



## EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DURANTE REVENIMENTO DO AÇO AISI H13 PRODUZIDO POR PBF-LB POR MEIO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE ALTA ENERGIA E DILATOMETRIA

**Palavras-Chave: AÇO FERRAMENTA AISI H13, TRATAMENTO TÉRMICO, PROCESSAMENTO DE DADOS**

Autores:

Tabata Paola do Prado Rodrigues, FEM - Unicamp  
Eduardo Bertoni da Fonseca, MSc, FEM - Unicamp  
Prof. Dr Éder Sócrates Najjar Lopes, orientador, FEM - Unicamp

### Introdução:

Dentre as diversas técnicas que compõem a manufatura aditiva, a fusão em leito de pó com feixe de laser (PBF-LB) consiste na fabricação camada-a-camada de peças pela fusão seletiva de um leito de pó utilizando a energia concentrada de um feixe de laser. Essa técnica tem sido estudada para fabricação de moldes e matrizes para forjamento, injeção e fundição, pois permite a fabricação de geometrias complexas, com canais de refrigeração internos que podem aumentar a vida útil das ferramentas e a qualidade das peças fabricadas. Para essas aplicações, o aço ferramenta AISI H13 é um dos materiais mais utilizados, porém ao ser processado por PBF-LB, a microestrutura apresenta microsegregação de elementos de liga e alto teor de austenita retida, o que é prejudicial ao material. Dessa forma, demanda-se a realização de tratamentos térmicos após o processamento por PBF-LB para possibilitar a utilização do aço H13 em condições de trabalho a quente. A partir deste contexto, esse trabalho tem como objetivo a avaliação da evolução microestrutural durante tratamentos térmicos de revenimento direto em peças de aço H13 produzidas por PBF-LB em diferentes temperaturas, por meio da análise das transformações de fase em dilatometria e difração de raios X de alta energia. A partir disso, foi explorada a correlação entre os dados obtidos e as mudanças microestruturais. O projeto, então, incentivou o estudo de ciência e engenharia dos materiais, fundamentos, técnicas e processos envolvidos, além do formas para melhor processamento de dados.

### Metodologia:

Após estudos iniciais sobre fundamentos da Engenharia de Materiais, a busca por métodos de processamento de dados que pudessem se adequar melhor ao objetivo da pesquisa foi o caminho seguido. O software Fit2D juntamente com notebooks para a linguagem *Python* foram os principais meios para a realização desse trabalho. Com as ferramentas definidas, o passo seguinte foi a seguimentação dos processos para atingir metas parciais que ajudariam no controle de tempo da pesquisa.

Os dados referidos anteriormente são imagens adquiridas de detector bidimensional, contendo anéis de difração referentes a experimentos de difração de alta energia (87,1 keV) em modo de transmissão com frequência de até 1 Hz. Essa é uma técnica de análise estrutural que permite investigar a estrutura cristalina de materiais em uma escala atômica. No modo de transmissão, os raios X atravessam a amostra, e as mudanças na direção desses raios causadas pela estrutura cristalina revelam informações sobre a estrutura cristalina do material.

Além da obtenção de padrões de difração de alta energia, o ensaio também envolveu a obtenção de dados simultâneos de dilatometria que é uma técnica de medição que permite acompanhar a variação dimensional de um material em função da temperatura. Isso é particularmente útil para entender as mudanças estruturais e as transformações de fase que ocorrem em materiais durante o aquecimento ou resfriamento.

De início, a integração azimutal dos anéis de difração foi feita de forma manual para familiarização com o software Fit2D. A integração permite a transformação dos anéis de difração em difratogramas tradicionais no formato Intensidade *versus*  $2\theta$ . Para isso, foi realizada uma calibração a partir de um composto padrão, nesse

caso  $LaB_6$ , entendimento do passo a passo para o tratamento da imagem, o que facilitaria encontrar os anéis de difração como mostrado nas figuras 1 e 2, conhecimento de valores de parâmetro e obtenção dos resultados iniciais. Após alguns testes e utilizando valores experimentais como base, obteve-se, por exemplo, a distância entre a amostra e o detector, centro do feixe, entre outros parâmetros que foram a base para conseguir chegar em um código que pudesse fazer a sequência de passos do software repetidamente.

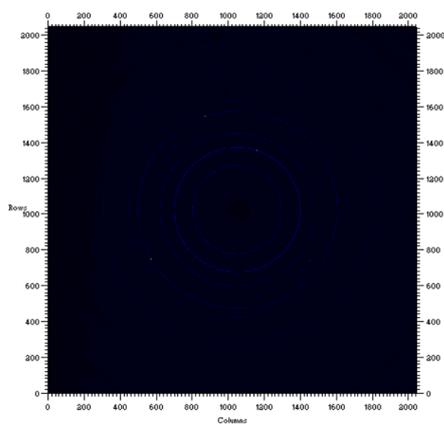


Figura 1: Difratograma do padrão de  $LaB_6$  antes de um tratamento inicial da imagem.

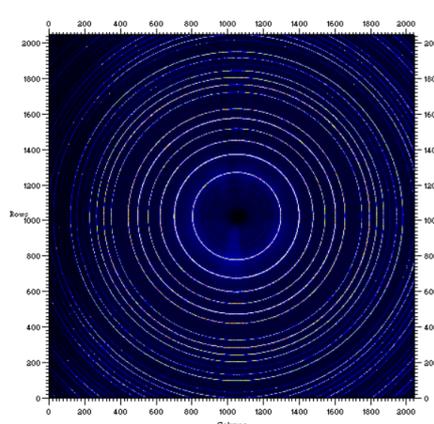


Figura 2: Difratograma do padrão de  $LaB_6$  depois de um tratamento inicial da imagem.

Em seguida, com um script em Python que automaticamente inicia o Fit2D, define os parâmetros 3, seleciona a imagem, gera e salva os gráficos de Intensidade *versus*  $2\theta$  para cada difratograma que esteja em determinada pasta, conseguiu-se tornar esse primeiro processamento de dados dinâmico, já que, para cada rota de revenimento, cerca de 1300 difratogramas foram gerados. A partir disso é possível a avaliação dos parâmetros de rede, largura do pico a meia altura e fração volumétrica de fases do aço.

```
# CAKE First azimuth angle (in degrees), normally 0.0
0
# CAKE Last azimuth angle (in degrees), normally 360
360
# CAKE Inner radius, IR (in pixels)
150
# CAKE Outer radius, OR (in pixels)
500
# CAKE Bins in radial direction (maximum is OR-IR, checked by the script)
1
# CAKE Azimuthal bins (put 1 if you want to integrate the full range into one image to get *.chi file)
360
# Mask file in Fit2d format (write complete directory path, e.g. C:/mydata/fit2d.msk), if none, type NO
NO
# Dark current file (give complete path, e.g. write complete directory path, e.g. /home/p07user/mydata/dc_00001.mar345), if none, type NO
NO
# Beam center X
1051.274
# Beam center Y
1025.318
# Wavelength (in Angstrom)
0.14235

# Sample-to-detector distance (mm)
1440.674
# Detector pixel size in x direction (micrometers)
200.0
# Detector pixel size in y direction (micrometers)
200.0
# Detector tilt rotation (in degrees)
72.887
# Detector tilt angle (in degrees)
-0.24
# Detector (options: mar345, perkinelmer)
perkinelmer
# Reserve, leave the next line empty, do not delete the empty line

# X axis scale in degrees or 1/nm (TTH or Q)
TTH
# Overwrite already integrated data (YES or NO), during data collecting you only want to integrate the newest one, then select NO
YES
# Pause (ON or OFF), Note that in case of errors, it is better to have pause ON so you have time to read the error!
ON
# Run number, this number or text(!) will be at the end of the subdirectory name to separate different runs
_fullintegration
```

Figura 3: Parâmetros utilizados como base na automatização do processo de construção dos gráficos de Intensidade *versus*  $2\theta$ .

Por fim, o foco foi a análise em função do eixo azimutal pensada com o intuito de observar a orientação preferencial, comparando intensidades relativas dos picos com intensidades teóricas e a distribuição desses no eixo azimutal. Primeiramente, alguns dos parâmetros mostrados na imagem anterior, Fig 3 foram alterados para que o mesmo código pudesse gerar agora gráficos de ângulo azimutal *versus*  $2\theta$ . Tais parâmetros foram obtidos novamente de maneira manual, fazendo testes para que fosse encontrado principalmente o número de repartições radiais em que somente os anéis de interesse seriam mostrados. Assim, os dados foram colocados em formato de tabela, com cada linha sendo uma das 360 seções (1 seção = 1 grau) dos anéis (eixo azimutal) e cada coluna sendo a uma das divisões do valor de  $2\theta$ .

Com a tabela extraída, a determinação de cada pico para cada linha do ângulo azimutal foi feita através da biblioteca "scipy" do Python, onde os picos seriam os maiores valores em colunas sequenciais somados da tabela. A partir disso, foi extraído um gráfico de Intensidade *versus* Azimutal para cada pico encontrado em cada linha da tabela.

Com todos os picos encontrados, foram separados os picos de martensita e de austenita diretamente pelo Microsoft Excel, o que se tratou apenas de colocar em duas sheets diferentes para poder fazer o tratamento específico para cada. Então, o método Williamson-Hall que é uma abordagem gráfica para analisar os picos de difração de materiais policristalinos foi aplicado, encontrando-se para os picos de austenita e martensita,

fatores 'a' e 'b' que baseados em regressão linear, relacionam quantitativamente duas variáveis através de uma reta. Dessa forma, a equação utilizada teve o intuito de obter de maneira mais direta possível o tamanho do cristalito e a microdeformação.

$$\beta \cos \theta = \epsilon \sin \theta + \frac{K\lambda}{L} \quad \text{equação original} \quad (1)$$

Na equação 1, o termo à esquerda da igualdade está relacionado à largura do pico à meia-altura  $\beta$ , o primeiro termo à direita da igualdade está relacionado à microdeformação  $\epsilon$  da rede cristalina e o segundo termo a direita é a contribuição do tamanho do cristalito  $L$ . As demais variáveis são:

- $\theta$  é o ângulo de difração,
- $K$  é uma constante relacionada ao espalhamento dos raios X (depende do comprimento de onda da radiação, tipo de cristalito, etc.),
- $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X utilizados na difração,

$$\beta \cos \theta = y = bx + a = \epsilon \sin \theta + \left(\frac{K\lambda}{L}\right) \quad \text{equação com parâmetros 'a' e 'b' para ajuste de reta} \quad (2)$$

A equação 2 demonstra como o ajuste da curva foi feito em função de  $\theta$ , sendo que 'b' relaciona-se com  $\epsilon \sin \theta$ , ou seja, com a microdeformação e, por sua vez, 'a' está ligado ao tamanho do cristalito  $L$ .

### Resultados:

Tratando primeiramente da integração azimutal dos anéis de difração, a exemplo os gráficos da figura 4, que apresentam difratogramas representativos obtidos após a integração azimutal obtidos através do uso do script em Python, observa-se a comparação para aproximadamente o mesmo tempo de experimento em quatro diferentes rotas de revenimento.

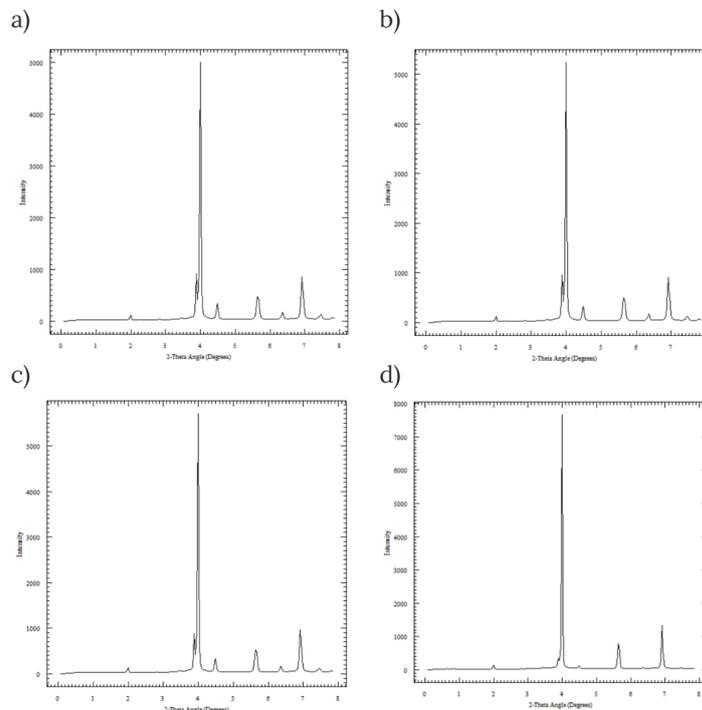


Figura 4: Gráficos de Intensidade *versus*  $2\theta$ . para diferentes rotas de revenimento: a) 550 °C; b) 575 °C; c) 600 °C; d) 675 °C

Outro dado essencial extraído dos milhares de difratogramas em estudo, foram os gráficos de Azimutal *versus*  $2\theta$ , figura 5. Passando esses valores para uma planilha, foi possível produzir uma base de dados para cada

difratograma, sendo que esses dados explicitam basicamente onde há e onde não há picos. Como exemplificado na figura 6, cada linha é uma divisão radial dos 360° e cada coluna uma divisão dentro de 1° de variação do ângulo  $2\theta$ .

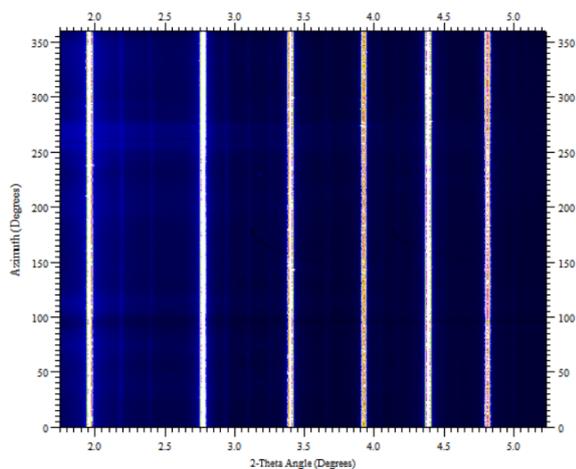


Figura 5: Gráfico de ângulo azimuthal *versus*  $2\theta$  do padrão de calibração.

7,14E+06	8,32E+06	1,03E+07	1,30E+07
6,84E+06	8,30E+06	1,04E+07	1,30E+07
7,02E+06	8,59E+06	1,04E+07	1,36E+07
7,92E+06	9,40E+06	1,18E+07	1,50E+07
7,07E+06	8,65E+06	1,07E+07	1,38E+07
8,02E+06	8,95E+06	1,11E+07	1,55E+07
8,29E+06	8,74E+06	1,10E+07	1,56E+07
8,76E+06	9,78E+06	1,10E+07	1,50E+07
8,77E+06	1,00E+07	1,16E+07	1,48E+07

Figura 6: Trecho da base de dados de um difratograma o qual demonstra o início da variação de intensidade e o começo de um pico (seleção em azul é o início do pico).

Sendo a tabela tirada do gráfico de azimutal *versus*  $2\theta$ , fixando o valor do segundo parâmetro, consegue-se plotar os gráficos de intensidade *versus* azimutal, isso foi feito para os picos encontrados, cerca de 7 por difratograma e através desses mais algumas propriedades físicas puderam ser analisadas.

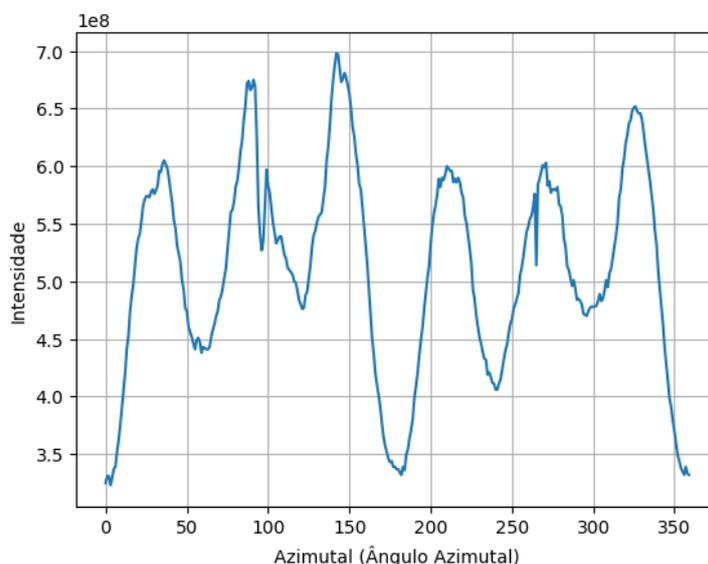


Figura 7: Gráfico de Intensidade *versus* Azimutal para 1 grau de um difratograma a partir da tabela de dados de Azimutal *versus*  $2\theta$

Passando ao método de Williamson-Hall, onde para cada um dos picos encontrados, separando martensita de austenita, foi possível chegar em valores de tamanho do cristalito em nanômetros e de microdeformação, 'size' e 'strain' respectivamente na legenda do gráfico da figura 8. É possível fazer isso de forma sistemática, ou seja, em sequência para vários picos devido ao código construído para tal, o qual foi exemplificado na imagem 9

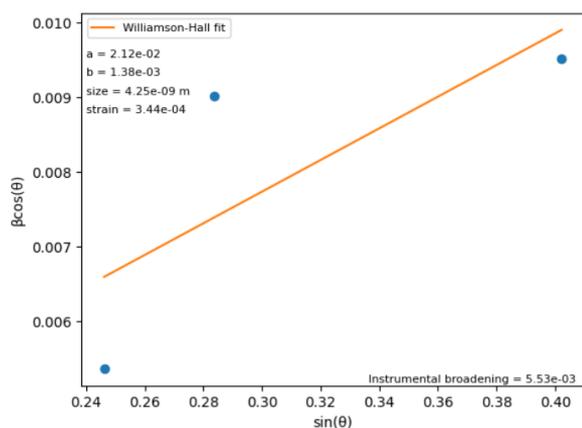


Figura 8: Método de Williamson-Hall aplicado a picos de austenita tirados dos difratogramas integrados

```

24 # Define uma função para calcular a largura de pico instrumental
25 def instrumental_broadening(fwhm, angle_rad): # Alterei o nome da variável de 'angle' para 'angle_rad'
26     return fwhm / np.cos(angle_rad)
27
28 # Comprimento de onda em metros (exemplo)
29 wavelength = 0.1 * 1e-9 # 0.1 nanômetros (10^-9 metros)
30
31 # Loop pelas linhas do dataframe e gera o gráfico para cada linha
32 for index, row in df.iterrows():
33     # Extraí os valores da linha atual
34     angle_cols = list(filter(lambda x: x.startswith('Angle'), row.index))
35     area_cols = list(filter(lambda x: x.startswith('area'), row.index))
36     fwhm_cols = list(filter(lambda x: x.startswith('fwhm'), row.index))
37
38     # Verifica se a lista angle_cols contém mais de uma coluna
39     if len(angle_cols) > 1:
40         angle = row[angle_cols].tolist()
41     else:
42         angle = [row[angle_cols[0]]]
43
44     fwhm = row[fwhm_cols].tolist()
45
46     # Convertendo os ângulos de 2*theta para theta (em radianos)
47     theta_rad = [np.radians(x / 2) for x in angle]
48
49     # Convertendo FWHM do gráfico para radianos
50     fwhm_rad = np.radians(fwhm)
51
52     # Calcula a largura de pico instrumental (em radianos)
53     broadening = instrumental_broadening(fwhm_rad, theta_rad)
54     broadening = broadening.astype(float)
55
56     # Gera o gráfico
57     x = np.sin(np.array(theta_rad))
58     y = np.array(broadening) * np.cos(np.array(theta_rad))
59     plt.plot(x, y, 'o')
60
61     # Imprime os valores de x e y
62     print("Valores de x: ", x)
63     print("Valores de y: ", y)
64
65     # Faz o ajuste da reta
66     coeffs, _ = curve_fit(lambda x, a, b: a * x + b, x, y)
67

```

Figura 9: Trecho da base do código criado para ajuste de dados ao método Williamson-Hall.

### Conclusões:

O presente estudo propôs uma metodologia de tratamento de dados de difração de raios X de alta energia, com dados bidimensionais coletados no modo transmissão. A partir desse tratamento, poderá ser investigada a evolução microestrutural durante o revenimento do aço AISI H13 produzido por fusão em leito de pó com feixe de laser (PBF-LB).

A análise detalhada dos difratogramas obtidos ao longo dos tratamentos de revenimento em peças de aço H13 produzidas por PBF-LB em diferentes temperaturas, demonstrou a ocorrência de transformações de fase em estado sólido. Através da integração azimutal dos anéis de difração e da análise em função do eixo azimutal, será possível avaliar a presença de orientação preferencial, determinar os parâmetros de rede, largura de pico à meia-altura e fração volumétrica de fases. Além disso, apesar de alguns desafios no código, a aplicação do método Williamson-Hall permitiu finalmente o conhecimento sobre o tamanho do cristalito e a microdeformação em cada etapa do tratamento térmico.

Apesar dos desafios, os resultados obtidos forneceram informações valiosas sobre a microestrutura do aço AISI H13 produzido por PBF-LB e os efeitos do tratamento térmico. Esses conhecimentos são essenciais para o desenvolvimento de etapas de processamento e pós-processamento por manufatura aditiva mais eficientes e para a utilização segura do material em suas aplicações principais. Futuros estudos poderão aprofundar a investigação desses efeitos e buscar otimizações para o uso dessa ferramenta, contribuindo para o avanço do uso desse material de maneira otimizada e em mais áreas.

### Referências

1. Cullity, B. D., *Elements of X-ray Diffraction*; Addison-Wesley Publishing: 1956.
2. Areias, H. P. Análise de Dados de Amostras Metálicas através de Raios-X, Trabalho de Conclusão de Curso, Brasil, 2022.
3. Torres, B. S.; do Lago, A. J. A.; Faria, G. S.; Alves, J. M.; de Sousa, T. G.; Pinheiro, W. A.; de Jesus, P. R. R.; Brandão, L. P. M. *Estudo das técnicas experimentais de difração de raios-X para caracterização de amostras metálicas* 2017.
4. London, U. C. Peak Detection in Spectroscopy, <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/peaks/peakindx.htm>, [Acessado em 30/06/2023].