



NOVA
NOVA SCHOOL OF
SCIENCE & TECHNOLOGY

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA
MECÂNICA E INDUSTRIAL

ANTÓNIO MIGUEL PERDIGÃO BARREIROS NEGRÃO MALFEITO
Licenciado em Ciências de Engenharia

INTRODUÇÃO DE INOCULANTES EM PEÇAS DE INCONEL 625
PRODUZIDAS POR FABRICO ADITIVO POR ARCO E FIO

MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA
Universidade NOVA de Lisboa
Novembro, 2021



INTRODUÇÃO DE INOCULANTES EM PEÇAS DE INCONEL 625 PRODUZIDAS POR FABRICO ADITIVO POR ARCO E FIO

ANTÓNIO MIGUEL PERDIGÃO BARREIROS NEGRÃO MALFEITO

Licenciado em Ciências de Engenharia

Orientador: Professor Doutor João Pedro de Sousa Oliveira,
Professor Auxiliar, Universidade NOVA de Lisboa

Coorientador: Professor Doutor Telmo Jorge Gomes dos Santos,
Professor Associado com Agregação, Universidade NOVA de Lisboa

Júri:

Presidente: Professora Doutora Carla Maria Moreira Machado

Arguentes: Professor Doutor Miguel Araújo Machado

Orientador: Professor Doutor João Pedro de Sousa Oliveira

Introdução de inoculantes em peças de Inconel 625 produzidas por fabrico aditivo por arco e fio

Copyright © António Miguel Perdigão Barreiros Negrão Malfeito, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Para a minha avó

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador, o Professor Doutor João Pedro de Sousa Oliveira e ao meu coorientador, o Professor Doutor Telmo Jorge Gomes dos Santos, pela sua disponibilidade e ajuda prestada, pelos conselhos e por todos os esforços realizados para que fosse possível efetuar as técnicas e ensaios necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

Um agradecimento especial ao Tiago Rodrigues pelo apoio dado ao longo de todo o trabalho, por me orientar no trabalho com a máquina de WAAM e no fabrico das amostras. Obrigado por todos os conselhos, ideias, pelo tempo dispensado e pela amizade criada.

Obrigado pelo apoio do Projeto Europeu Smart-WAAM – Microstructural Engineering and Integrated Non-Destructive Testing, financiado pelo European Institute of Innovation and Technology (EIT), por providenciar todas as condições para a realização deste trabalho.

Gostaria também de agradecer ao Valdemar Duarte, ao Pedro Fonseca, ao Pedro Ferreira, ao Francisco Ferreira, ao Igor Felice e ao João Lopes por todos os conselhos e amizade. Aos Senhores António Campos e Paulo Magalhães pela amizade, disponibilidade e por me ensinarem a trabalhar com as máquinas dos laboratórios, às Professoras Doutoradas Carla Machado e Rita Maurício pela disponibilidade e muito especialmente ao Francisco Farias, pelo seu empenho no apoio que me prestou na execução das simulações e por me ajudar a analisar a microestrutura.

Obrigado aos meus colegas de laboratório, especialmente, ao Duarte Marçalo, Francisco Ribeiro, Henrique Barros e Rita Gonçalves, bem como a todos os meus amigos por toda a sua ajuda e amizade durante o meu percurso académico. Aos colegas Jiajia Shen, João Lopes e Rui Gonçalves por terem realizado os ensaios de difração de raios-X na Alemanha.

Muito obrigado à minha namorada, Joana, por todo o apoio, ajuda e por me acompanhar ao longo da minha vida académica. Agradeço por me ajudares a manter sempre a cabeça para cima e encarar todos os problemas sem medo.

Por último, mas não menos importante, estou muito agradecido aos meus pais por toda a ajuda, por me darem todas as possibilidades para ter uma vida académica de sucesso, por acreditarem em mim, por quererem sempre o meu melhor e apoiarem-me ao longo de toda a vida.

Resumo

O fabrico aditivo por arco e fio (WAAM) é um processo que apresenta taxas de deposição elevadas, com maior liberdade nas dimensões das peças a fabricar e um considerável aproveitamento do material. Apresenta como principais desvantagens a criação de tensões residuais e anisotropia nas peças fabricadas.

Este trabalho teve como objetivo principal melhorar as propriedades mecânicas das superligas de níquel e reduzir a anisotropia. Para materializar o objetivo proposto desenvolveu-se um protótipo capaz de introduzir os inoculantes TiC, TiB₂ e SiC nas peças fabricadas por WAAM com base no GMAW, avaliando o seu desempenho em Inconel 625.

Este trabalho permitiu concluir que, face à amostra base, as amostras com inoculantes apresentaram mais fases Laves e δ , verificando-se um refinamento da microestrutura e um pequeno aumento da microdureza. Constatou-se ainda um aumento da σ_c na direção vertical nas amostras com TiC e com TiB₂, e um aumento na direção horizontal nas amostras com TiB₂ e com SiC. A amostra com partículas de TiB₂ revelou isotropia na σ_c . Verificou-se também uma diminuição significativa da $\sigma_{70\%e}$ na direção horizontal em todas as amostras com inoculantes e um aumento, embora reduzido, na direção vertical, nas amostras com partículas de TiC e de SiC.

Este trabalho permitiu corroborar que o protótipo pode ser utilizado na introdução de inoculantes no WAAM e que este processo pode ser utilizado para a produção de paredes de Inconel 625, contudo, importa aferir o tamanho dos grãos e as tensões de rotura e de fratura.

Palavras-Chave

Fabrico aditivo, WAAM, Inconel 625, inoculação, TiC, TiB₂, SiC, microestrutura, propriedades mecânicas

Abstract

WAAM is an additive manufacturing process that presents high deposition rates, with greater freedom in the dimensions of the parts to be manufactured and a better use of material. Its main disadvantages are the creation of residual stresses and anisotropy in the manufactured parts.

The main objective of this work was to improve the mechanical properties of nickel superalloys and reduce anisotropy. To fulfill the proposed objective, a prototype capable of introducing TiC, TiB₂ and SiC inoculants was developed and used to manufacture parts using GMAW based WAAM, evaluating their performance in Inconel 625.

With this work it was concluded that, comparing to the base sample, the samples with inoculants had more Laves and δ phases, a more refined microstructure and a small increase in microhardness. There was also an increase in σ_y in the vertical direction in samples with TiC and TiB₂, and an increase in the horizontal direction in samples with TiB₂ and with SiC. The sample with TiB₂ particles revealed isotropy in σ_y . There was also a significant decrease of $\sigma_{70\%E}$ in the horizontal direction in all samples with inoculants and a reduced increase in the vertical direction in samples with TiC and SiC particles.

This work confirms that the prototype can be used in the introduction of inoculants in walls produced by WAAM and that this process can be used for the production of Inconel 625 walls, however, it is important to measure the size of the grains and the ultimate and fracture stresses.

Keywords

Additive manufacturing, WAAM, Inconel 625, inoculation, TiC, TiB₂, SiC, microstructure, mechanical properties

Índice

1	Introdução	1
1.1	Motivação	1
1.2	Objetivos	2
1.3	Estrutura do trabalho	2
2	Revisão da literatura	3
2.1	Fabrico aditivo.....	3
2.2	<i>Wire and Arc Additive Manufacturing (WAAM)</i>	4
2.2.1	Contextualização histórica	4
2.2.2	Necessidade.....	5
2.2.3	Processo	6
2.2.4	Vantagens.....	8
2.2.5	Desvantagens	9
2.3	Superligas de níquel	10
2.4	Inoculantes	11
2.5	Conclusões	15
3	Desenvolvimento do protótipo	17
3.1	Requisitos funcionais	17
3.2	Parâmetros de projeto.....	18
4	Procedimento experimental e técnicas de caracterização.....	21
4.1	Procedimento experimental.....	21
4.1.1	Materiais	21
4.1.2	Equipamento	22
4.1.3	Parâmetros de soldadura	23
4.1.4	Estratégia de deposição.....	24
4.1.5	Estratégia de inoculação	24
4.2	Técnicas de caracterização	25
4.2.1	Inspeção visual.....	25
4.2.2	Análise da morfologia das amostras	25
4.2.3	Preparação das amostras	25
4.2.4	Análise da microestrutura	26
4.2.5	Difração por raios-X	26
4.2.6	Medições de microdureza de Vickers	27
4.2.7	Provetes de compressão	27

5	Verificação do processo.....	29
5.1	Quantidade de inoculantes introduzida	29
5.2	Veículo de introdução de inoculantes	30
5.2.1	Análise da microestrutura e inspeção visual	31
5.2.2	Ensaios de microdurezas	32
5.3	Inoculação no material	32
5.4	Simulação da temperatura no banho de fusão	34
5.5	Conclusões	36
6	Resultados e discussão.....	37
6.1	Caracterização macroscópica	37
6.2	Caracterização microscópica.....	38
6.3	Difração de raios-X.....	47
6.4	Microdureza	49
6.5	Ensaios de compressão.....	53
7	Conclusões e sugestões para trabalho futuro	57
7.1	Conclusões	57
7.2	Sugestões para trabalho futuro	58
	Referências bibliográficas.....	59
	Anexo A – Efeitos dos inoculantes.....	65
	Anexo B – Representação do mecanismo de refinamento das dendrites.....	67

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Técnicas de fabrico aditivo para metais e polímeros.	3
Figura 2.2 - Desenvolvimentos realizados no processo WAAM ao longo dos anos (Adaptado de [2]).	5
Figura 2.3 - Processo WAAM utilizando um sistema de GMAW para a criação de uma parede (Adaptado de [7]).	7
Figura 2.4 - Processo de GTAW (Adaptado de [6]).	7
Figura 2.5 - Modos de orientação do fio de alimentação (Adaptado de [3]).	8
Figura 2.6 - Processo de PAW (Adaptado de [10]).	8
Figura 3.1 - Requisitos funcionais.	18
Figura 3.2 - Parâmetros de projeto.	19
Figura 4.1 - Máquina de WAAM com equipamento de inoculação.	23
Figura 4.2 - Estratégia de deposição.	24
Figura 4.3 - Representação dos cortes efetuados na parede.	26
Figura 5.1 - Microestrutura das amostras a) sem adição de pasta b) com adição da pasta modificada e c) com adição da pasta comercializada.	31
Figura 5.2 - Microdurezas das amostras de Inconel 625 com a pasta comercializada e modificada.	32
Figura 5.3 - Microdurezas das amostras de aço HSLA com partículas de SiC utilizando a pasta comercializada e modificada como veículo.	33
Figura 5.4 - Malha da parede com 9 camadas no software <i>ESI SYSWELD</i>	34
Figura 5.5 - Temperaturas determinadas pela simulação e pelos termopares a uma distância de 10 mm do banho de fusão.	35
Figura 5.6 - Temperatura do banho de fusão e temperaturas de fusão das partículas de SiC, TiC e TiB ₂	35
Figura 5.7 - Tempo em que a temperatura do banho de fusão é superior à temperatura de fusão das partículas de SiC.	35
Figura 5.8 - Diagrama ternário Si-C-Ni a 2900 °C.	36
Figura 6.1 - Microscopia da amostra de material base sem inoculantes a) microscopia da zona central interior b) microscopia da zona lateral c) microscopia da zona do topo d) microscopia da zona inferior.	40
Figura 6.2 - Microscopias da a) zona central da amostra com %wt de 0,4 de partículas de TiC b) aproximação desta zona e c) da zona central da amostra base.	41

Figura 6.3 – Microscopias da amostra com uma %wt de 0,57 de partículas de TiC a) da zona central inferior b) aproximação da zona central inferior c) aproximação da zona central inferior inferior.....	42
Figura 6.4 - Microscopia da amostra com uma %wt de 0,31 de partículas de TiB ₂ a) da zona central inferior b) uma aproximação dessa zona e c) da zona central superior.	42
Figura 6.5 – Microscopia da amostra com uma %wt de 0,56 de partículas de TiB ₂ a) da zona central inferior b) uma aproximação dessa zona e c) da zona central superior.	43
Figura 6.6 - Microscopia da amostra com uma %wt de 0,70 de partículas de SiC a) da zona central b) uma aproximação dessa zona e c) da zona central superior.	44
Figura 6.7 – Microscopia da amostra com uma %wt de 0,85 de partículas de SiC a) da zona central superior b) uma aproximação dessa zona e c) da zona central.	44
Figura 6.8 - Microscopia da amostra com uma %wt de 0,67 de partículas de SiC com pasta de soldadura comercializada a) da zona central b) uma aproximação dessa zona e c) da zona central superior.....	45
Figura 6.9 - Microscopia da amostra com uma %wt de 1,35 de partículas de SiC com pasta de soldadura comercializada a) da zona central b) uma aproximação dessa zona e c) da zona central inferior.....	46
Figura 6.10 - Microscopia da amostra com uma %wt de 0,93 de partículas de TiC com pasta de soldadura comercializada a) da zona central b) uma aproximação dessa zona e c) da zona central superior.....	46
Figura 6.11 - Difração de raios-X das amostras a) base, com %wt de 0,4 % e de 0,57 % de partículas de TiC b) base, com %wt de 0,31 % e de 0,56 % de partículas de TiB ₂ c) base, com %wt de 0,7 % e de 0,85 % de partículas de SiC.	48
Figura 6.12 - Resultados das microdurezas de Vickers de Inconel 625 com partículas de TiC.	50
Figura 6.13 - Resultados das microdurezas de Vickers de Inconel 625 com partículas de TiB ₂	50
Figura 6.14 - Resultados das microdurezas de Vickers de Inconel 625 com partículas de SiC.	51
Figura 6.15 - Resultados das microdurezas de Vickers de Inconel 625 com partículas de SiC e TiC misturadas com pasta comercializada.....	52
Figura 6.16 - Valores médios da microdureza de Vickers de todas as amostras.....	52
Figura 6.17 - Curva tensão-extensão representativa do ensaio de compressão da amostra AB2 na direção vertical.	54

Figura 6.18 - Curva tensão-extensão representativa do ensaio de compressão da amostra ATB2 na direção vertical.....	54
Figura 6.19 - Valores médios da tensão de cedência das amostras na direção vertical e horizontal.....	55
Figura 6.20 - Valores médios da tensão a 70 % de extensão das amostras na direção vertical e horizontal.....	56

Índice de Tabelas

Tabela 4.1 - Composição química do fio de alimentação AWS A5.14 ER NiCrMo-3 [wt%] [22].	21
Tabela 4.2 - Propriedades mecânicas do fio de alimentação AWS A5.14 ER NiCrMo-3 [22].	21
Tabela 4.3 - Composição química do fio de alimentação AWS ER 110-S-G [wt%] [23].	22
Tabela 4.4 - Propriedades mecânicas do fio de alimentação AWS ER 110-S-G [23].	22
Tabela 4.5 - Parâmetros de soldadura das paredes de Inconel 625.	23
Tabela 4.6 - Parâmetros de soldadura das paredes de aço HSLA.	24
Tabela 4.7 – Designação das amostras, inoculante utilizado, pasta de soldadura e percentagem mássica utilizada.	25
Tabela 5.1 - Massas das misturas teórica e experimental e erro relativo.	30
Tabela 5.2 - Designação das amostras utilizadas na verificação da inocuidade dos veículos dos inoculantes.	31
Tabela 5.3 - Designação das amostras utilizadas na verificação do processo de inoculação, pasta utilizada e percentagem mássica das partículas de SiC.	33
Tabela 6.1 - Altura e área das amostras.	38
Tabela 6.2 - Largura efetiva, da parede e razão entre a largura da parede e a efetiva.	38
Tabela 6.3 - Diferença em % entre as tensões de cedência na direção vertical e horizontal.	56

Simbologia e notações

Abreviaturas

BTF	Razão entre o volume inicial e o final, do inglês <i>Buy-To-Fly</i>
CMT	<i>Cold Metal Transfer</i>
DE-GMAW	GMAW de duplo eletrodo, do inglês <i>Double Electrode GMAW</i>
GMAW	Soldadura com arco elétrico, com gás de proteção e eletrodo consumível, do inglês <i>Gas Metal Arc Welding</i>
GTAW	Soldadura com arco elétrico, com gás de proteção e eletrodo não consumível de tungstênio, do inglês <i>Gas Tungsten Arc Welding</i>
PAW	Soldadura por plasma, do inglês <i>Plasma Arc Welding</i>
SiC	Carboneto de silício
TiC	Carboneto de titânio
TiB ₂	Diboreto de titânio
TGMAW	<i>Tandem GMAW</i>
WAAM	Fabrico Aditivo por Arco e Fio, do inglês <i>Wire and Arc Additive Manufacturing</i>
WC	Carboneto de tungstênio
%wt	Porcentagem mássica
σ_c	Tensão de cedência nominal
$\sigma_{70\%e}$	Tensão a 70 % de extensão

Introdução

1.1 Motivação

O fabrico aditivo é um conjunto de processos relativamente recentes que têm evoluído na última década. Nestes processos, ao contrário dos processos de fabrico convencionais, existe a adição de material camada por camada visando a obtenção de uma peça [1].

O *Wire and Arc Additive Manufacturing* (WAAM) é um processo de fabrico aditivo para a formação de peças metálicas. O processo afigura-se ser promissor, porque possui uma melhor utilização de material face a processos de corte convencionais e um menor custo de produção do fio face a processos de fabrico aditivo que utilizam pó. Para além do referido, apresenta taxas de produção elevadas e sem limitações na dimensão das peças a fabricar [2].

Tratando-se de um processo com eficiente utilização de material, é procurado para o fabrico de peças de materiais dispendiosos [3]. Usualmente, estas peças são utilizadas em meios considerados agressivos, como uma combinação de temperaturas e pressões elevadas ou elevadas temperaturas e agentes corrosivos [4].

Por ser um processo aditivo, as peças finais não precisam de ser maciças permitindo a possibilidade de fabricar peças mais leves sem a obrigação da utilização de materiais leves e, consequentemente, mais dispendiosos. Face aos processos de fundição, os processos de fabrico aditivo são bastante mais simples devido ao equipamento necessário, à baixa complexidade e à quantidade de parâmetros. O fator de simplicidade do processo e a possibilidade de criação de peças mais leves são duas das suas vantagens, nomeadamente face à fundição, o que pode conduzir, futuramente, a uma substituição parcial do processo de fundição por processos de

fabrico aditivo. Apesar das vantagens referidas, existem alguns aspetos menos conseguidos neste processo, como a existência de anisotropia nas peças, tensões residuais e fraco acabamento superficial [3].

A motivação para a realização deste trabalho surgiu da necessidade existente e efetiva em melhorar o processo, tornando-o mais estável e mais apelativo, procurando a possibilidade de fabricar peças com melhores propriedades mecânicas e menor anisotropia.

1.2 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho consistiu no estudo da inoculação de uma superliga de níquel utilizando a tecnologia WAAM com base no processo GMAW.

Para a sua concretização, o objetivo principal foi subdividido nos seguintes pontos:

- Criação de um protótipo funcional para a introdução de partículas durante o processo WAAM;
- Criação de peças com melhores propriedades mecânicas e menor anisotropia;
- Caracterização dos efeitos dos inoculantes nas peças fabricadas.

1.3 Estrutura do trabalho

No capítulo 2 efetua-se uma explicação sumária dos processos de fabrico aditivo onde é incluída uma explicação mais detalhada do processo de WAAM e uma análise crítica deste processo onde se enunciam as suas principais vantagens e desvantagens. Realiza-se também uma abordagem sobre a superliga de níquel, onde se expõem as suas características e aplicações, bem como, os inoculantes utilizados para melhorar as propriedades da superliga. No capítulo 3 aborda-se o desenvolvimento do protótipo para inocular metais no processo WAAM. No capítulo 4 indica-se o procedimento experimental e as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho. No capítulo 5 realiza-se a verificação da capacidade de este exercer a sua função. No capítulo 6 abordam-se as alterações na microestrutura e os efeitos nas propriedades mecânicas, terminando-se com as conclusões e possíveis trabalhos futuros.

Revisão da literatura

2.1 Fabrico aditivo

O fabrico aditivo de peças é uma tecnologia com a função de criar peças a partir de desenhos projetados em computador. As peças são formadas camada a camada, existindo processos para a formação de peças de metal, poliméricas e cerâmicas. Estes processos de fabrico encontram-se numa fase de desenvolvimento inicial, mas são cada vez mais procurados por serem uma forma económica e rápida para a criação de peças. Nesta tecnologia não é necessário a interação do projetista com operador de máquina, o que torna possível o fabrico de peças em qualquer local, quebrando as barreiras de engenharia localizada [5].

Na Figura 2.1 mostra-se os processos de fabrico aditivo de peças que utilizam metal ou polímero como material de adição.

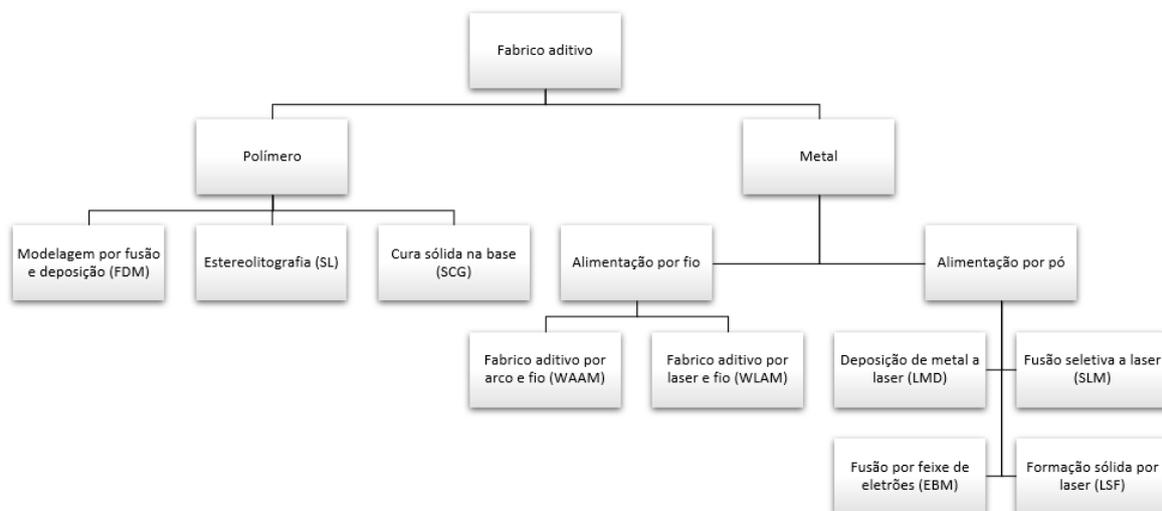


Figura 2.1 - Técnicas de fabrico aditivo para metais e polímeros.

2.2 *Wire and Arc Additive Manufacturing (WAAM)*

No caso em estudo abordou-se a criação de peças metálicas por um fabrico aditivo, mais concretamente o *Wire and Arc Additive Manufacturing* ou, em português, fabrico aditivo por arco e fio.

Este processo consiste na utilização de um arco elétrico para fundir um fio consumível de metal que, posteriormente, se deposita e solidifica. O procedimento consiste na repetição sucessiva da fundição de um fio consumível de metal, que ao solidificar cria um cordão de soldadura, camada a camada, isto é, cordão de soldadura sobre cordão de soldadura até obter a peça final [3].

2.2.1 Contextualização histórica

O processo de fabrico de peças através de soldadura foi criado há mais de 100 anos, sendo que a primeira patente sobre o processo foi criada em 1920. Esta consistia no fabrico de peças decorativas manipulando o processo de soldadura por eléctrodo. Depois da referida patente, surgiu outra que incluía as especificações sobre a área de sobreposição ótima face à camada anteriormente realizada, tendo em 1971 aparecido uma patente que incluiu a explicação sobre a criação de um reservatório para funcionar sob pressão com secção transversal circular recorrendo unicamente à deposição progressiva de material. No ano seguinte, foi inventada a técnica do processo *Gas Metal Arc Welding (GMAW)* utilizando três fios. Com os avanços da tecnologia efetuados na área da informática no setor de fabrico, os processos de fabrico de peças por adição de material por soldadura sofreram adaptações que permitiram o seu aperfeiçoamento. Decorrente destas técnicas, em 1992, foi produzida uma parede de aço, sem suporte, camada por camada, usando o processo de GMAW automatizado com programação ponto a ponto *online* e, em 1995, foi criado um sistema de monitorização *offline* que permitiu o corte de um modelo desenhado em computador de forma a facilitar a deposição de material camada por camada num determinado formato, criando assim a peça final pretendida [2]. Na Figura 2.2 mostram-se os principais desenvolvimentos realizados nesta área.

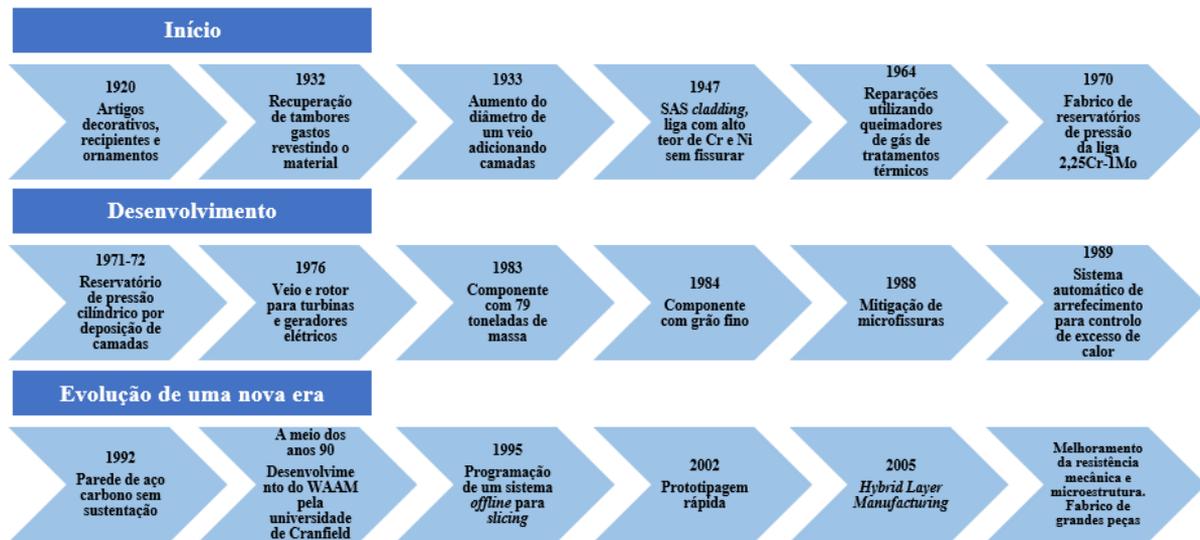


Figura 2.2 - Desenvolvimentos realizados no processo WAAM ao longo dos anos (Adaptado de [2]).

Verifica-se que, atualmente, o processo WAAM encontra-se com uma taxa de evolução crescente no seu desenvolvimento, sendo que os resultados obtidos até ao momento a nível de microestrutura e propriedades mecânicas em ligas de titânio, alumínio e aços, são muito positivos demonstrando, por isso, que apenas em trinta anos de investigação a sua adoção é real na criação de peças para uso na indústria [1].

Futuramente, e segundo os estudos disponíveis, pretende-se explorar áreas como a reparação de peças utilizando o processo WAAM em detrimento de fabricar uma peça nova, o que pode conduzir a um decréscimo de custos, contribuindo, desta forma, para o conceito atualmente defendido globalmente de economia circular. Outro aspeto relevante passa pela certificação de peças fabricadas por WAAM, que permitirá um aumento nas aplicações deste processo, uma vez que estas são de interesse na área de fabrico de estruturas. Para a concretização desta certificação será necessária a criação de ensaios não destrutivos eficazes, capazes de detetar a formação de defeitos durante a produção das peças, de forma a repará-los logo após a sua formação, em vez de repará-los apenas no final da produção da peça que leva ao desperdício de material e de tempos de produção elevados, e, conseqüentemente, um custo de produção superior. Prevê-se assim que quando estas áreas estiverem devidamente estudadas e otimizadas, o processo WAAM seja um dos processos de fabrico aditivo mais utilizado industrialmente [1].

2.2.2 Necessidade

Com a atual necessidade de fabricar peças de forma automatizada, de reduzir o desperdício de material, bem como de reduzir os tempos de produção de forma a satisfazer a

elevada procura de peças personalizadas, é perceptível a crescente procura e adoção do processo WAAM. Contudo, é importante referir que, o processo tem ainda de ser mais desenvolvido otimizando-o, de forma a ser possível obter peças finais com as propriedades mecânicas e a geometria desejada sem que haja a necessidade de operações de acabamento superficial muito extensas.

2.2.3 Processo

O processo WAAM é constituído por uma fonte de energia, um sistema automático de alimentação de fio, um sistema robótico (para realizar o caminho desejado), um computador e alguns acessórios (gás de proteção, sistema de pré-aquecimento ou arrefecimento do substrato). O computador é utilizado para programar o processo e recolher informação sobre os resultados experimentais, a fonte de energia é usada para controlar o processo de soldadura e o sistema robótico tem como função implementar o movimento desejado da tocha [6].

O WAAM pode ser baseado em três processos:

- *Gas Metal Arc Welding*, GMAW (soldadura com arco elétrico, com gás de proteção e eletrodo consumível);
- *Gas Tungsten Arc Welding*, GTAW (soldadura com arco elétrico, com gás de proteção e eletrodo não consumível de tungsténio);
- *Plasma Arc Welding*, PAW (soldadura por plasma).

Gas Metal Arc Welding

O GMAW é um processo de soldadura que consiste na formação de um arco elétrico entre o fio de alimentação consumível e a peça de metal. O fio encontra-se, habitualmente, perpendicular ao substrato. Diversos modos de transferência são utilizados, como o *spray*, arco pulsado [6], globular e curto-circuito [3]. Este processo encontra-se representado na Figura 2.3.

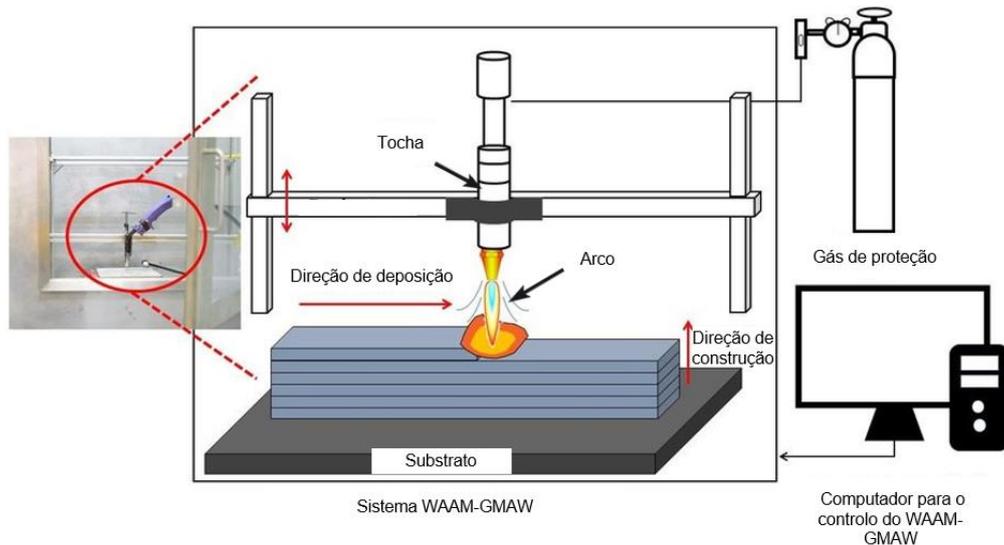


Figura 2.3 - Processo WAAM utilizando um sistema de GMAW para a criação de uma parede (Adaptado de [7]).

Uma vez que o arco é efetuado entre o fio consumível e a peça, este processo tem maiores taxas de deposição quando comparado com o GTAW, no entanto verifica-se a produção de mais salpicos [8].

Gas Tungsten Arc Welding

O GTAW utiliza um eletrodo de tungstênio não consumível combinado com uma alimentação de fio independente do eletrodo, de modo a formar o banho de fusão. A orientação do fio, durante o processo, influencia a deposição de material e a qualidade da deposição [6]. Tal como no GMAW, o arco é formado entre o eletrodo e a peça, mas com o objetivo de fundir o fio de alimentação como é exibido na Figura 2.4.

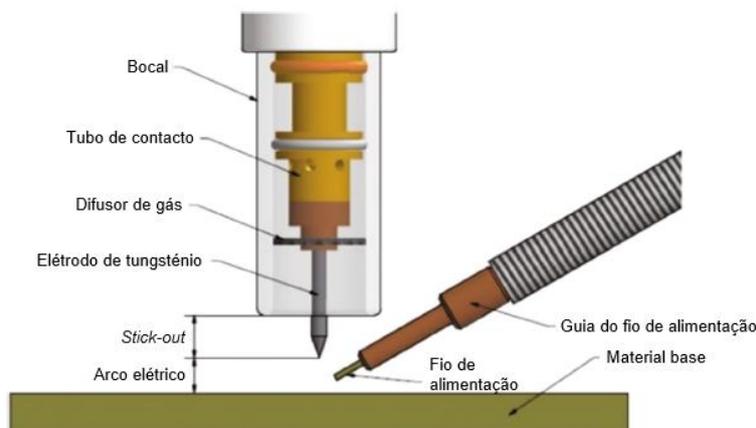


Figura 2.4 - Processo de GTAW (Adaptado de [6]).

Como o fio de alimentação é independente do eletrodo, existe liberdade para o colocar em diversas orientações como: alimentação na zona posterior à tocha, alimentação na zona anterior à tocha e alimentação na zona lateral da tocha, como se pode observar na Figura 2.5.

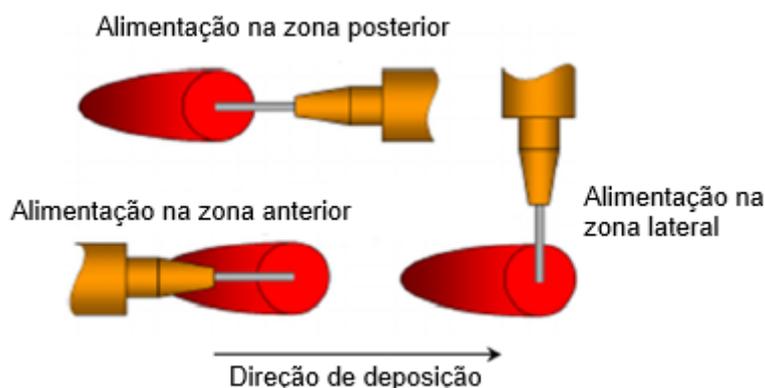


Figura 2.5 - Modos de orientação do fio de alimentação (Adaptado de [3]).

Plasma Arc Welding

Este processo recorre a um eletrodo de tungsténio não consumível e um fio de alimentação que pode ser alimentado pelo interior da tocha ou exteriormente. O arco elétrico é formado entre a peça e o eletrodo que leva à fusão do fio. Com esta disposição, o gás de plasma flui em redor do eletrodo, enquanto o gás de proteção protege o banho de fusão [9]. Tal é observado na Figura 2.6.

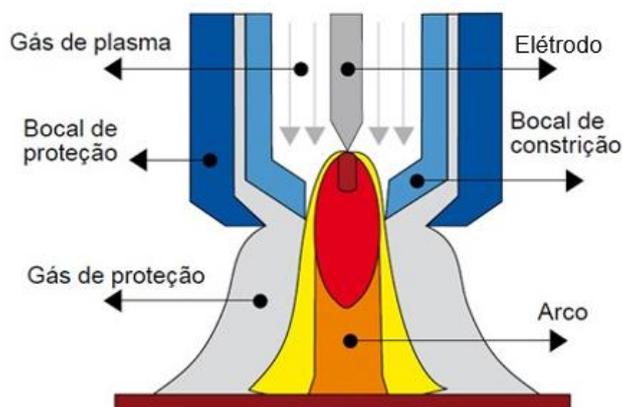


Figura 2.6 - Processo de PAW (Adaptado de [10]).

O PAW tem uma boa velocidade de soldadura e uma grande densidade de energia e uma melhor eficácia que o GMAW e GTAW [9].

2.2.4 Vantagens

Comparando o WAAM com um processo de corte convencional, constata-se que o WAAM tem uma melhor utilização de material. Este aspeto deve-se ao facto do WAAM

utilizar apenas o material necessário para a criação da peça e só necessitar de uma etapa onde se retira material, a etapa de acabamento. Um processo de corte convencional inicia-se com um lingote de metal, realizando-se várias reduções no lingote até se atingir a peça final. Assim, verifica-se que a BTF (*Buy-To-Fly*), que corresponde à razão entre o volume inicial e o volume final, é muito reduzida para o processo WAAM comparativamente aos processos convencionais. Tal é especialmente interessante quando se fabricam peças de materiais com custos mais elevados. Devido à BTF ser inferior, o WAAM consegue ser 7 a 69 % menos dispendioso face a um processo convencional [11]. Considerando a energia utilizada no processo, o WAAM demonstra-se muito vantajoso com uma poupança de energia de até 34 % [12]. Por isso, verifica-se que o WAAM, em comparação com os processos de corte convencionais, tem uma utilização muito eficiente de material que se materializa num menor desperdício, bem como numa poupança na energia gasta no processo, parâmetros esses que contribuem para um planeta mais sustentável.

Face a processos de fabrico aditivo que recorrem a pó metálico, o WAAM tem custos de material base (fio) muito inferiores. O custo do fio pode ser de duas a cinquenta vezes inferior ao custo do pó [2]. O WAAM apresenta taxas de deposição de material dezasseis vezes superior a processos de pó, uma vez que o WAAM forma cordões com um a dois milímetros de espessura, enquanto um processo de pó apresenta, no máximo, um milímetro de espessura sendo, contudo, mais comuns espessuras na ordem do micrómetro [2]. Constata-se assim que, o WAAM apresenta um menor tempo de fabrico.

O processo WAAM não apresenta limitações a nível de dimensões das peças a produzir, o que constitui uma enorme vantagem face a processos de corte convencional e a processos de fabrico aditivo com pó. Para além deste aspeto, os últimos necessitam de uma câmara onde se maquina ou fabrica a peça [2] tornando o WAAM um processo vantajoso no fabrico de peças de médias e de grandes dimensões.

Uma vez que o processo WAAM tem por base os processos de soldadura, as máquinas que realizam este processo podem ser adaptadas a partir das máquinas utilizadas nos referidos processos.

2.2.5 Desvantagens

Uma das vantagens do processo WAAM, tal como referido anteriormente, são as elevadas taxas de deposição de material. Porém, quanto maior a taxa de deposição menor o controlo da deposição de material, o que poderá materializar-se numa instabilidade do

processo. Por isso, se a deposição do material não é estável, pode verificar-se uma elevada ondulação da superfície lateral da parede, ou seja, nestes casos, pode ser necessário a realização de uma operação de corte de forma a obter uma superfície plana. Tal circunstância implica um aumento na razão BTF [3].

A adição de material camada a camada utilizando um processo de arco origina ciclos térmicos no material solidificado da camada anterior e no substrato. O efeito desta entrega térmica causa uma fusão parcial da camada anteriormente depositada, mas também um aumento da temperatura das camadas inferiores. Assim, verifica-se um aumento da temperatura seguido de um arrefecimento lento e, depois, novamente um aquecimento que leva a uma expansão e contração do material. Este efeito dá origem a tensões residuais na peça e no substrato [3]. Estes ciclos térmicos criam uma distorção térmica da qual resulta uma geometria final imprecisa. O aumento da temperatura em camadas superiores origina um gradiente na direção de crescimento dos grãos, ou seja, as propriedades do material da peça criada são anisotrópicas.

2.3 Superligas de níquel

As superligas de níquel são ligas resistentes ao calor que oferecem uma combinação de elevada resistência mecânica e resistência ao desgaste superficial. Uma notável característica das ligas à base de níquel é a possibilidade de serem aplicadas em situações onde se verificam temperaturas que excedem em 80 % a sua temperatura de fusão incipiente, esta percentagem é superior a qualquer outra liga conhecida na engenharia [4].

As superligas à base de níquel são as mais utilizadas para o fabrico de peças sujeitas a elevadas temperaturas. Atualmente, constituem mais de 50 % do peso total de um motor de uma aeronave de combate. As características principais do níquel como base da liga são a alta estabilidade da estrutura CFC (cúbica de face centrada) da matriz de níquel e a capacidade de melhorar a sua resistência por uma variedade de meios. O uso mais frequente é no fabrico de turbinas a gás para a aviação comercial e militar, geração de eletricidade e motores de navios. As superligas também são utilizadas noutras áreas importantes, como a indústria do petróleo e gás, veículos espaciais, submarinos, reatores nucleares, motores elétricos militares, reservatórios para produtos químicos e tubulação para trocas de calor. Vários tipos de superligas têm sido desenvolvidos e, ao longo do tempo, tem-se verificado uma evolução no sentido do aumento da resistência à temperatura. As superligas mais desenvolvidas são

compostas por metais, como o rênio e o rutênio para atingir as características desejadas. Assim, algumas das novas superligas podem ser até cinco vezes mais caras do que aço de alta qualidade para turbinas. A perspectiva é de um notável crescimento no uso desta liga nas áreas anteriormente referidas, especialmente, à medida que se desenvolvem as indústrias de fabrico de aeronaves e produção de eletricidade. No entanto, os elevados custos de alguns metais utilizados, como o níquel, pode constituir uma restrição na sua utilização [4].

Para além dos custos anteriormente referidos, outra desvantagem das superligas de níquel é a dificuldade em maquinar este material. Tal facto deve-se à sua resistência mecânica manter-se a elevadas temperaturas, à presença de carbonetos, às altas temperaturas que se verificam na ponta das ferramentas de corte devido à baixa difusidade térmica das superligas de níquel, à adesão de material da superliga à ferramenta e à dificuldade de criar uma apara contínua [13]. Estes fatores levam a um grande desgaste das ferramentas e à criação de peças defeituosas. Sharman *et al.* [14] verificou que ao maquinar uma peça de Inconel 718 utilizando uma velocidade de corte de 40 m/min atinge-se um comprimento de corte de aproximadamente 1800 mm e um tempo de vida útil da ferramenta de 55 minutos, enquanto que a uma velocidade de corte de 80 m/min atinge um comprimento de corte de aproximadamente 700 mm e um tempo de vida útil da ferramenta de 10 minutos, ou seja, para uma velocidade de corte de 40 m/min, em comparação com uma velocidade de 80 m/min, verificou-se um aumento de 157 % no comprimento de corte e um aumento de 450 % na vida útil da ferramenta. Desta forma, para se maquinar uma peça de uma superliga de níquel é necessário utilizar velocidades de corte reduzidas para garantir um baixo desgaste das ferramentas, o que leva a elevados tempos de produção dessas peças, criando, por isso, uma oportunidade para a criação de peças de Inconel pelo processo WAAM.

2.4 Inoculantes

A introdução de inoculantes tem como objetivo o refinamento do grão e a obtenção de grãos equiaxiais uniformemente distribuídos. Com estas alterações na estrutura do grão, obtêm-se peças com melhores propriedades mecânicas e com menor anisotropia. Para além das alterações, o inoculante em si também pode conduzir a uma melhoria das propriedades mecânicas do material. Embora existam outros processos que aumentam a resistência mecânica de peças como o encruamento ou modificações nos elementos de liga, estes têm, normalmente, a desvantagem de diminuir a ductilidade e a tenacidade [15].

A introdução de inoculantes é muito utilizada na fundição de peças, pelo que, existe informação suficiente nesta área. Contudo, uma vez que não é comum a introdução de inoculantes em processos de fabrico aditivo, não existe muita informação, especialmente no processo WAAM.

Os dois métodos mais comuns para o refinamento de grão em metais fundidos, são a nucleação dinâmica e a inoculação. A nucleação dinâmica ocorre através de um rápido arrefecimento e convecção localizada, produzindo diversos núcleos secundários. A inoculação obtém um refinamento de grão através da adição de refinadores de grão eficientes no metal fundido. Na inoculação, quando é efetuado um arrefecimento, as partículas realizam um refinamento de grão através de uma nucleação heterogénea [15].

Com base em estudos realizados em fundição com inoculantes, sabe-se que existem quatro características principais que influenciam a eficácia do refinador de grão, estas são a configuração eficaz entre a molhabilidade da partícula e a matriz líquida que a envolve, elementos de segregação suficientemente poderosos, correspondência cristalográfica preferencial e características geométricas dos nucleantes [15].

A configuração eficaz entre a molhabilidade da partícula e a matriz líquida que a envolve, influencia a nucleação de grãos da matriz metálica. É essencial uma configuração de molhabilidade favorável entre o líquido, as partículas e os grãos, de forma a conseguir um estímulo catalítico destinado à obtenção de uma nucleação heterogénea. Para se obter a melhor eficiência catalítica, é necessário que o ângulo de contacto entre o líquido e o grão a formar-se seja mínimo. Fortes reações e dissoluções podem ocorrer quando o ângulo de contacto é próximo de zero, mas esta situação leva a uma redução na vida útil da partícula. A nucleação pode ser acelerada quando a ligação entre o grão e a partícula é eficaz [15].

Os elementos de segregação são críticos para se obter refinamento do grão. Devido à existência de uma solidificação não homogénea, a segregação do soluto é inevitável. A segregação contribui de duas formas no refinamento de grão. Uma, é o super-arrefecimento constitucional, que provoca uma força adicional na nucleação na zona onde ocorre o super-arrefecimento. A outra é o soluto segregante na interface sólido/líquido que restringe o crescimento dos grãos previamente formados. Uma baixa concentração de soluto leva a uma prevalência de grãos colunares na microestrutura. Com o aumento da concentração ocorre uma transição do crescimento de grãos colunares para grãos equiaxiais. Este aumento conduz também a uma redução no raio das pontas das dendrites. Quando este raio atinge um valor

crítico, o efeito capilar começa, gradualmente, a ser dominante o que leva a um aumento na taxa de crescimento, que pode prejudicar o crescimento dos grãos equiaxiais [15].

Um desajuste pode ocorrer entre a matriz do grão e uma partícula nucleante, o que leva à existência de deslocamentos na interface entre a matriz e a partícula. Se nenhuma reação ocorrer na interface, a matriz e a partícula devem manter a sua estrutura cristalina. Se as deslocamentos são reduzidas, a estrutura cristalina da matriz junta-se coerentemente com a estrutura da partícula a partir de ligações interatômicas. Este processo é denominado de deformação elástica. A presença desta deformação pode induzir uma barreira de energia que tem de ser superada na nucleação. Logo, pretende-se o menor desajuste entre a matriz e a partícula para se obter uma melhor nucleação [15].

As características geométricas dos nucleantes são o tamanho da partícula, a distribuição de tamanho e a morfologia. Estas características influenciam o refinamento do grão. A eficácia destas características varia consoante o material a inocular e as partículas nucleantes utilizadas [15].

Como estas características são complexas de se determinar de forma teórica, é necessário verificar experimentalmente se um inoculante é, ou não, indicado para melhorar as propriedades de um material. Logo, a partir de estudos realizados por outros autores, analisaram-se diversos tipos de inoculantes de forma a determinar quais os melhores a utilizar.

Chen *et al.* [16] estudaram a introdução de uma percentagem mássica (%wt) de 0,1 de nanoplacas de grafeno em IN713C fabricados por *Laser Powder Bed Fusion*, verificando que a razão entre a altura e a largura dos grãos colunares reduz de 5,83 para 2,18, o grão é refinado e existe um aumento na quantidade de grãos equiaxiais. A nível das propriedades mecânicas do material verificou-se um aumento de 11,6 % na tensão de cedência, de 11,3 % na tensão de rotura e de 37,5 % na sua extensão de rotura, ou seja, verificou-se um aumento, com a introdução de nanoplacas de grafeno, da resistência mecânica do material, da sua ductilidade e tenacidade.

Rodrigues *et al.* [17] analisaram a introdução de uma %wt de 0,66 de carboneto de silício (SiC) no aço AWS A5.28 fabricado por WAAM, o que provocou um refinamento do grão com um tamanho mais uniforme e equiaxial, bem como, uma redução na largura dos grãos colunares. A introdução de SiC levou também a um aumento de 20 % da tensão de cedência, de 19 % da tensão de rotura e de 47 % da dureza, mas, uma diminuição de 11 % na extensão

de rotura, ou seja, um aumento na resistência mecânica do material, mas uma redução na ductilidade, verificando-se também uma redução na tenacidade.

Hong *et al.* [18] investigaram a inoculação de uma %wt de 5 de partículas de carboneto de titânio (TiC) em Inconel 625 fabricado por *Laser Metal Deposition*, constatando uma heterogeneidade na microestrutura e um refinamento das partículas de TiC e dos grãos, obtendo um aumento de 28,3 % na tensão de rotura, de 24,2 % na tensão de cedência e 29,4 % na extensão de rotura, ou seja, estas partículas melhoraram significativamente as propriedades mecânicas do Inconel 625.

Bi *et al.* [19] estudaram a introdução de nanopartículas de TiC em Inconel 625 produzido por *Laser Aided Additive Manufacturing*. Neste estudo analisou-se a inoculação de uma %wt de 0,25, 0,5 e 1 e verificou-se que, utilizando qualquer quantidade de partículas de TiC, se tem um refinamento de grão e uma quantidade superior de grãos equiaxiais face a uma amostra sem inoculantes. A %wt de 1 teve o maior aumento de dureza (12,6 %), tensão de cedência (29,6 %) e tensão de rotura (18,6 %). Face à extensão de rotura verificou-se um aumento de 27,5 % para uma %wt de 1, mas o maior aumento da extensão de rotura foi de 73,1 % utilizando uma %wt de 0,5. Assim verificou-se que as partículas de TiC aumentaram a resistência mecânica e ductilidade do Inconel 625.

Zhang *et al.* [20] analisaram a inoculação de uma %wt de 2,5 de diboreto de titânio (TiB₂) em Inconel 625 manufaturado por *Laser Aided Additive Manufacturing* e constaram que o grão torna-se equiaxial e que o tamanho do grão reduz cerca de 90 %, ou seja, existe refinamento do grão. Com a introdução deste inoculante verificou-se um aumento de 31 % da microdureza, um aumento de 35 % da tensão de cedência, de 22 % na tensão de rotura e de 19 % na extensão de rotura. Notou-se também um aumento de 13 % do Módulo de *Young*.

Nguyen *et al.* [21] pesquisaram a inoculação em Inconel 718 fabricado por *Selective Laser Melting* utilizando carboneto de tungsténio (WC) numa %wt de 5, 10 e 15 e concluíram que o WC realizou um refinamento do grão e distribuiu-se de forma aleatória pela amostra. Todas as concentrações de WC levaram a um aumento da dureza do material sendo que o maior aumento verificado foi de 16,2 % para uma %wt de 15. Utilizando uma %wt de 10 constatou-se um aumento de 15,6 %. Todas as percentagens mássicas levaram a um aumento do Módulo de *Young*, tensão de cedência e de rotura sendo a %wt com melhores resultados a de 10 de WC onde se notou um aumento de 40,3 % do Módulo de *Young*, de 39,8 % da tensão de cedência

e de 19,9 % da tensão de rotura, porém observou-se um decréscimo da extensão de rotura em todas as concentrações, face à %wt de 10 verificou-se um decréscimo de 48,6 %.

Para além destes estudos, outros foram efetuados, constando nas Tabelas 1 e 2 do Anexo A. Acresce ainda que os anteriormente referidos, também se encontram nesse anexo.

Rodrigues *et al.* [17] projetaram um sistema que depositava um gel com partículas após a deposição da camada produzida por WAAM (inoculação *in-situ*). Como é difícil controlar o local onde o sistema deposita o gel este processo é dificilmente automatizado, logo é necessário criar um sistema diferente.

2.5 Conclusões

O processo de fabrico aditivo WAAM é um processo com elevadas taxas de deposição, custos de produção reduzidos, capacidade de produção de geometrias complexas e com um melhor aproveitamento do material face aos processos de corte convencional. Apesar destas vantagens, o processo ainda não se encontra otimizado e as peças produzidas apresentam ondulação, tensões residuais e anisotropia nas suas propriedades mecânicas.

As superligas de níquel são as mais utilizadas para o fabrico de peças sujeitas a elevadas temperaturas e têm elevados custos. Existe uma grande dificuldade em realizar operações de corte nesta superliga, logo o WAAM é o processo mais indicado para a criação de peças de médias e grandes dimensões neste material.

Através da introdução de inoculantes, normalmente obtém-se, um refinamento do grão, uma redução na anisotropia e um aumento das propriedades mecânicas, especialmente na resistência mecânica do material. A introdução de inoculantes em processos de fabrico aditivo de metais é recente, e os processos de feixe de laser são os mais estudados. Nos referidos estudos notou-se, na generalidade, uma melhoria das propriedades mecânicas.

Os inoculantes com os maiores aumentos nas propriedades mecânicas das superligas de níquel são as nanoplacas de grafeno, o TiC, o TiB₂ e o WC, mas as nanoplacas de grafeno e as partículas de WC apresentam dimensão nanométrica, logo, o custo da proteção necessária para a produção de peças com estes inoculantes é muito elevado. Assim, os inoculantes mais interessantes para a produção de peças são o TiC e o TiB₂.

A introdução de inoculantes no processo WAAM é uma técnica vantajosa, uma vez que tem potencial para o fabrico de peças com melhores propriedades mecânicas. No futuro pode vir a ser possível obter peças de médias dimensões e até grandes estruturas fabricadas com metais de menor custo, mas com propriedades melhoradas. Por isso, para além desta técnica assegurar um custo ainda mais reduzido no processo WAAM, leva também a uma maior segurança no fabrico de peças com o mesmo investimento.

A introdução de inoculantes em peças fabricadas por WAAM necessita, no entanto, de maior desenvolvimento no sentido de comprovar a sua total viabilidade.

3

Desenvolvimento do protótipo

Neste capítulo são descritos os requisitos funcionais e os respectivos parâmetros de projeto do sistema de inoculação

3.1 Requisitos funcionais

De forma a realizar a inoculação em materiais metálicos produzidos por WAAM é necessário um sistema que possa ser utilizado em diferentes diâmetros de fio de alimentação e com um modo de introdução de inoculantes simples e exato. É necessário assim definir a forma de introdução de inoculantes, a ligação entre essa ferramenta e a máquina, com vista a garantir a deposição homogénea da quantidade de inoculante necessária em cada camada.

Na Figura 3.1 mostra-se um resumo destes requisitos.

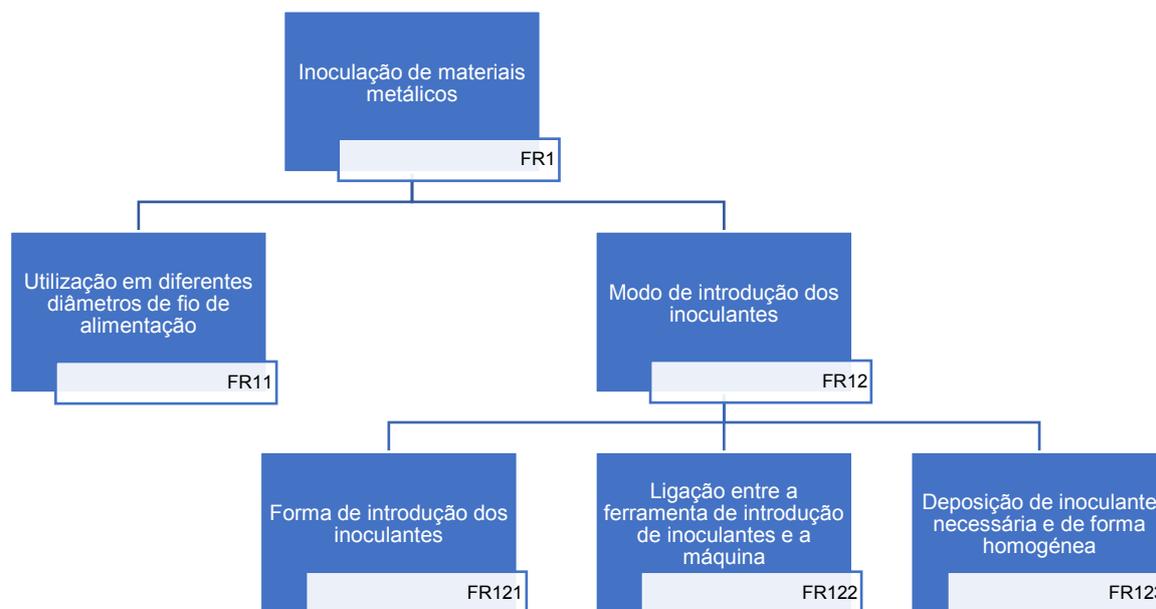


Figura 3.1 - Requisitos funcionais.

3.2 Parâmetros de projeto

Para dar resposta aos requisitos funcionais foi projetado um sistema de inoculação. O modo de introdução dos inoculantes é efetuado rodeando o fio de alimentação com os inoculantes, para tal, utiliza-se um vetor de transporte dos inoculantes. É, no entanto, importante referir que é necessário que este vetor seja facilmente misturado com os inoculantes que se encontram em pó, que não perturbe o arco elétrico e que não seja introduzido no banho de soldadura. Assim, utilizou-se uma pasta convencional de soldadura.

De maneira a projetar um sistema versátil na sua utilização em diferentes diâmetros de fio de alimentação, a mistura dos inoculantes com o fio de alimentação é efetuada no bico de soldadura, tendo sido apenas necessário efetuar uma alteração no bico de forma a realizar a mistura antes do fio fundir, ou seja, antes de formar uma camada.

Uma vez que os inoculantes são misturados com a pasta, a forma mais simples de os introduzir foi recorrendo a uma seringa.

De forma a manter a pasta à mesma temperatura e principalmente para que esta não se torne num fluido, a ligação entre a seringa e o bico de soldadura modificado, fez-se através de um tubo de plástico rígido rodeado por folha de alumínio. A ligação entre este tubo e o bico de soldadura foi efetuada através de um parafuso com um furo passante no seu interior.

Visando a deposição homogênea da quantidade necessária de inoculantes utilizou-se um motor de passo, uma vez que possui elevada precisão. De forma a expelir a pasta pela

seringa, projetou-se um suporte para a mesma que assegure compressão no êmbolo. Com este sistema garantiu-se a introdução precisa de qualquer quantidade de inoculante pretendida.

Com base na informação anteriormente descrita foi possível criar a árvore dos parâmetros de projeto que está representada na Figura 3.2.

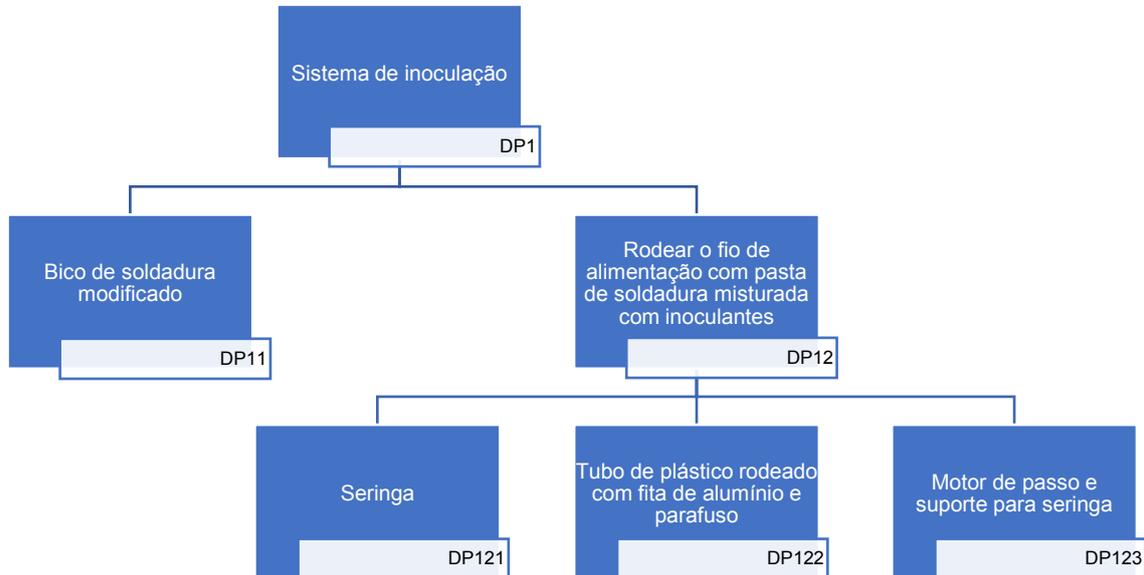


Figura 3.2 - Parâmetros de projeto.

Visto que apenas se teve de criar um suporte externo para a seringa e para o motor de passo, bem como efetuar uma alteração num bico de soldadura convencional, este sistema é facilmente incorporado em qualquer equipamento de WAAM. O sistema possui igualmente a vantagem de ser facilmente fabricado, uma vez que a maioria dos seus componentes são peças já existentes, sendo que o único componente a ser fabricado é o suporte do motor e da seringa. Sendo uma das grandes vantagens do processo WAAM ser mais sustentável, é importante que este protótipo também o seja, logo, é de referir que todos os componentes podem ter inúmeras utilizações mesmo alterando o tipo de inoculante ou o material do fio de alimentação, desde que se mantenha o diâmetro do mesmo.

4

Procedimento experimental e técnicas de caracterização

Neste capítulo aborda-se o procedimento experimental efetuado e as técnicas de caracterização realizadas nas amostras produzidas.

4.1 Procedimento experimental

4.1.1 Materiais

Para a realização das amostras de Inconel 625 utilizou-se o fio de alimentação AWS A5.14 ER NiCrMo-3, da empresa *DRATEC*, com 1 mm de diâmetro. A composição química e as propriedades mecânicas são apresentadas, respetivamente, nas Tabelas 4.1 e 4.2. A deposição do material foi efetuada em placas de aço de construção de baixo carbono com as dimensões 250x40x8 mm.

Tabela 4.1 - Composição química do fio de alimentação AWS A5.14 ER NiCrMo-3 [wt%] [22].

Ni	C	Si	Mn	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mo	Nb	Ti
Bal.	0,1	0,5	0,5	0,4	1,0	21,5	0,5	5,0	9	3,5	0,4

Tabela 4.2 - Propriedades mecânicas do fio de alimentação AWS A5.14 ER NiCrMo-3 [22].

Tensão de cedência [MPa]	Tensão de rotura [MPa]	Extensão [%]
520	800	35

Para a criação das amostras de aço de alta resistência e baixa liga (HSLA) utilizadas para verificar se os inoculantes são introduzidos no material, recorreu-se a um fio da *Lincon Electric* de 1,2 mm de diâmetro, denominado AWS ER 110-S-G. A composição química do fio e as propriedades mecânicas de uma camada depositada utilizando este fio são apresentadas nas Tabelas 4.3 e 4.4.

Tabela 4.3 - Composição química do fio de alimentação AWS ER 110-S-G [wt%] [23].

C	Mn	Si	Ni	Mo	Cr	Ti	Cu	Fe
0,05-0,06	1,63-1,69	0,46-0,50	1,88-1,96	0,43-0,45	0,04-0,06	0,03-0,04	0,11-0,14	Bal.

Tabela 4.4 - Propriedades mecânicas do fio de alimentação AWS ER 110-S-G [23].

Tensão de cedência [MPa]	Tensão de rotura [MPa]	Extensão [%]
750	790	22

Utilizou-se o gás de proteção de argon puro Arcal 1 da empresa *AirLiquide*.

Tendo em conta o que foi anteriormente referido, os inoculantes com os maiores aumentos nas propriedades mecânicas do Inconel e de utilização mais segura, são o TiC e o TiB₂. Rodrigues *et al.* [17] utilizaram SiC no processo WAAM em aço HSLA e notaram um refinamento significativo do grão. Assim, optou-se por utilizar os inoculantes mais usados em ligas à base de níquel (TiC e o TiB₂), e também um inoculante previamente testado no processo WAAM (SiC). As partículas de TiC, TiB₂ e SiC utilizadas possuem diâmetros de 1 a 3 µm, 5 a 8 µm e 7 µm, respetivamente.

As pastas de soldadura utilizadas, são a pasta desoxidante SW21 da *NEVEX* e uma pasta desoxidante SW21 modificada, igualmente da *NEVEX*. Esta pasta modificada não possui os químicos ativos presentes na pasta comercializada, sendo apenas uma mistura pastosa de químicos orgânicos.

4.1.2 Equipamento

Para efetuar a deposição das camadas, utilizou-se uma máquina de soldadura de GMAW, modelo *Pro MIG 501* da *KEMPPI*, e uma fonte de alimentação *Pro MIG 3200* da mesma marca. O equipamento de WAAM utilizado com o protótipo montado é apresentado na Figura 4.1.



Figura 4.1 - Máquina de WAAM com equipamento de inoculação.

4.1.3 Parâmetros de soldadura

Foram criadas paredes de Inconel 625 com dez camadas para verificar a inocuidade do veículo de introdução dos inoculantes, e paredes com vinte camadas para investigar a inoculação neste material. A temperatura entre camadas foi de 150 °C e esta foi verificada com recurso a um pirómetro. Utilizou-se um caudal de gás de proteção de 20 L/min, uma tensão de 19,5 V, uma velocidade de avanço da tocha de 250 mm/min, uma velocidade de alimentação do fio de 4 m/min e um *stick-out* de 6 mm. Estes parâmetros são resumidos na Tabela 4.5. O único parâmetro que difere entre amostras é a taxa de deposição da mistura da pasta de soldadura com inoculantes, a qual não se apresenta por ser proporcional à razão entre o peso de inoculante e o peso total da amostra.

Tabela 4.5 - Parâmetros de soldadura das paredes de Inconel 625.

Caudal de gás [L/min]	Tensão [V]	Velocidade de avanço [mm/min]	Velocidade de alimentação do fio [m/min]	<i>Stick-out</i> [mm]
20	19,5	250	4	6

As paredes de aço HSLA foram produzidas de forma a comprovar que o equipamento introduz inoculantes no material. Para tal, produzem-se paredes com trinta camadas utilizando os parâmetros apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Parâmetros de soldadura das paredes de aço HSLA.

Caudal de gás [L/min]	Tensão [V]	Velocidade de avanço [mm/min]	Velocidade de alimentação do fio [m/min]	Stick-out [mm]
20	21	450	3	6

4.1.4 Estratégia de deposição

Para certificar que as paredes criadas têm a mesma altura ao longo de todo o comprimento, a deposição de material efetuou-se nas duas direções. A estratégia de deposição é exibida na Figura 4.2, onde as setas representam o movimento da tocha, referindo-se as horizontais ao caminho de deposição.

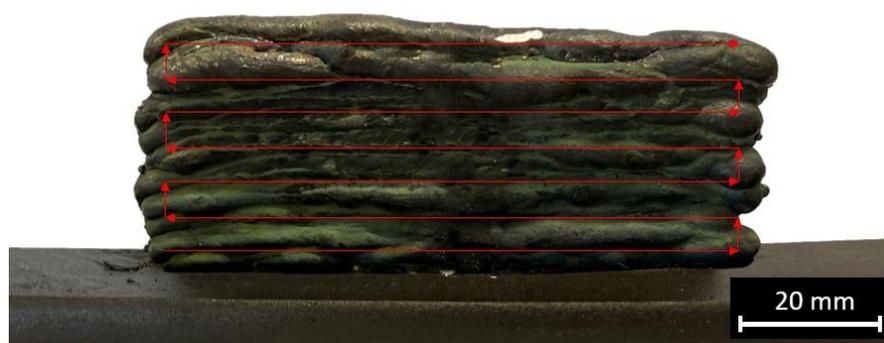


Figura 4.2 - Estratégia de deposição.

As paredes têm um comprimento de 90 mm, e, após cada passagem, a tocha sobe 2 mm na direção normal à parede para manter o *stick-out* constante.

4.1.5 Estratégia de inoculação

Tendo em conta a pesquisa anteriormente apresentada, constatou-se que a quantidade de partículas introduzidas na amostra conduz a diferentes resultados metalúrgicos e mecânicos. Na maioria da pesquisa já efetuada, verificou-se que o aumento da quantidade de partículas introduzidas produz um aumento das propriedades mecânicas do material. Contudo, quando se compara uma quantidade de partículas introduzidas menor com uma maior, o aumento não é significativo. Logo, a introdução de uma %wt reduzida em Inconel é suficiente para se notarem aumentos nas propriedades do material. Assim, tomando em consideração a bibliografia analisada, utilizou-se uma %wt de 0,41 e de 0,57 de partículas de TiC, uma %wt de 0,31 e de 0,56 de partículas de TiB₂ e uma %wt de 0,7 e de 0,85 de partículas de SiC. Estas %wt foram introduzidas utilizando a pasta de soldadura modificada como veículo dos inoculantes. Usando como veículo a pasta de soldadura comercializada, foram introduzidas percentagens mássicas

de 0,67 e de 1,35 de partículas de SiC e uma %wt de 0,93 de partículas de TiC. A designação das amostras, a pasta de soldadura utilizada e as suas respetivas %wt, são apresentadas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Designação das amostras, inoculante utilizado, pasta de soldadura e percentagem mássica utilizada.

Designação da amostra	Inoculante	Pasta de soldadura	Percentagem mássica [%]
ATC1	TiC	Modificada	0,41
ATC2	TiC	Modificada	0,57
ATB1	TiB ₂	Modificada	0,31
ATB2	TiB ₂	Modificada	0,56
ASC1	SiC	Modificada	0,70
ASC2	SiC	Modificada	0,85
DSC1	SiC	Comercializada	0,67
DSC2	SiC	Comercializada	1,35
DTC1	TiC	Comercializada	0,93

4.2 Técnicas de caracterização

4.2.1 Inspeção visual

A inspeção visual das paredes criadas foi efetuada de forma a atestar a existência de imperfeições, como poros. Este passo é essencial, pois a pasta de soldadura pode influenciar a estabilidade do arco e conduzir à formação de porosidades. Esta inspeção efetuou-se na parede antes e após a preparação das amostras.

4.2.2 Análise da morfologia das amostras

A análise da morfologia das amostras criadas, foi efetuada determinando a altura das amostras e a área da secção, utilizando o programa *SketchandCalc*, assim como a largura efetiva e a da parede.

4.2.3 Preparação das amostras

As amostras têm de ser preparadas para se realizarem as técnicas de caracterização. Para a realização da análise da microestrutura e dos ensaios de microdurezas de Vickers, utilizou-se uma secção vertical, para a técnica de difração de raios-X foi usada outra secção vertical, por fim, foi utilizada uma secção vertical e uma horizontal para a criação de provetes

de compressão. Na Figura 4.3 são representados, com linhas vermelhas a tracejado, os cortes efetuados de maneira a obter as secções anteriormente referidas.

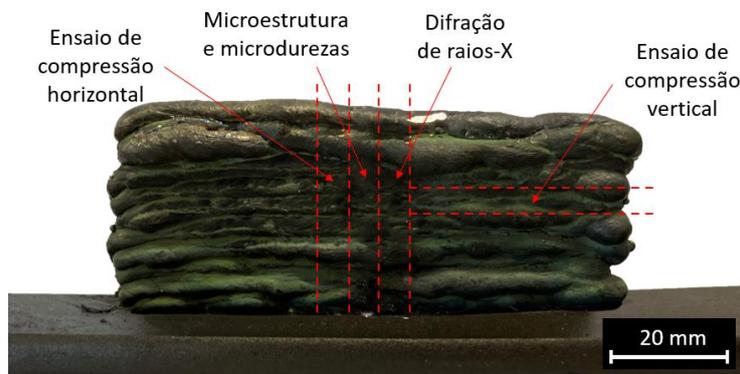


Figura 4.3 - Representação dos cortes efetuados na parede.

4.2.4 Análise da microestrutura

Para revelar a microestrutura foi necessário realizar um ataque químico. Em primeiro lugar colocou-se a secção vertical em resina, de seguida realizou-se um polimento até 3 μm com pasta de diamante, por fim, efetuou-se um ataque eletroquímico utilizando uma solução com 0,45 g de CrO_3 por cada mL de água destilada e uma fonte de alimentação com 5 V e 20 A durante 20 s.

As microestruturas foram observadas num microscópio *Olympus CX40* e num microscópio invertido *Leica DMI 5000 M*.

4.2.5 Difração por raios-X

A difração por raios-X foi efetuada utilizando a linha de feixe HEMS no sincrotrão PETRA III, DESY (Hamburgo, Alemanha) com uma energia do feixe de 87,1 keV (0,14235 Å).

Um detetor 2D Perkin Elmer, com um tamanho de pixel de 200 μm , foi utilizado para capturar os anéis de Debye-Scherrer. Estes anéis foram integrados ao longo de todo o ângulo azimutal completo (φ) utilizando o software Fit2D, disponível gratuitamente, para obter os padrões de difração convencionais (intensidade por espaçamento interatómico). O tamanho do feixe utilizado foi de 1x1 mm e o detetor foi colocado a 1517 mm das amostras. Utilizou-se o pó LaB_6 para calibrar o detetor de forma a estimar a ampliação do pico instrumental associado à linha de feixe, sendo o tempo de exposição escolhido de 5 segundos.

4.2.6 Medições de microdureza de Vickers

As medições de microdurezas foram efetuadas nas secções das amostras utilizadas para a análise da microestrutura. As indentações realizaram-se numa máquina *Mitutoyo HM-112 Micro-Vickers Hardness Testing Machine*, por uma carga de 1 kgf durante 5 s. As indentações foram executadas numa linha central à amostra, desde o substrato até ao topo, com uma distância de 500 μm entre si.

4.2.7 Provetes de compressão

Os provetes de compressão foram criados a partir de uma secção vertical e uma horizontal. Os provetes foram fabricados respeitando a norma E9-09 da ASTM [24], utilizando um rácio comprimento/diâmetro de 2. Assim, fabricaram-se provetes com 6 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro. Por cada amostra criaram-se dois provetes em cada secção.

5

Verificação do processo

Neste capítulo analisa-se a calibração da quantidade de inoculantes introduzida pelo equipamento, verifica-se o veículo de introdução dos inoculantes, realiza-se um ensaio do processo de introdução dos mesmos num material e efetua-se uma simulação da temperatura do banho de fusão.

5.1 Quantidade de inoculantes introduzida

O principal parâmetro no processo de inoculação consiste na quantidade de inoculantes introduzidos em cada camada. Sabendo que a máquina de WAAM utilizada é controlada pelo programa *Repetier-Host*, programou-se um código G que realiza as camadas de soldadura e a introdução de inoculantes. De maneira a constatar se a quantidade definida pelo programa é igual à expelida pela máquina, foram realizados ensaios de inoculação. Estes ensaios consistiam em colocar uma mistura de pasta de soldadura com inoculantes (neste caso foram utilizadas partículas de TiB_2) na seringa e realizar apenas a saída dessa mistura. Posteriormente, foi determinada a massa da quantidade expelida e comparada com a previamente indicada pelo programa. Efetuaram-se medições para quatro quantidades de inoculantes diferentes e, por cada uma dessas quantidades, realizaram-se cinco ensaios. A massa da mistura obtida experimentalmente é dada pela média desses cinco ensaios. Os dados obtidos experimentalmente e os teóricos obtidos pelo programa são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Massas das misturas teórica e experimental e erro relativo.

Percentagem mássica das partículas [%]	Massa da mistura obtida pelo programa [g]	Massa da mistura real [g]	Erro relativo [%]
1,5	3,29	3,09	6,47
1	2,19	2,3	4,78
0,75	1,63	1,76	7,39
0,5	1,09	1,19	8,40

A partir da Tabela 5.1 verifica-se que o erro relativo é reduzido e apenas tem influência nas centésimas da percentagem mássica das partículas. Como este erro ocorre devido à inércia da mistura e às forças criadas pela redução de área ao longo da tubulação e no parafuso com furo, para se ter um erro próximo de nulo devem-se considerar todos estes fenómenos. Assim, de maneira a facilitar o processo, em vez de se criar um programa que determine a massa da mistura muito próxima da experimental, utilizou-se o programa criado. Após ser indicada a percentagem mássica das partículas desejada, realizaram-se cinco extrusões da mistura e determinou-se a sua massa. A partir da média da massa das cinco extrusões calculou-se a percentagem mássica das partículas real e realizaram-se ajustes até se obter a percentagem desejada. Este ajuste foi fácil de efetuar, uma vez que a percentagem obtida pelo programa já era próxima da real.

5.2 Veículo de introdução de inoculantes

Como foi referido anteriormente, o veículo de introdução dos inoculantes é uma pasta convencional de soldadura. Esta pasta é expelida pelo bico de soldadura e, por consequência, misturada com o banho de soldadura, logo, foi necessário verificar se este veículo afetava as propriedades das paredes efetuadas pela máquina de WAAM.

Para tal, utilizaram-se duas pastas de soldadura e foram realizadas três paredes de Inconel 625 com dez camadas. As pastas escolhidas foram a pasta de soldadura comercializada pela *NEVEX* (Pasta Desoxidante SW21) e a pasta desoxidante SW21 modificada. As designações das amostras são exibidas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Designação das amostras utilizadas na verificação da inocuidade dos veículos dos inoculantes.

Designação da amostra	Pasta de soldadura utilizada
AB1	Sem pasta (Amostra controlo)
AS1	Pasta de soldadura comercializada
AN1	Pasta de soldadura modificada

De forma a verificar se as pastas são inócuas, realizou-se uma análise das amostras por microscopia ótica, inspeção visual e ensaios de microdurezas.

5.2.1 Análise da microestrutura e inspeção visual

A partir das paredes efetuadas utilizaram-se secções da zona central de cada parede para realizar o ataque eletroquímico. As amostras após a preparação metalográfica são exibidas na Figura 5.1.

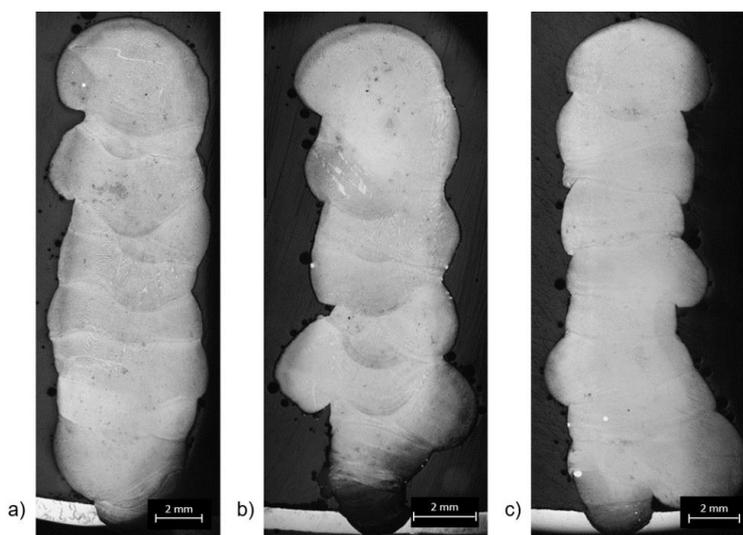


Figura 5.1 - Microestrutura das amostras a) sem adição de pasta b) com adição da pasta modificada e c) com adição da pasta comercializada.

Tendo em conta a Figura 5.1 constata-se que a microestrutura nas diferentes amostras é maioritariamente composta por dendrites colunares, contudo, na amostra com adição da pasta comercializada é observado um menor comprimento das dendrites.

Ao realizar uma inspeção visual, verificou-se que nenhuma amostra apresenta poros. Ao medir as três amostras, constatou-se que a amostra base tinha 20 mm de altura, a amostra com pasta comercializada tinha 21 mm de altura e a amostra com pasta modificada tinha 19,5 mm de altura.

5.2.2 Ensaios de microdurezas

Os ensaios de microdurezas foram efetuados nas secções das amostras utilizadas para a análise da microestrutura. Os resultados deste ensaio são apresentados na Figura 5.2.

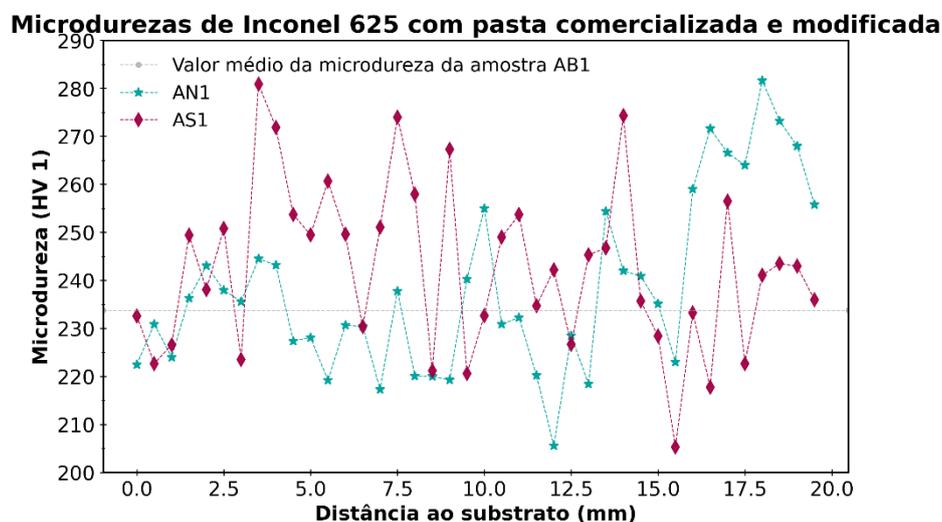


Figura 5.2 - Microdurezas das amostras de Inconel 625 com a pasta comercializada e modificada.

Uma vez que nas duas primeiras camadas o material do substrato também foi fundido e nas duas últimas ocorreu um arrefecimento mais homogêneo, as microdurezas dos primeiros dois milímetros da amostra e dos últimos dois foram ignoradas. Com estes dados verificou-se uma dureza média da amostra AB1 de 234 HV, uma dureza média da amostra AS1 de 245 HV e da amostra AN1, uma dureza média de 233 HV. Logo, a pasta de soldadura modificada não provocou alterações na dureza da amostra, enquanto a pasta de soldadura comercializada alterou, apesar de em reduzida quantidade, a dureza da amostra.

5.3 Inoculação no material

Para verificar se os inoculantes são introduzidos no material, realizaram-se ensaios de dureza em paredes com trinta camadas de aço de alta resistência e baixa liga (HSLA).

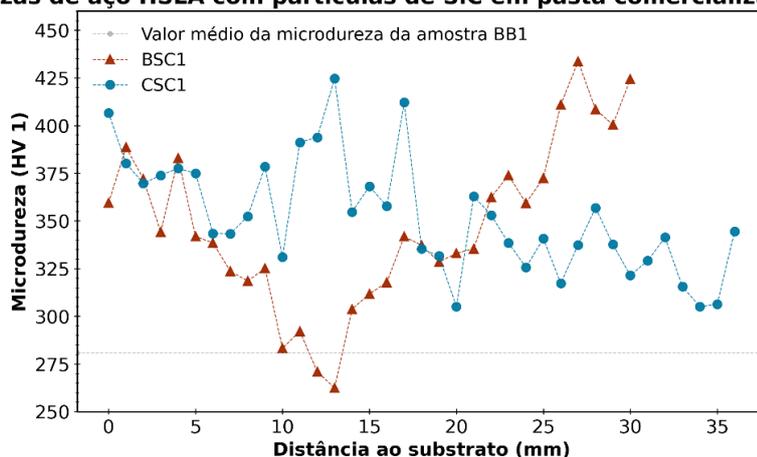
Foram criadas três paredes, uma de controlo, sem adição de inoculantes, outra com uma mistura da pasta de soldadura comercializada e partículas de SiC e uma final com a pasta de soldadura modificada e partículas de SiC. Ambas as misturas possuíam 15 % em peso de partículas de SiC. A designação destas amostras e a percentagem mássica de partículas de SiC são apresentadas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Designação das amostras utilizadas na verificação do processo de inoculação, pasta utilizada e percentagem mássica das partículas de SiC.

Designação da amostra	Pasta de soldadura utilizada	Percentagem mássica de partículas de SiC [%]
BB1	Sem pasta (Amostra controlo)	0
CSC1	Pasta de soldadura comercializada	1,27
BSC1	Pasta de soldadura modificada	1,27

Ao criar estas paredes, constatou-se que a pasta de soldadura comercializada ao ser extrudida pelo parafuso evaporava devido às altas temperaturas do processo, e as partículas eram maioritariamente misturadas com o gás de proteção. No caso da pasta de soldadura modificada, verificou-se que esta era extrudida em redor do fio e, ao atingir o banho de fusão, fundia. Neste caso a maioria da pasta entrava em contato com o banho e as partículas, por consequência, eram introduzidas, mas uma parte escorria pela parede e não inoculava o material.

As indentações nos ensaios de microdurezas foram efetuadas com a máquina referida no subcapítulo anterior utilizando uma carga de 1 kgf durante 5 s. Estas indentações foram realizadas desde o substrato até ao topo da amostra com uma distância de 1 mm entre si. Os resultados dos ensaios de microdurezas são exibidos na Figura 5.3.

Microdurezas de aço HSLA com partículas de SiC em pasta comercializada e modificada**Figura 5.3** - Microdurezas das amostras de aço HSLA com partículas de SiC utilizando a pasta comercializada e modificada como veículo.

Observando a Figura 5.3, verifica-se que as amostras de aço com partículas de SiC têm durezas superiores à amostra base, ignorando as duas primeiras camadas iniciais e as duas

finais, como efetuado para as amostras de Inconel, tem-se uma dureza média de 281 HV na amostra BB1, uma dureza média de 329 HV na amostra BSC1 e uma dureza média de 349 HV na amostra CSC1. Ou seja, um aumento de 17 % na dureza da amostra com pasta de soldadura modificada e um aumento de 24 % na dureza da amostra com pasta de soldadura comercializada, ambas face à amostra base. O aumento da dureza na amostra com pasta de soldadura comercializada face à modificada resultou de uma maior introdução de partículas no banho de soldadura, uma vez que a pasta modificada escorria para os lados da parede. Contudo, também é possível que os elementos químicos que compõem a pasta comercializada influenciem a microdureza da amostra.

5.4 Simulação da temperatura no banho de fusão

Desenvolveu-se um modelo termomecânico de paredes com nove camadas depositadas por WAAM usando o software comercial *ESI SYSWELD*, para estimar a temperatura do banho de fusão. O modelo da fonte de energia utilizado para simular o arco elétrico foi o modelo de elipsoide duplo Goldak [25]. Na Figura 5.4 é apresentada a malha realizada para determinar as temperaturas no banho de fusão. Com esta malha determinaram-se as temperaturas a 10 mm do banho de fusão, essas temperaturas podem ser observadas pela linha amarela na Figura 5.5.

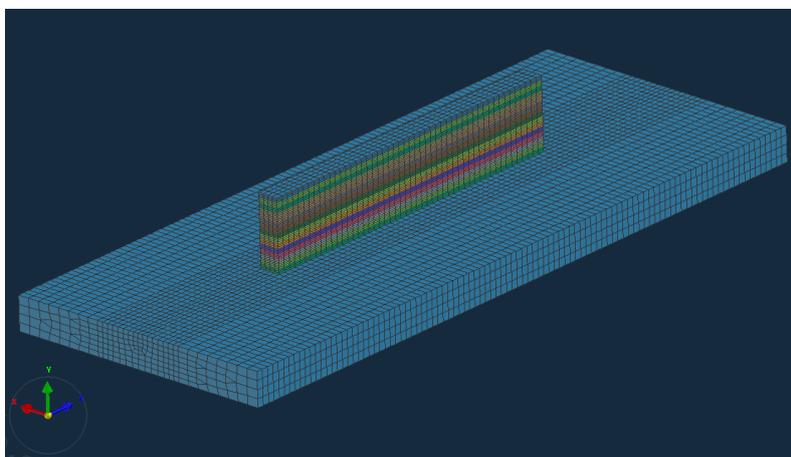


Figura 5.4 - Malha da parede com 9 camadas no software *ESI SYSWELD*.

Para validar o modelo efetuado, determinaram-se os ciclos térmicos de uma parede de nove camadas utilizando termopares a 10 mm da parede. Estes valores são apresentados pela linha azul da Figura 5.5.

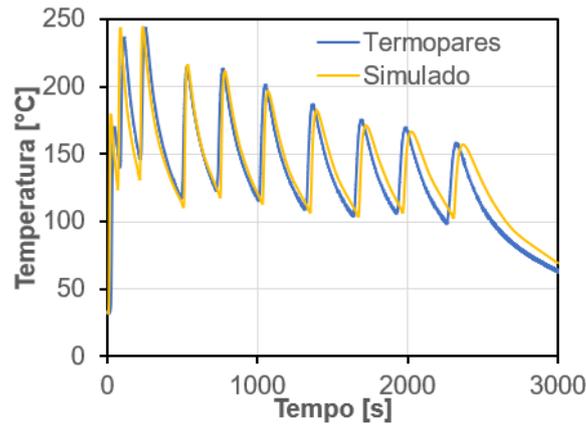


Figura 5.5 - Temperaturas determinadas pela simulação e pelos termopares a uma distância de 10 mm do banho de fusão.

Observando a Figura 5.5 verifica-se que os ciclos térmicos simulados e os medidos mostram uma boa concordância, facto que valida o modelo de elementos finitos desenvolvido. Assim, determinou-se a temperatura do banho de fusão em nove camadas, sendo que esta temperatura é apresentada na Figura 5.6, bem como as temperaturas de fusão das partículas de SiC, TiC e TiB₂.

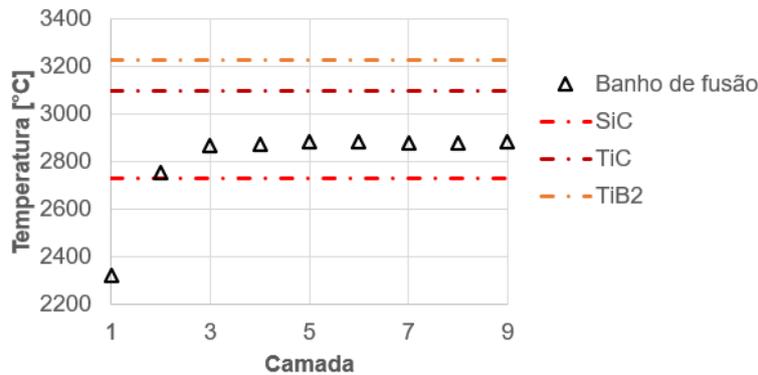


Figura 5.6 - Temperatura do banho de fusão e temperaturas de fusão das partículas de SiC, TiC e TiB₂.

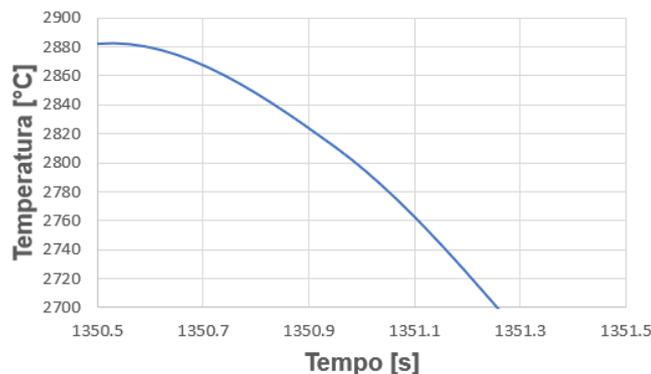


Figura 5.7 - Tempo em que a temperatura do banho de fusão é superior à temperatura de fusão das partículas de SiC.

A partir deste modelo constatou-se que a temperatura do banho de fusão é superior à temperatura de fusão das partículas de SiC e inferior ao ponto de fusão das partículas de TiC e

de TiB_2 . Na Figura 5.7, constata-se que o tempo em que o banho de fusão se encontra a uma temperatura de fusão superior à temperatura de fusão das partículas de SiC, é cerca de 0,8 s, logo, estas muito possivelmente não fundem totalmente.

Uma vez que a temperatura do banho de fusão é superior à temperatura de fusão das partículas de SiC, é necessário estudar termodinamicamente o comportamento das partículas no banho de fusão. Para realizar este estudo recorreu-se ao programa *Thermo-calc* e obteve-se o diagrama ternário Si-C-Ni a 2900 °C apresentado na Figura 5.8.

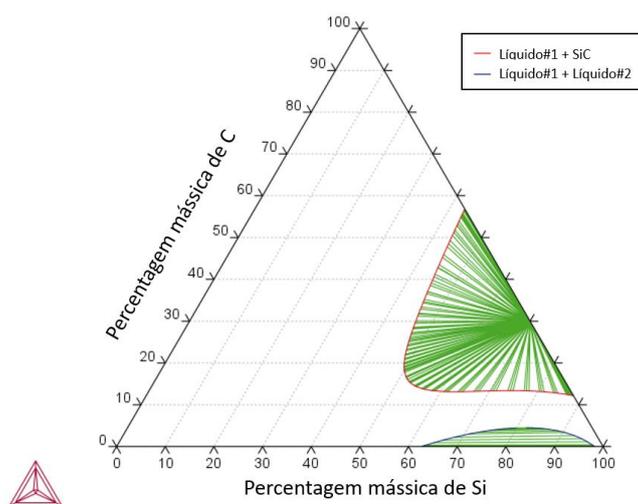


Figura 5.8 - Diagrama ternário Si-C-Ni a 2900 °C.

A Figura 5.8 indica que, termodinamicamente, a 2900 °C o SiC tende a dissolver-se no banho de fusão. Assim, apesar da tendência do SiC se fundir, o reduzido tempo a elevadas temperaturas inibe a dissolução total indicando uma possível dissolução parcial das partículas de SiC.

5.5 Conclusões

Verificou-se que o equipamento consegue inocular paredes produzidas por WAAM. Acresce que, a pasta de soldadura mais adequada foi a pasta de soldadura modificada, uma vez que é inócua face à microdureza. Contudo, a pasta com a melhor capacidade para introduzir partículas no material foi a pasta comercializada, uma vez que torna possível a introdução de uma maior quantidade de partículas, sendo mais facilmente misturável com o banho de fusão comparativamente à pasta modificada. As partículas de TiC e TiB_2 não fundem no banho de fusão, no entanto, as partículas de SiC, muito possivelmente, fundem parcialmente.

6

Resultados e discussão

Este capítulo é dedicado à caracterização macroscópica e microscópica das amostras e à análise da difração de raios-X, das microdurezas e das tensões de cedência e a 70 % de extensão das paredes.

6.1 Caracterização macroscópica

Observando as amostras após a deposição das vinte camadas não se verificou nenhum defeito, no entanto, depois de cortar as paredes notou-se a presença de poros no meio da amostra ASC2 e um poro perto do substrato na amostra ATC1. O poro observado na amostra ATC1 pode-se ter formado em virtude da existência de impurezas no substrato.

Na Tabela 6.1 são apresentadas a altura e a área de cada amostra. Verifica-se que a altura da amostra base é inferior às amostras com inoculantes. Este aumento da altura nas amostras com introdução de partículas pode-se dever ao aumento da tensão superficial e à diminuição da temperatura das extremidades do banho de fusão, uma vez que estas estão em contato com a pasta de soldadura. Tal circunstância pode levar a uma diminuição do gradiente $\partial\gamma/\partial T$ e conseqüentemente a uma diminuição da espessura de cada camada e um aumento da sua altura [26].

Tabela 6.1 - Altura e área das amostras.

Designação da amostra	Altura [mm]	Área [mm²]
AB2	36,6	261,8
ATC1	39,9	234,6
ATC2	41,5	261,8
ATB1	37,5	206,4
ATB2	38,0	180,6
ASC1	43,8	219,0
ASC2	40,3	229,9

Observando a Tabela 6.1, verifica-se que a área da amostra base é superior às amostras com inoculantes. Esta diferença pode surgir por não se estabelecer o arco ou devido a uma instabilidade deste e, por consequência, não se realizar deposição de material.

Na Tabela 6.2 são expostas a largura efetiva, a da parede e a razão entre estas. A amostra base detém a maior largura efetiva e a maior largura da parede, possivelmente em virtude da diminuição do gradiente $\partial\gamma/\partial T$ nas amostras com inoculantes. A razão entre a largura da parede e a efetiva nas paredes com inoculantes é próxima da razão da amostra base, excetuando-se a da amostra ATB2. Esta apresenta uma razão superior à amostra base que, provavelmente, se deve a um deslocamento reduzido do eixo x da tocha da máquina de WAAM.

Tabela 6.2 - Largura efetiva, da parede e razão entre a largura da parede e a efetiva.

Designação da amostra	Largura efetiva [mm]	Largura da parede [mm]	Razão entre a largura da parede e a efetiva
AB2	4,9	9,6	2,0
ATC1	3,8	8,2	2,2
ATC2	3,9	9,1	2,3
ATB1	3,5	7,1	2,0
ATB2	2,4	7,3	3,0
ASC1	3,8	7,1	1,9
ASC2	3,7	7,3	2,0

6.2 Caracterização microscópica

A micrografia da zona central apresentada na Figura 6.1 a), revela que a amostra com material base apresenta uma microestrutura maioritariamente composta por dendrites colunares. Tal facto ocorre por causa da existência de um gradiente de temperatura, este

gradiente é causado devido a um fluxo de calor criado a partir do material fundido para o substrato ou para a camada anteriormente depositada. Ou seja, na criação das amostras, o fluxo de calor criado é direcional e perpendicular à superfície do substrato ou da camada anteriormente depositada. Na zona interior da amostra, apresentada na Figura 6.1 a), verifica-se um crescimento de dendrites colunares de grandes dimensões, cerca de 458 μm em média, uma vez que, nesta zona, o arrefecimento é apenas efetuado por condução com a camada anteriormente depositada ou com o substrato [27].

Na zona lateral da amostra, exibida na Figura 6.1 b), observam-se dendrites colunares de menores dimensões, cerca de 277 μm em média, estas dendrites têm dimensões inferiores às da zona central porque o arrefecimento neste local é efetuado, não só por condução com a camada inferior ou com o substrato, mas também por convecção e radiação [27]. Para além de uma diferença entre a zona interior e lateral, existe uma diferença entre a zona inferior da amostra, a zona central da amostra e o topo da amostra. Essas diferenças ocorrem porque as camadas inferiores estão próximas do substrato que se encontra a uma temperatura inferior e, por este ser de aço, tem uma condutividade térmica superior face ao Inconel 625, originando uma dissipação de calor por condução superior às camadas superiores, assim o gradiente de temperatura é superior nas camadas inferiores [28].

Devido a este fenómeno, nas camadas inferiores apresentadas na Figura 6.1 d), observa-se a formação de uma estrutura de dendrites celulares refinadas e algumas dendrites colunares. Com o aumento do número de camadas depositadas, a dissipação de calor é cada vez menor e, por conseguinte, o gradiente de temperatura reduz. Como a transferência de calor é diferente em cada nova camada depositada, apesar de se utilizar uma temperatura constante de interpasse, ao depositarem-se mais camadas o calor é acumulado devido a uma taxa de arrefecimento cada vez menor. Com a redução do gradiente de temperatura verifica-se que existe uma mudança da microestrutura na zona central, visível na Figura 6.1 a), para uma microestrutura constituída maioritariamente por dendrites colunares e algumas estruturas celulares menos refinadas do que as da zona inferior [28].

Devido ao fluxo de calor ser preferencialmente unidirecional e ao elevado gradiente térmico no banho de fusão, o crescimento epitaxial é favorecido, ou seja, há uma continuidade cristalográfica entre a camada anterior e aquela a ser depositada. Esse facto permite o crescimento de dendrites colunares longas as quais, algumas vezes, atravessam duas camadas e conjuntos de dendrites colunares que se estendem por várias camadas. Na zona do topo da

amostra, apresentada na Figura 6.1 c), observa-se uma camada sem refusão. Nesta camada é possível verificar a influência do gradiente de temperatura e da taxa de solidificação na microestrutura. Na mesma figura também se observa a existência de uma microestrutura de dendrites com braços secundários devido a um arrefecimento do material por condução com a camada anteriormente depositada e um arrefecimento por convecção e radiação, ou seja, uma solidificação mais heterogênea, para além disto, o gradiente de temperatura é reduzido face às restantes zonas. Nesta zona também são observadas dendrites colunares e dendrites celulares que são formadas devido à microestrutura já se encontrar orientada por causa do fluxo de calor unidirecional e pela rápida solidificação do banho de fusão por condução com a camada anterior [28]. Em todas as camadas anteriores a sua microestrutura no topo, antes de se realizar a deposição de uma nova camada, é semelhante à apresentada na Figura 6.1 c), mas, devido à deposição de uma nova camada, esta microestrutura é refundida e as dendrites dispostas aleatoriamente são fundidas.

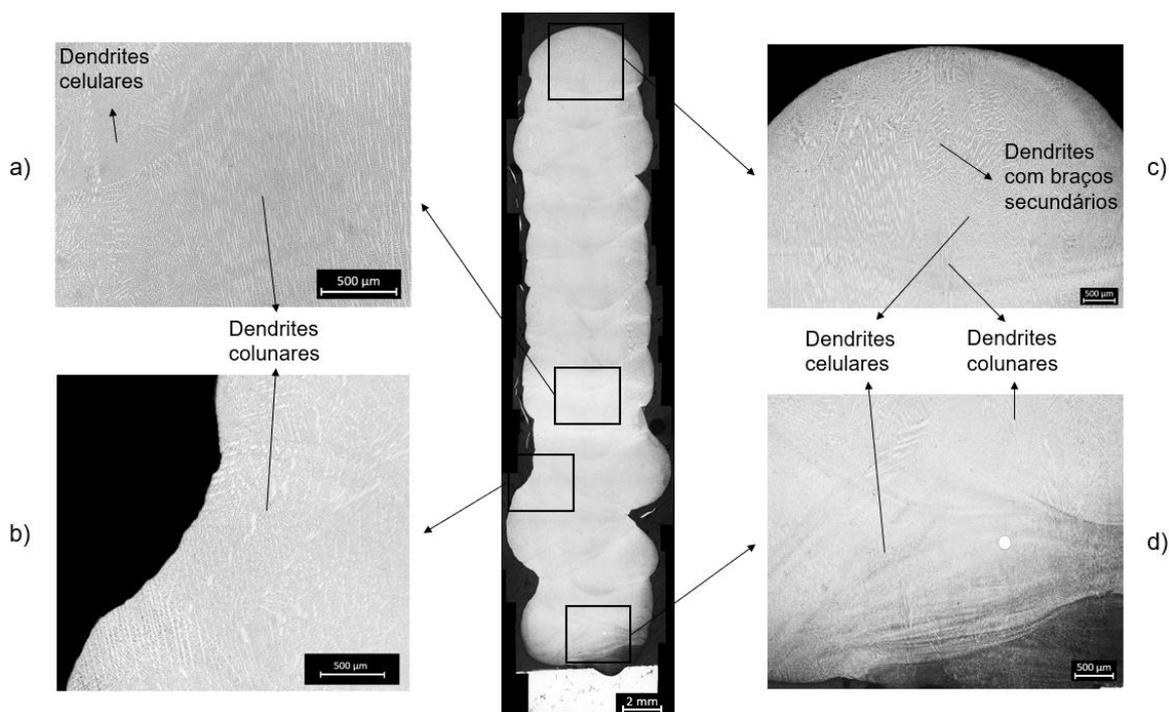


Figura 6.1 - Microscopia da amostra de material base sem inoculantes a) microscopia da zona central interior b) microscopia da zona lateral c) microscopia da zona do topo d) microscopia da zona inferior.

A amostra com a introdução de uma percentagem mássica de 0,41 de partículas de TiC exhibe uma microestrutura com algumas dendrites colunares, mas mais refinadas e em menor número face à amostra de material base, como pode ser comprovado comparando a Figura 6.2 b) com a c). Essa circunstância deve-se à ação das partículas de TiC criarem locais de nucleação secundária. Estes locais induzem a formação de dendrites equiaxiais que atuam como barreiras na criação de dendrites colunares, como é constatável na Figura 6.2 a). Assim,

com a introdução destas partículas, as dendrites colunares possuem menor dimensão face ao material sem inoculantes, cerca de $440\ \mu\text{m}$, e ocorre uma redução na quantidade de conjuntos de dendrites colunares. Como estas dendrites apenas se formam na zona central mais superior, o gradiente de temperatura é menor, logo, muitas das dendrites têm braços secundários. Em toda a amostra verifica-se a existência de inúmeras dendrites equiaxiais e celulares que na amostra base apenas se notam na zona inferior da amostra. Nas zonas laterais da parede a microestrutura é caracterizada por aglomerados de dendrites finas com direções aleatórias. Face à amostra base, a amostra com uma percentagem mássica de 0,41 de partículas de TiC, apresenta dendrites mais refinadas e menos orientadas. A diferença entre microestruturas da amostra com partículas de TiC e da amostra base é apresentada nas Figuras 6.2 b) e c).

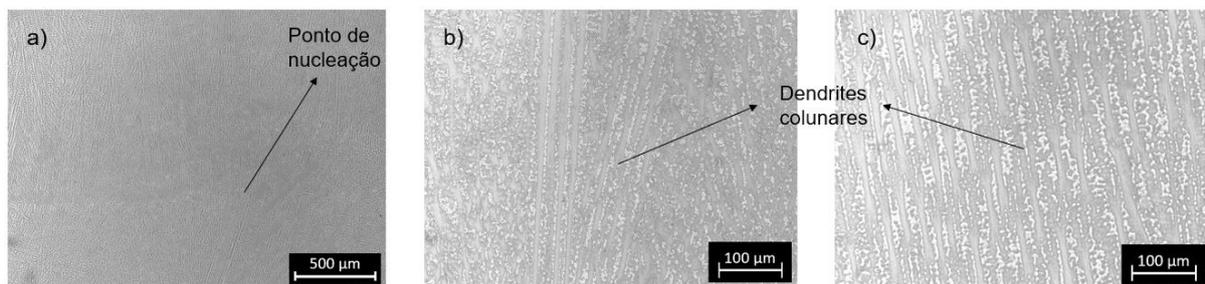


Figura 6.2 - Microscopias da a) zona central da amostra com %wt de 0,4 de partículas de TiC b) aproximação desta zona e c) da zona central da amostra base.

A microestrutura da amostra com a introdução de 0,57 de %wt de partículas de TiC consiste, maioritariamente, em dendrites colunares como se verifica na Figura 6.3 a). Essas dendrites são observadas na zona central interior da amostra. As dendrites colunares são observadas em conjuntos e desde as camadas mais iniciais. Na Figura 6.3 c) são exibidas algumas dendrites colunares de reduzidas dimensões face à amostra base e uma microestrutura muito refinada, em redor dessas dendrites. A microestrutura desta amostra também é caracterizada pela existência de muitas dendrites equiaxiais, próximas de equiaxiais e celulares, bem como por dendrites de dimensões reduzidas com braços secundários, com cerca de $399\ \mu\text{m}$, como se observa nas Figuras 6.3 a) e b). As dendrites com braços secundários encontram-se orientadas aleatoriamente e são mais refinadas, como é constatado comparando as Figuras 6.1 a) e 6.3 a). Este refinamento das dendrites ocorre devido à criação de locais de nucleação secundária por parte das partículas de TiC. Na Figura 6.3 a) é exposto um ponto de nucleação na camada inferior e, na camada superior, observa-se a formação de dendrites colunares refinadas, verificando-se que algumas dessas dendrites encontram-se dispostas aleatoriamente. A microestrutura da zona lateral é composta por dendrites mais refinadas com braços secundários face à amostra base e dendrites equiaxiais, ambas as estruturas de dendrites

são dispostas aleatoriamente. Comparando as Figuras 6.3 b) e c) com a Figura 6.2 b), verifica-se que a microestrutura da amostra com %wt de 0,57 de partículas de TiC é mais refinada.

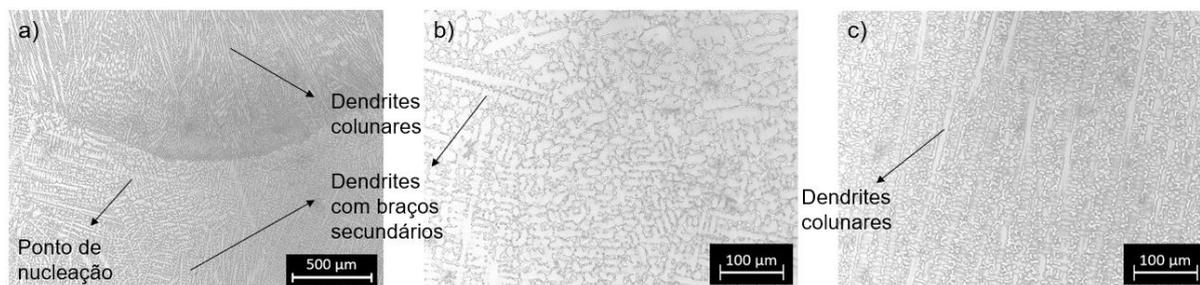


Figura 6.3 – Microscopias da amostra com uma %wt de 0,57 de partículas de TiC a) da zona central interior b) aproximação da zona central interior c) aproximação da zona central interior inferior.

A microestrutura da amostra com a introdução de uma %wt de 0,31 de partículas de TiB₂ apresenta alguns conjuntos de dendrites colunares de dimensões reduzidas. A microestrutura desta amostra revela dendrites de dimensões reduzidas com braços secundários e dendrites equiaxiais dispostas com uma direção aleatória, esta microestrutura é apresentada na Figura 6.4 a). Estas estruturas são observadas, maioritariamente, nas zonas do topo das camadas e formam-se devido à presença de pontos de nucleação secundária e a um arrefecimento por condução, convecção e radiação. Nestas zonas e, no interior da amostra, notam-se a presença de dendrites celulares e equiaxiais. A microestrutura exibida nas Figuras 6.4 b) e c) é muito refinada face à amostra base e aparenta ser menos orientada. Nas zonas laterais da amostra observa-se uma microestrutura de dendrites com braços secundários e celular devido a um arrefecimento por condução e convecção e a criação de pontos de nucleação secundária. Na Figura 6.4 b) constata-se que as dendrites com braços secundários são menos orientadas e em maior número face à Figura 6.4 c), esta diferença ocorre porque a Figura 6.4 b) é de uma zona inferior da amostra, logo, existe um gradiente de temperatura superior e dendrites pouco orientadas nesse local.

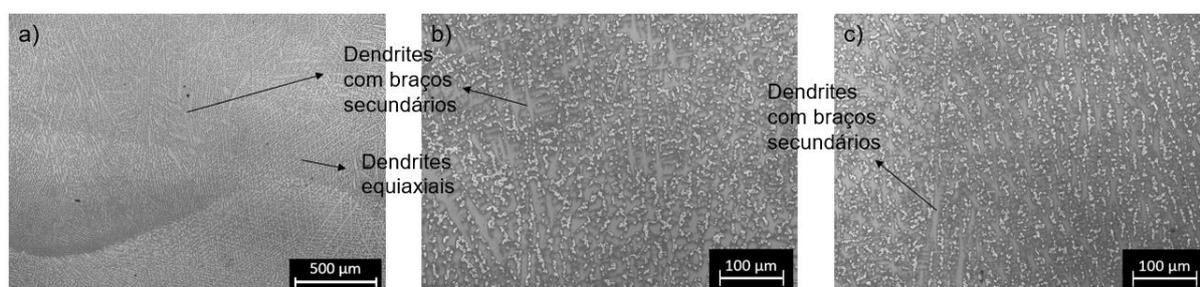


Figura 6.4 - Microscopia da amostra com uma %wt de 0,31 de partículas de TiB₂ a) da zona central inferior b) uma aproximação dessa zona e c) da zona central superior.

Ao introduzir uma %wt de 0,56 de partículas de TiB₂ em Inconel 625 ocorre uma mudança significativa na microestrutura face ao material base. A microestrutura desta amostra

é constituída por dendrites colunares com dimensões inferiores face à amostra base, cerca de 261 μm , dendrites equiaxiais e celulares e conjuntos de dendrites com braços secundários com direção aleatória, como é possível observar na Figura 6.5 a). Não são observados conjuntos de dendrites colunares, o que significa que as partículas introduzidas conseguiram interromper o crescimento desses conjuntos. Na Figura 6.5 a) é possível observar um conjunto de dendrites de dimensões reduzidas, estes conjuntos, tal como na amostra anteriormente apresentada com a introdução de partículas de TiB_2 , são formados nos topos de todas as camadas, mas, nesta amostra, os conjuntos estendem-se por todo o topo da camada até ao meio da mesma. Nas Figuras 6.5 b) e c), as dendrites colunares e com braços secundários não apresentam uma orientação tão notável como na amostra base. Comparando a Figura 6.5 b) com a Figura 6.4 b), verifica-se a existência de uma microestrutura mais refinada e a presença de dendrites menos orientadas. Na zona lateral da amostra constata-se uma microestrutura de dendrites com braços secundários e celular.

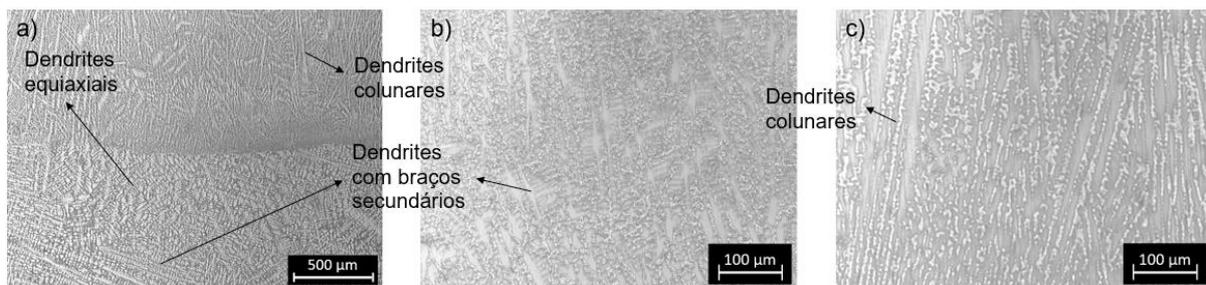


Figura 6.5 – Microscopia da amostra com uma %wt de 0,56 de partículas de TiB_2 a) da zona central inferior b) uma aproximação dessa zona e c) da zona central superior.

A microscopia da amostra com uma %wt de 0,7 de partículas de SiC apresenta uma microestrutura de conjuntos de dendrites colunares orientadas e dendrites com braços secundários como apresentado na Figura 6.6 a). Nas camadas inferiores da amostra, estes conjuntos são compostos por dendrites longas as quais, na sequência da deposição de camadas, reduzem as suas dimensões, esse facto deve-se à diminuição do gradiente de temperatura e à formação de pontos de nucleação secundários. Face à amostra base, estas dendrites apresentam dimensões inferiores, com cerca de 309 μm . Esta diferença de microestrutura é apresentada nas Figuras 6.6 b) e c). Nesta amostra também são observadas muitas dendrites equiaxiais e celulares. Na Figura 6.6 a) nota-se a formação de dendrites celulares no topo de uma camada as quais agem como uma barreira às dendrites longas. A formação destas dendrites celulares é causada pela existência de um, ou vários, pontos de nucleação secundária. Assim, observando a camada depositada em cima, verifica-se que a formação de novas dendrites com braços secundários não é tão orientada. Na Figura 6.6 b) constata-se que a microestrutura em redor

das dendrites com braços secundários é maioritariamente celular, como observado na amostra com partículas de TiC. Nas zonas laterais da amostra, observa-se uma microestrutura de dendrites celulares, equiaxiais e próximas de equiaxiais.

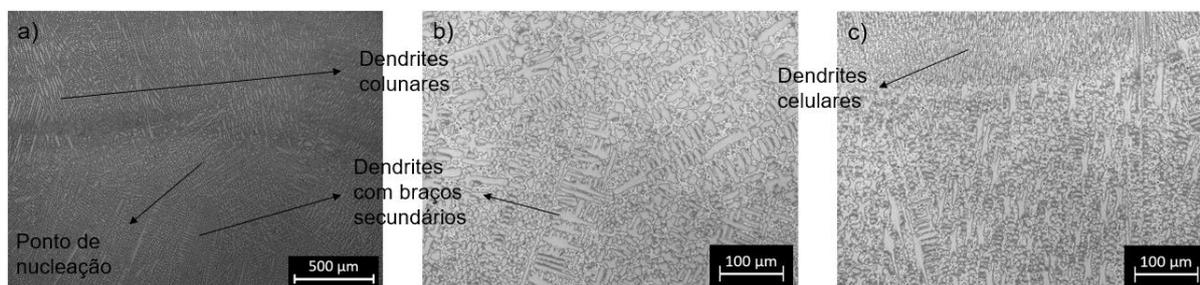


Figura 6.6 - Microscopia da amostra com uma %wt de 0,70 de partículas de SiC a) da zona central b) uma aproximação dessa zona e c) da zona central superior.

A microestrutura da amostra com uma %wt de 0,85 de partículas de SiC é composta por inúmeras dendrites equiaxiais, próximas de equiaxiais e com braços secundários com cerca de 348 μm , como é apresentado na Figura 6.7 a). Também são observados alguns conjuntos de dendrites colunares e dendrites longas. A maioria dos conjuntos de dendrites colunares e algumas dendrites celulares são observados na zona central inferior, com o aumento do número de camadas verifica-se uma mudança na microestrutura para estruturas de dendrites com braços secundários e equiaxiais. Nas Figuras 6.7 b) e c), constata-se que a microestrutura é mais refinada face à amostra base e exibe a formação de dendrites em direções aleatórias. Face à amostra com uma %wt de 0,7 de partículas de SiC, não se verifica uma grande alteração na microestrutura, como se pode observar comparando as Figuras 6.6 b) e 6.7 b). Nas zonas laterais observa-se uma microestrutura de dendrites com braços secundários e equiaxiais.

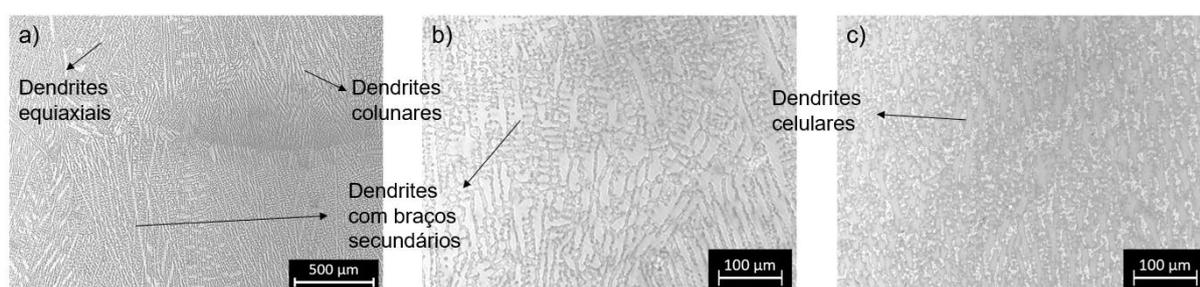


Figura 6.7 – Microscopia da amostra com uma %wt de 0,85 de partículas de SiC a) da zona central superior b) uma aproximação dessa zona e c) da zona central.

Ao introduzir uma %wt de 0,67 de SiC com a pasta de soldadura comercializada, a microestrutura é semelhante à amostra com uma %wt de 0,7 de SiC com pasta de soldadura modificada, como pode ser observado na Figura 6.8 a). A microestrutura é maioritariamente composta por conjuntos de dendrites colunares de menor dimensão face à amostra base, com cerca de 273 μm . Também são observadas muitas dendrites celulares, equiaxiais e dendrites de

dimensões reduzidas, como se pode observar na Figura 6.8 a). Nesta figura também se verificam conjuntos de dendrites de pequenas dimensões no topo das camadas, que atuam como barreira à formação de dendrites longas. Na Figura 6.8 b) nota-se, tal como na amostra com uma %wt de 0,7 de partículas de SiC com a pasta modificada, a formação de uma microestrutura de dendrites celulares em volta das dendrites com braços secundários na zona central da amostra. A microestrutura apresentada na Figura 6.8 c) é semelhante à microestrutura apresentada na Figura 6.6 c), o que demonstra a semelhança entre as amostras com pastas de soldadura diferentes com quase a mesma %wt de partículas de SiC. Apesar destas semelhanças a amostra com a pasta comercializada apresenta uma microestrutura mais refinada, com menos conjuntos de dendrites colunares e com dendrites dispostas mais aleatoriamente, como é possível verificar comparando a Figura 6.6 a) com a Figura 6.8 a). Consequentemente, com utilização da pasta de soldadura comercializada o efeito das partículas em refinar a microestrutura é mais eficaz. Nas zonas laterais da amostra observa-se uma microestrutura de dendrites equiaxiais e dendrites com braços secundários de pequenas dimensões.

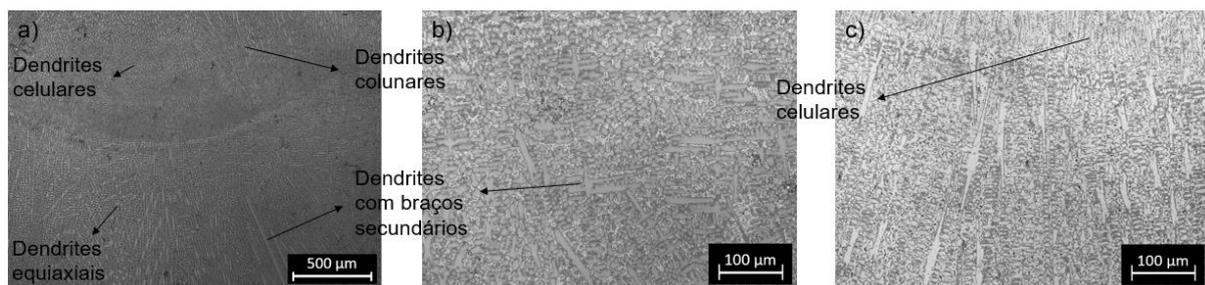


Figura 6.8 - Microscopia da amostra com uma %wt de 0,67 de partículas de SiC com pasta de soldadura comercializada a) da zona central b) uma aproximação dessa zona e c) da zona central superior.

A microestrutura da amostra com uma %wt de 1,35 de partículas de SiC com utilização da pasta de soldadura comercializada é constituída por dendrites com braços secundários e dendrites colunares de reduzidas dimensões com direção aleatória, com cerca de 265 µm, como se pode observar na Figura 6.9 a). Verifica-se uma enorme mudança na microestrutura face à amostra base e não se observam conjuntos de dendrites colunares. Nas Figuras 6.9 b) e c), nota-se que a microestrutura é muito refinada. Verifica-se a existência de inúmeros conjuntos de dendrites de reduzidas dimensões que se estendem ao longo das camadas, essas dendrites têm direção aleatória e são formadas devido à existência de pontos de nucleação secundária. Um destes conjuntos é apresentado na Figura 6.9 a). Ao longo da amostra são observadas muitas dendrites equiaxiais e celulares, sem prejuízo de se notarem algumas dendrites longas. Constata-se também que a microestrutura é semelhante em todas as camadas da amostra, como é possível verificar através da comparação entre as Figuras 6.9 b) e c). Comparando esta

amostra com a amostra com uma %wt de 0,67 de partículas de SiC com a pasta de soldadura comercializada, observa-se uma microestrutura mais refinada e as dendrites com braços secundários são dispostas mais aleatoriamente, como decorre da comparação entre as Figuras 6.8 e 6.9.

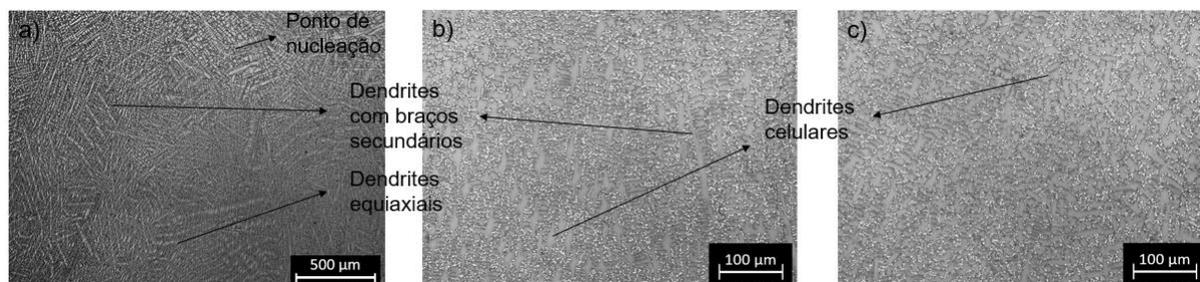


Figura 6.9 - Microscopia da amostra com uma %wt de 1,35 de partículas de SiC com pasta de soldadura comercializada a) da zona central b) uma aproximação dessa zona e c) da zona central inferior.

A microscopia da amostra com uma %wt de 0,93 de partículas de TiC utilizando a pasta de soldadura comercializada apresenta uma microestrutura maioritariamente composta por dendrites com braços secundários de pequenas dimensões, com cerca de 259 µm, como resulta da Figura 6.10 a). Não é verificada uma orientação acentuada das dendrites, como se pode observar nas Figuras 6.10 a) e c). São constatados alguns conjuntos de dendrites colunares, mas de dimensão reduzida. Ao longo da amostra verifica-se a presença de dendrites equiaxiais e conjuntos de dendrites de reduzidas dimensões, como se pode notar na Figura 6.10 c). A microestrutura é muito semelhante ao longo da amostra. Na Figura 6.10 b), observa-se que a microestrutura é mais refinada face à amostra base.

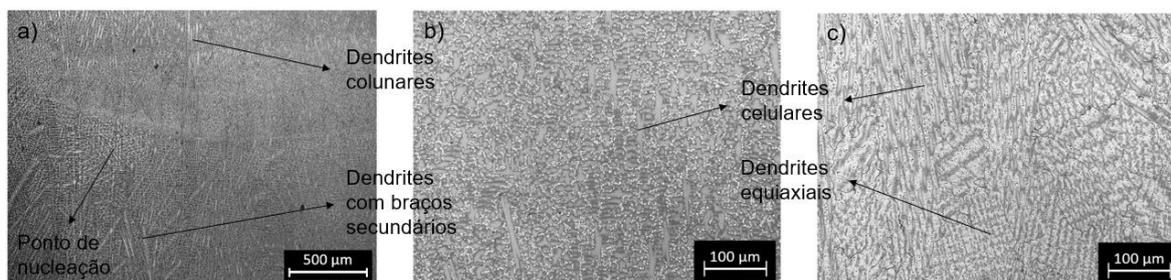


Figura 6.10 - Microscopia da amostra com uma %wt de 0,93 de partículas de TiC com pasta de soldadura comercializada a) da zona central b) uma aproximação dessa zona e c) da zona central superior.

Em todas as amostras com introdução de inoculantes verifica-se que, na zona central da interface de duas camadas, formam-se poucas ou nenhuma dendrites de pequenas dimensões, mas, nas zonas laterais da interface, existem formações de conjuntos de dendrites de pequenas dimensões distribuídas em direções aleatórias criados pelos pontos de nucleação secundários formados pelos inoculantes. O facto de não se observarem mais conjuntos de dendrites de pequenas dimensões na zona central da interface, deve-se à penetração do cordão

de soldadura ser maior na zona central face à zona lateral o que leva à refusão desta zona e, por consequência, à fusão e eliminação de grande parte destes conjuntos. Na Figura 1 do Anexo B é possível observar a criação de pontos de nucleação secundária (devido aos inoculantes) com muitas dendrites equiaxiais que atuam como barreiras às dendrites colunares, no entanto, devido à deposição de uma nova camada são maioritariamente refundidos.

Como anteriormente referido, em todas as amostras com inoculantes é possível observar conjuntos de dendrites refinadas e com direção aleatória na interface das camadas. Estes conjuntos atuam como barreiras ao crescimento de dendrites colunares e dendrites longas com braços secundários, levando a uma microestrutura mais refinada. É de notar que estes conjuntos não são observados na amostra base e que em todas as amostras com inoculantes é observada uma microestrutura mais refinada.

Comparando a amostra ATC1 com a ATC2, nota-se que a amostra ATC2 apresenta uma microestrutura mais refinada e mais pontos de nucleação secundária. A amostra DTC1 face à amostra ATC2 exhibe uma microestrutura mais refinada, como pode ser verificado comparando as Figuras 6.3 b) e c) com as Figuras 6.10 b) e c).

A amostra ATB2, relativamente à amostra ATB1, apresenta uma microestrutura mais refinada com dendrites de braços secundárias menos orientadas.

A amostra ASC1 e a amostra ASC2, revelam microestruturas muito semelhantes. A amostra DSC1 apresenta uma microestrutura mais refinada em comparação com as amostras ASC1 e ASC2, e a amostra DSC2 exhibe uma microestrutura muito mais refinada e dendrites com braços secundários dispostas mais aleatoriamente face às amostras ASC1, ASC2 e DSC1.

6.3 Difração de raios-X

Na Figura 6.11 apresentam-se os ensaios de difração de raios-X das amostras com e sem inoculantes verificando-se, face à amostra base, que as amostras com inoculantes apresentam mais picos de difração associados à fase Laves $(\text{Ni,Cr,Fe})_2(\text{Nb,Mo,Ti})$ [29].

Hu *et al.* [30] afirmam que a formação de Laves é principalmente causada pela segregação de elementos que possuem um coeficiente de partição reduzido ($k < 1$) para o espaço interdendrítico. Silva *et al.* [31] dizem que os elementos Nb, Mo, Ti e Si apresentam um $k < 1$. Manikandan *et al.* [32], constataram que ao diminuir a taxa de arrefecimento a segregação de Nb para o espaço interdendrítico aumenta, levando esta segregação a um

aumento da fase Laves no material. Logo, na amostra base, devido à reduzida taxa de arrefecimento do processo WAAM, a fase Laves é formada como se observa na Figura 6.11.

Tendo em conta a simulação das temperaturas no banho de fusão, verifica-se que o SiC funde parcialmente, mas os outros inoculantes (TiC e TiB₂) também podem sofrer uma fusão parcial. Logo, ao fundirem parcialmente, os elementos Ti e Si vão, potencialmente, segregar para o espaço interdendrítico. Estes elementos, em conjunto com o Nb segregado devido à reduzida taxa de arrefecimento do processo WAAM, podem levar à formação de Laves.

Na Figura 6.11 é possível observar um maior número de picos associados à fase δ (Ni₃Nb) [33] nas amostras com inoculantes em comparação com a amostra base.

A fase δ usualmente não se forma ao realizar um cordão de soldadura, pois o aparecimento desta fase é provocado na sequência de um tratamento térmico no cordão de soldadura [27]. Silva *et al.* [33] mostraram que a fase Laves formada devido à segregação durante a solidificação atua como uma reserva de Nióbio para a formação da fase δ . A dissolução da fase Laves age como fornecedor necessário do Nióbio ao sistema com o objetivo de assegurar uma formação contínua da fase δ . Devido aos ciclos térmicos causados pelo processo WAAM e à fase Laves atuar como reserva de Nióbio, ocorre a formação de fase δ . Visto que nas amostras com inoculantes há mais quantidade de Laves, existe um maior número de reservas de Nióbio, logo, mais picos associados à fase δ nestas amostras.

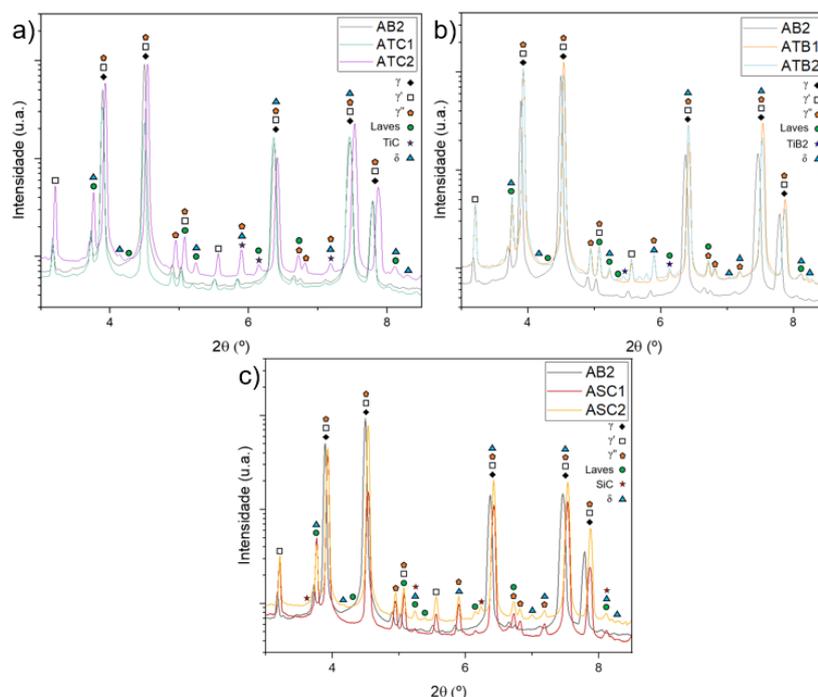


Figura 6.11 - Difração de raios-X das amostras a) base, com %wt de 0,4 % e de 0,57 % de partículas de TiC b) base, com %wt de 0,31 % e de 0,56 % de partículas de TiB₂ c) base, com %wt de 0,7 % e de 0,85 % de partículas de SiC.

Na Figura 6.11 a) verifica-se a presença de picos de difração associados às partículas de TiC, especialmente na amostra ATC2. Estes picos estão sobrepostos com picos de fases do material base e com picos verificados nas outras amostras com introdução dos inoculantes exibidos nas Figuras 6.11 b) e c), logo, não se pode afirmar que tais picos são associados às partículas de TiC.

Na Figura 6.11 b) existem picos de difração associados às partículas de TiB₂, especialmente na amostra ATB2. Um desses picos é sobreposto com um pico verificado nas outras amostras com introdução de inoculantes e o outro não têm qualquer sobreposição, logo, pode afirmar-se que as amostras ATB1 e ATB2 são inoculadas com TiB₂.

Na Figura 6.11 c) observam-se dois picos de difração isolados associados a partículas de SiC e dois picos de difração associados a partículas de SiC, mas sobrepostos com picos verificados nas outras amostras. Assim, constata-se que as amostras com introdução de partículas de SiC são inoculadas.

Tal como atrás mencionado, verificam-se picos de fase δ e Laves nas amostras com introdução de inoculantes que não são observados na amostra base. Nas amostras com partículas de TiB₂ e SiC observa-se um pico associado à fase δ e um pico associado a Laves que não são observados na amostra com partículas de TiC.

6.4 Microdureza

As Figuras 6.12, 6.13, 6.14 e 6.15 exibem a distribuição da microdureza ao longo das secções das amostras com introdução de partículas. Verifica-se que, em todas as amostras com partículas, os resultados das microdurezas ao longo da amostra são, maioritariamente, superiores à amostra base.

A microdureza da amostra base é de 228 HV. Tanvir *et al.* [34] e Wang *et al.* [35] verificaram que os valores das durezas de paredes de Inconel 625 produzidas por WAAM encontram-se no intervalo entre 220 HV e 240 HV. Assim, o valor obtido neste trabalho está coerente com os resultados obtidos na literatura.

Na Figura 6.16 são apresentados os valores médios das microdurezas de todas as amostras. Nota-se um aumento da microdureza em todas as amostras com introdução de partículas face à amostra base. Como as partículas introduzidas possuem todas um diâmetro superior a 1 μm e a percentagem mássica de inoculantes introduzidos é reduzida, os fenómenos

de endurecimento por dispersão e por precipitação não ocorrem, sendo o único mecanismo responsável pelo aumento da resistência mecânica do material o refinamento da microestrutura [36].

Medições das microdurezas das amostras com a introdução de TiC

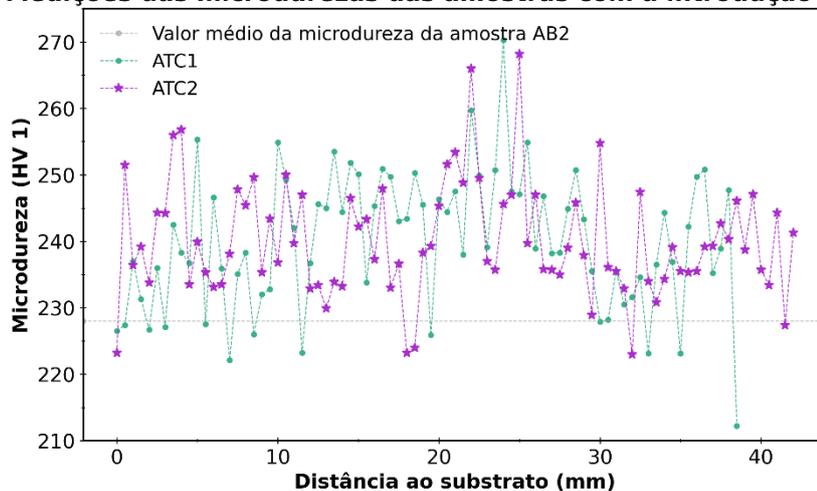


Figura 6.12 - Resultados das microdurezas de Vickers de Inconel 625 com partículas de TiC.

A partir da Figura 6.12 verifica-se que os valores das microdurezas das amostras ATC1 e ATC2 não variam significativamente ao longo das amostras.

Medições das microdurezas das amostras com a introdução de TiB2

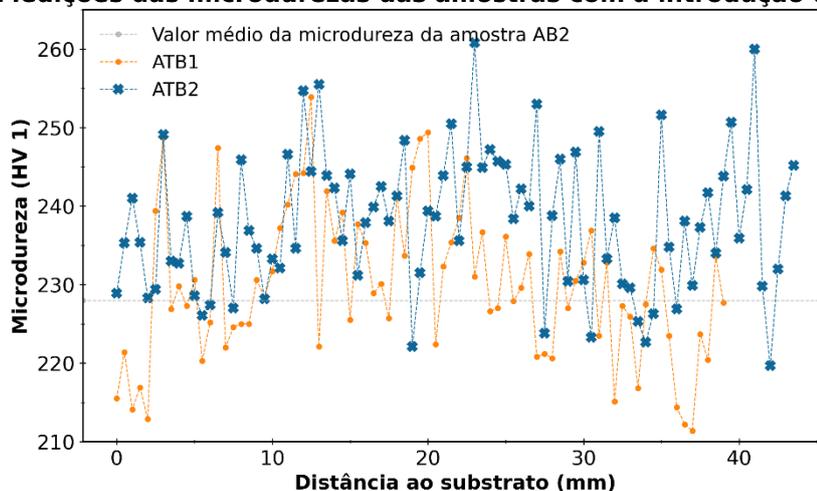


Figura 6.13 - Resultados das microdurezas de Vickers de Inconel 625 com partículas de TiB₂.

Na Figura 6.13 nota-se que as microdurezas da amostra ATB2, para além de serem maioritariamente superiores à amostra base, também são superiores face à amostra ATB1. Verifica-se um aumento das microdurezas de 1,8 % na amostra ATB1 face à amostra base e um aumento de 4,4 % na amostra ATB2.

Medições das microdurezas das amostras com a introdução de SiC

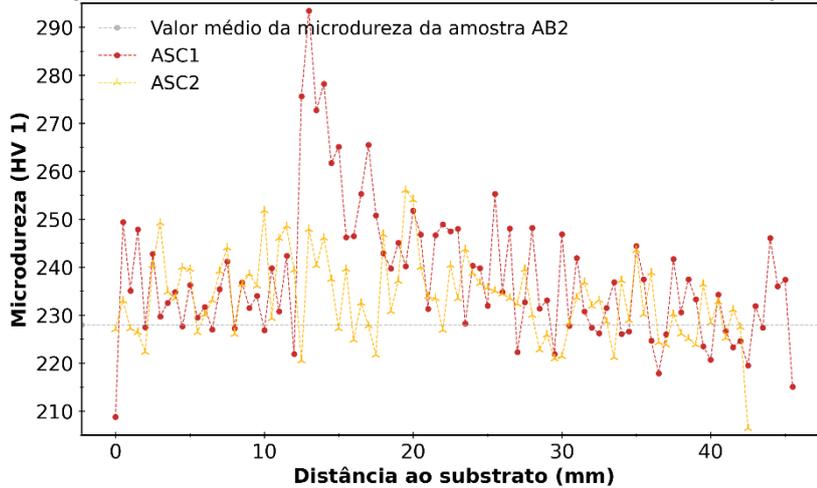


Figura 6.14 - Resultados das microdurezas de Vickers de Inconel 625 com partículas de SiC.

Da Figura 6.16 resulta que nas amostras ATC2 (%wt de 0,57 de partículas de TiC) e ASC2 (%wt de 0,85 de partículas de SiC) o aumento da dureza face à amostra base é, respetivamente, de 5,3 % e 3,1 %. Nas amostras com as mesmas partículas, mas %wt inferiores, a ATC1 (%wt de 0,41 de partículas de TiC) e ASC1 (%wt de 0,7 de partículas de SiC), verificam-se aumentos de dureza superiores em comparação com a amostra base, neste caso assiste-se a um aumento de 6,1 % na amostra ATC1 e 4,8 % na amostra ASC1. Ou seja, apesar de se introduzir uma %wt superior de partículas e se verificar uma microestrutura mais refinada, constata-se um decréscimo no aumento das durezas nestas amostras. Esta diferença pode resultar do local onde as indentações foram efetuadas ser mais refinado, apesar de se utilizar uma distância reduzida entre indentações, é possível que nas amostras ASC1 e ATC1 as indentações tenham sido executadas nos conjuntos, ou num local próximo, de dendrites de reduzidas dimensões. Na Figura 6.14 nota-se, entre as distâncias de 10 e 20 mm ao substrato, um aumento significativo dos valores da microdureza da amostra ASC1, tal facto reforça o argumento anteriormente apresentado.

Medições das microdurezas das amostras com a pasta comercializada

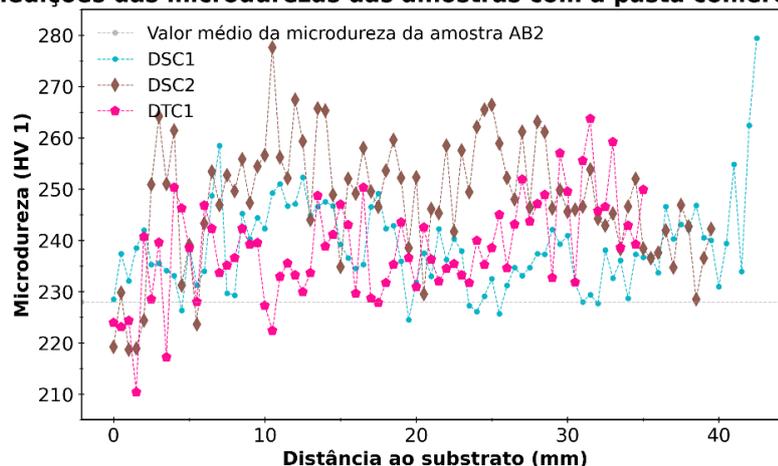


Figura 6.15 - Resultados das microdurezas de Vickers de Inconel 625 com partículas de SiC e TiC misturadas com pasta comercializada.

Na Figura 6.15 nota-se que as microdurezas das amostras DSC1, DSC2 e DTC1 são maioritariamente superiores ao valor médio da dureza da amostra base. Verifica-se que a amostra DSC2 apresenta valores de microdurezas superiores à amostra DSC1. Observando a Figura 6.16 constata-se que as amostras ASC1 e DSC1 apresentam microdurezas muito próximas por terem microestruturas muito semelhantes. A amostra DSC2 apresenta uma microdureza superior face à amostra base por apresentar uma microestrutura muito refinada. A parede DTC1 tem a maior introdução de partículas de TiC sendo, contudo, das três amostras com estas partículas a que apresenta o menor aumento da dureza e a microestrutura mais refinada. O facto das três amostras com partículas de TiC possuírem valores de durezas muito próximos resulta, eventualmente, da localização onde as indentações foram executadas.

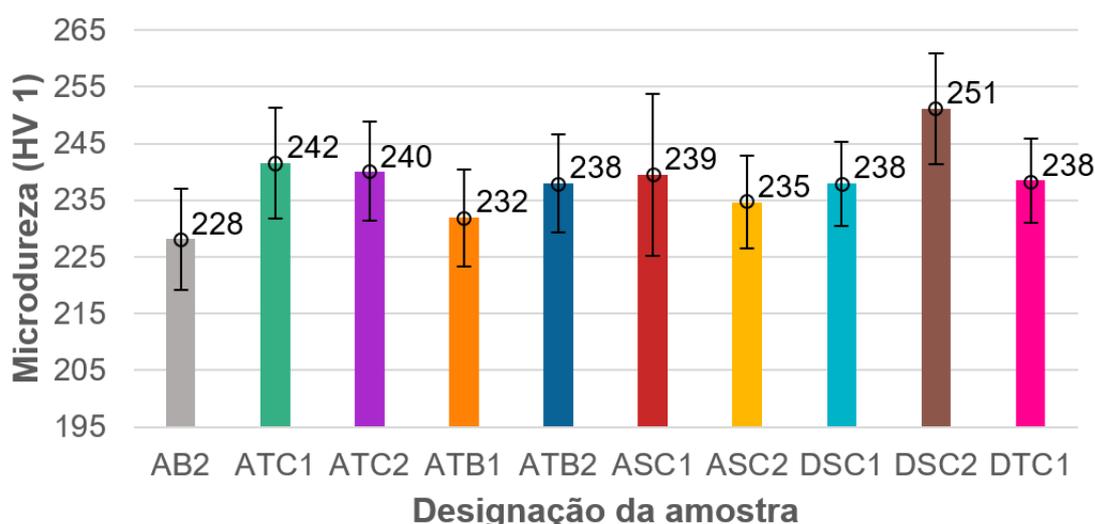


Figura 6.16 - Valores médios da microdureza de Vickers de todas as amostras.

Na Figura 6.16 verifica-se que a amostra DSC2 tem um aumento da dureza em 10 % face à amostra base. Esta amostra tem o maior aumento de dureza pois apresenta um

refinamento das dendrites superior relativamente às restantes. Mesmo assim, em amostras como a ATC2, ASC2 e DTC1 onde se nota um maior refinamento da microestrutura em relação a amostras com menores %wt, constata-se um aumento face à amostra base reduzido e até inferior ao aumento das amostras com menores %wt. Uma possível causa, como já referido, é o local onde são realizadas as indentações ser mais refinado nas amostras com menor %wt.

A microdureza não aumenta substancialmente face à amostra base, porque as medições das durezas são efetuadas no meio da amostra e esta é a zona menos refinada devido à refusão do material e, nas amostras com introdução de partículas com pasta modificada, à formação de uma fase que reduz a resistência mecânica do Inconel 625 [34], a fase Laves. Outra possível causa, pode consistir na ação dos inoculantes não ser suficiente para refinar o grão de forma a obter um aumento significativo das microdurezas. Gao *et al.* [37] e Yang *et al.* [38] concluíram que, mesmo com uma redução de mais de 80 % do tamanho do grão, não se constata um aumento significativo da resistência mecânica de Inconel 625.

6.5 Ensaios de compressão

Nas Figuras 6.17 e 6.18 apresentam-se as curvas de tensão-extensão das amostras AB2 e ATB2 na direção vertical, sendo estas representativas dos ensaios de compressão realizados.

Na curva tensão-extensão da amostra de material base AB2, nota-se um aumento da tensão no regime plástico gradual enquanto na amostra com introdução de partículas de TiB₂ observa-se um aumento linear e, ao atingir uma extensão de 45 %, observa-se um aumento muito elevado e quase exponencial da tensão. Este comportamento observa-se em mais curvas tensão-extensão desta amostra na mesma direção e na direção horizontal, assim como na amostra com introdução de partículas de TiC. Na amostra com introdução de partículas de SiC este fenómeno apenas é notado numa única curva.

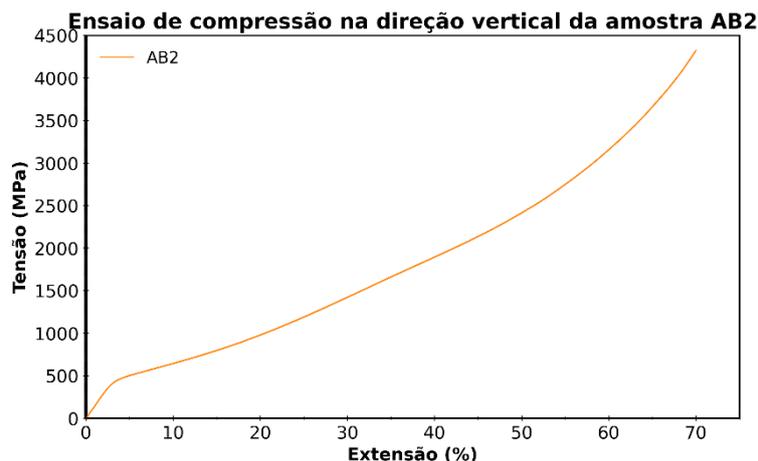


Figura 6.17 - Curva tensão-extensão representativa do ensaio de compressão da amostra AB2 na direção vertical.

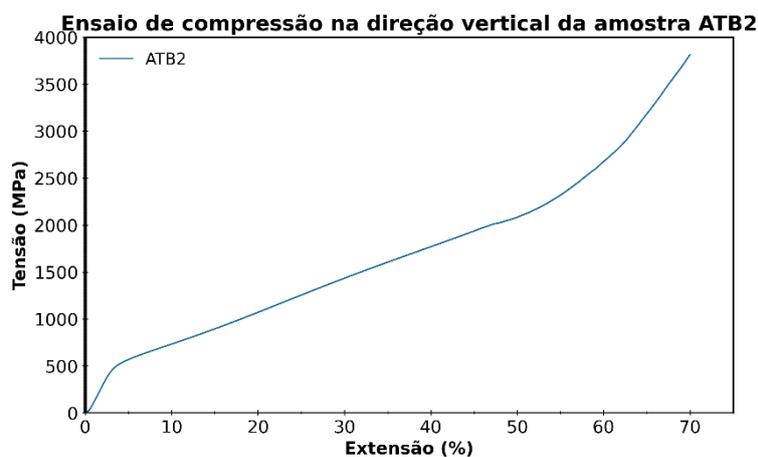


Figura 6.18 - Curva tensão-extensão representativa do ensaio de compressão da amostra ATB2 na direção vertical.

Os valores médios da tensão de cedência nominal (σ_c) na direção vertical e horizontal são exibidos na Figura 6.19. Tanvir *et al.* [34], verificaram um valor para a σ_c de uma amostra base de 373 MPa na direção vertical. Wang *et al.* [35] notaram que a σ_c na direção vertical de uma parede criada por WAAM apresenta um valor de 384 MPa. Por fim, Yangfan *et al.* [28] constataram que a σ_c de uma amostra base de Inconel 625 fabricada por WAAM é de 373 MPa na direção vertical e 380 MPa na direção horizontal. Na Figura 6.19 verifica-se que a σ_c da amostra base produzida tem um valor próximo, quer na direção vertical, quer na direção horizontal dos provetes de Inconel 625 produzidos por WAAM apresentados por estes autores.

Observando a Figura 6.19, constata-se que a amostra com introdução de partículas de TiC (ATC2) tem um aumento na σ_c na direção vertical e uma diminuição na direção horizontal. Esse comportamento deve-se ao refinamento da microestrutura que se traduz num menor número de dendrites colunares e à formação de dendrites mais refinadas que provocam uma diminuição na σ_c na direção horizontal. A presença de dendrites em direções aleatórias e

dendrites de reduzidas dimensões leva a um aumento da tensão necessária para uma deslocação se mover, o que se traduz num aumento da σ_c na direção vertical.

Na amostra com introdução de partículas de TiB_2 (ATB2), verifica-se um aumento da σ_c na direção horizontal e vertical, nota-se também que o valor das tensões em ambas as direções são muito semelhantes, ou seja, o material torna-se isotrópico face à σ_c , com a introdução de uma %wt de 0,56 de partículas de TiB_2 . Esta isotropia acontece porque a microestrutura não apresenta conjuntos de dendrites colunares, mas sim uma microestrutura composta por dendrites refinadas dispostas aleatoriamente, que provoca um maior impedimento do movimento das deslocações.

A amostra com introdução de partículas de SiC (ASC2) exibe um grande aumento da σ_c na direção horizontal e um decréscimo da σ_c na direção vertical. Tal ocorre porque a microestrutura é composta por alguns conjuntos de dendrites colunares e, possivelmente, a zona onde se criou o provete, era composta por esses conjuntos de dendrites refinadas. Ou seja, um maior número de dendrites orientadas na direção vertical, o que leva a um aumento da σ_c na direção horizontal e, conseqüentemente, a uma diminuição desta propriedade na direção vertical.

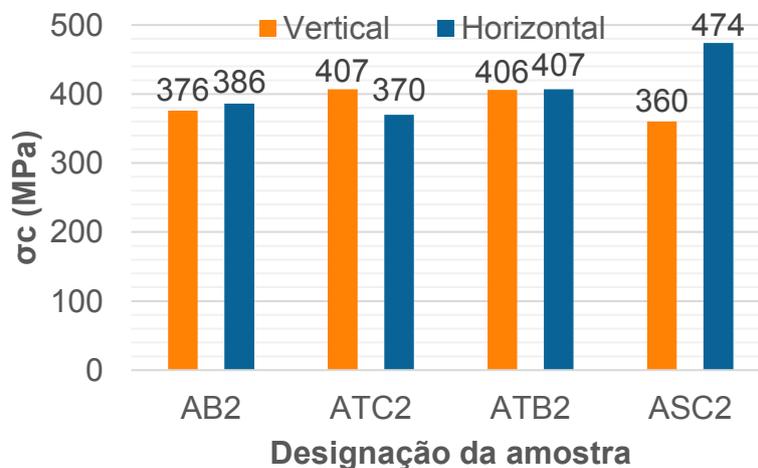


Figura 6.19 - Valores médios da tensão de cedência das amostras na direção vertical e horizontal.

Na Figura 6.20 verifica-se um decréscimo significativo da tensão verificada a 70 % de extensão ($\sigma_{70\%e}$) na direção horizontal em todas as amostras com introdução de inoculantes face à amostra base. Este decréscimo é causado, possivelmente, por uma atuação mais rápida do encruamento na amostra base face às amostras com partículas. Também se constata um decréscimo da $\sigma_{70\%e}$ na direção vertical na amostra ATB2 e um aumento reduzido nas amostras ATC2 e ASC2. O decréscimo significativo da $\sigma_{70\%e}$ na direção vertical e a reduzida diferença

notada da $\sigma_{70\% \epsilon}$ na direção horizontal podem-se dever às alterações dos mecanismos de deformação do material provocadas pelas partículas introduzidas.

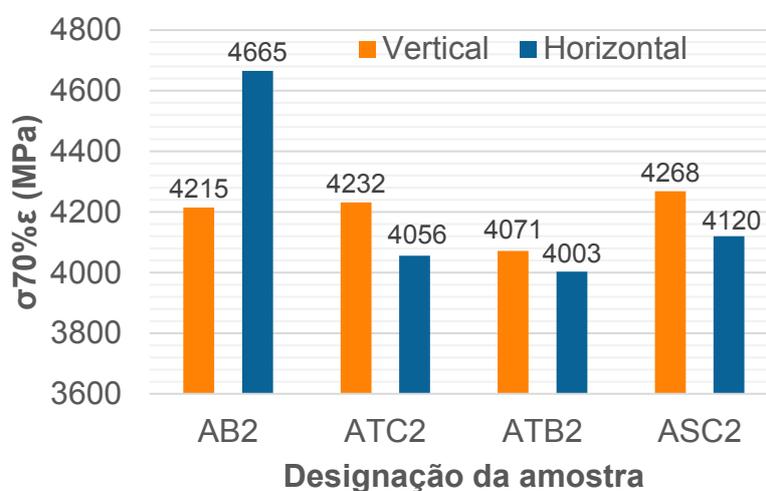


Figura 6.20 - Valores médios da tensão a 70 % de extensão das amostras na direção vertical e horizontal.

Na Tabela 6.3 são exibidas as diferenças entre a σ_c vertical e horizontal. A partir desta tabela é possível verificar a isotropia das amostras. Nota-se que a amostra ATB2 apresenta uma redução significativa na anisotropia da σ_c devido ao refinamento observado na microestrutura. As amostras ATC2 e ASC2 revelam um aumento da anisotropia da σ_c devido às alterações na microestrutura anteriormente apresentadas.

Tabela 6.3 - Diferença em % entre as tensões de cedência na direção vertical e horizontal.

Designação da amostra	Diferença entre direções da σ_c [%]
AB2	0,97
ATC2	10,07
ATB2	0,37
ASC2	31,76

Uma possível razão do aumento da tensão de cedência e da tensão a 70 % de extensão não ser tão significativo, deriva do facto dos provetes serem criados a partir do centro da amostra. Nesta zona existe refusão do material, logo, não é verificado tanto refinamento das dendrites.

Conclusões e sugestões para trabalho futuro

Neste capítulo são apresentadas as conclusões do trabalho e sugestões para um trabalho futuro.

7.1 Conclusões

A inoculação da superliga de níquel Inconel 625 foi conseguida neste trabalho, tendo-se projetado e fabricado um protótipo capaz de introduzir partículas em paredes criadas por WAAM. Detetou-se um aumento da altura das amostras com inoculantes e uma redução da área, tendo-se apenas observado poros no meio de uma amostra com partículas de SiC e na parte inferior de uma com partículas de TiC.

Notou-se que ao introduzir apenas pasta modificada não se tem alterações na microdureza, no entanto a pasta com a melhor capacidade para introduzir partículas no material foi a pasta comercializada, uma vez que evapora ao ser extrudida e as partículas depositam no banho de fusão.

Constatou-se, também, que todas as partículas introduzidas (TiC, TiB₂ e SiC) refinam a microestrutura do material e que, ao utilizar a pasta de soldadura comercializada, estas são mais eficazes no refinamento.

Verificou-se, igualmente, que as amostras com inoculantes apresentaram picos de difração de raios-X associados ao inoculante introduzido, mas também se observaram mais fases Laves e δ , especialmente nas amostras com partículas de TiB₂ e de SiC, bem como, que, apesar de um refinamento significativo da microestrutura, as microdurezas não aumentam

significativamente face à amostra base. O maior aumento registado foi de 10 % numa amostra com uma %wt de 1,35 de partículas de SiC.

Como resultado deste estudo observou-se também um aumento da tensão de cedência na direção vertical nas amostras ATC2 e ATB2 e um aumento desta na direção horizontal nas amostras ATB2 e ASC2, sendo o aumento desta tensão na amostra ASC2 de 23 %.

A amostra ATB2 revelou isotropia da tensão de cedência, com um decréscimo de 62 % da anisotropia face à amostra base. Nesta amostra também ocorreu um aumento da tensão de cedência de 8 % na direção vertical e de 5 % na direção horizontal. Verificou-se ainda uma diminuição significativa da $\sigma_{70\%e}$ na direção horizontal em todas as amostras com inoculantes (sendo a maior diminuição de 14 %) e um aumento muito reduzido nas amostras ATC2 e ASC2 na direção vertical (o maior aumento verificado foi de 1 %).

7.2 Sugestões para trabalho futuro

Para verificar a quantidade de fases δ e Laves nas amostras e observar as partículas introduzidas e precipitados que possam ter sido formados, sugere-se utilizar um SEM. Para determinar a dimensão dos grãos e analisar ainda mais o refinamento da microestrutura é essencial recorrer a EBSD, sendo necessário fabricar provetes de tração para determinar as tensões de rotura e de fratura. Com estas técnicas de caracterização, será possível efetuar uma análise mais detalhada dos inoculantes utilizados e obter dados que podem ter uma significativa influência na evolução do WAAM.

De forma a realizar mudanças significativas nas propriedades do material será essencial investigar a utilização de outro veículo para as partículas. Este deve ter capacidade para fabricar uma mistura com uma maior concentração de partículas de maneira a se produzir paredes com maiores %wt de partículas. Será ainda necessário o estudo de outras partículas, especialmente com diâmetros nanométricos.

No sentido de obter uma maior influência dos inoculantes, seria necessário e interessante realizar-se um estudo destinado à determinação de parâmetros de soldadura que possuam menor penetração.

Referências bibliográficas

- [1] T. A. Rodrigues, V. Duarte, R. M. Miranda, T. G. Santos, and J. P. Oliveira, “Current status and perspectives on wire and arc additive manufacturing (WAAM),” *Materials*, vol. 12, no. 7, 2019, doi: 10.3390/ma12071121.
- [2] K. S. Derekar, “A review of wire arc additive manufacturing and advances in wire arc additive manufacturing of aluminium,” *Materials Science and Technology (United Kingdom)*, vol. 34, no. 8, pp. 895–916, 2018, doi: 10.1080/02670836.2018.1455012.
- [3] D. Ding, Z. Pan, D. Cuiuri, and H. Li, “Wire-feed additive manufacturing of metal components: technologies, developments and future interests,” *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 81, no. 1–4, pp. 465–481, 2015, doi: 10.1007/s00170-015-7077-3.
- [4] E. Akca and A. Gürsel, “A Review on Superalloys and IN718 Nickel-Based INCONEL Superalloy,” *Periodicals of Engineering and Natural Sciences (PEN)*, vol. 3, no. 1, 2015, doi: 10.21533/pen.v3i1.43.
- [5] A. Bandyopadhyay and S. Bose, *Additive Manufacturing*, 2nd ed. CRC Press, 2019.
- [6] Z. Pan, D. Ding, B. Wu, D. Cuiuri, H. Li, and J. Norrish, “Arc Welding Processes for Additive Manufacturing: A Review,” no. 2, pp. 3–24, 2018, doi: 10.1007/978-981-10-5355-9_1.
- [7] N. Ana Rosli, M. Rizal Alkahari, F. Redza Ramli, and M. Fadzli Abdollah, “Influence of process parameter on the height deviation of weld bead in wire arc additive manufacturing,” 2020, doi: 10.24247/ijmperdjun2020101.
- [8] S. Pattanayak and S. K. Sahoo, “Gas metal arc welding based additive manufacturing—a review,” *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, vol. 33. Elsevier Ltd, pp. 398–442, May 01, 2021. doi: 10.1016/j.cirpj.2021.04.010.
- [9] C. S. Wu, L. Wang, W. J. Ren, and X. Y. Zhang, “Plasma arc welding: Process, sensing, control and modeling,” *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 16, no. 1, pp. 74–85, 2014, doi: 10.1016/j.jmapro.2013.06.004.
- [10] “Esquema do processo de soldadura por arco de plasma”, [Online]. Available: <https://www.soldagem.gelsonluz.com/2018/09/o-que-e-soldagem-plasma-paw.html>
- [11] S. W. Williams *et al.*, “Wire+arc additive manufacturing vs. traditional machining from solid: a cost comparison,” *Materials Science and Technology (United Kingdom)*, vol. 32, no. October, p. 27, 2015.
- [12] G. Campatelli, F. Montevecchi, G. Venturini, G. Ingarao, and P. C. Priarone, “Integrated WAAM-Subtractive Versus Pure Subtractive Manufacturing Approaches: An Energy Efficiency Comparison,” *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing - Green Technology*, vol. 7, no. 1, 2020, doi: 10.1007/s40684-019-00071-y.

- [13] E. O. Ezugwu, Z. M. Wang, and A. R. Machado, "The machinability of nickel-based alloys: A review," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 86, no. 1–3, pp. 1–16, 1998, doi: 10.1016/S0924-0136(98)00314-8.
- [14] A. R. C. Sharman, J. I. Hughes, and K. Ridgway, "Workpiece surface integrity and tool life issues when turning inconel 718™ nickel based superalloy," *Machining Science and Technology*, vol. 8, no. 3, pp. 399–414, 2004, doi: 10.1081/MST-200039865.
- [15] Z. Liu, "Review of Grain Refinement of Cast Metals Through Inoculation: Theories and Developments," *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 48, no. 10, pp. 4755–4776, 2017, doi: 10.1007/s11661-017-4275-7.
- [16] Z. Chen *et al.*, "Graphene reinforced nickel-based superalloy composites fabricated by additive manufacturing," *Materials Science and Engineering A*, vol. 769, p. 138484, 2020, doi: 10.1016/j.msea.2019.138484.
- [17] T. A. Rodrigues *et al.*, "In-situ strengthening of a high strength low alloy steel during Wire and Arc Additive Manufacturing (WAAM)," *Additive Manufacturing*, vol. 34, no. January, p. 101200, 2020, doi: 10.1016/j.addma.2020.101200.
- [18] C. Hong *et al.*, "Laser additive manufacturing of ultrafine TiC particle reinforced Inconel 625 based composite parts: Tailored microstructures and enhanced performance," *Materials Science and Engineering A*, vol. 635, pp. 118–128, 2015, doi: 10.1016/j.msea.2015.03.043.
- [19] G. Bi, C. N. Sun, M. L. Nai, and J. Wei, "Micro-structure and mechanical properties of nano-TiC reinforced Inconel 625 deposited using LAAM," *Physics Procedia*, vol. 41, pp. 828–834, 2013, doi: 10.1016/j.phpro.2013.03.155.
- [20] B. Zhang, G. Bi, P. Wang, J. Bai, Y. Chew, and M. S. Nai, "Microstructure and mechanical properties of Inconel 625/nano-TiB₂ composite fabricated by LAAM," *Materials and Design*, vol. 111, pp. 70–79, 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.08.078.
- [21] Q. B. Nguyen, Z. Zhu, B. W. Chua, W. Zhou, J. Wei, and S. M. L. Nai, "Development of WC-Inconel composites using selective laser melting," *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, vol. 18, no. 4, pp. 1410–1420, 2018, doi: 10.1016/j.acme.2018.05.001.
- [22] "DRATEC Draht-Technik GmbH," Er NiCrMo-3 technical data.
- [23] "Lincon Electric," ER 110S-G Technical data. [Online]. Available: www.lincolnelectric.com
- [24] ASTM Standard E9-09, "Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature," 2012 doi: 10.1520/E0009-09.2.
- [25] J. A. Goldak and Mehdi. Akhlaghi, *Computational welding mechanics*. Springer, 2005.
- [26] S. Kou, "WELDING METALLURGY SECOND EDITION," 2003.
- [27] A. N. M. Tanvir, M. R. U. Ahsan, C. Ji, W. Hawkins, B. Bates, and D. B. Kim, "Heat treatment effects on Inconel 625 components fabricated by wire + arc additive manufacturing (WAAM)—part 1: microstructural characterization," *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, no. 2, 2019, doi: 10.1007/s00170-019-03828-6.

- [28] W. Yangfan, C. Xizhang, and S. Chuanchu, "Microstructure and mechanical properties of Inconel 625 fabricated by wire-arc additive manufacturing," *Surface and Coatings Technology*, vol. 374, no. May, pp. 116–123, 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.05.079.
- [29] X. Xu, G. Mi, L. Xiong, P. Jiang, X. Shao, and C. Wang, *Morphologies, microstructures and properties of TiC particle reinforced Inconel 625 coatings obtained by laser cladding with wire*, vol. 740. Elsevier B.V., 2018. doi: 10.1016/j.jallcom.2017.12.298.
- [30] Y. L. Hu *et al.*, "Effect of solution heat treatment on the microstructure and mechanical properties of Inconel 625 superalloy fabricated by laser solid forming," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 767, pp. 330–344, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.07.087.
- [31] C. C. Silva, H. C. De Miranda, M. F. Motta, J. P. Farias, C. R. M. Afonso, and A. J. Ramirez, "New insight on the solidification path of an alloy 625 weld overlay," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 2, no. 3, pp. 228–237, 2013, doi: 10.1016/j.jmrt.2013.02.008.
- [32] S. G. K. Manikandan, D. Sivakumar, K. P. Rao, and M. Kamaraj, "Effect of weld cooling rate on Laves phase formation in Inconel 718 fusion zone," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 214, no. 2, pp. 358–364, 2014, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2013.09.006.
- [33] C. C. Silva, V. H. C. de Albuquerque, E. M. Miná, E. P. Moura, and J. M. R. S. Tavares, "Mechanical Properties and Microstructural Characterization of Aged Nickel-based Alloy 625 Weld Metal," *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 49, no. 5, pp. 1653–1673, 2018, doi: 10.1007/s11661-018-4526-2.
- [34] A. N. M. Tanvir *et al.*, "Heat treatment effects on Inconel 625 components fabricated by wire + arc additively manufacturing (WAAM)—part 2: mechanical properties," *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 110, no. 7–8, pp. 1709–1721, 2020, doi: 10.1007/s00170-020-05980-w.
- [35] Y. Wang *et al.*, "Effect of magnetic Field on the microstructure and mechanical properties of inconel 625 superalloy fabricated by wire arc additive manufacturing," *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 64, no. January, pp. 10–19, 2021, doi: 10.1016/j.jmapro.2021.01.008.
- [36] T. W. Clyne and P. J. Withers, *An Introduction to Metal Matrix Composites*. Cambridge University Press, 1993.
- [37] Y. Gao, Y. Ding, J. Chen, J. Xu, Y. Ma, and X. Wang, "Effect of twin boundaries on the microstructure and mechanical properties of Inconel 625 alloy," *Materials Science and Engineering A*, vol. 767, no. July, p. 138361, 2019, doi: 10.1016/j.msea.2019.138361.
- [38] F. Yang, L. Dong, X. Hu, X. Zhou, Z. Xie, and F. Fang, "Effect of solution treatment temperature upon the microstructure and mechanical properties of hot rolled Inconel 625 alloy," *Journal of Materials Science*, vol. 55, no. 13, pp. 5613–5626, 2020, doi: 10.1007/s10853-020-04375-2.
- [39] X. Li *et al.*, "Graphene-strengthened Inconel 625 Alloy Fabricated by Selective Laser Melting," *Materials Science and Engineering A*, vol. 798, p. 140099, 2020, doi: 10.1016/j.msea.2020.140099.

- [40] B. Zheng *et al.*, "The influence of Ni-coated TiC on laser-deposited IN625 metal matrix composites," *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 41, no. 3, pp. 568–573, 2010, doi: 10.1007/s11661-009-0126-5.
- [41] G. Marchese, A. Aversa, and E. Bassini, "Microstructure and hardness evolution of solution annealed inconel 625/tic composite processed by laser powder bed fusion," *Metals*, vol. 11, no. 6, 2021, doi: 10.3390/met11060929.
- [42] L. Chen, Y. Sun, L. Li, Y. Ren, and X. Ren, "In situ TiC/Inconel 625 nanocomposites fabricated by selective laser melting: Densification behavior, microstructure evolution, and wear properties," *Applied Surface Science*, vol. 518, no. November 2019, p. 145981, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.145981.
- [43] Z. Zhang, Q. Han, S. Yang, Y. Yin, J. Gao, and R. Setchi, "Laser powder bed fusion of advanced submicrometer TiB₂ reinforced high-performance Ni-based composite," *Materials Science and Engineering A*, vol. 817, no. April, p. 141416, 2021, doi: 10.1016/j.msea.2021.141416.
- [44] B. Tang, Y. Tan, T. Xu, Z. Sun, and X. Li, "Effects of tib₂ particles content on microstructure, mechanical properties and tribological properties of ni-based composite coatings reinforced with tib₂ particles by laser cladding," *Coatings*, vol. 10, no. 9, Sep. 2020, doi: 10.3390/coatings10090813.
- [45] B. Zhang, G. Bi, S. Nai, C. N. Sun, and J. Wei, "Microhardness and microstructure evolution of TiB₂ reinforced Inconel 625/TiB₂ composite produced by selective laser melting," *Optics and Laser Technology*, vol. 80, pp. 186–195, 2016, doi: 10.1016/j.optlastec.2016.01.010.
- [46] I. T. Ho, Y. T. Chen, A. C. Yeh, C. P. Chen, and K. K. Jen, "Microstructure evolution induced by inoculants during the selective laser melting of IN718," *Additive Manufacturing*, vol. 21, no. December 2017, pp. 465–471, 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.02.018.
- [47] O. Ozgun, "WC-Reinforced Inconel 625 Superalloy Matrix Composites," *Iranian Journal of Science and Technology - Transactions of Mechanical Engineering*, vol. 44, no. 3, pp. 825–839, 2020, doi: 10.1007/s40997-020-00357-6.
- [48] L. Wang, Y. Suo, Z. Liang, D. Wang, and Q. Wang, "Effect of titanium powder on microstructure and mechanical properties of wire + arc additively manufactured Al-Mg alloy," *Materials Letters*, vol. 241, pp. 231–234, 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2019.01.117.
- [49] J. Huebner, D. Kata, P. Rutkowski, P. Petrzak, and J. Kusiński, "Grain-boundary interaction between Inconel 625 and WC during laser metal deposition," *Materials*, vol. 11, no. 10, 2018, doi: 10.3390/ma11101797.
- [50] J. Huebner, P. Rutkowski, D. Kata, and J. Kusiński, "Microstructural and Mechanical Study of Inconel 625-Tungsten Carbide Composite Coatings Obtained by Powder Laser Cladding," *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 62, no. 2, pp. 531–538, 2017, doi: 10.1515/amm-2017-0078.
- [51] W. Fang *et al.*, "Processing optimization, surface properties and wear behavior of HVOF spraying WC-CrC-Ni coating," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, no. 7, pp. 3561–3567, 2009, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2008.08.024.

- [52] I. T. Ho *et al.*, "Effects of CoAl₂O₄ inoculants on microstructure and mechanical properties of IN718 processed by selective laser melting," *Additive Manufacturing*, vol. 35, no. May, p. 101328, 2020, doi: 10.1016/j.addma.2020.101328.
- [53] H. Matysiak *et al.*, "The Influence of the Melt-Pouring Temperature and Inoculant Content on the Macro and Microstructure of the IN713C Ni-Based Superalloy," *Jom*, vol. 68, no. 1, pp. 185–197, 2016, doi: 10.1007/s11837-015-1672-5.
- [54] M. Zielińska, J. Sieniawski, and M. Poręba, "Microstructure and mechanical properties of high temperature creep resisting superalloy Rene 77 modified CoAl₂O₄," *Archives of Materials ...*, vol. 28, no. 10, pp. 629–632, 2007.
- [55] M. Zielińska, K. Kubiak, and J. Sieniawski, "Surface modification, microstructure and mechanical properties of investment cast superalloy," *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 35, no. 1, pp. 55–62, 2009.
- [56] C. Ma, L. Chen, C. Cao, and X. Li, "Nanoparticle-induced unusual melting and solidification behaviours of metals," *Nature Communications*, vol. 8, pp. 1–7, 2017, doi: 10.1038/ncomms14178.
- [57] L. Liu, R. Zhang, L. Wang, S. Pang, and B. Zhen, "A new method of fine grained casting for nickle-base superalloys," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 300, no. 3–4, pp. 300–304, 1998, doi: 10.1016/s0924-0136(97)00432-9.
- [58] L. Liu *et al.*, "Grain refinement of superalloy K4169 by addition of refiners: Cast structure and refinement mechanisms," *Materials Science and Engineering A*, vol. 394, no. 1–2, pp. 1–8, 2005, doi: 10.1016/j.msea.2004.10.005.

Anexo A – Efeitos dos inoculantes

Tabela 1 - Efeito das partículas de grafeno, SiC, TiC, TiB₂ e WC no grão e nas propriedades mecânicas.

Material	Processo	Inoculante	Grão	Tensão de cedência	Tensão de rotura	Extensão de rotura	Dureza	Outros efeitos
IN713C [16]	<i>Laser powder bed fusion</i>	Grafeno	Grão mais refinado	Aumenta 11,6 %	Aumenta 11,3 %	Aumenta 37,5 %		
IN625 [39]	<i>Selective Laser Melting</i>	Grafeno e Ni	Grão mais refinado e aleatório	Aumenta 12 %	Aumenta 6 %	Decresce 20 %	Aumenta 20,3 %	Módulo de <i>Young</i> aumenta 13,5 %
AWS A5.28 [17]	WAAM	SiC	Grão mais refinado	Aumenta 19,5 %	Aumenta 18,55 %	Decresce 11 %	Aumenta 47 %	
IN625 [40]	<i>Laser Engineered Net-Shaping</i>	TiC revestido com Ni	Grão mais refinado	Aumenta 40 %		Decresce 985 %		
IN625 [18]	<i>Laser Metal Deposition</i>	TiC	Grão mais refinado	Aumenta 28,25 %	Aumenta 24,16 %	Aumenta 29,38 %		
IN625 [19]	<i>Laser Aided Additive Manufacturing</i>	TiC	Grão mais refinado e equiaxial	Aumenta 29,6 %	Aumenta 18,6 %	Aumenta 27,5 %	Aumenta 12,6 %	
IN625 [29]	<i>Laser Cladding</i>	TiC	Grão mais refinado	Aumenta 33,3 %	Aumenta 17,7 %	Decresce 29 %	Aumenta 32 %	
IN625 [41]	<i>Laser powder bed fusion</i>	TiC					Aumenta 18,2 %	
IN625 [42]	<i>Selective Laser Melting</i>	TiC	Grão mais refinado				Aumenta 41 %	
IN625 [20]	<i>Laser Aided Additive Manufacturing</i>	TiB ₂	Grão mais equiaxial	Aumenta 34,6 %	Aumenta 21,5 %	Aumenta 18,8 %	Aumenta 31 %	Aumenta o valor do Módulo de <i>Young</i>
Hastelloy X [43]	<i>Laser powder bed fusion</i>	TiB ₂	Grão mais refinado		Aumenta 54 %		Aumenta 43,4 %	
IN718 [44]	<i>Laser Cladding</i>	TiB ₂	Grão mais refinado				Aumenta 109,7 %	
IN625 [45]	<i>Selective Laser Melting</i>	TiB ₂	Grão mais refinado				Aumenta 100 %	Aumenta o valor do Módulo de <i>Young</i>
IN718 [46]	<i>Selective Laser Melting</i>	WC-W ₂ C						Inoculante com ângulo de contacto nulo com o Ni

Tabela 2 - Efeito das partículas de WC, CoAl₂O₄, Al_xNi_y e MgZn₂ no grão e nas propriedades mecânicas

Material	Processo	Inoculante	Grão	Tensão de cedência	Tensão de rotura	Extensão de rotura	Dureza	Outros efeitos
IN718 [21]	<i>Selective Laser Melting</i>	WC	Grão mais refinado	Aumenta 39,8 %	Aumenta 19,9 %	Decresce 48,6 %	Aumenta 15,6 %	Aumenta o valor do Módulo de <i>Young</i>
IN625 [47]	<i>Powder Metallurgy</i>	WC	Grão mais refinado	Aumenta 10,5 %		Decresce 88,89 %	Aumenta 110,3 %	
AWS A5.10 [48]	WAAM	TWC com Ti	Grão mais refinado e equiaxial		Aumenta 8 %	Aumenta 23 %	Aumenta entre 5-10 HV	Menor anisotropia e praticamente nula na tensão de rotura
IN625 [49]	<i>Laser Metal Deposition</i>	WC	Grão mais equiaxial				Aumenta 25 %	
IN625 [50]	<i>Powder Laser Cladding</i>	WC					Aumenta 18,6 %	
IN718 [51]	<i>High Velocity Oxygen-Fuel Coating</i>	Revestime nto de WC-CrC-Ni					Aumenta 100 a 200 %	
IN718 [52]	<i>Selective Laser Melting</i>	CoAl ₂ O ₄	Grão mais equiaxial e refinado.	Aumenta 3 %	Aumenta 3,2 %	Aumenta 3,6 %		Módulo de <i>Young</i> decresce 7,8 %
IN713C [53]	Fundição	CoAl ₂ O ₄	Grão mais refinado				Aumenta a certas temperaturas	
René 77 [54]	Fundição		Grão mais refinado	Aumenta 2,1 %	Aumenta 6,9 %	Aumenta 76,1 %		
René 77 [55]	Fundição	CoAl ₂ O ₄ +4K ₂ S ₂ O ₇	Grão mais refinado					
Liga de Ni [56]	Soldadura	Al ₂ O ₃	Grão mais refinado					ZTA reduzida 66,67 % e grão deixa de ser colunar
IN738LC [57]	Fundição	Al _x Ni _y	Grão mais refinado e uniforme					
Superliga K4169 [58]	Fundição	MgZn ₂	Grão mais refinado					Quanto maior a temperatura, mais refinado o grão

Anexo B – Representação do mecanismo de refinamento das dendrites

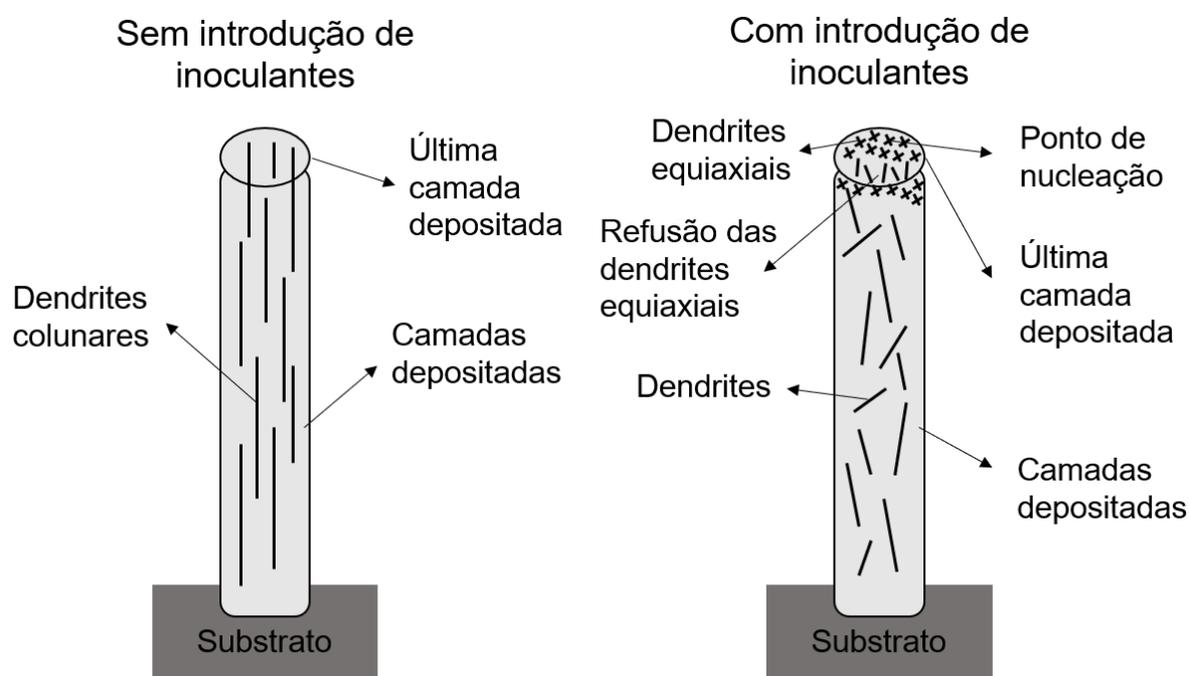


Figura 1 - Representação do mecanismo de refinamento das dendrites em amostras com e sem inoculantes.



2021

ANTÓNIO MALFEITO

INOCULAÇÃO DE INCONEL 625 PRODUZIDO POR WAAM