtos mais competitivos em termos de redução de densidade, especialmente nos setores aeronáuticos e automotivos, se justifica pela eficiência energética dos combustíveis usados. Isso implica na redução de custos para a indústria automobilística e companhias aéreas, assim como na redução da emissão de poluentes atmosféricos. Nesse contexto, têm se destacado as ligas leves a base de alumínio produzidas pelo processo de fusão em leito de pó a laser (FLP-L). A FLP-L é um processo de manufatura aditiva que consiste na produção de peças camada por camada a partir do pó metálico, permitindo de forma geral a liberdade de design e a construção de elementos com geometrias complexas, bem como a integração de componentes e fabricação de produtos near-net-shape e personalizados [1, 2].

As principais ligas de alumínio comerciais empregadas na FLP-L foram projetadas inicialmente para o processo de fundição (AlSi₁₂, AlSi₁₀Mg e a AlSi₇Mg_{0,3}). Elas são caracterizadas pelo pequeno intervalo de solidificação, o que diminui a probabilidade de aparecimento de trincas, contudo elas não são usadas em componentes estruturais críticos devido as suas propriedades mecânicas inferiores. Frente a essa limitação, as ligas endurecidas por precipitação (2XXX, 6XXX e 7XXXX) mostram-se promissoras, visto que apresentam resistência mecânica superior, no entanto são mais susceptíveis as trincas de solidificação. As trincas ocorrem durante o último estágio de solidificação, pois o filme líquido remanescente no contorno dos grãos dendríticos/colunares não suporta a tensão gerada pela contração de solidificação e contração térmica [1, 3–7]. Nesta fase, a zona pastosa apresenta baixa permeabilidade e alta viscosidade, dificultando o preenchimento das regiões interdendríticas [6–8].

Por essa razão, o Grupo Airbus em conjunto com a empresa Boeing desenvolveram e lançaram a liga *Scalmalloy RP 0,66 – 4,5* [9, 10]. A liga constitui-se de 0,66 (% peso) de Escândio e 4,5 (% peso) de Magnésio. Além disso, possui limite de resistência a tração em torno de 500 MPa em todas direções, por conta da presença do precipitado Al₃Sc que lhe confere alto desempenho mecânico. Apesar do elevado desempenho mecânico da liga, há

poucas jazidas de minério de Sc no mundo, além do processo de extração ser complexo. Adicionalmente, a empresa TLS, uma das principais produtoras e fornecedoras de pós metálicos na Europa, lançou a liga *Al-Cu* com TiB_2 no final de 2021. De acordo com a empresa, a liga mostrou-se com melhores propriedades mecânicas comparativamente a liga comercial *AlSi₁₀Mg*.

Frente a esse contexto, alguns pesquisadores vêm desenvolvendo ligas específicas para FLP-L [1, 4–6, 11–16] fundamentando-se na evolução do processo de solidificação em função dos parâmetros de processo e da composição, visando a minimização do aparecimento de trincas de solidificação, heterogeneidades microestruturais e defeitos micrométricos durante a construção da peça. Para isso, três abordagens são utilizadas

- i) Diminuição do intervalo de solidificação com adição de Si e Ce visando a formação de isothermas eutéticas [6, 11, 17];
- ii) Adição de solutos específicos, como, por exemplo, a adição de cromo e titânio em ligas de alumínio, que implica na formação de quasicristais icosaedrais. Esses quasicristais promovem a nucleação heterogênea na matriz, uma vez que existe uma relação de orientação dos planos $\{1\ 1\ 1\}$ e as direções $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ entre as faces e as arestas do tetraedro [15, 18] com a estrutura cúbica de face centrada do alumínio.
- iii) Adição de nanopartículas de elementos de transição que formam partículas nucleantes in-situ [1, 4, 5, 19].

As duas primeiras abordagens não serão discutidas nesse trabalho, uma vez que a primeira está sendo estudada em outro trabalho de doutorado do nosso grupo de manufatura aditiva e a segunda abordagem é incipiente e restritiva no uso de elementos que formem estruturas icosaedrais. Já a terceira, que consiste no uso de nanopartículas dos elementos de transição (Ti, Zr, Sc, Nb, e Ta) tem sido muito difundida, uma vez que o alto super-resfriamento térmico que envolve a FLP-L, atua como a força motriz preponderante para a ativação dessas nanopartículas como sítios nucleantes, ao contrário no processo

de fundição convencional, onde elas dificilmente atuariam como agentes nucleantes, uma vez que elas seriam facilmente conduzidas para o contorno de grão ou tenderiam se aglomerar no fundido [1]. Apesar dessa vantagem, a produção e a manipulação de nanopartículas têm um risco associado de segurança ao operador, em comparação as partículas micrométricas. Além disso, elas também tendem a se aglomerar, dificultando a obtenção de uma mistura homogênea [1, 20]. Por essa razão, Elambasseril *et al.* [21] usaram o inoculante Al-5,0Ti-1,0B na liga AA2019 produzida por FLP-L e constataram que as trincas foram eliminadas, além do refinamento dos grãos colunares, mas não observaram a transição colunar-equiaxial. Por isso, neste trabalho decidiu-se estudar a influência da mistura física das partículas micrométricas do inoculante Al-5,0Nb-0,5B, recentemente, desenvolvido pela *Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração- CBMM*, na liga AA2017 produzida pela FLP-L. Destaca-se aqui, que a liga AA2017 pertencente ao sistema Al-Cu-Mg, comercialmente denominada como Duralumínio, foi selecionada neste trabalho como “liga modelo”, para estudar o efeito da adição do inoculante a base Nb na supressão das trincas de solidificação e, por consequência, na formação de grãos de equiaxiais.

Sabe-se que na fundição de ligas de alumínio, é comum a prática de refinamento da macroestrutura bruta de solidificação usando a inoculação química, com adições de agentes nucleantes que garantem a formação de estrutura refinada com grãos equiaxiais, impedindo assim, a formação dos grãos colunares e, conseqüentemente, melhorando a homogeneidade da distribuição das fases, reduzindo as trincas e os poros e aumentando a resistência mecânica [22, 23] .

A inoculação química consiste na introdução de partículas que exercem um papel de substrato para nucleação heterogênea. Os principais sistemas inoculantes usados em ligas de alumínio são: *Ti-Al*, *Al-Ti-C*, *Al-B* e *Al-Ti-B*; dentre estes, destaca-se a liga mãe *Al-5,0Ti-1,0B*, constituída por partículas de diboreto de titânio (TiB_2). No entender de Easton [24, 25], as partículas de TiB_2 são insolúveis no banho de alumínio, pois a temperatura de fusão é $3230^\circ C$ e, conseqüentemente, funcionam como sítios de nucleação heterogênea, onde os

grãos de alumínio solidificam. Também há a explicação de que os cristais de TiB_2 nucleiam a fase aluminato de titânio ($TiAl_3$), a qual será responsável pela nucleação da fase primária de alumínio [26].

A despeito dos resultados favoráveis da aplicação do inoculante Al-5Ti-1,0B, há estudos que revelam que o refinamento não foi eficaz para ligas de alumínio com alto teor de silício, pois o silício reagiu com o titânio, formando silicetos, que são considerados deletérios [27]. Frente a isso, os inoculantes à base de Al-Nb-B começaram a ser desenvolvidos no grupo de Pesquisa de solidificação da *Universidade de Brunel* como uma alternativa para o refino dos grãos das ligas a base de alumínio com alto teor de Si [28]. Vale destacar que a preferência por um inoculante a base de Nb deu-se pela sua temperatura de fusão elevada evitando assim, a sua fusão quando adicionado ao banho líquido e devido também a alta estabilidade química e a semelhança cristalográfica com o alumínio.

Bolzoni & Hari Babu [29] analisaram, por meio da comparação de resultados empíricos, o potencial de cinco tipos de nucleantes, variando as taxas de adição entre 0,025 e 0,2 (% peso): *Al-5Ti-B*; *Al-5B*; *Al-2Nb-2B* (produzido em escala laboratorial); Inoculante A- *Al-2Nb-1B* e Inoculante B-*Al-2Nb-2B* (os dois últimos inoculantes foram produzidos em larga escala, diferenciando-se pelo teor de Boro) na liga hipoeutética *Al-9,9Si-0,1Fe*. Nesse trabalho, constatou-se o resultado superior da liga *Al-Nb-B* com a taxa de adição nominal de 0,1% Nb, promovendo a redução do tamanho de grão para 70 μ m. Adicionalmente, os autores também indicaram que o incremento de boro não exerceu influência no refinamento dos grãos, visto que o grau de refinamento com os inoculantes produzidos em larga escala foram similares. Frente a esses resultados promissores, a *CBMM* que detém uma das maiores reservas mundiais de nióbio, localizadas na cidade de Araxá, em Minas Gerais (83,6%), adquiriu a patente desse inoculante em 2016 e, desde então, começou a fazer testes.

Foi realizada uma pesquisa bibliométrica na base de dados *Web of Science* e atualizada no dia 18/12/22 a fim de adquirir o estado atual da produção científica na área de inoculação das ligas de alumínio com inoculante na forma de uma liga mãe Al-5,0Nb-0,5B produzidas por FLP-L. Em relação ao volume de

publicação e os principais autores ao longo do tempo, a pesquisa não revelou nenhum resultado, evidenciando que se trata de uma área de estudo muito incipiente a ser melhor explorada. O detalhamento da pesquisa bibliométrica encontra-se no **Apêndice A** deste trabalho.

Portanto, este trabalho tem como objetivo principal o efeito da adição de 1% e 2% (%p) das partículas micrométricas do inoculante *Al-5Nb-0,5B* na liga AA2017 produzida pela FLP-L, na evolução microestrutural e na resistência a compressão. Vale destacar aqui que o *Al-5,0Nb-0,5B* foi selecionado como inoculante, em virtude da literatura já ter reportado que o inoculante *Al-5,0Ti-1,0B* causou somente o refinamento dos grãos colunares [21], além de ser um produto nacional.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Fusão em leito de pó a laser (FLP-L) e seus principais parâmetros

A Fusão em Leito de Pó a Laser (FLP-L) (do inglês, *Laser-Based Powder Bed Fusion -L-PBF*), também popularmente conhecida como Fusão Seletiva a Laser (FSL) (do inglês, *Selective Laser Melting -SLM*), é uma das tecnologias de manufatura aditiva (MA) de metais mais utilizadas no mundo. Essa tecnologia foi desenvolvida por pesquisadores alemães da empresa *F&S Sterolithographietechnik GmbH* e do Instituto *Fraunhofer ILT*, sendo que a primeira patente foi publicada em 1998 na Alemanha [30].

Nesse processo, conforme ilustrado na **Figura 2.1**, o pó metálico é espalhado sob uma plataforma de construção (PC), e um feixe de laser atinge a camada nivelada de pó, causando a fusão seletiva da camada de acordo com um modelo (desenho) da peça feito em computador. Após a solidificação do material, uma nova camada de pó é depositada, sendo o processo repetido até que a construção da peça seja finalizada.

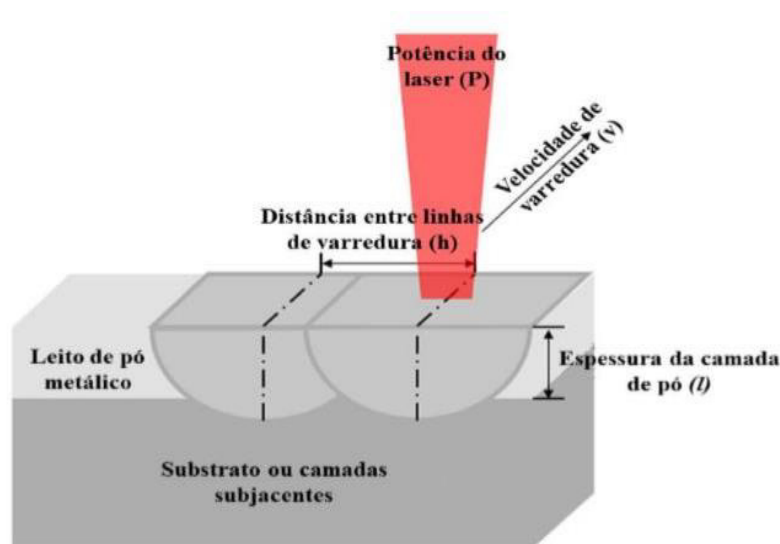


Figura 2.1-Representação esquemática do processo FLP-L (figura adaptada de [31]).

O processo é conceitualmente simples, mas é influenciado por mais de 100 variáveis diferentes [32]. Por isso, é necessário um estudo detalhado sobre a influência dos principais parâmetros relevantes na qualidade da peça a ser produzida. Destacam-se entre estes: i) parâmetros de varredura, selecionados pelo operador da máquina; ii) características do pó e iii) parâmetros da máquina (propriedade do laser e atmosfera do processo) [33].

Entre os parâmetros de varredura ressaltam-se a espessura da camada de pó ou fluxo de pó empregado, velocidade e estratégia de varredura, além da distância entre as trilhas e/ ou pistas, sendo estes fatores determinantes no balanço de calor, distribuição de tensões internas e velocidade e precisão de produção.

Já as características das partículas do pó metálico na plataforma de construção afetam as etapas de fusão, solidificação e as propriedades finais da peça [34]. Esse tópico será discutido com mais detalhes na seção 2.3.1.

No tocante aos parâmetros da máquina, o feixe de laser tem como principais variáveis o comprimento de onda e a potência. Adicionalmente, a atmosfera na câmara de processamento precisa ser de argônio ou nitrogênio para evitar reação da atmosfera com o metal durante a fusão. No caso do emprego de feixe de elétrons, utiliza-se vácuo como atmosfera.

Por outro lado, conforme descrito nas referências [30, 31, 34], os principais parâmetros que controlam a densificação das peças em tal processo são:

- Potência do laser (W) - é a quantidade de energia por unidade de tempo fornecida ao pó;
- Velocidade de varredura (v , mm/s) – é a velocidade com que o feixe de laser se move no leito de pó;
- Espessura da camada (l , mm) – é a espessura do leito de pó;
- Espaçamento entre linhas (h , μm) – distância entre as trilhas do laser;

- Estratégia de varredura – caminho percorrido pelo laser, que pode permanecer constante ou variar entre as camadas. As principais estratégias de varredura estão indicadas na **Figura 2.2** [35].

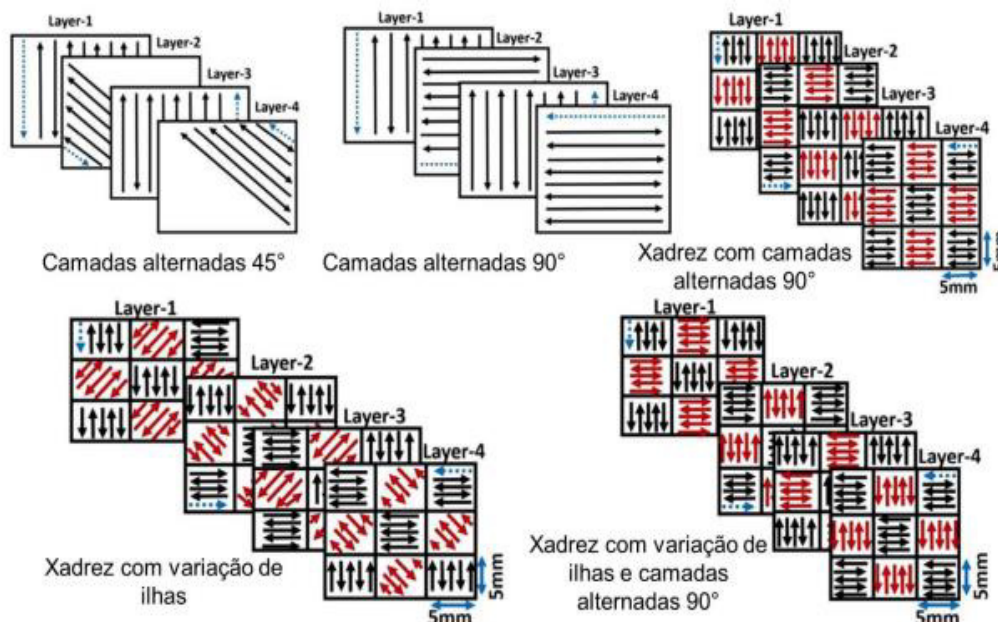


Figura 2.2- Diferentes estratégias de varredura: Zigue-zague alternado com camadas alternadas de 45°; zigue-zague alternado com camadas alternadas de 90°; xadrez com camadas alternadas 90°; xadrez com variação de ilhas e xadrez com variação de ilhas e camadas alternadas 90° (figura adaptada de [35]).

De fato, as pesquisas [2, 36] indicam que a combinação desses parâmetros define a densidade de energia volumétrica (DEV) (Equação 2.1), que representa a energia necessária para aquecer e fundir uma unidade volumétrica de pó de um material. Valores baixos de DEV implicam em um baixo superaquecimento do metal líquido, levando à mitigação das correntes convectivas do fluido na poça de fusão, e gerando heterogeneidades de mistura. De forma teórica é comum definir o limite superior para o DEV como correspondente ao início da volatilização de alguns elementos da liga ao serem submetidos a altos superaquecimentos [2].

De acordo com a equação (2.1), tanto o aumento da potência (P) ou diminuição da velocidade (V), da espessura do leito de pó (l) ou da distância entre as trilhas do laser (h), implica no aumento da densidade de energia volumétrica (DEV= J/mm³), e, conseqüentemente, na densificação das peças.

$$DEV = \frac{P}{V * l * h} \quad \left(\frac{J}{mm^3} \right) \quad (2.1),$$

2.2 Produção e caracterização dos pós para fusão em leito de pó a laser

Os pós para FLP-L são produzidos por atomização a gás (GA) ou água (WA) [37], atomização rotativa (RA), por eletrodo rotativo a plasma (PREP), atomização a plasma (PA) e recentemente pelo processo de hidrogenação-dehidrogenação (HDH) para pós de algumas ligas de titânio [38]. Destaca-se a GA, por ser um processo comumente empregado e por apresentar um custo mais acessível em comparação as outras atomizações (RA, PREP e PA). Além disso, esse projeto de doutoramento esteve vinculado ao projeto Jovem Pesquisador - FAPESP (nº2017/27031-4) denominado “Influência de parâmetros de processo nas características metalúrgicas de peças fabricadas por manufatura aditiva”, que visa a produção dos pós do aço A2 e da AA 2017 através da atomização a gás e das peças por FLP-L. Dessa forma, nesta revisão de literatura será contemplada somente a atomização a gás.

A atomização a gás é um processo de solidificação rápida que envolve a desintegração de uma corrente de metal líquido em gotículas de diferentes tamanhos, por meio de um jato de gás inerte [39, 40]. Existem muitas variáveis que controlam a produção de pós via GA, como a temperatura de superaquecimento, a composição do gás, a pressão do gás e a razão (G/M) entre a taxa de fluxo de massa de gás (G) e a taxa de fluxo de massa de metal (M) [41].

A pressão de atomização influencia na taxa de mássica do fluxo do gás, e, por consequência, na distribuição e o tamanho das partículas, uma vez que o aumento da pressão do gás leva à redução do tamanho médio das partículas (D_{50}), em virtude do aumento da velocidade do gás no bocal de atomização. Em outras palavras, o tamanho de partícula diminui à medida que a velocidade relativa entre as gotículas e o vapor de gás aumenta [42]. Já a alta razão G/M resulta em alta velocidade das gotículas atomizadas, o que conduz à alta perda de calor por convecção ao gás de atomização, aumentando a taxa de resfriamento, que geralmente varia entre 10^3 - 10^5 K/s. Isso resulta em uma microestrutura refinada, fases metaestáveis e pouca segregação [41, 43].

As partículas atomizadas a gás tendem a ser esféricas com uma certa rugosidade superficial e podem apresentar partículas satélites e aglomerados que dificultam o fluxo do pó.

Aboukhair *et al.* [37] advertem que o pó de uma determinada liga pode ter diferentes propriedades em razão do método e histórico de processamento. Por isso, a caracterização do pó é uma etapa fundamental para obter peças sem defeitos e com propriedades adequadas para determinada aplicação. A morfologia e a distribuição do tamanho das partículas, a fluidez, a rugosidade superficial, composição química e a presença de contaminantes possuem influência determinante no espalhamento do pó sobre o substrato. De acordo com Kempen. K [33], Aboukhair *et al.*[37] e Baitimerov *et al.*[44], os pós com morfologia esférica e baixa rugosidade superficial asseguram, além de uma distribuição Gaussiana com tamanho médio das partículas inferior a 63 microns, uma boa fluidez e, conseqüentemente, a máxima densidade de empacotamento.

O trabalho de Cordova *et al.*[43] esclarece que a fluidez e o alto adensamento da camada de pó sobre a plataforma de construção são garantidos pela morfologia, distribuição de tamanho e topologia da superfície das partículas. Os pesquisadores acrescentam que a distribuição de tamanho de partículas tem dois papéis concorrentes. O primeiro é permitir uma grande quantidade de partículas pequenas, o que garante o preenchimento das lacunas entre as partículas maiores, estabelecendo-se assim um leito de pó compacto. Todavia, um alto número de partículas finas geralmente diminui a fluidez, devido ao atrito e às forças entre partículas, como as forças de Van der Waals, por exemplo [44].

Com relação à determinação da fluidez, os métodos de Carney e de Hall, previstos na norma ASTM F3049 [45], são amplamente empregados nos processos tradicionais de metalurgia do pó. Ambos baseiam-se no princípio gravitacional, portanto não mimetizam etapas do processo FLP-L, tampouco consideram a influência adversa da umidade no pó. Tal umidade adsorvida na superfície do pó pode levar à formação de uma camada fina de óxido. O crescimento dessa camada, por exemplo, para ligas de alumínio, é favorecido em temperatura ambiente em razão da mistura de oxigênio e umidade. Essa camada, além de prejudicar a fluidez do pó, também pode atuar na formação de poros durante a fusão no processo de FLP-L. É comum a utilização de um forno a vácuo a 85°C/12 horas para secagem do pó, o que se mostrou uma alternativa eficiente para minimizar a presença de umidade [43].

Em contrapartida, algumas pesquisas vêm adotando outros equipamentos, como reômetros de pós, denominados como testador de fluxo. Esses equipamentos são amplamente empregados nas indústrias farmacêuticas, e no caso da FLP-L, permitem algumas correlações com a escoabilidade [46], e por consequência a formação do leito de pó a partir das propriedades reológicas. Neste trabalho foi utilizado reômetro RT4, o que será detalhado na seção de Materiais e Métodos.

2.3 Fundamentos da Solidificação

2.3.1 Solidificação fora do equilíbrio na fusão em leito de pó a laser

Sabe-se que as propriedades dos componentes obtidas por FLP-L estão intimamente relacionadas com a interação entre o feixe de laser e o pó metálico, a qual ocorre em curto período de tempo (**Figura 2.3**), levando a um rápido ciclo de fusão e solidificação, o que pode levar a microestruturas fora do equilíbrio [2, 31, 36, 47].

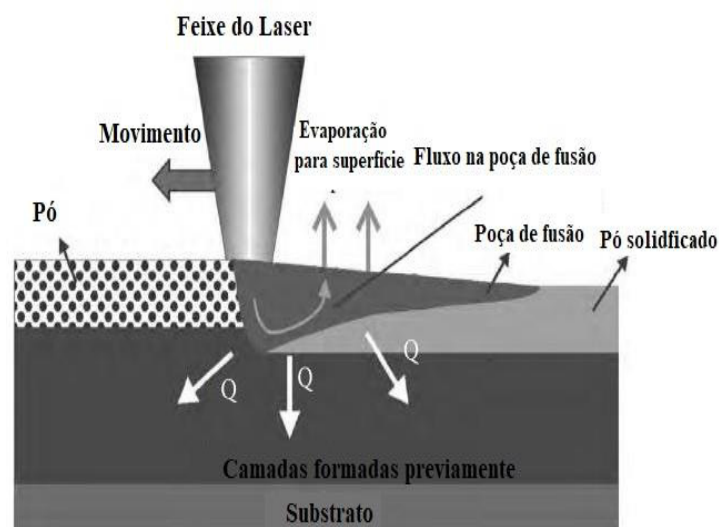


Figura 2.3-Representação esquemática da interação do feixe de laser com o pó metálico (figura adaptada de [47]).

Entende-se que o processo fora de equilíbrio ocorre sob altas taxas de resfriamento (R) onde a taxa de deslocamento da interface de solidificação é maior que a taxa de difusão em uma distância interatômica. Portanto, o sólido não tem tempo de ajustar a composição para atingir o mesmo potencial químico do líquido, fazendo com que a interface S/L não esteja mais em equilíbrio, estabelecendo assim o super-resfriamento constitucional (SRC). O SRC é a condição na qual um líquido sobrevive em uma faixa de temperaturas em que, em condições de equilíbrio, já deveria estar sólido como esquematizado na **Figura 2.4**, conforme previsto por Kurz, W & Fischer, D. [22]. Na solidificação das ligas metálicas, o soluto reduz as temperaturas *solidus* e *liquidus* (**Figuras 2.4a**), levando o sólido recentemente formado a ter um menor teor de soluto do

que o líquido, pois o soluto segrega na interface sólido/líquido. Essa segregação resulta em um gradiente composicional na interface S/L (**Figura 2.4b**) e, dependendo do gradiente no líquido (G_L), pode gerar ou não uma região super-resfriada e, conseqüentemente, alterar a morfologia da interface de solidificação (**Figura 2.4c**). A instabilidade da interface S/L depende do gradiente térmico na fase líquida e da taxa de solidificação na interface. Dessa forma, quanto maior o gradiente térmico e menor a taxa solidificação, mais fácil de ocorrer a estabilidade de uma interface planar como indicado na equação (2.2).

Em contrapartida, quanto maior a taxa de solidificação (R) e menor o coeficiente de difusão do soluto no líquido (D_L), maior é o SRC, o que favorece a ocorrência de instabilidades e, por conseqüência, a formação de protuberâncias, o que por sua vez resulta na alteração da interface de planar para celular e colunar dendrítica como pode ser visto na **Figura 2.4d** [22, 48].

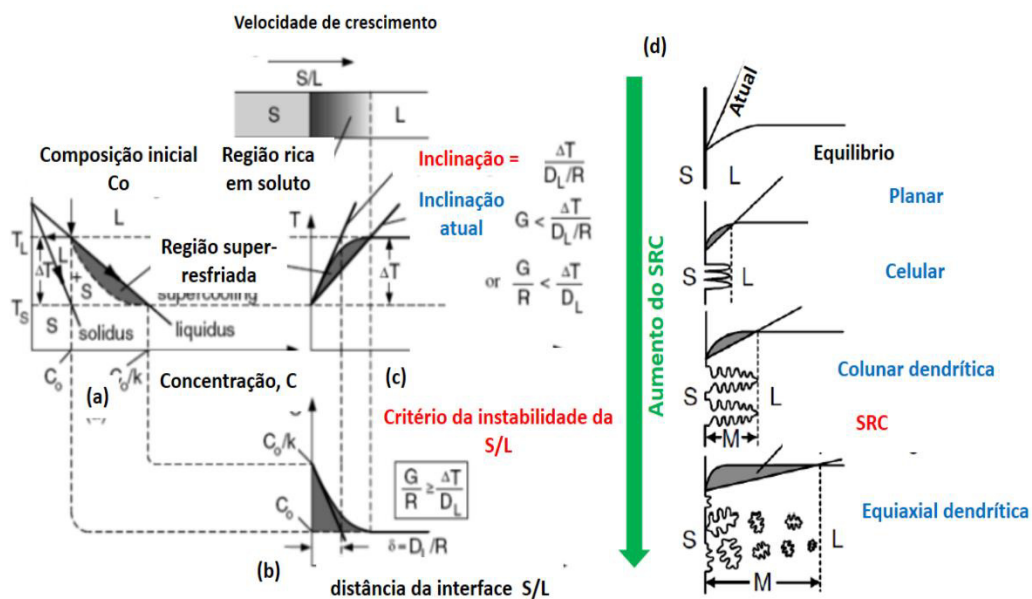


Figura 2.4-(a, b, c) Relação do diagrama de fases, com a concentração de soluto no líquido e alteração da temperatura (figura adaptada de [22]).(d) Influência do superesfriamento constitucional no modo de solidificação: (a) planar; (b) celular; (c) colunar dendrítico e (d) dendrítico equiaxial, onde S, L e M significam sólido, líquido e zona pastosa, respectivamente (figura adaptada de [48]).

$$\frac{G}{R} \geq \frac{\Delta T}{D_L} \quad (2.2),$$

Assim, uma quantidade significativa de zona super-resfriada pode resultar na transição colunar-equiaxial (do inglês, *columnar to equiaxed* - CET). Isso significa que foi estabelecido um super-resfriamento constitucional suficiente para ativar novos eventos de nucleação na interface antes de serem ultrapassados pela frente de solidificação anterior, isto é, o super-resfriamento constitucional superou o super-resfriamento de nucleação ($\Delta T_{\text{SRC}} \geq \Delta T_n$) [49, 50]. A CET baseia-se no critério de Hunt [50] (equação (2.3)) que relaciona a fração de grãos na interface S/L (g_g) com a densidade de grãos (n_g); a velocidade de solidificação (V_t) e o gradiente térmico (G). Assume-se aqui que quando $g_g = 0,01$, os grãos são predominantemente colunares, e quando $g_g = 0,99$, os grãos são equiaxiais.

$$g_g \approx n_g \frac{4\pi}{81} \left(\frac{\sqrt{V_t}}{G} \right)^3 \quad (2.3),$$

O gradiente térmico já foi discutido, enquanto a V da interface S/L está relacionada com o surgimento da zona super-resfriada. O gradiente de temperatura no líquido é controlado pelo gradiente composicional, que por sua vez, é influenciado pela difusividade dos elementos do líquido. Sendo assim, os elementos que se difundem rapidamente podem reduzir a magnitude do super-resfriamento constitucional, contudo como este efeito é controlado pela cinética, o aumento da velocidade de solidificação mantém SRC elevado.

A **Figura 2.5** ilustra a transição colunar-equiaxial baseando-se no critério de Hunt para diversos processos de fundição convencional, como também para FLP-L [51].

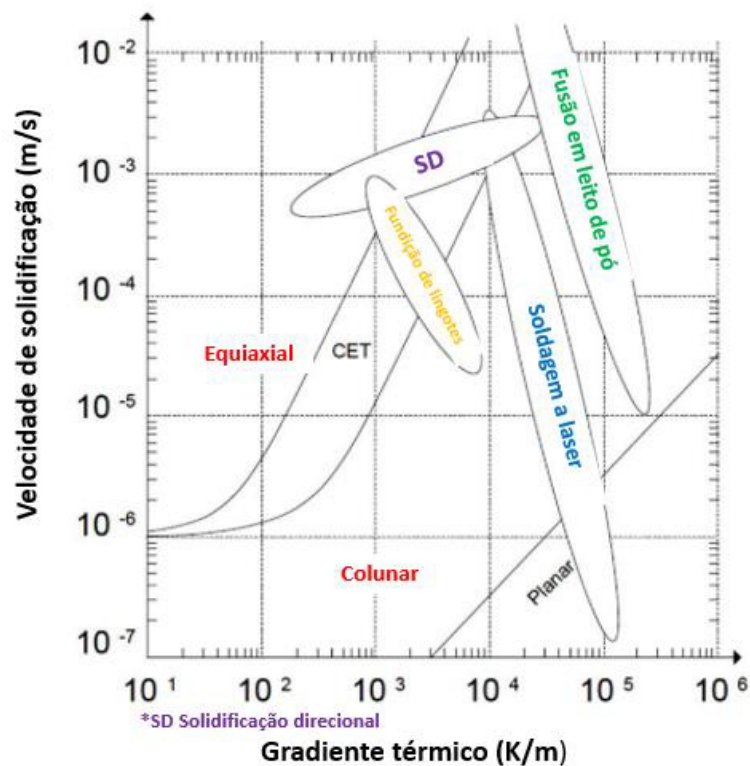


Figura 2.5-Gráfico da transição colunar-equiaxial (velocidade de solidificação versus gradiente térmico) para diversos processos de fundição (figura adaptada de [51]).

É evidente que a transformação completa de colunar para equiaxial na FLP-L só é possível em gradientes térmicos baixos e velocidades de resfriamento altíssimas [51], condição essa difícil de ser estabelecida, uma vez que a cada camada depositada, a mesma é afetada pela fusão das camadas subsequentes, tornando-se assim difícil controlar o gradiente térmico nesse processo. Já a taxa de resfriamento está na faixa de 10^4 - 10^5 K/s para uma liga do sistema Al-Cu como determinado por Pauly *et al.* [52]. Dessa forma, pode-se inferir que a supressão total de grãos colunares só será possível com adição de agentes nucleantes, tópico a ser discutido na seção 2.4.

É importante ressaltar que a solidificação da FLP-L ocorre de forma localizada em um volume pequeno e envolve taxas de resfriamento superiores a 10^4 K/s e gradientes térmicos da ordem de 10^2 - 10^4 K/m, o que dificulta a determinação precisa da microestrutura resultante [2, 52]. Por essa razão,

decidiu-se neste trabalho estabelecer correlações com a solidificação dos processos convencionais de fundição para facilitar a compreensão.

Ao contrário do processo de solidificação convencional, onde os grãos são nucleados aleatoriamente na interface molde/líquido, no processo de FLP-L envolve a deposição camada a camada de um metal que possui a mesma composição química em todas as camadas. Isso elimina a etapa de nucleação e, permite assim a formação do núcleo sólido de modo a não atingir o tamanho de raio crítico, isto é, não é necessário sobrepujar a barreira energética de ativação. Isso significa que quando a temperatura fica abaixo da temperatura *liquidus*, os cristais crescem de forma epitaxial a partir da camada subjacente [2, 48]. Significa também que o novo sólido tem a mesma orientação cristalina do sólido subjacente, porém a direção de crescimento pode mudar devido ao gradiente térmico. De fato, o crescimento dos grãos na poça de fusão ocorre na direção cristalina preferencial da estrutura cristalina melhor alinhada com a direção do gradiente térmico. Portanto, as células ou dendritas na direção do fluxo de calor e normais à interface, tendem a crescer mais em comparação àquelas que não possuem esse alinhamento. A taxa de crescimento das células ou dendritas é determinada tanto pela posição do grão no contorno da poça de fusão assim como pela orientação delas dentro do grão [53]. Adicionalmente, a taxa de crescimento pode aumentar à medida que os grãos progridem [48], conforme a curvatura da poça de fusão.

Ressalta-se que a sensibilidade ao alinhamento cristalino que diferencia as dendritas das células, são que as primeiras possuem orientação no eixo $\langle 100 \rangle$, ao contrário das células.

O gradiente térmico (G) e a taxa de crescimento (R) determinam a morfologia e o tamanho da microestrutura de solidificação. A **Figura 2.6** evidencia o efeito de G e R na microestrutura [54].

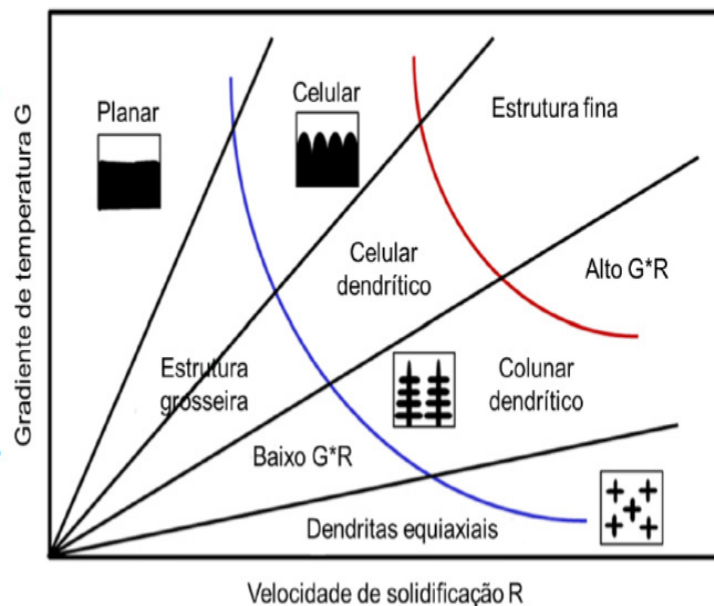


Figura 2.6- Mapa de solidificação que relaciona o gradiente de temperatura (G) e a taxa de solidificação (R), enquanto a razão G/R controla a morfologia dos grãos e o produto G^*R controla a taxa de resfriamento. Altos valores de G e valores intermediários de R (região central-superior) indicam a formação de uma microestrutura celular ou dendrítica comumente encontrada na FLP-L (figura adaptada de [54]).

O produto G^*R determina o tamanho da estrutura de solidificação, enquanto a razão G/R determina a morfologia de solidificação. Destaca-se que o campo denominado como celular dendrítico foi criado pelo processo de FLP-L, uma vez que a microestrutura resultante é constituída por grãos colunares que estão alinhados na direção preferencial de crescimento do cristal, ao contrário dos processos de solidificação convencional, em que os grãos tendem a crescer na direção favorável a extração de calor.

Vale ressaltar que apesar da FLP-L exibir características típicas do processo de solidificação rápida, possui também características intrínsecas, tal como a diminuição da temperatura e da taxa de resfriamento diminui à medida que se afasta da linha central da poça, como apresentado nas **Figuras 2.7a e 2.7b** [55]. Dessa forma, pode-se inferir que o gradiente térmico e a taxa de resfriamento se alteram em diferentes posições da poça e, conseqüentemente, a microestrutura também pode apresentar variação em seu tamanho e

morfologia na poça de fusão (**Figura 2.7c**) [55]. O gradiente térmico é maior na borda da poça do que na linha central, ao passo que a velocidade da interface de solidificação se equivale a velocidade de varredura do laser na linha central, sendo quase nula na borda lateral da poça como esquematizado na **Figura 2.7d** [48].

Em suma, G e R variam em direções opostas na FLP-L e a relação G/R vai diminuindo à medida que vai se adentrando na poça de fusão, o que resulta numa microestrutura mais refinada na linha central em comparação a borda da poça de fusão.

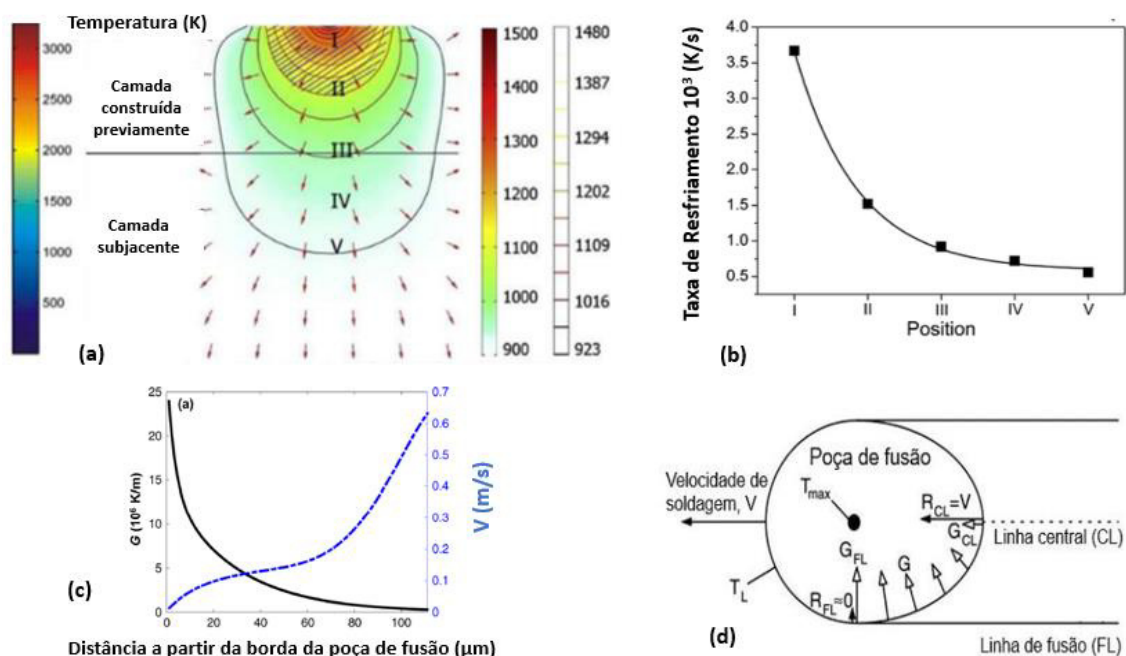


Figura 2.7- (a),(b) Distribuição de temperatura e taxa de resfriamento em diferentes posições da poça durante o processo FLP-L da liga Al-12Si obtida na simulação COMSOL (figura adaptada de [55]); (c) Variação do gradiente térmico e da velocidade de solidificação à medida que se distância da borda da poça de fusão; (d) Orientação do gradiente térmico (G) e da velocidade de solidificação dentro da poça de fusão (R) (figura adaptada de [48]).

Já com relação aos mecanismos de extração de calor, no início do processo, a extração nas camadas dá-se por condução devido ao contato do substrato, porém à medida que a construção das camadas evolui, a extração por

convecção e radiação são mais atuantes nas camadas superiores. Assim, a geometria da poça fundida é ditada pelo mecanismo de convecção, pois o fundido tende a fluir de regiões com baixa tensão superficial (γ) para regiões com alta tensão superficial. A tensão superficial está intimamente relacionada com a temperatura, portanto em cada região da superfície da poça de fusão apresentará uma certa tensão residual devido a variação térmica.

Para materiais puros e ligas sem agentes tensoativos, a tensão superficial tende a diminuir com o aumento da temperatura, logo o metal mais quente tende a ser puxado para fora pelo líquido mais frio, o que resulta no fluxo de metal do centro para a borda da poça e, por consequência, uma poça com morfologia rasa (**Figura 2.8a**). Enquanto para ligas com agentes tensoativos, a tensão superficial aumenta com o acréscimo da temperatura, fazendo com que o fluxo do fundido se direcione do fundo para o centro da poça, resultando em uma poça mais profunda (**Figura 2.8 b**) [48, 56].

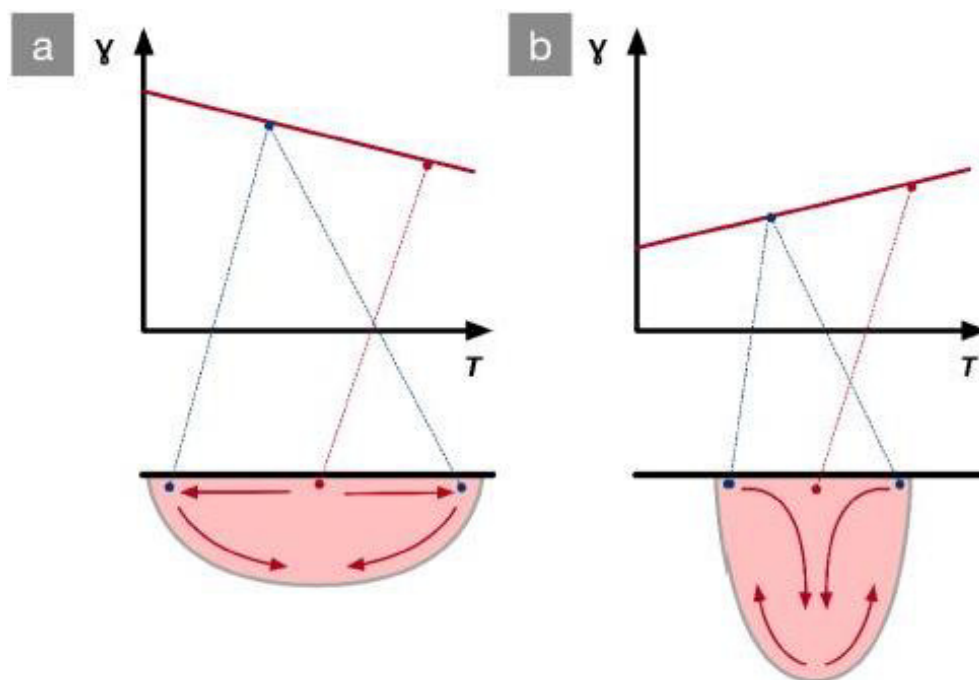
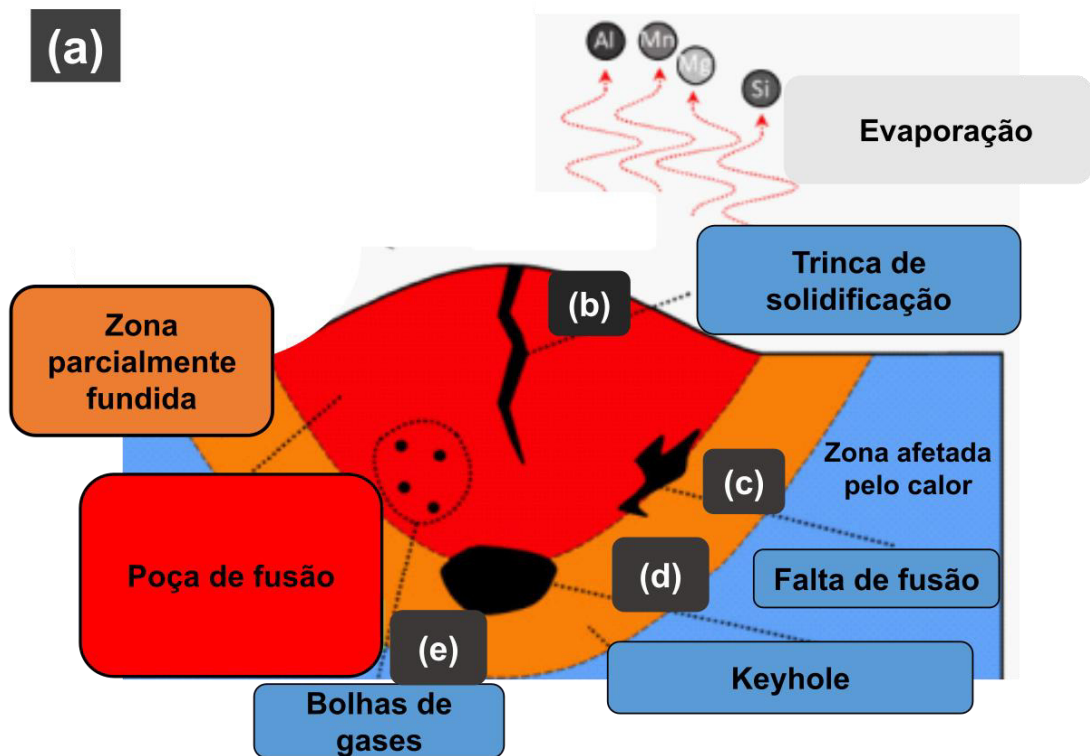


Figura 2.8-Efeito da tensão superficial em função da dependência da temperatura nas características de fluxo na poça de fusão: (a) ausência de agentes tensoativos;(b) presença de agentes tensoativos (figura adaptada de [56]).

2.3.2 Formação das trincas de solidificação e outros defeitos na FLP-L

Embora a Fusão em leito de pó a laser seja atraente do ponto de vista de produção de componentes com geometria complexas, ainda alguns defeitos precisam ser superados. Os principais defeitos encontrados nas peças de alumínio fabricadas por FLP-L (**Figura 2.9**) são: trincas de solidificação, porosidades e a volatilização de elementos com alta pressão de vapor.



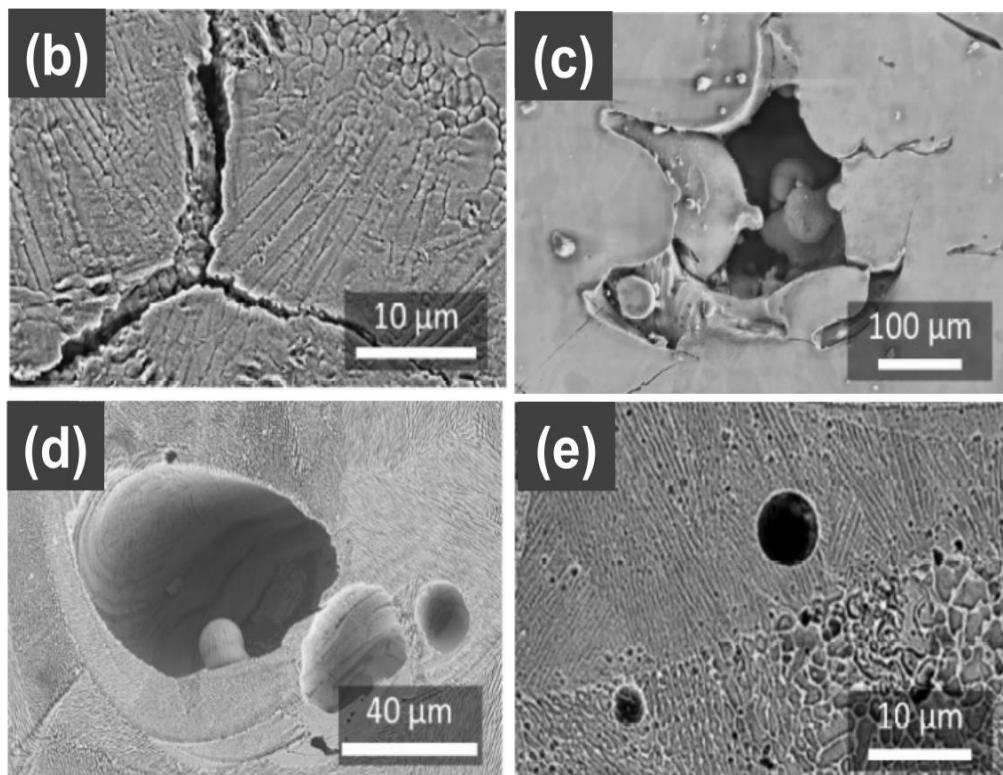


Figura 2.9 - (a) Esquema indicando as regiões na poça de fusão que os principais defeitos das peças de alumínio produzidas por FLP-L aparecem; (b) trinca de solidificação; (c) poro por falta de fusão; (d) poro de Keyhole; (e) poro proveniente de gás aprisionado (figura adaptada de [57]).

As trincas de solidificação ocorrem ao longo dos contornos de grãos durante o último estágio de solidificação, isto é, quando a fração de sólido tende a 1 [16, 48]. No decorrer da solidificação, o fundido tende a sofrer contração volumétrica, ao passo que o metal solidificado circundante também contrai, porém comparativamente menos que o fundido. Isso resulta no impedimento da contração do metal fundido e, por consequência, na geração de tensões tratativas. Essas tensões atuam na zona pastosa (do inglês, “*mushy zone*”) que hospeda um filme líquido com baixa permeabilidade e de alta viscosidade dentro dos grãos dendríticos/columnares, o que dificulta o preenchimento de eventuais vazios gerados. Dessa forma, pode-se afirmar que quando ocorre a trinca de solidificação, a morfologia da fratura geralmente revela uma morfologia dendrítica/columnar, visto que a trinca ocorre ao longo do contorno de grão, que acomoda filmes líquidos contínuos.

Para entender o fenômeno das trincas de solidificação, existem muitos modelos que relacionam a tensão ou deformação com a susceptibilidade da liga apresentar trincas de solidificação, no entanto, o modelo que descreve melhor o crescimento dos grãos colunares durante os estágios finais de solidificação na zona pastosa foi proposto por *Rappaz-Drezet-Gremaud (RDG)* [58]. Eles propuseram a teoria de coalescência que descreve a sequência dos eventos de solidificação sob a escala dos grãos dendríticos, como indicado na **Figura 2.10**. Na região 1, a fração de sólido é baixa e o líquido hospedado entre as dendritas tem alta permeabilidade e baixa viscosidade, portanto, quando ocorre a contração de solidificação, a tensão de tração é compensada facilmente pelo líquido interdendrítico, uma vez que as dendritas vizinhas não estão em contato umas com as outras. No entanto, à medida que a solidificação vai evoluindo, a fração de sólido atinge a temperatura de coerência (T_{coh}), no qual as pontas das dendritas começam entrar em contato com outras, porém com líquido interdendrítico contínuo, permeável e mantendo sua forma até o coalescimento dos grãos, caracterizando a região 2. Já na região entre a temperatura de coerência e a temperatura de coalescimento (T_{gc}), na qual o coalescimento das dendritas está bastante avançado, o líquido é contínuo, porém viscoso e apresenta baixa permeabilidade, assim não consegue suportar as tensões tratativas, portanto, se comporta como uma fase frágil.

Na região 3, os grãos dendríticos estão totalmente coalescidos, portanto qualquer vazão que apareça entre as eles, não será alimentado pelo líquido que está na forma de gotas, permitindo assim a formação das trincas de solidificação.

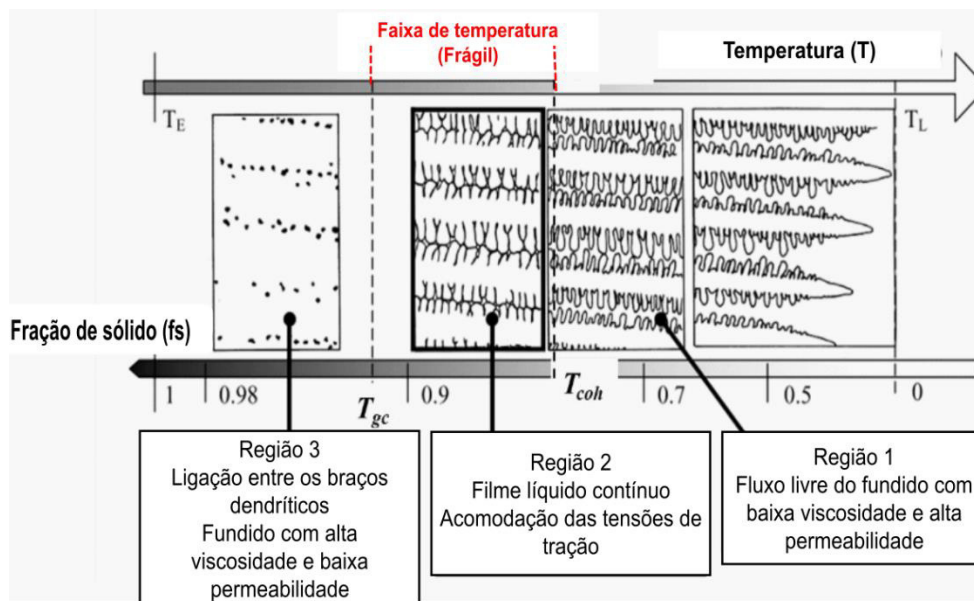


Figura 2.10-Sequência da solidificação direcional de cristais na zona pastosa, estabelecida na teoria de coalescência (figura adaptada de [58]).

Assumindo que as trincas de solidificação estão intimamente relacionadas com a presença do filme líquido interdendrítico no estágio de solidificação, é possível elencar os fatores metalúrgicos que afetam o seu surgimento:

- i) Intervalo de solidificação: Geralmente quando a diferença entre a temperatura *liquidus* e a temperatura *solidus* é grande, a zona pastosa tende a ser grande também;
- ii) Composição e a quantidade de filme líquido no final da solidificação: Os solutos presentes na liga podem modificar as propriedades do filme líquido, como a viscosidade e a permeabilidade[16]. A literatura reporta que a sensibilidade a trinca de solidificação é representada por uma curva em função do teor de soluto. No primeiro estágio, caracterizado pelo alumínio puro e ligas com baixos teores de soluto ~1%, não há formação de uma película de líquido entre os contornos de grãos, devido à ausência da isoterma eutética. No segundo estágio (pico da curva), caracterizado pelas ligas de alumínio com teor de soluto

intermediário (2%- 4%), há um certa quantidade de líquido entre os grãos que pode ser grande o suficiente para formar um filme fino e contínuo no contorno de grão, tornando-o susceptível a trinca de solidificação, enquanto no último estágio para as ligas com alto teor de soluto, há líquido do eutético suficiente para preencher ou “curar” (do inglês, “healing”) eventuais trincas de solidificação incipientes [48].

- iii) Tensão superficial do líquido no contorno de grão: Segundo Kou *et al.* [48], a tensão superficial do líquido interdendrítico desempenha um importante papel na formação das trincas de solidificação. Quando a tensão superficial é baixa entre o contorno e o líquido, o contorno de grão é facilmente molhado pelo filme líquido, tornando-se uma região sensível a trinca (**Figura 2.11a**). Em contrapartida, quando a tensão é alta, o grão não é circundado pelo filme líquido, diminuindo as chances de aparecer as trincas (**Figura 2.11b**);
- iv) Estrutura do grão: Os grãos colunares são mais sensíveis às trincas de solidificação pois não acomodam bem as tensões de tração da solidificação, ao contrário dos grãos equiaxiais. A área de contorno desses grãos é maior, impedindo que as fases com baixo ponto de fusão não se concentrem majoritariamente no contorno de grão.
- v) Desorientação do contorno de grão: A sensibilidade a trinca é observada nos contornos de grão de alto ângulo (tipicamente superior a 15°), pois esses grãos tendem a coalescer em temperaturas mais baixas em comparação aos contornos de baixo ângulo (tipicamente inferior a 15°) que estão sujeitos a menores deformações.

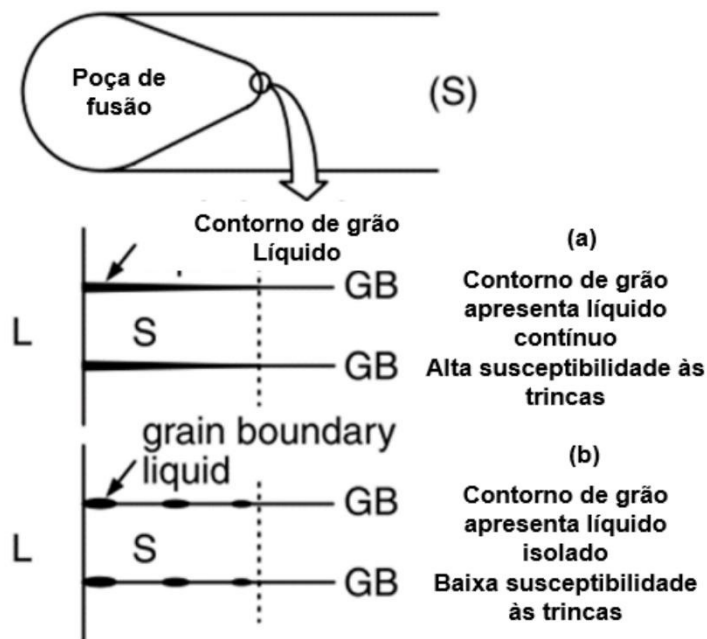


Figura 2.11-Esquema do efeito da tensão superficial do líquido no contorno do grão (figura adaptada de [48]).

Kotadia *et al.* [59] caracterizaram que os poros oriundos da falta de fusão são caracterizados pelo formato irregular e apresentam partículas de pó não fundidas. Esse defeito pode ser associado a densidade de energia volumétrica insuficiente para promover a ligação metalúrgica entre as poças (**Figura 2.9c**). Já o poro comumente chamado de buraco de fechadura (*do inglês, Keyhole*) da **Figura 2.9d**, descreve os dois modos de soldagem (Condução e *Keyhole*) em função da potência, enquanto para FLP-L é em função da densidade de energia volumétrica. No modo *Keyhole*, o aporte energético é tão alto que resulta na vaporização de alguns elementos de liga. Isso faz com que a pressão de recuo seja maior que a pressão hidrostática, como também a tensão superficial do metal líquido, resultando em poças profundas. Em contrapartida, no modo condução, a densidade de energia fornecida não é suficiente para vaporizar os elementos, portanto a poça de fusão assume um formato semiesférico. Nessa condição, só os gradientes térmicos promovem o fluxo do fundido devido às tensões de Marangoni [59, 60].

Já o poro decorrente do aprisionamento das bolhas de gases dos vapores dos elementos voláteis que não conseguem escapar do metal fundido devido ao

fluxo turbulento de convecção na poça de fusão. A solubilidade dos gases no metal fundido é alta, contudo, à medida que ocorre a solidificação, a solubilidade diminui e os gases precipitam em forma de bolha de gás, que pode subsequentemente formar poros de gás [61].

2. 4 Adição do inoculante

2. 4 .1 Fundição convencional

Sabe-se que na fundição de ligas de alumínio é comum a prática de refinamento da macroestrutura bruta de solidificação, usando a inoculação química, com adições de agentes nucleantes que garantam melhor a distribuição das fases, a redução do tamanho das trincas e poros, o aumento na restrição à movimentação das discordâncias e, por fim, a promoção de isotropia nas propriedades mecânicas decorrente da formação da estrutura equiaxial.

Ressalta-se que a primeira inoculação química em alumínio com adição de titânio ocorreu no início de 1930 [62]. Apesar da eficiência do titânio, o processo de inoculação apresentava algumas limitações, uma vez que as pequenas adições de partículas de titânio em temperaturas normais de fundição de alumínio, levavam à dissolução rápida das mesmas e, conseqüente, elas perdiam rapidamente sua capacidade de refino, caracterizando o fenômeno denominado do inglês “*fade*”. A alternativa encontrada para retardar a dissolução foi adição de boro, o que culminou no desenvolvimento e a comercialização de inoculante comerciais. Os principais inoculantes em ligas de alumínio são: Ti-Al, Al-Ti-C, Al-B e Al-Ti-B; dentre estes, destaca-se a liga mãe Al-5Ti-B, constituída por partículas de diboreto de titânio TiB_2 . Segundo Easton [24, 25], as partículas de TiB_2 são insolúveis no banho de alumínio, e portanto funcionam como sítios de nucleação heterogênea, onde os grãos de alumínio solidificam. Também há a explicação de que os cristais de TiB_2 nucleiam a fase $TiAl_3$, a qual será responsável pela nucleação da fase primária de alumínio [26] .

Os agentes nucleantes exercem o papel de substrato para nucleação heterogênea, ou seja, elas atuam como sítios nucleadores eficientes quando os seguintes requisitos são atendidos [22, 63]:

- i) Apresentam ponto de fusão maior do que o metal a ser solidificado;
- ii) Promovem a nucleação em super-resfriamentos pequenos;
- iii) Estão presentes e uniformemente distribuídos no metal líquido;

A potencialidade da nucleação de um dado tipo de substrato aumenta com a diminuição do fator de forma $f(\theta)$, conforme indicado na equação (2.4) de energia livre para nucleação heterogênea. O termo $\frac{4\pi r^3}{3}$ é o volume do aglomerado com estrutura de sólido, enquanto o termo $4\pi r^2$ é a área da interface do novo sólido, σ_{lc} é a energia de interface sólido/ líquido e o segundo termo é o fator de forma $f(\theta)$, que está relacionado com o ângulo de molhamento θ . O $f(\theta)$ decresce com o aumento do tamanho da partícula nucleante que leva à redução do ângulo de molhamento entre a fase a ser formada e o substrato sobre o qual a nucleação acontece. O ângulo de contato está intimamente relacionado com as energias interfaciais das fases em contato como mostrado na equação (2.5) [64, 65].

$$\Delta G_{het} = \left(\frac{4\pi r^3 \Delta g_v}{3} + 4\pi r^2 \sigma_{lc} \right) \left[\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right] \quad (2.4),$$

$$\cos\theta = \frac{\theta_{ls} - \theta_{cs}}{\theta_{lc}} \quad (2.5),$$

onde θ_{lc} é a energia por unidade de área da interface líquido/embrião de sólido; θ_{cs} é a energia por unidade de área da interface embrião/substrato, e θ_{ls} é a energia por unidade de área da interface líquido/substrato.

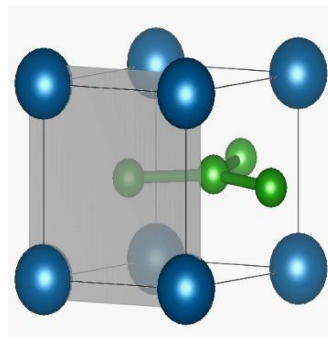
A energia interfacial é influenciada pelas propriedades químicas, pela topografia do nucleante e pelo desajuste cristalográfico entre as fases (metal líquido/nucleante). Segundo Turnbull & Vonnegut [66], as partículas nucleantes com alto potencial de nucleação possuem baixos desajustes cristalográficos com o sólido a ser formado o que diminui a energia de interface e, conseqüentemente,

o super-resfriamento de nucleação. Contudo, também é necessária que uma zona super-resfriada seja estabelecida para ativação das partículas nucleantes.

O modelo E2EM do inglês, “*Edge to Matching Edge*” [67] que atualmente vem sendo utilizado na previsão das partículas nucleantes mais eficientes, prevê o desajuste cristalográfico entre a partícula nucleante e o sólido a ser formado, considerando os planos e as direções cristalográficas mais compactas de cada constituinte. O desajuste cristalográfico (ε) é calculado pela razão da diferença da distância interplanar no plano mais compacto do sólido a ser formado e da partícula nucleante, conforme indicado na equação (2.6), considerando a distância interplanar para o alumínio, $d_1 = 2,85 \text{ \AA}$.

$$\varepsilon = \left| \frac{d_1 - d_2}{d_1} \right| * 100 \quad (2.6),$$

Na **Figura 2.12**, estão ilustrados os principais agentes nucleantes do alumínio e respectivos planos compactos e os desajustes cristalográficos. Valores de desajustes cristalográficos abaixo de 10% significam que as variações no espaçamento atômico são mínimas entre os constituintes, o que resulta em baixa energia superficial, assim como um baixo ângulo de molhamento, favorecendo assim a nucleação heterogênea. Destaca-se que para as partículas cerâmicas são considerados os planos compactos em relação aos cátions.

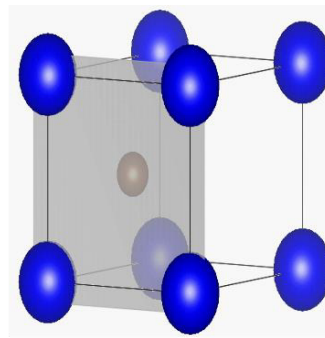


TiB₂:P6/mmm

Plano:[100]*

$$d_2=3,22 \quad \varepsilon= 12,98\%$$

$$d_2=3,03 \quad \varepsilon= 6,32\%$$

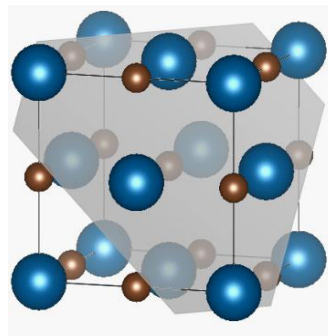


WC:P-6m2

Plano:[100]*

$$d_2=2,92 \quad \varepsilon= 2,46\%$$

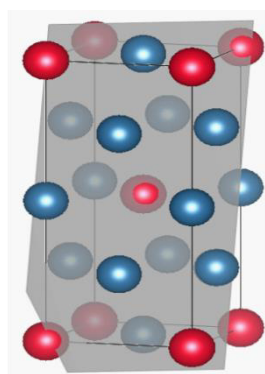
$$d_2=2,85 \quad \varepsilon= 0,00\%$$



TiC:Fm-3m

Plano:[111]

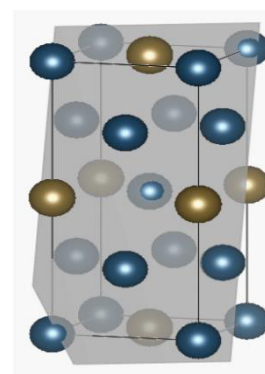
$$d_2=3,06 \quad \varepsilon= 7,37\%$$



Al₃Ti:I4/mmm

Plano:[211]

$$d_2=2,884 \quad \varepsilon= 1,19\%$$



Al₃Ta:I4/mmm

Plano:[211]

$$d_2=2,883 \quad \varepsilon= 1,16\%$$

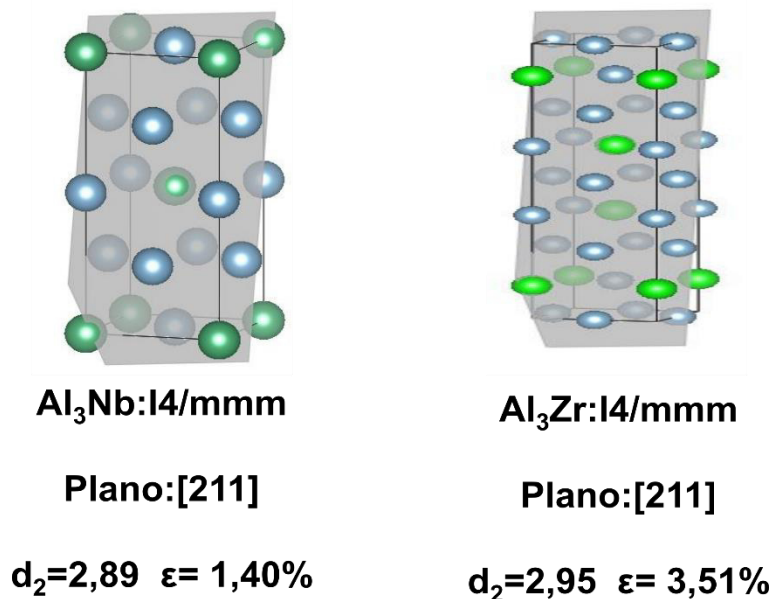


Figura 2.12-Illustração da estrutura cristalina obtida no software VESTA e os respectivos desajustes cristalográficos considerando o modelo E2EM das partículas nucleantes potenciais do alumínio.

É importante mencionar que o modelo E2EM prevê resultados mais satisfatórios quando as duas estruturas cristalinas possuem similaridade geométrica tal como cúbica para cúbica ou cúbica para tetragonal, ao contrário da cúbica para romboédrica que é mais difícil a previsão, pois envolve mais deformações no reticulado cristalino que esse modelo assume [67].

A literatura reporta que quanto maior o número de partículas que agem como substratos eficientes, mais refinada será a estrutura dos grãos, uma vez que o tamanho do grão é determinado pela quantidade de partículas nucleantes ativadas [22]. Entretanto, deve-se destacar que o número de partículas nucleantes ativadas depende do SRC, isto é, a quantidade de soluto segregada na interface S/L, fornece o super-resfriamento para ativação das partículas, como também retarda a taxa de crescimento local e, conseqüentemente, dando mais tempo para os eventos de nucleação.

A interação do potencial da partícula nucleante e o SRC foi descrita pelo Modelo de Interdependência estabelecido por Zhang *et al.*[49], Stjonh *et al.*[68] e Bermighan *et al.*[69]. Esse modelo prevê que a nucleação heterogênea ocorre em partículas com alto potencial de nucleação que estão dentro da zona super-

resfriada, formada pela segregação de soluto, inibindo assim o crescimento epitaxial e, conseqüentemente, refinando a microestrutura. Nesse modelo, os pesquisadores assumiram que há uma distância entre os centros dos grãos que é determinada por uma zona livre de nucleação. A zona livre de nucleação (X_{zn}) é a somatória do tamanho mínimo que as partículas nucleantes devem possuir para que um pequeno super-resfriamento constitucional seja ativado (X_{cs}) e o tamanho do campo difusional do soluto na interface S/L (X_{dl}) e (X_{sd}) é a distância da próxima partícula nucleante como pode ser visto na equação (2.7). Essa zona é considerada como uma distância na qual o SRC é suficientemente desenvolvido na frente de um grão solidificado para ativar a partícula nucleante com maior potencial no fundido. O SRC é controlado pelo tipo e quantidade de soluto presente na liga e sua influência é mensurada pelo fator de restrição de crescimento (Q), (do inglês, *Growth restricting factor*). O fator Q é previsto pela equação (2.8). O m é a inclinação da linha líquidus, na qual geralmente é aproximada por uma linha reta, e C_0 é a concentração de soluto na liga. Quanto maior o valor de Q , maior será o grau do SRC, portanto, mais partículas com elevado ou baixo potencial de sítio nucleante serão ativadas.

$$d_{gs} = x_{cs} + X_{dl} + x_{sd} \quad (2.7),$$

$$Q = m * C_0(K - 1) \quad (2.8),$$

Para as ligas multicomponentes, considera a contribuição individual de cada elemento de liga. Os valores típicos do Q para alguns elementos dissolvidos em alumínio podem ser vistos na **Tabela 2.1**.

Vale destacar aqui que a eficiência do inoculante Al-5,0Ti-1,0B se deve parcialmente ao titânio, elemento que apresenta um dos maiores fatores de restrição de crescimento no alumínio puro ($Q = 36,8$), associada a presença das fases Al_3Ti e TiB_2 cujos desajustes cristalográficos são baixos como foram mostrados na **Figura 2.12**. Isso significa que é necessário quase nenhum ou um baixíssimo SRC para ativar as partículas Al_3Ti e TiB_2 .

Tabela 2.1-Valores típicos do fator de restrição de crescimento (Q) em alumínio. (tabela adaptada [70])

Elementos	K	m	(K-1)m	Concentração máx
Ti	~9,0	30,7	245,6	0,15
Ta	2,5	70	105	0,1
V	4	10	30	~0,10
Hf	2,4	8	11,2	~0,50
Mo	2,5	5	7,5	~0,10
Zr	2,5	4,5	6,8	0,11
Nb	1,5	13,3	6,6	~0,15
Si	0,11	-6,6	5,9	~12,6
Cr	2	3,5	3,5	0,4
Ni	0,0007	-3,3	3,3	~6,0
Mg	0,51	-6,2	3	~3,4
Fe	0,02	-3	2,9	~1,8
Cu	0,17	-3,4	2,8	33,2
Mn	0,94	-1,6	0,1	1,9

Embora a liga Al-5,0Ti-1,0B seja bastante utilizada nos processos de fundição convencional, não há consenso como as partículas TiB_2 e Al_3Ti se comportam ou interagem uma em relação a outra no fundido. Por isso, as teorias mais aceitas são: Reação Peritética e da Nucleação Duplex. A teoria da Reação Peritética está baseada na premissa que os cristais de Al_3Ti são os substratos efetivos para nucleação heterogênea do Al- α . No entanto, uma das limitações desta teoria é que as partículas nucleantes só aparecem na temperatura de fusão do Alumínio quando $Ti \geq 0,015$ (% peso), ao contrário do que ocorre na prática industrial [70] que geralmente é adicionado 0,01% Ti através da liga Al-5,0Ti-0,5B. Dessa forma, essa quantidade é menor que a necessária para a existência das partículas de Al_3Ti na temperatura de fusão do alumínio e, portanto, essa teoria não pode explicar o efeito observado do inoculante.

A teoria da Nucleação Duplex foi uma tentativa para explicar as razões das adições de TiB_2 implicar num refinamento microestrutural significativo, apesar de apresentar um desajuste cristalográfico alto com α -Al em comparação ao Al_3Ti . Nessa teoria, a camada de Al_3Ti cresce epitaxialmente sobre o plano basal (0001) das partículas TiB_2 , o que permite o crescimento da fase α -Al a partir da primeira camada de Al_3Ti [51, 70].

A despeito dos resultados favoráveis da aplicação do inoculante Al-5Ti-1,0B, há estudos que revelam que o refinamento não foi eficaz para ligas de alumínio com alto teor de silício, pois o silício reagiu com o titânio, formando silicetos, que são considerados frágeis [27]. Por essa razão, pesquisadores vêm estudando o emprego de outros agentes nucleantes (Zr, Nb, Ta e W) [71]. A **Figura 2.12** ilustra o desajuste do reticulado para cada elemento e dentre eles, destaca-se o nióbio, por possuir um dos valores mais baixos, além de exercer um papel importante na produção de ligas metálicas em virtude do seu elevado ponto de fusão, resistência ao ataque de ácidos, supercondutividade em temperaturas elevadas e, principalmente, porque o Brasil tem as maiores reservas mundiais de nióbio, localizadas na cidade de Araxá, em Minas Gerais (83,6%), e pertencentes à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

Bolzoni *et al.* [29] aplicaram 0,1 % peso da liga mãe Al-2,0Nb-1,0B na liga Al-9,9Si-0,1Fe, e verificaram não apenas o refinamento dos grãos primários de α -Al, como também da fase eutética, devido à distribuição mais homogênea dos elementos de ligas na frente da interface de solidificação [29].

As partículas Al_3Nb e NbB_2 , que puderam ser vistas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, foram apontadas como as partículas responsáveis pela redução no tamanho dos grãos. Essas partículas são isomorfas às Al_3Ti e TiB_2 , respectivamente, e os mecanismos de nucleação são considerados os mesmos [29, 72].

Bolzoni e colaboradores [27] também avaliaram a eficiência dessa liga para ligas multicomponentes com alto teor de silício (A413, A380, e A356) e constataram que na faixa de resfriamento entre 0,3 e 3,5°C/s, o tamanho de grão final apresentou menor sensibilidade à taxa de resfriamento após a adição da liga mãe Al-Nb-B. Isso foi promissor pois permitiu concluir que era possível a utilização dessa liga-mãe em diferentes processos de fundição, tais como fundição em molde de areia, em molde permanente e a fundição sob pressão.

Vale destacar que os estudos até aqui apresentados se concentraram em avaliar as repercussões da adição do inoculante Al-Nb-B em ligas de alumínio com alto teor de silício. Todavia, em 2022, os pesquisadores do grupo de

Solidificação do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de São Carlos (M2PS/DEMa/ UFSCar) avaliaram a adição de 1% peso da liga Al-5,0Nb-1,0B na AA 6061 usando o processo de fundição direcional com taxa de resfriamento de aproximadamente 1,3°C/s. Os trabalhos apontaram que a adição alterou a transição colunar-equiaxial, antecipando a formação de grãos equiaxiais. Os autores atribuíram o crescimento adiantado dos grãos equiaxiais ao aumento da taxa de nucleação no decorrer do processo de solidificação [73, 74].

Neste cenário, pode-se concluir que o processo de inoculação utilizando ligas-mãe empregado na fundição convencional parece está consolidado, no entanto, na FLP-L que envolve múltiplos ciclos térmicos faz com que o processo de solidificação seja mais complexo em comparação ao processo de fundição convencional (FC). Por essa razão, há algumas mudanças reportadas na literatura no design dos inoculantes para FLP-L, em virtude das diferenças nas condições de processamento [1,65]. O processo de FLP-L envolve a combinação de altos gradientes térmicos (10^6 K/m versus 1 K/m), com altas taxas de resfriamento solidificação (~100 -1000 mm/s versus < 1 mm/s). Essa combinação pode reduzir significativamente a zona super-resfriada (SRC), a qual é a responsável pela ativação dos inoculantes na fundição convencional [1, 49, 69], assim como o papel do fator de restrição de crescimento (Q). Por outro lado, o super-resfriamento térmico na FLP-L torna-se proeminente devido às altas taxas de resfriamento que retardam a taxa de crescimento na interface S/L, o que por sua vez, é controlada pela velocidade de varredura do laser. Portanto, o super-resfriamento térmico torna-se a força motriz para a ativação das partículas nucleantes como proposto por Prasad *et al.* [75]. Essa descoberta implica que as partículas até então consideradas com baixo potencial para uso como agente nucleante, tal como as nanopartículas podem ser usadas na FLP-L. Ao contrário na FC que elas tendem a se aglomerar no fundido, reduzindo o efeito da nucleação heterogênea.

Tan. Q *et al.* e Mair. P *et al.* [15, 76] apontam que ocorre o estabelecimento de uma zona super-resfriada dada uma condição de processamento específica que permite uma certa segregação do soluto na

interface S/L. Segundo os pesquisadores, uma quantidade suficiente de soluto retarda a taxa de crescimento da interface solidificação, que combinada com a presença de partículas nucleantes potentes, leva a formação de grãos equiaxiais na FLP-L. Também constataram que não é possível estabelecer uma relação linear entre a redução do tamanho de grão com o aumento do Q.

2.5 Ligas de alumínio usadas na fusão em leito de pó a laser e seus desafios

2.5.1 Principais ligas de alumínio e suas modificações

As principais ligas de alumínio empregadas atualmente na FLP-L são Al-12Si, AlSi₁₀Mg e AlSi₇Mg_{0,3} [77]. Elas foram originalmente desenvolvidas para aplicação no processo de fundição, uma vez que apresentam elevada fluidez devido à presença do silício, e sua contração volumétrica é reduzida em virtude de um intervalo de solidificação pequeno, pois essas são ligas com composição próxima ao ponto eutético, portanto minimizando o aparecimento de longos canais interdendríticos aprisionados entre as regiões solidificadas e de microporosidades [30, 77].

Embora essas ligas sejam consideradas bem-sucedidas quando processadas por FLP-L, visto que o limite de resistência à tração obtido é significativamente superior ao processo convencional de fundição, elas ainda não são utilizadas em aplicações que exigem elevado desempenho mecânico devido à sua baixa ductilidade associada a elevada anisotropia. Recentemente, um grupo de pesquisadores da Austrália verificou que a mistura de 0,5 (% peso) de nanopartículas de hexaboreto de lantânio na liga AlSi₁₀Mg resultou em amostras com microestrutura mais refinada, além de propriedades mecânicas isotrópicas em comparação a liga AlSi₁₀Mg [78].

Tendo em vista essa limitação, o Grupo Airbus em conjunto com a empresa Boeing desenvolveram e lançaram a liga Scalmalloy RP 0,66 – 4,5 [9, 10]. A liga constitui-se por 0,66 (% peso) de Escândio e 4,5 (% peso) de Magnésio. Além disso, possui limite de resistência a tração em torno de 500 MPa em todas direções, por conta da presença do precipitado Al₃Sc que lhe confere alto desempenho mecânico. Apesar do elevado desempenho mecânico da liga, há poucas jazidas de escândio no mundo, além do processo de extração ser

complexo. Frente a esse contexto, a priori o uso de ligas de alumínio endurecíveis por precipitação (2XXX e 7XXX) mostra-se promissor [1, 5, 79]. No entanto, inúmeros estudos apontam que essas ligas apresentam alta susceptibilidade as trincas de solidificação (do inglês, *Hot cracking susceptibility -HCS*), tornando-as inadequadas para FLP-L. Ressaltam-se como os principais fatores que contribuem para a HCS: i) extenso intervalo de solidificação das ligas; ii) a quantidade de líquido remanescente na zona pastosa é mínima, além de não ser permeável, o que dificulta o preenchimento dos canais interdendríticos dos grãos colunares decorrentes da variação significativa do gradiente térmico e da velocidade de solidificação [5, 79, 80]. Embora as ligas pertencentes à série 7XXX detêm os níveis mais elevados de resistência mecânica entre as famílias das ligas de alumínio endurecíveis por precipitação, além de apresentar boa soldabilidade e resistência à corrosão, o seu processamento por FLP-L pode ser considerado ligeiramente mais desafiador, devido à vaporização de Zinco e Magnésio, que pode resultar no aparecimento também de poros como discutido na seção 2.2.2 e, conseqüentemente, na redução das propriedades mecânicas.

Por isso, levando em consideração, a volatilização do Mg e Zn nas ligas da série 7XXX, neste trabalho selecionou-se a liga AA2017 pertencente à família 2XXX (que será descrita na seção 2.4.2), visto que somente o Mg é susceptível a volatilização, além de não ter sido estudada até o momento.

A **Tabela 2.2** apresenta as ligas da série 2XXX que já foram produzidas por FLP-L e foram classificadas como altamente (AS), moderadamente (MS) e não (NS) sensível à formação de trincas [81].

Tabela 2.2- A relação das ligas da série 2XXX e suas respectivas sensibilidades as trincas de solidificação [81] .

Fases	Sensibilidade ao trincamento
AlCu ₂ (2219)	MS
AlCu ₄ Mg ₂ Mn _{0,4}	MS
Al _{11,8} Cu	NS
AlCu ₅ Mg (2022)	AS
AlCu ₄ Mg ₁ (2024)	AS
AlCu ₆ Mn	AS
AlCuMg	MS
AlCu ₂ Mg _{1,5} Ni (2618)	NS

Diante desse contexto, alguns pesquisadores vêm desenvolvendo ligas específicas para FLP-L [1, 4–6, 11–14] fundamentando-se na evolução do processo de solidificação em função dos parâmetros de processo e da composição, visando a minimização do aparecimento de trincas de solidificação, heterogeneidades microestruturais e defeitos micrométricos durante a construção da peça.

Destaca-se como uma das principais abordagens de modificação das ligas de alumínio destinadas à FLP-L, o emprego de elementos de transição como Ti, Zr, Sc, Ta e Nb [1, 4, 10, 19, 82, 83] pois formam partículas in-situ (TiAl_3 , Al_3Zr , Al_3Sc , Al_3Ta e Al_3Nb). Essas partículas de Al_3X assumem na poça de fusão o papel de agente nucleante, portanto promovem a mudança da frente de solidificação de colunar para equiaxial e, conseqüentemente, ocorre a supressão das trincas de solidificação.

O trabalho desenvolvido por Tan *et al.* [1] demonstrou que é possível fabricar amostras da liga AA 2024 isentas de trincas e com microestrutura equiaxial e refinada com adição de 1% (% peso) de nanopartículas de Ti.

Guichuan *et al.* [5], por sua vez, estudou a influência de distintas adições de Zircônio na liga Al- 4.4Cu-1.51Mg-1.15Mn-XZr cuja a composição é próxima da liga AA2024. Os resultados apontaram que a adição de 2% peso de Zr levou a microestrutura com grãos equiaxiais no centro da poça, ao passo que na borda da poça os grãos colunares eram predominantes. Já para adições próximo de 4%, a microestrutura foi totalmente equiaxial com redução significativa do tamanho de grão.

Agrawal e colaboradores [7] também observaram a microestrutura equiaxial, como também o aumento da resistência a tração da liga Al-1.5Cu-0.8Sc-0.4Zr que foi desenvolvida por eles por meio de cálculos termodinâmicos. A justificativa dos autores para tal fato é a formação das partículas primárias metaestáveis Al_3Ti , Al_3Zr e Al_3Sc , respectivamente, com estrutura cúbica $L1_2$ que se formam durante a fusão em leito de pó a laser, ao contrário das fases estáveis tetragonais que se formam nos processos convencionais de fundição. Essas fases metaestáveis apresentam alta coerência cristalográfica com o alumínio, o que promove uma alta eficiência na nucleação heterogênea. Além disso, ocorre

a formação de precipitados, após tratamento térmico, que atuam como ancoragem nos contornos de grãos, inibindo o crescimento dos grãos [1, 5, 10].

Já Martin *et al.* [19], ao trabalharem com partículas nanofuncionalizadas de tântalo como partículas nucleantes em liga AA7075, obtiveram amostras isentas de trincas e com refinamento significativo. Nos trabalhos de Xiao *et al.* [83] e Wang *et al.* [4], foram usadas nanopartículas de Nb, adicionando 1,5 e 3,0% em peso de Nb, respectivamente, através de mistura de pós, e relataram uma transformação completa de grãos colunares para equiaxiais devido à excelente capacidade de nucleação do $\text{Al}_3\text{Nb}_{12}$.

As pesquisas se concentram massivamente na modificação das ligas de alumínio por meio da adição nanopartículas como inoculante, visto que o alto super-resfriamento térmico que envolve a FLP-L proporciona uma força motriz maior para ativar as partículas nucleantes menores e com menor potencial em comparação com a fundição convencional [1, 49, 84]. Não obstante, o processamento e a manipulação das nanopartículas apresentam um risco de segurança mais alto em comparação as partículas micrométricas, além disso elas tendem a se aglomerar o que dificulta uma mistura homogênea [1, 20]. Diante dessas limitações, estudos tem sido desenvolvidos em partículas micrométricas, porém são poucos e, em sua maioria, se concentram nas partículas micrométricas de TiB_2 [3, 14]. Dentre esses trabalhos, Wang *et al.* [14] investigaram a adição de 5% de diboreto de titânio (TiB_2) (% volume) na liga AA 2024, devido a boa molhabilidade e a inércia química desse composto cerâmico. Os autores observaram redução significativa no tamanho dos grãos com estrutura celular, de $23 \pm 0,1 \mu\text{m}$ e $2,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$ sem e com adição de TiB_2 , respectivamente. Segundo os autores, a redução do tamanho dos grãos pode ter ocorrido por duas razões, primeiramente, as partículas de TiB_2 reagiram com a fase primária (alumínio), formando camadas nanométricas de TiAl_3 que são sítios de nucleação para o crescimento do alumínio. Já a segunda razão deve-se a sequência de empilhamento preferencial dos átomos de Al sobre os de TiB_2 , apesar de não terem observado uma reação de interface entre os elementos.

Jonhson. C [20], entretanto, misturou o pó da liga AA 6061 com partículas micrométricas dos pós de titânio (Ti) e de carboneto de boro (B_4C)

,separadamente, e também juntos, variando a adição entre 0,5-10% (%volume), visando a formação de Al_3Ti , TiB_2 e o TiC durante a FLP-L. Constatou-se a formação de grãos equiaxiais, além da diminuição do tamanho dos grãos para amostras com 2% (%volume) das partículas (Ti e B_4C) produzidas com densidade de energia de $65,3J/mm^3$, ao contrário das amostras AA6061 produzidas com somente as partículas de B_4C . Vale ressaltar que não há alteração significativa nos grãos equiaxiais, tampouco na redução do tamanho dos grãos para adições acima de 2% volume. A formação de grãos equiaxiais foi atribuída a presença das partículas Al_3Ti que estavam no centro dos grãos de alumínio, como também aleatoriamente distribuídas dentro da poça de fusão, devido ao fluxo de Marangoni.

Recentemente, Elambasseril e colaboradores [21] adicionaram 4% peso da Al-5,0Ti-1,0 B na liga AA2219 e verificaram a supressão das trincas, assim como uma redução significativa no tamanho dos grãos colunares, porém não se observou a transição colunar-equiaxial.

Frente a esse breve contexto, pode-se inferir que a adição do inoculante na forma de liga-mãe é bastante difundida nos processos de fundição convencional, mas essa rota foi pouco explorada na FLP-L e, portanto, decidiu-se usar a liga inoculante Al-5,0Nb-0,5B na liga AA2017 produzida por FLP-L.

2.5.2 Liga AA2017 e sua metalurgia

A liga AA2017 pertence à série 2XXX, sendo a mais antiga dessa série, pois a partir dela foi detectado o fenômeno de endurecimento por precipitação pelo pesquisador Alfred Wilm no início do século XX [85]. Esta liga é amplamente utilizada na fabricação de parafusos, rebites, componentes de aeronaves e equipamentos de montanhismo (mosquetões e freios).

A **Tabela 2.3** mostra os limites de composição química aceitos para a liga AA2017.

Tabela 2.3- Composição química (% peso) da liga AA2017 [85].

Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Cr	Zn	Ti	outros
3,50-4,50	0,40-0,80	0,40-1,00	0,70 (máx)	0,20-0,80	0,10(máx)	0,25(máx)	0,15(máx)	0,15(máx)

O principal elemento dessa liga é o cobre, pois ele permite o aumento da resistência mecânica e da dureza devido à formação do intermetálico Al_2Cu . Destaca-se também o Magnésio como outro elemento importante, uma vez que ele tende a formar o intermetálico Mg_2Si que também melhora as propriedades mecânicas. De fato, os elementos Cu, Mg e Si possibilitam a formação de diferentes fases, tais como: θ (Al_2Cu); β (Mg_2Si); S (Al_2CuMg); Al_7CuFe ; Al_6 (FeCu); Q ($\text{Al}_4\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ ou $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_9\text{Si}_7$ ou/ e $\text{Al}_4\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_7$); $\text{Al}_{12}(\text{FeMn})_3\text{Si}$ e $\text{Al}_{15}(\text{CuFeMn})_3\text{Si}_2$ [86–88].

Em suma, em ligas cuja razão Cu/Mg é maior que 8, o agente endurecedor predominante é a fase θ' , ao passo que para a faixa entre 8 e 4, as fases θ e S estão presentes, e para razão entre 4 e 1,5, a fase S torna-se a fase endurecedora [85, 87, 89].

Ressalta-se também que a razão Mg/Si possui um papel importante no que diz respeito à formação das fases endurecedoras. Quando teor de Cobre é alto e a razão Mg/Si é superior a 3, a fase endurecedora é a S, enquanto se essa razão estiver na faixa 0,5-2,0, a principal fase endurecedora é θ , porém a fase Q estará presente, visto que é a fase resultante em condições de equilíbrio. Por fim, se a razão for inferior 0,5, a fase β prevalecerá [87, 89].

Pode-se afirmar que a presença desses diferentes elementos da liga AA 2017 em teores superiores ao limite de solubilidade da liga resulta na formação de distintas segundas fases, as quais certamente alteram significativamente as propriedades mecânicas. Além disso, alguns elementos podem ser adicionados intencionalmente, como por exemplo, o Manganês que corrobora para o aumento do limite de escoamento e o limite de resistência, entretanto a ductilidade não é afetada. As propriedades mecânicas estão listadas na **Tabela 2.4**.

Tabela 2.4- Propriedades mecânicas das liga AA2017 a 25°C (tabela adaptada de [85]).

Propriedade	Recozido	Envelhecido naturalmente (T4)
Limite de resistência à tração (MPa)	180	427
Limite de escoamento (MPa)	70	275
Alongamento total	22	22
Limite de resistência a fadiga (MPa) ^(a)	125	262
Módulo de Elasticidade (GPa)	22	22
Dureza Brinell ^(b)	45	105

Nota: (a) Correspondente à 5×10^8 ciclos; (b) carga de 500 Kg com 30 segundos de aplicação.

A **Figura 2.13** ilustra imagens de MO e MEV da liga AA2017 produzida pelo processo de fundição convencional [86]. Na imagem de MO, identifica-se grãos grosseiros de alumínio em solução sólida e a presença de intermetálicos constituídos por fase eutética distribuídos nas regiões interdendríticas. Já nas imagens obtidas pela técnica de microscopia associada a EDS, observa-se a presença de intermetálicos alongados com distintas morfologias (placas, poliedros e esféricos) [86].

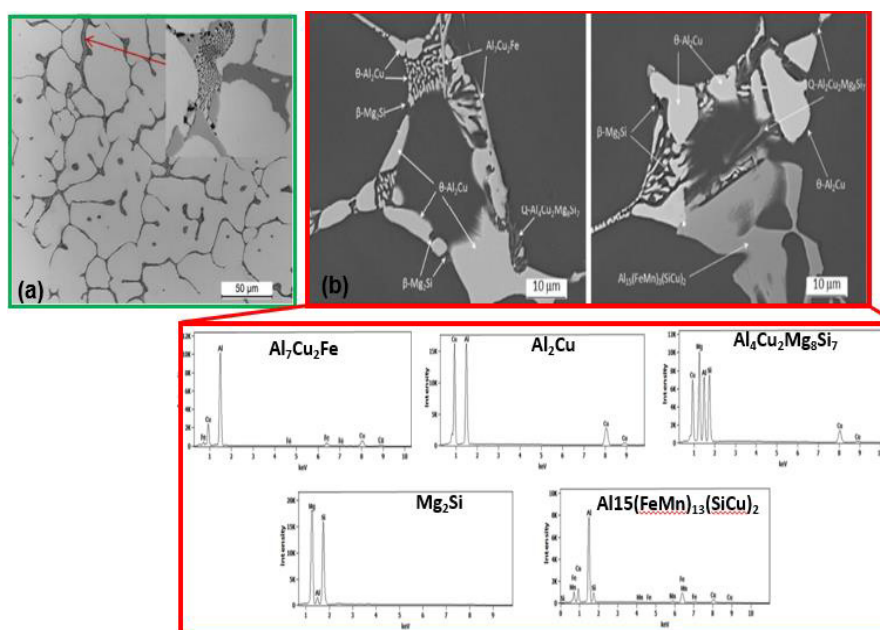


Figura 2.13- (a) Imagem de MO dos grãos grosseiros de alumínio e precipitados com microconstituente eutético; (b) Imagem de MEV em modo BSE da matriz de alumínio e precipitados distintos e respectivos espectros obtidos por EDS da amostra AA2017 produzida por fundição contínua [86].

Por outro lado, Szklarz e colaboradores [88] conduziram a fusão da AA 2017 por sucção em molde de cobre, visando a supressão da grande quantidade de intermetálicos e, por consequência, o aumento da resistência a corrosão. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura combinada com os mapas químicos obtidos por espectroscopia por energia dispersiva (do inglês, *Energy Dispersive Spectroscopy-EDS*) (**Figura 2.14**), revelaram uma rede eutética com distribuição homogênea dos elementos. Em virtude desse resultado promissor, os pesquisadores também submeteram a amostra a análise de microscopia eletrônica de transmissão. Por meio das imagens de campo claro em MET associada a difração de área selecionada (**Figura 2.14a**), constatou-se a presença de precipitados nanométricos Al₂Cu dispostos em uma matriz de Al supersaturada que circundava a fase Al₂CuMg (S), também sendo identificados na difração de área selecionada. Na região interdentrítica, observou-se lamelas constituídas por Al-α e Al₂Cu (θ), como indicada na **Figura 2.14b**. Ao fim do estudo, os pesquisadores confirmaram que o emprego dos processos que envolvem altas taxas de resfriamento promovem uma microestrutura mais

refinada, assim como a supressão de fases intermetálicas o que implicou no aumento da resistência a corrosão.

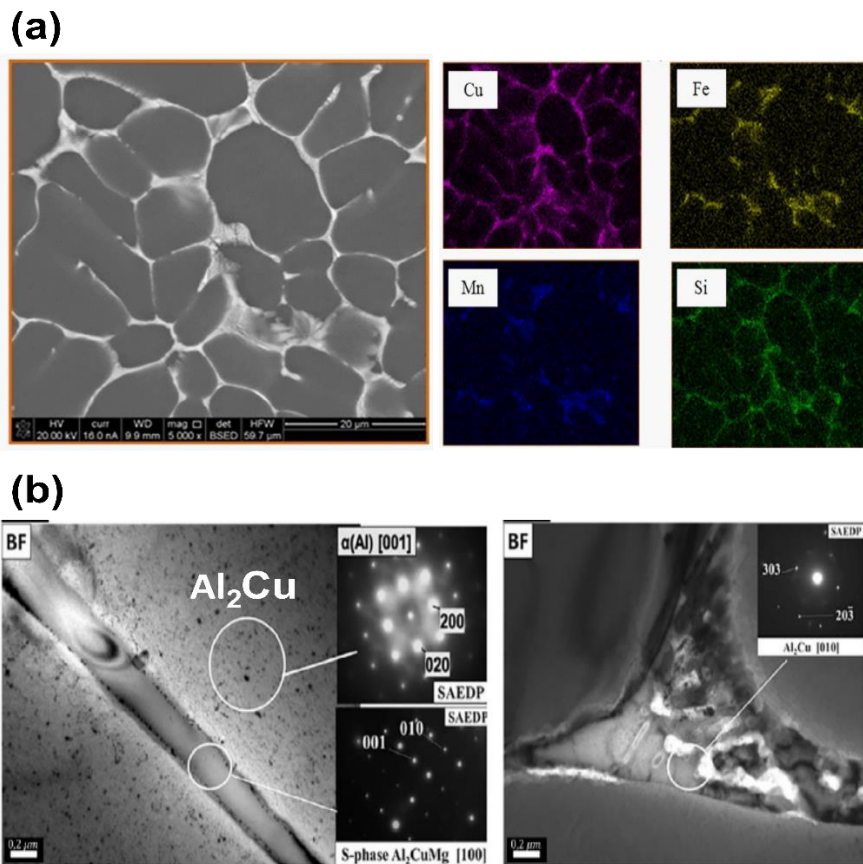


Figura 2.14-a) Imagens de elétrons retroespalhados e o mapeamento químico obtido por EDS/ MEV; (b) Imagens da liga AA2017 fundida por sucção no molde de cobre obtidas por MET em modo campo claro e as respectivas difrações de área selecionada do precipitado Al_2CuMg e dos precipitados θ' - Al_2Cu dispersos na matriz e a fase eutética é constituída pela θ - Al_2Cu [88].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada para a realização desta tese de doutorado seguiu as seguintes etapas experimentais como ilustrado no fluxograma da **Figura 3.1**.

- I) Produção e atomização da liga AA2017 e do inoculante Al-5,0Nb-0,5B, seguida do peneiramento dos pós;
- II) Mistura mecânica dos pós com duas adições distintas de inoculante (AA2017+ 1% Al-5,0Nb-0,5; AA2017+ 2%Al-5,0Nb-0,5B); Destaca-se que as duas adições foram selecionadas baseando-se na inoculação química da liga Al-5,0Ti-0,5B no processo de fundição convencional que visa atingir uma faixa de teor nominal de 0,05- 0,1%Ti.
- III) Caracterização física dos pós AA2017 + AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B - distribuição e tamanho de partículas, circularidade, rugosidade e densidade esquelética - avaliação das propriedades reológicas (densidade aparente acondicionada e batida, energia específica (EE), energia de fluxo básico (EFB), energia de aeração (EA), taxa de aeração (TA), permeabilidade, compressibilidade, tensão de cisalhamento, tensão de coesão, tensão de resistência não confinada e fator de fluxo (ff_c). Vale ressaltar aqui que o pó liga AA2017+1%Al-5,0Nb-0,5 não foi caracterizado de forma mais detalhada, pois as peças da AA2017+2%Al-5,0Nb-,5B se mostraram mais densas;
- IV) Determinação da janela de processamento da AA2017 por FLP-L;
- V) Produção das amostras da AA2017 com inoculante por FLP-L;
- VI) Determinação da densidade aparente pelo método de Arquimedes e da fração e do comprimento das trincas das ligas AA2017, AA 2017+1%Al-5,0Nb-0,5B e AA2017+2%al-5,0Nb-0,5B usando o software Image J.
- VII) Caracterização microestrutural por difração de raios-X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia óptica

(MO), eletrônica de varredura e de transmissão (MEV e MET) e difração de elétrons retroespalhados (EBSD).

- VIII) Realização do tratamento térmico de envelhecimento a 170°C por 72 horas nos corpos de prova produzidos por FLP-L submetidos ao ensaio de compressão.

Vale mencionar que essa condição tratamento térmico foi selecionada, por apresentar maior valor de dureza por testes realizados previamente.

- IX) Caracterização mecânica através dos ensaios de compressão para determinação da tensão de escoamento e limite de resistência a compressão em triplicata da amostra AA2017 produzida por fundição convencional, das amostras da AA2017 e da AA2017 +2% Al-5,0Nb-0,5B processadas por FLP-L que apresentaram menor fração de trincas. Somado a isto foi realizado o ensaio de microdureza Vickers.

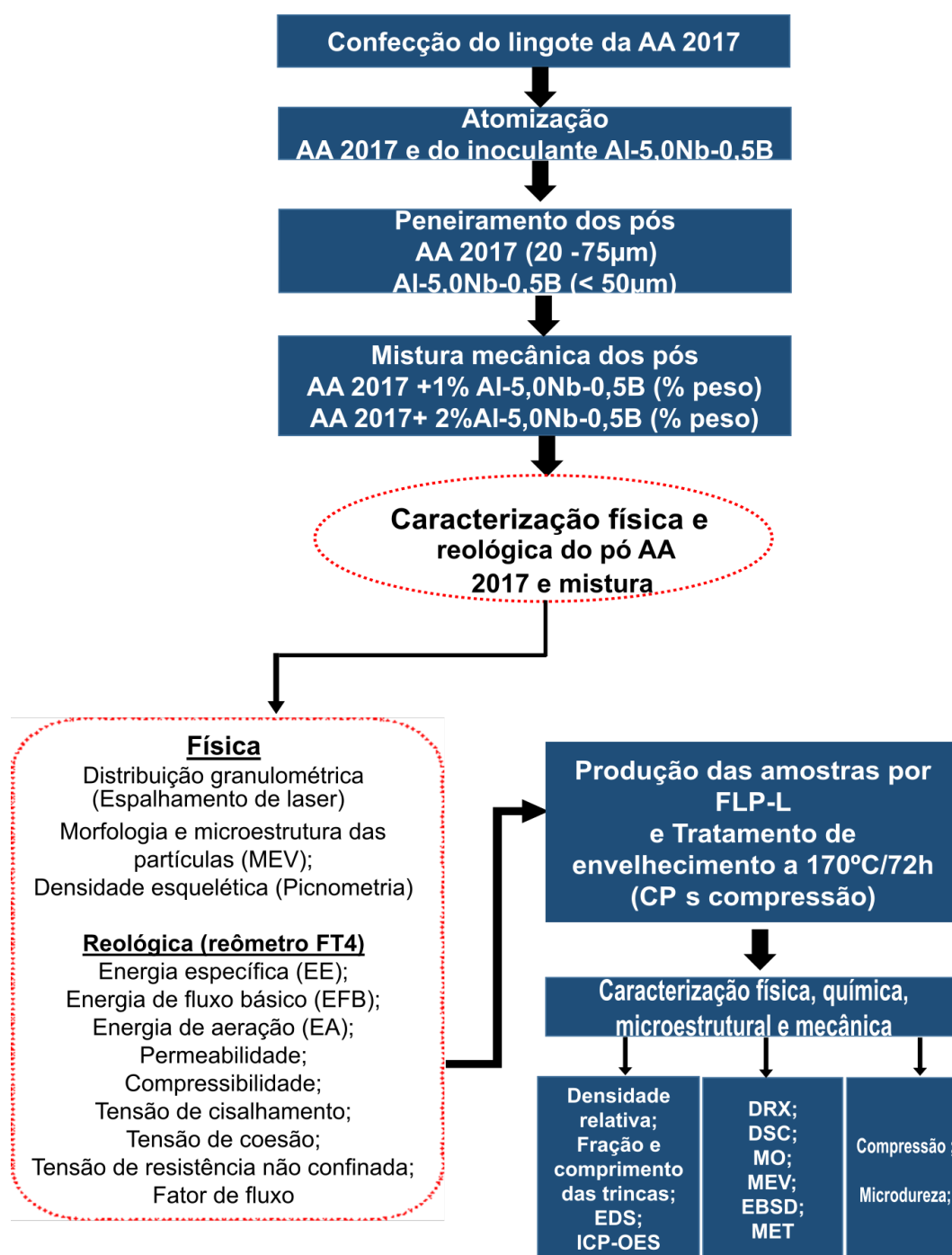


Figura 3.1-Fluxograma do procedimento experimental empregado no desenvolvimento desta tese de doutorado.

3.1 Fabricação dos lingotes

Foram produzidos lingotes da liga AA2017 a partir do tarugo de alumínio primário, da barra de cobre comercialmente pura, do silício grau metalúrgico, ferro primário e manganês (grau metalúrgico), magnésio, titânio e cromo de alta pureza (99, 99%) no forno de indução da marca Power Trak modelo 50-30R VIP, sendo esses lingotes vazados em molde refratário do laboratório de Fundição/DEMa/UFSCar. Obtiveram-se lingotes com aproximadamente 3,2 kg.

A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) forneceu 5,5 Kg de lingotes do inoculante na forma da liga mãe Al-5,0Nb-0,5B.

A **Tabela 3.1** mostra a composição química do lingote da liga AA2017 obtida pela técnica de fluorescência de raios X e dos lingotes Al-5,0Nb-0,5B pela técnica de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

Tabela 3.1- Composição química (% peso) dos lingotes da liga AA2017 e do inoculante Al-5,0Nb-0,5B obtida por fluorescência de raios- X e espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado, respectivamente.

Elementos	AA2017	Al-5,0Nb-0,5B
Al	92,03 ± 0,6	93,09 ± 1,61
Cu	5,59 ± 0,84	-
Mg	0,90 ± 0,09	-
Mn	0,66 ± 0,22	-
Fe	0,29 ± 0,04	0,09 ± 0,01
Si	0,26 ± 0,05	0,23 ± 0,02
Cr	0,26 ± 0,01	-
Ti	0,01 ± 0,001	-
Nb	-	5,83 ± 0,45
B	-	0,48 ± 0,01

3.2 Atomização dos lingotes

Os lingotes da liga AA2017 e do inoculante foram refundidos em atmosfera de argônio e atomizadas com gás de argônio sob a pressão de 40 e 46 bar, temperatura de vazamento de 710 °C e 1492 °C, respectivamente, ao passo que a razão gás/metal foi em torno de 3,7 Kg/m³ e 2,9 Kg/m³. O atomizador utilizado foi fabricado pela PSI-Phoenix Scientific Industries Ltd, modelo HERMIGA (**Figura 3.2**), cuja a capacidade de produção é de 3 a 10 kg de pó de liga de alumínio, pertencente ao Laboratório de Atomização e Revestimento do DEMa/UFSCar.



Figura 3. 2-Atomizador a gás HERMIGA 75/5VI (EAC) - PSI Phoenix Scientific Industries do Laboratório de Atomização e Revestimento do DEMa/UFSCar.

3.3 Mistura física dos pós

A abordagem de modificação da liga consistiu na mistura dos pós (AA 2017 e Al-5,0Nb-0,5B). Particionou-se 2000 gramas de pó da liga AA2017, na faixa 20-75 μ m, em duas porções de 1000 gramas e adicionou-se 10 gramas e 20 gramas do pó Al-5,0Nb-0,5B cujas partículas eram menores e iguais 53 μ m, respectivamente, em cada porção. Cada porção foi misturada usando 72 rotações/minuto por 2 horas no equipamento Turbula CH 4005 do modelo tipo 2T (**Figura 3.3**) do Laboratório de Cerâmicas do DEMa/UFSCar, obtendo-se

assim os pós da liga modificada com 1% Al-5,0Nb-0,5 B e 2% Al-5,0Nb-0,5B (% peso).

Destaca-se aqui que foi adicionada uma pequena quantidade de inoculante, visando atingir uma faixa de teor nominal 0,05- 0,1%Nb, uma vez que é uma prática comum na fundição convencional.

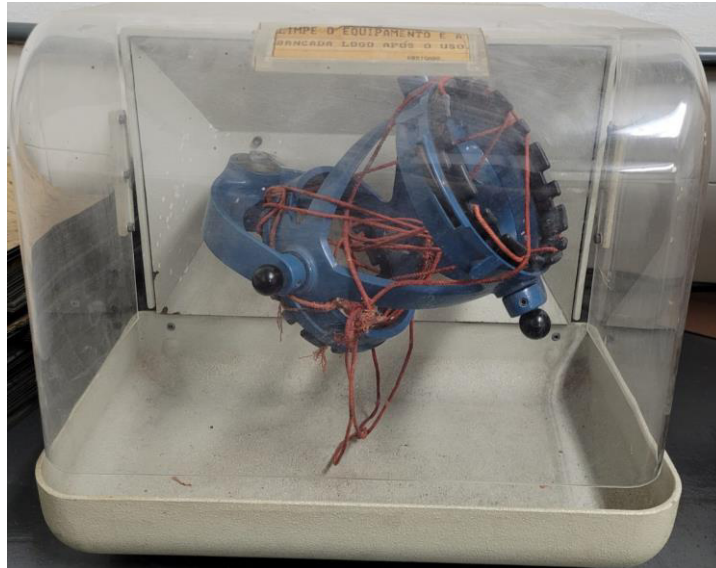


Figura 3.3-Misturador Turbula CH 4005 do Laboratório de Cerâmicas DEMa/UFSCar.

3.4 Produção das amostras da liga AA2017 e das ligas modificadas pela fusão em leito de pó a laser

Até o momento, a literatura não reporta produção da liga AA2017 por FLP-L. Portanto, inicialmente buscou-se determinar a janela de processamento dessa liga, utilizando a máquina OmniSint-160 (**Figura 3.4a**) equipada com laser de fibra Yb:YAG com o diâmetro do feixe de 90 μ m e potência de até 400 Watts, localizada na empresa Omnitek, na cidade de São Paulo. Para isso, diversas combinações entre os parâmetros de potência e velocidade de varredura do laser foram testadas, conforme indicado na **Figura 3.4b**. Já outros parâmetros foram fixados baseados na literatura - a espessura de cada camada foi fixada em 30 μ m, a distância entre as trilhas em 100 μ m e o padrão de varredura do laser selecionado foi xadrez, com rotação de 67° entre as camadas. Nestes

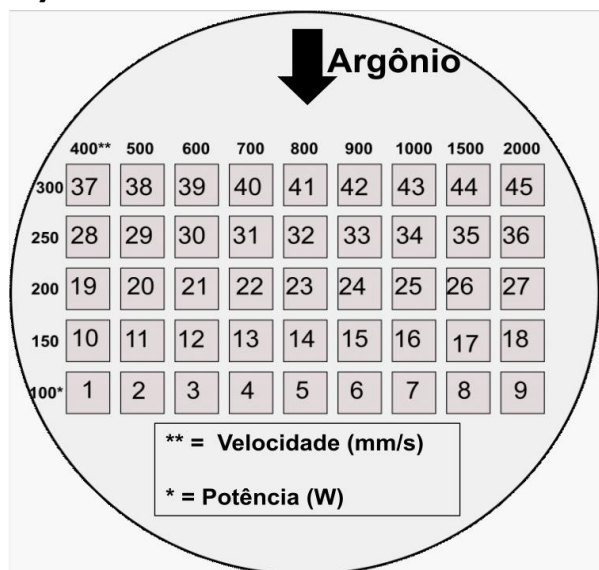
testes foram produzidos 45 cubos da liga AA2017 com dimensões de 10X10X10 mm (**Figura 3.4c**). Entre os parâmetros testados para a liga AA2017, os resultados de densidade relativa e o percentual de porosidade indicaram que os parâmetros ótimos foram 250W e 300 W, faixa de velocidade entre 400-1500 mm/s, e outros parâmetros mantidos constantes. Foram, então, produzidos 14 cubos de cada liga modificada (AA2017 + 1% e 2% Al-5,0Nb-0,5B) como mostrado na **Figura 3.4d**. Ao contrário do que esperava-se que era obter 28 cubos de cada liga, ou seja, a duplicata de cada combinação de parâmetro. Isso não ocorreu devido à dificuldade de escoabilidade que os pós da AA2017 com inoculante apresentaram no decorrer da produção das amostras.

Vale mencionar aqui que não foi realizado o aquecimento prévio do substrato de alumínio para todos os testes. Entre os parâmetros testados na fabricação das amostras da liga AA2017 com 1% e 2% Al-5,0Nb-0,5B, os resultados de densidade relativa, da fração de trincas e comprimento das trincas indicaram como combinação de parâmetros ótima a potência de 300 W e a velocidade de varredura de 600 mm/s. Por isso, as caracterizações foram realizadas nas amostras produzidas nessa condição.

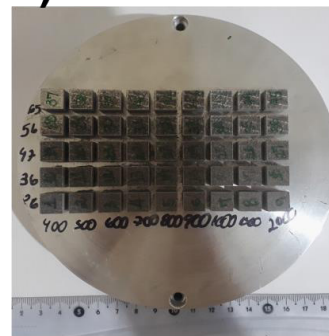
a)



b)



c)

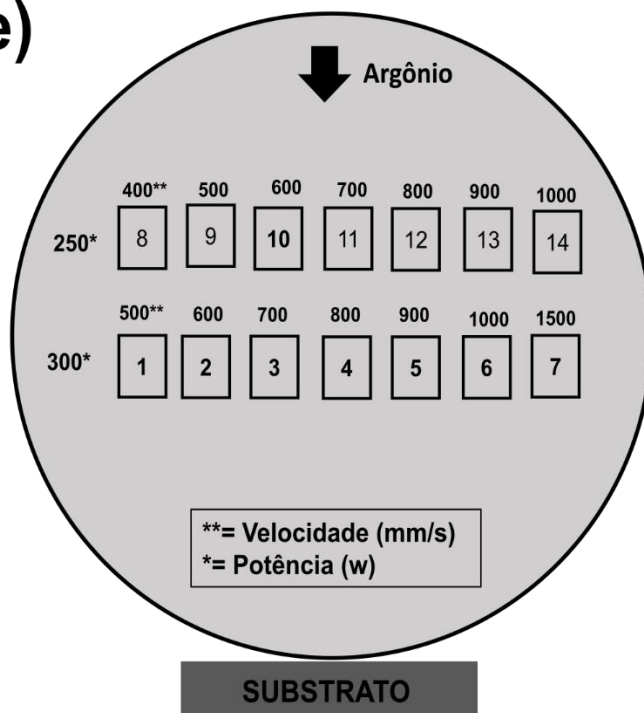


AA2017 sem inoculante	
Laser	Yb:YAG
Espessura da camadas	0,03 mm
Distância entre as trilhas	0,1 mm
Ângulo de Rotação entre as camadas	67
Potência (W)	100, 150, 200, 250, 300
Velocidade (mm/s)	400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1500 e 2000

d)

Valores de densidade de energia volumétrica (J/mm ³) Janela de processamento- AA 2017					
AMO 1	83	AMO 16	50	AMO 31	119
AMO 2	67	AMO 17	33	AMO 32	104
AMO 3	56	AMO 18	25	AMO 33	93
AMO 4	48	AMO 19	167	AMO 34	83
AMO 5	42	AMO 20	133	AMO 35	56
AMO 6	37	AMO 21	111	AMO 36	42
AMO 7	33	AMO 22	95	AMO 37	250
AMO 8	22	AMO 23	83	AMO 38	200
AMO 9	17	AMO 24	74	AMO 39	167
AMO 10	125	AMO 25	67	AMO 40	143
AMO 11	100	AMO 26	44	AMO 41	125
AMO 12	83	AMO 27	33	AMO 42	111
AMO 13	71	AMO 28	208	AMO 43	100
AMO 14	63	AMO 29	167	AMO 44	67
AMO 15	56	AMO 30	139	AMO 45	50

e)



f)



g)

AA 2017 + 1% Al-Nb-B e AA 2017 + 2% Al-Nb-B		
Tipo do Laser	Laser de fibra Yb:YAG	
Potência (W)	250	300
Velocidade de varredura (mm/s)	400,500,600,700,800,900 e 1000	500,600,700,800,900,1000 e 1500
Distância entre as trilhas (mm)	0,1	
Espessura das camadas (mm)	0,03	
Padrão de varredura	Xadrez com rotação de 67	

Valores de densidade de energia volumétrica (J/mm ³) - AA 2017+ 1% e 2% Al-Nb-B	
AMO 1	200
AMO 2	167
AMO 3	143
AMO 4	125
AMO 5	111
AMO 6	100
AMO 7	67
AMO 8	208
AMO 9	167
AMO 10	139
AMO 11	119
AMO 12	104
AMO 13	93
AMO 14	83

Figura 3. 4- (a) Equipamento Omnisint- 160; (b) Esquema da investigação da janela de processamento para fabricação dos cubos da liga AA2017 variando a potência (100-300W) e velocidade de varredura (400-2000mm/s)-detalhamento de cada combinação de parâmetro; (c) cubos da liga AA 2017; (d) Identificação das amostras da liga AA2017 e seus respectivos valores de densidade de energia volumétrica (e) Esquema da produção dos cubos após a mistura dos pós (AA2017+ 1% e 2% Al-5,0Nb-0,5B) com os parâmetros ótimos (P= 250 e V=400-1000mm/s; P= 300W e V= 500-1500mm/s); f) cubos produzidos a partir da mistura dos pós (AA2017+1% e 2%Al-5,0Nb-0,5B); g) Identificação das amostras fabricadas a partir da mistura dos pós e seus respectivos parâmetros de fabricação e os valores de densidade de energia volumétrica.

3.5 Caracterização física, química e estrutural

As análises químicas foram feitas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

A caracterização física dos pós consistiu na determinação da distribuição do tamanho de partículas, circularidade, rugosidade, e densidade esquelética, ao passo que as propriedades reológicas dos pós foram obtidas no reômetro FT4.

A caracterização microestrutural foi realizada por difração de raios-X (DRX), microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). As propriedades mecânicas foram determinadas através do ensaio de microdureza e o ensaio de compressão.

As especificações dos equipamentos utilizados e as condições em que os ensaios foram realizados serão descritas abaixo.

3.5.1 Caracterização física dos pós

3.5.1.1 Distribuição do tamanho de partículas

A distribuição do tamanho das partículas (DTP) foi avaliada por meio da técnica de espalhamento de Laser no equipamento Laser Scattering Particle Size Distribution Analyser 930 da marca Horiba (**Figura 3.5**), pertencente ao Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) do DEMa/ UFSCar. Para isso, dispersou-se 2g de cada amostra de pó (AA2017, Al-5,0Nb-0,5 e AA2017 modificado) no etilenoglicol 95%. Além disso, buscou-se deixar as partículas sempre em movimento evitando a sedimentação e/ ou aglomeração dos pós por meio dos componentes internos (spindle e ultrassom) do equipamento.



Figura 3. 5- Equipamento Laser Scattering Particle Size Distribution Analyser 930 da marca Horiba do laboratório de Materiais Viteros (LaMaV) do DEMa/UFSCar.

Além da análise da distribuição granulométrica, foram avaliadas a circularidade e rugosidade das partículas no equipamento Particle Insight da marca *Micromeritics* do Laboratório de Processos Metalúrgicos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (LPM/IPT). A circularidade (C) é definida como o grau em que a partícula é semelhante a um círculo levando em consideração o diâmetro do círculo delimitador (D_{BC}), como descrito na equação (3.1), enquanto a Rugosidade (R) é a razão da área do círculo (A) e do perímetro da projeção da partícula (P), conforme indicado na equação (3.2) [90].

As irregularidades no perímetro são indicações de rugosidade da superfície. O valor máximo calculado para os parâmetros mencionados é 1 para uma esfera perfeita e lisa.

$$\text{Circularidade (C)} = \frac{4A}{\pi D_{BC}^2} \quad (3.1),$$

$$\text{Rugosidade (R)} = \frac{4\pi A}{p^2} \quad (3.2),$$

Deve-se mencionar que o pó da liga AA2017 foi peneirado para obter pós na faixa de 20-75 μm , ao passo que o pó do inoculante foi abaixo e igual 53 μm . O equipamento utilizado foi um Haver EML Digital Plus da marca HAVER & BOECKER, pertencente ao Laboratório de Atomização e Revestimento do DEMa/ UFSCar. Selecionou-se a frequência de 2 Hz com intervalo de 1 segundo e tempo de peneiramento entre 50 e 60 minutos.

Ressalta-se que a caracterização física detalhada e as propriedades reológicas dos pós não foram realizadas para a mistura do pó 1% Al-5,0Nb-0,5B, uma vez que essa condição não se mostrou promissora na redução das trincas como será detalhado na seção de resultados e discussão.

3.5.1. 2 Densidade esquelética

A determinação da densidade esquelética dos pós foi obtida pelo método de picnometria a gás hélio conforme a norma ASTM B923-22 [91], utilizando o equipamento AccuPyc™ 1330 (**Figura 3.6**), disponível no Laboratório de Cerâmicas do DEMa/UFSCar. Para esta análise foi testada uma amostra de cada pó com tamanho < 75 μm .



Figura 3. 6-Equipamento AccuPyc™ 1330 Micromeritics para determinação da densidade esquelética do Laboratório de Cerâmicas do DEMa/UFSCar.

3.6 Propriedades reológicas dos pós

As propriedades reológicas dos pós foram determinadas no reômetro FT4 da Freeman Technology® presente no Laboratório de Processos Metalúrgicos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (LPM/IPT). Primeiramente, os pós foram secos em uma estufa a 100°C por 12 h para remover a influência da umidade na fluidez. Em seguida, os pós foram avaliados para determinar o desempenho do fluxo dos pós sob diferentes condições. Para isso, sete configurações de teste foram selecionadas: modos de teste dinâmico, aeração, permeabilidade, densidade batida, consolidação, compressibilidade e cisalhamento. Para cada configuração de teste apresentada, as medições foram replicadas três vezes para cada pó e os valores médios e os desvios padrão foram calculados. A configuração para cada condição será apresentada a seguir.

3.6.1 Caracterização sob a condição de fluxo dinâmico

Os ensaios dinâmicos foram realizados utilizando um recipiente de vidro com uma base lisa e uma hélice. O primeiro passo consistiu em mexer suavemente o pó usando a hélice, de forma a obter um leito de pó homogêneo para posteriores medições. Para isso, a hélice girou no sentido horário para reduzir o atrito entre as partículas, além de remover o excesso de ar. Após esse ciclo de preparo, tornou-se possível a determinação do volume preciso do pó num recipiente dividido em duas partes. Na parte superior, estava o pó homogêneo, ao passo que na parte inferior encontrava-se o pó remanescente, que foi pesado na própria balança do reômetro FT4, determinando-se assim a densidade aparente acondicionada como mostrado na equação (3.3) [92].

$$\text{Densidade aparente acondicionada(DAA)} = \frac{\text{Massa}}{\text{Volume}} \quad (3.3),$$

Em seguida, foram realizadas oito medições para determinar a energia específica do pó (EE), empregando um movimento ascendente da hélice cuja trajetória helicoidal foi predeterminada - e uma velocidade de 100 mm/s. A EE

foi determinada pela energia de fluxo no sexto (EF_{A6}) e no sétimo movimento ascendente (EF_{A7}) conforme a equação (3.4) [93].

$$\text{Energia específica (EE)} = \frac{(EF_{A6} + EF_{A7})}{2} / \text{massa} \quad (3.4),$$

Além disso, duas métricas também foram registradas, a energia de fluxo básico (EFB) e a densidade batida (D_{Bat50}). EFB corresponde a energia de fluxo no sétimo movimento descendente da hélice ($EBF = EF_{D7}$). Isso representa a energia necessária para que ela realize um movimento vertical descendente em um recipiente com um volume de pó conhecido, análogo ao movimento da rosca extrusora que leva o pó do sistema de alimentação da máquina de FLP-L até o substrato. Já a densidade batida indica a densidade após 50 batidas no recipiente de medição.

3.6.2 Caracterização sob a condição aerada

A avaliação do comportamento do escoamento dos pós com o fluxo de nitrogênio foi feita utilizando um recipiente cilíndrico de $\varnothing 25 \times 35$ mm com base porosa de aço inoxidável na qual o nitrogênio é introduzido na base do leito de pó. O programa de aeração segue três etapas sequenciais: (condicionamento/descida/ascensão da hélice com velocidade de 100 mm/s), que foram repetidas cinco vezes em cada amostra de pó submetida a velocidades superficiais de nitrogênio variando de 1 a 4 mm/s.

A energia de aeração foi registrada durante o movimento de descida da hélice, com fluxo de nitrogênio de 4 mm/s ($EA4$), conforme descrito na equação (3.5). Já a taxa de aeração foi determinada pela razão do movimento da hélice sem fluxo, ou seja, quando a energia de aeração equivale a zero (E_0A) com o fluxo de N_2 a 4 mm/s (E_4A) como indicada na equação (3.6) [94].

$$\text{Energia de aeração (EA)} = \text{Energia (velocidade } N2_{n_4}) \quad (3.5),$$

$$\text{Taxa de aeração (Ta)} = \frac{E_0 A (\text{velocidade } N2_n_0)}{E_4 A (\text{Velocidade } N2_n_4)} \quad (3.6),$$

Segundo o fabricante do reômetro, quando a EA > 20mJ indica que o pó não é coeso, portanto espera-se obter um leito de pó uniforme. Em contrapartida, quando o EA equivale a 1mJ, indica a sensibilidade dos pós a aeração, portanto eles tendem a aglomerar e, por consequência, o leito de pó obtido não será homogêneo

3.6.3 Caracterização sob tensão compressiva

O teste de permeabilidade mede a facilidade com que o leito de pó libera o ar aprisionado [95]. O N₂ com velocidade constante de 2 mm/s foi introduzido no fundo da coluna de pó no recipiente de vidro, e níveis crescentes de forças compressivas foram aplicados com um êmbolo (de 1 kPa a 15 kPa). Durante o teste, a pressão do gás foi monitorada em função da carga aplicada e, conseqüentemente a permeabilidade foi calculada.

Adicionalmente foi realizado o teste de compressibilidade para medir o grau de coesão entre as partículas. Nesse teste, a variação da densidade é medida em função da tensão aplicada, ou seja, quando aplica-se uma tensão ocorre a liberação do gás entre as partículas, e, conseqüentemente a acomodação do pó em um volume menor dentro do recipiente. Esse teste mimetiza a condição de um leito de pó homogêneo e uniforme com a passagem do nivelador de pó no substrato antes da aplicação do laser [96].

A compressibilidade foi determinada pela razão da diferença do volume condicionado e pelo volume comprimido de acordo com a equação (3.7).

$$\text{Compressibilidade(CPS)} = \frac{V_{\text{condicionado}} - V_{\text{comprimido}}}{V_{\text{comprimido}}} * 100 \quad (3.7),$$

3.6.4 Caracterização sob tensão de cisalhamento

A medição de cisalhamento quantifica a facilidade com que o pó consolidado transita de um estado estático para um estado dinâmico, ou seja, mimetizando quando os pós começam a ser descarregados do sistema de alimentação para o substrato [95, 97]. Por isso, iniciou-se o teste de cisalhamento aplicando uma carga compressiva de 9 kPa por 60 segundos sob a superfície do pó, usando um êmbolo perfurado. Nesse ponto, a coluna de pó atinge um fluxo de estado estacionário, que define o ponto de pré-cisalhamento conforme indicado no Passo *1 na **Figura 3.7**. Uma vez que o ciclo de compressão é concluído, o êmbolo perfurado é substituído por um êmbolo com rugosidade conhecida que desce lentamente a uma velocidade máxima de 0,08 mm/s até que a tensão de consolidação desejada seja restabelecida e mantida por 60 s, caracterizando assim a ciclo de pré-cisalhamento, também conhecido como o primeiro passo (Passo *1). Nesse ciclo de cisalhamento, a rotação do êmbolo aumenta gradualmente para os pós escoarem, obtendo assim a tensão de escoamento, denominada como Passo * 2 na **Figura 3.7**.

A tensão de cisalhamento (Passo *3) é obtida ajustando-se os cinco pontos anteriores e estendendo-se até o eixo das ordenadas (locus Yield). A tensão de consolidação (σ_1) e o limite de escoamento não confinados (σ_c) são obtidos através do círculo de Mohr pequeno que é interceptado por uma reta tangente que parte da origem e também passa pelo círculo de Mohr maior, ilustrando o Passo* 4 e o Passo *5, respectivamente.

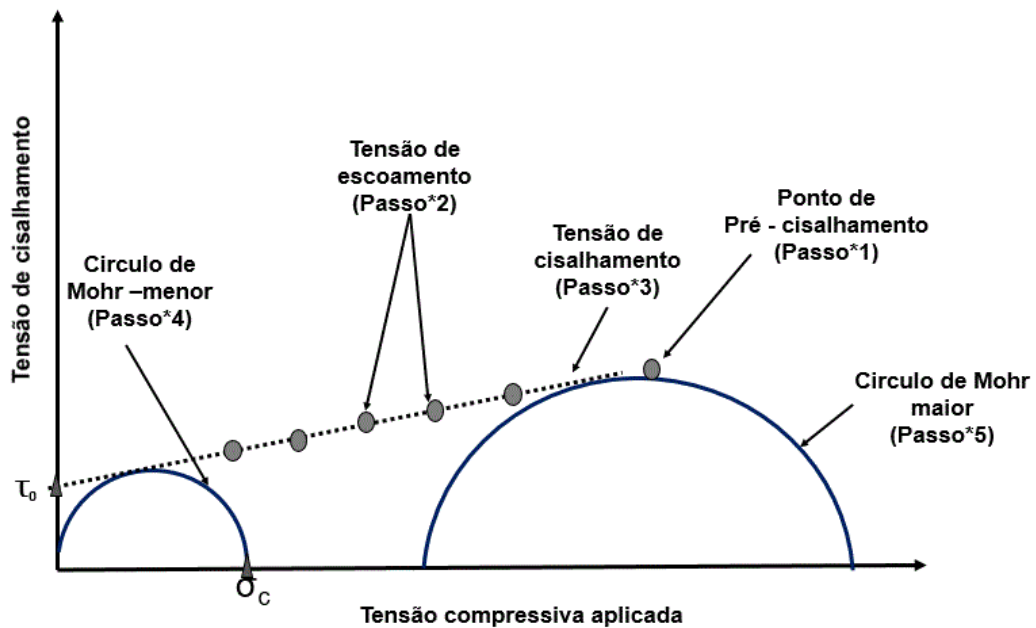


Figura 3. 7-Illustração esquemática do ensaio de propriedade reológica sob condição de cisalhamento para obter a coesão, tensão de fluxo não confinado e fator de fluxo (figura adaptada de [97]).

3.7 Caracterização das amostras produzidas por FLP-L

3.7.1 Densidade por Arquimedes

Para medir a densidade das amostras produzidas por FLP-L, o princípio de Arquimedes foi utilizado. Estes testes foram executados no densímetro DSL 910 da marca Gehaka. A densidade de cada amostra é a média de três medidas. O percentual da densidade relativa foi calculado considerando a densidade teórica da AA2017 como $2,771 \text{ g/cm}^3$, valor obtido no Thermocalc®, utilizando a base de dados TCAL 7.1.

3.7.2 Determinação da fração e do comprimento das trincas por microscopia óptica (MO)

Para quantificar o percentual de poros das amostras da liga AA2017 e a fração de trincas e o comprimento das trincas das ligas AA2017 modificadas com inoculante, seccionou-se 2 mm do plano XY dos cubos (**Figura 3.8**) e, em seguida, eles foram submetidos ao preparo metalográfico: lixamento: #200,

#400, #600, #800, #1200, # 2000 e 5000), seguido do polimento com a pasta de óxido de cromo e pasta de diamante de $1\mu\text{m}$.

Foram capturadas 6 imagens em diferentes locais de cada amostra no microscópio ótico da Marca Olympus, modelo BX41M-LED do Laboratório de Metalografia do DEMa/UFSCar. O percentual de poros e a fração de trincas foi obtida utilizando a função *Threshold* do software Image J, enquanto o comprimento das trincas foi determinado utilizando a função *Ridge detection*, que delimita o comprimento das trincas, sem considerar porosidade como ilustrado na **Figura 3.8**.

A fração de trincas e comprimento das mesmas são decorrentes de uma média dos valores das 6 imagens.

A revelação da morfologia das poças de fusão foi efetuada usando a solução de Keller por 20 segundos.

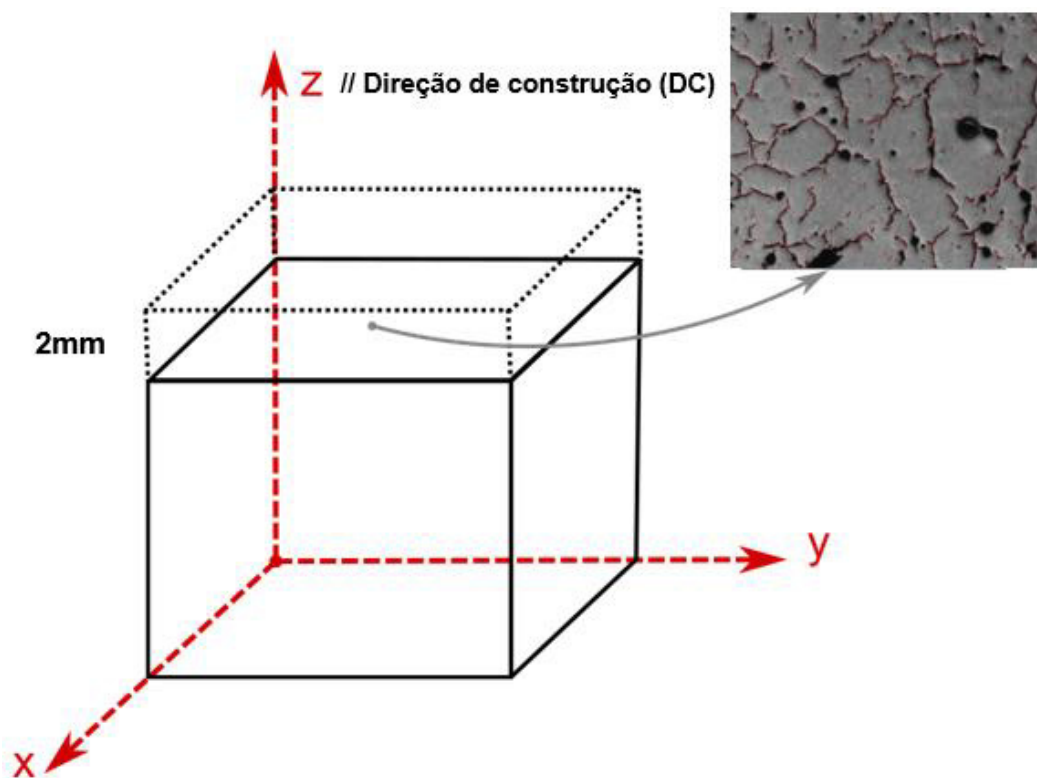


Figura 3.8-Illustração esquemática da determinação da fração e o do comprimento das trincas usando a função *Ridge detection* e *Threshold* do software Image J.

3.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD)

O MEV foi utilizado para investigar a morfologia dos pós, como também a determinação das fases presentes neles. Também foi utilizado com intuito de identificar as fases e suas morfologias das amostras produzidas por FLP-L. Foram utilizados os microscópios eletrônicos de varredura (MEV/FEG), o Quanta 400 disponível no Centro de Caracterização de Materiais (CCDM/DEMa/UFSCar) e o microscópio Philips modelo XL-30FEG disposto no laboratório de Caracterização Estrutural (LCE). Ambos possuem o sistema de microanálise via EDS.

Adicionalmente, à análise por Difração de Elétrons Retroespalhados (do inglês, "*Electron Back- Scattering Diffraction*"- *EBSD*) foi adotada para avaliar o papel do inoculante na alteração da frente de solidificação de celular para equiaxial e no refinamento de grãos. O microscópio utilizado possui filamento do tipo FEG da marca TESCAN, modelo MIRA 3 equipado com detector de EBSD da EDAX, e encontra-se no Instituto de Ciência dos Materiais, Soldagem e Conformação Mecânica da Universidade Técnica de Graz/ Áustria. Para tais análises, o MEV foi operado com tensão de operação de 30 Kv, distância de trabalho 25mm, ângulo de inclinação de 70° e tamanho do passo de 1 µm.

É importante mencionar que os dados foram coletados usando os filtros *background division*, *dynamic background* e *normalization statistical background* para uma melhor visualização das linhas de Kikuchi, e analisados no software OIM v.7, permitindo assim a determinação do tamanho médio dos grãos e a razão de aspecto considerando a fração em área. Além disso, determinou-se a desorientação dos contornos grãos na faixa (15°- 60°).

No que diz respeito aos planos de observação, neste microscópio, eles correspondem sempre a seção longitudinal, que equivale ao plano ZY, isto é, paralela à direção de construção (//Z) como indicado na ilustração esquemática da **Figura 3.8**.

As amostras foram polidas automaticamente na politriz da marca Struers com sílica coloidal OPU por 30 trinta minutos.

3.7.4 Microscopia eletrônica de transmissão

As observações por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas nos microscópios FEI TECNAIG²F20 (canhão FEG) e no Titan Cubed Themis (TEM-Titan) operado a 200Kv e 300Kv dispostos no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCE) e no Laboratório Nacional de Nanotecnologia do Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais (LNNano/ CNPEM), respectivamente.

As lamelas do centro e da borda da poça de fusão (**Figuras 3.9a, 3.9b, 3.9c e 3.9d**) das amostras mais densas da AA2017 e da AA2017+2% Al-5.0Nb-0,5B foram obtidas utilizando o feixe de íons do microscópio eletrônico de varredura Thermo Fischer Scientific Helios Nanolab 660 do LNNANO/CNPEM.

A disposição das lamelas nos grids está apresentada na **Figura 3.9e**.

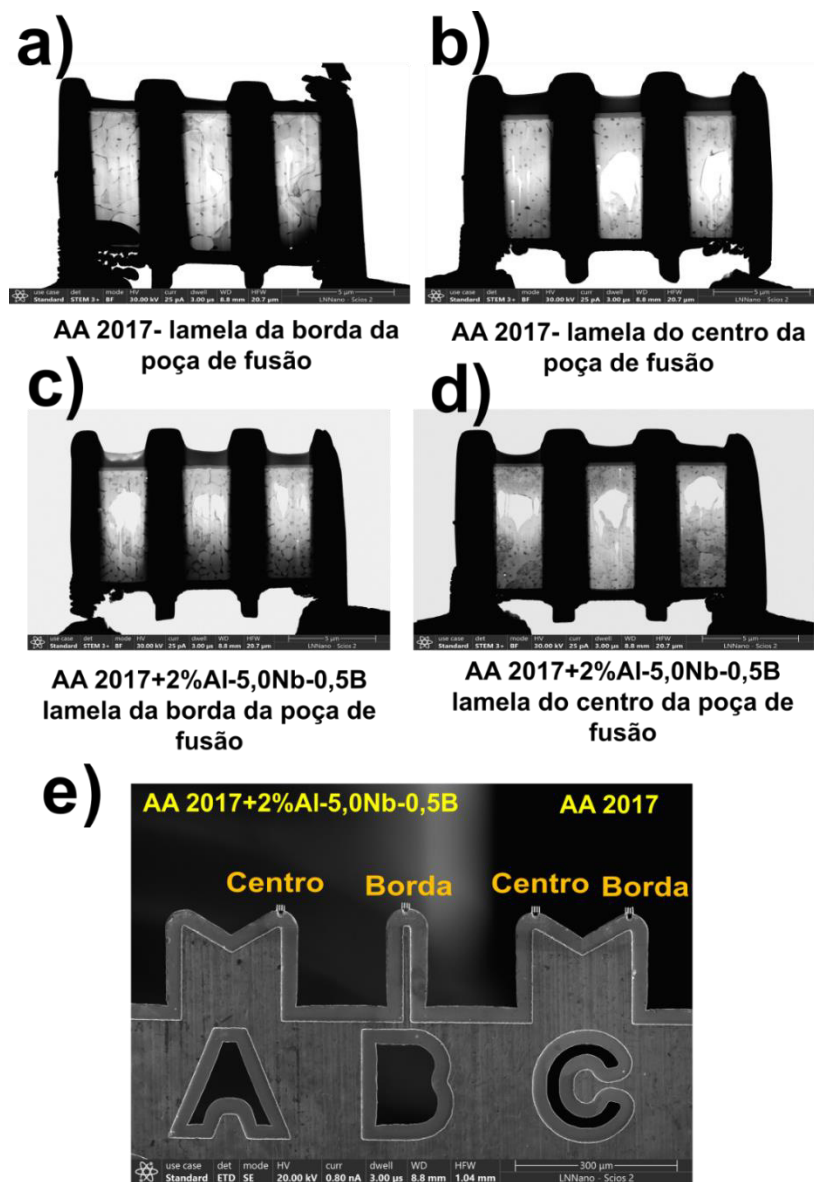


Figura 3. 9-Indicação das lamelas da AA2017 e AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B extraídas: (a, c) borda da poça de fusão e (b, d) centro da poça de fusão; e) disposição das lamelas nos respectivos grids.

3.7.5 Difração de raios-X (DRX)

Para identificação das fases presentes tanto nos pós obtidos por atomização a gás - após a mistura dos pós - e nas peças produzidas por FLP-L, foi utilizado o difratômetro Bruker D8 com radiação Cu-K α , acoplado a um detector de alta velocidade SS D160, operando na faixa de 2 Θ de 20 a 90° com passo de 2°/min, disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa/ UFSCar.

A indexação dos padrões de raios X foi feita através do uso do software QualX, além dos arquivos cif (do inglês, *Crystallography Information files*) obtidas de fichas da base de dados ICSD e bibliografia de referência.

3.7.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os ensaios de DSC tiveram objetivo de avaliar se a adição do inoculante implicou no aumento da temperatura *liquidus*. Para isso, foi utilizado o equipamento Netzsch, modelo DSC 404 com cadinho de alumina. As amostras foram aquecidas até atingirem 900°C e resfriadas até a temperatura ambiente à uma mesma taxa de 10°C/ min.

As análises ocorreram no Laboratório de Análises Térmicas (LATTE) do DEMa/ UFSCar.

3.7.7 Ensaios Mecânicos

A avaliação mecânica foi realizada nas amostras AA2017 e AA 2017+2%Al-5,0Nb-0,5B produzidas com a combinação de 300W de potência e 600 mm/s de velocidade de varredura, pois essas últimas apresentaram a menor fração de trincas e o menor comprimento de trincas. Para isso, foi utilizado o microdurômetro digital HVS Fischer com carga de 200 gramas e tempo de permanência de 15 segundos, disponível do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) do DEMa/UFSCar. Os ensaios de compressão foram realizados em amostras cilíndricas produzidas por FLP-L e também envelhecidas a 170°C por 72 horas (\varnothing 3 X 6mm) a uma taxa de deformação nominal de 1 mm/min na máquina EMIC DL 10000 do CCDM/DEMa/UFSCar ,

seguindo o procedimento de forma condizente ao que consta na norma ASTM E9-09 [98].

Os corpos de prova da liga AA2017 foram fundidos convencionalmente usando um forno de indução com molde de cobre cilíndrico.

Ressalta-se que os ensaios de compressão não foram realizados com extensômetro, por isso os valores do módulo de elástico e ductilidade não serão contemplados. Ademais, os ensaios foram realizados nos corpos de prova que foram construídos por FLP-L a 0° (paralela) em relação à direção de construção.

Vale destacar aqui que o tratamento térmico foi selecionado, devido aos resultados encontrados a partir dos testes prévios realizados. Com intuito de descobrir a combinação ótima de temperatura e tempo para o tratamento de envelhecimento para liga AA2017, foram realizados testes na faixa de 150°C-170°C, durante 24-96 horas. Os valores de microdureza e de resistência a compressão indicaram a combinação de 170°C por 72 horas.

A **Figura 3.10** mostra a configuração geométrica do corpo de prova utilizado no ensaio de compressão.

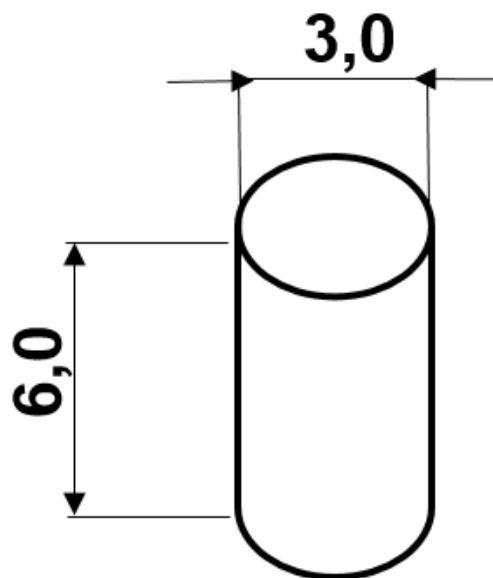


Figura 3. 10-Desenho do corpo de prova para o ensaio de compressão (dimensão em mm).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização física e microestrutural dos pós

4.1.1 Distribuição e tamanho das partículas

As curvas de distribuição do tamanho de partículas do pó da liga AA2017, do pó do inoculante (Al-5,0Nb-0,5B) e após a mistura (AA 2017+ 2% Al-5,0Nb-0,5B) estão indicadas nas **Figuras 4.1 a, 4.1b e 4.1c**, respectivamente. Nota-se que o valores de ($d_{50} \sim 23\mu\text{m}$) são iguais do pó da liga AA2017 e a da mistura dos pós, ao passo que para o pó inoculante é ligeiramente inferior ($d_{50} \sim 19\mu\text{m}$), o que indica que o pó do inoculante apresenta partículas mais finas. Além disso, o largura das curvas antes e após a mistura dos pós também são iguais (IDR $\sim 24\mu\text{m}$) obtidas a partir da diferença entre d_{10} e d_{90} , ou seja $\text{IDR} = d_{90} - d_{10}$. Isso significa que a pequena quantidade de inoculante adicionada não influenciou o perfil da curva, aspecto esse já esperado.

De forma geral, o pós da liga AA2017 e AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B apresentam uma distribuição granulométrica (7-36 μm) que está ligeiramente inferior com a faixa prevista pela literatura (20-63 μm) [43], porém isso se deve a combinação de parâmetros selecionados neste trabalho.

Vale ressaltar que os pós com uma distribuição granulométrica que contempla majoritariamente partículas muito pequenas tende a voar ao longo da turbulência do fluxo de gás inerte durante o processo FLP-L. Ao mesmo tempo, a potência do laser é capaz de fundir completamente as partículas muito grandes, porém resultando em peças com respingos e alta rugosidade superficial [43, 99].

Um último aspecto interessante a ser explorado nas curvas de distribuição granulométrica é o *span* que correlaciona a razão $d_{90} - d_{10}$ com d_{50} , pois influência na fluidez. Neste caso, observa-se uma redução do *span* do pó da AA2017, de 1,0 reduzido para 0,9, após a mistura dos pós. O pó do inoculante possui um intervalo de 1,2, o que implicou no aumento da quantidade de partículas finas. Portanto, espera-se que o pó misturado apresente pior fluidez devido às menores partículas do inoculante.

A fluidez será discutida na seção das propriedades reológicas.

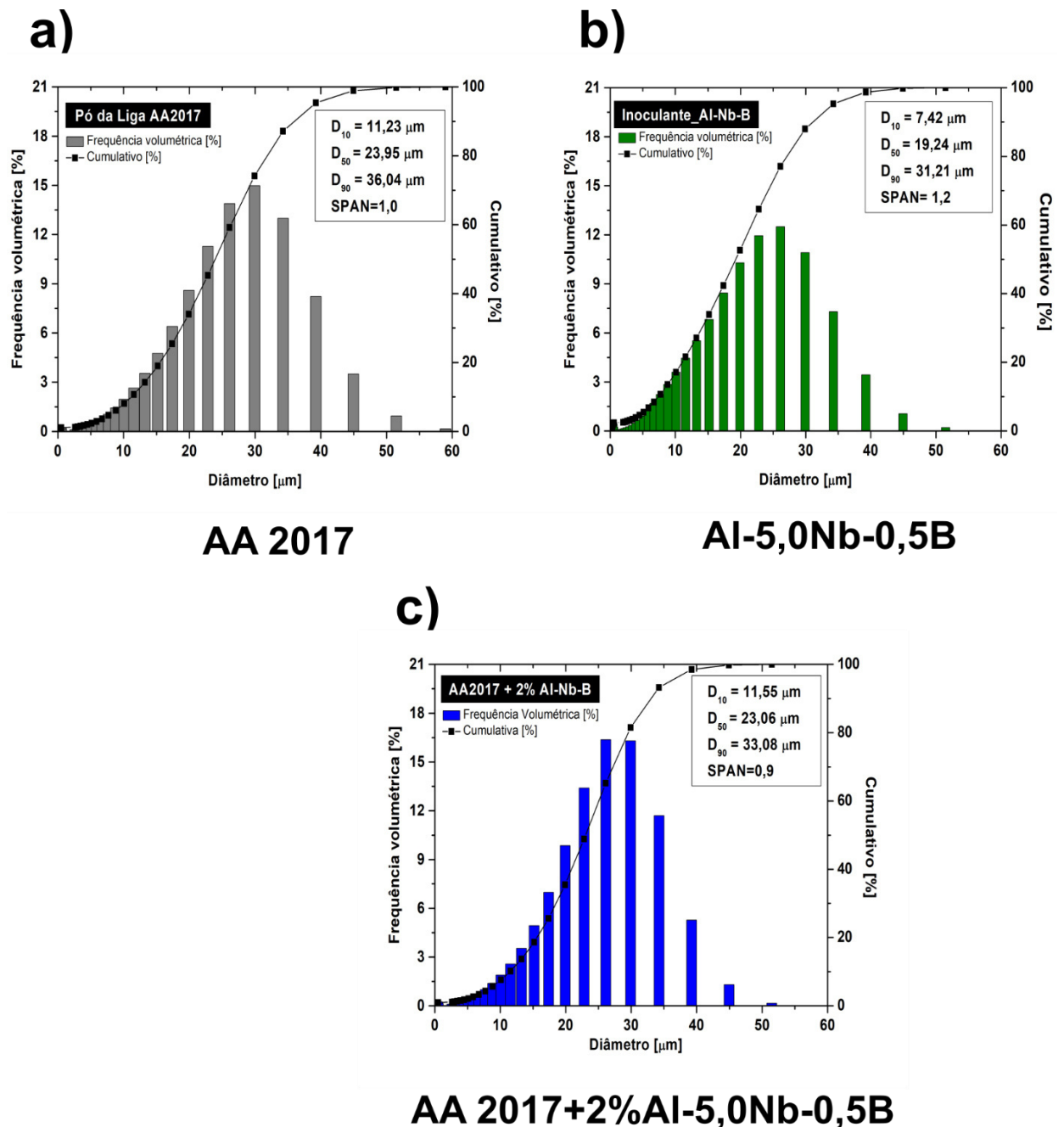


Figura 4.1- Curvas de distribuição granulométrica (fração volumétrica e volume acumulado em função do diâmetro das partículas) medidas pelo método de difração a laser usando o meio etilenoglicol: (a) pó AA2017; (b) pó do inoculante Al-5,0Nb-0,5B e (c) pó misturado (AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5bB).

4.1.2 Morfologia e microestrutura das partículas

As **Figuras 4.2** ilustra imagens de elétrons secundários do MEV da morfologia das partículas do pó da AA2017, do inoculante e a do pó misturado, respectivamente. Nas **Figuras 4.2 a e 4.2b** as partículas satélites podem ser vistas ligadas às partículas esféricas maiores do pó da AA2017. De acordo com a literatura [100], a formação de partículas satélites ocorre durante o voo das gotículas durante o processo de atomização. Assim, um número significativo de partículas menores colide com as partículas maiores devido à sua diferença de velocidade. Isso significa que as partículas pequenas exibem velocidades mais altas nas posições mais próximas do bocal de atomização do que as maiores, o que facilita a soldagem destas nas superfícies das partículas maiores, que estão parcialmente solidificadas. O pó do inoculante apresenta também morfologia esférica e uma fração significativa de partículas finas e pequenas, conforme mostrado nas **Figuras 4.2c e 4.2d**. As partículas estão predominantemente aglomeradas e a quantidade de satélites é mínima, enquanto o pó misturado (**Figuras 4.2e, 4.2f e 4.2g**) apresenta poucas partículas irregulares e algumas partículas aglomeradas. A priori, a aglomeração poderia ter sido atribuída ao tempo de mistura empregado (~2 horas) no qual poderia favorecer esse fenômeno. Entretanto, a literatura prevê que o intervalo de tempo de mistura seja em torno de 2-4 horas [83, 101]. Neste caso, é mais provável que a aglomeração das partículas se deve aos parâmetros do processo de atomização e as características intrínsecas da liga do inoculante que promoveram a aglomeração das partículas. Com base nas informações explicitadas, é possível concluir que a presença de partículas satélites, aglomerados e partículas rugosas prejudicam negativamente o comportamento do fluxo de pós e, conseqüentemente, a densificação do leito de pó. A **Tabela 4.1** detalha os valores de circularidade e rugosidade dos pós utilizados neste trabalho. Pode-se verificar que os valores obtidos são inferiores a uma unidade [102, 103], indicando que as partículas não apresentam alta esfericidade e algumas têm rugosidade superficial significativa como já demonstrado nas imagens por MEV supracitadas. As densidades esqueléticas obtidas dos pós da AA2017, do inoculante e após a mistura dos pós também estão indicadas na **Tabela 4.1**.

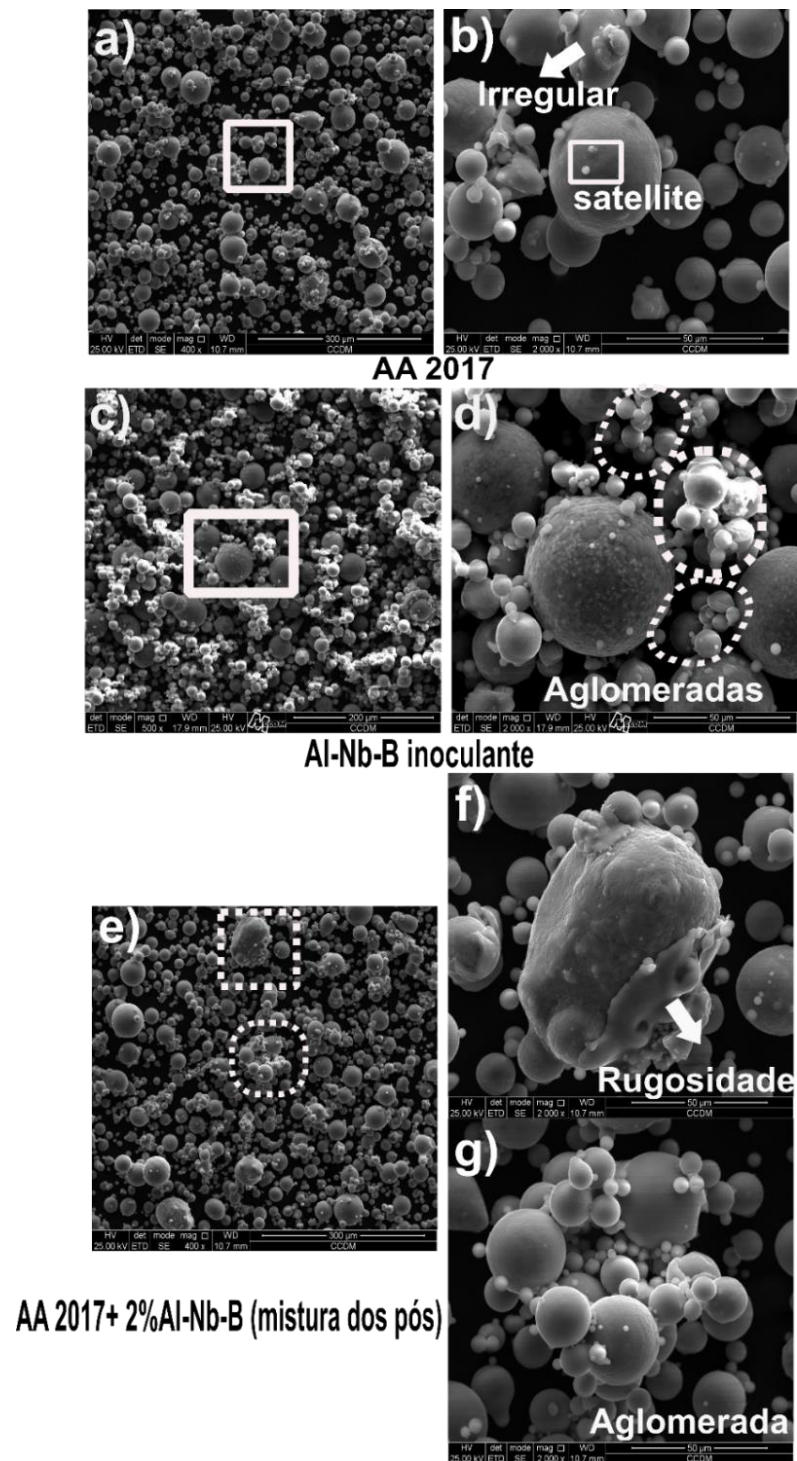


Figura 4.2- Imagens de elétrons secundários das partículas dos pós obtidas por MEV: (a, b) pó da AA2017 (20 - 75 μ m);(c,d) pó Al-5,0Nb 0,5B (< 53 μ m); (e, g) mistura dos pós (AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B -20-75 μ m).

Tabela 4.1-Circularidade, rugosidade obtidas pela análise de imagem dinâmica e a densidade esquelética obtida por picnometria de gás hélio.

Pós	Circularidade	Rugosidade	Densidade (g/cm ³)
AA2017	0,713 ± 0,111	0,550 ± 0,128	2,834 ± 0,010
Al-5,0-Nb-0,5B	0,671 ± 0,131	0,456 ± 0,152	2,772 ± 0,007
AA2017+2%Al-Nb-B	0,714 ± 0,110	0,560 ± 0,133	2,788 ± 0,003

Nas **Figuras 4.3 a e 4.3c**, são vistas as microestruturas celulares refinadas de aproximadamente 8 µm do pó da AA2017 e de uma partícula do pó da AA2017 com inoculante e as respectivas distribuições dos elementos químicos. As microestruturas são constituídas por uma matriz de α-Al circundada por contornos ricos em Cu, Mg, Mn, Si e Fe como pode ser vistos no mapas por EDS, ao passo que no pó do inoculante (**Figura 4.3b**), não foi possível identificar o boro com nitidez devido ao seu baixo peso atômico, porém foram observadas regiões ricas em Nb associadas as fases Al₃Nb e NbB₂, tal como encontrado nos trabalhos de Bolzoni *et al.* e Yang Li *et al.* [29, 104], indicando que essas fases atuam como sítios nucleantes.

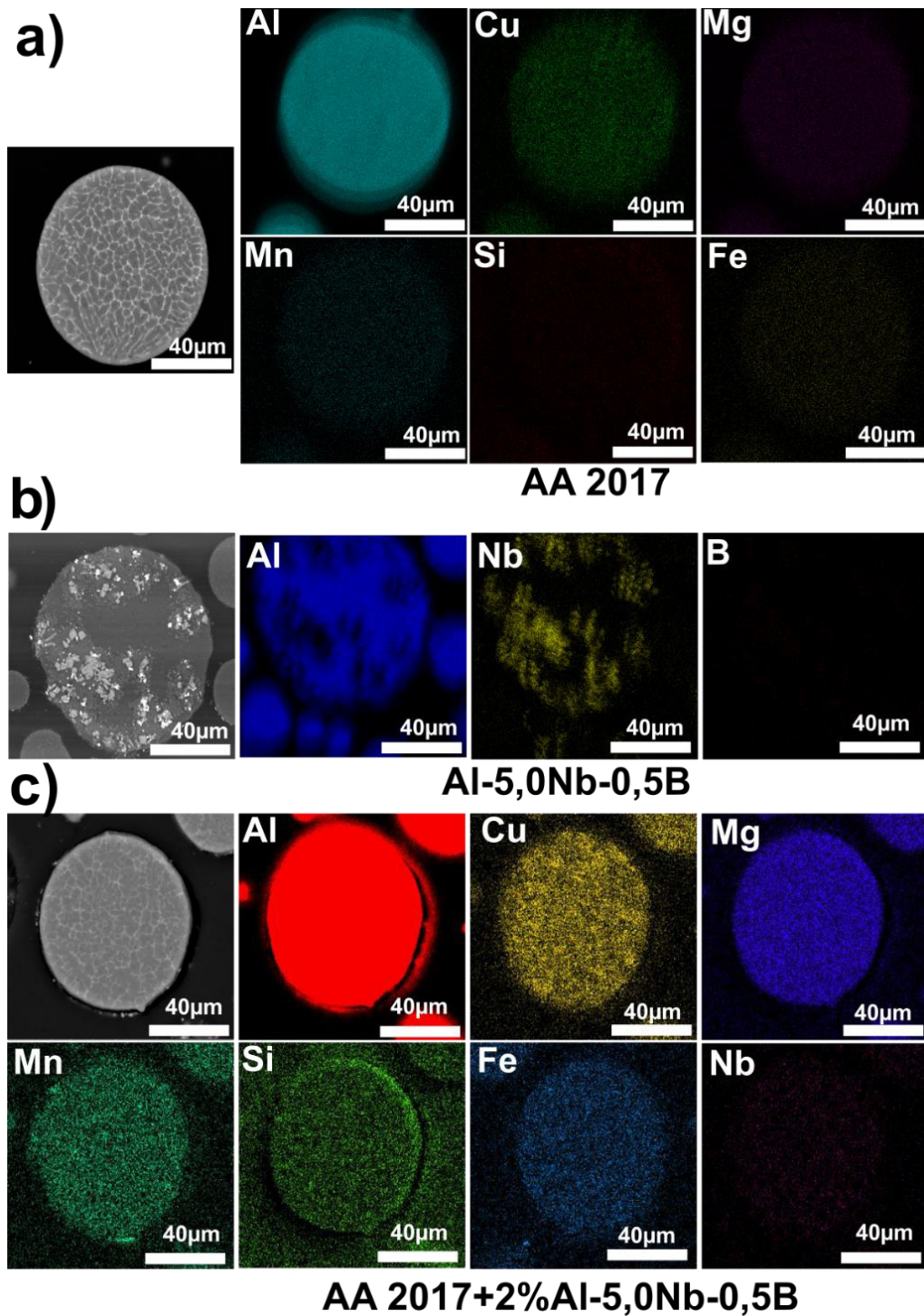


Figura 4.3- Seção transversal dos pós e a distribuição dos elementos (Al, Cu, Mg, Mn, Si, Fe, e B) obtida por EDS do MEV: (a) AA2017; (b) Al-5,0Nb-0,5B; (c) AA 2017+2%Al-5,0Nb-0,5B.

4.2 Propriedades reológicas

4.2.1 Avaliação sob a condição de fluxo dinâmico

A **Figura 4.4a** apresenta o gráfico dos resultados da densidade aparente com o de densidade batida (BD_{tap50}). Os pós possuem valores de densidade aparente baixos e são praticamente equivalentes. Isso indica que os pós contêm uma alta fração de volume de ar [105]. Em contrapartida, o pó misturado atingiu um valor de BD_{tap50} ligeiramente superior ao pó AA2017, mas ambos estão de acordo com a literatura, que indica cerca de $1,60 \text{ g/cm}^3$ [106].

O maior valor de densidade batida do pó misturado, por sua vez, pode ser atribuído à sua alta coesividade, o que implica em uma maior quantidade de ar aprisionado entre as partículas. Assim, este ar tende a escapar após as 50 batidas, permitindo o empacotamento das partículas. Além disso, como visto na **Figura 4.1c**, a distribuição de tamanho de partículas após a mistura dos pós é ligeiramente mais estreita, o que significa que partículas finas de inoculante podem ter se encaixado em vazios das partículas maiores de pó AA2017 [102].

Os seguintes parâmetros, incluindo a energia específica (EE) e a energia de fluxo básico (EFB), foram obtidos a partir de resultados de testes dinâmicos e também são ilustrados nas **Figuras 4.4b** e **4.4c**. A EE é a medida que determina a energia necessária para mover o pó na condição não confinada, que se correlaciona bem com o desempenho do fluxo do pó em condições de baixa tensão, como nas máquinas de FLP-L que envolvem a alimentação de pós por gravidade. Em tal situação, o pó está confinado em um recipiente, ao contrário do sistema baseado no deslocamento vertical da plataforma de construção. Segundo o fabricante do reômetro, pós atomizados com baixa coesividade exibem $EE < 5$ [93]. No presente estudo, os valores obtidos foram inferiores, como previsto pelo fabricante. No entanto, comparando-os, é notável que é necessária uma energia muito maior para movimentar o pó misturado ($EE = 3,26 \pm 0,12 \text{ mJ/kg}$) em relação ao pó AA2017 ($EE = 2,58 \pm 0,16 \text{ mJ/kg}$) (**Figura 4.4b**). Isso significa que há maior coesão e intertravamento mecânico entre as partículas no pó misturado devido à adição de partículas mais finas do pó inoculante [107–109].

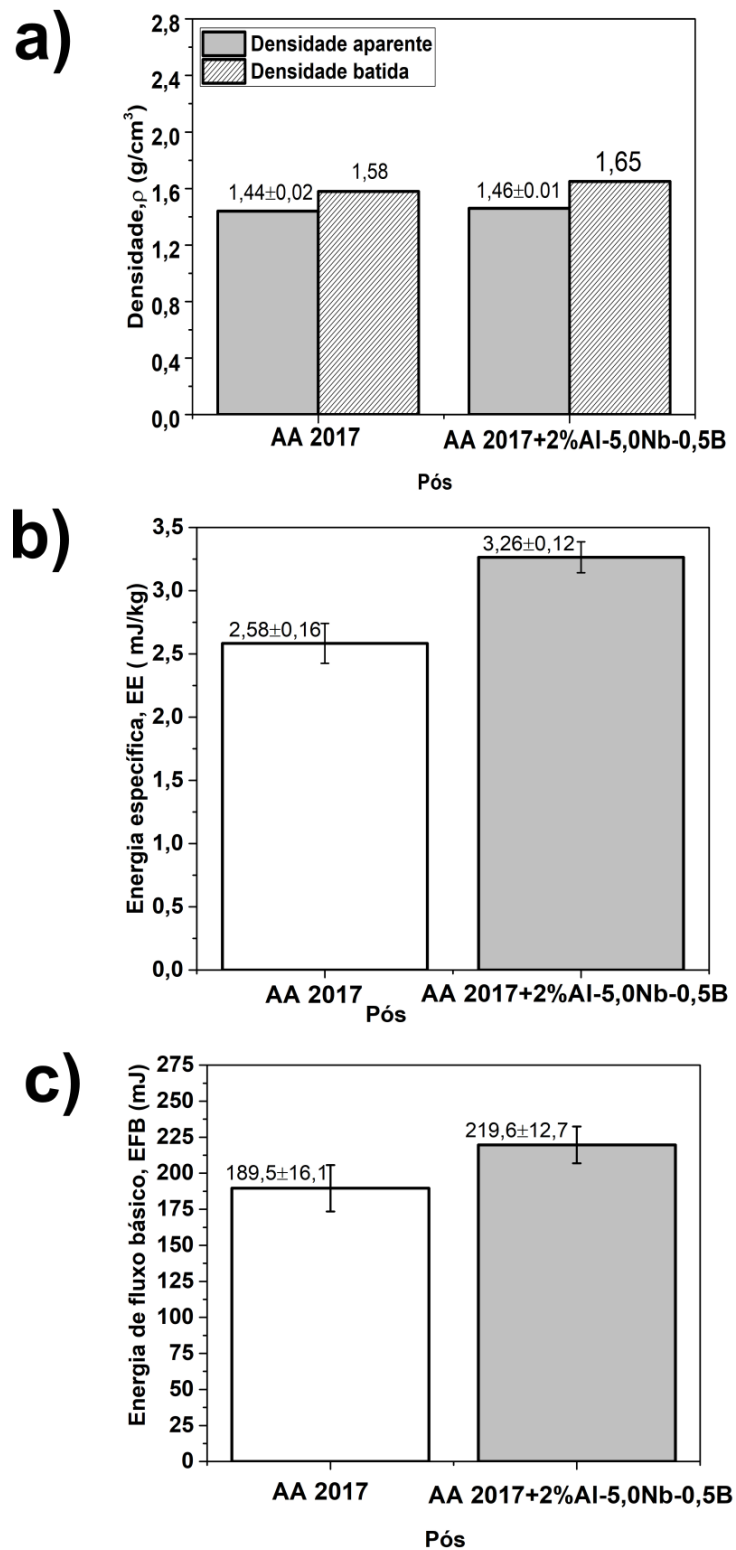


Figura 4.4- Resultados das propriedades reológicas sob fluxo dinâmico do pó da AA2017 e do pó misturado (AA2017+2% Al-5,0Nb-0,5B): (a) Densidade aparente e batida; (b) Energia específica e (c) Energia de fluxo básico.

Em contrapartida, a EFB é uma métrica importante de fluidez [110], principalmente para avaliar a influência da adição do inoculante nas propriedades de fluxo. Como esperado, a adição de partículas menores e aglomeradas do pó inoculante afetou o fluxo do pó [109], aumentando assim a sua resistência ao escoamento forçado pela hélice. A justificativa para tal diferença consiste especialmente na presença de partículas aglomeradas, além da contribuição das partículas mais finas (**Figura 4.4c**). As partículas mais finas no pó misturado podem também ter contribuído para a coesão entre as partículas, uma vez que as forças entre as partículas são relativamente mais significativas em partículas menores [111]. Conforme estimado recentemente por Nguyen *et al.* [101], pós mais leves precisam de menor EFB para fluir (em torno de 150 mJ), ao contrário dos pós mais pesados, como a liga de Níquel Inconel (~1032mJ).

4.2.2 Avaliação sob a condição aerada

A quantidade de ar presente entre as partículas influencia como elas interagem umas com as outras, o que afeta diretamente as propriedades de fluxo [94]. Este fenômeno pode ser visto no gráfico de energia aerada (EA) versus a velocidade do nitrogênio (**Figura 4.5a**). O leito de pó é totalmente fluidizado quando EA é inferior a 10mJ ou, ainda melhor, tende a zero de acordo com o fabricante do reômetro [94].

Neste trabalho, sem inserção de nitrogênio, ambos os pós apresentam dificuldade de escoamento, embora o pó AA2017 escoe melhor ($EA = 274 \pm 35,4$ mJ) que o pó misturado ($EA = 330 \pm 29,6$ mJ), devido às suas partículas mais aglomeradas e mais finas da mistura, o que prejudica o deslizamento entre elas e, conseqüentemente, diminui a fluidez. Para o pó misturado, a fluidização começa a ocorrer a 2 mm/s e para o pó AA2017 a 4 mm/s, conforme apresentado na **Figura 4.5a**, ou seja, quando a velocidade do nitrogênio atingiu 2 mm/s, a energia necessária para mover o pó misturado é reduzida praticamente pela metade em comparação com o pó AA2017. Isso pode ser traduzido que o pó misturado é mais sensível à aeração, pois o fluxo de gás tende a passar mais facilmente pelas partículas mais finas. Em outras palavras, as menores

partículas são facilmente transportadas pelo movimento do gás devido à sua menor massa. Para velocidade de N₂ igual e superior 4mm/s, os pós se comportam de forma semelhante desde que o fluxo de gás seja mantido. Isso pode ser indicativo para o uso de um certo fluxo de gás durante alimentação do pó para formação do leito de pó. A capacidade de fluidização também foi quantificada com a taxa de aeração.

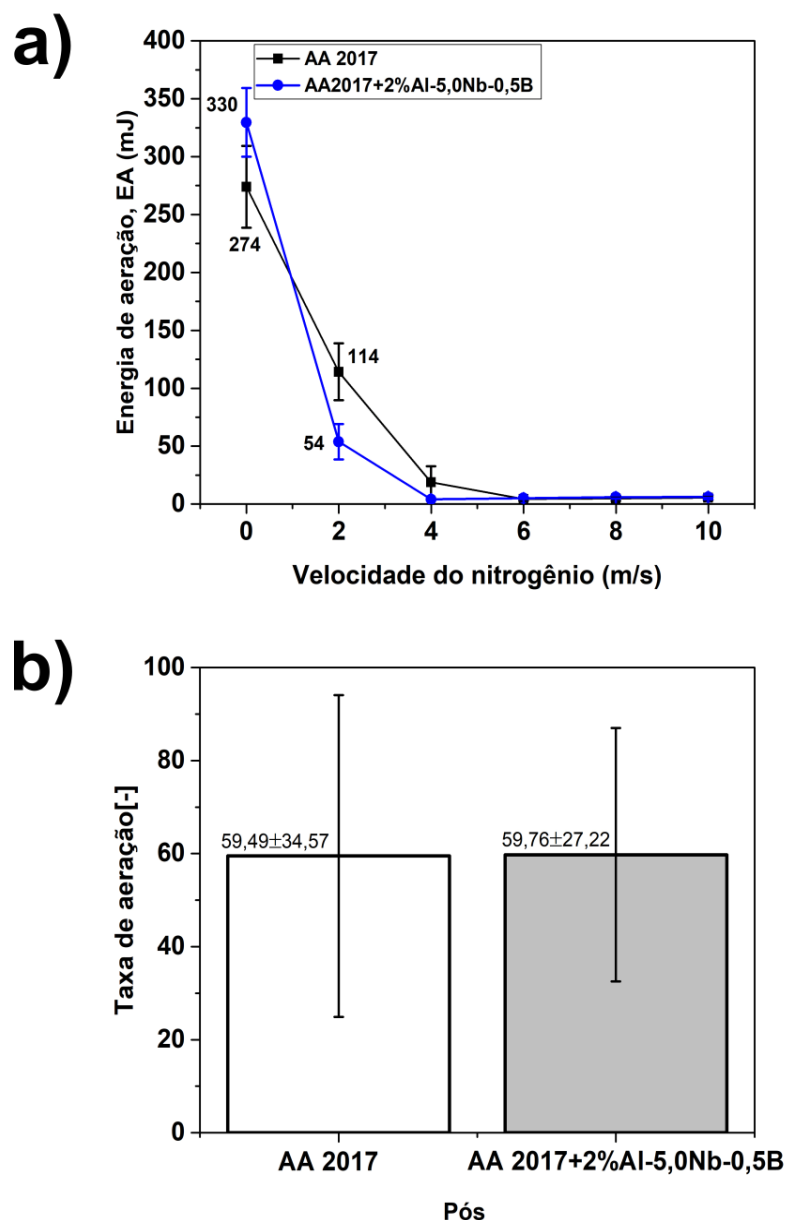


Figura 4.5- Resultados das propriedades reológicas sob condição aerada do pó da AA2017 e do pó misturado (AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B): (a)Energia de aeração versus a velocidade de nitrogênio; (b)Taxa de aeração.

A taxa de aeração (**Figura 4.5b**) é igual para os dois pós, porém esperava-se que esse resultado corroborasse com o resultado da energia de aeração que nos mostrou que o pó misturado é mais sensível ao fluxo de N₂. Assim, presumia-se que o pó misturado apresentasse uma taxa de aeração menor em comparação ao pó da AA2017 devido as partículas finas do inoculante. A literatura prevê a redução da taxa de aeração à medida que o tamanho das partículas diminui [105].

4.2.3 Avaliação sob a condição de compressão

A permeabilidade pode ser vista como a capacidade do pó liberar o ar retido entre as partículas. Portanto, um pó que apresenta alta permeabilidade tem capacidade de liberar o ar aprisionado prontamente, o que resulta em um leito de pó mais homogêneo e uniforme devido ao espalhamento do pó ser facilitado.

Constata-se na **Figura 4.6a** que o pó misturado apresenta uma queda de pressão maior do que o pó AA2017, o que indica que ele é menos permeável. Isso significa que o ar tende a ficar retido nas partículas dos pós durante o processo de deposição e espalhamento do pó, o que pode resultar em baixa uniformidade na espessura do leito do pó, levando a imperfeições no produto final [109, 112].

Assumindo que o sistema de espalhamento do pó na máquina exerce uma força compressiva no leito de pó, que acarreta na redução de vazios, espera-se que a queda de pressão seja mais significativa no pó misturado, uma vez que a distribuição granulométrica é 11-33 μ m (**Figura 4.1c**), ao contrário do pó da AA 2017 (11-36 μ m), que possui distribuição ligeiramente mais larga(**Figura 4.1a**), o que por sua vez facilita a passagem do ar. A métrica de compressibilidade refere-se a mudança de densidade aparente de uma amostra de pó sujeita a uma tensão de compressão do sistema de espalhamento da máquina. Para o fabricante do reômetro, os pós que exibem alta compressibilidade tendem a ter uma baixa EFB e, conseqüentemente, um leito de pó formado não homogêneo. Deve-se ressaltar aqui que essa métrica não deve ser confundida com o teste de compressibilidade, empregado tradicionalmente nas técnicas de

caracterização de metalurgia do pó baseadas na força externa. Nesse aspecto, o pó AA2017 se destaca tanto pelo menor percentual de compressibilidade quanto pelo índice de consolidação ($CI = 1,97$) em relação ao pó misturado ($CI = 2,08$) como apresentado na **Figura 4.6b**.

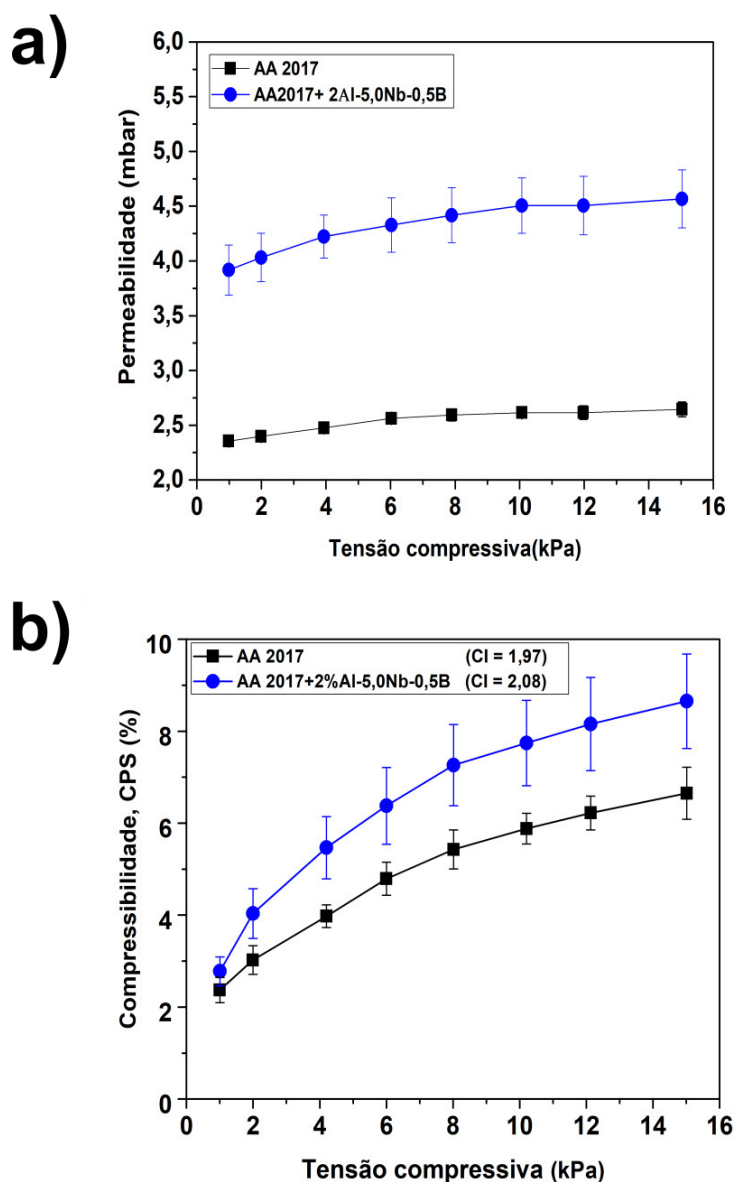


Figura 4.6- Resultados das propriedades reológicas sob a condição de compressão do pó da AA2017 e do pó misturado (AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B): (a) Permeabilidade e (b) Compressibilidade.

Apesar do aumento da pressão aplicada, podem ter permanecido os vazios entre as partículas do pó AA2017, ao contrário do pó misturado em que

as partículas mais finas do inoculante podem ter preenchido os espaços vazios entre partículas, o que leva a ter um leito de pó mais denso.

Considerando os valores obtidos, o pó AA2017 parece ser mais adequado para obter um leito homogêneo e mais denso devido à sua melhor permeabilidade. Ou seja, tem uma melhor capacidade de liberar o ar aprisionado entre as partículas, além de exigir uma pressão menor para rearranjar as partículas durante a formação do leito de pó, o que está de acordo com encontrado por Brika *et al.* [113].

4.2.4 Avaliação sob a condição de cisalhamento

O teste sob a condição de cisalhamento pode confirmar o atrito entre as partículas, pois, inicialmente, o pó sofre torção, seguido do aumento da tensão de cisalhamento até a tensão de escoamento ser atingida, ponto no qual a interação entre as partículas sofre ruptura. A tensão de cisalhamento é praticamente igual para os pós, como pode ser visto na **Figura 4.7a**. Entretanto, o pó AA2017 apresentou valores menores para a tensão de coesão e tensão de resistência não confinada (**Figuras 4.7b, 4.7c**), enquanto para o fator de fluxo (ff_c) foi quatro vezes maior em comparação com o pó misturado como apresentado na **Figura 4.7d**.

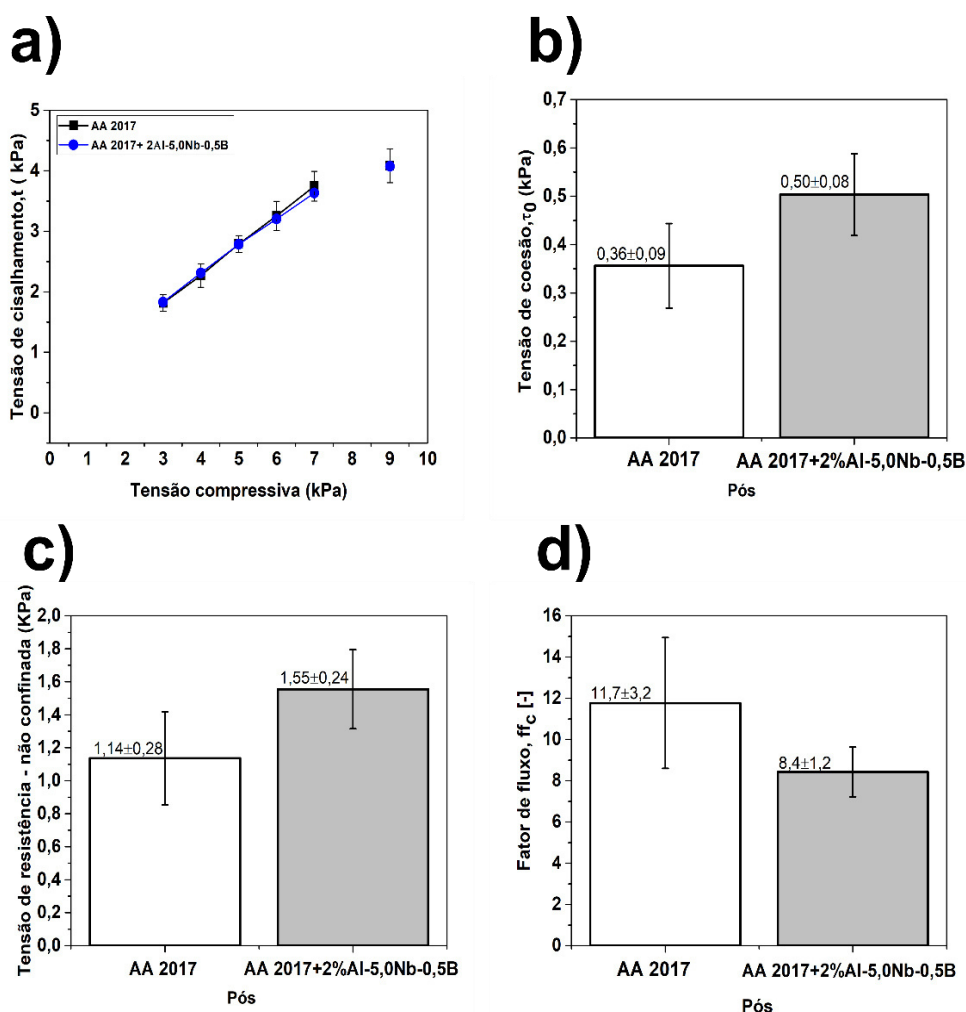


Figura 4.7- Resultados das propriedades reológicas sob a condição de cisalhamento do pó da AA2017 e do pó misturado (AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B): (a) Tensão de cisalhamento; (b) Tensão de coesão; (c) Tensão de resistência não confinada e (d) Fator de fluxo.

De acordo com Langlais *et al.* [105], um valor baixo da tensão de coesão e de tensão de resistência não confinada reflete uma boa fluidez, uma vez que esta métrica pode ser entendida como a tensão de cisalhamento nominal necessária para iniciar o fluxo quando nenhuma força normal é aplicada. Todavia, um fator de fluxo maior denota maior fluidez para um pó altamente consolidado, assim como uma baixa força de Van der Waals entre as partículas.

4.3 Determinação da janela de processamento da liga AA2017 e suas modificações

4.3.1 Primeiros testes da liga AA2017 produzida por FLP-L

As **Figuras 4.8a e 4.8b** exibem as curvas do percentual da densidade relativa e da porosidade em função da densidade de energia volumétrica (razão da potência pelo produto da velocidade de varredura, espessura da camada de pó e distância entre as trilhas), respectivamente, aplicada durante o processo de fusão em leito de pó a laser. Observa-se claramente que o percentual de densidade relativa aumenta rapidamente com o aumento da densidade de energia volumétrica, até atingir um patamar de densidade aproximadamente constante, contudo nota-se uma queda na densidade relativa em torno de 250J/mm^3 . De fato, esse perfil é comum no processo FLP-L, estando em conformidade com a literatura [114]. Essa queda está relacionada com o aumento da potência aliado a diminuição da velocidade de varredura do laser, que resulta no aumento das correntes convectivas do metal fundido que, eventualmente, faz com que a poça de fusão mude de morfologia, tornando-a mais profunda, fenômeno que não foi observado nesse trabalho. Em contrapartida, o percentual de porosidade, diminui com o aumento da densidade de energia.

Além disso, ambos os gráficos apontam que o intervalo de densidade de energia volumétrica, que promoveu o menor percentual de defeitos situa-se entre $60\text{-}200\text{ J/mm}^3$, o que corresponde a altos valores de potência (250 W e 300 W) e baixos a intermediários valores de velocidade (400 – 800 mm/s) corroborado pelo gráfico do percentual de porosidade versus velocidade de varredura (**Figura 4.8c**).

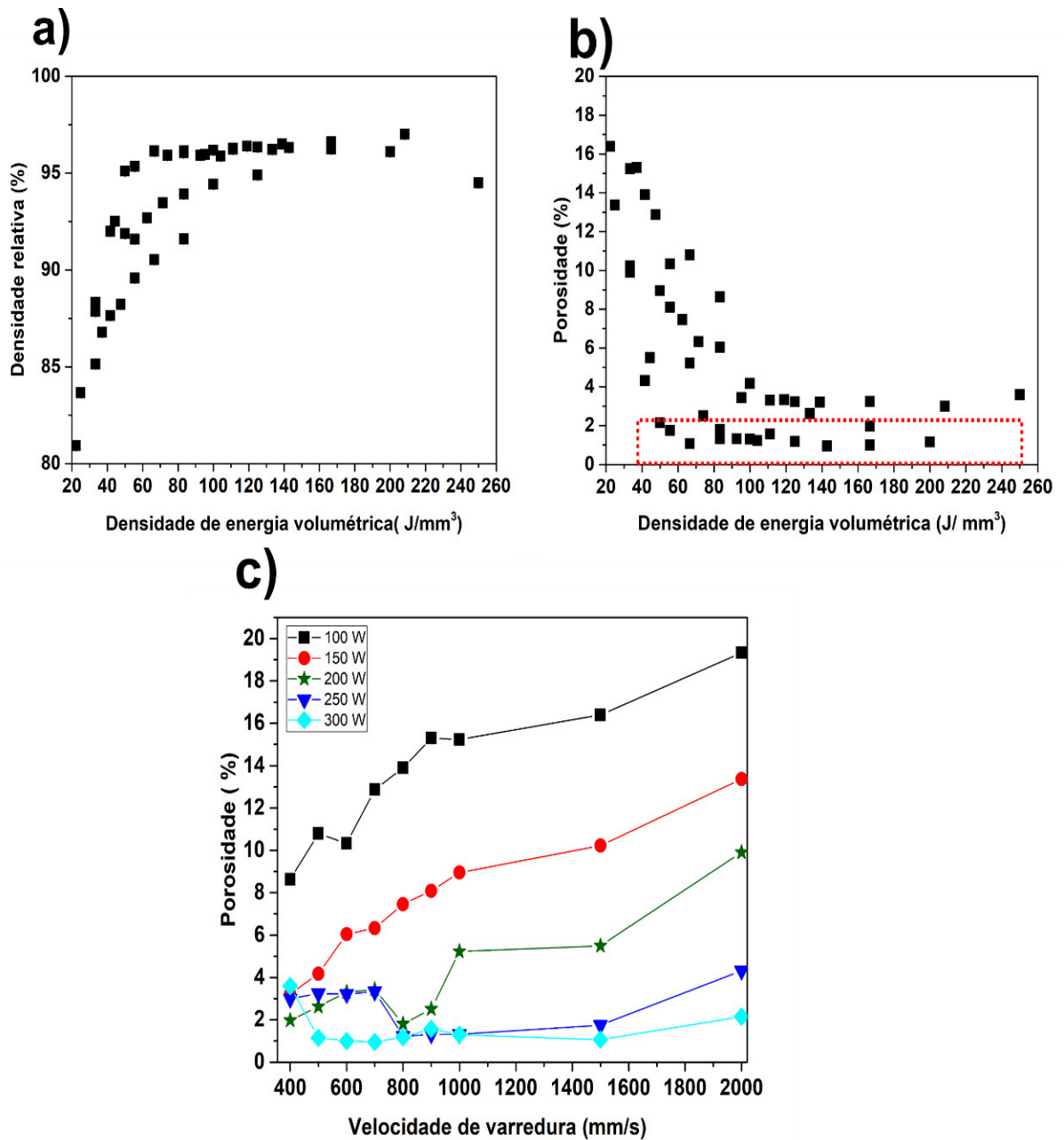


Figura 4.8- (a) Gráfico da densidade relativa em função da energia volumétrica obtida pelo método de Arquimedes; (b) percentual de porosidade em função da densidade de energia volumétrica da liga AA2017 obtida pela análise de imagens por microscopia óptica; (c) Variação do percentual de porosidade em função da potência e da velocidade de varredura para liga AA2017 obtida pela análise de imagens obtidas por microscopia óptica.

As imagens obtidas na seção transversal equivalente ao plano XY dos cubos e seccionadas a 2mm de distância da superfície, para uniformizar a região da análise, estão apresentadas no esquema visual da **Figura 4.9**. É possível afirmar que para potências inferiores e iguais a 200 W usando velocidades entre 400 e 2000mm/s, a energia fornecida a liga AA2017 é baixa e resulta em amostras na sua grande maioria com porosidades irregulares, indicando que os valores de densidade de energia volumétrica utilizados foram insuficientes para fundir totalmente as partículas de pó [59].

Em contrapartida, para potência igual e superior a 250W, notou-se a presença de poucos poros irregulares, porém estão presentes os poros arredondados, especialmente nas combinações de alta potência e baixa velocidade que resulta em um aporte energético alto. Isso faz com que temperaturas elevadas sejam atingidas na poça de fusão, o que promove a evaporação de alguns elementos, além da intensificação do fluxo do metal fundido, que contribui para aprisionamento do gás de proteção [59, 81], formando um tipo de porosidade conhecida como *Keyhole*.

No tocante às trincas de solidificação, elas estão presentes em todas condições de processamento da liga AA2017, o que limita sua processabilidade por FLP-L como já previsto na literatura para liga da série 2XXX. É conhecido que as trincas de solidificação afetam as ligas com extenso intervalo de solidificação ($\Delta T_{AA2017} \sim 130^{\circ}\text{C}$), pois no último estágio de solidificação a fração de volume sólido está acima de 0,85-0,90, tornando o filme líquido da zona pastosa mais viscoso e menos permeável e também sujeito as tensões trativas decorrentes da contração volumétrica o que dificulta o preenchimento das regiões interdendríticas e, por consequência, leva a formação das trincas de solidificação [58, 115].

Em suma, pode-se inferir que a produção de cubos da liga AA2017 por FLP-L isentos de trincas não foi possível nas combinações testadas neste trabalho, justificando assim, a necessidade de estudar a influência do inoculante Al-5,0Nb-0,5B na alteração da frente de solidificação celular para equiaxial e, por consequência, a mitigação do aparecimento das trincas de solidificação.

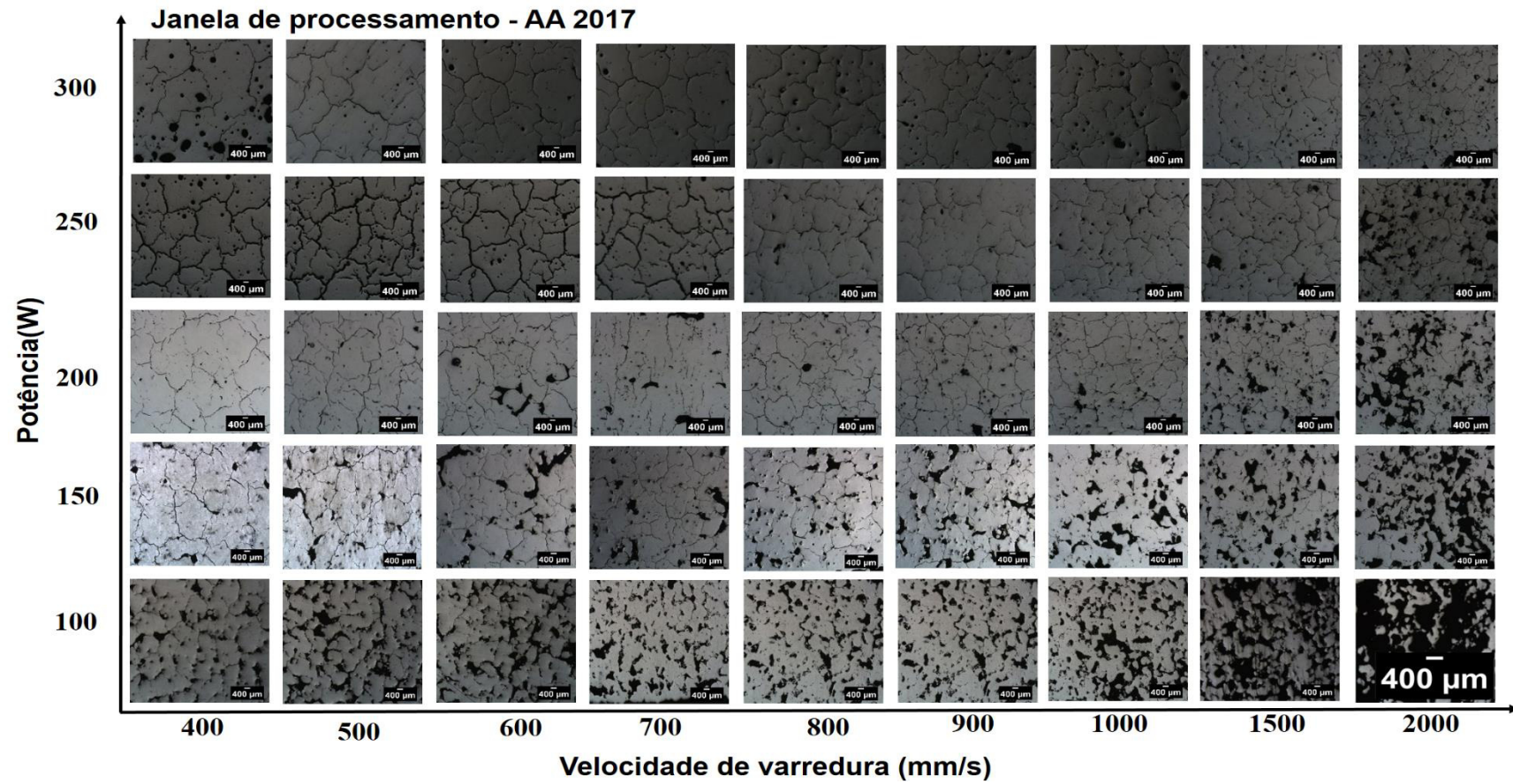


Figura 4.9-Micrografias da seção XY da liga AA2017 preparada por FLP-L mostrando a variação das trincas de solidificação e porosidade em função da potência e velocidade de varredura do laser obtida pela análise de imagens obtidas por microscopia óptica.

4.3.2 Testes das ligas modificadas (AA2017 + 1% e 2% Al-5,0Nb-0,5B)

A partir das imagens das amostras da AA2017 construídas com os diferentes conjuntos de parâmetros, conforme indicado na **Figura 4.9**, decidiu-se produzir amostras AA2017 adicionando 1% e 2% Al-5,0Nb-0,5B (% peso), adotando potências de laser de 250 W e 300 W e, associando velocidades na faixa de 400-1500mm/s, visto que essas combinações não apresentaram poros por falha de fusão.

A comparação dos valores de densidade relativa e da fração de trincas das ligas AA2017 com adição de 1 % e 2 % Al-5,0Nb-0,5B (% peso) e sem inoculante apresentam-se nas **Figuras 4.10a e 4.10b**, respectivamente. Os resultados de densidade indicaram que as amostras das ligas com inoculante apresentaram uma densidade relativa superior em comparação a AA2017, atingindo uma densificação de aproximadamente 98% como destacado no gráfico, considerando a densidade teórica $2,771 \text{ g/cm}^3$ para a liga AA2017, obtida por cálculo termodinâmico.

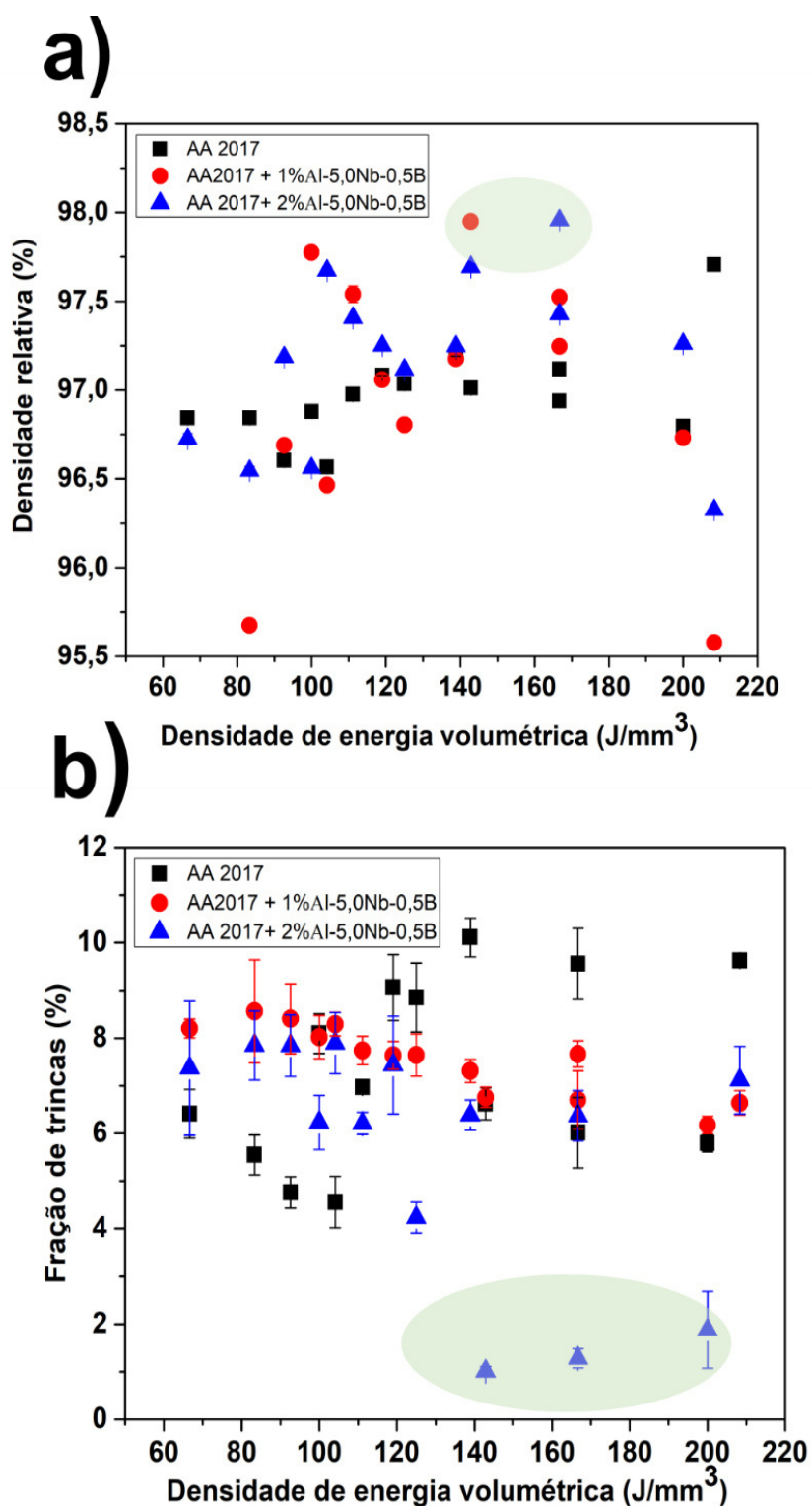
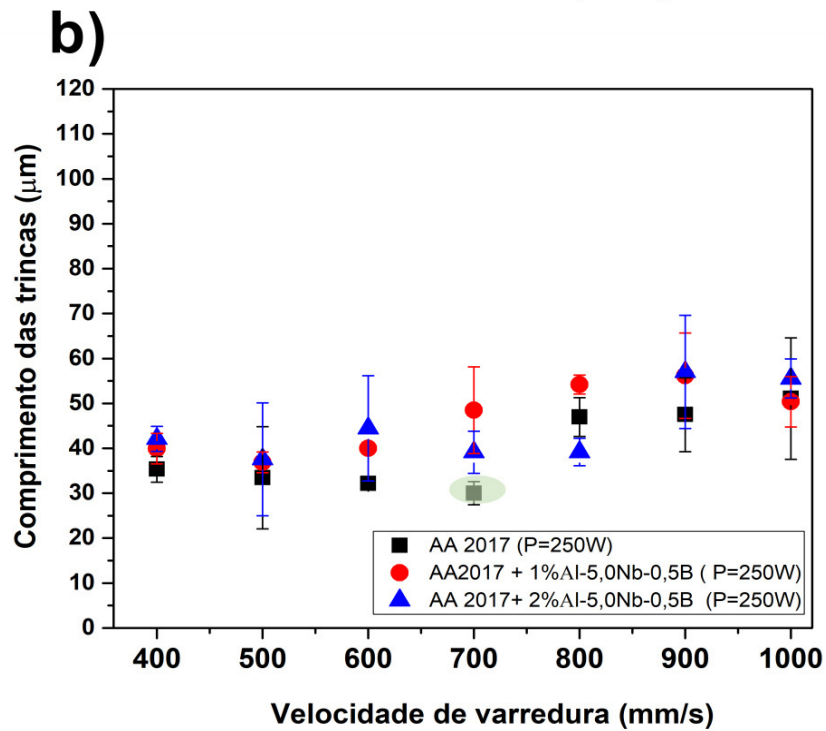
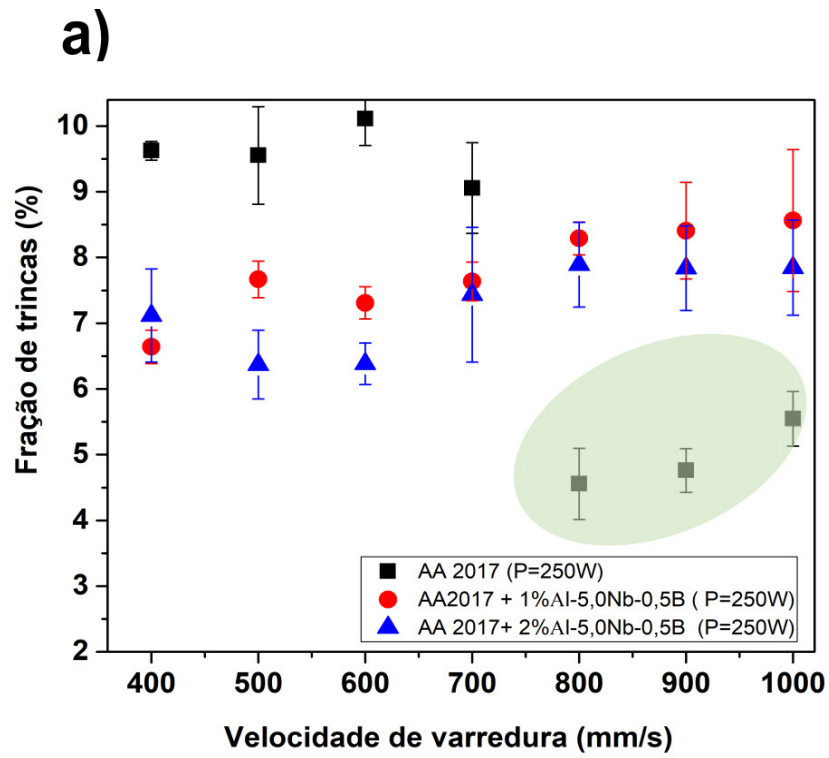


Figura 4.10- (a) Comparação do percentual da densidade relativa em função da densidade de energia volumétrica obtida pelo método de Arquimedes; (b) Fração de trincas da liga AA2017 e AA2017 modificadas (1% e 2% Al-5,0Nb-0,5B) em função da densidade de energia volumétrica obtida pela análise de imagens obtidas por microscopia óptica.

Além disso, é possível notar a redução da fração de trincas à medida que aumenta a densidade de energia volumétrica para as amostras da liga AA2017 sem inoculante produzidas na faixa de densidade de energia volumétrica de 80 a 110 J/mm³). No entanto, a redução mais significativa foi nas amostras da liga AA 2017+2% Al-5,0Nb-0,5B produzidas na faixa 140 – 200 J/mm³ como apontado pelo círculo da **Figura 4.10b**. Esse efeito pode ser atribuído à diminuição da taxa de resfriamento que causa uma diminuição das tensões residuais.

Dentre essa tendência diminutiva nas amostras da liga AA2017 + 2% Al-5,0Nb-0,5B, decidiu-se comparar os resultados da fração das trincas e do tamanho das mesmas com relação às potências (250 W e 300W) e a combinação das velocidades utilizadas, para compreender melhor o efeito das distintas adições do inoculante.

No gráfico da fração de trincas em função da velocidade de varredura para as ligas AA2017 com e sem inoculante utilizando a potência de 250 W, constatou-se que a menor fração de trinca foi em torno de 5% para liga AA2017 sem inoculante, produzida na faixa de velocidade de 800-1000 mm/s como pode ser visto no gráfico destacado pelo círculo (**Figura 4.11a**). Enquanto para as ligas com inoculante, a fração variou de 6 a 8 % na faixa 400-600mm/s. No tocante ao comprimento das trincas, a liga AA2017 também atingiu o menor comprimento de aproximadamente 30 µm, como pode ser visto no gráfico de comprimento versus velocidade de varredura (**Figura 4.11b**). A partir desses resultados associados às imagens dispostas na **Figura 4.11c**, é possível afirmar que as adições do inoculante combinada com a potência de laser de 250W e velocidades de varredura na faixa de 400-1000mm/s não foram suficientes para suprimir e, tampouco, para reduzir a fração de trincas.



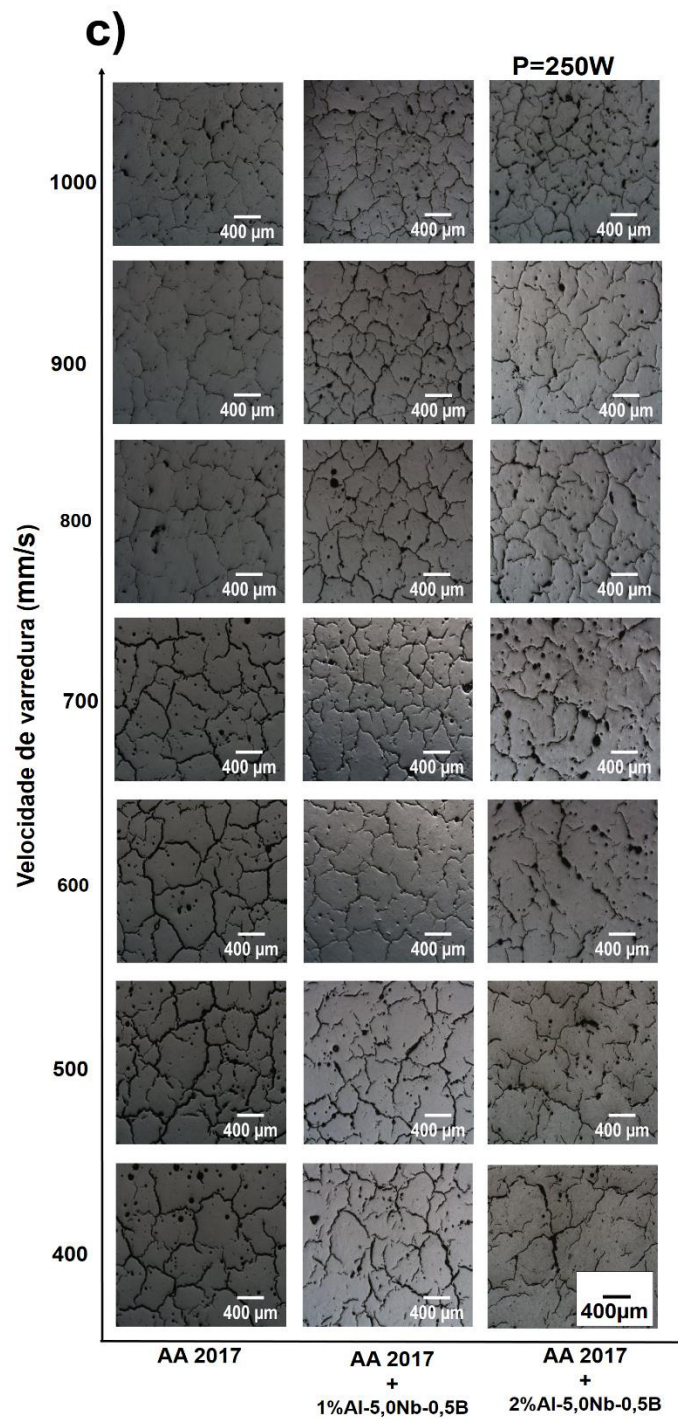
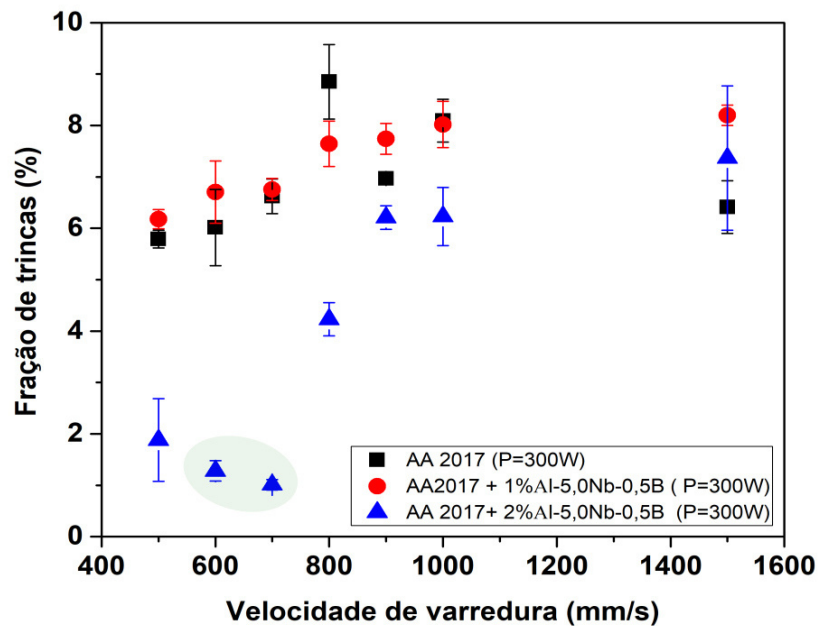


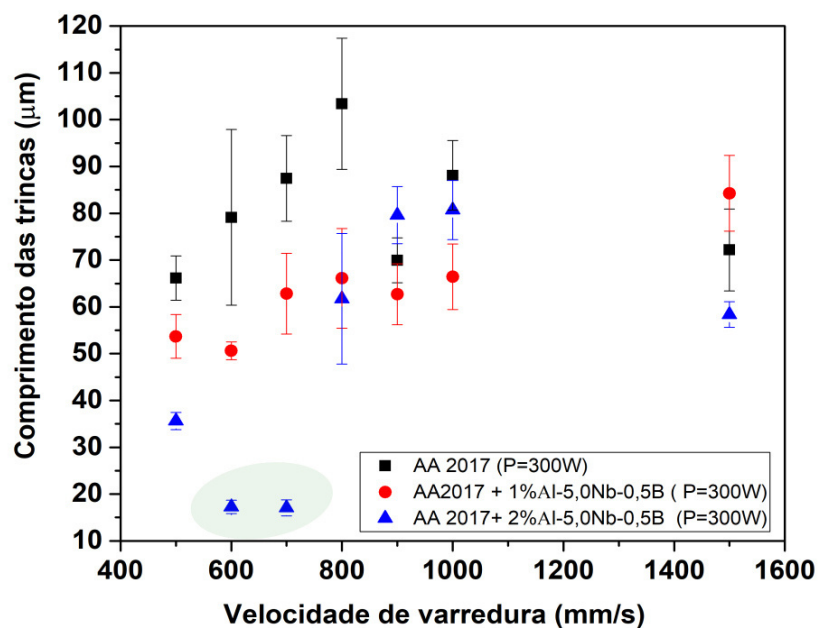
Figura 4.11- Amostras das ligas AA2017 e AA 2017 modificadas (1% e 2% Al-5,0Nb-0,5B) produzidas utilizando a potência de 250W em velocidades na faixa (400 – 1000 mm/s): (a, b) Fração de trincas e comprimento das trincas das amostras em função da velocidade de varredura obtidas por análise de imagens; (c) Imagens da seção XY obtidas por microscopia óptica, mostrando a variação de trincas em função da velocidade de varredura.

Nas Figuras 4.12 a, 4.12b e 4.12c são mostrados, respectivamente, os gráficos da fração e comprimento das trincas e a imagens da seção transversal em função da velocidade de varredura do laser para as amostras produzidas com a potência de 300W

a)



b)



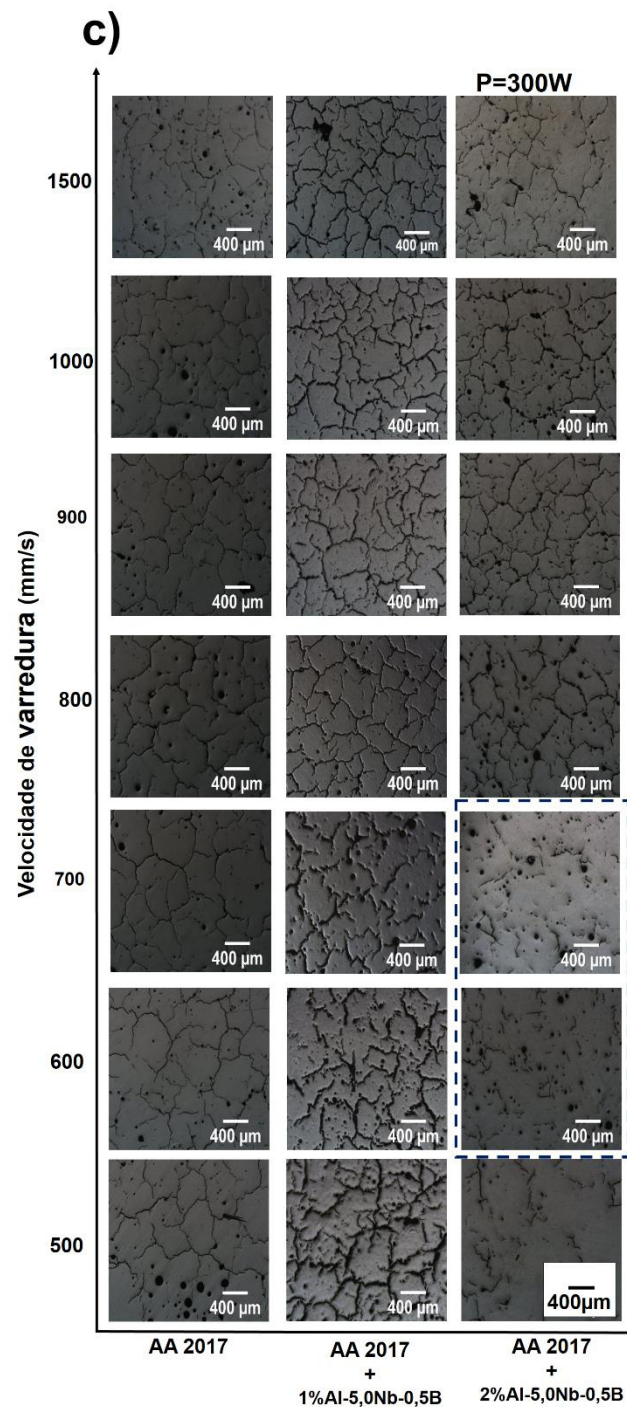


Figura 4.12- Amostras das ligas AA2017 e AA2017 modificadas (1% e 2% Al-5,0Nb-0,5B) produzidas utilizando a potência 300W em velocidades na faixa (500-1500 mm/s): (a, b) Fração de trincas e comprimento das trincas das amostras em função da velocidade de varredura obtida por análise de imagens; (c) Imagens da seção XY obtidas por microscopia óptica, mostrando a variação de trincas em função da velocidade de varredura.

Esses resultados nos permitem verificar o aumento da fração de trincas à medida que aumenta a velocidade de varredura do laser para a liga AA2017 e a liga AA2017+1% Al-5,0Nb-0,5B, tendência também verificada para liga AA2024 nos trabalhos de Wang *et al.* [115] e Hu *et al.* [116]. Em contrapartida, a liga AA 2017+2%Al-5,0Nb-0,5B apresentou a menor fração de trincas (~2% com tamanho médio de 17 μ m) na faixa de velocidade de varredura de 600 a 700mm/s, como destacado na **Figura 4.12c**.

De forma geral é possível ver claramente, a partir dos resultados das **Figuras 4.12a, 4.12b e 4.12c**, que a combinação de 300 W e 600-700 mm/s resultou na menor fração de trincas, indicando a possível atuação do inoculante, apesar da presença dos poros do tipo *keyhole*. Portanto, a partir deste ponto do trabalho, decidiu-se a aprofundar a caracterização microestrutural e mecânica da liga AA2017 sem inoculante e da liga AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B produzida com potência de 300 W e velocidade de 600 mm/s a fim de entender o efeito do inoculante.

4.4 Análise química e microestrutural das amostras produzidas por FLP-L

4.4.1 Análise química das amostras produzidas por FLP-L

Os resultados da análise química dos principais elementos da liga (Al, Cu, Mg, Mn, Fe e Si) obtidos pela técnica a plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) estão indicados na **Tabela 4.2**. Observa-se que a composição química da liga AA 2017 está de acordo com a composição nominal [85]. Um acréscimo do teor de Fe deve-se à mistura dos pós, visto que o pó do inoculante (Al-5,0Nb-0,5B) apresentava um teor residual de Fe, como mostrado na **Tabela 3.1**.

Vale destacar que o teor do Boro não foi detectado pela técnica ICP-OES, devido o teor do elemento está abaixo do nível detecção desta técnica. Por isso, recomenda-se o uso da técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

Tabela 4.2-Composição química (%peso) por ICP-OES das amostras produzidas por FLP-L baseada na composição nominal [85].

	Composição nominal	AA2017(FLP-L)	AA2017 + 2% Al-5,0Nb-0,5B (FLP-L)
Al	bal.	93,57 ± 0,61	87,67 ± 0,70
Cu	3,5-4,5	4,41 ± 0,34	4,72 ± 0,16
Mg	0,4-0,8	0,51 ± 0,01	0,49 ± 0,01
Mn	0,4-1,0	0,70 ± 0,01	0,68 ± 0,01
Fe	0,7 (máx)	0,52 ± 0,01	0,73 ± 0,06
Si	0,2-0,8	0,32 ± 0,03	0,38 ± 0,02
Nb	-	-	0,04 ± 0,002

4.4.2 Avaliação microestrutural por microscopia ótica, DRX e térmica

As **Figuras 4.13** mostram as imagens da liga AA2017 sem e com inoculante obtidas por microscopia ótica. A fim de compreender as diferentes seções analisadas, foi construído o esquema da **Figura 4.13d**. Através desse esquema é possível identificar duas seções: seção longitudinal que é paralela à direção de construção ou ao plano YZ; seção transversal paralela ao plano XY.

As **Figuras 4.13a e 4.13b** exibem o padrão típico de escama de peixe ao longo da direção de construção, equivalente ao plano ZY, da liga AA2017 e da AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B, respectivamente. Adicionalmente, é possível observar a trinca de solidificação atravessando algumas poças de fusão da amostra da liga AA2017 (**Figura 4.13 a**), ao contrário da liga AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B que apresenta trincas pequenas e alguns poros arredondados na borda da poça de fusão (**Figura 4.13b**). A formação destes se dá pela combinação da alta potência e da baixa velocidade de varredura, o que resulta nas altas densidades de energia volumétrica. As altas densidades promovem o aumento da temperatura e a intensificação do fluxo do fundido na poça de fusão de tal forma que favorece a evaporação de alguns elementos e, conseqüentemente, a formação de uma depressão na base da poça [2, 59, 60] e a alteração composicional o que implica na modificação microestrutural.

Vale destacar que a porosidade arredondada também pode ser decorrente da evaporação dos gases aprisionados presentes no pó metálico e do fluxo de gás de proteção [2, 59, 117].

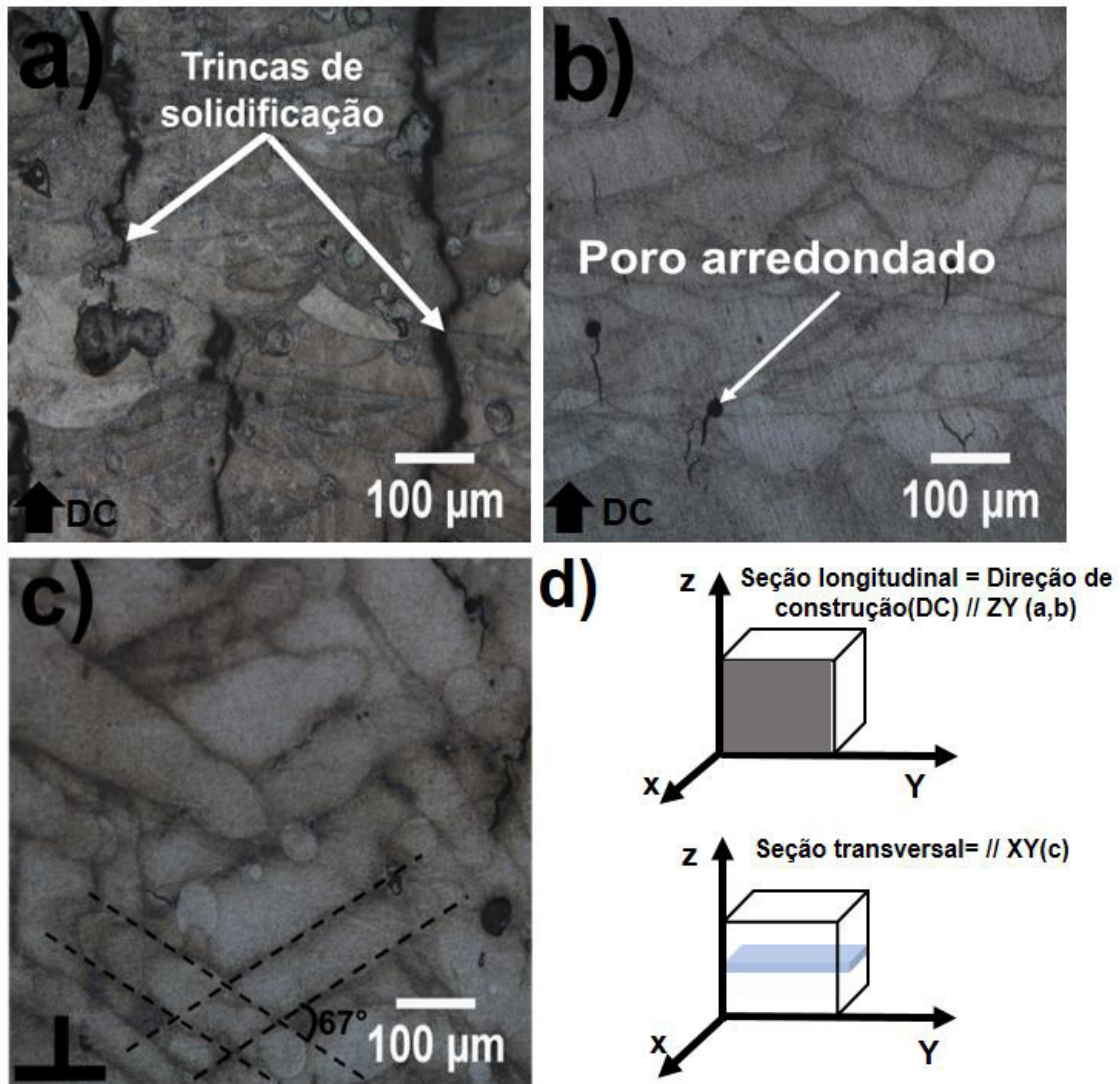


Figura 4.13-Imagens obtidas por microscopia ótica das:(a,b)seção longitudinal (paralela à direção de construção) da liga AA2017 e da liga AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B ,respectivamente, produzida com potência a laser de 300 W e velocidade de 600mm/s; (c) seção transversal (paralela ao plano XY) da liga AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B; (d) Esquema ilustrativo das seções (longitudinal e transversal) que foram submetidas à análise por microscopia ótica.

Com relação à profundidade da poça de fusão entre as camadas, medida como a espessura máxima da morfologia de escama de peixe ao longo da direção de construção, variou entre $39\mu\text{m}$ e $45\mu\text{m}$ para liga AA2017 e a AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B, respectivamente, como observado nas **Figuras 4.13a e 4.13b**. Isso evidencia que ocorreu refusão através das camadas, uma vez que a espessura da camada de pó utilizada foi de $30\mu\text{m}$. A **Figura 4.13c** ilustra a seção transversal, equivalente ao plano XY, da poça de fusão, em que é possível verificar a sobreposição das faixas de varredura em torno de 67° como foi estabelecido na estratégia de varredura.

As **Figuras 4.14a, 4.14b, 4.14c e 4.14d** ilustram os difratogramas de raios-X dos pós e das amostras produzidas por FLP-L. O pó da AA2017 e da mistura (AA2017+ 2%Al-5,0Nb-0,5B) e suas respectivas amostras produzidas FLP-L, respectivamente, exibiram picos intensos pertencentes a solução sólida α -alumínio e da fase (θ -Al₂Cu) (**Figuras 4.14a e 4.14c**), o que era previsto, visto que é o principal intermetálico formado na liga AA 2017.

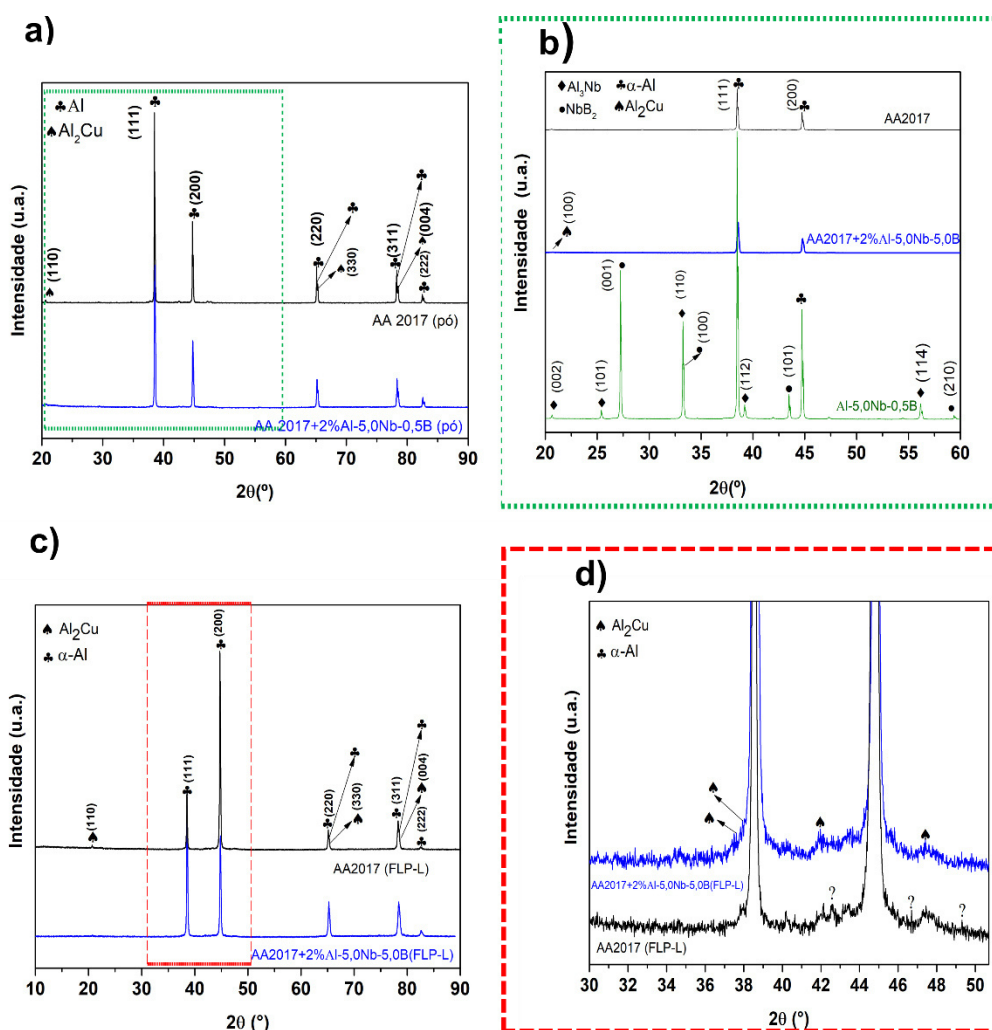


Figura 4.14- Difractogramas de raios-X da AA2017, liga AA2017 modificada (AA 2017+ 2%Al-5,0Nb- 0,5B) e do inoculante: (a, b) pós; c) amostras produzidas por FLP-L; d) detalhamento dos difratogramas das amostras produzidas por FLP-L ($30^{\circ} \leq \theta \leq 50^{\circ}$).

Contudo, também foram identificados picos com menores intensidades conforme mostrado no detalhamento ($30^{\circ} \leq \theta \leq 50^{\circ}$) da **Figura 4.14d**. É possível observar quatro picos característicos da fase θ (Al_2Cu) e outros três picos não foram identificados, apesar de se aproximarem da fase AlCuMgSi (fase Q), porém foi verificada uma diferença de intensidade entre eles e os valores registrados nas respectivas fichas cristalográficas; portanto a confirmação da fase Q se dará através de microscopia eletrônica de transmissão.

Em contrapartida, não foram identificados os picos característicos das fases nucleantes tanto no pó misturado e na respectiva amostra produzida por

FLP-L (**Figura 4.14 a**). Tal resultado já era esperado visto que essa técnica apresenta a limitação de detecção de fases em pequenas quantidades. Já no detalhamento dos difratogramas dos pós ($20^\circ \leq 2\theta \leq 60$), o pó Al-5,0Nb-0,5B apresentou picos evidenciados das fases Al_3Nb e NbB_2 (**Figura 4.14b**) e como a mistura não modifica as fases presentes, estas fases estão presentes em pequenas quantidades na mistura dos pós.

A análise térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi empregada somente para verificar a existência de alguma diferença nas temperaturas de solidificação, visto que as temperaturas envolvidas na FLP-L são superiores a faixa de temperatura permitida no equipamento. A **Figura 4.15a** mostra os termogramas das ligas durante o aquecimento, à taxa de 10K/s. É possível notar que a adição do inoculante reduziu o intervalo de solidificação, de $96^\circ C$ para $95^\circ C$ para liga AA2017 e AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B, respectivamente. Enquanto os termogramas (**Figura 4.15b**) que correspondem ao resfriamento, à taxa de 10K/s, observa-se que os desvios iniciais com relação à linha base acontecem a $638,5^\circ C$ e $642,3^\circ C$, evidenciando a temperatura de solidificação da liga AA2017 e da liga AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B, respectivamente. Isso demonstra que a fase α -Al na liga AA2017 com inoculante começa sua solidificação em temperaturas maiores na presença de fases ricas em Nb e B. Isso é um indício de que de fato o inoculante está fazendo o efeito esperado de nuclear a fase α -Al durante a solidificação.

Sabe-se que o resfriamento no DSC ocorre em taxas relativamente altas, portanto é de se esperar que haja um certo grau de super-resfriamento antes da solidificação começar. Dessa forma, o fato da liga com inoculante exibir uma temperatura de início de solidificação no resfriamento maior é indício de que estas partículas aceleraram o processo de início de solidificação, diminuindo o super-resfriamento necessário para a solidificação começar. Adicionalmente, é possível verificar dois picos convoluídos no momento da solidificação, o primeiro refere-se a formação do alumínio em torno de $646^\circ C$ e o segundo é relacionado a formação do micronstituinte eutético ($\alpha + Al_2Cu$) $\sim 615^\circ C$. Enquanto na faixa $550-550^\circ C$, nota-se dois picos com alturas similares, o que indica também

formação de outros micronstuituintes eutéticos, sendo o primeiro (α + Mg_2Si) e o segundo (α +faseQ) .

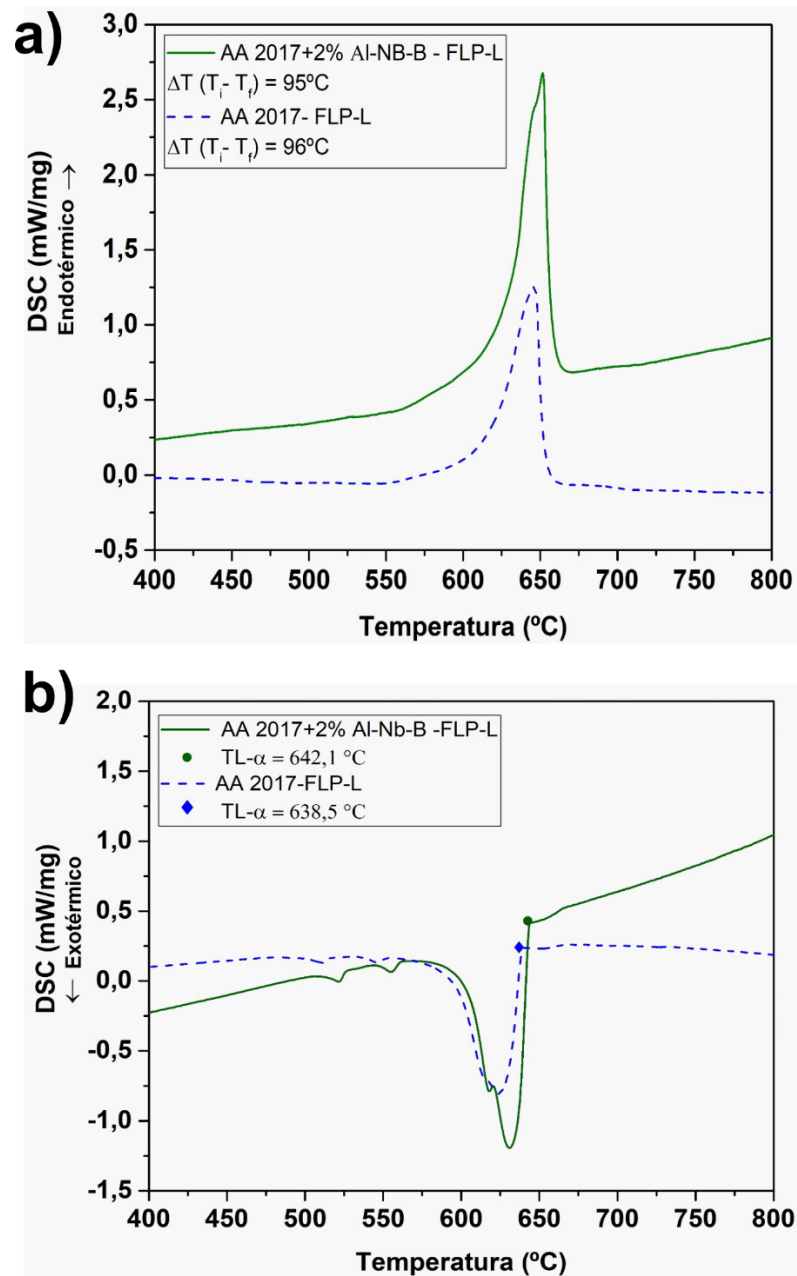


Figura 4.15-Termogramas de DSC das amostras da AA2017 e da liga modificada (AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5-B) produzidas por FLP-L: (a) Aquecimento detalha o intervalo de solidificação; (b) Resfriamento detalha as formações das fases durante a solidificação da AA 2017 com e sem inoculante.

4.4.3 Avaliação microestrutural a partir da microscopia eletrônica de varredura e da difração de elétrons retroespalhados

Nas **Figuras 4.16** são apresentadas as imagens da microestrutura da amostra da AA2017 sem inoculante, obtidas pelo detector de elétrons retroespalhados do MEV. É possível observar o esquema ilustrativo da regiões da poça de fusão na **Figura 4.16a** para facilitar a compreensão.

A microestrutura das poças de fusão para a amostra da AA2017 (**Figuras 4.16b e 4.16c**) se apresentam consistindo de uma matriz celular de alumínio e da fase Al_2Cu localizada na região entre as células, além de uma trinca atravessando algumas poças de fusão, condizente com a literatura que aborda as ligas da série 2XXX [5, 80, 114, 118]. É possível observar que existe uma diferença composicional obtida por EDS entre o centro da poça de fusão (CPF) em comparação a borda da poça de fusão (BPF), assim como as células de Al mais refinadas no CPF como mostrado na **Figura 4.16c**. Essas alterações foram atribuídas às altas de taxas de resfriamento na região central da poça de fusão [16, 55, 80].

Além disso, é notório que os grãos colunares da região central da poça cresceram epitaxialmente. Ao contrário dos processos de solidificação tradicionais em moldes de areia e coquilha, na FLP-L ocorre a refusão parcial da camada solidificada. De fato, a camada subjacente atua como um substrato no qual dá início a solidificação da próxima poça de metal líquido. O novo sólido que se forma sucede a mesma orientação cristalina do sólido subjacente, apesar que sua direção de crescimento pode mudar.

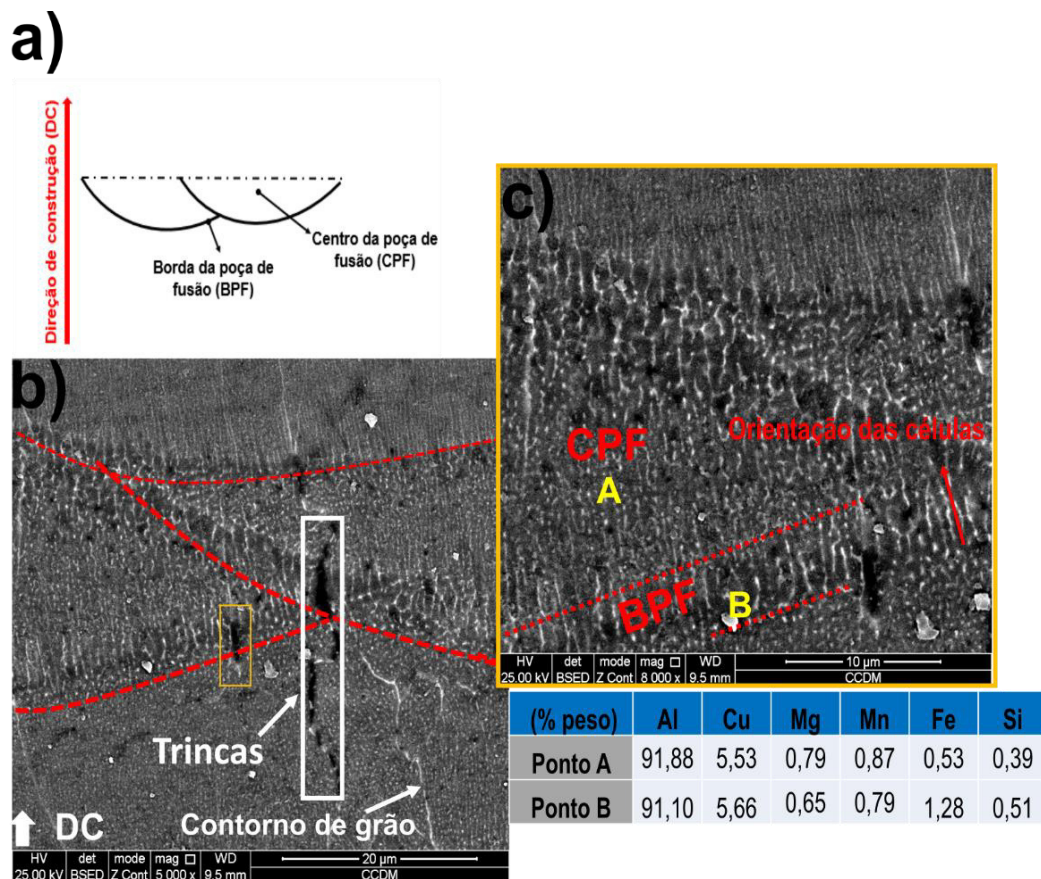


Figura 4.16- (a) Esquema ilustrativo da poça de fusão vista na direção paralela a direção de construção; (b, c) Imagens de elétrons retroespalhados da seção longitudinal paralela a direção de construção (Z) da liga AA2017 sem inoculante: (b) padrão típico das poças de fusão com uma trinca atravessando algumas poças; (c) Diferença microestrutural e química da centro da poça de fusão (CPF) e da borda da poça de fusão (BPF) e indicação da orientação do crescimento das células.

Dessa forma, a etapa de nucleação é suprimida e, conseqüentemente, o crescimento epitaxial ocorre majoritariamente. Ressalta-se que para materiais com estrutura cúbica o crescimento epitaxial se dá na direção $\langle 100 \rangle$ angularmente mais próxima à direção de extração de calor. Isso significa que na região inferior da poça de fusão, o calor é extraído rapidamente por condução em direção a região do metal solidificado, portanto os grãos colunares crescem na vertical rapidamente com direção $\langle 100 \rangle$, interrompendo o crescimento dos grãos com outras direções [48, 53, 64].

Por outro lado, nas **Figuras 4.17** estão apresentadas as regiões que foram submetidas análises da AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B. Na região 1 (região central da amostra), não se observou trincas de solidificação atravessando algumas poças, porém observa-se algumas células alongadas de Al na borda da poça, além da presença de poro arredondado na região [2, 59], indicando a alta densidade de energia aplicada (**Figuras 4.17b e 4.17c**). As imagens da região 2 (região inferior à direita da amostra) estão evidenciadas nas **Figuras 17d e 17e**. É possível notar que os grãos equiaxiais estão aparentemente mais refinados na região do centro da poça de fusão em comparação a borda. A razão para isso é a velocidade de crescimento da interface S/L ser superior na linha central da poça em comparação a borda [2, 55, 76], além da refusão da camada subjacente localizada na BPF [76].

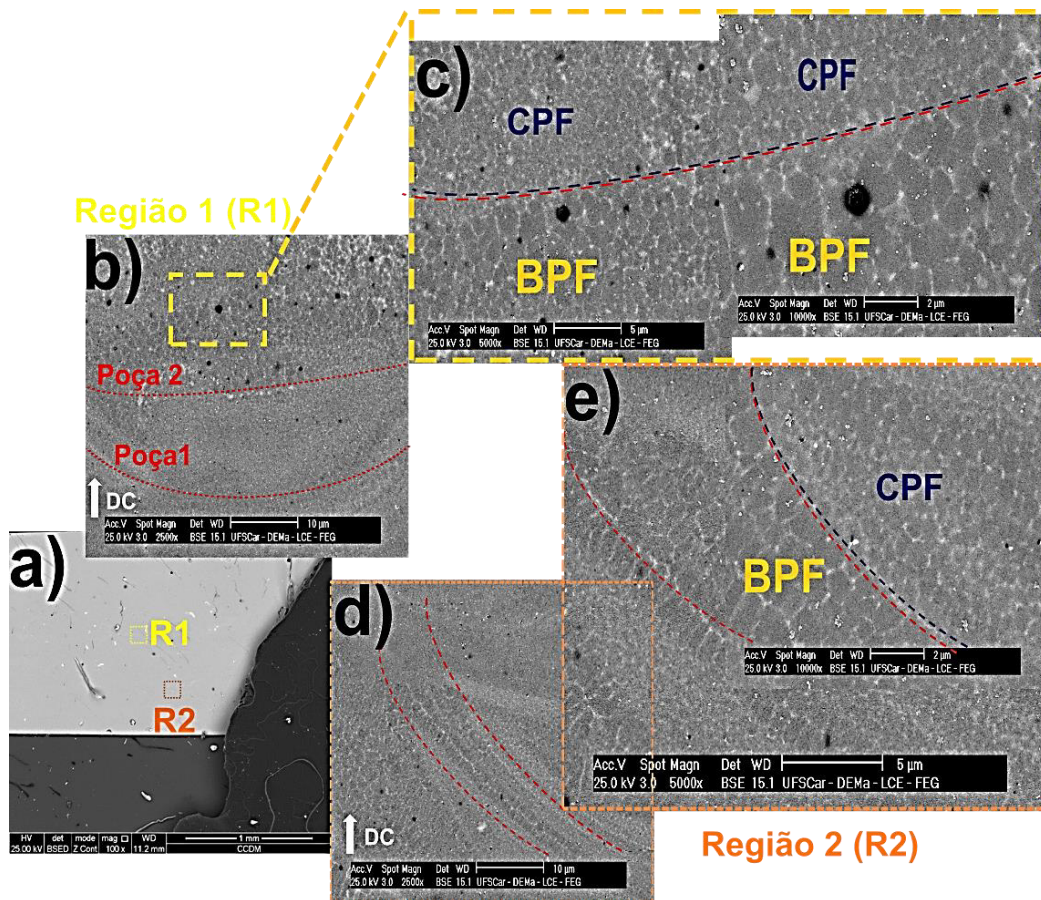


Figura 4.17- Imagens de elétrons retroespalhados da seção longitudinal paralela a direção de construção (Z) da liga AA2017+2%Al-5,0Nb-B. (a) indicação das regiões submetidas as análises (região 1 compreende a região central da amostra e a região 2 representa a região inferior à direita); (b, c) detalhamento da poça 2 evidenciando a presença dos grãos equiaxiais; (d, e) diferença do tamanho dos grãos equiaxiais da borda e do centro da poça de fusão.

O surgimento dos grãos equiaxiais na liga AA2017 com 2% Al-5,0Nb-0,5B leva a um resultado até então ainda não reportado na literatura. Elambasseril e colaboradores [21] modificaram a liga AA2139 com 4% (%peso) do inoculante Al-5,0Ti-1,0B que possuem as fases Al_3Ti e TiB_2 , as quais são isomorfas da Al_3Nb e NbB_2 . Os autores não observaram a transição colunar-equiaxial nos cubos produzidas na faixa de densidade de energia volumétrica 430-1721J/mm³, mas sim a redução significativa do tamanho dos grãos colunares. Dessa forma,

tal formação pode ser justificada pela maior concentração de soluto presente na liga AA2017 que segregou na interface S/L, causando o retardamento da taxa de crescimento dos grãos α -Al em comparação a taxa de crescimento teórica da interface S/L definida pela velocidade de varredura do laser. Tan *et al.* [15] demonstraram que uma quantidade de soluto adequada combinada com partículas nucleantes resulta na formação de grãos equiaxiais, uma vez que a segregação dos solutos estabelece um super-resfriamento suficiente para ativação das partículas nucleantes, além de reduzir o tempo de incubação para o estabelecimento do estado estacionário de nucleação. Os pesquisadores também concluíram que não é possível estabelecer uma relação linear entre a redução do tamanho de grão com o aumento do fator de restrição de crescimento (Q) na FLP-L, ao contrário do processo de fundição convencional. Isso se dá, principalmente devido aos altos gradientes térmicos que inibem a formação de uma zona super-resfriada constitucional extensa na interface de solidificação, o que reduz o efeito do coeficiente de restrição de crescimento Q.

No intuito de esclarecer a microestrutura observada na amostra AA2017 com 2% Al-5,0 Nb-0,5 B baseando-se em modelos de solidificação existentes, deve-se lembrar que a microestrutura de solidificação resultante é definida pelo gradiente térmico (G) e pela taxa de solidificação (R) na interface sólido/ líquido. A formação de grãos equiaxiais é promovida pela redução da razão (G/R). No entanto, os modelos matemáticos preveem que o gradiente térmico na poça de fusão pode atingir 10^6 - 10^7 K/m [2, 16], aumentando assim a relação G/R e, conseqüentemente, os grãos colunares predominam na microestrutura. Os grãos colunares causam anisotropia significativa nas propriedades mecânicas e apresentam maior susceptibilidade às trincas de solidificação, pois durante a solidificação os grãos colunares não acomodam bem as tensões decorrentes da contração volumétrica. Por essa razão, a adição de partículas nucleantes vem se mostrando promissora na alteração da frente de solidificação colunar para equiaxial. Todavia, as partículas nucleantes requerem um certo super-resfriamento crítico de nucleação (ΔT_n), o qual está intimamente relacionado com o seu tamanho e à energia interfacial entre o sólido formado e o líquido, como descrito por Turnbull e Vonnegut [66]. As partículas nucleantes com alto

potencial de nucleação possuem baixos desajustes cristalográficos com o sólido a ser formado o que diminui a energia de interface e, conseqüentemente, o super-resfriamento para ocorrer a nucleação, algo já mostrado ter sido efetivo para esta liga na análise de DSC indicada na **Figura 4.15**.

Sabe-se que o super-resfriamento total na interface S/L é composto pelo, super-resfriamento constitucional, ΔT_{SRC} , o super - resfriamento térmico, $\Delta T_{\text{térmico}}$, e o super-resfriamento cinético, $\Delta T_{\text{cinético}}$ (ou seja, $\Delta T_{\text{total}} = \Delta T_{\text{SRC}} + \Delta T_{\text{térmico}} + \Delta T_{\text{cinético}}$). O ΔT_{SRC} é gerado pelo acúmulo de soluto, enquanto o $\Delta T_{\text{térmico}}$ é a diferença entre temperatura fusão e a temperatura de super-resfriamento e o $\Delta T_{\text{cinético}}$ tem relação com aglomeração dos átomos durante a solidificação [15, 76]. Os dois últimos super-resfriamentos são desprezados no processo de fundição convencional, uma vez que o processo é considerado isotérmico e majoritariamente a interface atômica das ligas é rugosa, exigindo baixo super-resfriamento cinético, ao contrário das ligas que apresentam interface lisa. Dessa maneira, um grau elevado de segregação de soluto é produzido na interface, estabelecendo assim um $\Delta T_{\text{SRC}} \geq \Delta T_n$, e, conseqüentemente a formação de grãos equiaxiais.

Em contrapartida, no processo FLP-L, que envolve altas taxas de resfriamento associado à elevados gradiente térmicos, limita-se significativamente a zona super-resfriada constitucionalmente, portanto pode-se inferir que o ΔT_{SRC} não atuará como força motriz para ativação das partículas nucleantes [15, 49, 69]. Por outro lado, as pesquisas mais recentes [15, 76] apontam que, apesar da alta taxa de resfriamento, ocorre a segregação de soluto na interface S/L que atrasa a taxa de crescimento real da interface S/L, determinada pela velocidade de varredura do laser, em comparação à taxa teórica. Essa diferença na taxa de crescimento causa um aumento no super-resfriamento térmico na interface e fornece a energia de ativação para núcleos potenciais, como também mais tempo para eles crescerem além do tamanho do núcleo crítico.

Destaca-se aqui que é impossível determinar com precisão a soma da contribuição do ΔT_{SRC} e do $\Delta T_{\text{térmico}}$ para o ΔT_{total} , devido às pequenas dimensões

da poça de fusão e o curto tempo de solidificação (em torno de dezenas de microssegundos).

Por fim, a solidificação inicia-se a partir da borda da poça de fusão e é mantida por um tempo extremamente curto, portanto acredita-se que parcialmente o soluto segregue na interface S/L e a outra parte se dissolve na matriz α -Al. Enquanto isso, as partículas nucleantes Al_3Nb e Nb_2 podem ter sido dissolvidas e/ou reagiram com o alumínio fundido tendo um efeito na inibição do crescimento da interface de solidificação, o que implica no aumento do super-resfriamento térmico. Como resultado forma-se uma região de grãos equiaxiais, na qual se estende para o centro da poça de fusão, região onde as taxas de resfriamento são mais altas.

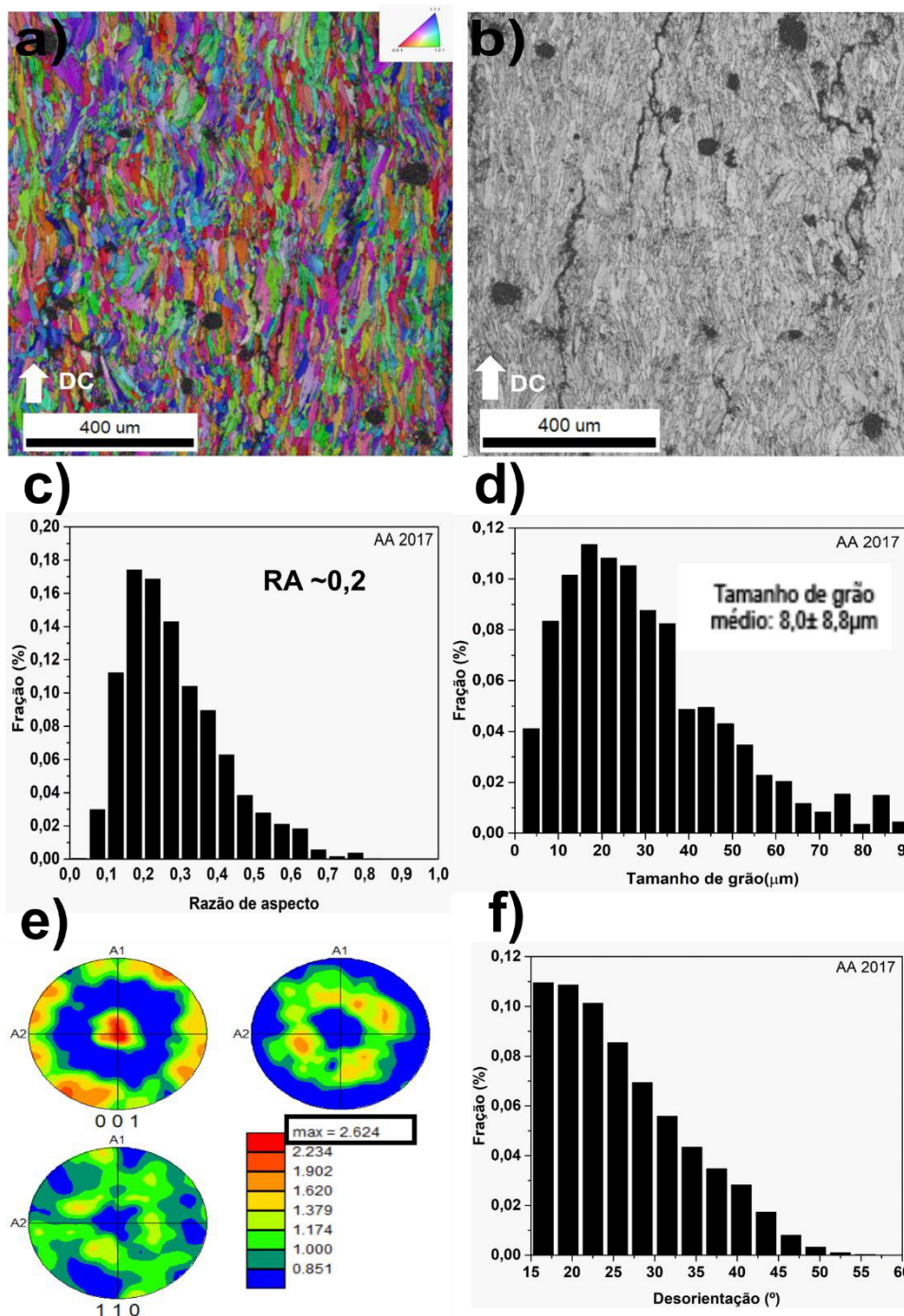
As **Figuras 4.18** ilustram os resultados de EBSD das ligas AA2017 e AA 2017+2%Al-5,0Nb-0,5B. É possível notar nos mapas de orientação da figura de polo com image quality e a image quality da liga AA2017 das **Figuras 4.18a** e **4.18b**, que os grãos de alumínio estão alongados na vertical, além da presença de trincas de solidificação entre os contornos de grãos e a presença de poros arredondados decorrente da alta densidade de energia volumétrica aplicada. Além disso, há uma fração de grãos com alinhamento preferencial na direção de construção, em virtude do gradiente térmico e das altas taxas de resfriamento que ocorrem durante o processo de FLP-L. Por outro lado, nos mapas da liga AA 2017+ 2% Al-5,0Nb-0,5 das **Figuras 4.18a1** e **4.181b1**, verifica-se que os grãos da fase α - Al não estão alongados na direção de construção, apesar de algumas regiões apresentarem ainda trincas intergranulares. Esses resultados corroboram com os gráficos da razão de aspecto para as duas ligas, mostrados nas (**Figuras 4.18c** e **4.18c1**). Comparando-os, pode-se perceber que os grãos da liga AA2017 modificada não são alongados devido a razão de aspecto está em torno de 0,55, ao contrário da liga AA2017, que a maioria dos grãos apresenta uma razão de aproximadamente 0,2. Isso evidencia que os grãos da liga AA2017 modificada são mais “equiaxiais” em comparação aos grãos da AA 2017.

No que diz respeito ao tamanho dos grãos, nota-se que o tamanho médio dos grãos da liga AA2017 é em torno de $8,0\mu m$ (**Figura 4.18d**), valor inferior aos

encontrados na literatura para a liga AA2024 [5, 114, 116], ao passo que a adição do inoculante Al-5,0Nb-0,5B promoveu uma redução significativa no tamanho médio dos grãos para $4,0\mu\text{m}$, como apresentado na **Figura 4.18d1**. Com base nesses resultados e com o propósito de entender de forma mais aprofundada o efeito da adição do inoculante na orientação cristalográfica, plotaram-se as figuras de polo $\{100\}$, $\{110\}$ e $\{111\}$ rotacionadas a 90° da liga AA2017 e da AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B apresentadas nas **Figuras 4.18e** e **4.18e1**, respectivamente. Constata-se uma textura do tipo fibra com fraca orientação no plano $\{1\ 0\ 0\}$ paralela à direção de construção com baixas intensidades, respectivamente, de 2,6 e 2,1 vezes ao aleatório, além de intensidades assimétricas fracas dos planos $\{1\ 1\ 1\}$. Esse fato leva a concluir que a condição de processamento da FLP-L estabelecida, isto é, $P= 300\text{W}$ e $V= 600\text{mm/s}$ e a estratégia de varredura tipo xadrez com rotação de 67° a cada camada formada promoveram uma textura baixa, que foi ligeiramente reduzida com a adição do inoculante.

As **Figuras 4.18f** e **4.18f1** ilustram o grau de desorientação dos contornos de grãos entre 15° e 60° para ambas as amostras. A liga AA2017 apresentou uma maior fração de desorientação na faixa de 15° - 20° em comparação à liga AA2017 com inoculante, destacando assim o efeito do inoculante. Segundo [48], os contornos de grão de alto ângulo, tipicamente superior a 15° , são mais susceptíveis às trincas de solidificação, ao contrário dos contornos de baixo ângulo, inferior a 15° , que acomodam melhor as tensões decorrentes da contração volumétrica de solidificação.

Por fim, pode-se deduzir que o acréscimo de inoculante combinado com os parâmetros de processo implicará em uma microestrutura contendo grãos equiaxiais, com a consequente supressão da maioria das trincas intergranulares.



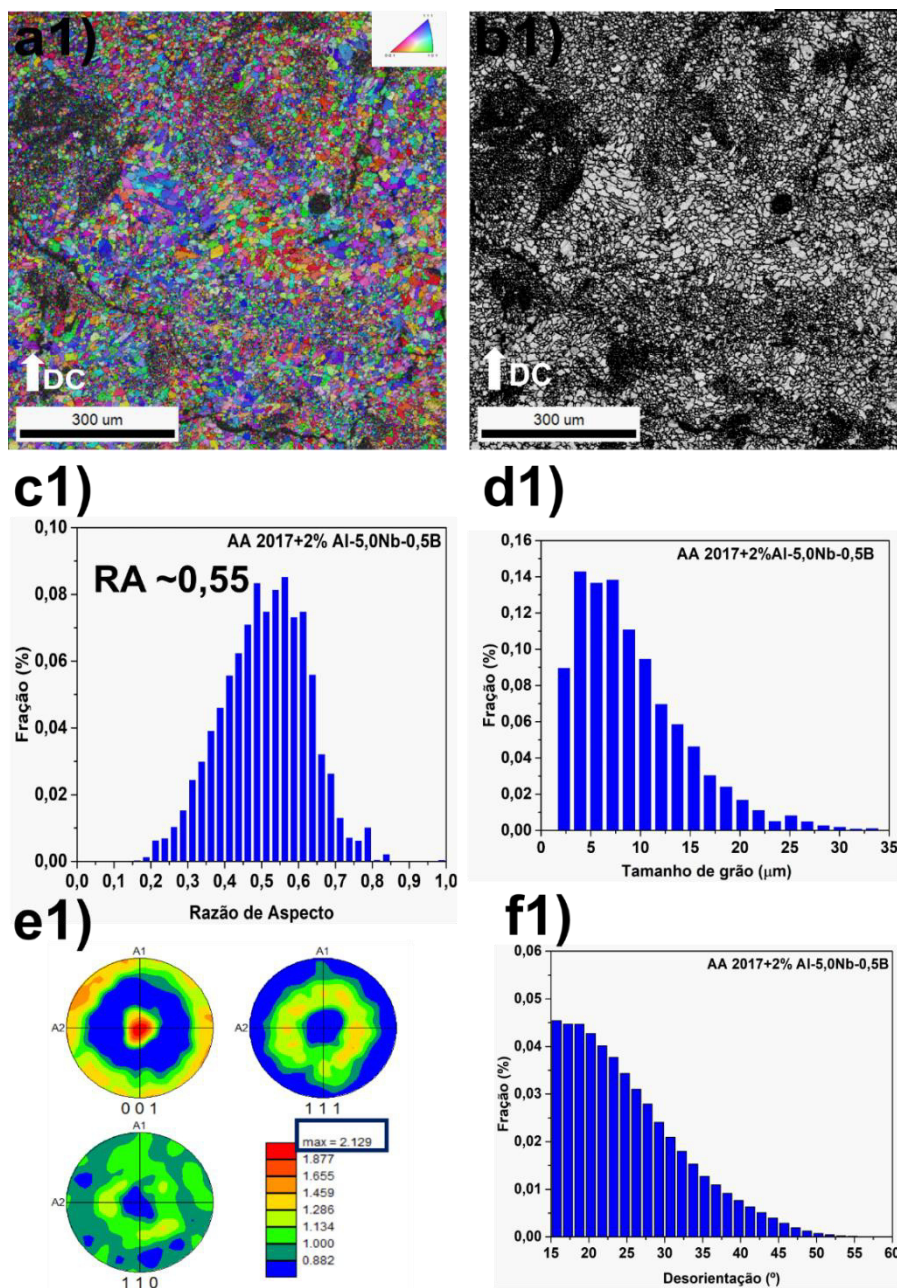
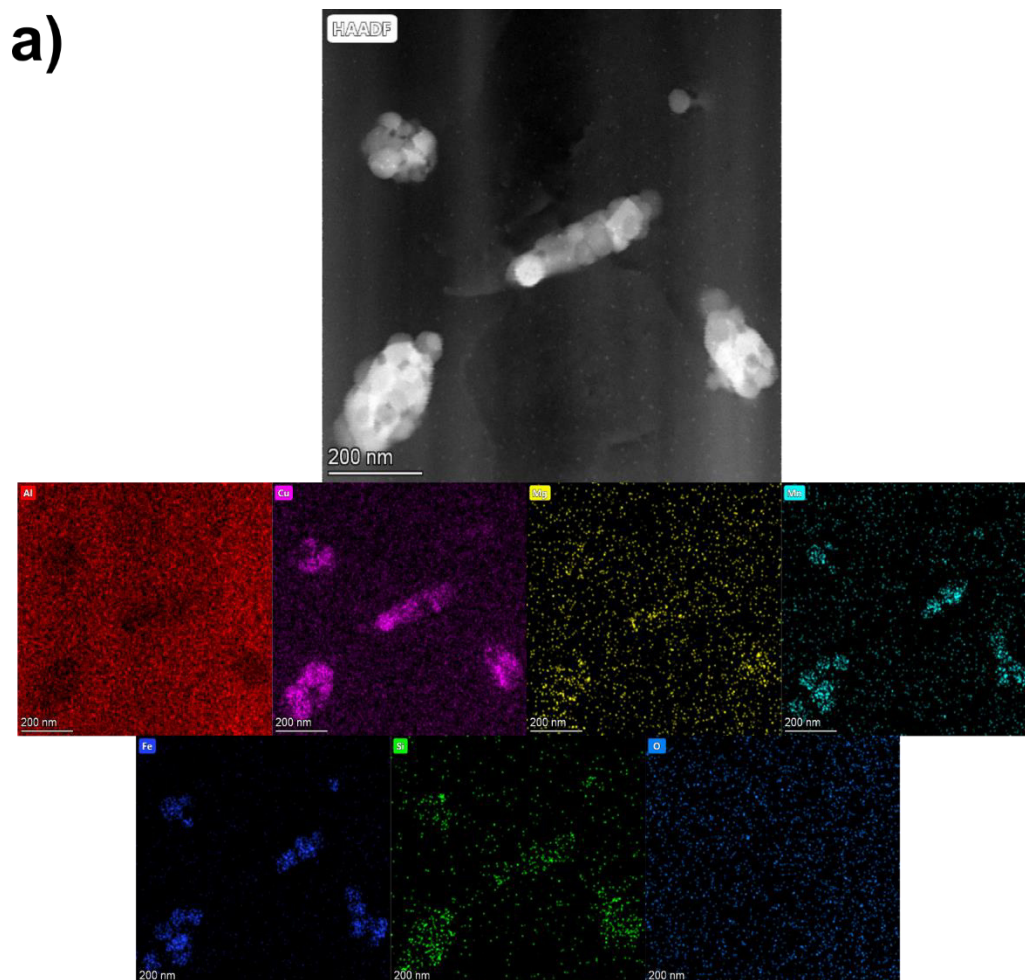


Figura 4.18- Resultados de EBSD da amostra AA2017 e AA 2017+2%Al-5,0Nb-B produzidas com $P=300\text{ V}$ e $V=600\text{ mm/s}$: (a, a1, b e b1) Mapa de orientação da figura de polo associado ao mapa de qualidade da imagem e somente o mapa de qualidade da imagem paralelo a direção de construção; (c, c1) Gráfico da fração versus a razão de aspecto dos grãos; (d, d1) Gráfico do tamanho médio dos grãos; (e, e1) Figuras de polo rotacionadas a 90° $\{100\}$, $\{110\}$ e $\{111\}$; (f, f1) Gráfico de desorientação dos contornos de grãos (15° - 60°).

4.4.4 Avaliação microestrutural a partir da microscopia eletrônica de transmissão

As **Figuras 4.19a, 4.19b, 4.19c, 4.19d e 4.19e** trazem os resultados da análise em MET da amostra AA2017 extraída do centro da poça de fusão. É possível observar na imagem de campo escuro anular (do inglês, *High Angle Annular Dark-field (HAADF)*) associada ao mapa de EDS da **Figura 4.19a** que os precipitados são ricos principalmente em Cobre, Manganês, Ferro e Silício. Com auxílio das imagens de campo claro e escuro, (do inglês, *Bright (BF) and Dark field (DF)*) ilustradas nas **Figuras 4.19b e 4.19c**, juntamente com a difração convergente nos eixos de zona [112] e [321] das **Figuras 4.19d e 4.19e**, comprovou-se que a matriz é de alumínio, como também a presença do precipitado teta, conforme foi visto nos resultados de difração de raios-X.



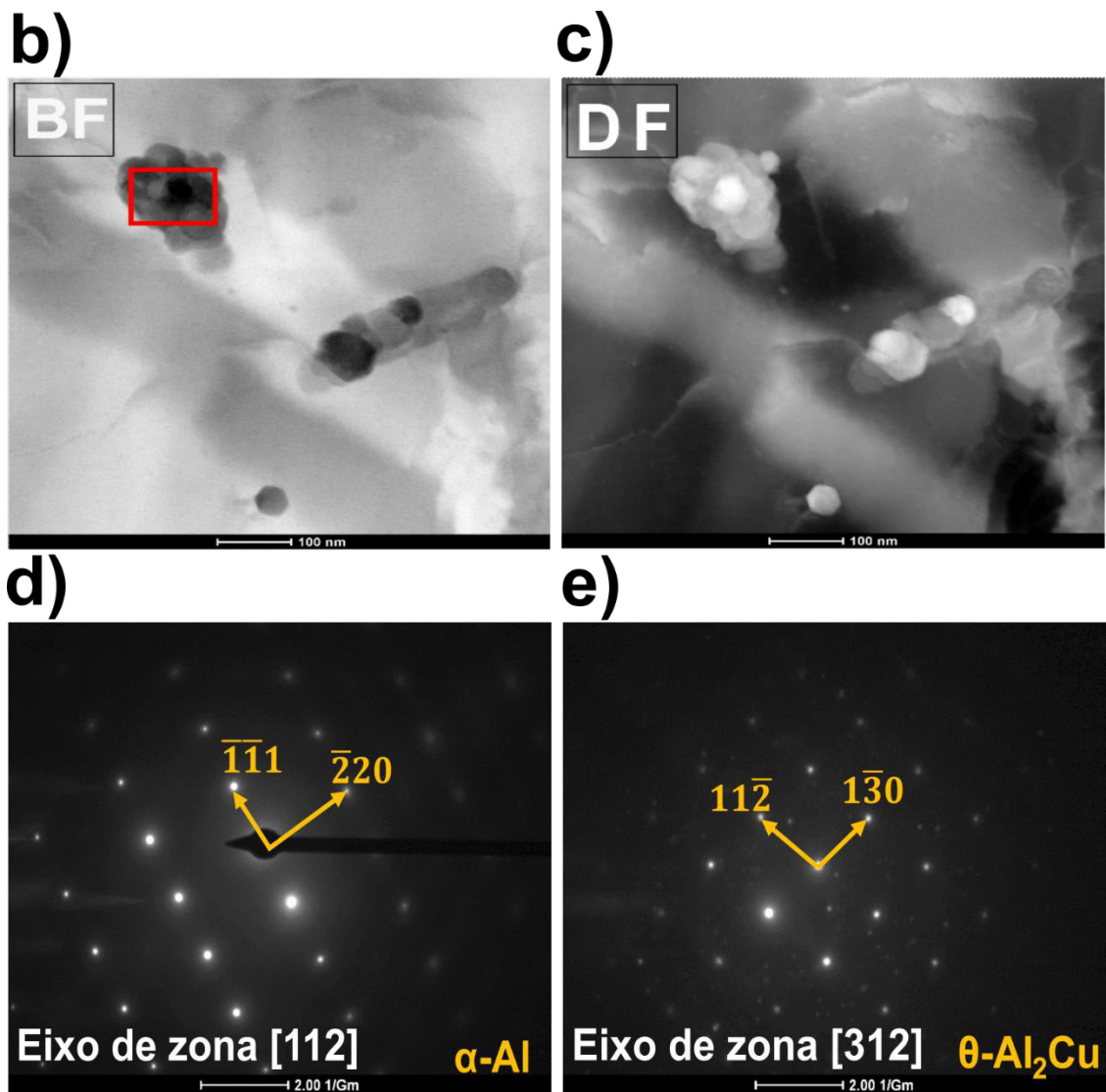


Figura 4.19- (a, b,c,d,e) Imagens obtidas da amostra AA2017 sem inoculante extraída do centro da poça de fusão: a) Mapa de EDS (Al, Cu, Mg, Mn, Si e Fe); (b,c) Imagem de campo claro (BF) e escuro (DF) e (d,e) padrões de difração da matriz e do precipitado θ -Al₂Cu nos eixos de zona [112] e [312], respectivamente.

Os resultados da AA2017 extraídos da borda da poça de fusão encontram-se nas **Figuras 4.20a, 4.20b e 4.20c**. Pode-se visualizar algumas regiões ricas da fase Q com coloração escura e o respectivo padrão de difração no eixo de zona [0001], como pode ser visto nas **Figuras 4.20b e 4.20c**, respectivamente. A fase Q apresenta estrutura hexagonal (grupo espacial P-6; $a = 10,39\text{\AA}$, e $c = 4,01\text{\AA}$) e a composição química obtida (29,00 at.% Al, 19,05 at.%Cu, 20,83 at.%Mg e 19,91 at.% Si). Destaca-se aqui que a composição química da fase Q encontrada contradiz com os valores reportados na literatura. No entanto, os pesquisadores afirmam que ainda não existe um consenso da composição dessa fase, apesar de ser comumente encontrada nas ligas da série 2XXX e 6XXX [119].

Segundo [120], a fase Q tem um papel significativo no aumento da resistência das ligas do sistema Al-Cu-Mg-Si.

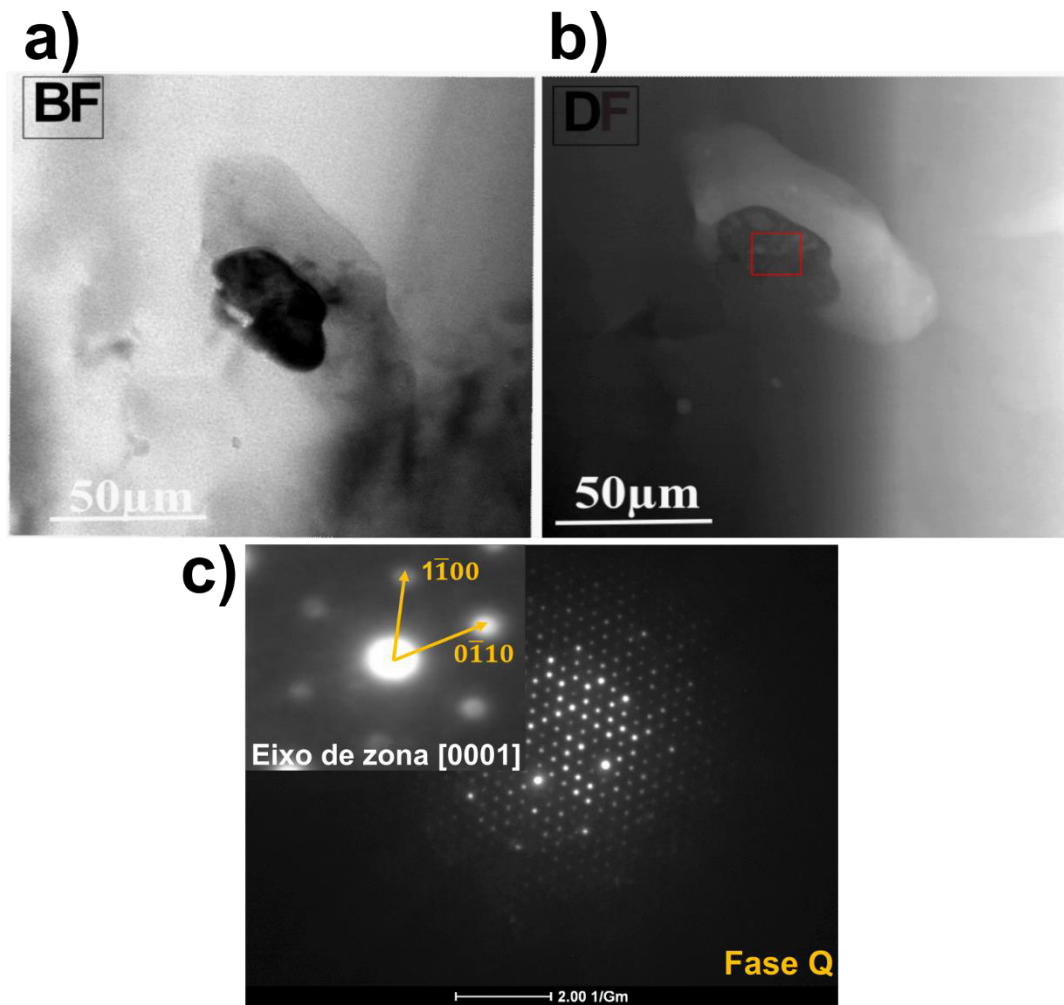


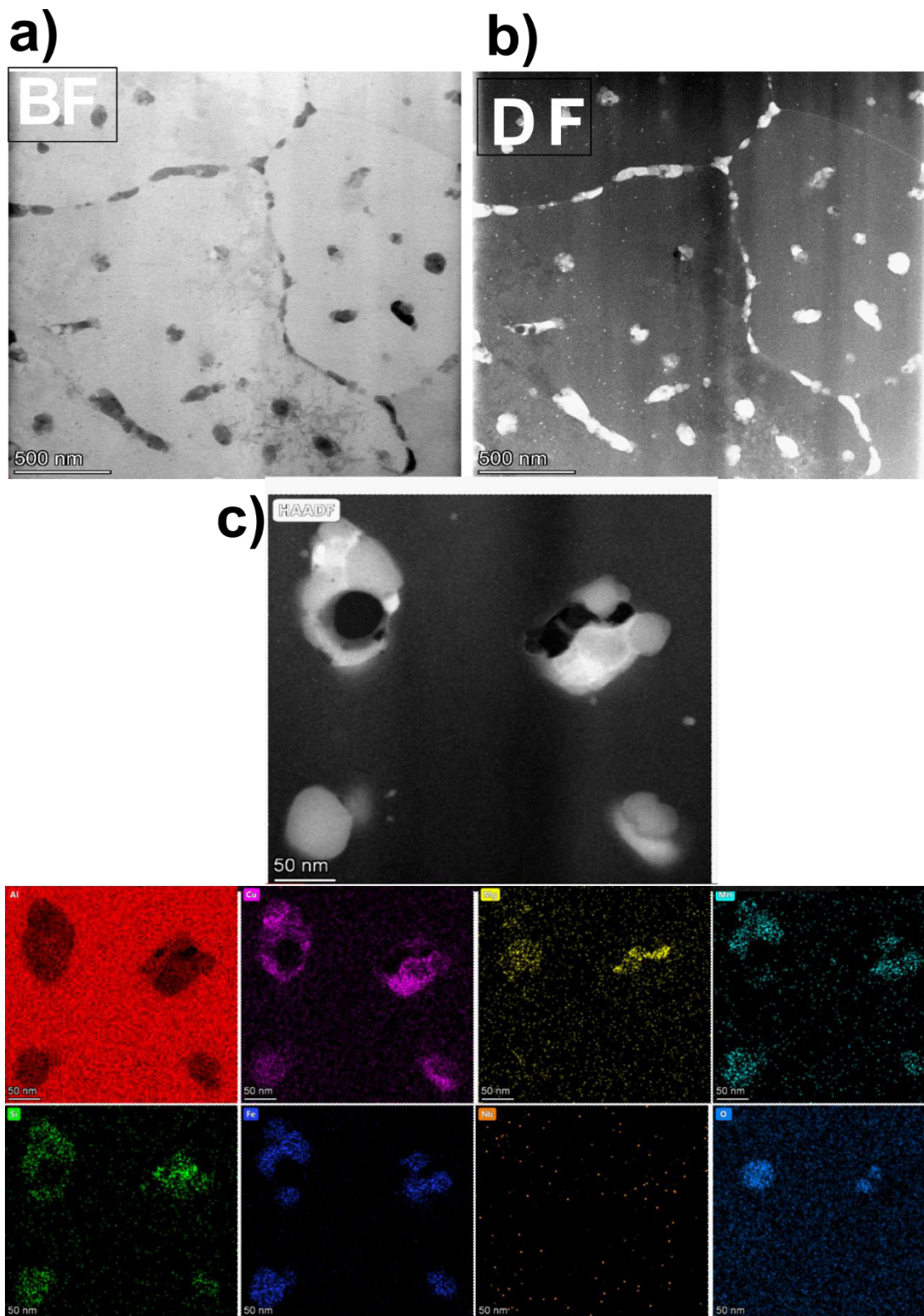
Figura 4.20- (a, b, c) Imagens obtidas da amostra AA2017 sem inoculante extraída da borda da poça de fusão: (a,b) imagem de campo claro (BF) e escuro (DF) da fase Q; (c) padrão de difração da fase Q no eixo de zona [0001].

Nas **Figuras 4.21a, 4.21b, 4.21c, 4.21d e 4.21e, 4.21f e 4.21g** é possível observar os resultados obtidos da amostra AA2017+2% Al-5,0Nb-0,5B removida do centro da poça de fusão. Através das imagens de campo claro (BF) e escuro (DF), nota-se a presença de precipitados dispersos na matriz de alumínio (**Figura 4.21a**), sem nenhum indício das partículas nucleantes no centro dos grãos de alumínio. Isso leva hipótese que as partículas fundiram por completo ou que a quantidade de inoculante adicionada foi pequena, o que dificulta encontrá-las por TEM. Apesar disso, a transição colunar-equiaxial foi constatada pelas análises de MEV. Portanto, acredita-se que a segregação do soluto combinada com as partículas nucleantes, permitiu que o soluto assumisse o papel de uma barreira

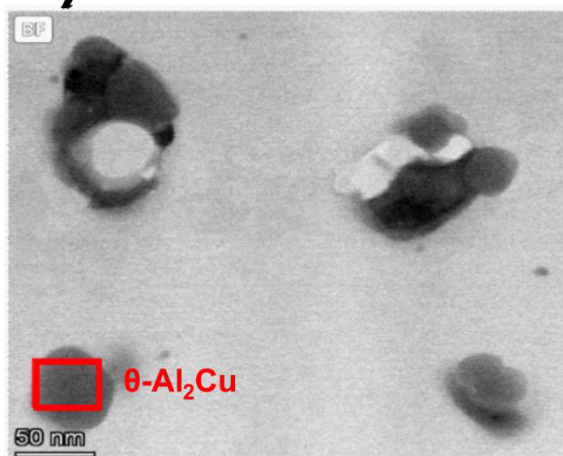
ao crescimento dos grãos, associada ao favorecimento da taxa de nucleação pela ativação das partículas nucleantes pelo alto super-resfriamento térmico, aspecto intrínseco da FLP-L.

No que diz respeito aos precipitados da matriz, são majoritariamente ricos em Cobre, Manganês, Silício e Ferro de acordo com a imagem de campo escuro anular (HAADF) combinada com o mapa de distribuição de elementos que pode ser visto na **Figura 4.21b**. As imagens de campo claro (BF) e escuro (DF) das **Figuras 4.21c e 4.21d** com o padrão de difração no eixo de zona [112] (**Figura 4.21e**) confirmaram que o precipitado esférico acizentado é da fase θ - Al₂Cu.

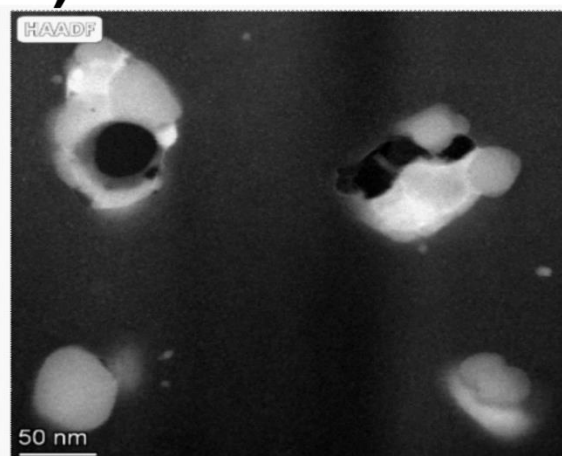
A fim de investigar melhor os precipitados foi realizado também o perfil de linha por EDS em duas partículas como apresentado nas **Figuras 4.21f e 4.21g**, constatou-se que em algumas regiões os precipitados são ricos em Ferro, Manganês e Silício semelhante ao observado por Gharbi *et al.*[118].



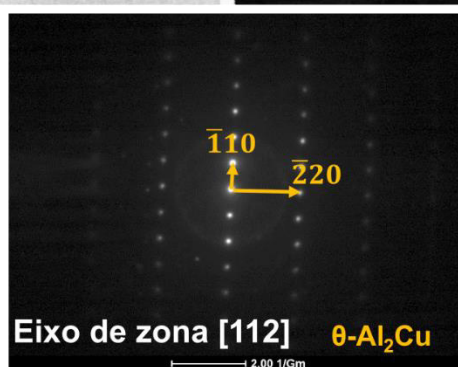
d)



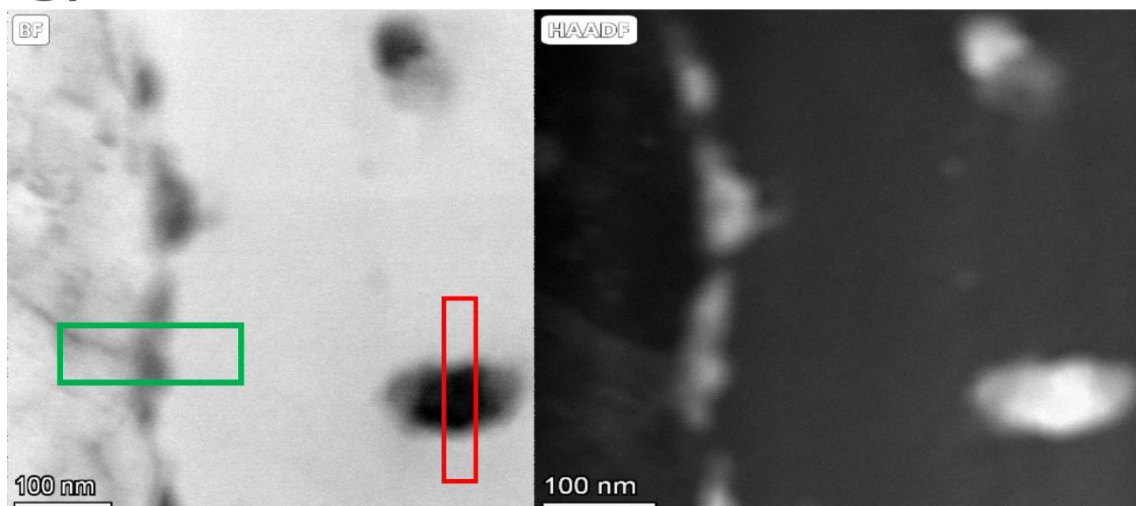
e)



f)



g)



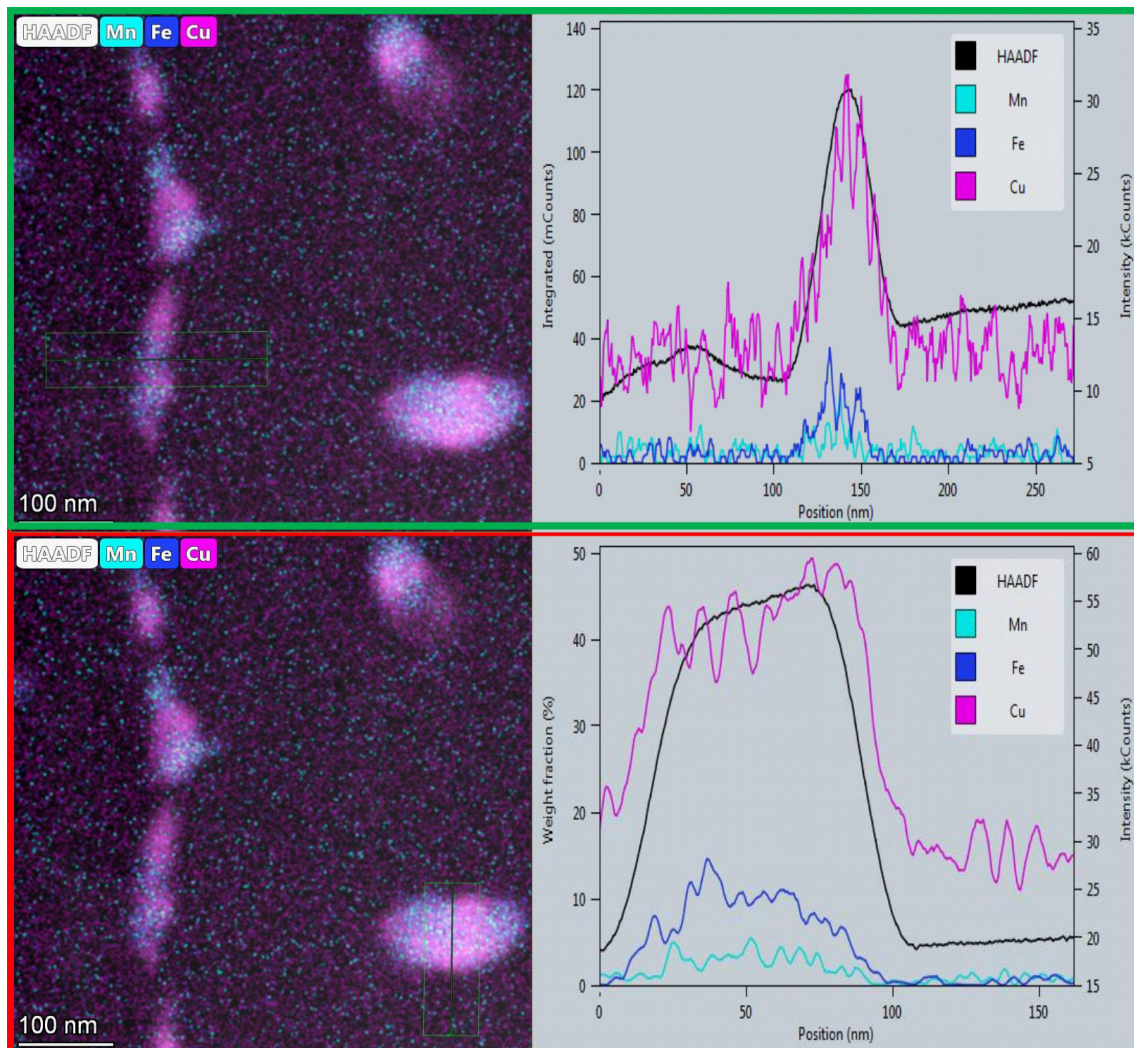
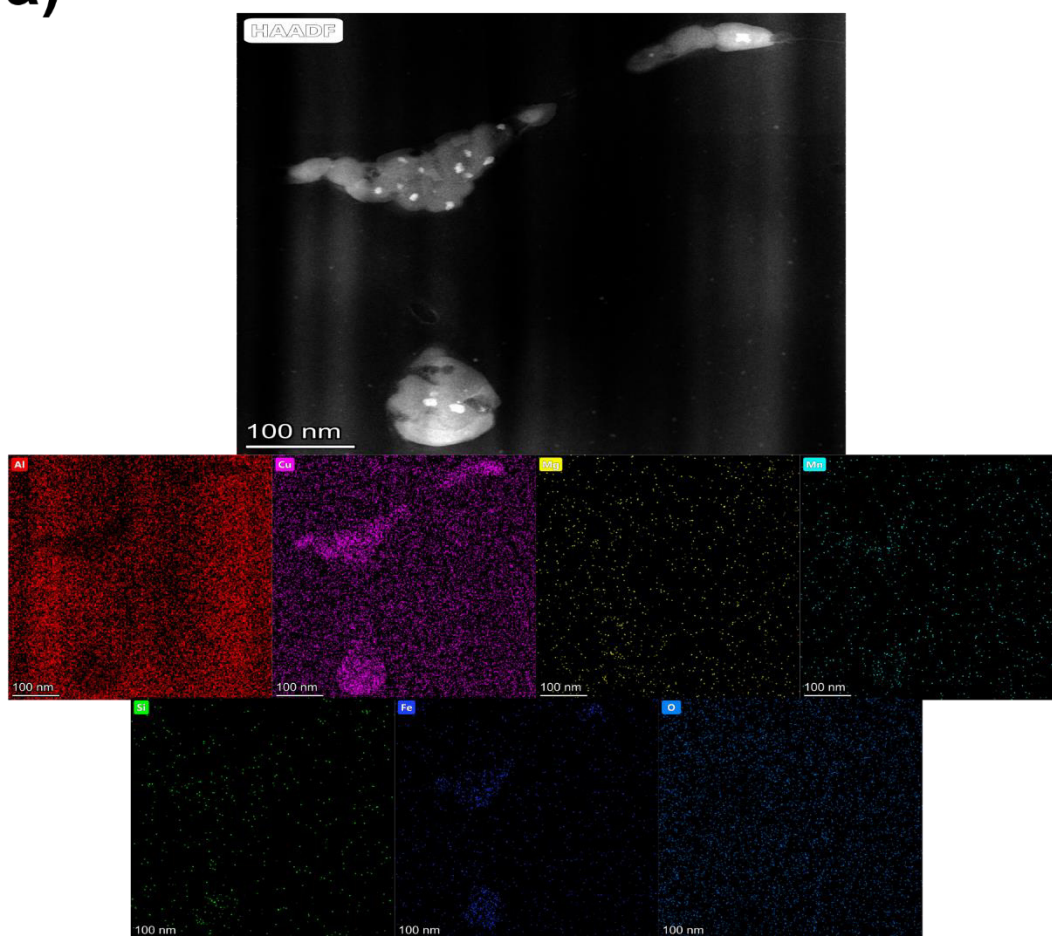


Figura 4.21-(a, b, c, d, e, f) Imagens da amostra AA2017+2%Al-5,0Nb-0B extraída do centro da poça de fusão:(a, b) Imagem de campo claro (BF) e campo escuro (DF) dos grãos de alumínio sem a presença das partículas nucleantes no centro, porém os precipitados estão dispersos na matriz; (c) imagem de campo escuro anular (HAADF) associada com o mapa do EDS dos precipitados dispostos na matriz de Al ricos majoritariamente (Al, Cu, Mn, Fe e Si); (d, e, f) Imagem de campo claro (BF) e escuro (DF) e o respectivo padrão de difração do precipitado arredondado da fase θ - Al_2Cu no eixo de zona [112]; (g) Imagem de campo claro (BF) e imagem de campo escuro associado ao perfil composicional de linha dos precipitados ricos em Cu-Mn-Fe.

As **Figuras 4.22a** e **4.22b** apresentam os resultados da amostra AA 2017+2% Al-5,0Nb-0,5B retirada da borda da poça de fusão. Nota-se a presença de precipitados majoritariamente ricos em Cobre, Silício e Ferro, como indicada na imagem de MET campo escuro anular (*HAADF*) associada ao mapa de EDS (**Figura 4.22a**). As imagens de MET de campo claro (BF) e de campo escuro (DF) associada com o resultado de composição química (49,72 at.% Al, 22,46 at.%Cu, 4,08 at.%Fe) permitiram determinar que os precipitados nanométricos com coloração branca na imagem de DF é o Al_7Cu_2Fe . Segundo [1], os intermetálicos dispersos na liga AA2024 podem contribuir para a melhora da resistência da liga produzida por FLP-L. Em contrapartida, no processo de fundição convencional, esse intermetálico tende a nuclear nos contornos de grãos, prejudicando assim as propriedades mecânicas.

a)



b)

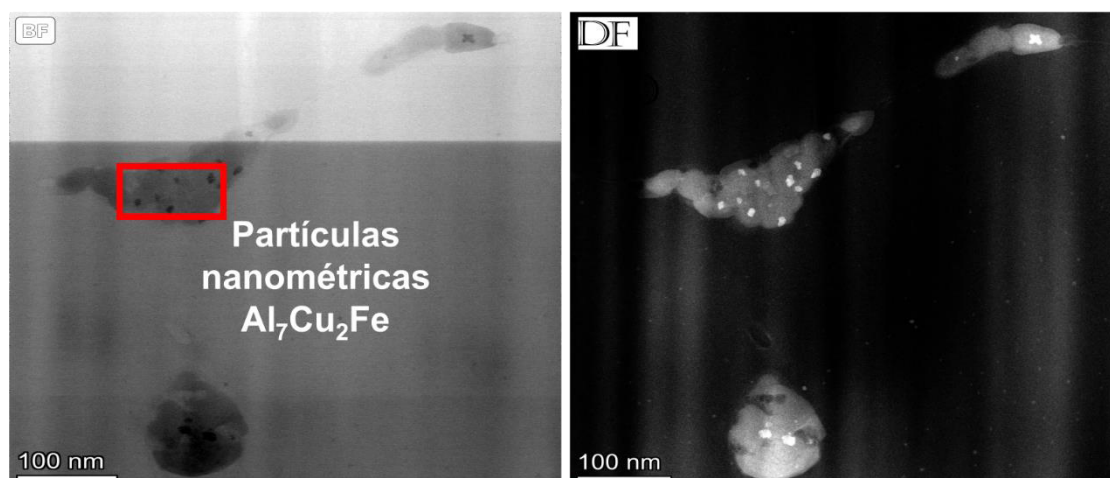


Figura 4.22- (a, b) Imagens da amostra AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B removida da borda de fusão. a) Imagem de MET de campo escuro anular associada ao mapa de EDS dos intermetálicos (Al, Cu e Fe); b) imagem de MET de campo claro (BF) e de campo escuro (DF) do intermetálico Al_7Cu_2Fe .

4.4.5 Avaliação das propriedades mecânicas

A **Figura 4.23** ilustra as curvas de compressão representativas para amostras AA2017 e AA2017+2%Al-Nb-B construídas na direção vertical e ensaiadas em temperatura ambiente. É importante mencionar que esses ensaios foram realizados sem extensômetro, portanto os valores do módulo elástico e ductilidade não são precisos.

A **Tabela 4.3** compara o valores de tensão de escoamento a compressão com a liga AA2017 produzida no forno arco. Primeiramente, a liga AA2017 produzida por FLP-L exibiu uma tensão de escoamento superior AA2017 (~171 MPa) produzida por FC e testada previamente pela própria autora (~159 MPa). Isso se deve a combinação de vários efeitos tais como: as altas taxas de resfriamento que envolvem a FLP-L, favorecem a formação de uma solução supersaturada e, por consequência, o aumento de resistência por solução sólida [114], como também o refino de grão e, por fim, a precipitação subsequente por conta do *input* térmico das camadas adjacentes.

Com relação às amostras submetidas ao tratamento de envelhecimento a 170°C por 72h, as propriedades mecânicas melhoraram significativamente como

pode ser observado na **Tabela 4.3**. Isso leva a crer que ocorreu a formação de precipitados nanométricos de Al_2Cu que devem dificultar o movimento das discordâncias, caracterizando o mecanismo de resistência de Orowan [1, 114].

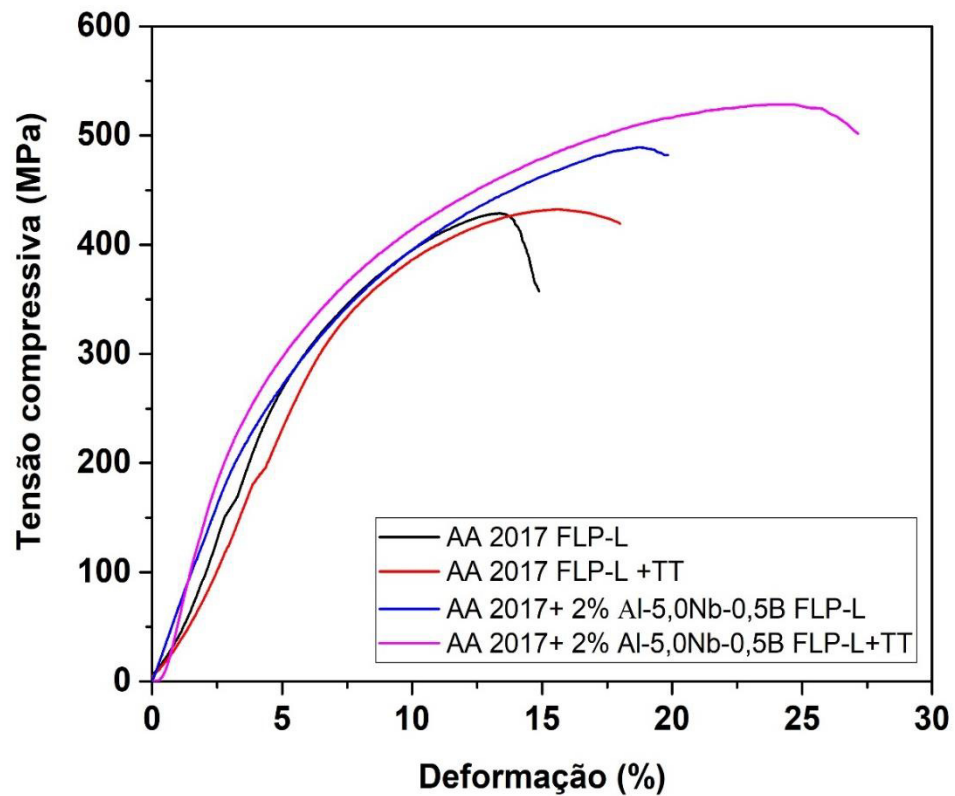


Figura 4.23-Curvas de tensão sob compressão versus deformação das ligas AA 2017 e AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B processadas por FLP-L e envelhecidas a 170°C/72 horas.

Tabela 4.3- Resistência mecânica sob compressão da liga AA2017 processada por FC, FLP-L, FLP+TT e da liga AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B processada por FLP-L e FLP-L+ TT.

Amostras	Limite de escoamento (0,2%)MPa	Limite de resistência a compressão (MPa)
AA2017 Fundida Convencionalmente	159 ± 10	593 ± 7
AA2017 (FLP-L +TT)	283 ±33	427 ± 7
AA2017 (FLP-L)	171 ± 8	427 ± 46
AA2017 +2%Al-Nb-B (FLP-L+TT)	300± 33	610 ± 43
AA2017 +2%Al-Nb-B (FLP-L)	215 ± 33	602 ± 47

As propriedades mecânicas AA2017 produzida por fundição no forno arco usando um molde de cobre cilíndrico foram obtidas através dos testes prévios pela autora.

Com o intuito de avaliar somente o efeito da adição do inoculante, as propriedades mecânicas da **Tabela 4.3**, incluindo o limite de resistência a compressão, e principalmente, a tensão de escoamento foram confrontados. Pode-se verificar que quando o inoculante foi adicionado, a tensão de escoamento e o limite de resistência a compressão foram melhorados em torno de 26 e 41 %, respectivamente. Considerando somente o efeito do refinamento do grão da liga com inoculante, como observado nos resultados de EBSD. Isso leva a relação fundamental de *Hall Petch* [14, 121, 122] que descreve a dependência do tamanho de grão com a tensão de escoamento dada por:

$$\Delta\sigma_{Hall-Petch} = k (d^{-\frac{1}{2}} - d_0^{-\frac{1}{2}}) \quad (4.1),$$

Onde d e d_0 são os tamanhos de grão médio da liga AA2017 e da liga AA 2017+2%Al-Nb-B, respectivamente. O valor de K é a medida de resistência do contorno de grão exerce contra a propagação da banda de escorregamento, sendo tipicamente para a liga Al-4Cu 0,08 MPa/ m^{1/2} [121]. Assumindo os valores de tamanho de grão obtidos na análise de EBSD, o valor da tensão de calculada foi de 11 MPa, não condizente com a diferença de tensão de escoamento obtida

experimentalmente (44 MPa), evidenciando assim que o refinamento de grão não foi o único efeito na melhoria da resistência da liga AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B, mas, possivelmente, também sendo afetada pelas parcelas de precipitação e solução sólida.

As tensões de escoamento alcançadas no presente trabalho foram comparadas com o trabalho realizado por *Wang et al.* [14] que processou a liga AA2024 com e sem adição das partículas micrométricas do TiB₂ por FLP-L, como mostra a **Tabela 4.4**. Pode-se observar que as tensões de escoamento obtidas para liga AA 2017 com e sem o inoculante foram ligeiramente superiores quando comparadas às ligas AA2024 (Al-3,5Cu-1,5Mg-1Si). Isso se deve possivelmente pelos parâmetros de processo selecionados pelos pesquisadores e pelo efeito do refinamento do TiB₂.

Tabela 4.4-Comparativo da tensão de escoamento sob compressão da liga AA2017 sem e com o inoculante Al-5,0Nb-0,5B com o trabalho realizado por *Wang et al.* [14] com a liga AA 2024 sem e com TiB₂.

Amostras	Limite de escoamento (0,2%)	Referência
AA2017 (FLP-L)	171 ± 8	Este trabalho
AA2017 +2%Al-5,0Nb-0,5B (FLP-L)	215 ± 33	
AA2024 FLP-L	157 ± 6	[14]
AA2024 + 5%TiB ₂ (%vol) FLP-L	191 ± 12	

A **Figura 4.24** mostra os resultados de microdureza Vickers da liga AA 2017 e da AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5 B, respectivamente. Observa-se que o valor médio de microdureza sofreu um aumento em torno de 10%, evidenciando o efeito vantajoso da adição do inoculante na modificação da frente de solidificação da fase α .

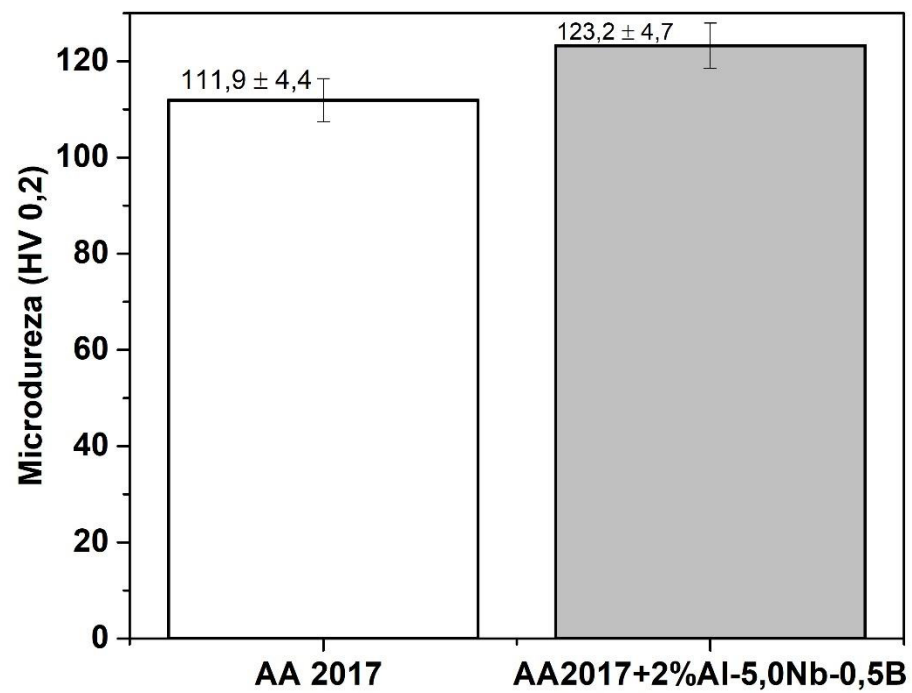


Figura 4.24- Microdureza Vickers das amostras AA2017 e AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5 processadas por FLP-L.

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi estudada a influência da adição de pó micrométrico do inoculante Al-5,0Nb-0,5B na liga AA2017 produzida pela Fusão em Leito de pó a Laser. Como, até o momento, a literatura não reporta a produção da AA2017, a janela de processamento foi determinada, visando demonstrar que a liga AA2017 apresentava alta susceptibilidade às trincas intergranulares. Isso justificou o emprego do inoculante Al-5,0Nb-0,5 para alterar a frente de solidificação de colunar para equiaxial, e, por consequência, minimizar, ou até mesmo, suprimir o aparecimento das trincas. Dessa forma, o pó da liga AA2017 foi atomizado e misturado com duas distintas adições (1 e 2% Al-5,0Nb-05 %peso), sendo posteriormente processados por FLP-L e as amostras obtidas caracterizadas por diversas técnicas. Partindo das evidências obtidas na janela de processamento da AA2017, as amostras da liga AA2017 modificada com Al-5,0Nb-0,5B foram produzidas e os resultados obtidos permitem concluir de forma geral que a mistura AA2017+2%Al-5,0Nb-0,5B foi uma rota efetiva para obter amostras produzidas com grãos equiaxiais e, conseqüentemente, reduzir a fração das trincas.

As conclusões específicas deste trabalho são:

- A curva de distribuição granulométrica do pó misturado (AA2017+ Al-5,0Nb-0,5B) possui um perfil bastante semelhante com o pó da liga AA 2017 sem inoculante. Além disso, o pó da AA2017 se demonstrou mais esférico e com menos partículas aglomeradas do que o pó misturado, o que, por sua vez, afetou diretamente o comportamento da fluidez durante a produção das peças por FLP-L.
- O pó misturado apresentou maior EE e EFB do que o pó AA2017, demonstrando ser mais coeso em condições dinâmicas, tal como na etapa de enchimento e de espalhamento para formar um leito de pó. No entanto, a mistura do pó foi mais sensível ao fluxo de nitrogênio devido a uma curva de distribuição mais estreita.

- Em relação a condição de compressão, o pó misturado apresentou uma queda de pressão significativamente alta, indicando sua capacidade de reter o ar nas camadas de pó. Dessa forma, quanto mais difícil for a passagem do ar, maior a probabilidade desse pó não apresentar um fluxo livre, o que pode resultar em má uniformidade do leito de pó. Além disso, também apresentou maior grau de compressibilidade, o que indica sua alta coesão; portanto, uma tensão adicional seria necessária para superar a adesão entre as partículas. Por outro lado, o pó da AA2017 apresentou claramente um menor grau de atrito e coesão entre as partículas durante a condição de cisalhamento, evidenciando a sua facilidade de escoamento em comparação com o pó misturado. Em suma, as caracterizações físicas dos pós, juntamente com os resultados obtidos através dos testes reológicos sistemáticos, ajudaram a avaliar o comportamento de fluxo de pós durante a FLP-L.
- Considerando os testes iniciais que visavam determinar a janela de processamento da liga AA2017, não se observou em nenhuma combinação testada neste trabalho o total desaparecimento de trincas de solidificação e, em potências inferiores e igual 200W, as amostras também apresentaram poros irregulares. A microestrutura da liga AA2017 apresentou uma morfologia de solidificação celular/columnar formada do crescimento epitaxial.
- A mistura do pó com 1% Al-5,0Nb-0,5 + AA2017 não se mostrou eficiente na redução da fração e no comprimento das trincas. Todavia, a mistura 2% Al-5,0Nb-0,5B+ AA2017 processada com a combinação de 300W de potência do laser e 600mm/s de velocidade de varredura, apresentou a menor fração de trincas (2% com comprimento médio de 17 μ m) e a microestrutura era composta de grãos de alumínio equiaxiais, porém com a presença de poros arredondados decorrente da alta densidade de energia volumétrica.
- Os resultados de EBSD apresentam que a amostra AA2017+2%Al-5,0NB-B possui grãos equiaxiais mais refinados e com menor grau de desorientação nos contornos em comparação a liga AA 2017 sem

inoculante. No entanto, ambas as amostras apresentaram textura do tipo fibra com fraca orientação no plano {100} e com baixas intensidades de 2,6 e 2,1 vezes ao aleatório. Os resultados indicaram que as condições de processamento associadas a adição do inoculante contribuíram para a textura fraca.

- Os ensaios mecânicos de compressão mostraram que a tensão de escoamento e o limite de resistência a compressão foram 171 e 427 MPa e 215 e 602 MPa para AA2017 e AA2017+2% Al-5,0Nb-0,5B, respectivamente, evidenciando o ganho da resistência, após a adição do inoculante. Adicionalmente, o endurecimento promovido pelo tratamento térmico não promoveu a redução da ductilidade, fenômeno esse comumente observado nas peças processadas convencionalmente. O ensaio de microdureza revelou um ganho de 10% após a adição do inoculante.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

O presente trabalho deixa como sugestões para trabalhos futuros:

- Estudo sobre o acréscimo do inoculante na liga AA2017 processada por FLP-L, visando obter a eliminação total de trincas e também compreender a formação dos grãos equiaxiais por MET.
- Estudo com relação à formação de fases e microestrutura do efeito da combinação da solubilização e do envelhecimento das amostras AA2017 produzidas por FLP-L com e sem inoculante;
- Avaliar o comportamento da textura cristalográfica das amostras AA2017 com distintas adições de inoculante associada as diferentes estratégias de varredura.
- Avaliação do comportamento de corrosão da liga AA 2017 com inoculante processada por FLP-L, visando identificar o papel dos grãos equiaxiais e das partículas nucleantes.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] TAN, Q. et al. Inoculation treatment of an additively manufactured 2024 aluminium alloy with titanium nanoparticles. **Acta Materialia**, 196, June, 1–16, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2020.06.026>>.
- [2] DEBROY, T. et al. Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties. **Progress in Materials Science**, 92, 112–224, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.001>>.
- [3] XI, L. et al. Grain refinement in laser manufactured Al-based composites with TiB₂ ceramic. **Journal of Materials Research and Technology**, 9, 3, 2611–2622, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.04.059>>.
- [4] WANG, Z. et al. Complete columnar-to-equiaxed transition and significant grain refinement in an aluminium alloy by adding Nb particles through laser powder bed fusion. **Additive Manufacturing**, 102615, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2022.102615>>.
- [5] LI, G. et al. Exploiting the rapid solidification potential of Laser Powder Bed Fusion in high strength and crack-free Al-Cu-Mg-Mn-Zr alloys. **Additive Manufacturing**, 47, 102–210, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2021.102210>>.
- [6] LI, G. et al. Investigation of Solidification and Precipitation Behavior of Si-Modified 7075 Aluminum Alloy Fabricated by Laser-Based Powder Bed Fusion. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, 52, 1, 194–210, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-020-06073-9>>.
- [7] AGARWAL, G. et al. Evaluation of solidification cracking susceptibility during laser welding in advanced high strength automotive steels. **Materials and Design**, 183, 108104, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108104>>.
- [8] AGARWAL, G. et al. Study of Solidification Cracking in a Transformation-Induced Plasticity-Aided Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, 49, 4, 1015–1020, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-018-4505-7>>.
- [9] SPIERINGS, A.B. et al. Microstructure and mechanical properties of as-processed scandium-modified aluminium using selective laser melting. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, 65, 1, 213–216, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cirp.2016.04.057>>.
- [10] ZHOU, L. et al. Microstructure and tensile property of a novel AlZnMgScZr alloy additively manufactured by gas atomization and laser powder bed fusion. **Scripta Materialia**, 158, 24–28, 2019. Disponível em:

- <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.08.025>>.
- [11] MONTERO SISTIAGA, M.L. et al. Changing the alloy composition of Al7075 for better processability by selective laser melting. **Journal of Materials Processing Technology**, 238, 437–445, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.08.003>>.
- [12] MARTIN, J.H. et al. 3D printing of high-strength aluminium alloys. **Nature**, 549, 7672, 365–369, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nature23894>>.
- [13] LI, X.P. et al. Selective laser melting of nano-TiB₂decorated AlSi10Mg alloy with high fracture strength and ductility. **Acta Materialia**, 129, 183–193, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.02.062>>.
- [14] WANG, P. et al. A heat treatable TiB₂/Al-3.5Cu-1.5Mg-1Si composite fabricated by selective laser melting: Microstructure, heat treatment and mechanical properties. **Composites Part B: Engineering**, 147, 162–168, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.04.026>>.
- [15] TAN, Q. et al. Demonstrating the roles of solute and nucleant in grain refinement of additively manufactured aluminium alloys. **Additive Manufacturing**, 49, November 2021, 102516, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2021.102516>>.
- [16] MONDAL, B.; MUKHERJEE, T.; DEBROY, T. Crack free metal printing using physics informed machine learning. **Acta Materialia**, 226, March 2022, 117612, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117612>>.
- [17] PLOTKOWSKI, A. et al. Microstructure and properties of a high temperature Al–Ce–Mn alloy produced by additive manufacturing. **Acta Materialia**, 196, 595–608, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2020.07.014>>.
- [18] GALERA-RUEDA, C. et al. Icosahedral quasicrystal-enhanced nucleation in Al alloys fabricated by selective laser melting. **Additive Manufacturing**, 44, February, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2021.102053>>.
- [19] MARTIN, J.H. et al. Grain refinement mechanisms in additively manufactured nano-functionalized aluminum. **Acta Materialia**, 200, 1022–1037, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2020.09.043>>.
- [20] JOHNSON, C. **GRAIN REFINEMENT IN LASER POWDER BED FUSION OF IN-SITU METAL MATRIX COMPOSITE 6061 ALUMINUM ALLOYS**. . Colorado School of Mines, 2021.
- [21] ELAMBASSERIL, J. et al. Effect of process parameters and grain

- refinement on hot tearing susceptibility of high strength aluminum alloy 2139 in laser powder bed fusion. **Progress in Additive Manufacturing**, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s40964-021-00259-2>>.
- [22] KURZ, W.F.D.. **Fundamentals of Solidification**. 3 edição^a ed. Lausanne: Trans Tech Publication, 1989.
- [23] EASTERLING, D.A.P. and K.E. **Phase Transformation in metals and alloys**. segunda ed^a ed. Champman & Hall, 1992.
- [24] EASTON, M.; STJOHN, D. Grain refinement of aluminum alloys: Part II. Confirmation of, and a mechanism for, the solute paradigm. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, 30, 6, 1625–1633, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-999-0099-4>>.
- [25] EASTON, M.; STJOHN, D. Grain refinement of aluminum alloys: Part I. The nucleant and solute paradigms - a review of the literature. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, 30, 6, 1613–1623, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-999-0098-5>>.
- [26] MOHANTY, P.S.; GRUZLESKI, J.E. Mechanism of grain refinement in aluminium. **Acta Metallurgica Et Materialia**, 43, 5, 2001–2012, 1995. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)00405-7](http://dx.doi.org/10.1016/0956-7151(94)00405-7)>.
- [27] BOLZONI, L.; NOWAK, M.; HARI BABU, N. Grain refinement of Al-Si alloys by Nb-B inoculation. Part II: Application to commercial alloys. **Materials and Design**, 66, PA, 376–383, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2014.08.067>>.
- [28] NOWAK, M. **Development of Niobium Boron Grain Refiner for Aluminium-Silicon Alloys**. . Tese de Doutorado - Universidade de Brunel, Londres, 2011. Disponível em: <<http://bura.brunel.ac.uk/handle/2438/8321>>.
- [29] BOLZONI, L.; HARI BABU, N. On the grain refining efficacy of Ti-free hypoeutectic AlSi via AlTiB, AlB and AlNbB chemical inoculation. **Journal of Alloys and Compounds**, 817, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152807>>.
- [30] WANG, P. **Al-3.5Cu-1.5Mg-1Si alloy and related materials produced by selective laser melting**. . Tese de Doutorado - Universidade Técnica de Dresden, Dresden, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/latj.201290018>>.
- [31] YAP, C.Y. et al. Review of selective laser melting: Materials and applications. **Applied Physics Reviews**, 2, 4, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.4935926>>.
- [32] SONG, B. et al. Microstructure and tensile properties of iron parts

- fabricated by selective laser melting. **Optics and Laser Technology**, 56, 451–460, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.optlastec.2013.09.017>>.
- [33] KEMPEN, K. **Expanding the materials palette for Selective Laser Melting of metals**. . Tese de Doutorado - Universidade Católica de Lovaina, Lovaina, 2015.
- [34] ELSEN, M. Van. **Complexity of Selective Laser Melting: a new optimisation approach**. . Tese de Doutorado - Universidade Católica de Lovaina, Lovaina, 2007. Disponível em: <<https://lirias.kuleuven.be/handle/1979/497>>.
- [35] ALI, H.; GHADBEIGI, H.; MUMTAZ, K. Effect of scanning strategies on residual stress and mechanical properties of Selective Laser Melted Ti6Al4V. **Materials Science and Engineering A**, 712, November 2017, 175–187, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2017.11.103>>.
- [36] COLLINS, P.C. et al. Microstructural Control of Additively Manufactured Metallic Materials. **Annual Review of Materials Research**, 46, 1, 63–91, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1146/annurev-matsci-070115-031816>>.
- [37] ABOULKHAIR, N, MASKERY, I, ASHCROFT I, TUCK, C, EVERITT, N. The role of powder properties on the processability of Aluminium alloys in selective laser melting. In: LASERS IN MANUFACTURING CONFERENCE 2015. Munique- Alemanha: 2015. p. 1–12.
- [38] GUZMÁN, J. et al. Comparing Spherical and Irregularly Shaped Powders in Laser Powder Bed Fusion of Nb47Ti Alloy. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 30, 9, 6557–6567, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11665-021-05916-9>>.
- [39] DIETRICH, S. et al. A New Approach for a Flexible Powder Production for Additive Manufacturing. **Procedia Manufacturing**, 6, 88–95, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.promfg.2016.11.012>>.
- [40] FERRARINI, C.F. et al. Microstructural characterization of rapidly solidified Al-6.5%Si-4%Cu alloy powders produced by gas atomization. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, 24–25, 519–522, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/JMNM.24-25.519>>.
- [41] BOETTINGER, W.J.; BENDERSKY, L.; EARLY, J.G. ANALYSIS OF THE MICROSTRUCTURE OF RAPIDLY SOLIDIFIED Al-8 Wt Pct Fe POWDER. **Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science**, 17, 5, 781–790, 1986. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02643853>>.

- [42] ZHENG, B. et al. Gas atomization of amorphous aluminum powder: Part II. experimental investigation. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, 40, 6, 995–1004, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11663-009-9277-4>>.
- [43] CORDOVA, L. et al. Measuring the spreadability of pre-treated and moisturized powders for laser powder bed fusion. **Additive Manufacturing**, 32, December 2019, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2020.101082>>.
- [44] BAITIMEROV, R. et al. Influence of powder characteristics on processability of AlSi12 alloy fabricated by selective laser melting. **Materials**, 11, 5, 1–14, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ma11050742>>.
- [45] ASTM. Standard Guide for Characterizing Properties of Metal Powders Used for Additive Manufacturing Processes. **F3049 - 14**, 1–3, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1520/F3049-14>>.
- [46] SHAH, U. V. et al. Influence of particle properties on powder bulk behaviour and processability. **International Journal of Pharmaceutics**, 518, 1–2, 138–154, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpharm.2016.12.045>>.
- [47] KRUTH, J.-P. et al. Additive Manufacturing of Metals via Selective Laser Melting Process Aspects and Material Developments. In: SRIVATSAN, TS SUDARSHAN, T. (Org.). **Additive Manufacturing of Metals via Selective Laser Melting Process Aspects and Material Developments**. CRC PRESS-TAYLOR & FRANCIS GROUP, 2016. p. 69–99.
- [48] SINDO KOU. **Welding Metallurgy**. Madison Estados Unidos: Wiley Interscience, 2003. v. second edi. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7878\(62\)80017-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7878(62)80017-0)>.
- [49] ZHANG, D. et al. Grain Refinement of Alloys in Fusion-Based Additive Manufacturing Processes. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, 51, 9, 4341–4359, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-020-05880-4>>.
- [50] HUNT, J.D. Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic. **Materials Science and Engineering**, 65, 1, 75–83, 1984. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0025-5416\(84\)90201-5](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5416(84)90201-5)>.
- [51] DANTZIG, J.R.M. **Solidification**. 2ª ediçãoª ed. 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1201/9781439808030>>.
- [52] PAULY, S. et al. Experimental determination of cooling rates in selectively laser-melted eutectic Al-33Cu. **Additive Manufacturing**, 22, 753–757, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2018.05.034>>.
- [53] DAVIES, G.J.; GARLAND, J.G. Solidification structures and properties of

- fusion welds. **International Metallurgical Reviews**, 20, 1, 83–108, 1975. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1179/imttr.1975.20.1.83>>.
- [54] LEE, Y. et al. Effect of fluid convection on dendrite arm spacing in laser deposition. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, 45, 4, 1520–1529, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11663-014-0054-7>>.
- [55] LI, X.P. et al. A selective laser melting and solution heat treatment refined Al-12Si alloy with a controllable ultrafine eutectic microstructure and 25% tensile ductility. **Acta Materialia**, 95, 74–82, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.05.017>>.
- [56] MILLS, K.C. et al. Marangoni effects in welding. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, 356, 1739, 911–925, 1998. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1098/rsta.1998.0196>>.
- [57] DOVGYI, B. **Assessing the printability of alloys in fusion-based additive manufacturing: towards criteria for alloy selection**. . royal School Mines, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-824426-5.00019-2>>.
- [58] RAPPAZ, M. et al. How does coalescence of dendrite arms or grains influence hot tearing? **Solidification of Aluminum Alloys**, 1, 179–190, 2004.
- [59] KOTADIA, H.R. et al. A review of Laser Powder Bed Fusion Additive Manufacturing of aluminium alloys: Microstructure and properties. **Additive Manufacturing**, 46, June, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2021.102155>>.
- [60] WEINGARTEN, C. et al. Formation and reduction of hydrogen porosity during selective laser melting of AlSi10Mg. **Journal of Materials Processing Technology**, 221, 112–120, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2015.02.013>>.
- [61] ABOULKHAIR, N.T. et al. 3D printing of Aluminium alloys: Additive Manufacturing of Aluminium alloys using selective laser melting. **Progress in Materials Science**, 106, May, 100578, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100578>>.
- [62] SIGWORTH, G.K, T.A.K. **Casting**. 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-47035-7_10>.
- [63] SERANTONI, C.R. **NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DO EUTÉTICO AUSTENITA / VC EM LIGAS DO SISTEMA Fe-V-C**. . Tese de Doutorado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- [64] FLEMINGS, M.C. **Solidification processing**. **Metallurgical Transactions**. 1974.

- [65] MURTY, B.S.; KORI, S.A.; CHAKRABORTY, M. Grain refinement of aluminium and its alloys by heterogeneous nucleation and alloying. **International Materials Reviews**, 47, 1, 3–29, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1179/095066001225001049>>.
- [66] TURNBULL, D.; VONNEGUT, B. Nucleation Catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry**, 44, 6, 1292–1298, 1952. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ie50510a031>>.
- [67] ZHANG, M.X. et al. Crystallographic study of grain refinement in aluminum alloys using the edge-to-edge matching model. **Acta Materialia**, 53, 5, 1427–1438, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2004.11.037>>.
- [68] STJOHN, D.H. et al. The Interdependence Theory: The relationship between grain formation and nucleant selection. **Acta Materialia**, 59, 12, 4907–4921, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2011.04.035>>.
- [69] BERMINGHAM, M. et al. Revealing the Mechanisms of Grain Nucleation and Formation During Additive Manufacturing. **Jom**, 72, 3, 1065–1073, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11837-020-04019-5>>.
- [70] EASTON, M.; STJOHN, D. Grain refinement of aluminum alloys: Part I. The nucleant and solute paradigms - a review of the literature. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, 30, 6, 1613–1623, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-999-0098-5>>.
- [71] NOWAK, M. et al. Development of Al–Nb–B master alloys using Nb and KBF₄ Powders. **Materials & Design**, 75, 40–46, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.03.010>>.
- [72] BOLZONI, L.; NOWAK, M.; HARI BABU, N. Grain refining potency of Nb–B inoculation on Al–12Si–0.6Fe–0.5Mn alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, 623, 79–82, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.069>>.
- [73] DE ALBUQUERQUE SOUSA, S.M. et al. NbB refining capability: Effects of slow and rapid solidification on dendritic spacings and grain sizes of a 6201 alloy. **Materials Letters**, 315, December 2021, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131960>>.
- [74] DE ALBUQUERQUE SOUSA, S.M.; DE GOUVEIA, G.L.; SPINELLI, J.E. Evaluating grain size, dendritic scale, and tensile properties of a NbB-inoculated 6201 alloy using solidification rate. **Materials Science and Engineering A**, 835, October 2021, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2022.142680>>.

- [75] PRASAD, A. et al. Towards understanding grain nucleation under Additive Manufacturing solidification conditions. **Acta Materialia**, 195, 392–403, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2020.05.012>>.
- [76] MAIR, P. et al. Unique microstructure evolution of a novel Ti-modified Al-Cu alloy processed using laser powder bed fusion. **Materials Today Communications**, 31, January, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103353>>.
- [77] ZHANG, J. et al. A review of selective laser melting of aluminum alloys: Processing, microstructure, property and developing trends. **Journal of Materials Science and Technology**, 35, 2, 270–284, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.004>>.
- [78] TAN, Q. et al. A novel method to 3D-print fine-grained AlSi10Mg alloy with isotropic properties via inoculation with LaB₆ nanoparticles. **Additive Manufacturing**, 32, December 2019, 101034, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2019.101034>>.
- [79] THAPLIYAL, S. et al. Design of heterogeneous structured Al alloys with wide processing window for laser-powder bed fusion additive manufacturing. **Additive Manufacturing**, 42, 1–24, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2021.102002>>.
- [80] DEL GUERCIO, G. et al. Cracking behaviour of high-strength AA2024 aluminium alloy produced by Laser Powder Bed Fusion. **Additive Manufacturing**, 54, December 2021, 102776, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2022.102776>>.
- [81] GALY, C. et al. Main defects observed in aluminum alloy parts produced by SLM: From causes to consequences. **Additive Manufacturing**, 22, February, 165–175, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2018.05.005>>.
- [82] NIE, X. et al. Effect of Zr content on formability, microstructure and mechanical properties of selective laser melted Zr modified Al-4.24Cu-1.97Mg-0.56Mn alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 764, 977–986, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.032>>.
- [83] XIAO, F. Journal of Alloys and Compounds: Preface. **Journal of Alloys and Compounds**, 404–406, SPEC. ISS., 1, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.05.002>>.
- [84] PATEL, MITESH N.EASTON, M.. Understanding the refinement of grains in laser surface remelted Al-Cu alloys. **Scripta Materialia**, 178, 447–451, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.12.020>>.
- [85] ASM INTERNATIONAL. **Properties and Selection Nonferrous Alloy and Special Purpose Materials**. 2015. Disponível em:

- <<http://dx.doi.org/10.31399/asm.hb.v02.a0001057>>.
- [86] GRAŻYNA, M.N. et al. Microstructure and properties of as-cast and heat-treated 2017a aluminium alloy obtained from scrap recycling. **Materials**, 14, 1, 1–25, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ma14010089>>.
- [87] KWOLEK, P.; MRÓWKA-NOWOTNIK, G.; WYTRWAL-SARNA, M. Corrosion of structural constituents of 2017 aluminium alloy in acidic solutions containing inhibitors. **Materials and Corrosion**, 72, 5, 888–903, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/maco.202012046>>.
- [88] SZKLARZ, Z.; KRAWIEC, H.; ROGAL, Ł. The effect of vacuum suction casting on the microstructure and corrosion behavior of aluminium alloy 2017. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, 240, December 2018, 23–32, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2019.01.006>>.
- [89] ESKIN, D.G. Decomposition of supersaturated solid solutions in Al-Cu-Mg-Si alloys. **Journal of Materials Science**, 38, 2, 279–290, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1023/A:1021109514892>>.
- [90] MICROMETRICS INSTRUMENT CORPORATION. **Particle Shape Analyser**. Disponível em: <<https://www.micromeritics.com/resources/user-manuals/>>.
- [91] ASTM B923 – 10. Standard Test Method for Metal Powder Skeletal Density by Helium or Nitrogen. **ASTM International**, 02, Reapproved 2008, 10–13, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1520/B0923-10.2>>.
- [92] FREEMAN TECHNOLOGY. **Conditioning Process Method**. Disponível em: <<https://www.freemantech.co.uk/powder-testing/ft4-powder-rheometer-powder-flow-tester/conditioning>>.
- [93] FREEMAN TECHNOLOGY. **Specific Energy Method**. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-8155-2018-4.50022-7>>.
- [94] FREEMAN TECHNOLOGY. **Aeration Method**. Disponível em: <<https://www.freemantech.co.uk/powder-testing/ft4-powder-rheometer-powder-flow-tester/external-variables>>.
- [95] FREEMAN, R. Measuring the flow properties of consolidated, conditioned and aerated powders - A comparative study using a powder rheometer and a rotational shear cell. **Powder Technology**, 174, 1–2, 25–33, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2006.10.016>>.
- [96] FREEMAN TECHNOLOGY. **Compressibility Method**. Disponível em: <<https://www.freemantech.co.uk/powder-testing/ft4-powder-rheometer-powder-flow-tester/bulk-properties#:~:text=Compressibility,function of the applied load.>>.
- [97] ASTM. Standard Test Method for Shear Testing of Powders Using the

- Freeman Technology. **D7891-15**, 1–11, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1520/D7891-15.1.5>>.
- [98] ASTM. Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature. E9-9, 1–9, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1520/E0009-19.2>>.
- [99] CORDOVA, L.; CAMPOS, M.; TINGA, T. Revealing the Effects of Powder Reuse for Selective Laser Melting by Powder Characterization. **Jom**, 71, 3, 1062–1072, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11837-018-3305-2>>.
- [100] ÖZBILEN, S. Satellite formation mechanism in gas atomized powders. **Powder Metallurgy**, 42, 1, 70–78, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1179/pom.1999.42.1.70>>.
- [101] NGUYEN, Q.B. et al. Characteristics of Inconel Powders for Powder-Bed Additive Manufacturing. **Engineering**, 3, 5, 695–700, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/J.ENG.2017.05.012>>.
- [102] ARAÚJO, A.P.M. de et al. Morphological and microstructural characterization of Al95Fe2 Cr2 Ti1 powders produced by two different gas atomizers. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, 18, e2316, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.20212316>>.
- [103] JORDAN S. WEAVER^{1,*}, JUSTIN WHITING^{1,2,*}, VIPIN TONDARE^{1,3}, CARLOS BEAUCHAMP⁴, MAX PELTZ¹, JARED TARR¹, THIEN Q. PHAN¹, M.A.D. The effects of particle size distribution on the rheological properties of the powder and the mechanical properties of additively manufactured 17-4 PH stainless steel. **Additive Manufacturing**, 1–46, 2021.
- [104] LI, Y. et al. Understanding grain refining and anti Si-poisoning effect in Al-10Si/Al-5Nb-B system. **Journal of Materials Science and Technology**, 65, 190–201, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2020.04.075>>.
- [105] LANGLAIS, D.; DEMERS, V.; BRAILOVSKI, V. Rheology of dry powders and metal injection molding feedstocks formulated on their base. **Powder Technology**, 396, 13–26, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2021.10.039>>.
- [106] OLAKANMI, E.O.; COCHRANE, R.F.; DALGARNÓ, K.W. A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders. **Progress in Materials Science**, 74, 401–477, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.03.002>> T4 - Processing, microstructure, and properties M4 - Citavi>.
- [107] STRONDL, A. et al. Characterization and Control of Powder Properties for Additive Manufacturing. **Jom**, 67, 3, 549–554, 2015. Disponível em:

- <<http://dx.doi.org/10.1007/s11837-015-1304-0>>.
- [108] CLAYTON, J.; MILLINGTON-SMITH, D.; ARMSTRONG, B. The Application of Powder Rheology in Additive Manufacturing. **Jom**, 67, 3, 544–548, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11837-015-1293-z>>.
- [109] GAO, M.Z.; LUDWIG, B.; PALMER, T.A. Impact of atomization gas on characteristics of austenitic stainless steel powder feedstocks for additive manufacturing. **Powder Technology**, 383, 30–42, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2020.12.005>>.
- [110] FREEMAN TECHNOLOGY. **Basic Flowability Energy Method**. Disponível em: <<https://www.freemantech.co.uk/powder-testing/ft4-powder-rheometer-powder-flow-tester/dynamic-methodology>>.
- [111] MARCHETTI, L.; HULME-SMITH, C. Flowability of steel and tool steel powders: A comparison between testing methods. **Powder Technology**, 384, 402–413, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2021.01.074>>.
- [112] FREEMAN TECHNOLOGY. **Permeability Method**. Disponível em: <<https://www.freemantech.co.uk/powder-testing/ft4-powder-rheometer-powder-flow-tester/bulk-properties>>.
- [113] BRIKA, S.E. et al. Influence of particle morphology and size distribution on the powder flowability and laser powder bed fusion manufacturability of Ti-6Al-4V alloy. **Additive Manufacturing**, 31, August 2019, 100929, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2019.100929>>.
- [114] WANG, P. et al. Microstructure and mechanical properties of a heat-treatable Al-3.5Cu-1.5Mg-1Si alloy produced by selective laser melting. **Materials Science and Engineering A**, 711, Outubro 2017, 562–570, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2017.11.063>>.
- [115] WANG, Y. et al. Cracking mechanism and its susceptibility to scanning speed during laser power bed fusion processed high-strength 2024Al alloy. **Materials Characterization**, 194, June, 112344, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2022.112344>>.
- [116] HU, Z. et al. Cracking criterion for high strength Al–Cu alloys fabricated by selective laser melting. **Additive Manufacturing**, 37, July 2020, 101709, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2020.101709>>.
- [117] ABOULKHAIR, N.T. et al. 3D printing of Aluminium alloys: Additive Manufacturing of Aluminium alloys using selective laser melting. **Progress in Materials Science**, 106, August 2018, 100578, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100578>>.
- [118] GHARBI, O. et al. On the corrosion of additively manufactured aluminium alloy AA2024 prepared by selective laser melting. **Corrosion Science**, 143,

- July, 93–106, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.019>>.
- [119] BISWAS, A.; SIEGEL, D.J.; SEIDMAN, D.N. Compositional evolution of Q-phase precipitates in an aluminum alloy. **Acta Materialia**, 75, 322–336, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.05.001>>.
- [120] CHAKRABARTI, D.J.; LAUGHLIN, D.E. Phase relations and precipitation in Al-Mg-Si alloys with Cu additions. **Progress in Materials Science**, 49, 3–4, 389–410, 2004. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6425\(03\)00031-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00031-8)>.
- [121] SHANMUGASUNDARAM, T. et al. On the Hall-Petch relationship in a nanostructured Al-Cu alloy. **Materials Science and Engineering A**, 527, 29–30, 7821–7825, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2010.08.070>>.
- [122] CHEN, F. et al. TiB₂ reinforced aluminum based in situ composites fabricated by stir casting. **Materials Science and Engineering A**, 625, 357–368, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2014.12.033>>.
- [123] BOLZONI, L.; HARI BABU, N. Engineering the heterogeneous nuclei in Al-Si alloys for solidification control. **Applied Materials Today**, 5, 255–259, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apmt.2016.11.001>>.
- [124] NOWAK, M.; BOLZONI, L.; HARI BABU, N. Grain refinement of Al-Si alloys by Nb-B inoculation. Part I: Concept development and effect on binary alloys. **Materials and Design**, 66, PA, 366–375, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2014.08.066>>.
- [125] BOLZONI, L.; HARI BABU, N. Considerations on the effect of solutal on the grain size of castings from superheated melts. **Materials Letters**, 201, April, 9–12, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2017.04.117>>.

APÊNDICE A

A.1 REVISÃO BIBLIOMÉTRICA

Em uma pesquisa bibliométrica realizada na base de dados *Web of Science* sobre a inoculação das ligas de alumínio - atualizada pela última vez no dia 18/12/22 - foi adotada a expressão “liga mãe *Al-Nb-B* produzida por *manufatura aditiva de alumínio*” como termo de busca, não revelando nenhum resultado, evidenciando que se trata de uma área de estudo muito incipiente com muitas lacunas a serem abordadas. Ao alterar as palavras-chaves para os termos “*ligas de alumínio e Al-Nb-B ou inoculação Al-Nb-B*, alguns artigos foram encontrados, compreendendo o período entre 2015 e 2022, como indicado na **Figura A.1.**

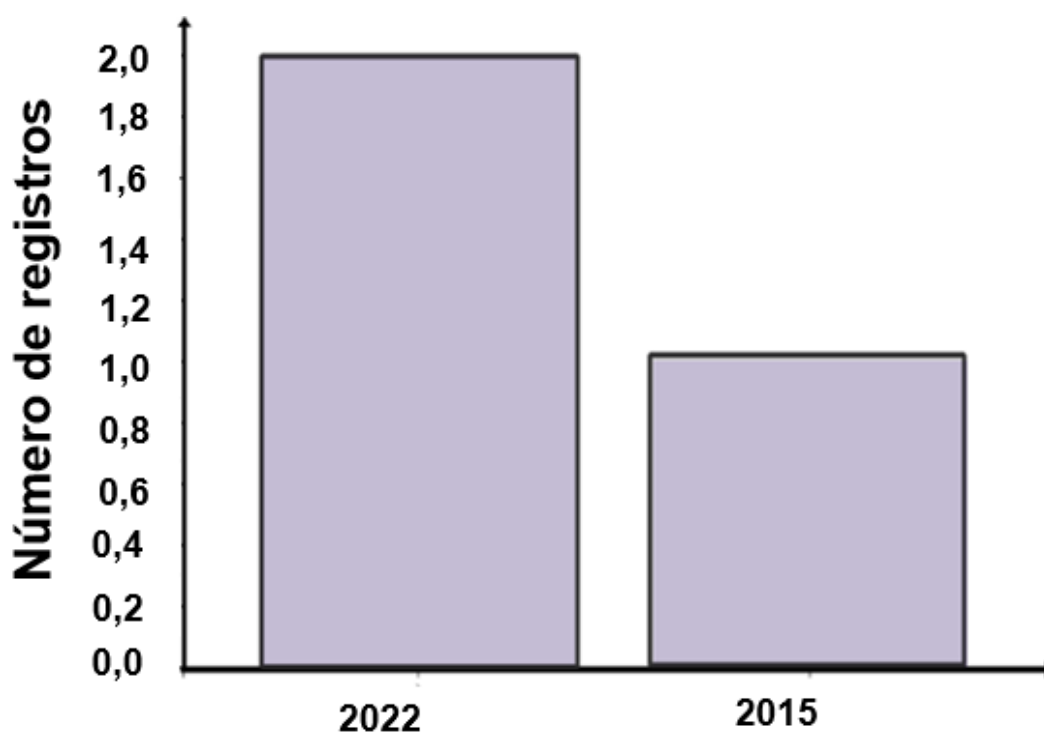


Figura A 1- Quantidade de artigos publicados relacionados à ligas de alumínio e inoculação Al-Nb-B em função do tempo.

No que diz respeito aos autores (**Figura A.2**) um dos estudos foi produzido em 2015 por pesquisadores do *Centro Tecnológico Avançado de Solidificação da Universidade de Brunel* (Bolzoni, L; Nowak, M e Babu, NH). Foram obtidos resultados promissores usando o Al-Nb-B em ligas de alumínio com alto teor de silício [27, 29, 72, 123–125]. Enquanto em 2022, pesquisadores do grupo de Solidificação Direcional do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de São Carlos estudaram a adição do Al-5,0Nb-B na liga 6061 usando o processo de fundição de solidificação direcional. Os trabalhos apontaram um bom desempenho refinador do inoculante para essa liga, no entanto não foram investigados nesses trabalhos os mecanismos de inoculação [73, 74].

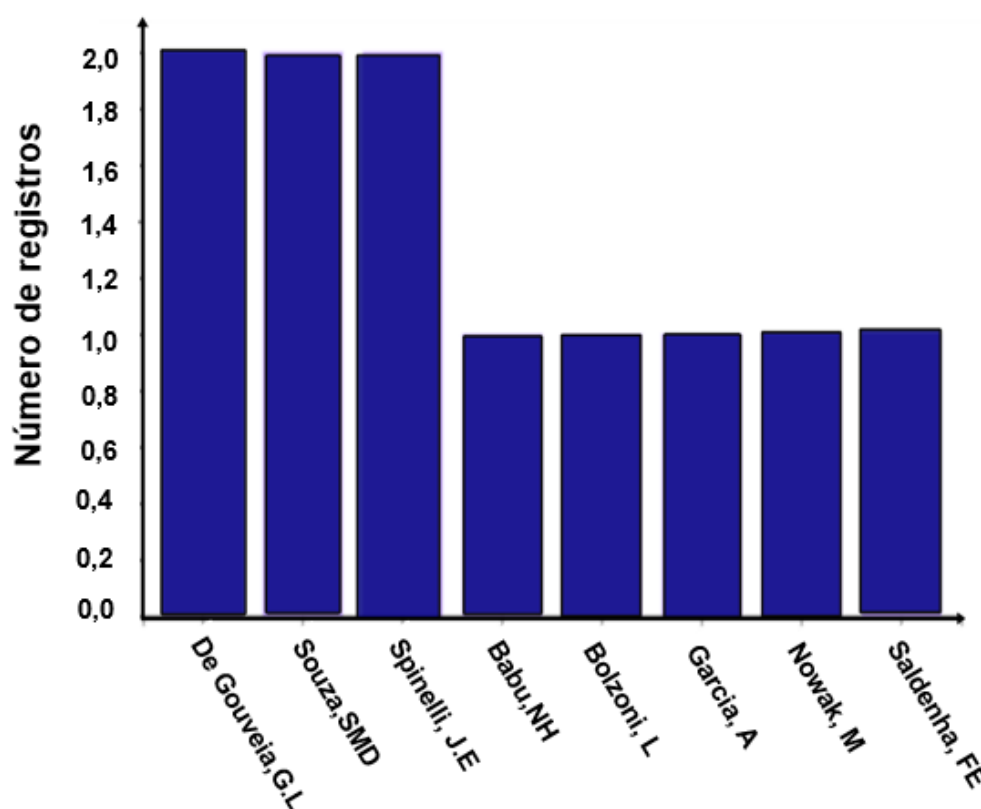


Figura A 2- Distribuição dos registros pelo autores mais produtivos em ligas de alumínio e inoculação Al-Nb-B.

A fim de investigar o emprego de liga-mãe como inoculante na fusão em leito do pó a laser, estendeu-se a pesquisa usando a intersecção dos termos *manufatura aditiva de alumínio e/ou Al-Ti-B inoculante*. Constatou-se que o primeiro estudo foi publicado em 2019, e além disso, o número de artigos dobrou entre 2020 e 2022 como apresentado na **Figura A3**. Já na **Figura A4** é possível observar os autores mais produtivos na área. Destacam-se os professores D. Stjonh e Mark Easton que propuseram os mecanismos e um modelo matemático que descreve o refinamento das ligas de alumínio com inoculante [24, 25, 68].

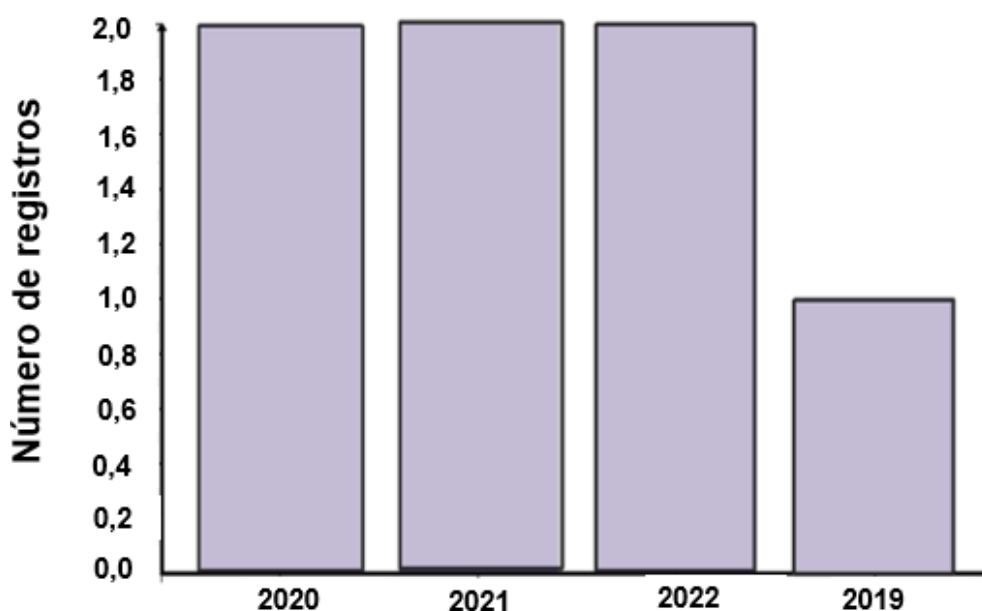


Figura A 3- Quantidade de artigos publicados relacionados a manufatura aditiva de alumínio e Al-Ti-B inoculante.

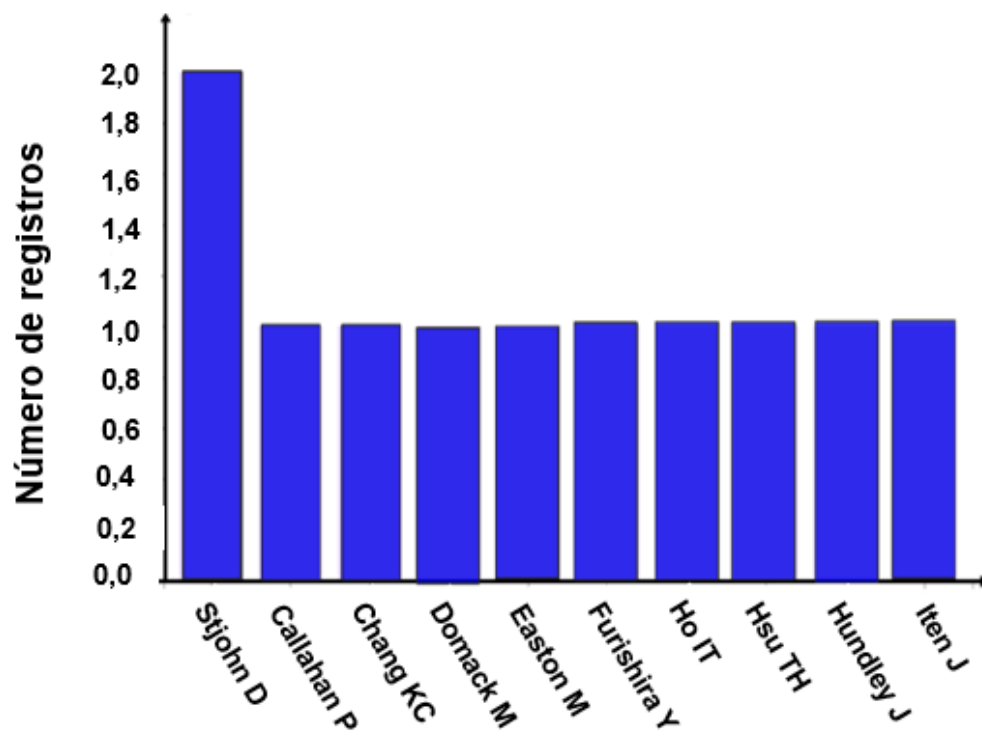


Figura A 4- Distribuição dos registros pelo autores mais produtivos manufatura aditiva de alumínio e Al-Ti-B inoculante.