



**XXXI Congresso de
Iniciação Científica**
----- **Unicamp**

2023



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

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

Tabata Paola do Prado Rodrigues

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

Relatório Final de Atividades do Programa
Institucional de Bolsas de Iniciação Científica
PIBIC/CNPq-Unicamp, com vigência de Setembro
de 2022 a Setembro de 2023 sob a orientação do
Prof. Éder Sócrates Najjar Lopes.

Sumário

1	Introdução	5
2	Materiais e Métodos	6
3	Resultados	12
4	Discussão e Conclusões	14
5	Bibliografia	15

Lista de Figuras

1	Difratograma do padrão de LaB_6 antes de um tratamento inicial da imagem.	6
2	Difratograma do padrão de LaB_6 depois de um tratamento inicial da imagem.	6
3	Parâmetros utilizados como base na automatização do processo de construção dos gráficos de Intensidade <i>versus</i> 2θ	7
4	Trecho do código de Ulla Vainio [4] onde os parâmetros escolhidos no arquivo .txt são iniciali- zadas no código	8
5	Gráfico de ângulo azimuthal <i>versus</i> 2θ do padrão de calibração.	9
6	Trecho da base de dados de um difratograma o qual demonstra o início da variação de intensi- dade e o começo de um pico (seleção em azul é o início do pico).	9
7	Trecho 1 do código para encontrar picos e plotar Intensidade x Azimutal	9
8	Trecho 2 do código para encontrar picos e plotar Intensidade x Azimutal	9
9	Trecho 1 do código para aplicar o Método de Williamson-Hall	11
10	Trecho 2 do código para aplicar o Método de Williamson-Hall	11
11	Trecho da base de dados utilizada para aplicação do método de Williamson-Hall	11
12	Gráficos de Intensidade <i>versus</i> 2θ . para diferentes rotas de revenimento: a) 550 °C; b) 575 °C; c) 600 °C; d) 675 °C	12
13	Gráfico de Intensidade x Azimutal da fase Austenita no plano (1 1 1)	13
14	Gráfico de Intensidade x Azimutal da fase Martensita no plano (2 0 0)	13
15	Resultado do método Williamson-Hall aplicado no difratograma 11 da Rota de reveni- mento de 600°C	14
16	Resultado do método Williamson-Hall aplicado no difratograma 165 da Rota de reveni- mento de 600°C	14

1 Introdução

A manufatura aditiva (MA) é uma terminologia que reúne diversas tecnologias revolucionárias baseadas na fabricação de objetos tridimensionais a partir da adição de camadas sucessivas de material. Nos últimos anos, a MA tem se destacado como uma abordagem inovadora para a fabricação de componentes complexos em diversas indústrias. Entre as várias técnicas que compõem essa categoria, a fusão em leito de pó com feixe de laser (PBF-LB) tem se destacado como uma escolha proeminente no processamento de materiais metálicos. Essa técnica revolucionária permite a fabricação camada-a-camada de peças utilizando a energia altamente concentrada de um feixe de laser para fundir seletivamente um leito de pó metálico, resultando em produtos com geometrias complexas e detalhes precisos.

Dentre as possíveis aplicações da técnica de PBF-LB está a fabricação de moldes e matrizes para processos industriais, como forjamento, injeção e fundição. A possibilidade de criar componentes com canais internos para refrigeração tem demonstrado potencial para aumentar a vida útil das ferramentas e a qualidade das peças fabricadas. No entanto, o processamento pela técnica de PBF-LB de aços ferramenta trás diversos desafios científicos e tecnológicos relacionados a otimização do processo e à evolução microestrutural dos materiais. O aço AISI H13 é um dos principais materiais para fabricação de ferramentas para trabalho a quente, por possuir elevada resistência mecânica e ao desgaste mesmo quando submetido a temperaturas de operação de até 600 °C. Essas características são conferidas pela microestrutura martensítica com precipitação secundária de carbonetos obtida por um tratamento térmico de revenimento. Tipicamente, o aço H13 passa por um tratamento térmico que consiste em austenitização e resfriamento rápido (têmpera) para obtenção da estrutura martensítica, seguido de múltiplos ciclos de revenimento em temperaturas entre 550 e 650 °C. Os ciclos de revenimento são determinados a partir do balanço que se deseja obter entre resistência mecânica e tenacidade, uma vez que a estrutura martensítica obtida após a têmpera possui elevada dureza, porém baixa tenacidade.

Ao contrário do processamento tradicional do aço H13, o processo de PBF-LB resulta em uma microestrutura complexa, que apresenta microsegregação de elementos de liga e consequente estabilização de 20-25 %-vol. de austenita retida [1–3]. Esse fenômeno impacta diretamente as propriedades mecânicas, como limite de resistência e ductilidade, prejudicando a integridade das peças fabricadas. Além disso, a presença de elevada fração de austenita retida pode comprometer a estabilidade das peças, uma vez que essa fase metaestável pode se transformar em martensita durante a operação do componente, promovendo uma expansão volumétrica. Por isso, é fundamental a aplicação de tratamentos térmicos após o processo de PBF-LB para adequar a microestrutura para as aplicações típicas desse material. Tais tratamentos visam otimizar as propriedades do aço H13 para operações em alta temperatura.

Nesse projeto, foram estudadas rotas de revenimento direto da microestrutura como-fabricada do aço H13 processado por PBF-LB. Para compreender o efeito de diferentes temperaturas de revenimento na evolução microestrutural do material, foram realizados experimentos *in situ* de difração de raios X durante a realização dos tratamentos térmicos. Os experimentos foram realizados em uma fonte de luz síncrotron de alta energia, a qual fornece elevada taxa de aquisição de dados, permitindo acompanhar a evolução microestrutural ao longo do tempo a partir dos difratogramas coletados. No entanto, esse experimento resulta em uma coleta bastante extensa de dados, que necessita de técnicas e ferramentas apropriadas para o processamento.

O objetivo principal desse projeto é de realizar um tratamento em larga escala em imagens bidimensionais obtidas em uma estação experimental de difração de raios X de policristais, explorando sequências de operações que transformem essas imagens em dados numéricos analisáveis. A metodologia desenvolvida nesse projeto possibilita uma avaliação detalhada da evolução microestrutural durante o revenimento direto de peças produzidas por PBF-LB e pode ser facilmente adaptada para outros materiais avaliados em estações experimentais similares.

O resultado desse estudo não apenas preenche uma lacuna no entendimento dos efeitos do tratamento térmico em peças produzidas por PBF-LB, mas também abre portas para correlações significativas entre os dados obtidos e as mudanças observadas na microestrutura. Adicionalmente, essa pesquisa serve como um incentivo para explorar e aprimorar as interseções entre ciência e engenharia dos materiais, aprofundando os fundamentos e as técnicas envolvidas, além de buscar formas inovadoras de dinamizar o processamento de dados, contribuindo assim para o avanço contínuo da MA e suas aplicações práticas.

2 Materiais e Métodos

Após revisão da teoria de difração de raios X em materiais policristalinos, buscou-se ferramentas computacionais que permitissem o processamento de dados em lote e que se adequassem melhor ao objetivo da pesquisa. O software Fit2D, para processamento dos dados bidimensionais é uma ferramenta já muito utilizada no ramo da cristalografia, com recursos para calibração e correção de distorções do detector, integração azimuthal e diversas ferramentas de análise. Além disso, é um software com boa usabilidade e gratuito, por isso foi escolhido para o tratamento de dados desse projeto. Outras ferramentas muito utilizadas foram os *notebooks Python*, além de suas próprias bibliotecas que ofereceram muitos recursos para otimização das leituras necessárias. Com esses instrumentos definidos, o método tornou-se o foco do projeto. Foi necessária a segmentação dos processos de análise, de forma que diferentes códigos pudessem atender às demandas e fornecer resultados intermediários em relação às conjecturas finais.

Os dados processados nesse projeto são imagens adquiridas com um detector bidimensional 1, contendo anéis de difração de raios-X em experimentos realizados em fonte de luz síncrotron (DESY P07) 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 pelos cristais 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 transformações de fase que ocorrem durante o aquecimento ou resfriamento.

De início, a integração azimuthal dos anéis de difração foi feita de forma individual para familiarização com o software Fit2D 2. Essa forma também permitiu a execução de testes para obtenção de parâmetros de calibração, os quais posteriormente foram fixados para garantir que todos os difratogramas fossem gerados a partir da mesma calibração de forma automatizada [4]. A integração azimuthal permite a transformação dos anéis de difração em difratogramas tradicionais no formato Intensidade *versus* 2θ , o que é feito para cada imagem que foi obtida na estação experimental. Cerca de 1300 imagens foram coletadas para cada rota de revenimento. Ao todo, quatro rotas de revenimento foram avaliadas: 550, 575, 600 e 650 graus Celsius por 1 h. Dessa forma, como tal processo feito imagem por imagem dispenderia muito tempo, esse foi o primeiro processo automatizado. Para isso ser possível, antes da implementação do script foi realizada a calibração a partir de um composto padrão, no caso LaB_6 . Também foi feito o entendimento do passo a passo para o tratamento da imagem, o que facilitaria encontrar os anéis de difração como mostrado nas figuras, e foram investigados os valores de parâmetro além de feita obtenção dos resultados iniciais para compará-los com os posteriores, realizados pelo código. Após alguns testes e utilizando valores experimentais como base, obteve-se os parâmetros de calibração, por exemplo, a distância entre a amostra e o detector e a posição do centro do feixe no detector. Após a obtenção do arquivo de calibração, estabeleceu-se um código que pudesse fazer a sequência de passos da integração azimuthal de forma automatizada.

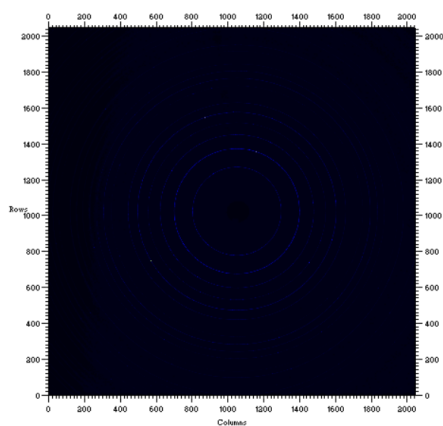


Figura 1: Difratograma do padrão de LaB_6 antes de um tratamento inicial da imagem.

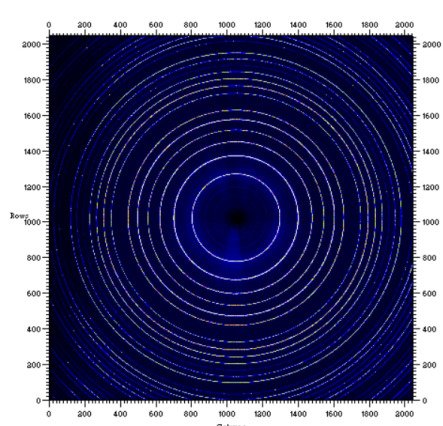


Figura 2: Difratograma do padrão de LaB_6 depois de um tratamento inicial da imagem.

Assim, a primeira etapa do processamento de dados foi automatizada utilizando um script em Python que automaticamente inicia o Fit2D [4], seta os parâmetros de entrada através de um arquivo em formato .txt, figura 3, seleciona as imagens de difração a partir de um diretório, gera e salva os gráficos de Intensidade *versus* 2θ para cada imagem. A partir desses difratogramas, é possível avaliar os parâmetros de rede das fases, a largura dos picos a meia altura e a fração volumétrica de fases do aço.

Outras ferramentas de processamento do Fit2D permitiram a obtenção de outros gráficos de interesse utilizando o mesmo script, alterando apenas alguns valores no arquivo .txt com os parâmetros de entrada, figura 3. Da mesma forma, é possível analisar de uma única vez todas as imagens de um dado experimento a partir de um diretório selecionado. Tais mudanças no arquivo de texto têm relação, principalmente, com como as configurações do próprio software quando combinadas de diferentes maneiras, induzem a construção de gráficos distintos. Após definir a primeira imagem como input, sendo essa do composto já conhecido para calibração, nesse caso o LaB_6 , o passo seguinte consiste em definir a área de interesse do difratograma. Após confirmada a área, telas com quantidades numéricas para cada parâmetro aparecem, onde é controlável o tipo de gráfico a ser gerado.

```
# 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)
540
# 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* 2θ .

Como exemplo, quando o objetivo é plotar um gráfico de Intensidade *versus* 2θ , o *Number of azimuthal Bins* é setado como 1, já o *Number of radial/ 2θ Bins* é setado como 360. Para se conseguir isso no Fit2D por meio do script Python, figura 4, altera-se o arquivo .txt, figura 3, sendo que a linha abaixo da nomeada como *CAKE Bins in radial direction* refere-se, nesse caso ao parâmetro que será setado como 360 e, por conseguinte, a linha abaixo do *CAKE Azimuthal bins* será a setada como 1. Além desse, outro gráfico possível de se plotar é o de Intensidade *versus* Azimutal. Nesse caso, basta trocar os valores antes citados, ou seja, o *Number of azimuthal Bins* é 360 e *Number of radial/ 2θ Bins* é 1. Por fim, outro gráfico utilizado nesse projeto é o de Azimutal *versus* 2θ , e para esse, além dos dois parâmetros principais citados anteriormente, outros importantes são o *CAKE Inner radius*, a partir de onde começará a ser considerado os anéis e o *CAKE Outer radius*, final de onde importa na imagem para o gráfico pretendido. Nesse caso, esses valores e o *Number of radial/ 2θ Bins* são determinados por testes manuais, visto que os primeiros anéis do difratograma podem ser descartados quando se tratam de difração de segunda ordem. Para as imagens tratadas nesse projeto, utilizou-se 220 (pixels) para o ângulo de início da imagem, 660 para o ângulo de fim e, portanto, 440 para o número de divisões radiais.

Cada parâmetro da figura 4 está associado a uma linha específica no arquivo .txt. Por exemplo, o parâmetro na posição 1 (indexado a partir de 0) no arquivo está relacionado à linha 1 do arquivo, o parâmetro na posição 3 está relacionado à linha 3 e assim por diante. Cada linha do arquivo contém um valor que é extraído e atribuído a uma variável correspondente. Os nomes das variáveis são os mesmos nomes ou muito parecidos aos que estão no Fit 2D e os valores extraídos do arquivo de texto são convertidos para tipos de dados apropriados usando as funções float() e int(). Isso é necessário para que esses valores possam ser usados em cálculos matemáticos ou comparações mais tarde.

Os parâmetros nas posições 13 e 15 têm características específicas. Ao invés de terem como atribuição um número inteiro ou float, estão relacionados à configuração de uma máscara, ou seja, uma área que não é relevante para a análise ou que precisa ser desconsiderada, e à subtração de corrente escura, uma corrente elétrica que flui através dos pixels do sensor mesmo na ausência de luz ou radiação incidente e pode afetar as imagens. O código verifica se as primeiras duas letras do valor na posição 13 são *NO* ou não. Se for *NO*, ele define certas variáveis e imprime mensagens relevantes. Caso contrário, ele considera o valor como um nome de arquivo e faz o mesmo para a posição 15. O código imprime mensagens no console dependendo das condições

verificadas. Ele imprime se uma máscara está sendo usada, qual é o arquivo da máscara, se a subtração de corrente escura está sendo aplicada e qual é o arquivo de corrente escura. Os valores nas últimas posições (17 em diante) são atribuídos a outras variáveis que estão relacionadas a parâmetros do detector e da geometria da configuração experimental. No geral, este trecho de código está organizando e interpretando os parâmetros contidos no arquivo de texto, convertendo-os em tipos de dados apropriados e configurando variáveis que serão usadas na análise e processamento de dados.

```
# Write the parameters into variables which are easier to identify
# and more importantly, transform them to the format required by Fit2d
cake_azimuth_start = float(parameters[1])
cake_azimuth_end   = float(parameters[3])
cake_inner_radius   = float(parameters[5])
cake_outer_radius   = float(parameters[7])
cake_radial_bins    = int(np.min([cake_outer_radius-cake_inner_radius,float(parameters[9])]))
cake_azimuthal_bins = int(parameters[11])
if parameters[13][:2] == "NO":
    maskfile = 'mask.msk'
    maskyesno = 'NO'
    print ("NO mask.")
else:
    maskfile = parameters[13][:len(parameters[13])-1]
    maskyesno = 'YES'
    print ("Mask file: %s" % maskfile)
if parameters[15][:2] == "NO":
    dcfile = 'darkcurrent.bin'
    dcyesno = 'NO'
    print ("NO dark current subtraction.")
else:
    dcfile = parameters[15][:len(parameters[15])-1]
    dcyesno = 'YES'
    print ("Dark current file: %s" % dcfile)
beam_center_x     = float(parameters[17])
beam_center_y     = float(parameters[19])
wavelength         = float(parameters[21])
sample_to_detector_distance = float(parameters[23])
pixel_size_x      = float(parameters[25])
pixel_size_y      = float(parameters[27])
detector_tilt_rotation = float(parameters[29])
detector_tilt_angle = float(parameters[31])
detector = parameters[33][:len(parameters[33])-1]
print ("Detector: %s" % detector)
```

Figura 4: Trecho do código de Ulla Vainio [4] onde os parâmetros escolhidos no arquivo .txt são inicializadas no código

Esse código posteriormente, cria um arquivo de macro que é responsável por construir um conjunto de comandos que são lidos e executados pelo software Fit2d. Esses comandos configuram detalhes sobre como os dados de difração devem ser processados. O código escreve esses comandos em um arquivo chamado "fit2d.mac". Os comandos abrangem configurações gerais, detalhes do processamento, condições de controle e ações de saída. Após a criação do arquivo de macro, o código executa o Fit2d com base nesse arquivo para automatizar o processamento dos dados de difração. Em resumo, a criação do arquivo de macro personaliza as configurações e comandos para o Fit2d, permitindo que ele processe os dados de maneira automatizada e de acordo com as especificações fornecidas nos parâmetros.

Com os gráficos de Azimutal *versus* 2θ , figura 5, o foco posterior 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. Todo material policristalino é composto por grãos individuais, ou seja, cristais com uma estrutura ordenada. A maneira como esses grãos se organizam pode resultar em uma distribuição não aleatória de suas orientações cristalográficas, ou seja, certas direções ou planos cristalográficos são mais frequentemente orientados em uma determinada direção. Orientações preferenciais afetam as propriedades elétricas, magnéticas e mecânicas do material [5], disso se dá a importância de se analisar tal parâmetro.

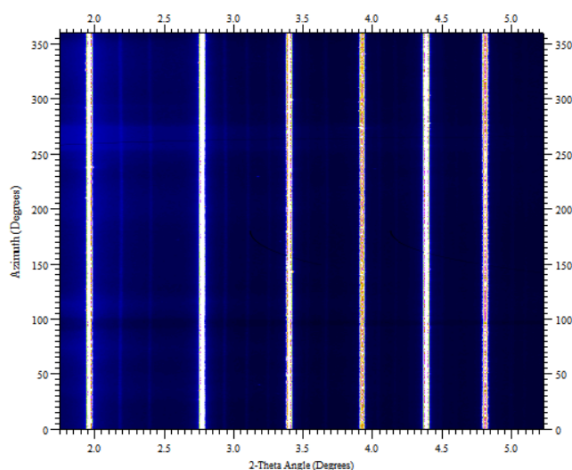


Figura 5: Gráfico de ângulo azimutal *versus* 2θ do padrão de calibração.

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).

Os dados retirados pelo gráfico 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 uma das divisões do valor de 2θ . Com a tabela extraída, figura 6, a determinação dos picos para um valor 2θ fixo foi feita através da biblioteca *scipy* do *Python*, onde os picos seriam os maiores valores em colunas sequenciais somadas da tabela. A partir disso, foi extraído um gráfico de Intensidade *versus* Azimutal para cada pico encontrado e definido sua fase e plano cristalográfico.

```

10 # Inicializar uma lista para armazenar os picos encontrados
11 peaks = []
12
13 # Converter o DataFrame para uma matriz numpy
14 data = df.to_numpy()
15 # Iterar pelas linhas (diferentes ângulos azimutais)
16 for i in range(data.shape[0]):
17     # Calcular o padrão de difração
18     diffraction_pattern = data[i, :]
19     # Encontrar os picos usando a função find_peaks do scipy
20     threshold = 1.5e+07
21     peak_indices, _ = find_peaks(diffraction_pattern, height=threshold)
22     peaks.append(peak_indices)
23
24 print("Picos", peaks)
25 # Títulos sequenciais para os picos
26 peak_titles = [
27     'Austenita (1 1 1)',
28     'Martensita (1 1 0)',
29     'Austenita (2 0 0)',
30     'Martensita (2 0 0)',
31     'Austenita (2 2 0)',
32     'Martensita (2 1 1)',
33     'Pico residual'
34 ]

```

Figura 7: Trecho 1 do código para encontrar picos e plotar Intensidade x Azimutal

```

35 # Plotar gráficos separados para cada pico com média das colunas
36 for pico_num, peak_indices in enumerate(peaks[0]):
37     adjacent_columns = []
38     if peak_indices >= 2 and peak_indices <= len(diffraction_pattern) - 3:
39         for i in range(peak_indices - 2, peak_indices + 3):
40             columns = data[:, i]
41             adjacent_columns.append(columns)
42
43     averaged_column = np.mean(adjacent_columns, axis=0)
44
45     plt.figure()
46     plt.plot(averaged_column, label=f"Média das Colunas")
47
48     plt.title(peak_titles[pico_num]) # Usando o título sequencial
49     plt.xlabel("Ângulo Azimutal")
50     plt.ylabel("Intensidade Média")
51     plt.legend()
52     plt.show()

```

Figura 8: Trecho 2 do código para encontrar picos e plotar Intensidade x Azimutal

O primeiro trecho do código, figura 7, converte o *DataFrame*, que é o arquivo que foi tirado do Fit2D, em formato de tabela para os gráficos de Azimutal *versus* 2θ , em uma matriz numpy. A partir disso, *data* contém os dados do arquivo em um formato que o código poderá trabalhar. Posteriormente, o código começa a encontrar os picos do difratograma que foi transformado no arquivo *data*. Primeiro, inicializa uma lista vazia em que os índices das colunas no *Microsoft Excel* que correspondem aos picos encontrados serão armazenados. Ademais, um *loop 'for'* itera através das linhas da matriz *data*, sendo cada linha um ângulo azimutal diferente. Dentro desse *loop 'for'*, é extraída a linha atual da matriz como o padrão de difração para um ângulo azimutal específico. A variável declarada como *threshold* define um limiar de altura para encontrar os picos, nesse caso, após algumas análises manuais, o valor escolhido foi de $1.5e+07$, referente à intensidade. Finalmente, a função *'find peaks'* é usada para encontrar os índices dos picos no padrão de difração com base no limiar definido. E por último dentro do primeiro *loop*, os índices encontrados são adicionados à lista *peaks*. Como comparativamente a outros difratogramas já integrados e estudados anteriormente, a ordem em que os picos aparecem remetem por si só aos planos e as fases daquele pico, dessa forma, os gráficos plotados de Intensidade *versus* Azimutal têm os títulos atribuídos, por exemplo, o primeiro pico é de Austenita, seu plano é (1 1 1), então o título do gráfico 1 contém exatamente essas duas informações. Ao todo, para esses experimentos, observa-se geralmente

6 picos diferentes e as vezes um sétimo, esse não é tão interessante, portanto quando aparecer, será chamado apenas de "Pico Residual". No segundo trecho do código, figura 8, tem-se o segundo *loop 'for'*, que, por sua vez, itera através dos índices dos picos encontrados no primeiro ângulo azimutal, ou seja, o primeiro valor dentro da lista '*peaks*', verifica se o índice do pico está dentro dos limites permitidos e, em seguida, itera pelas colunas adjacentes, ou seja, pelos ângulos 2θ posteriores e anteriores, para calcular uma média entre os valores de intensidade de pico para aquele Azimutal. Dessa forma, os gráficos são criados em cima do valor médio, o que é interessante pois assim é possível considerar os desvios de cada pico. A última parte do código, diz respeito apenas à plotagem. É ali que as definições relacionadas ao gráfico gerado serão configuradas.

A partir dos gráficos de Intensidade *versus* 2θ , é possível encontrar informações que são essenciais para análises cristalográficas. Primeiramente, o FWHM ou *Full Width at Half Maximum* é uma medida da largura de um pico de difração em um espectro. Ele representa a largura angular na metade da altura máxima do pico, ou seja, é a largura angular ou espacial medida na metade da intensidade do pico. O FWHM também é um indicador da resolução do instrumento utilizado para a análise, picos mais estreitos (menor FWHM) indicam uma melhor resolução e a capacidade de distinguir pequenas variações nas posições dos picos. Uma vez que os experimentos foram realizados em uma mesma configuração experimental, o FWHM pode ser relacionado com a densidade de defeitos cristalinos no material. O 2θ , é o ângulo de difração dos raios X e é medido entre o raio incidente e o raio difratado. As posições angulares dos picos de difração estão relacionadas com as distâncias interatômicas na estrutura cristalina. Sua análise, portanto, permite determinar as distâncias interatômicas na rede cristalina. Por fim, a área do pico de difração é uma medida da quantidade total de intensidade difratada para cada pico e é proporcional à quantidade do material que contribui para a difração naquele ângulo. Portanto, a área dos picos é usada para quantificar a fração das fases cristalinas em uma amostra. Todos esses valores são passíveis de análise nos gráficos de Intensidade *versus* 2θ e foram a base para a utilização do método de Williamson-Hall. O tratamento dos dados de FWHM, Ângulo 2θ e Área foram objeto de outro projeto, dadas as características específicas da aquisição dos dados em diferentes materiais. Os dados são exportados na forma de uma tabela, que foi utilizada como arquivo de entrada nesse projeto.

Assim, com os dados de FWHM, Ângulo 2θ e Área dos picos já tabelados, apenas a separação em duas planilhas foi feita dentro do próprio *Microsoft Excel*, uma para aos picos de Austenita e outra para os picos de Martensita, o que facilitou fazer o tratamento específico para cada fase. Então, o método Williamson-Hall, que é uma abordagem gráfica para analisar os picos de difração de materiais policristalinos, foi aplicado. O método consiste em determinar o tamanho de cristalito e a microdeformação para cada fase em um difratograma baseado no FWHM e no ângulo de difração 2θ . Para isso, é realizada uma regressão linear a partir das variáveis apresentadas na equação a seguir:

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

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

- θ 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.),
- λ 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 θ , 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 .

```

16 # Cria o diretório para salvar os gráficos
17 pasta_plots = "Plots W-H" # Mudei o nome da pasta, antes estava 'ultimo', ainda não rodei o código pra ficar nessa pasta
18 if not os.path.exists(pasta_plots):
19     os.makedirs(pasta_plots)
20
21 # Preenchendo os valores faltantes com zero
22 df.fillna(0, inplace=True)
23
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     # Extrai os valores de 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 de graus 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

```

Figura 9: Trecho 1 do código para aplicar o Método de Williamson-Hall

```

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
68 # Obtém os valores ajustados de 'a' e 'b'
69 a, b = coeffs[0], coeffs[1]
70 print("Valores de a: ", a)
71 print("Valores de b: ", b)
72 size = 0.5 * wavelength / a
73 strain = b / a
74 print("Valores de size (metros): ", size)
75 print("Valores de strain: ", strain)
76
77 # Plota a reta de ajuste
78 x_fit = np.linspace(min(x), max(x), 100)
79 y_fit = a * x_fit + b
80 plt.plot(x_fit, y_fit, label='Williamson-Hall fit')
81
82 # Exibir as informações do ajuste na legenda
83 plt.legend(loc='upper left', fontsize=8)
84 plt.annotate('a = {:.2e}'.format(a), xy=(0.01, 0.88), xycoords='axes fraction', fontsize=8)
85 plt.annotate('b = {:.2e}'.format(b), xy=(0.01, 0.83), xycoords='axes fraction', fontsize=8)
86 plt.annotate('size = {:.2e} m'.format(size), xy=(0.01, 0.78), xycoords='axes fraction', fontsize=8)
87 plt.annotate('strain = {:.2e}'.format(strain), xy=(0.01, 0.73), xycoords='axes fraction', fontsize=8)
88 plt.annotate('Instrumental broadening = {:.2e}'.format(np.radians(broadening)), xy=(0.57, 0.01), xycoords='axes fraction', fontsize=8)
89
90 # Define os rótulos dos eixos
91 plt.xlabel('sin(θ)')
92 plt.ylabel('βcos(θ)')
93
94 # Salva o gráfico na pasta 'Plots W-H'
95 plt.savefig(os.path.join(pasta_plots, 'grafico_{}.png'.format(index)))
96
97 # Plota o gráfico
98 plt.show()
99 plt.close()

```

Figura 10: Trecho 2 do código para aplicar o Método de Williamson-Hall

O código começa carregando o arquivo Excel que é lido em um *DataFrame Pandas* chamado 'df', figura 9. A função *pd.read_excel* é usada para ler os dados da planilha chamada 'Sheet1' e pular a primeira linha (*skiprows=[0]*) que contém cabeçalhos de coluna. O código então cria um diretório chamado 'Plots W-H' para salvar os gráficos resultantes, caso ele não exista. Isso é feito usando a função *os.makedirs*. Como na tabela podem existir valores que não foram calculados, para que a leitura dela como uma matriz não seja prejudicada, qualquer valor ausente (NaN) no *DataFrame* é preenchido com zero usando a função *df.fillna(0, inplace=True)*. Após essas adaptações iniciais, é definida uma função chamada *instrumental broadening*, que calcula a largura do pico instrumental com base no ângulo de difração (em radianos) e na largura a meia altura (FWHM) do pico. A largura de um pico instrumental, em contexto analítico, refere-se à medida da dispersão dos sinais ou picos obtidos em uma análise instrumental e basicamente fornece informações sobre o quão bem definido ou estreito é um pico em um gráfico de dados, o que tem influência das definições do instrumento físico de análise utilizado.

	A111			A200			A220		
	Angle	Area	FWHM	Angle	Area	FWHM	Angle	Area	FWHM
H13_600_1H.d01-step0003-I-Hst-0011	28,50229491	8,180650888	0,3070997764	32,96856271	9,68848701	0,516475797	47,43203631	2,854288837	0,5448144151
H13_600_1H.d01-step0003-I-Hst-0012	28,49569974	7,820402359	0,3077315717	32,96546535	9,666968933	0,5106883012	47,44113307	2,484299523	0,5056144271
H13_600_1H.d01-step0003-I-Hst-0013	28,49780463	7,622362608	0,3290052116	32,9604352	9,327679917	0,5209360707	47,41518116	3,204245698	0,5034880882
H13_600_1H.d01-step0003-I-Hst-0014	28,49881382	7,887247061	0,3486100089	32,95118054	10,03496678	0,5385186303	47,42853712	3,459974179	0,5357548372
H13_600_1H.d01-step0003-I-Hst-0015	28,49746876	7,576250184	0,36876304	32,96071174	9,322372874	0,5194038913	47,41067625	2,252559578	0,5492064824
H13_600_1H.d01-step0003-I-Hst-0016	28,49664907	7,393745102	0,3677350906	32,95423162	9,086702455	0,5325721689	47,41491	2,817874727	0,5302154306
H13_600_1H.d01-step0003-I-Hst-0017	28,49372311	7,122893173	0,3823302482	32,94963416	9,080282195	0,5314679521	47,40514824	2,491330798	0,5308696451
H13_600_1H.d01-step0003-I-Hst-0018	28,48814248	7,435919905	0,3548381254	32,95054323	9,210195866	0,5130713717	47,39864101	2,722400916	0,5320947312
H13_600_1H.d01-step0003-I-Hst-0019	28,48462727	7,677241971	0,3438608972	32,94251173	9,65876215	0,5375937736	47,40172906	3,020533453	0,5251842177
H13_600_1H.d01-step0003-I-Hst-0020	28,48044063	7,881412561	0,335833154	32,94777005	9,632790163	0,5224505305	47,41164026	3,095367766	0,5134081305
H13_600_1H.d01-step0003-I-Hst-0021	28,4775059	7,876391555	0,3241497314	32,94000514	9,39850085	0,5264588685	47,40016268	3,011617528	0,5267693982
H13_600_1H.d01-step0003-I-Hst-0022	28,47600339	8,291325617	0,322646855	32,93893119	9,83476077	0,5254281881	47,39311675	3,289645307	0,561185102
H13_600_1H.d01-step0003-I-Hst-0023	28,47878141	8,204750588	0,3316837536	32,93034081	9,268336002	0,5132526915	47,37519798	2,836442719	0,5056887024
H13_600_1H.d01-step0003-I-Hst-0024	28,47365205	7,657974018	0,3281829544	32,93172694	9,368203682	0,517374189	47,38387314	2,557619605	0,4918884307
H13_600_1H.d01-step0003-I-Hst-0025	28,47153169	7,431417532	0,3289469741	32,92978228	9,298200496	0,5280854866	47,39106044	2,974960039	0,5122233349
H13_600_1H.d01-step0003-I-Hst-0026	28,46625054	7,771669673	0,3348441271	32,93044805	9,498688574	0,5203604507	47,37519387	2,976412084	0,5283884948

Figura 11: Trecho da base de dados utilizada para aplicação do método de Williamson-Hall

Posteriormente, um *loop* é utilizado para iterar por cada linha de 'df', sendo que uma linha tem os dados de FWHM, 2θ e Área para cada pico do gráfico de Intensidade *versus* 2θ , figura 11. Os ângulos de difração em graus são convertidos em radianos dividindo por 2 (pois os dados estão em 2θ) e a partir dessa alteração a largura de pico instrumental é calculada usando a função *instrumental broadening* para as FWHM convertidas em radianos e os ângulos em radianos. Os dados calculados são usados para gerar um gráfico de dispersão, figura 10, o seno dos ângulos é plotado no eixo x, e a largura de pico instrumental multiplicada pelo cosseno dos ângulos é plotada no eixo y. Em seguida, é feito um ajuste linear aos dados usando a função *curve_fit*. Com isso, são obtidos os parâmetros 'a' e 'b' na equação da reta $a * x + b$, onde 'a' e 'b' são usados para calcular o tamanho médio do cristalito e a microdeformação. Todos os parâmetros calculados, 'a', 'b', referentes à equação 2, 'size' que refere-se ao tamanho médio do cristalito e 'strain' que é a microdeformação, são anotados

nos gráficos que são salvos no diretório 'Plots W-H' com um nome único com base no índice da linha dentro de 'df'.

3 Resultados

No contexto da análise da integração azimutal dos anéis de difração, examina-se os gráficos de Intensidade versus 2θ na figura 12. Esses gráficos representam os difratogramas obtidos após a integração azimutal usando um script em Python da figura 4, [4], e permitem comparar os resultados de quatro diferentes rotas de revenimento. Ao analisar esses gráficos, observa-se que o aumento da temperatura resulta em um aumento na intensidade dos picos de martensita/ferrita, o que é mais pronunciado no pico de maior magnitude. Ao mesmo tempo, os picos de austenita, de menor intensidade, tornam-se ainda menos evidentes após os tratamentos térmicos.

Esses padrões fornecem informações importantes sobre como as diferentes condições de revenimento afetam a estrutura cristalina do material em estudo. A variação na intensidade dos picos e a sua evolução com a temperatura podem ser indicativos de transformações de fases, evolução de tamanho de grão ou tensões internas no material. Portanto, esses gráficos são ferramentas cruciais para compreender e otimizar o processo de revenimento, bem como para investigar e evidenciar propriedades estruturais e térmicas em detrimento de outras não interessantes para a função almejada no aço ferramenta. Nesse projeto, os gráficos integrados não foram objeto de estudos aprofundados, já que essas atividades compuseram outro projeto de pesquisa.

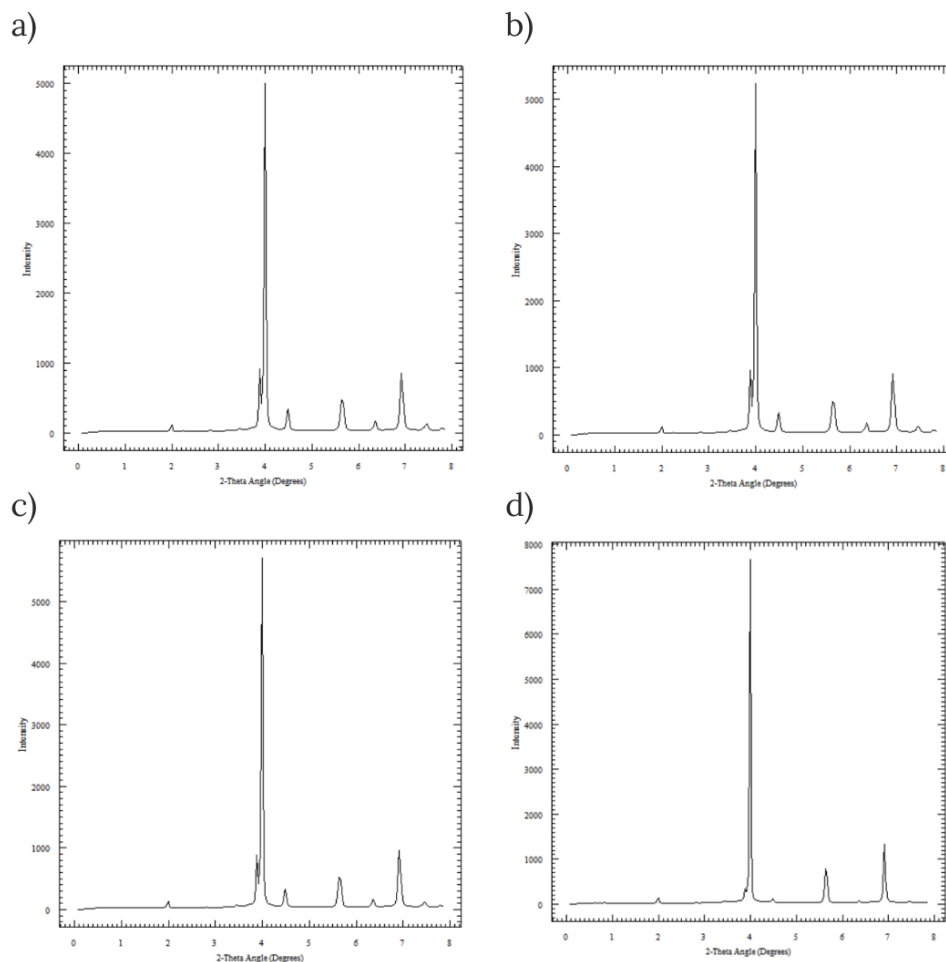


Figura 12: Gráficos de Intensidade *versus* 2θ . para diferentes rotas de revenimento: a) 550 °C; b) 575 °C; c) 600 °C; d) 675 °C

Outra informação derivada dos difratogramas, e que foi alvo de investigação nesse projeto, diz respeito aos gráficos Azimutal versus 2θ , conforme ilustrado na figura 5. Ao processar esses dados e inseri-los em uma

planilha, é possível construir uma base de dados para cada difratograma. Esses dados essencialmente delineiam a presença ou ausência de picos difratados. Isso pode ser claramente exemplificado na figura 6, onde cada linha representa uma divisão radial dos 360 graus, cada coluna corresponde a uma subdivisão de 1 grau de variação no ângulo 2θ e área selecionada em azul mostra o início de um pico.

Através de gráficos desse tipo, figura 5 e da subsequente base de dados, podem-se obter informações de grande importância. Essas permitem identificação das posições exatas dos picos de difração, o que é fundamental para determinar a estrutura cristalina do material. Além disso, a presença ou ausência de picos em diferentes ângulos de 2θ pode indicar a presença de fases cristalinas específicas. Essa análise detalhada das informações azimutais e dos ângulos de difração é essencial para entender a composição e a estrutura cristalina do material, através do mapeamento preciso dos picos difratados.

Ao utilizar a tabela derivada do gráfico de Azimutal versus 2θ , figura 6, é possível criar gráficos de intensidade em função do ângulo azimutal quando o valor do segundo parâmetro é mantido fixo, figuras 13 e 14. Esse procedimento foi realizado para os picos identificados, aproximadamente 7 em cada difratograma. Através desses gráficos, pode-se realizar análises adicionais de algumas propriedades físicas do aço AISI H13.

Esses gráficos oferecem uma visão mais aprofundada das características dos picos de difração. Eles permitem investigar a distribuição de intensidade ao redor de cada pico, o que pode fornecer informações sobre a orientação e a textura cristalina do material. Além disso, a variação da intensidade com o ângulo azimutal pode revelar dados importantes sobre a anisotropia do material, bem como a presença de tensões residuais ou desordens estruturais, contribuindo para uma compreensão mais completa e precisa das características do aço H13.

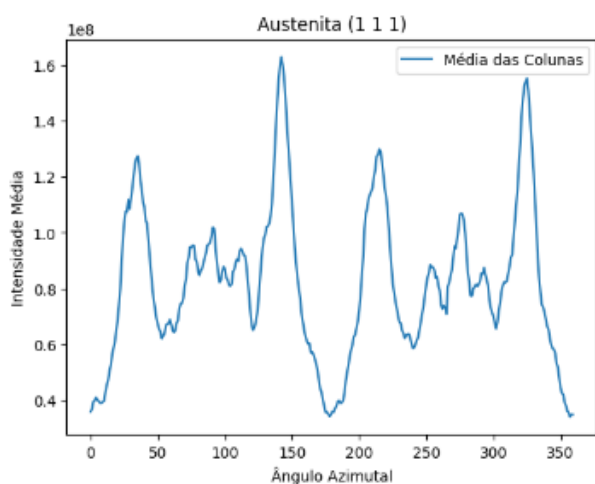


Figura 13: Gráfico de Intensidade x Azimutal da fase Austenita no plano (1 1 1)

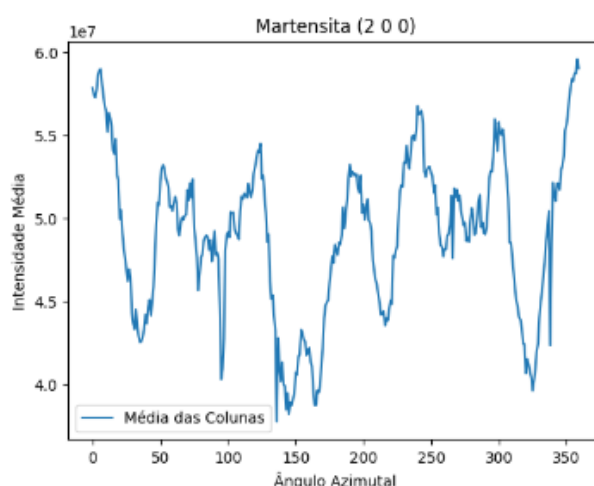


Figura 14: Gráfico de Intensidade x Azimutal da fase Martensita no plano (2 0 0)

No contexto do método de Williamson-Hall, empregado para analisar os picos identificados de martensita e austenita, obteve-se informações sobre o tamanho dos cristalitos em nanômetros e sua microdeformação. Esses dados são representados nas legendas dos gráficos das figuras 15 e 16. Importante ressaltar que essa análise pode ser conduzida de forma sistemática também, ou seja, aplicada sequencialmente a diversos picos, devido ao código das figuras 7 e 8 desenvolvido com essa finalidade.

Esses gráficos de tamanho de cristalito e microdeformação têm também uma importância substancial na caracterização dos materiais. Através deles, pode-se avaliar a estrutura cristalina do material em uma escala nanométrica e entender como ela é afetada por processos térmicos ou mecânicos. Essa análise tem sua importância para, por exemplo, monitorar mudanças no tamanho dos cristalitos ao longo do tempo em tratamentos térmicos ou durante processos de fabricação. Com isso, essa ferramenta pode ser utilizada para ajustar as condições de tratamento térmico e otimizar propriedades, como resistência mecânica e ductilidade, compreender como as microdeformações afetam o comportamento mecânico do material e sua capacidade de resistir a esforços externos, além de ser possível a investigação da relação entre a microestrutura e o desempenho do material, fornecendo a base para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades específicas.

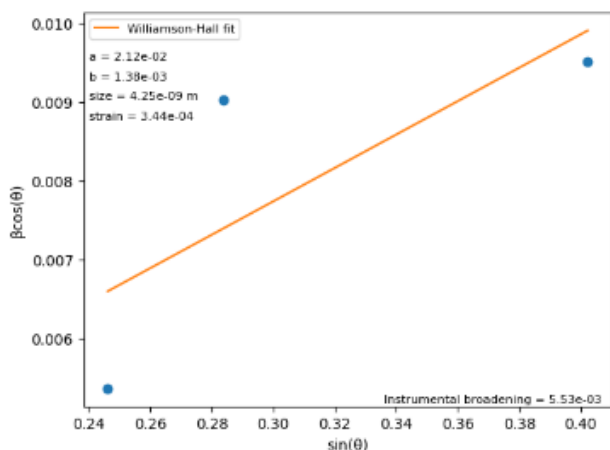


Figura 15: Resultado do método Williamson-Hall aplicado no difratograma 11 da Rota de revenimento de 600°C

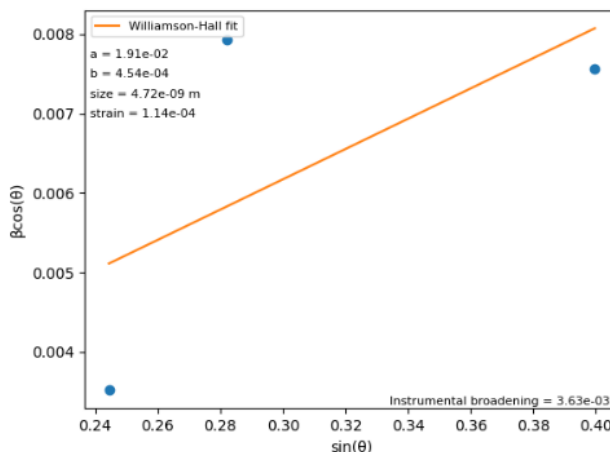


Figura 16: Resultado do método Williamson-Hall aplicado no difratograma 165 da Rota de revenimento de 600°C

4 Discussão e Conclusões

Em síntese, este estudo apresentou uma metodologia robusta para analisar dados de difração de raios-X de alta energia coletados no modo transmissão, aplicando-a à investigação da evolução microestrutural durante o processo de revenimento do aço AISI H13 produzido por fusão em leito de pó com feixe de laser (PBF-LB). A análise minuciosa dos difratogramas ao longo dos tratamentos de revenimento revelou transformações de fase em estado sólido, enquanto a integração azimutal dos anéis de difração e a análise em função do eixo azimutal permitirão a avaliação de orientações preferenciais, determinação de parâmetros de rede, largura de pico à meia-altura e fração volumétrica de fases. Embora tenha-se enfrentado alguns desafios no processo, a aplicação do método de Williamson-Hall proporcionou informações cruciais sobre o tamanho dos cristalitos e a microdeformação em cada etapa do tratamento térmico.

Estes resultados enriqueceram significativamente o entendimento da microestrutura do aço AISI H13 produzido por PBF-LB e os efeitos do tratamento térmico. Essas informações desempenham um papel fundamental no aprimoramento das etapas de processamento e pós-processamento na manufatura aditiva, bem como na garantia da segurança do material em suas aplicações primárias. À medida que segue-se adiante, futuros estudos têm o potencial de aprofundar ainda mais essa investigação e buscar otimizações, contribuindo para avanços no uso aprimorado desse material. Assim, este trabalho não apenas expande nosso conhecimento científico, mas também promove a utilização eficiente e versátil do aço AISI H13 produzido por PBF-LB, impulsionando a inovação e a excelência em diversas aplicações.

5 Bibliografia

Referências

1. Krell, J.; Röttger, A.; Geenen, K.; Theisen, W. *Journal of Materials Processing Technology* **2018**, 255, 679–688.
2. Deirmina, F.; Peghini, N.; AlMangour, B.; Grzesiak, D.; Pellizzari, M. *Materials Science and Engineering: A* **2019**, 753, 109–121.
3. Fonseca, E. B.; Gabriel, A. H.; Araújo, L. C.; Santos, P. L.; Campo, K. N.; Lopes, E. S. *Additive Manufacturing* **2020**, 34, 101250.
4. Vainio, U. GitHub repository, <https://github.com/uvainio/chiplogger/tree/master>.
5. Cullity, B. D., *Elements of X-ray Diffraction*; Addison-Wesley Publishing: 1956.
6. Areias, H. P. Análise de Dados de Amostras Metálicas através de Raios-X, Trabalho de Conclusão de Curso, Brasil, 2022.
7. 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**.
8. London, U. C. Peak Detection in Spectroscopy, <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/peaks/peakindx.htm>, [Acessado em 30/06/2023].