

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

FUSÃO EM LEITO DE PÓ A LASER DE AÇO FERRAMENTA A2: EFEITO DE
PARÂMETROS DE PROCESSO, TRATAMENTOS TÉRMICOS E ADIÇÃO DE
 Cr_3C_2

Bruno Bianchini

São Carlos-SP
2025

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

FUSÃO EM LEITO DE PÓ A LASER DE AÇO FERRAMENTA A2: EFEITO DE
PARÂMETROS DE PROCESSO, TRATAMENTOS TÉRMICOS E ADIÇÃO DE
 Cr_3C_2

Bruno Bianchini

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

Orientador: Dr. Piter Gargarella

Agência Financiadora: FAPESP - Processos: 2020/09343-1 e 2022/06310-0

São Carlos-SP
2025



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Bruno Bianchini, realizada em 31/03/2025.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Piter Gargarella (UFSCar)

Prof. Dr. Claudio Shyinti Kiminami (UFSCar)

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini (UFSCar)

Prof. Dr. Luis César Rodriguez Aliaga (UERJ)

Prof. Dr. Rodolfo Lisboa Batalha (ISQ/Portugal)

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

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família, por todo o apoio durante a execução desse trabalho, e especialmente à minha companheira, Amanda de Carvalho, que esteve sempre ao meu lado, e cuja força foi imprescindível para superar todas as adversidades no caminho.

Agradeço aos meus colegas do Laboratório de Manufatura Aditiva (DEMa/UFSCar), que sempre foram dispostos a auxiliar com pesquisas, dúvidas ou experimentos, sem os quais eu nunca teria chegado até aqui. Um agradecimento especial ao meu orientador, Prof. Dr. Piter Gargarella, que foi sempre disposto e atencioso, e foi essencial para que eu pudesse chegar a todos os resultados aqui escritos.

Aos colegas do Leibniz-Institut für Werkstofforientierte Technologien IWT-Bremen, em especial ao meu supervisor Dr. Ilya Okulov e aos colegas Askar Kvaratskheliya e Aleksandr Filimonov, que me receberam com muito apreço e auxiliaram em toda a minha jornada durante o estágio de pesquisa no exterior.

À Villares Metals SA, pela doação do material que foi utilizado na produção de pós para manufatura aditiva, os quais foram utilizados como matéria-prima para a realização dos experimentos deste trabalho. Ademais, à Aperam South America, em especial aos colaboradores Heitor Cezar da Silva e Wilian da Silva Labiapari, pela disposição e pelo grande auxílio na realização de ensaios de desgaste por microesclerometria.

Agradeço, por fim, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo financiamento deste trabalho por meio dos projetos 2017/27031-4 (Jovem Pesquisador), 2020/09343-1 (Bolsa de Doutorado Direto) e 2022/06310-0 (Bolsa de Estágio de Pesquisa no Exterior – BEPE).

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

RESUMO

Aços ferramenta possuem requisitos estritos de composição, processamento e propriedades mecânicas, sendo utilizados na fabricação de moldes ou ferramentas empregadas no processamento de outros materiais. Em muitos casos, são materiais caros e de difícil usinabilidade, o que abre possibilidade para rotas alternativas de fabricação como a manufatura aditiva (MA) por Fusão em Leito de Pó a Laser (PBF-LB/M), que permite fabricar peças com regiões complexas como canais de refrigeração internos, sem custo adicional de processo e com mínima necessidade de pós-processamento, devido à sua boa acurácia dimensional. Todavia, as condições severas a que o processo PBF-LB/M submete os materiais induzem a formação de uma microestrutura altamente refinada e possivelmente de defeitos. O presente trabalho estuda a possibilidade de fabricação do aço ferramenta AISI A2 por PBF-LB/M, considerando o efeito de parâmetros de processo e de pós processamento na sua microestrutura e nas suas propriedades, e a modificação do material para mitigação de defeitos. Os resultados mostraram que, apesar de ser possível encontrar uma janela de processamento para mínima porosidade, a composição do material e as condições severas de processamento causam a incidência de trincas, em sua maioria de solidificação. A microestrutura, por sua vez, se assimila à de outros aços ferramenta fabricados por PBF-LB/M, sendo composta de células de martensita envoltas de austenita, sendo a formação de carbeto primários suprimida. Após tratamento térmico de revenimento, a formação de carbeto secundários também se mostrou em baixa quantidade, evidenciando que revenimentos sem austenitização prévia precisam de temperaturas e tempos mais altos para causar efeitos significativos na microestrutura e na resistência mecânica do material. Por fim, foi descoberto que a adição de carbeto de cromo Cr_3C_2 por mistura de pós, a uma fração de 5%, foi capaz de mitigar a formação de defeitos ao alterar a composição da liga quando fabricada por PBF-LB/M.

Palavras-chave: Manufatura aditiva; Fusão em Leito de Pó a Laser de Metais; Aços ferramenta; AISI A2.

ABSTRACT

LASER POWDER BED FUSION OF A2 TOOL STEEL: EFFECT OF PROCESS PARAMETERS, HEAT TREATMENTS AND ADDITION OF CR₃C₂

Tool steels have strict requirements for composition, processing and mechanical properties, and are utilized in fabrication of molds or tools employed in the processing of other materials. In many cases, they are expensive and of difficult machinability, which opens up the possibility for alternative processing routes such as additive manufacturing (AM) by Laser Powder Bed Fusion (L-PBF), which allows fabrication of parts with complex sections, such as internal cooling channels, without additional processing cost and with minimal need for post-processing, due to its great dimensional accuracy. However, the severe conditions to which the L-PBF process submits materials induce the formation of a highly refined microstructure, and possibly defects. This work studies the possibility of manufacturing AISI A2 tool steel by L-PBF, considering the effect of process parameters and post-processing in its microstructure and properties, and the modification of this material for defect mitigation. Results showed that, despite it being possible to determine a processing window for minimal porosity, the material composition and the severe processing conditions cause the formation of cracks, mostly during solidification. The as-built microstructure is, similarly to other tool steels manufactured by L-PBF, composed of martensite cells surrounded by retained austenite, while the formation of primary carbides is suppressed. After heat treatment, the formation of secondary carbides was found to be also in low quantity, showing that temperings without prior austenitization would need higher temperatures or longer times to cause significant effects on the microstructure and mechanical properties. Finally, it was discovered that the addition of Cr₃C₂ chromium carbide by mechanical mixture, at a fraction of 5%, was capable of mitigating defect formation by altering the alloy composition, when manufactured by L-PBF.

Keywords: Additive manufacturing; Laser Powder Bed Fusion; Tool steels; AISI A2.

PUBLICAÇÕES

- BRAGHIM, L. C.; BIANCHINI, B.; GARGARELLA, P. INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE AÇO FERRAMENTA A2 FABRICADO POR FUSÃO EM LEITO DE PÓ A LASER. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS. Anais.....Águas de Lindoia - SP. Novembro, 2022.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
PUBLICAÇÕES.....	v
ÍNDICE DE TABELAS	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 – MANUFATURA ADITIVA DO AÇO FERRAMENTA AISI A2 POR PBF-LB/M: CARACTERÍSTICAS, PARÂMETROS DE PROCESSO E DESAFIOS .	4
2.1. Introdução.....	4
2.2. Revisão Bibliográfica.....	5
2.2.1. Aços ferramenta.....	5
2.2.1.1. Aço ferramenta AISI A2.....	7
2.2.2. Manufatura Aditiva.....	8
2.2.2.1. Fusão em Leito de Pó a Laser de Metais (PBF-LB/M).....	9
2.2.2.2. Parâmetros de processo e sua influência na formação de defeitos.....	10
2.3. Materiais e Métodos	17
2.3.1. Material.....	18
2.3.2. Manufatura aditiva de AISI A2 por PBF-LB/M sem preaquecimento.....	19
2.3.2.1. Análise de densidade e porosidade planar.....	22
2.3.3. Manufatura aditiva de AISI A2 por PBF-LB/M com preaquecimento.....	23
2.3.3.1. Análise de porosidade e determinação da janela de processamento.....	26
2.3.3.2. Impressão adicional, ensaio DRX em síncrotron e testes mecânicos.....	27
2.4. Resultados e discussões.....	30
2.4.1. Manufatura aditiva de AISI A2 por PBF-LB/M (sem preaquecimento).....	30
2.4.2. Manufatura aditiva de AISI A2 por PBF-LB/M (com preaquecimento).....	33
2.4.2.1. Impressão adicional, ensaio DRX em síncrotron e testes mecânicos.....	37
2.4.3. Desafios e investigação.....	39
2.5. Conclusões	44

CAPÍTULO 3 – TRATAMENTO TÉRMICO DE AÇO FERRAMENTA AISI A2 FABRICADO POR PBF-LB/M: MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES	46
3.1. Introdução.....	46
3.2. Revisão Bibliográfica.....	47
3.2.1. Processos de MA a Laser: efeitos na microestrutura	47
3.2.2. Tratamentos térmicos em aços ferramenta para trabalho a frio.....	50
3.2.3. Tratamentos térmicos em aços ferramenta fabricados por PBF-LB/M	52
3.3. Materiais e Métodos	53
3.3.1. Material.....	54
3.3.2. Tratamentos térmicos.....	54
3.3.3. Análise microestrutural e de formação de fases	55
3.3.4. Ensaio mecânicos e de desgaste	56
3.4. Resultados e Discussão	57
3.4.1. Análise microestrutural e de formação de fases	57
3.4.2. Ensaio mecânicos	63
3.5. Conclusões	64
CAPÍTULO 4 – MITIGAÇÃO DE TRINCAS NA MANUFATURA ADITIVA DE AÇO FERRAMENTA AISI A2 POR MEIO DA ADIÇÃO DE CARBETO DE CROMO POR MISTURA DE PÓS	66
4.1. Introdução.....	66
4.2. Revisão Bibliográfica.....	66
4.2.1. Solidificação e conceitos aplicáveis a MA	66
4.2.2. Defeitos em PBF-LB/M de metais: Trincas a quente ou de solidificação.....	69
4.2.2.1. Critérios para avaliação de susceptibilidade a trincas	70
4.2.3. Inoculação e modificação de composições em PBF-LB/M.....	72
4.3. Materiais e Métodos	73
4.3.1. Material.....	74
4.3.2. Fabricação de amostras por PBF-LB/M	75
4.3.3. Análise de formação e densidade de defeitos	77
4.3.4. Análise metalográfica e de formação de fases.....	78
4.3.5. Ensaio de microdureza Vickers	78
4.4. Resultados e Discussão	79

4.4.1. Análise de formação e densidade de defeitos	79
4.4.2. Análise metalográfica e de formação de fases	84
4.4.3. Ensaio de microdureza Vickers	87
4.4.4. Cálculos termodinâmicos	88
4.5. Conclusões	94
CAPÍTULO 5 – DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES	97
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
APÊNDICE A - PARÂMETROS DE PROCESSO PARA OS EXPERIMENTOS ...	112

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1: Classificação ASTM para aços ferramenta. Adaptado de [5, 6].	6
Tabela 2.2: Faixas de composição para o aço ferramenta A2 (% em peso), conforme ASTM A681 [6].	7
Tabela 2.3: Resumo dos parâmetros de processo para o primeiro experimento.	20
Tabela 2.4: Resumo dos parâmetros de processo para o segundo experimento.....	25
Tabela 2.5: Tratamentos térmicos aos quais foram submetidas as amostras cúbicas....	28
Tabela 2.6: Resultados do refinamento Rietveld para as amostras ensaiadas por DRX de alta energia em síncrotron (DESY/PETRA III P02.1).	38
Tabela 2.7: Comparativo entre o teor de oxigênio em amostra de pó guardada previamente às impressões com preaquecimento do substrato, e após duas impressões a 500°C de preaquecimento.....	43
Tabela 3.1: Parâmetros para os tratamentos térmicos aplicados nas amostras fabricadas por PBF-LB/M.....	55
Tabela 3.2: Composição química (%peso) nas zonas indicadas na Figura 3.8 para os espectros EDS.....	58
Tabela 3.3: Composição química (%peso) nas zonas indicadas na Figura 3.11 (a, c) para os espectros STEM-EDS.	63
Tabela 4.1: Misturas de pós feitas para o presente estudo.	75
Tabela 4.2: Composições calculadas para as ligas obtidas a partir de cada mistura de pós entre AISI A2 e Cr ₃ C ₂	89
Tabela 4.3: Valores calculados para os critérios de susceptibilidade a trinca para cada composição (valores críticos de CSI realçados em vermelho).	92
Tabela 4.4: Valores calculados para os critérios de susceptibilidade a trinca para cada composição (somente fase austenita)	94
Tabela A.1: Parâmetros de processo para experimento realizado no equipamento OmniSint-160.	112
Tabela A.2: Parâmetros de processos para amostras fabricadas com estratégia <i>stripe hatching</i> no experimento com preaquecimento a 200°C.....	114
Tabela A.3: Parâmetros de processos para amostras fabricadas com estratégia de ilhas no experimento com preaquecimento a 200°C.....	115

Tabela A.4: Parâmetros de impressão para amostras A2.	116
Tabela A.5: Parâmetros de impressão para amostras A2-1Cr ₃ C ₂ e A2-2Cr ₃ C ₂	117
Tabela A.6: Parâmetros de impressão para amostras A2-5Cr ₃ C ₂	118

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1: Microestrutura ideal do aço ferramenta A2 tratado termicamente, com fina dispersão de carbeto secundários. Adaptado de [10].	8
Figura 2.2: Esquema das etapas do processo de fabricação por PBF-LB/M. Adaptado de [18]	9
Figura 2.3: Ilustração dos parâmetros de maior influência no processo PBF-LB/M. Adaptado de [20].	11
Figura 2.4: Ilustração dos processos físicos que podem ocorrer durante a fusão no processo PBF-LB/M. Adaptado de [28].	12
Figura 2.5: Morfologia da porosidade em amostras de AlSi10Mg fabricadas por PBF-LB/M com velocidades de varredura de (a) 250 mm/s; (b) 500 mm/s; (c) 750 mm/s e (d) 1000 mm/s [30].	13
Figura 2.6: Evolução da porosidade com o aumento da densidade de energia fornecida na fabricação de uma peça fabricada em TiAl6V4 por PBF-LB/M (obs: a densidade ótima para fabricação foi encontrada pelos autores como 117 J/mm ³ (b)) [31].	13
Figura 2.7: (a) Distorções causadas por tensões térmicas em viga fabricada em aço maraging M300 por PBF-LB/M [37]; (b) Trincas a frio causando delaminação em aço ferramenta M2 fabricado por PBF-LB/M [38].	15
Figura 2.8: (a) Imagem MEV de trinca a quente em aço ferramenta H13 fabricado por PBF-LB/M. Adaptado de [1]; (b) Superfície de trinca de solidificação; e (c) Imagem aproximada de relevo característico da superfície de uma trinca de solidificação, observadas na soldagem de liga Fe-18Mn-0.6C. Adaptados de [39].	16
Figura 2.9: Fluxograma das atividades do Capítulo 2.	18
Figura 2.10: Resultados da análise morfológica do pó de AISI A2 fabricado por atomização a gás e peneirado abaixo de 63 µm.	19
Figura 2.11: Equipamento Omnitek OmniSint-160.	21
Figura 2.12: Estratégia de varredura <i>stripe hatching</i> . Adaptado de [43].	21
Figura 2.13: Amostras fabricadas em AISI A2 por PBF-LB/M sobre o substrato (<i>baseplate</i>).	22
Figura 2.14: (a) Equipamento Aconity3D GmbH AconityMini; (b) Esquema ilustrando posicionamento do substrato no módulo de preaquecimento.	24

Figura 2.15: Esquema das estratégias de varredura empregadas no experimento: (a) <i>Stripe Hatching</i> ; (b) Ilhas.	26
Figura 2.16: Amostras fabricadas com preaquecimento de 200°C, ainda no substrato.	26
Figura 2.17: Amostras fabricadas para teste de DRX e tração com monitoramento <i>in-situ</i> de DRX em síncrotron, fabricadas a (a) 200°C e (b) 500°C.	28
Figura 2.18: Corpo de prova de tração para monitoramento <i>in-situ</i> com DRX: (a) Desenho-base para fabricação; (b) Corpo de prova fabricado.	28
Figura 2.19: Setup de ensaio de tração com DRX <i>in-situ</i> na linha PETRA III P02.1: (a) Módulo de ensaio de tração evidenciando posição da amostra; (b) Imagem panorâmica demonstrando a montagem do módulo em relação do feixe e ao detector (Fonte: Autor); (c) Princípio do ensaio. Adaptado de [45].	29
Figura 2.20: Gráfico de densidades e porosidades em função da densidade de energia, exemplificando a seção de amostras com baixa, média e alta densidade de energia com seus defeitos característicos.	30
Figura 2.21: (a) Efeitos dos parâmetros do processo sobre a densidade das amostras; e (b) Teste Tukey de comparação entre médias evidenciando que não houve variação significativa da densidade com a distância de <i>hatch</i> para o presente experimento (<i>Obs: se um intervalo não contém o valor zero, as médias correspondentes têm diferença significativa</i>).	32
Figura 2.22: Mapa de densidade em função de velocidade de varredura e potência, para distância de <i>hatch</i> de 80 µm.	33
Figura 2.23: Imagens de MO com exemplos de amostras fabricadas com a estratégia de ilhas, com potências de: (a) 150 W; (b) 100 W.	34
Figura 2.24: (a) Comparativo entre potências para a porosidade em função da velocidade de varredura, nas amostras fabricadas com estratégia <i>stripe hatching</i> ; (b) Linha de tendência calculada para P = 100 W.	35
Figura 2.25: Imagens de MO com comparativo das amostras fabricadas por <i>stripe hatching</i> a potências de 100 W e 150 W.	36
Figura 2.26: Microtrincas observadas por MO em amostras fabricadas com preaquecimento de substrato em estratégia de varredura <i>stripe hatching</i> : (a) P = 100 W, v = 600 mm/s; (b) P = 150 W, v = 750 mm/s.	36

- Figura 2.27:** Difractogramas obtidos em sincrotron de alta energia para amostras fabricadas com preaquecimento de (a) 200°C; (b) 500°C..... 37
- Figura 2.28:** Curvas de aproximação e erro para o refinamento Rietveld realizado nas amostras (a)200°C, como fabricada por PBF-LB/M; (b) 500°C, como fabricada por PBF-LB/M; (c) 200°C, após tratamento térmico; (d) 500°C, após tratamento térmico. 38
- Figura 2.29:** Imagens MEV de uma trinca observada em amostra como fabricada de AISI A2 fabricada por PBF-LB/M: (a) Caminho de propagação da trinca passando somente pela fase austenita (mais clara), sem cruzar as células de martensita (mais escura). Reagente: Nital 5%; (b) e (c) Superfície de trinca em dois aumentos diferentes..... 40
- Figura 2.30:** Imagem de impressão adicional com preaquecimento do substrato a 500°C evidenciando oxidação no pó e nas peças fabricadas, no entorno do substrato e do módulo de preaquecimento. O fenômeno levou ao descarte de uma grande quantidade de pó que não pôde ser peneirada e reutilizada em processos posteriores..... 42
- Figura 2.31:** Diagramas pseudobinários calculados a partir da variação em função da composição da liga base AISI A2, de: (a) porcentagem de carbono; (b) Porcentagem de oxigênio..... 43
- Figura 3.1:** Imagens de MEV do aço ferramenta H13 processado por PBF-LB/M: (a) e (b) seção transversal; (c) e (d) seção longitudinal (BD – direção de construção; linhas tracejadas – fronteira da poça de fusão). Adaptado de [51]. 48
- Figura 3.2:** (a) Ilustração esquemática da direção de máxima extração de calor na varredura unidirecional do Laser em um processo DED-LB/M para fabricação de Inconel 718; (b) Padrão de solidificação calculado pelos autores com a direção [001] alinhada à máxima extração de calor; (c) Micrografia do Inconel 718 fabricado por DED-LB/M. Adaptado de [52]. 48
- Figura 3.3:** Variação da taxa de resfriamento entre a temperatura *liquidus* e a temperatura *solidus*; e (b) Razão G/R em locais monitorados nas três camadas de um processo DED aplicado a aço inoxidável 316 com potência de Laser 210 W e velocidade de varredura 12,7 mm/s. “Modelo” no gráfico denota o resultado experimental a partir do monitoramento da temperatura durante o processo e “Condução térmica” denota o resultado calculado a partir de um modelo termodinâmico de condução térmica, desconsiderando a convecção. Adaptado de [48,50]. 49

Figura 3.4: Microestrutura típica de aços ferramenta fabricados por PBF-LB/M. Adaptado de [53].	50
Figura 3.5: Fluxograma das atividades do Capítulo 3.	53
Figura 3.6: Corte das amostras fabricadas por PBF-LB/M para execução de tratamentos térmicos.	54
Figura 3.7: (a) Equipamento (microesclerômetro) utilizado nas medições; (b) indentador Rockwell N-110.	56
Figura 3.8: Imagens de MEV evidenciando a microestrutura das amostras: (a) Sem tratamento térmico; (b) Normativo; (c) M205; (d) M540. Reagente: Nital 5%.	57
Figura 3.9: Difratoograma comparativo para as amostras sem e com tratamento térmico: (a) Amostra 7; (b) Amostra 30; e (c) Amostra 61.	60
Figura 3.10: (a) Difratoograma comparativo entre amostras sem TT (CF - Como Fabricada) e tratadas, mostrando a fração de austenita retida calculada por refinamento Rietveld; (b) Imagem MET-DF da amostra como fabricada por PBF-LB/M; e (c) mapeamento de fases por ACOM-TEM.	61
Figura 3.11: (a) Imagem de microscopia de transmissão no modo varredura, campo claro e escuro (STEM-BF e STEM-DF) evidenciando precipitado do tipo $M_{23}C_6$ na amostra de tratamento Normativo, incluindo padrão de difração de elétrons (SAEDP) do precipitado; (b) Mapeamento de STEM-EDS para os principais elementos de liga, em outra região da amostra com TT Normativo com o mesmo tipo de precipitado; (c) Imagem STEM-BF de precipitado do tipo $M_{23}C_6$ observado na amostra M540, incluindo padrões de difração de elétrons para a matriz (SAEDP-3) e os precipitados (SAEDP-4).	62
Figura 3.12: Imagens de MO evidenciando testes de riscamento nas amostras: (a) As-built; (b) M205; (c) M540; e (d) Normativo; e (e) Resumo comparativo dos ensaios mecânicos (dureza e microesclerometria) realizados nas amostras de AISI A2 fabricadas por PBF-LB/M, antes e após tratamentos térmicos.	64
Figura 4.1: Influência do gradiente térmico no super-resfriamento constitucional. Adaptado de [62].	68
Figura 4.2: Efeito do gradiente G e da taxa de solidificação R na morfologia de solidificação. Adaptado de [63].	68
Figura 4.3: Efeitos causadores de trincas de solidificação na zona pastosa. Adaptado de [69].	70

Figura 4.4: Imagem de EBSD evidenciando diferenças na microestrutura de liga Ti48Al2Cr2Nb fabricada por PBF-LB/M: (a) sem; e (b) com adição de 0,5% LaB ₆ . Adaptado de [74]	72
Figura 4.5: Fluxograma indicando as atividades do Capítulo 4.....	74
Figura 4.6: Imagens MEV das misturas de pós: (a)A2+1%Cr ₃ C ₂ ; (b) A2+2%Cr ₃ C ₂ ; (c) A2+5%Cr ₃ C ₂	75
Figura 4.7: Aconity3D GmbH AconityMIDI+.	76
Figura 4.8: Amostras produzidas por PBF-LB/M nas misturas: (a) A2-1Cr ₃ C ₂ ; (b) A2-2Cr ₃ C ₂ ; (c) A2-5Cr ₃ C ₂	76
Figura 4.9: Exemplo do passo-a-passo para análise de densidade de trincas em uma imagem de MO: (a) imagem MO de amostra polida (50x); (b) imagem binária; (c) “partículas” ou defeitos numerados para quantificação.	77
Figura 4.10: Imagens de MO da seção longitudinal (paralela à direção de construção) das amostras: (a) A2-14 (100 J/mm ³); (b) A2-1Cr ₃ C ₂ -15 (83.33 J/mm ³); (c) A2-2Cr ₃ C ₂ -15 (83.33 J/mm ³); (c) A2-5Cr ₃ C ₂ -14 (83.33 J/mm ³)......	79
Figura 4.11: Mapas de porosidade planar (% em área) para PBF-LB/M de AISI A2 com adição de (a) 0; (b) 1; (c) 2; e (d) 5% Cr ₃ C ₂	80
Figura 4.12: Mapas evidenciando o comportamento de AISI A2 em relação a trincas a quente, quando submetido a MA por PBF-LB/M com adição de: (a-c) 0; (d-f) 1; (g-i) 2% Cr ₃ C ₂ . Descrição do comportamento em função de (a, d, g) Densidade de trincas; (b, e, h) Comprimento médio de trinca; (c, f, i) Comprimento máximo de trinca por amostra. Não foram verificadas trincas a quente nas amostras contendo 5% Cr ₃ C ₂	81
Figura 4.13: Imagens de MO da seção longitudinal (paralela à direção de construção) para amostras <i>as-built</i> de A2 fabricado por PBF-LB/M com adição de: (a, b) 0; (c, d) 1; (e, f) 2; e (g, h) 5% Cr ₃ C ₂ . Amostras (a, c, e, g) fabricadas com potência de 100 W e VED de 104 J/mm ³ ; amostras (b, d, f, h) fabricadas com potência de 150 W e VED de 83 J/mm ³	82
Figura 4.14: Imagens de MO evidenciando a morfologia das poças de fusão para as peças fabricadas por PBF-LB/M em aço ferramenta A2 com adição de: (a, b) 0; (c, d) 1; (e, f) 2; e (g, h) 5% Cr ₃ C ₂ . Amostras (a, c, e, g) fabricadas com potência de 100 W e VED de 104 J/mm ³ ; amostras (b, d, f, h) fabricadas com potência de 150 W e VED de 83 J/mm ³	83

- Figura 4.15:** Mapas de razão de aspecto para as poças de fusão nas peças fabricadas por PBF-LB/M em aço ferramenta A2 com adição de: (a) 0; (b) 1; (c) 2; e (d) 5% Cr_3C_2 . . 84
- Figura 4.16:** Imagens MEV-BSE de amostras fabricadas por PBF-LB/M em AISI A2 com adição de: a, b) 0; (c, d) 1; (e, f) 2; e (g, h) 5% Cr_3C_2 . Amostras (a, c, e, g) fabricadas com potência de 100 W e VED de 104 J/mm^3 ; amostras (b, d, f, h) fabricadas com potência de 150 W e VED de 83 J/mm^3 85
- Figura 4.17:** Difractogramas para amostras A2-1 Cr_3C_2 , A2-2 Cr_3C_2 e A2-5 Cr_3C_2 86
- Figura 4.18:** Mapas de microdureza Vickers ($\text{HV}_{0.3}$) em função de potência do Laser e densidade de energia para as amostras fabricadas por PBF-LB/M em aço ferramenta A2 com adição de: (a) 0; (b) 1; (c) 2; e (d) 5% Cr_3C_2 88
- Figura 4.19:** Curvas de solidificação para o método Scheil-Gulliver com retrodifusão: (a) A2; (b) A2-1 Cr_3C_2 ; (c) A2-2 Cr_3C_2 ; (d) A2-5 Cr_3C_2 90
- Figura 4.20:** Curvas $T \times fs_{1/2}$ e demonstração da tangente da curva nos pontos de inflexão para obtenção do CSI. 91
- Figura 4.21:** Diagramas de solidificação no equilíbrio, mostrando os valores do intervalo de solidificação dT , para as misturas: (a) A2; (b) A2-1 Cr_3C_2 ; (c) A2-2 Cr_3C_2 ; (d) A2-5 Cr_3C_2 91
- Figura 4.22:** Curvas de solidificação para o método Scheil-Gulliver com retrodifusão, considerando somente fase austenita: (a) A2; (b) A2-1 Cr_3C_2 ; (c) A2-2 Cr_3C_2 ; (d) A2-5 Cr_3C_2 93
- Figura 4.23:** Curvas $T \times fs_{1/2}$ e demonstração da tangente da curva nos pontos de máxima inclinação para obtenção do CSI, considerando somente fase austenita. 94

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Aços ferramenta são materiais utilizados para a fabricação de ferramentas ou moldes que serão por sua vez utilizados no processamento (corte, dobra, usinagem etc.) de outros materiais. Esses aços possuem requisitos rigorosos de composição, processamento e tratamento térmico para atingir as propriedades que sua utilização necessita (seja para trabalho a quente, a frio, moldes, aços rápidos ou outros). Todavia, por serem materiais altamente resistentes, muitos deles apresentam difícil usinabilidade e impedem a fabricação de peças de maior complexidade. Nesse âmbito, técnicas de manufatura aditiva (MA) vêm surgindo como boas alternativas para obter essas peças de maior complexidade sem custo adicional ou impedimento de processo, e adicionalmente com a oportunidade de economizar material e otimizar térmica e topologicamente as peças manufaturadas, oferecendo a possibilidade de construção de estruturas internas como canais de refrigeração em peças como moldes ou ferramentas de corte, os quais podem aumentar a vida útil das ferramentas e otimizar o processamento de outros materiais que utiliza essas ferramentas.

Dentre os processos de MA de metais, o que se mostra mais competente em garantir uma forma mais próxima da final nas peças como fabricadas (*as-built*) é o de Fusão em Leito de Pó (PBF), que pode ser realizada por fusão a Laser (PBF-LB/M) ou com feixe de elétrons (PBF-EB/M), oferecendo essa maior acurácia dimensional e menor necessidade de pós-processamento em troca de um tempo maior de impressão, devido à menor espessura de camada, e a uma maior limitação de tamanho das peças, devido à necessidade de uma câmara com atmosfera controlada e à limitação conforme as dimensões dessa câmara. Outra dificuldade encontrada no processamento de metais, e especialmente de aços ferramenta, por MA com Laser ou feixe de elétrons, é que esses processos submetem os materiais a condições muito mais severas do que os processos convencionais, na forma de gradientes térmicos e taxas de resfriamento elevados, e que causam desde alterações microestruturais até defeitos, como trincas a frio ou a quente.

A literatura para PBF-LB/M de aços ferramenta é bem mais completa para os materiais destinados a trabalho a quente do que para os demais. Há uma vasta gama de trabalhos explorando microestrutura, propriedades mecânicas e influência de pós processamento em aço ferramenta H13, principalmente. Já para outras classes, há alguns

trabalhos para aços rápidos (classe M) e aços para matrizes de trabalho a frio (classe D), porém a literatura para classe A é muito escassa, com poucos trabalhos mencionando a fabricação do material por PBF-LB/M sem adentrar na influência dos parâmetros de processo e na microestrutura.

O presente trabalho tem por objetivo avaliar a possibilidade de fabricar pelo processo PBF-LB/M o aço ferramenta para trabalho a frio AISI A2, avaliando como influenciam algumas das diversas variáveis (parâmetros) desse processo em sua microestrutura e formação de fases, no surgimento de defeitos e em suas propriedades mecânicas, bem como possibilidades de pós-processamento por meio de tratamentos térmicos ou de modificações por meio de mistura de diferentes pós ou de alteração da composição.

No segundo capítulo, será feito um *overview* de quais parâmetros de processo foram explorados neste trabalho, e sobre como foram conceitualizados os experimentos para entender a influência desses parâmetros nas propriedades das peças como fabricadas, desde a formação de fases em comparação à de processos convencionais, até a formação e prevenção de defeitos inerentes ao processo PBF-LB/M. Discussões serão feitas sobre como a composição desse material oferece desafios à manufatura aditiva por PBF-LB/M, e sobre quais parâmetros têm influência e se podem variar para que esses desafios possam ser superados.

Posteriormente, no terceiro capítulo, tratar-se-á de como o pós-processamento por meio de diferentes tratamentos térmicos pode alterar a microestrutura do material no sentido de atingir suas propriedades de trabalho, ou se há formas de desenvolver tratamentos diferentes do convencional para esse material em seu estado como fabricado por MA, para que suas propriedades se tornem mais interessantes que no processamento convencional, ao aproveitar as características específicas intrínsecas aos materiais fabricados por PBF-LB/M e aliar à precipitação de fases secundárias que têm sua formação suprimida devido às altas taxas de resfriamento.

Finalmente, no quarto capítulo, há a discussão sobre inoculação e mudança de composição de materiais para facilitação do processo de MA e prevenção de defeitos, em função de experimentos com a adição de carbeto de cromo ao AISI A2 por meio de mistura de pós e fabricação de peças utilizando diferentes misturas. A partir de análises de microestrutura e formação de defeitos, além de cálculos termodinâmicos por técnicas

CALPHAD, discute-se como a mudança de composição devido à adição de maiores quantidades de um segundo composto pode facilitar a manufatura de AISI A2 pelo processo PBF-LB/M.

CAPÍTULO 2 – MANUFATURA ADITIVA DO AÇO FERRAMENTA AISI A2 POR PBF-LB/M: CARACTERÍSTICAS, PARÂMETROS DE PROCESSO E DESAFIOS

2.1. Introdução

Aços ferramenta para trabalho a frio, até o momento, foram pouco explorados no âmbito da manufatura aditiva por PBF-LB/M em relação a outras classes de aços ferramenta, como de aços rápidos (M) ou para trabalho a quente (H). Isso se deve a diversas dificuldades que se encontram em garantir a integridade e falta de defeitos nesses materiais ao serem submetidos às severas condições intrínsecas aos processos de MA por Laser. Todavia, caso esse processo seja devidamente entendido e desenvolvido, criam-se possibilidades que podem ser muito vantajosas para ferramentas que utilizem esse material como matéria prima, como otimização topológica ou fabricação de ferramentas com canais internos para passagem de fluido de refrigeração, sem custos adicionais ao processo e com maior economia de material.

Trabalhos anteriores de membros do grupo de pesquisa a que o autor pertence exploraram a fabricação de pós e manufatura aditiva de peças em aço ferramenta H13 [1], bem como a fabricação de pós esféricos por atomização a gás, próprios para uso em manufatura aditiva [2], linha de pesquisa à qual o presente trabalho deu continuidade. Dessa forma, iniciou-se o planejamento e a experimentação pela fabricação de peças por PBF-LB/M utilizando como matéria prima o pó fabricado e estudado conforme o trabalho [2], de forma a entender de que forma pode ser viabilizada a fabricação do aço ferramenta AISI A2 por esse processo.

Este capítulo, portanto, descreve os experimentos iniciais de otimização de parâmetros para determinação da janela de processamento, as discussões sobre a forma como o material e os parâmetros de processo influenciam na densificação e na formação de defeitos na manufatura aditiva do aço ferramenta AISI A2 por PBF-LB/M. Além disso, visa entender a natureza dos defeitos formados, para que se entendam as ações necessárias para preveni-los e desenhe o plano de ação para os próximos capítulos, os quais estão relacionados a formas de otimizar a microestrutura do material pós-MA e possibilidades de prevenção de defeitos por modificação das características do material.

2.2. Revisão Bibliográfica

2.2.1. Aços ferramenta

Segundo o ASM Metals Handbook [3], aços ferramenta são aqueles utilizados para a fabricação de ferramentas destinadas a corte, conformação, ou outras técnicas para moldagem de materiais no formato de peças ou componentes adaptados para uma utilização definida. Roberts et al. [4] ainda expandiram essa definição, descrevendo esses materiais como aços carbono, baixa liga ou aços rápidos, capazes de serem temperados e revenidos, produzidos utilizando práticas especiais para que atinjam requerimentos especiais. Sua utilização, segundo os autores, é dada em aplicações que requerem propriedades como resistência ao desgaste, tenacidade, resistência ao escoamento, entre outras, em níveis que possam garantir uma performance ótima.

Mesquita et al. [5] pontuaram, ainda, que a definição contida em [4] envolve três pontos importantes: o fato de que não existe uma faixa de composição específica para esses materiais - eles podem conter quantidades mínimas ou extremamente altas de elementos de liga, porém sua característica comum é a capacidade de serem tratados termicamente, principalmente por têmpera e revenimento; os métodos de fabricação, os quais envolvem requerimentos mais rígidos que a maioria dos aços, e fazem que o volume de fabricação dos aços ferramenta represente algo próximo a 0,1% da produção de aço mundial por ano; e, por fim, a utilização – aplicações em moldagem, conformação ou corte de outros materiais, inclusive de outros aços ferramenta.

Há algumas classificações, segundo diferentes normas, para os aços ferramenta. Dentre elas, a mais utilizada e que será utilizada neste trabalho é aquela conforme a norma ASTM A681 [6], explicitada na Tabela 2.1. Pela relação com este trabalho, serão levados em maior consideração nesta revisão os aços ferramenta para trabalho a frio e, principalmente, o aço ferramenta A2.

Diferentes aplicações requerem a seleção de aços ferramenta com diferentes propriedades em níveis ótimos, à custa de outras que podem ser desfavorecidas. Para tanto, são variadas tanto as composições quanto as técnicas de processamento desses materiais. A seleção de aços ferramenta com base em sua utilização final é feita a partir de quatro propriedades, principalmente: resistência a quente (dureza a quente), resistência ao choque ou impacto, resistência ao desgaste e usinabilidade [7].

Tabela 2.1: Classificação ASTM para aços ferramenta. Adaptado de [5,6].

Classificação ASTM	Designação (série)
Temperáveis em água	W
Resistentes ao choque	S
Temperáveis em óleo, para trabalho a frio	O
Temperáveis ao ar, média liga, para trabalho a frio	A
Alto carbono, alto cromo, para matrizes de trabalho a frio	D
Baixo carbono, para moldagem de plásticos	P
Aços ao cromo e tungstênio, para trabalho a quente	H
Aços rápidos ao tungstênio	T
Aços rápidos ao molibdênio	M

Aços ferramenta para trabalho a frio geralmente possuem alto teor de carbono (~0,8% a 1,0%), baixo teor de elementos de liga como V e Mo e maior resistência mecânica, porém não há necessidade que essa resistência se mantenha em altas temperaturas. Portanto, seu teor de elementos de liga não favorece a dureza a quente, e sua aplicação é restrita a condições que não envolvam exposições prolongadas ou aquecimentos repetidos a temperaturas acima de 200°C. As séries que representam essa classe de aços ferramenta são A, D e O [3,5].

Processos de conformação a frio têm vantagens sobre processos a quente em termos de qualidade superficial e precisão dimensional da peça final. Contudo, os níveis de deformação que podem ser aplicados ao material trabalhado a frio são evidentemente menores, e o ferramental deve ser robusto para resistir a níveis mais altos de tensão sem fraturar ou deformar plasticamente, além de condições passíveis ao desgaste, tanto abrasivo quanto adesivo [5].

A classe O possui um conteúdo maior de elementos de liga do que a classe W (temperáveis em água), para que seja possível a têmpera em óleo (sob uma taxa de resfriamento mais lenta), o que ajuda a prevenir trincas e diminuir a distorção dimensional no resfriamento. Sua microestrutura consiste principalmente de martensita, mas pode

conter carbonetos e bainita, além de austenita retida. A série mais utilizada dentre os dessa classe é o aço ferramenta O1, cuja composição contém 0,9% C, 0,5% W, 0,5% Cr e 1,0% Mn, e cuja utilização principal é em matrizes, facas de cisalhamento, punções ou outras ferramentas para trabalho a frio [8,9].

Já os aços ferramenta da classe A possuem uma quantidade de elementos de liga ainda maior (são tidos como aços de média liga), e a possibilidade de têmpera em ar reduz ainda mais as distorções dimensionais em comparação aos materiais da classe O, o que possibilita sua aplicação em matrizes complexas. Os graus mais utilizados são A2 (5% Cr) e A4 (2-3% Cr), ambos contendo em torno de 1% de carbono [8].

Por fim, tem-se a classe D, composta de aços ferramenta com alto teor de carbono e cromo. A liga mais utilizada nessa classe é o aço ferramenta D2, de composição contendo 1,5% C e 12% Cr. O alto teor de cromo e a grande fração de carbonetos de elementos de liga favorecem a excelente resistência ao desgaste desses materiais, cuja utilização é dada em matrizes de conformação a frio, como laminação e trefilação, ou facas de cisalhamento [4,8].

2.2.1.1. Aço ferramenta AISI A2

O AISI A2 é o mais comumente utilizado dentre os aços ferramenta para trabalho a frio, sendo ele um material de ótima tenacidade e boa resistência ao desgaste em comparação aos outros das classes A e O, devido ao seu maior teor de cromo [7]. A microestrutura é composta de martensita revenida com carbonetos dos tipos M_7C_3 (primários) e $M_{23}C_6$ (secundários). A composição normativa do AISI A2 é dada pela Tabela 2.2, e a Figura 2.1 mostra uma distribuição ideal de carbeto secundários mais refinados após duplo revenimento, de forma a favorecer a tenacidade do material [10].

Tabela 2.2: Faixas de composição para o aço ferramenta A2 (% em peso), conforme ASTM A681 [6].

Elemento	C	Mn	Si	Cr	V	Mo
%peso	0.95 - 1.05	0.40 - 1.00	0.10 - 0.50	4.75 - 5.50	0.15 - 0.50	0.90 - 1.40

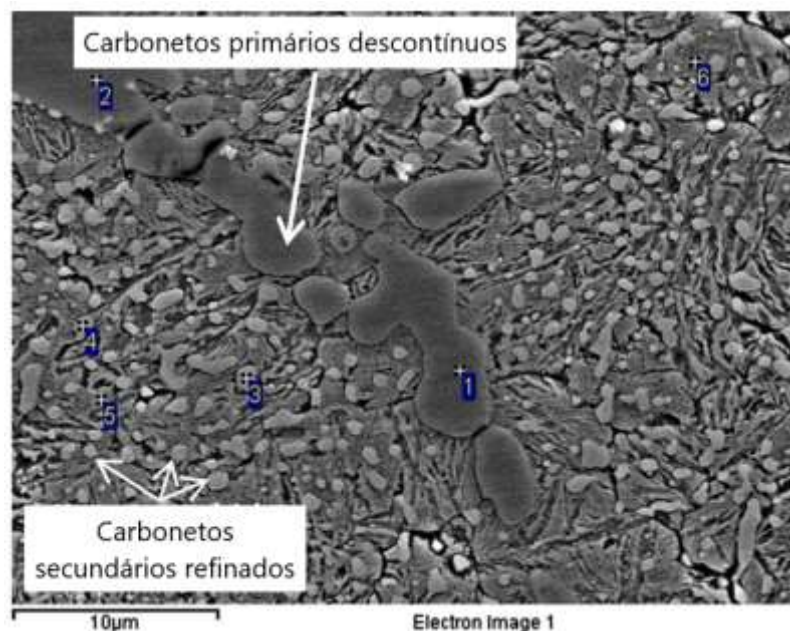


Figura 2.1: Microestrutura ideal do aço ferramenta A2 tratado termicamente, com fina dispersão de carbeto secundários. Adaptado de [10].

2.2.2. Manufatura Aditiva

A manufatura aditiva (MA) tem sido cada vez mais considerada uma boa alternativa para substituir as técnicas convencionais de fabricação. Os motivos para essa migração são variados, englobando tanto as vantagens do processo em si (fabricação de seções complexas sem necessidade de etapas adicionais de processo, possibilidade de criação de peças customizadas e prototipagem rápida), quanto aspectos econômicos (necessidade de menor espaço e pessoal para a fabricação, menor custo fixo) ou mesmo sustentáveis (menor desperdício de material, menor geração de resíduos) [11].

Segundo a ASTM International, manufatura aditiva é definida como o processo de unir material para formar objetos a partir de dados do modelo 3D, camada a camada, de forma contrária à chamada manufatura subtrativa (usinagem) [12]. Diretamente a partir do modelo, as peças podem ser fabricadas sem a necessidade de um planejamento de processos detalhado (por exemplo, não há necessidade de pensar em que ordem os detalhes de diferentes níveis de complexidade serão fabricados) [13]. Frazier (2014) dividiu as técnicas de MA de metais mais utilizadas em três categorias principais: sistemas em leito de pó; sistemas com alimentação de pó; e sistemas com alimentação de

aramé [14]. Dentre esses sistemas, será dada ênfase aos em leito de pó, mais especificamente, o processo Fusão em Leito de Pó a Laser de Metais (PBF-LB/M) [14–16], que foi o utilizado no presente trabalho.

2.2.2.1. Fusão em Leito de Pó a Laser de Metais (PBF-LB/M)

A Fusão em Leito de Pó a Laser de Metais é um processo de manufatura aditiva em leito de pó, no qual pó metálico é espalhado em finas camadas sobre a superfície de trabalho, sendo então fundido seletivamente, conforme a seção transversal da peça, por meio da varredura de um feixe Laser. Após a fusão de uma camada, a base sobre a qual a peça está sendo produzida (substrato) é movida verticalmente para baixo, de forma a permitir que uma nova camada de pó seja depositada e uma nova varredura seja feita, repetindo-se essa iteração até que a peça esteja completa [17]. A Figura 2.2 ilustra o processo de fabricação PBF-LB/M.

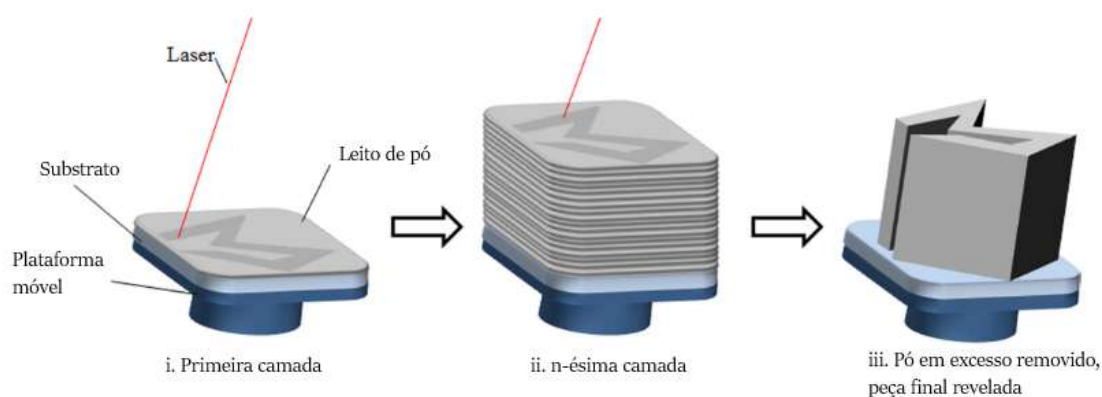


Figura 2.2: Esquema das etapas do processo de fabricação por PBF-LB/M. Adaptado de [18]

Devido à alta reatividade dos materiais em altas temperaturas, para mitigar problemas como oxidação e assimilação de impurezas durante o processo, a fabricação pode ser feita dentro de uma câmara com atmosfera controlada (conteúdo de oxigênio menor que 0,1%) [2, 4], alimentada com gás inerte para evitar contato do pó com o ambiente e proteger a poça de fusão. Produtos secundários, como fuligem, também são retirados com o fluxo do gás através da câmara de trabalho [17].

O processo de Fusão em Leito de Pó a Laser de Metais permite a fabricação de peças metálicas com excelentes propriedades mecânicas, devido às características de refinamento de grão, solubilidade em solução sólida estendida, homogeneidade química e redução na quantidade e tamanho de segundas fases segregadas [19]. Outra vantagem da PBF-LB/M é a possibilidade de construir múltiplas regiões da mesma peça, ou múltiplas peças, ao mesmo tempo. Além disso, o processo permite a fabricação de regiões complexas e de difícil usinagem, como canais de refrigeração ou estruturas treliçadas internas [15].

Todavia, a manufatura aditiva por PBF-LB/M também apresenta suas desvantagens e limitações. A taxa de deposição mais baixa em comparação a outros processos a torna um processo mais demorado, além de a limpeza para remoção do pó residual ser mais complicada quando há detalhes no interior da peça [17,19,20]. A qualidade superficial da peça final também é, em geral, fortemente dependente dos parâmetros de processo e da morfologia das partículas de pó [13,19].

2.2.2.2. Parâmetros de processo e sua influência na formação de defeitos

A manufatura aditiva com feixe Laser envolve diversos parâmetros de processo – segundo Yadroitsev [21], mais de 130 variáveis ao todo têm efeito no processo PBF-LB/M. Dentre eles, os mais considerados em estudos são: potência do Laser; velocidade de varredura; estratégia de varredura; *hatching* ou distância de *hatch* (espaçamento entre trilhas/cordões adjacentes) e espessura de camada [22]. A Figura 2.3 contém uma ilustração desses parâmetros durante a execução do processo PBF-LB/M.

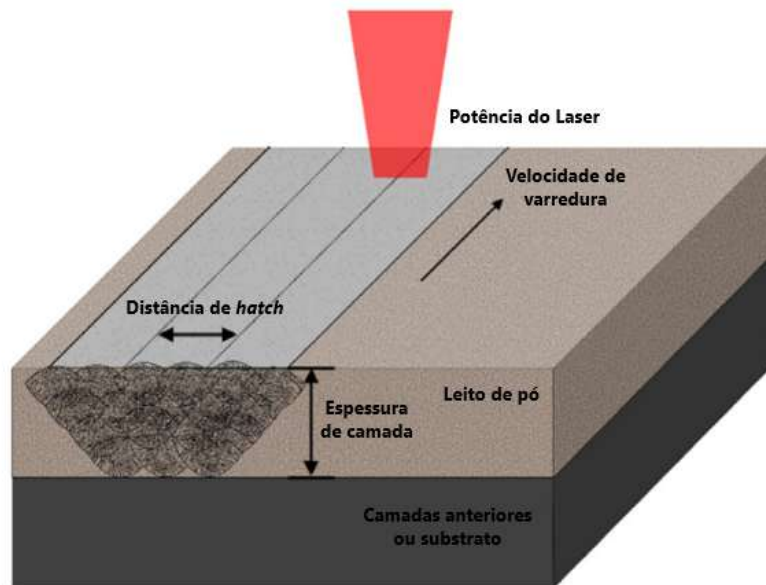


Figura 2.3: Ilustração dos parâmetros de maior influência no processo PBF-LB/M. Adaptado de [20].

Uma forma de correlacionar essas variáveis com a integridade da peça final é pelo cálculo da densidade de energia fornecida à peça durante o processo de PBF-LB/M. Esse fator pode ser utilizado na etapa de otimização de parâmetros como forma de encontrar uma “janela de processos”, ou uma faixa de valores de densidade de energia na qual se obtém a densificação máxima, ou a mínima porosidade, das peças finais [22]. A densidade de energia pode ser calculada conforme a Equação (2.1) [23]:

$$VED = \frac{P}{v \cdot t \cdot h} , \quad (2.1)$$

sendo VED a densidade de energia (J/mm^3), P a potência do Laser (W), v a velocidade de varredura (mm/s), t a espessura de camada (mm) e h a distância de *hatch* (mm).

Além desses parâmetros citados, ainda podem influenciar na integridade das peças ou na efetividade do processo características do pó (morfologia, composição química, escoabilidade, distribuição de tamanho de partícula etc.) [17], e fatores como a estratégia de varredura ou a utilização de preaquecimento do substrato, que diminui os gradientes e reduz as tensões térmicas residuais, que podem causar trincas no resfriamento [24,25].

Outro aspecto que diferencia os processos de MA dos processos convencionais é a quantidade de energia fornecida e os fenômenos causados por essa energia na poça de fusão. Por exemplo, no processo PBF-LB/M, se a densidade de energia fornecida for muito baixa, a falta de fusão do pó irá deixar a peça repleta de porosidade; por outro lado, se ela for muito alta, pode causar deposição no modo *keyhole*, em que a poça de fusão tem profundidade muito maior que seu diâmetro e pode causar refusão de múltiplas camadas, além de a energia fornecida ser suficiente para causar vaporização do metal [22,26,27].

Quando ocorre esse último fenômeno, o vapor de metal escapa da superfície na poça de fusão a altas velocidades, causando uma pressão de reação que empurra o metal líquido para baixo, criando uma zona de depressão, conforme pode ser visto na Figura 2.4 [28]. Tang, Tan e Wong (2018) utilizaram um modelo CFD (dinâmica de fluidos computacional) para descrever o comportamento da poça de fusão na fabricação de aço inoxidável 316L, o qual acusou a formação de porosidades nas fronteiras da poça de fusão, devido a um fluxo contrário de metal fundido provavelmente causado pela pressão dos gases e a tendência a colapso do *keyhole* (zona de depressão), durante o qual o gás pode ser aprisionado, formando porosidade de característica esférica [29].

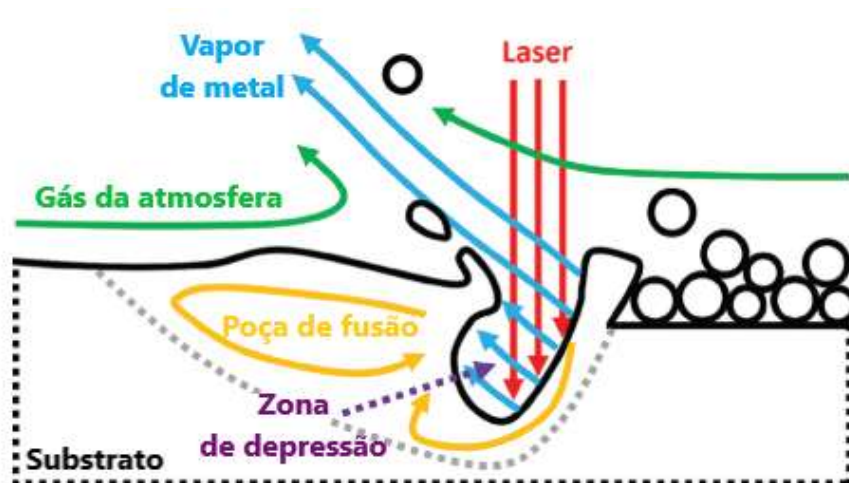


Figura 2.4: Ilustração dos processos físicos que podem ocorrer durante a fusão no processo PBF-LB/M. Adaptado de [28].

Assim, podem-se formar poros de duas maneiras em peças fabricadas por PBF-LB/M: caso a densidade de energia fornecida seja muito baixa, a falta de fusão causa poros irregulares; enquanto se houver excesso de energia fornecida (densidade de energia muito alta), pode haver aprisionamento de gases e formação de porosidade esférica devido ao efeito *keyhole* [29–31]. As Figuras 2.5 e 2.6 mostram esse fenômeno para as ligas AlSi10Mg [30] e TiAl6V4 [31], respectivamente. Vale ressaltar também que a porosidade por aprisionamento de gases pode vir do processo de produção do pó (atomização) e se manter nas peças acabadas.

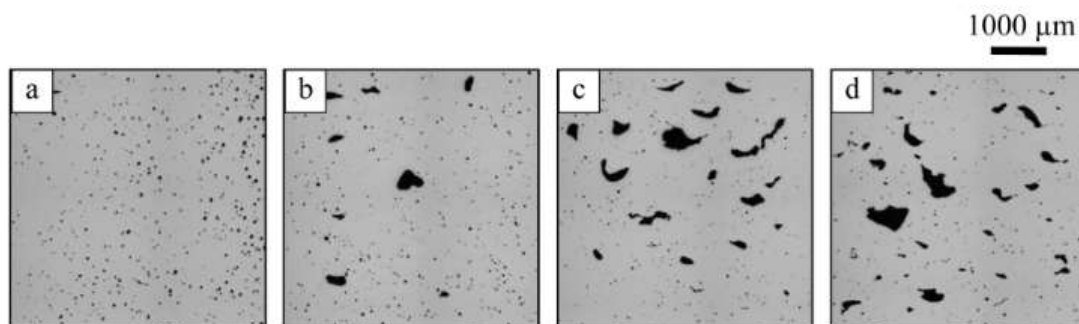


Figura 2.5: Morfologia da porosidade em amostras de AlSi10Mg fabricadas por PBF-LB/M com velocidades de varredura de (a) 250 mm/s; (b) 500 mm/s; (c) 750 mm/s e (d) 1000 mm/s [30].

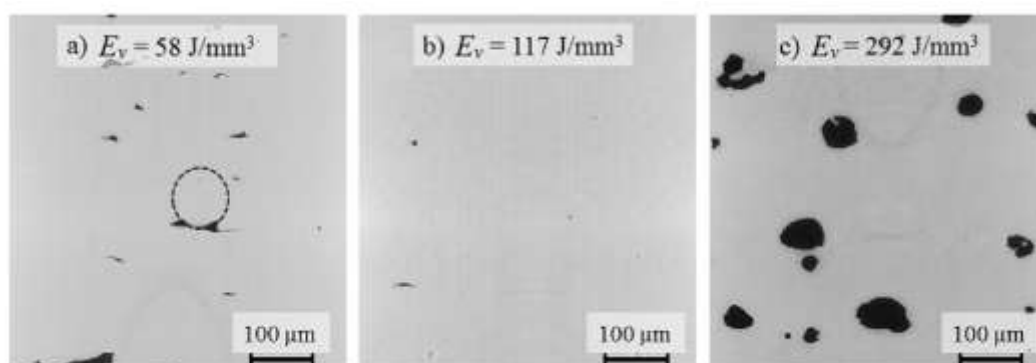


Figura 2.6: Evolução da porosidade com o aumento da densidade de energia fornecida na fabricação de uma peça fabricada em TiAl6V4 por PBF-LB/M (obs: a densidade ótima para fabricação foi encontrada pelos autores como 117 J/mm³ (b)) [31].

Além disso, cita-se que a submissão do material a taxas de resfriamento e gradientes térmicos de valores muito altos durante a fabricação por MA com feixe Laser gera tensões térmicas residuais nas peças em condição *as-built*, que podem chegar a magnitudes superiores ao limite de escoamento do material [32]. As consequências dessas tensões residuais vão desde alterações dimensionais (*warping*) [13], até indução de modo de fratura frágil sob tensão, redução do limite de fadiga [17] ou surgimento de trincas [33].

Trincas de tensão (a frio) e de solidificação (a quente) se diferenciam tanto pela temperatura, ou estágio do processamento, em que se formam, quanto pela morfologia. Enquanto as trincas a frio se formam após a solidificação do material, e se devem a tensões residuais que aparecem devido a processos de refusão, ciclagem térmica e variações de volume durante a solidificação de camadas superiores que tendem a deformar as camadas inferiores já formadas, as trincas a quente se formam durante a solidificação, em sua maioria no estágio final desse processo, quando a fração de sólido se encontra entre 0.9 e 0.99, e se devem a tensões elevadas no material semissólido que tendem a “quebrar” o filme líquido restante e formar vazios que nucleiam trincas [34–36].

As primeiras estão relacionadas à resistência mecânica (quanto mais resistente o material, maior a chance de trincar em vez de sofrer apenas distorções) e a transformações de fase que possam causar variações de volume e elevar tensões na rede cristalina (como a transformação martensítica), enquanto as últimas estão mais relacionadas à composição química do material e às suas propriedades de solidificação (formação de fases, temperaturas *solidus* e *liquidus*, entre outras). Quanto ao aspecto morfológico, a tendência é que trincas a frio se formem entre camadas, propaguem perpendicularmente à direção de construção e causem delaminação, ao passo que as trincas a quente se formam nas zonas onde a solidificação aconteceu por último - onde o líquido ficou mais enriquecido de elementos de liga que foram segregados na solidificação, que para aços ferramenta especificamente, são as zonas onde se forma austenita retida.

A Figura 2.7(a) mostra as deformações em um aço *maraging*, em comparação à incidência de trincas em um aço ferramenta M2, na Figura 2.7(b), quando fabricados por PBF-LB/M. Pode-se verificar que, para materiais mais dúcteis - no caso de aços, geralmente aqueles com menor teor de carbono como os *maraging*, a consequência das

tensões térmicas elevadas induzidas pelo processo de PBF-LB/M é na forma de distorções nas peças finais com relação às dimensões projetadas, quando removidos os suportes que as prendem ao substrato. Por outro lado, materiais frágeis, como no caso de aços rápidos e aços ferramenta para trabalho a frio - que contêm um maior teor de carbono, tendem a nuclear e propagar trincas quando submetidos às mesmas tensões térmicas.

Em contrapartida, pode-se identificar na Figura 2.8(a) a zona onde se forma uma trinca de solidificação para o aço ferramenta H13, bem como a superfície desse tipo de defeito identificado na soldagem de uma liga Fe-18Mn-0.6C na Figura 2.8(b, c). Pode-se verificar que, por se formar entre dendritas, gerando espaço que não pôde ser preenchido por líquido nos estágios finais da solidificação, a superfície da trinca a quente é característica, e não se identificam as mesmas marcas de propagação de trinca que aparecem quando esta é proveniente de tensões que causam falha no material. Causa, identificação e prevenção de trincas a quente serão assuntos tratados mais a fundo no CAPÍTULO 4, enquanto o presente capítulo focará na prevenção de trincas a frio.

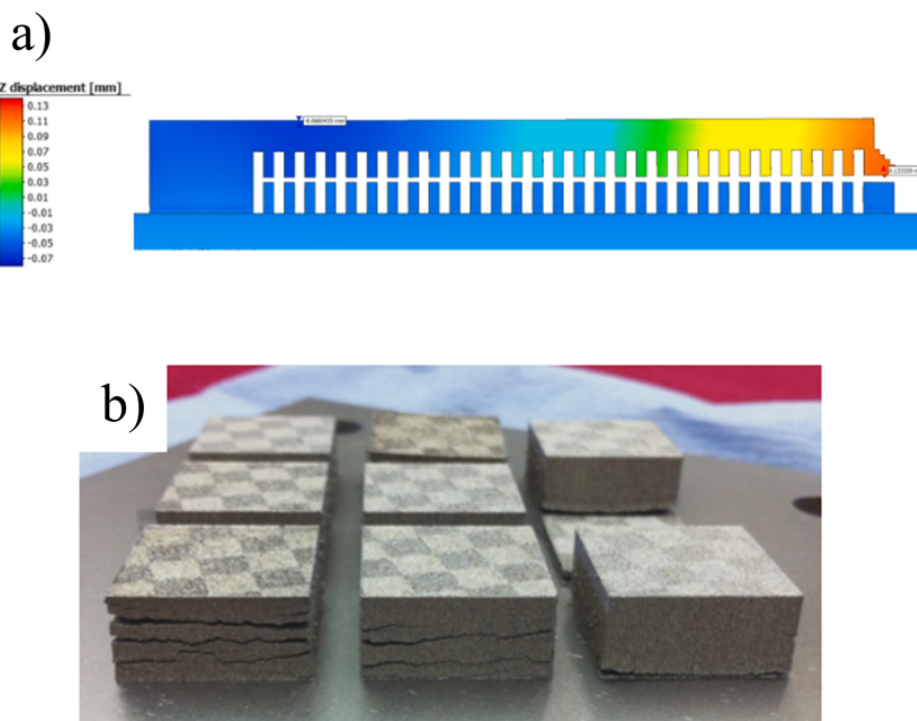


Figura 2.7: (a) Distorções causadas por tensões térmicas em viga fabricada em aço maraging M300 por PBF-LB/M [37]; (b) Trincas a frio causando delaminação em aço ferramenta M2 fabricado por PBF-LB/M [38].

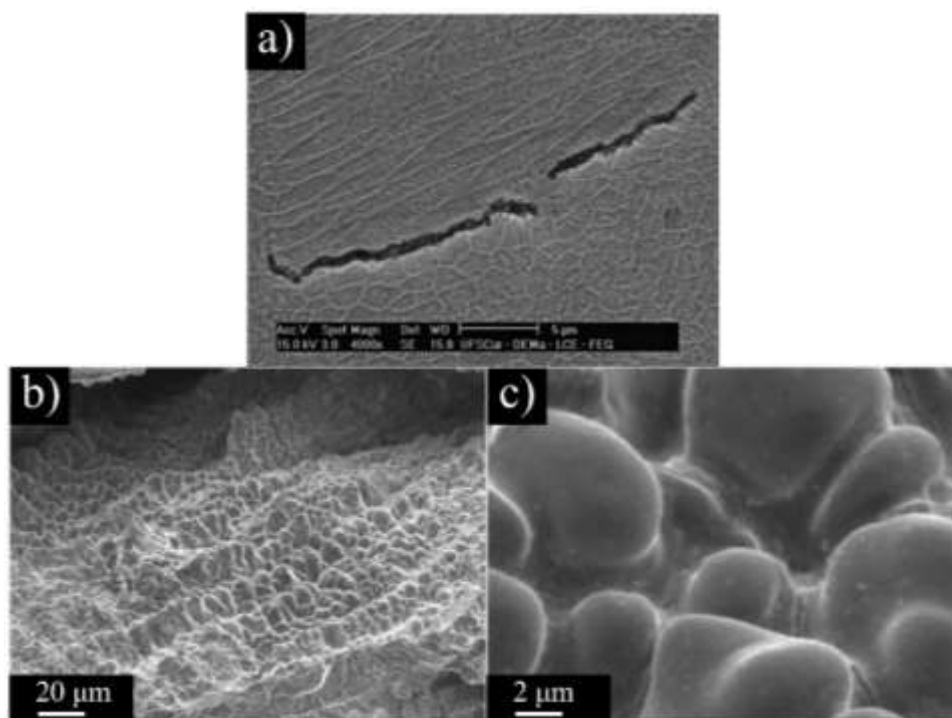


Figura 2.8: (a) Imagem MEV de trinca a quente em aço ferramenta H13 fabricado por PBF-LB/M. Adaptado de [1]; (b) Superfície de trinca de solidificação; e (c) Imagem aproximada de relevo característico da superfície de uma trinca de solidificação, observadas na soldagem de liga Fe-18Mn-0.6C. Adaptados de [39].

As causas e os métodos de prevenção ou remoção dos defeitos causados por tensões térmicas são diversos. Alterações dimensionais, por exemplo, são prevenidas pela fabricação das peças fixadas a um substrato, bem como pelo uso de estruturas de suporte, ou removidas através de pós-processamento por usinagem [13]. Por outro lado, as tensões também podem ser prevenidas pelo preaquecimento do substrato, diminuindo os gradientes térmicos e prevenindo assim o trincamento, podendo também favorecer a tenacidade do material na condição pós-MA, pois, apesar de tornar a microestrutura mais grosseira, o preaquecimento pode favorecer mecanismos de endurecimento secundário como a precipitação de carbeto em aços ferramenta [40]. O tratamento térmico posteriormente aos processos de manufatura aditiva também pode funcionar bem como uma forma de aliviar tensões residuais e evitar trincas [41].

Todavia, o preaquecimento deve ser bem planejado e não pode ser aplicado a temperaturas excessivas, à custa de tornar o material mais susceptível a trincas pela segregação de impurezas nos contornos de grão [32]. Excesso de fornecimento de energia devido a variações de parâmetros como aumento da potência de Laser ou diminuição da velocidade de varredura, além da diminuição do tempo entre camadas (reduzindo o tempo para dissipação de calor), podem alterar também as condições de preaquecimento a que são submetidas camadas anteriores enquanto se consolidam camadas posteriores (devido à ciclagem térmica inerente ao processo), podendo causar tanto redução de propriedades mecânicas ao tornar a microestrutura mais grosseira, quanto susceptibilidade a trincas, ao causar segregação de impurezas e induzir porosidade (que atuam como concentradores de tensão) por modo de fusão *keyhole* [33].

2.3. Materiais e Métodos

Abaixo estão descritas as etapas principais de desenvolvimento do trabalho referente a este capítulo. Um fluxograma detalhado é mostrado na Figura 2.9.

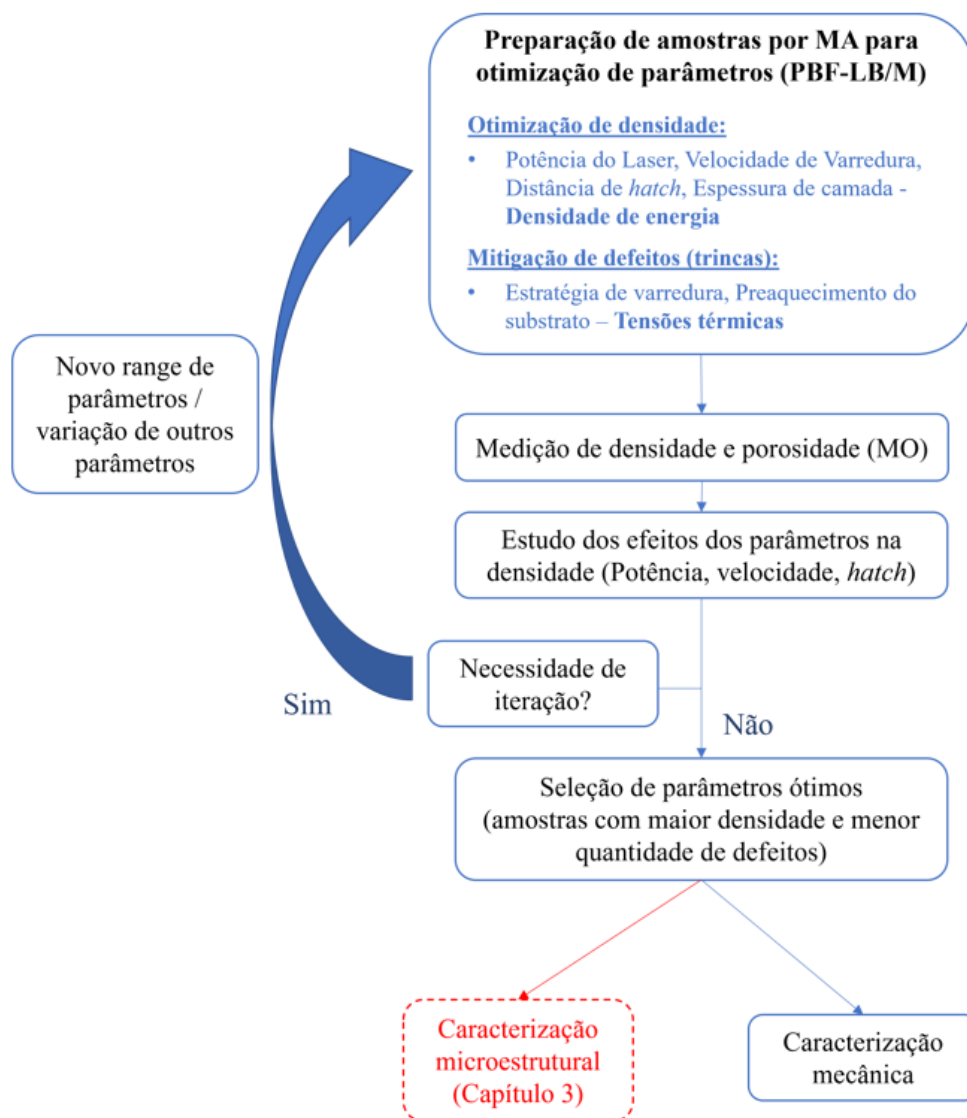


Figura 2.9: Fluxograma das atividades do Capítulo 2.

2.3.1. Material

O material utilizado para a fabricação de peças por manufatura aditiva foi um pó de aço ferramenta AISI A2, matéria prima doada pela empresa Villares Metals na forma de bobina e processada por atomização a gás em parceria com um projeto de mestrado do mesmo grupo de pesquisa em que o presente trabalho foi desenvolvido. Os detalhes do processo de atomização e as características do pó obtido podem ser verificados no trabalho de Mathias [2,42].

O pó de AISI A2 foi testado utilizando um equipamento Malvern Morphologi G3 para determinação de tamanho e forma de partículas. A amostra analisada foi separada

previamente às impressões realizadas na Alemanha (seção 2.3.3), quando foi realizado o peneiramento abaixo de $63 \mu\text{m}$. Os gráficos de circularidade e razão de aspecto podem ser visualizados na Figura 2.10 e mostram que há um declínio significativo de ambas essas propriedades após a região dos $30\text{-}40 \mu\text{m}$. Porém, a circularidade ainda mantém uma razão acima de 0.90, enquanto a razão de aspecto decai mais acentuadamente, até 0.80.

Em termos de distribuição de tamanho de partícula, d_{50} foi verificado em $37.5 \mu\text{m}$, enquanto d_{16} foi determinado como $27.5 \mu\text{m}$ e d_{90} em $62.6 \mu\text{m}$, o que indica que a distribuição tem uma quantidade maior de partículas na região $40 \mu\text{m}$ e acima, e essas mesmas partículas têm índices de morfologia (razão de aspecto e circularidade) menores. Mesmo assim, o pó fluiu de maneira satisfatória durante os processos de MA.

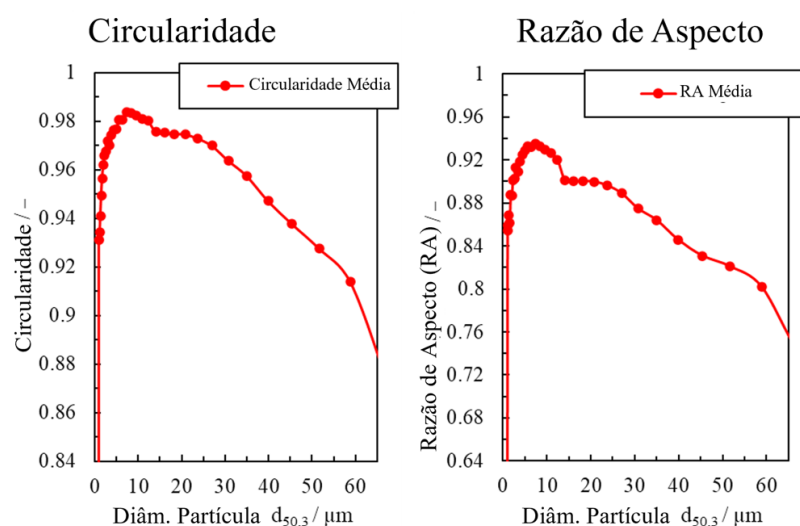


Figura 2.10: Resultados da análise morfológica do pó de AISI A2 fabricado por atomização a gás e peneirado abaixo de $63 \mu\text{m}$.

2.3.2. Manufatura aditiva de AISI A2 por PBF-LB/M sem preaquecimento

O primeiro experimento realizado foi um fatorial 3^3 , variando os fatores: (i) potência do Laser, (ii) velocidade de varredura do Laser e (iii) distância de *hatch*; em 3 níveis cada, fixando a espessura de camada em $30 \mu\text{m}$. Para tanto, foi utilizado um equipamento Omnitek OmniSint 160 (Figura 2.11), com Laser de fibra Yb: YAG, de potência máxima 400 W , e uma área de trabalho circular de diâmetro 156 mm e altura

200 mm, e um substrato de AISI 1020. A Tabela 2.3 mostra um resumo dos níveis escolhidos para cada parâmetro, que foram selecionados com base em um levantamento das janelas de parâmetros testadas na literatura para o aço AISI H13, e a descrição completa dos parâmetros por amostra numerada pode ser encontrada na Tabela A.1.

Tabela 2.3: Resumo dos parâmetros de processo para o primeiro experimento.

		Parâmetros			
		Potência (W)	Velocidade (mm/s)	Distância de <i>hatch</i> (µm)	Espessura de camada (µm)
Níveis	-1	150	550	80	30 (fixo)
	0	200	700	90	
	1	250	850	100	

Cada combinação de parâmetros foi utilizada em triplicatas, de forma a totalizar 81 amostras. A estratégia de varredura escolhida foi a de *stripe hatching*, com comprimento máximo de curso (*stroke*) de 5 mm e variação de direção de 32° entre camadas subsequentes, conforme Fonseca et al. [43] e Oliveira et al. [1], que pode ser vista na Figura 2.12. Foi ainda empregada uma refusão na última camada, para melhorar o acabamento da superfície. As amostras em sua condição como fabricadas podem ser vistas ainda sobre o substrato na Figura 2.13. A remoção das amostras foi feita por meio de serramento, e a base foi esmerilhada para as que apresentaram resquícios do substrato após o corte.



Figura 2.11: Equipamento Omnitek OmniSint-160.

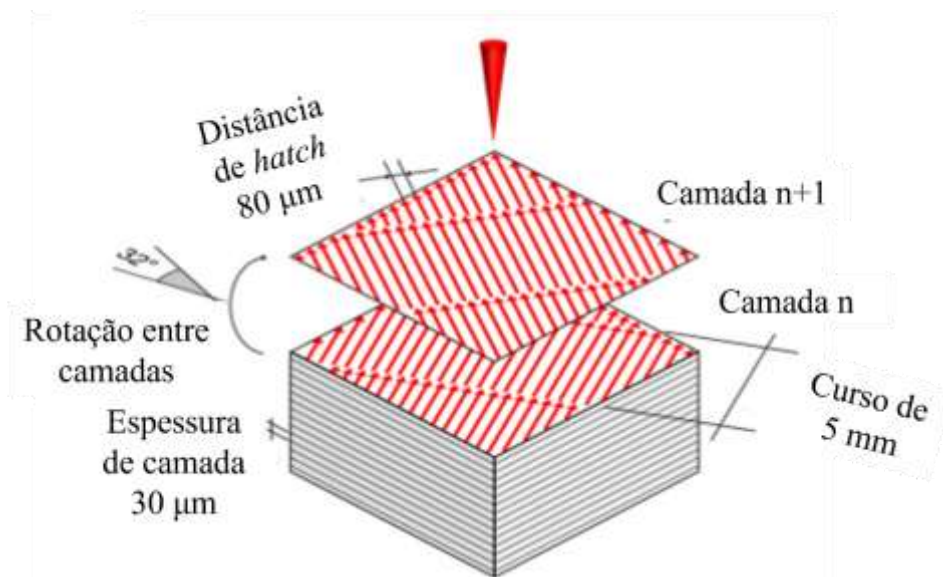


Figura 2.12: Estratégia de varredura *stripe hatching*. Adaptado de [43].

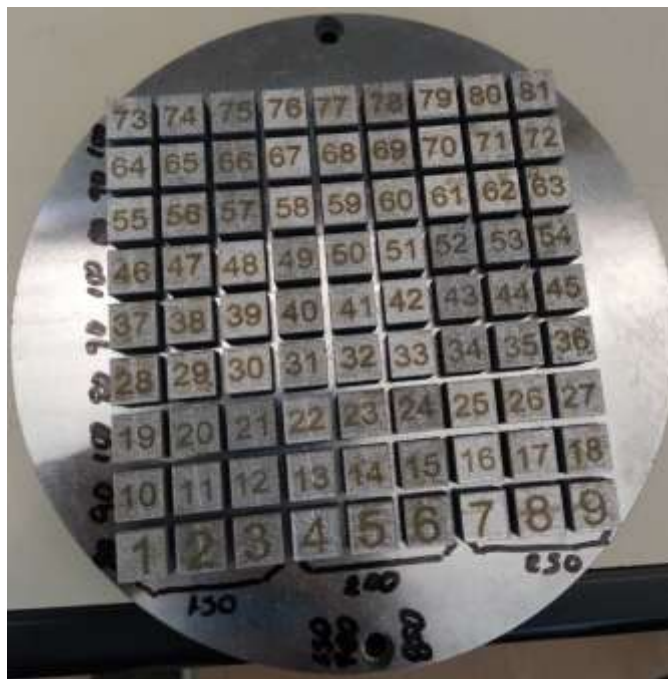


Figura 2.13: Amostras fabricadas em AISI A2 por PBF-LB/M sobre o substrato (*baseplate*).

2.3.2.1. Análise de densidade e porosidade planar

Todas as amostras após remoção do substrato foram submetidas a medição de densidade por método de Arquimedes utilizando um densímetro digital Gehaka DSL 910, de forma que foram calculados as médias e os desvios-padrão entre as triplicatas para cada combinação de parâmetros. A densidade foi então plotada em função da densidade de energia VED , que por sua vez foi calculada a partir da Equação (2.1). Posteriormente, foi utilizado um planejamento Box-Behnken [44] para reduzir o número total de amostras para 29 (13 combinações de parâmetros com triplicatas) e selecionar os pontos centrais para análise de porosidade.

Para tanto, foi feito um corte paralelo à direção de construção (BD), a aproximadamente 2 mm da face lateral das amostras para descartar efeitos de borda, em um equipamento de corte Buehler Isomet 5000 com disco diamantado. As amostras então tiveram a seção longitudinal preparada no plano do corte por lixamento até 2000 mesh e polimento com pasta de diamante 6 μm . Finalmente, imagens a 50x foram adquiridas na seção sem ataque químico por microscopia óptica (MO) e a porosidade planar foi

determinada utilizando o *software* ImageJ. O valor de porosidade e o desvio padrão foram calculados em porcentagem de área, por uma média entre 5 imagens de cada amostra.

2.3.3. Manufatura aditiva de AISI A2 por PBF-LB/M com preaquecimento

Para o segundo experimento, foi explorada a possibilidade de prevenção de trincas a frio (por tensão) por meio da utilização de preaquecimento no substrato (redução de gradientes térmicos) e o emprego de diferentes estratégias de varredura (melhor distribuição de tensões). As impressões foram realizadas durante o período de Estágio de Pesquisa no Exterior (BEPE-FAPESP), nas instalações do Leibniz-Institut für Werkstofforientierte Technologien IWT-Bremen, na Alemanha, sob a supervisão do Prof. Adj, Dr. Ilya Okulov. O equipamento utilizado foi uma impressora Aconity3D GmbH AconityMini, com Laser de fibra capaz de atingir potências até 700 W, equipada com módulo de preaquecimento resistivo de substrato para base de Ø100 mm, capaz de atingir temperaturas de até 700°C (Figura 2.14).

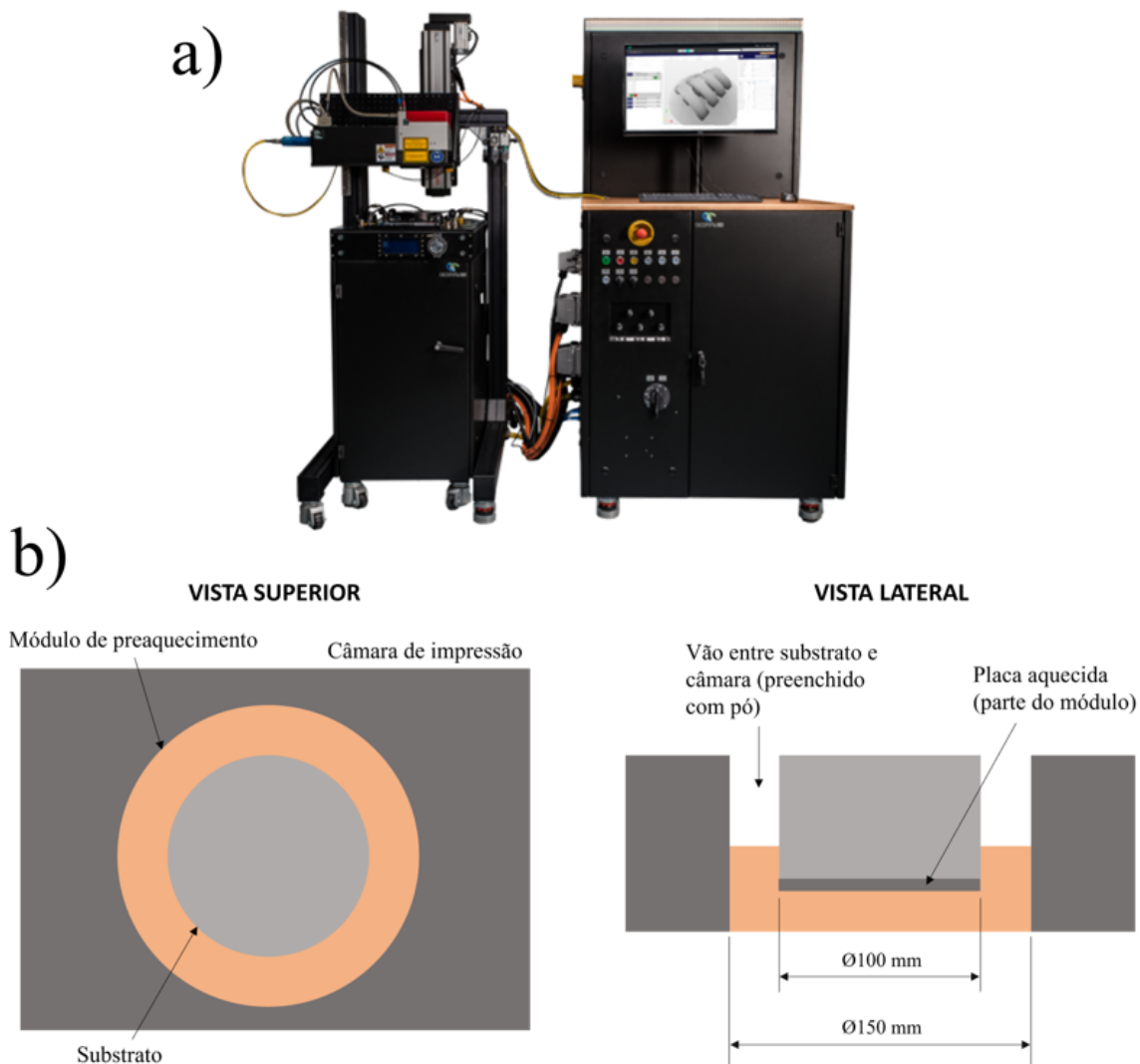


Figura 2.14: (a) Equipamento Aconity3D GmbH AconityMini; (b) Esquema ilustrando posicionamento do substrato no módulo de preaquecimento.

Um experimento fatorial 4x5 foi realizado, fabricando amostras em formato de paralelepípedo ($6 \times 6 \times 5 \text{ mm}^3$), variando potência em 4 níveis e velocidade de varredura em 5, com temperatura de preaquecimento de 200°C , conforme resumido na Tabela 2.4. O experimento foi feito de forma espelhada separando o substrato em duas partes, sendo que na superior foram fabricadas amostras utilizando a mesma estratégia *stripe hatching* do primeiro experimento, e na inferior foi utilizada a estratégia de ilhas $2 \times 2 \text{ mm}^2$, como pode ser observado na Figura 2.15. No total foram fabricadas 40 amostras, sendo 20 com a estratégia de *stripe hatching*, e outras 20 com estratégia de ilhas. O substrato utilizado foi de material AISI 316L, com a superfície jateada.

O modelamento das peças e projeto das camadas por distância de hatch e estratégia de varredura, bem como o fatiamento do modelo com a espessura de camada indicada (Tabela 2.4), foram feitos utilizando o *software* Autodesk Netfabb. A entrada da potência e velocidade de varredura foi feita diretamente no *software* AconityStudio, que controla os parâmetros do equipamento. Foi utilizada uma atmosfera controlada de argônio, o processo PBF-LB/M foi iniciado após a redução do nível de O₂ na câmara para 50 ppm, e o nível foi mantido abaixo de 200 ppm durante todo o processo.

A posição de cada amostra com sua combinação de parâmetros foi aleatorizada, e a descrição completa de cada combinação de parâmetros por amostra numerada pode ser encontrada nas Tabelas Tabela A.2 e Tabela A.3. A Figura 2.16 mostra as peças fabricadas ainda sobre o substrato. A remoção foi feita por meio de corte por eletroerosão a fio (EDM), e cada substrato foi fresado e jateado para reutilização em processos posteriores.

Tabela 2.4: Resumo dos parâmetros de processo para o segundo experimento.

Parâmetros					
	Potência (W)	Velocidade (mm/s)	Distância de hatch (µm)	Espessura de camada (µm)	Temperatura de preaquecimento (°C)
Níveis	100	500	80 (fixo)	30 (fixo)	200 (fixo)
	150	600			
	200	700			
	250	800			
	-	900			

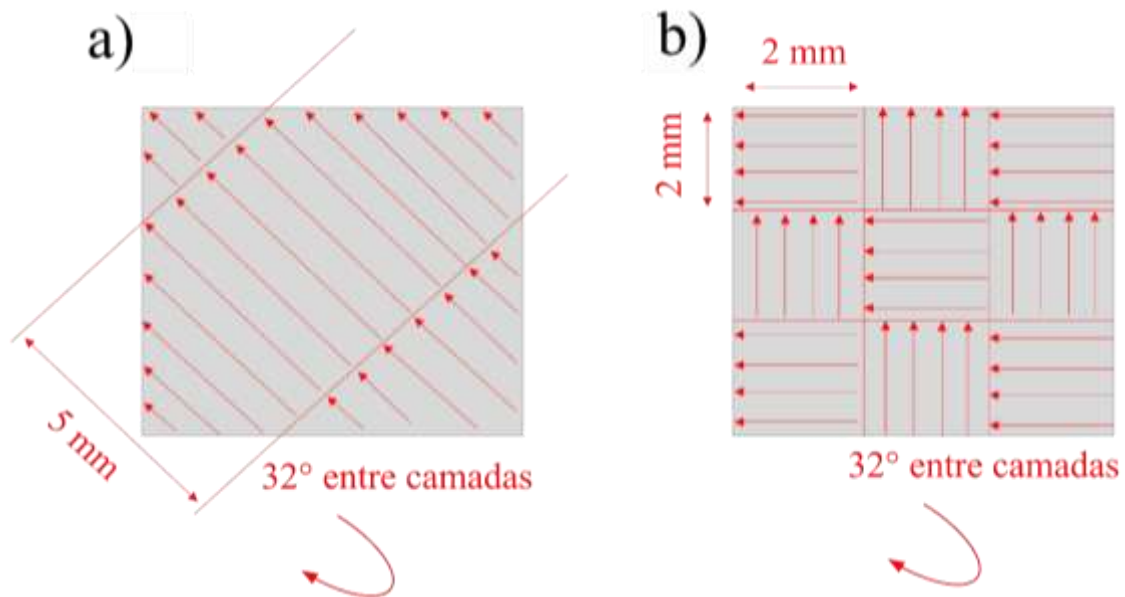


Figura 2.15: Esquema das estratégias de varredura empregadas no experimento: (a) *Stripe Hatching*; (b) Ilhas.

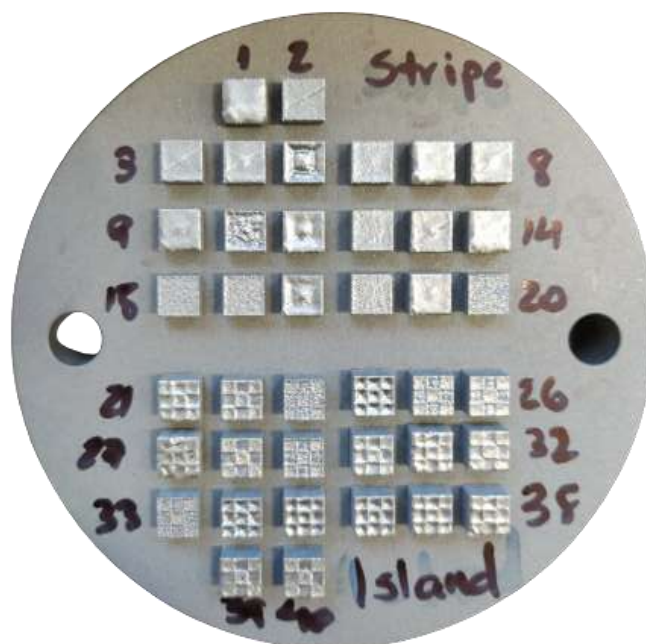


Figura 2.16: Amostras fabricadas com preaquecimento de 200°C, ainda no substrato.

2.3.3.1. Análise de porosidade e determinação da janela de processamento

Para determinação da janela de processamento, as amostras foram cortadas paralelamente à direção de construção, a 2 mm da lateral, e preparadas na seção

longitudinal, no plano de corte, por lixamento com lixas de SiC até 1200 mesh em um equipamento de preparação automático Struers Tegramin, seguido de polimento com sílica coloidal OP-S 0.25 μm . A seção longitudinal foi então avaliada por microscopia óptica (MO) e a porosidade planar calculada utilizando o *software* imageJ.

2.3.3.2. Impressão adicional, ensaio DRX em síncrotron e testes mecânicos

Com a janela de processamento encontrada no experimento anterior para obter as amostras com menor porosidade, realizou-se um experimento adicional com duas sessões de impressão: a primeira com preaquecimento a 200°C e a segunda a 500°C. Em ambas, foram fabricadas 10 amostras cúbicas (5 x 5 x 5 mm³) e 3 amostras paralelepipedais (15 x 45 x 3 mm³), que podem ser vistas na Figura 2.17. A partir das amostras paralelepipedais, fabricaram-se corpos de prova de tração para ensaio com monitoramento *in-situ* por DRX (Figura 2.18), com o intuito de determinar a formação de fases e se a aplicação de tensão poderia transformar a fase austenita retida e causar efeito TRIP (plasticidade induzida por transformação).

As amostras cúbicas foram cortadas em fatias de 1 mm de espessura, e submetidas a tratamentos térmicos conforme a Tabela 2.5, para verificar a partir das análises DRX se: (i) o preaquecimento do substrato causa alteração na fração de fases do AISI A2 em seu estado *as-built*; (ii) as amostras tratadas por revenimento a diferentes temperaturas contêm frações diferentes de austenita retida; e (iii) o preaquecimento do substrato a diferentes temperaturas, bem como o revenimento a diferentes temperaturas, tem influência no parâmetro de rede da fase martensita – e conseqüentemente nas tensões residuais na rede, que podem gerar trincas a frio.

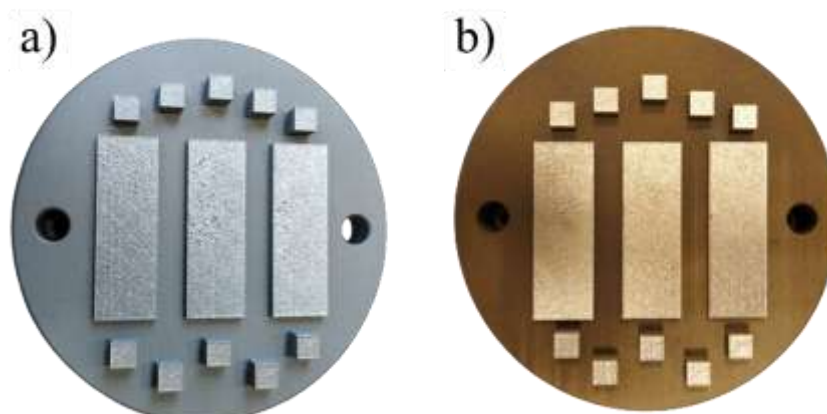


Figura 2.17: Amostras fabricadas para teste de DRX e tração com monitoramento *in-situ* de DRX em síncrotron, fabricadas a (a) 200°C e (b) 500°C.

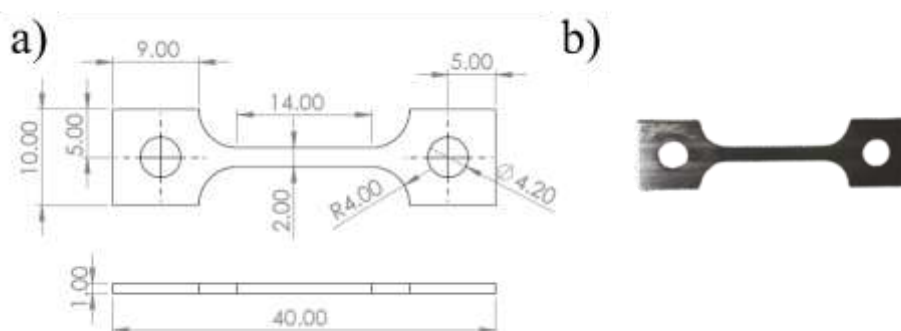


Figura 2.18: Corpo de prova de tração para monitoramento *in-situ* com DRX: (a) Desenho-base para fabricação; (b) Corpo de prova fabricado.

Tabela 2.5: Tratamentos térmicos aos quais foram submetidas as amostras cúbicas.

Amostra	Preaquecimento	Austenitização	Meio de têmpera	Revenimento
A2-200°C	650°C, 15 min	954°C, 30 min	Ar	200°C, 2h
A2-500°C	650°C, 15 min	954°C, 30 min		500°C, 2h

As análises foram feitas por DRX de síncrotron de alta energia, em amostras de até 1 mm de espessura, na linha PETRA III P02.1 do *Deutsche Elektronische Synchrotron* DESY, em Hamburgo, na Alemanha. Para tanto, as amostras foram lixadas até 2000 mesh. As medições foram realizadas a temperatura ambiente, com uma radiação de

comprimento de onda $\lambda = 0.2074 \text{ \AA}$ (energia $\sim 60 \text{ keV}$), tamanho de feixe na amostra de $0.5 \times 1.1 \text{ mm}^2$, e tempo de exposição de 120 s. A distância amostra-detector foi fixada como 1000 mm e calibrada utilizando o *software* Data Analysis WorkbeNch (DAWN) a partir dos dados de uma amostra padrão em pó de LaB_6 (NIST-660c). Finalmente, os dados obtidos a partir das imagens aferidas no detector foram integrados para curvas intensidade $\times 2\theta$ utilizando o *software* DAWN. A Figura 2.19 mostra o setup para ensaio de tração com monitoramento de DRX *in-situ*.

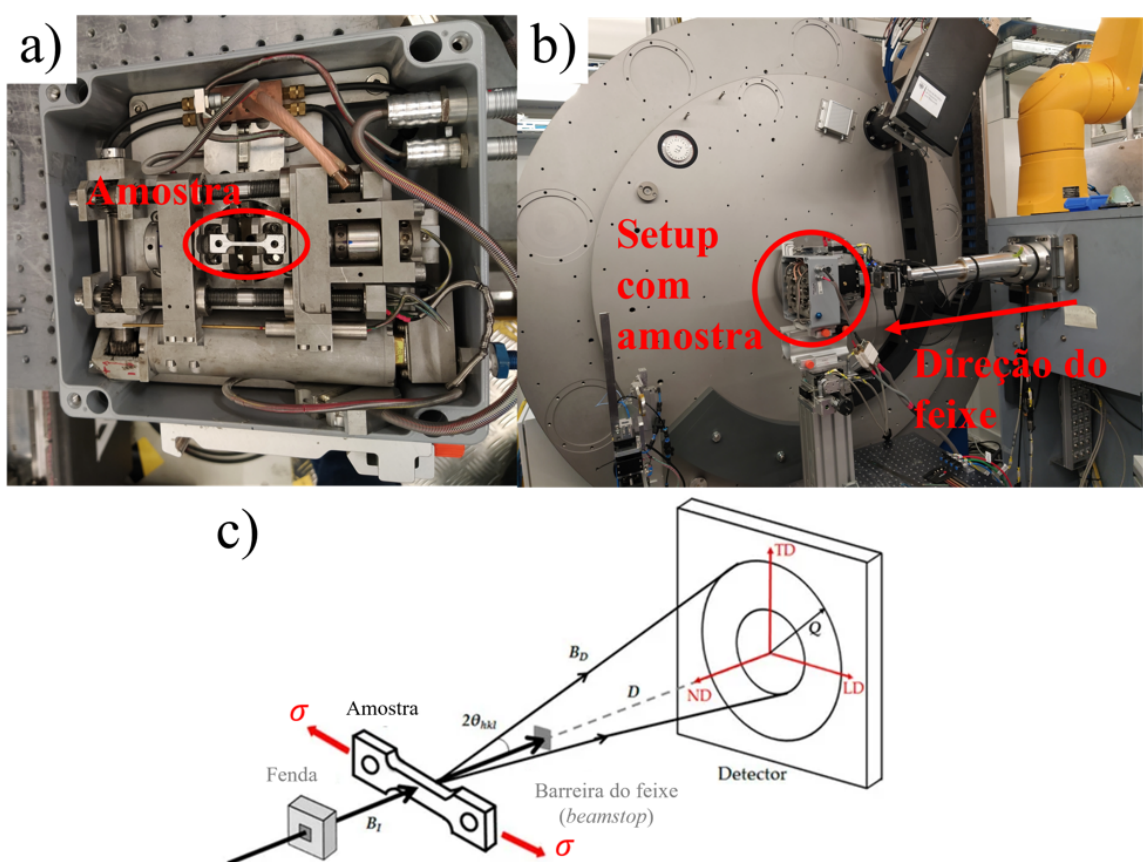


Figura 2.19: Setup de ensaio de tração com DRX *in-situ* na linha PETRA III P02.1: (a) Módulo de ensaio de tração evidenciando posição da amostra; (b) Imagem panorâmica demonstrando a montagem do módulo em relação do feixe e ao detector (Fonte: Autor); (c) Princípio do ensaio. Adaptado de [45].

2.4. Resultados e discussões

2.4.1. Manufatura aditiva de AISI A2 por PBF-LB/M (sem preaquecimento)

A Figura 2.20 evidencia o gráfico de densidade e porosidade para o aço ferramenta A2 fabricado por PBF-LB/M no presente experimento, em função da densidade de energia. São identificadas três “zonas”, em que se identificam: (i) porosidade irregular por falta de fusão (zona de baixa energia); (ii) amostras densificadas (energia média – **janela de processamento**); e (iii) porosidade regular indicando modo de fusão *keyhole* (energia elevada). A partir da zona em que se começam a obter amostras sem falta de fusão (acima de 80 J/mm^3), começam a aparecer trincas com alta incidência, evidenciando a maior dificuldade na fabricação desse material por PBF-LB/M.

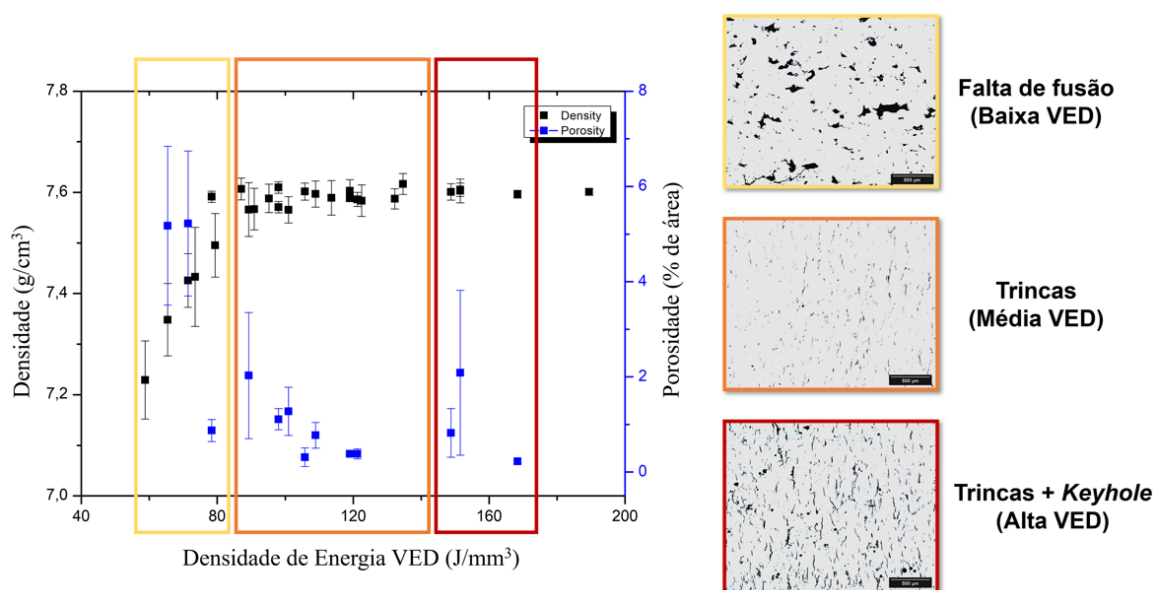


Figura 2.20: Gráfico de densidades e porosidades em função da densidade de energia, exemplificando a seção de amostras com baixa, média e alta densidade de energia com seus defeitos característicos.

A partir dos dados, foi feita uma análise por ANOVA utilizando o *software* Minitab®. Devido à alta densidade de trincas, os dados de porosidade estão visivelmente afetados, porém se verifica uma tendência nos dados de densidade. A Figura 2.21(a) mostra o gráfico dos efeitos para cada parâmetro, indicando que:

- i. Com o aumento da **potência**, há um efeito inicial de aumentar a densidade, e com maior aumento, outra tendência a reduzir esse valor. Isso acompanha os modos de fusão, sendo que com potência baixa, há uma propensão a falta de fusão, enquanto com potência muito alta, há propensão a modo de fusão *keyhole* que pode levar a aprisionamento de gases – ambos os casos geram maior porosidade.
- ii. O aumento da **velocidade de varredura** tende a reduzir a densidade, pois quanto menor o tempo de incidência do Laser em uma região, maior será a dificuldade para fundir o material e maior a incidência de porosidade por falta de fusão. Velocidades excessivamente baixas também terão efeito similar ao de potências altas, ao aumentar o aporte térmico sobre o material e poder induzir modo de fusão *keyhole*.
- iii. O aumento da **distância de hatch** também tende a reduzir a densidade. Isso se dá devido à necessidade de uma sobreposição mínima entre as pistas para que não haja falta de fusão [46]. Porém, apesar de o efeito ser coerente com a teoria, pode-se ver pela Figura 2.21(b) que um teste Tukey de comparação entre médias mostrou ser não significativa, dentro de uma confiabilidade de 95% ($\alpha = 0.05$), a influência desse parâmetro, no range de 80 a 100 μm , para o presente experimento.

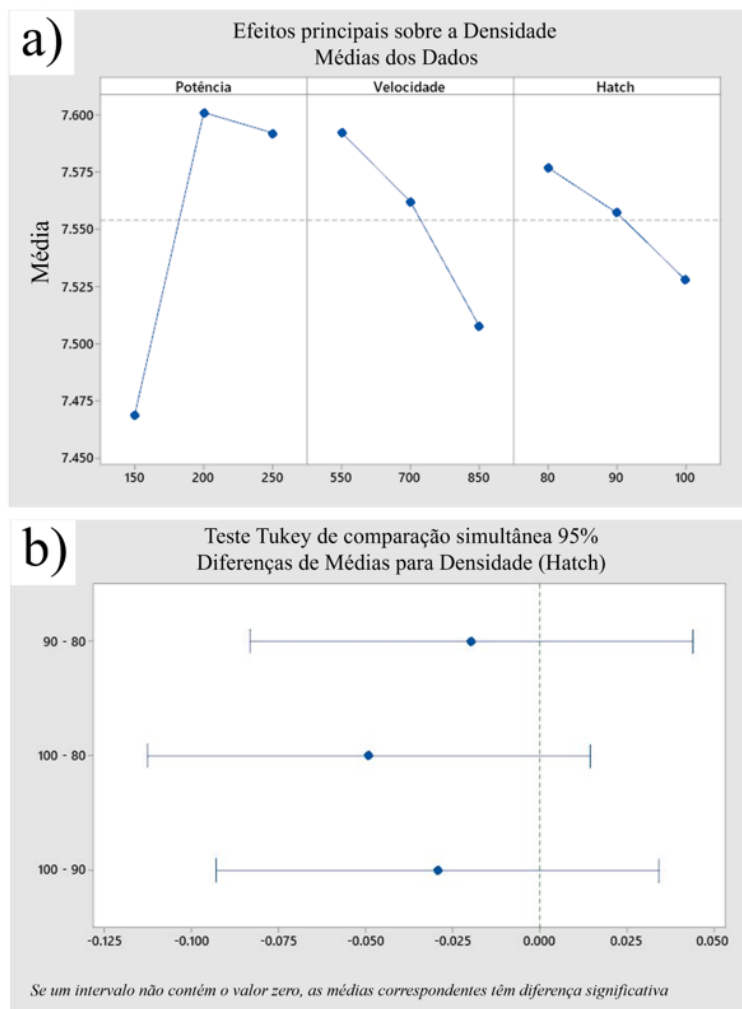


Figura 2.21: (a) Efeitos dos parâmetros do processo sobre a densidade das amostras; e (b) Teste Tukey de comparação entre médias evidenciando que não houve variação significativa da densidade com a distância de *hatch* para o presente experimento (*Obs: se um intervalo não contém o valor zero, as médias correspondentes têm diferença significativa*).

Com esses dados em mãos, e tendo uma influência não significativa, porém um efeito inversamente proporcional da distância de *hatch* sobre a densidade, tomou-se o valor de 80 μm como sendo o mais adequado, e construiu-se um mapa de densidade em função de velocidade e potência, que pode ser visto na Figura 2.22. Acompanhando o que foi visto no gráfico dos efeitos (Figura 2.21), a densidade mostrou uma tendência a aumentar com a diminuição da velocidade de varredura e aumento da potência. É possível também verificar que, pela alta ocorrência de trincas, as maiores densidades encontradas

foram em torno de $7,6 \text{ g/cm}^3$, o que representa 96,7% da densidade do aço AISI A2, que é de $7,86 \text{ g/cm}^3$.

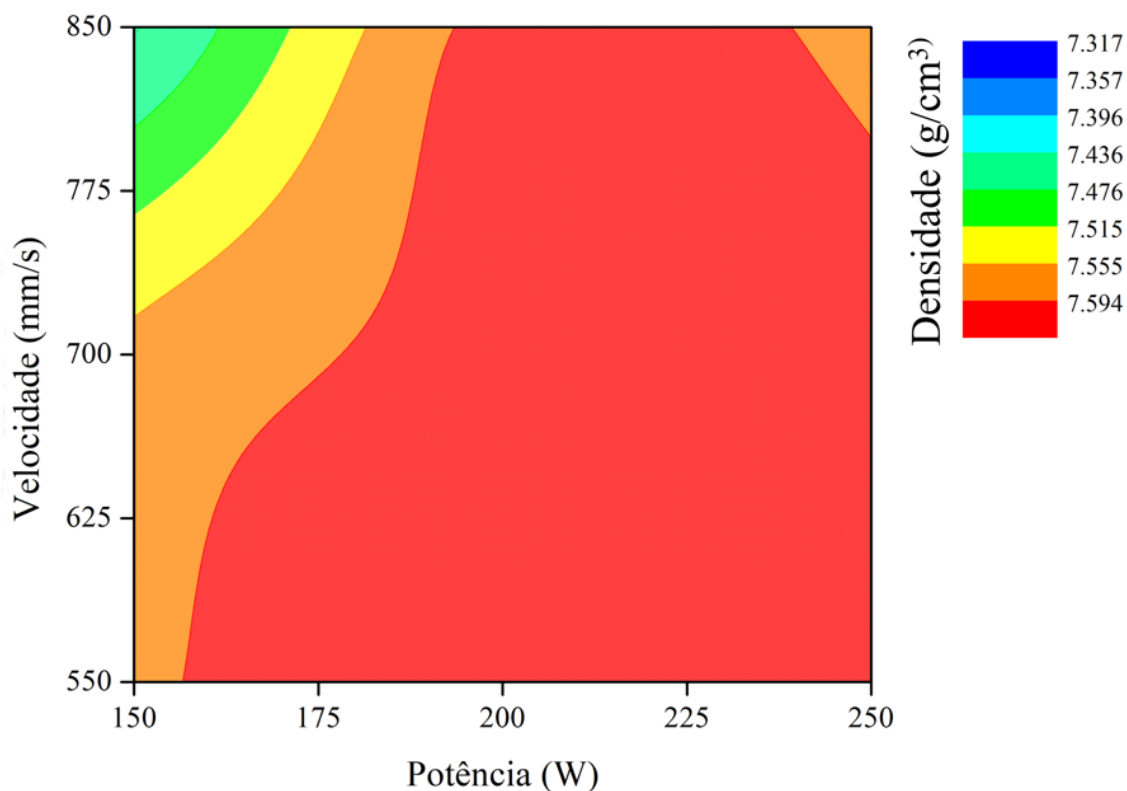


Figura 2.22: Mapa de densidade em função de velocidade de varredura e potência, para distância de *hatch* de $80 \mu\text{m}$.

Apesar da identificação de uma janela de processamento ótima em função da densificação das peças, faz-se a ressalva de que o problema das trincas prejudicou significativamente a integridade das peças. As próximas seções descrevem tentativas de atacar esse problema por meio do emprego de preaquecimento do substrato e estratégias de varredura distintas da inicial (2.4.2) e as constatações sobre a natureza dos defeitos após a execução de todos os experimentos (2.4.3).

2.4.2. Manufatura aditiva de AISI A2 por PBF-LB/M (com preaquecimento)

Inicialmente, foi realizado o experimento com a temperatura de preaquecimento de 200°C . Ao fabricar simultaneamente amostras com ambas as estratégias de varredura propostas, verificou-se que a estratégia de ilhas $2 \times 2 \text{ mm}^2$ teve no geral um desempenho

insatisfatório, causando uma alta incidência de porosidade tipo *keyhole* e uma alta densidade de trincas, algumas se propagando por uma grande parte da seção da amostra (Figura 2.23).

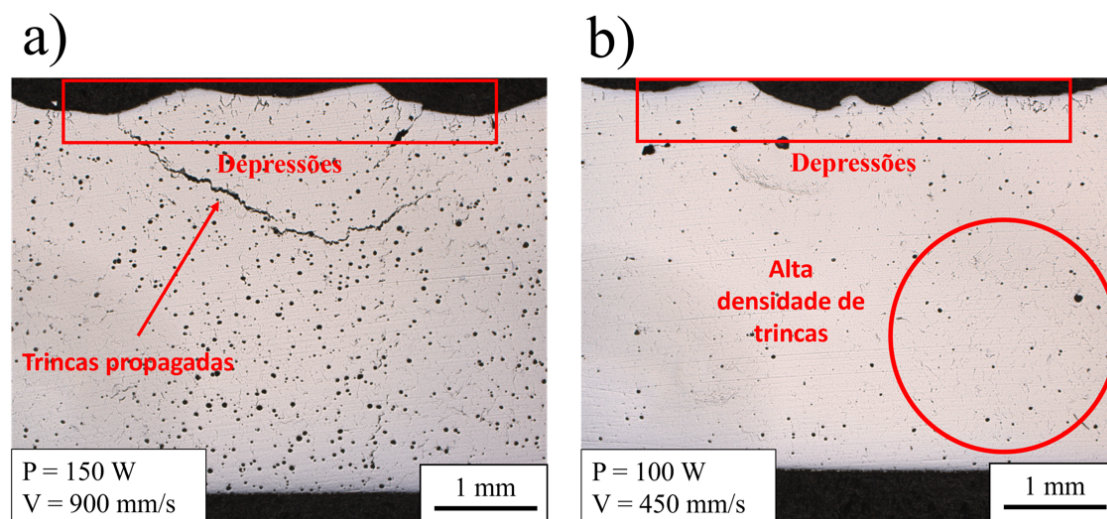


Figura 2.23: Imagens de MO com exemplos de amostras fabricadas com a estratégia de ilhas, com potências de: (a) 150 W; (b) 100 W.

Por outro lado, observou-se um resultado mais satisfatório nas amostras fabricadas pela estratégia de *stripe hatching*. A Figura 2.24 mostra um comparativo entre as porosidades planares em função da velocidade de varredura, para cada um dos quatro níveis de potência utilizados. Para potências de 200 e 250 W, observou-se que a energia aplicada foi excessiva e causou alta porosidade do tipo *keyhole*, mesmo para velocidades mais altas.

Para 100 e 150 W, é possível ver no comparativo da Figura 2.25 e da Figura 2.26 que a potência mais alta causou sempre uma mais alta densidade de trincas, enquanto a 100 W se observaram algumas amostras com baixa incidência de defeitos. Uma aproximação da curva de tendência para $P = 100$ W na Figura 2.24(b) revela que a velocidade ótima está entre 600 e 750 mm/s, encontrando-se o valor de 655 mm/s por meio da derivação da equação. Porém, mesmo nas amostras mais densificadas, encontraram-se várias microtrincas difíceis de identificar por microscopia óptica, conforme pode ser visto na Figura 2.26. O próximo passo foi, então, de verificar se uma

temperatura mais alta de preaquecimento seria capaz de mitigar por completo a incidência de trincas.

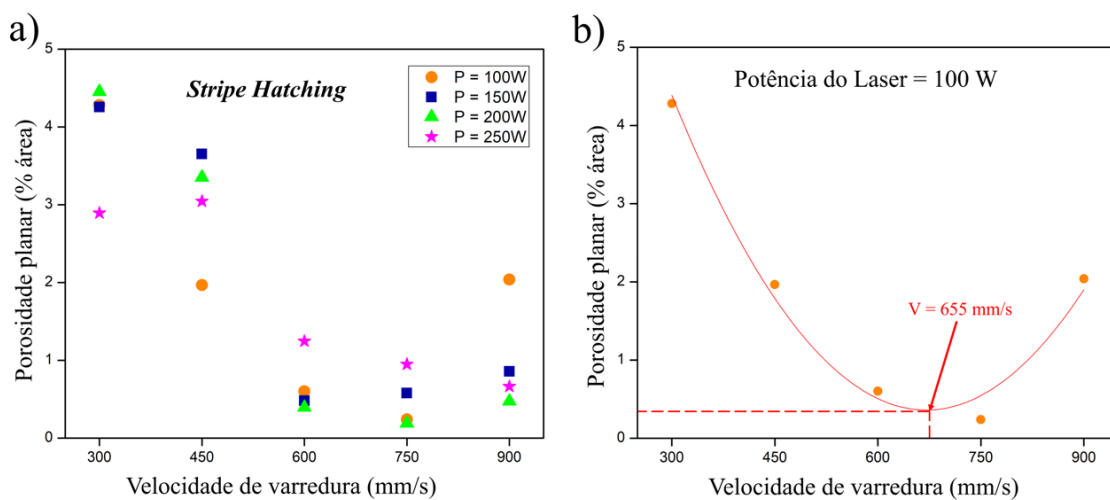


Figura 2.24: (a) Comparativo entre potências para a porosidade em função da velocidade de varredura, nas amostras fabricadas com estratégia *stripe hatching*; (b) Linha de tendência calculada para $P = 100\text{ W}$.

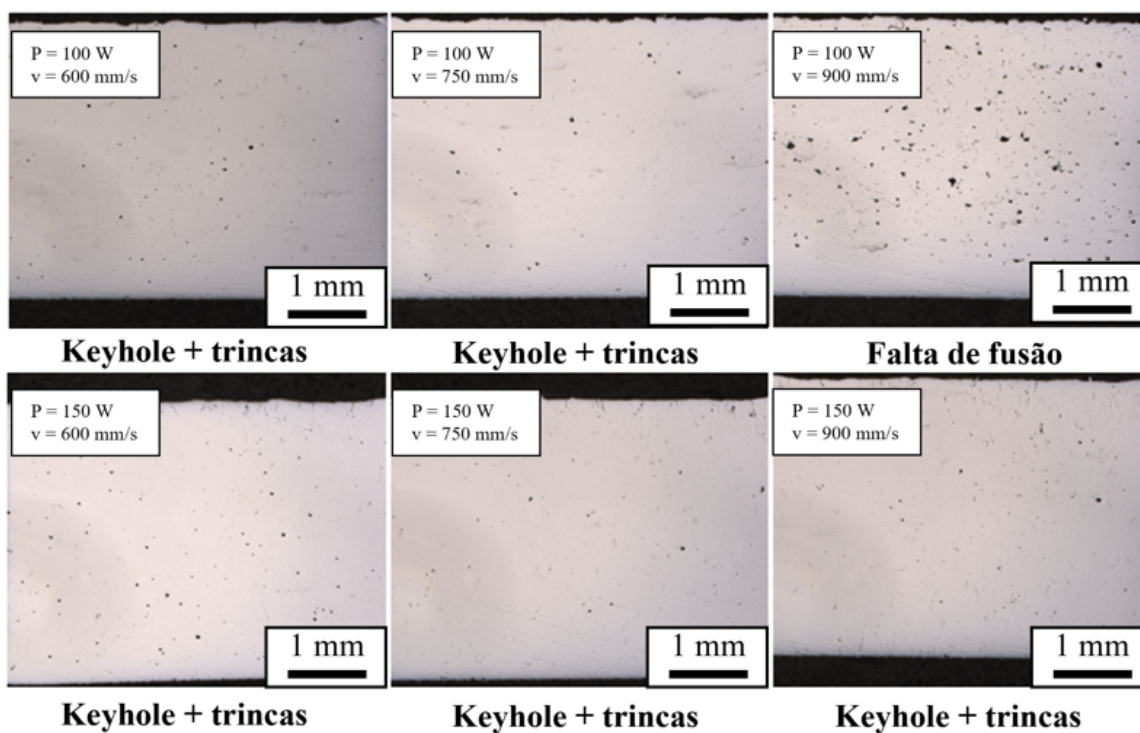


Figura 2.25: Imagens de MO com comparativo das amostras fabricadas por *stripe hatching* a potências de 100 W e 150 W.

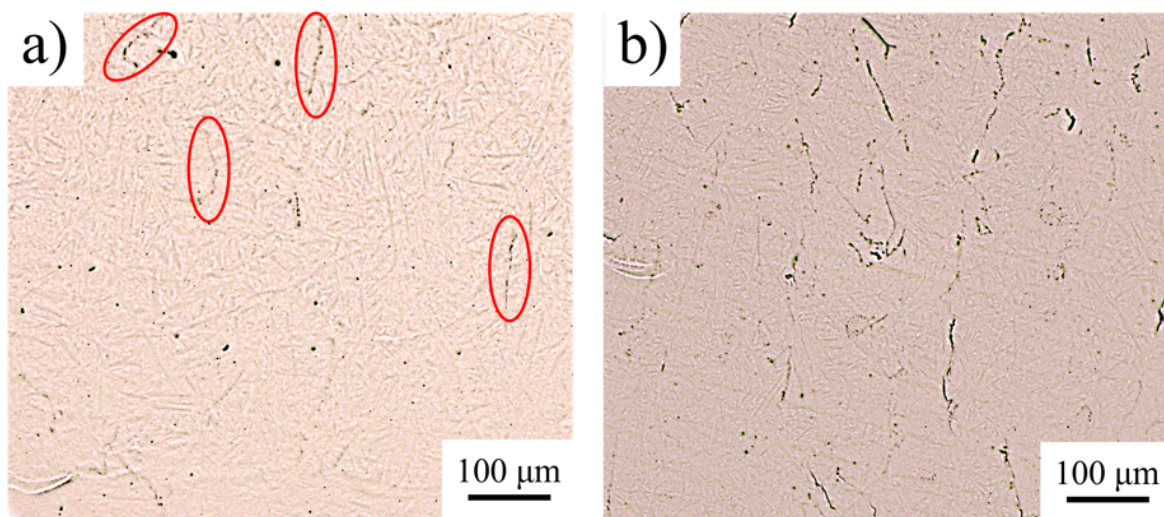


Figura 2.26: Microtrincas observadas por MO em amostras fabricadas com preaquecimento de substrato em estratégia de varredura *stripe hatching*: (a) $P = 100$ W, $v = 600$ mm/s; (b) $P = 150$ W, $v = 750$ mm/s.

2.4.2.1. Impressão adicional, ensaio DRX em síncrotron e testes mecânicos

A Figura 2.27 mostra um comparativo entre as amostras cúbicas no estado *as-built* e tratadas termicamente, para preaquecimento a 200°C (a) e 500°C (b). Os detalhes do refinamento Rietveld para os difratogramas em ambos os casos podem ser vistos na Tabela 2.6 que mostra que a temperatura de preaquecimento do substrato não teve influência significativa na fração de fases, nem no parâmetro de rede c da fase martensita, o que dita a quantidade de carbono nessa fase e a distorção da rede cristalina (c/a), que está diretamente relacionada a tensões que podem levar a trincamento. As curvas de refinamento podem ser visualizadas na Figura 2.28.

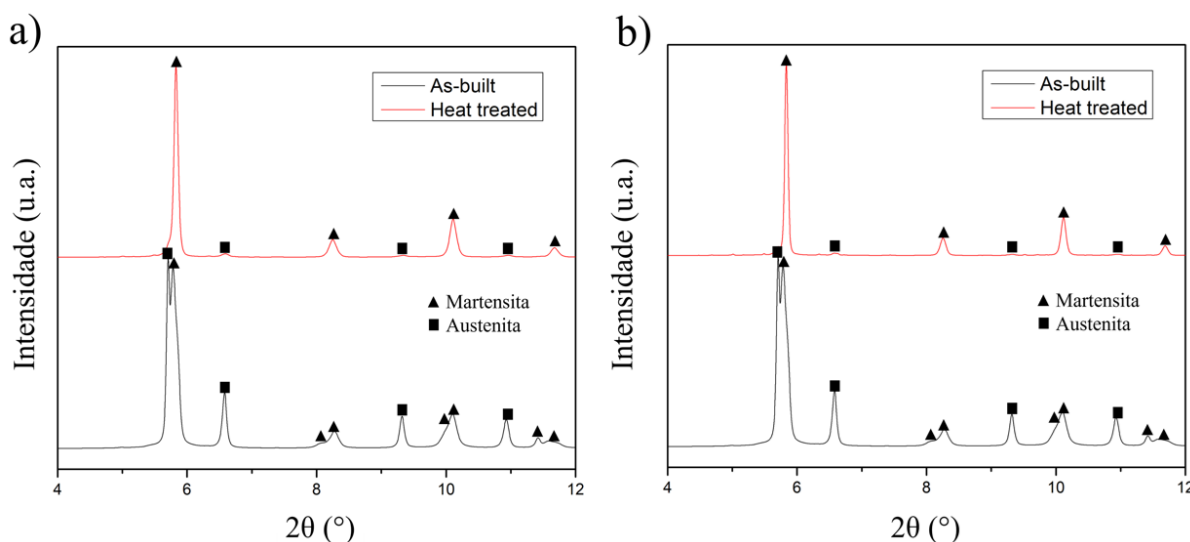


Figura 2.27: Difratogramas obtidos em síncrotron de alta energia para amostras fabricadas com preaquecimento de (a) 200°C; (b) 500°C.

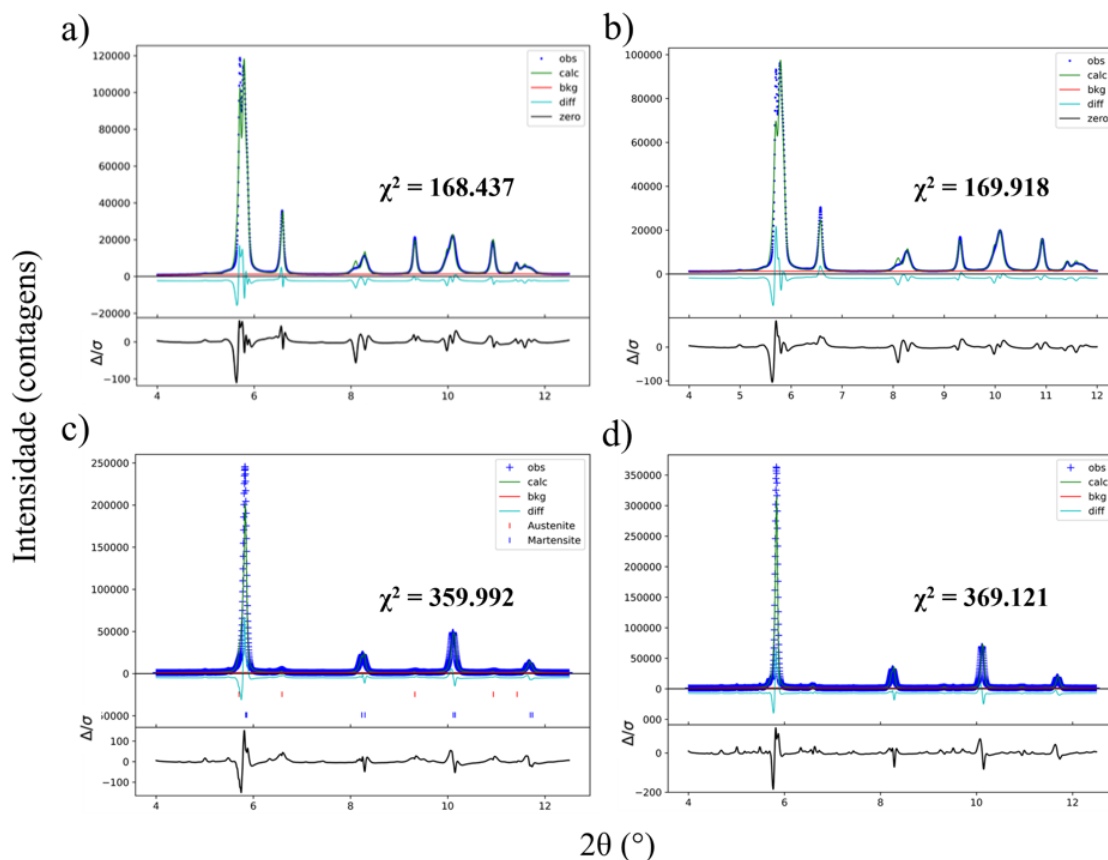


Figura 2.28: Curvas de aproximação e erro para o refinamento Rietveld realizado nas amostras (a) 200°C, como fabricada por PBF-LB/M; (b) 500°C, como fabricada por PBF-LB/M; (c) 200°C, após tratamento térmico; (d) 500°C, após tratamento térmico.

Tabela 2.6: Resultados do refinamento Rietveld para as amostras ensaiadas por DRX de alta energia em síncrotron (DESY/PETRA III P02.1). As colunas correspondem a fração de austenita retida $f(\gamma)$, parâmetros de rede (a , c) da fase martensita e razão c/a entre os parâmetros de rede distintos da fase tetragonal de corpo centrado (BCT).

Amostra	Antes do TT				Após o TT			
	$f(\gamma)$	a (Mart)	c (Mart)	c/a	$f(\gamma)$	a (Mart)	c (Mart)	c/a
200°C	30.80%	2.87122	2.93764	1.023	1%	2.86615	2.88819	1.008
500°C	28.70%	2.86751	2.93274	1.023	3.30%	2.86821	2.88657	1.006

Pode-se verificar, pelos resultados obtidos no ensaio de DRX com sincrotron e no refinamento Rietveld, que a formação de fases do aço ferramenta A2 quando fabricado por PBF-LB/M não teve alteração significativa devido ao preaquecimento do substrato. A fração de austenita retida entre as amostras como fabricadas, com preaquecimento a 200°C e 500°C, é muito próxima, e em ambas não foi encontrada a formação de carbeto. A razão c/a , parâmetro que mostra o nível de distorção na fase martensítica, comparativamente indicando a diferença no teor de carbono e a magnitude das tensões na rede cristalina, também se mostrou igual entre as duas amostras. Por fim, verifica-se que o tratamento térmico pôde decompor a austenita retida em ambos os casos, porém não se verificou de forma detectável pelo ensaio DRX a formação de carbeto.

Com relação aos ensaios de tração realizados com monitoramento de DRX *in-situ*, infelizmente, devido à presença de trincas nas amostras, elas falharam antes que se atingisse o limite de escoamento. Sendo assim, não foi possível avaliar com clareza a resistência mecânica do material, e não foi observada transformação de fase devido à falta de deformação plástica.

Os resultados obtidos nos itens 2.4.1 e 2.4.2 evidenciam que, com a fabricação nos equipamentos utilizados, as estratégias de varredura empregadas e o preaquecimento do substrato em temperaturas até 500°C, as técnicas exploradas não foram eficazes em prevenir a incidência de trincas no aço ferramenta AISI A2 fabricado por PBF-LB/M. Dessa forma, faz-se uma discussão geral sobre a natureza desses defeitos no próximo item, para que seja traçado um novo plano de ação.

2.4.3. Desafios e investigação

Devido à ineficácia do método de preaquecimento no experimento anterior, até temperaturas de 500°C, em prevenir a formação de trincas no material quando fabricado por PBF-LB/M, investigações adicionais foram feitas para determinar a causa e o plano de ação para prevenção de defeitos em posteriores experimentos. Inicialmente, discute-se a morfologia dos defeitos encontrados perante o que se verifica na literatura para materiais fabricados por MA a Laser, e também por soldagem (já que alguns defeitos similares podem ocorrer nesses dois processos).

A Figura 2.29(a) mostra uma imagem de MEV evidenciando o caminho por onde as trincas se propagam nas amostras fabricadas por PBF-LB/M em AISI A2, enquanto na Figura 2.29(b, c) pode-se ver a superfície de falha de um defeito na mesma amostra. Ambos indicam uma similaridade muito grande com as imagens vistas na Figura 2.8, que mostram características específicas de trincas de solidificação. Essas observações, aliadas à constatação de que o emprego de técnicas para prevenção de trincas por tensão acabou por não surtir efeito na formação de defeitos durante o processo, são um forte indicativo de que as trincas na verdade estão acontecendo durante a solidificação. A estratégia de prevenção, nesse caso, passa por outras técnicas, já que a causa dos defeitos seria não somente pelas condições e pelos parâmetros de processo em si, mas principalmente devido à composição do material.

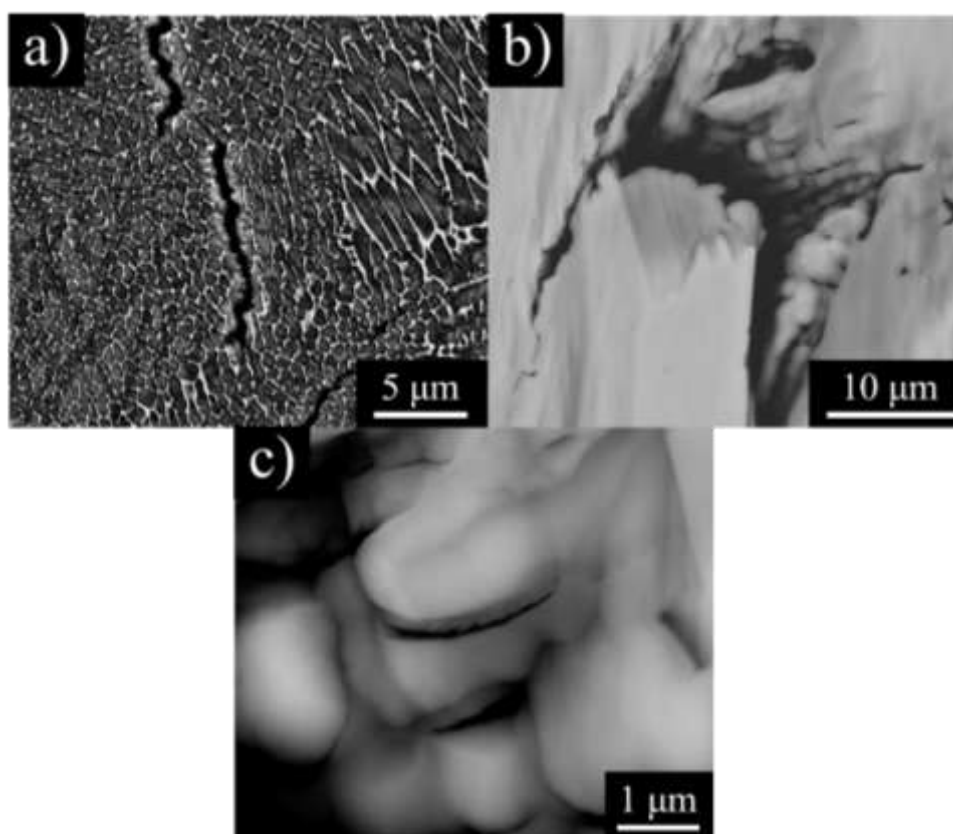


Figura 2.29: Imagens MEV de uma trinca observada em amostra como fabricada de AISI A2 fabricada por PBF-LB/M: (a) Caminho de propagação da trinca passando somente pela fase austenita (mais clara), sem cruzar as células de martensita (mais escura). Reagente: Nital 5%; (b) e (c) Superfície de trinca em dois aumentos diferentes.

Outro problema que foi verificado, este durante as impressões com aquecimento de substrato a 500°C, foi a oxidação excessiva do substrato e do pó no seu entorno ao final do processo de fabricação (Figura 2.30). Isso levou ao descarte de uma grande quantidade de material ao final dos processos que foram feitos com preaquecimento a essa temperatura, e questionamento sobre a possibilidade da assimilação de oxigênio que pudesse causar defeitos.

Nesse âmbito, um estudo foi feito no *software* Pandat, utilizando a base de dados PanIron2020 para criar um diagrama pseudobinário variando a quantidade de oxigênio em relação à liga base AISI A2 (Figura 2.31). Causas e métodos de avaliação da susceptibilidade a trincas a quente serão discutidos mais a fundo no CAPÍTULO 4, porém vale uma ressalva inicial de que um indicativo da propensão do material a sofrer trincas de solidificação é o chamado intervalo de solidificação ΔT , dado pela diferença entre a temperatura *solidus* e a temperatura *liquidus* para uma dada composição, sendo que quanto maior esse intervalo, maior é a susceptibilidade a trincas [34,36]. É possível ver pelos diagramas construídos que uma pequena adição de oxigênio, na ordem de 0,1%, pode causar que o ΔT para o A2 suba de aproximadamente 120°C (Figura 2.31(a)) para valores superiores a 600°C (Figura 2.31(b)).

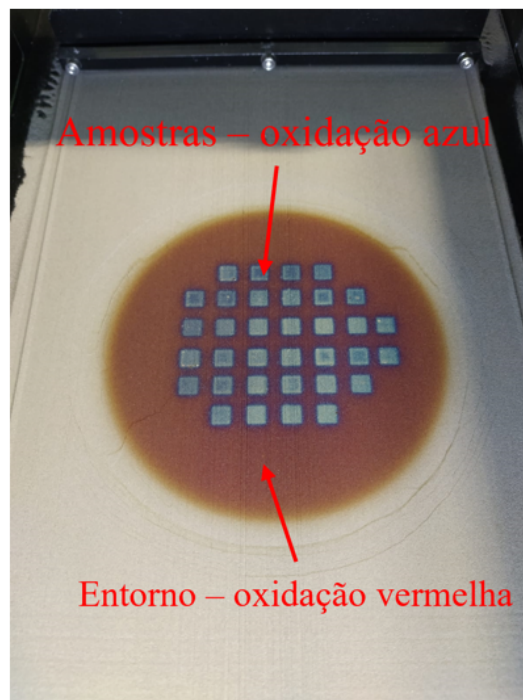


Figura 2.30: Imagem de impressão adicional com preaquecimento do substrato a 500°C evidenciando oxidação no pó e nas peças fabricadas, no entorno do substrato e do módulo de preaquecimento. O fenômeno levou ao descarte de uma grande quantidade de pó que não pôde ser peneirada e reutilizada em processos posteriores.

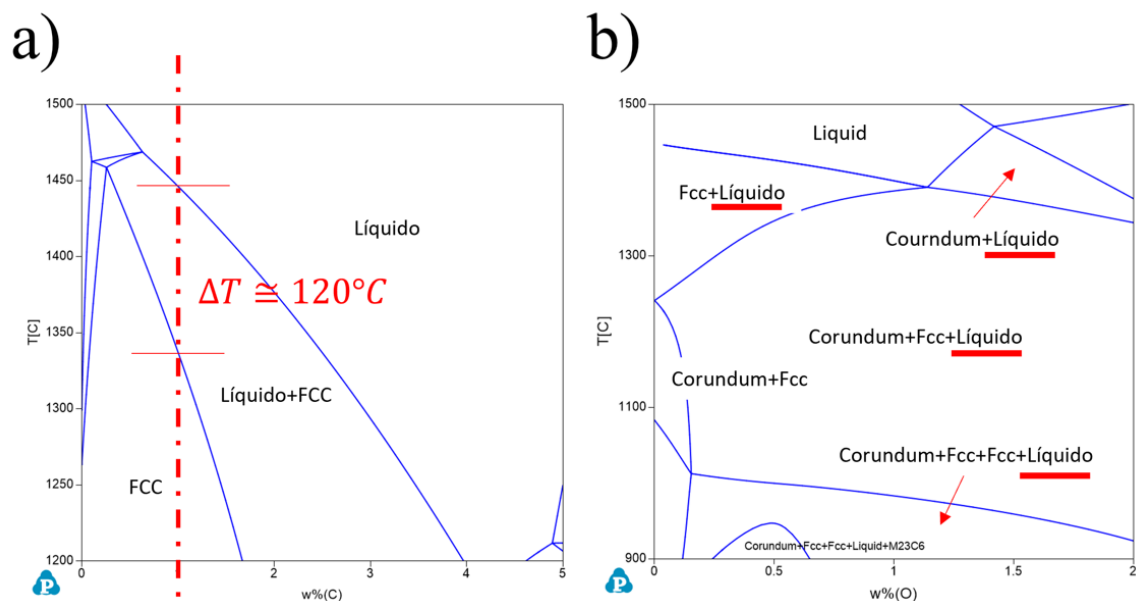


Figura 2.31: Diagramas pseudobinários calculados a partir da variação em função da composição da liga base AISI A2, de: (a) porcentagem de carbono; (b) Porcentagem de oxigênio.

Utilizando os detectores na interface do *software* do equipamento (AconityStudio), manteve-se durante o processo sempre uma quantidade de oxigênio no nível recomendado (abaixo de 100 ppm) durante o processo, e a secagem do pó foi feita antes dos processos de impressão em estufa a 80°C, por 1h, o que tem por objetivo eliminar a umidade. Também foi tomado cuidado para que fosse removido todo o pó oxidado, o que a análise de teor de oxigênio em amostras de pó antes e após impressões com preaquecimento de substrato contida na Tabela 2.7 pode indicar que foi provavelmente efetivo, sendo que após duas impressões a 200°C e mais duas a 500°C de preaquecimento, não houve um aumento significativo no teor de oxigênio do pó.

Tabela 2.7: Comparativo entre o teor de oxigênio em amostra de pó guardada previamente às impressões com preaquecimento do substrato, e após duas impressões a 500°C de preaquecimento.

Teor O (antes da fabricação)	Teor O (depois da fabricação)
0,0730% ± 0,0041%	0,0745% ± 0,0000% (*)

*Desvio padrão abaixo da quarta casa decimal

As práticas informadas foram todas levadas em consideração com o intuito de prevenir a oxidação dos pós, então o caso de ocorrer esse fenômeno provavelmente advém de problemas com o equipamento, podendo ser uma falha na vedação do próprio módulo de preaquecimento do substrato. As análises, portanto, levam a crer que as falhas foram causadas de fato por trincas a quente devidas à composição do material. Isso foi tido como base para o planejamento das práticas empregadas no CAPÍTULO 4, que trata de prevenção de trincas de solidificação.

2.5. Conclusões

O presente capítulo compilou experimentos de otimização de parâmetros para manufatura aditiva do aço ferramenta AISI A2 por PBF-LB/M. Para tanto, foram utilizados dois equipamentos diferentes e empregadas diversas estratégias para densificação das amostras, aliada à mitigação de defeitos. Pôde-se verificar que é possível, em termos de potência, velocidade de varredura e distância de *hatch*, encontrar uma janela de processamento adequada para garantir a máxima densificação e prevenir defeitos na forma de porosidade. Por outro lado, os experimentos não foram capazes de atuar com eficácia na prevenção do trincamento. Após a descrição dos resultados, as seguintes conclusões podem ser tiradas:

- A partir do primeiro experimento, sem preaquecimento do substrato, foi possível verificar como são os efeitos dos principais parâmetros de processo sobre a densidade do material em seu estado como fabricado por PBF-LB/M:
 - i. **Potência do Laser:** a baixas potências, o material tende a formar porosidade por falta de fusão, devido à incapacidade de fundir a camada por completo e penetrar a camada inferior, enquanto a altas potências, a penetração se torna muito alta, o aporte térmico muito elevado, e o modo de fusão passa a ser *keyhole*, o que causa porosidade por aprisionamento de gases. Existe um valor médio, portanto, que é ótimo para densificação sem excesso de energia.
 - ii. **Velocidade de varredura:** no experimento conduzido, no range entre 550 e 850 mm/s, foi verificada uma diminuição da densidade com o aumento da velocidade. Isso se deve à redução do tempo de interação do Laser com

o material, o que diminui a energia fornecida e causa porosidade ao impedir a fusão completa da camada. Sabe-se, porém, pela literatura, que velocidades muito baixas podem também causar excesso de energia e induzir modo *keyhole* de fusão, causando porosidade por aprisionamento de gases – isso provavelmente não foi observado devido ao range de parâmetros que foi utilizado no experimento.

- iii. **Distância de *hatch*:** O aumento da distância de *hatch* é inversamente proporcional à densidade energia fornecida no processo, bem como à densidade final das peças. Porém, para o range de parâmetros utilizado no experimento, verificou-se que, a 95% de confiabilidade, não houve variação significativa nas médias de densidade com a variação do *hatch* entre 80 e 100 μm .
- Apesar de ser possível identificar uma janela ótima de parâmetros em termos de densificação do material, os processos não foram capazes de mitigar a incidência de trincas no material em seu estado como fabricado por PBF-LB/M. Mesmo o emprego de técnicas como a variação da estratégia de varredura para uma que possa melhorar a distribuição de tensões, ou o preaquecimento do substrato a temperaturas até 500°C, não foram suficientes para prevenir a incidência de trincas.
 - Após análise dos dados e investigação mais profunda sobre a morfologia dos defeitos encontrados, foi verificado que sua natureza é provavelmente de **trincas de solidificação (a quente)**, e que tanto sua causa, quanto a estratégia para mitigá-los, passa pela composição do material base ou pela introdução de partículas de inoculantes para alterar o modo de solidificação. O CAPÍTULO 4 irá tratar sobre a estratégia que foi tomada no presente trabalho.
 - Os resultados do ensaio por DRX em sincrotron de alta energia também evidenciaram que não houve alteração na formação de fases quando o material foi fabricado por PBF-LB/M com preaquecimento do substrato. A fração de austenita retida para 200°C e 500°C se mostrou muito próxima, bem como o parâmetro c/a da martensita, e não houve detecção de carbeto em ambas as amostras.

CAPÍTULO 3 – TRATAMENTO TÉRMICO DE AÇO FERRAMENTA AISI

A2 FABRICADO POR PBF-LB/M: MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES

3.1. Introdução

A manufatura aditiva por processos a Laser, como PBF-LB/M e DED-LB/M, submete os materiais fabricados a condições severas na forma de taxas de resfriamento e gradientes térmicos muito elevados. Isso induz a criação de microestruturas muito específicas, intrínsecas ao procedimento, e propriedades diferentes de amostras convencionais, que incluem anisotropia na resistência mecânica, conforme o crescimento de grão que acompanha a máxima extração de calor a partir da estratégia de varredura aplicada, além de redução na ductilidade devido a tensões térmicas causadas pela solidificação camada a camada, refusão e ciclagem térmica, e alta retenção de austenita na MA de aços.

Essas características singulares levam à necessidade de pós processamento, principalmente em aços ferramenta, por meio de tratamentos térmicos, para garantir que os materiais atinjam as condições necessárias para sua utilização. Porém, devido ao processamento diferente do convencional, pode ser que também seja necessário modificar os tratamentos para que se atinjam as propriedades adequadas, ou possivelmente melhores do que no caso do processamento convencional. Em alguns casos, por exemplo, a aplicação do revenimento sem que seja feita austenitização em aços ferramenta fabricados por MA garante a precipitação de fases secundárias que incrementam a resistência e diminuem as tensões na rede ao difundir o carbono da martensita, mas ao mesmo tempo mantêm a resistência mecânica elevada que se obteve a partir do elevado refinamento da microestrutura advindo do processo de MA. Ainda faltam estudos sobre o efeito de tratamentos térmicos na microestrutura, formação de fases e propriedades de aço A2 fabricado por manufatura aditiva.

Neste capítulo, será estudada a microestrutura do aço ferramenta A2 em seu estado como fabricado por PBF-LB/M, e os efeitos de tratamentos térmicos pensados para o material nesse estado específico, em comparação ao tratamento convencional. Discussões serão feitas em relação à retenção de fase austenita, precipitação de fases secundárias e

seus efeitos na dureza do material, utilizando peças fabricadas no CAPÍTULO 2 como matéria prima. Devido à alta incidência de trincas, não puderam ser realizados ensaios de tração, porém foram realizadas medidas de dureza e ensaio de desgaste nas amostras obtidas.

3.2. Revisão Bibliográfica

3.2.1. Processos de MA a Laser: efeitos na microestrutura

Processos de manufatura aditiva têm características muito diferentes dos processos convencionais e induzem microestruturas distintas, principalmente devido às altas taxas de resfriamento, que podem atingir valores da ordem de 10^5 K/s no processo PBF-LB/M [47], e da ordem de 10^4 K/s no processo de Deposição por Energia Direcionada a Laser de Metais (DED-LB/M) [48,49]. O processo PBF-LB/M geralmente vai apresentar as mais altas taxas de resfriamento dentre as técnicas de MA, devido às altas velocidades de varredura [50]. Com essas altas taxas de resfriamento e os altos gradientes térmicos, a razão G/R (gradiente de temperatura / velocidade de solidificação) pode ser muito elevada e causar um crescimento celular, como observado para o aço ferramenta H13 na Figura 3.1 [51]. Nos processos PBF-LB/M e DED-LB/M, também é comum a formação de uma textura de grãos colunares com uma das direções $\langle 100 \rangle$ (de maior crescimento) tendendo a se alinhar à direção da máxima extração de calor. A Figura 3.2 mostra esse padrão para uma varredura unidirecional na qual a máxima extração de calor está a 60° da horizontal, na fabricação de Inconel 718 por DED-LB/M [52].

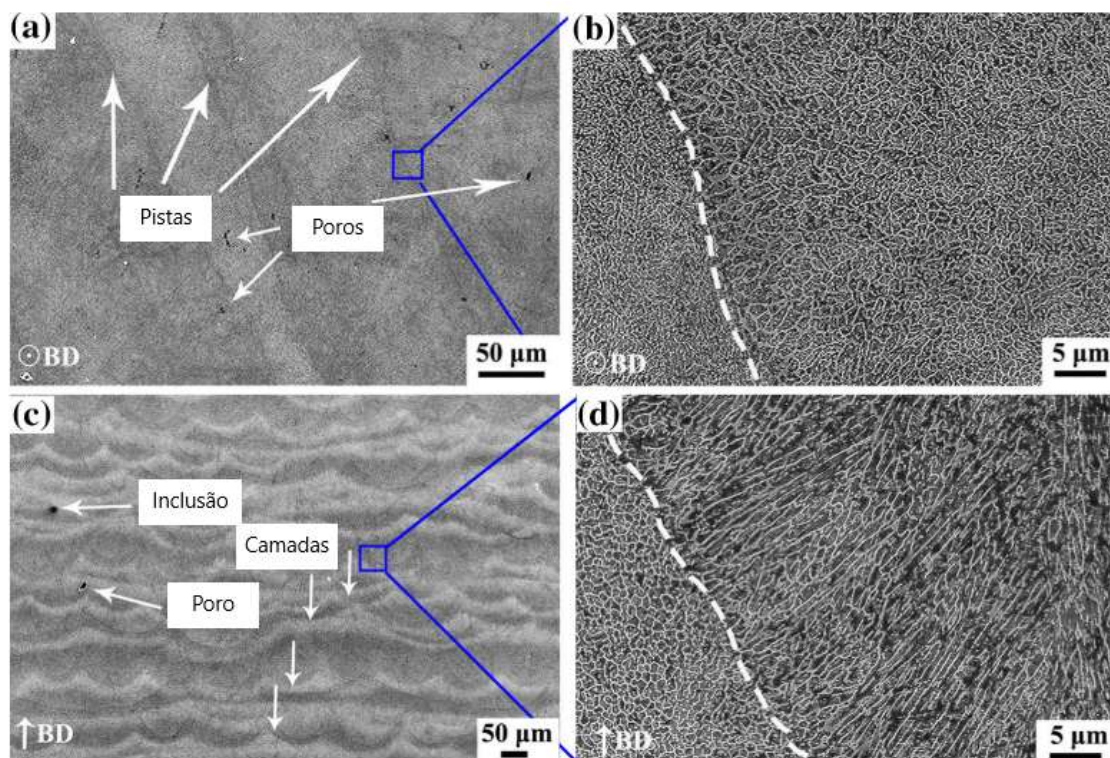


Figura 3.1: Imagens de MEV do aço ferramenta H13 processado por PBF-LB/M: (a) e (b) seção transversal; (c) e (d) seção longitudinal (BD – direção de construção; linhas tracejadas – fronteira da poça de fusão). Adaptado de [51].

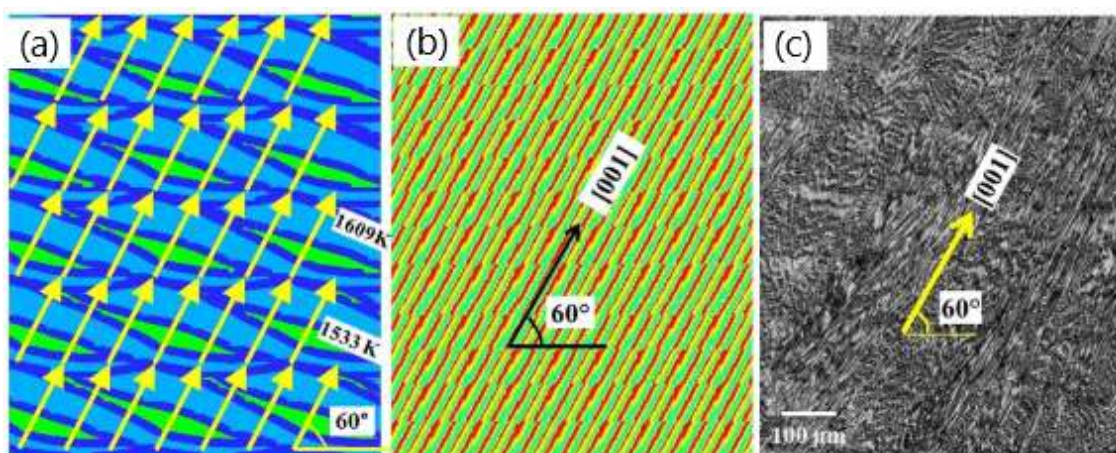


Figura 3.2: (a) Ilustração esquemática da direção de máxima extração de calor na varredura unidirecional do Laser em um processo DED-LB/M para fabricação de Inconel 718; (b) Padrão de solidificação calculado pelos autores com a direção [001] alinhada à máxima extração de calor; (c) Micrografia do Inconel 718 fabricado por DED-LB/M. Adaptado de [52].

A microestrutura nos processos de MA também será heterogênea em relação a diferentes regiões da peça fabricada. Camadas mais superficiais da peça, por exemplo, têm uma menor troca de calor com o substrato em comparação a camadas mais próximas à base da peça, o que afeta a razão G/R e, conseqüentemente, a forma da frente de solidificação. Além disso, essas camadas sofrem uma menor quantidade de ciclos térmicos por serem submetidos a menos ciclos de varreduras do Laser, que alteram a microestrutura de camadas mais inferiores [50]. A Figura 3.3 mostra a variação da taxa de resfriamento em camadas subsequentes no processo DED-LB/M.

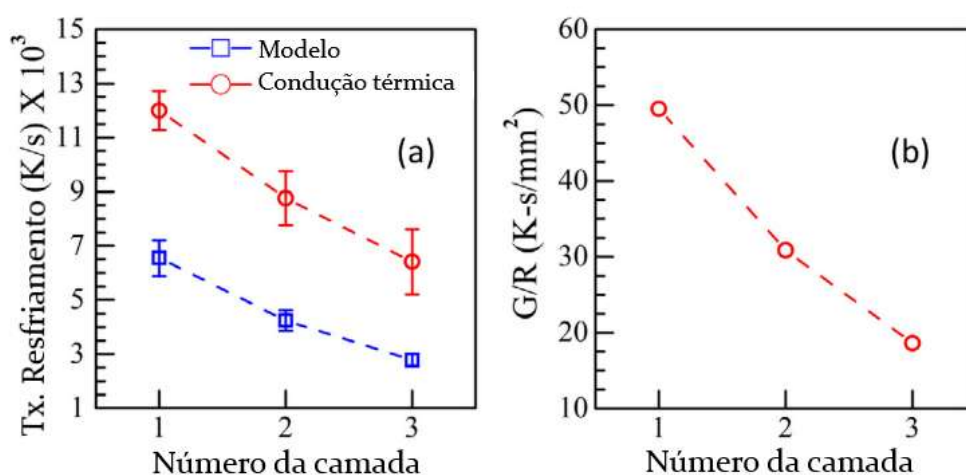


Figura 3.3: Variação da taxa de resfriamento entre a temperatura *liquidus* e a temperatura *solidus*; e (b) Razão G/R em locais monitorados nas três camadas de um processo DED aplicado a aço inoxidável 316 com potência de Laser 210 W e velocidade de varredura 12,7 mm/s. “Modelo” no gráfico denota o resultado experimental a partir do monitoramento da temperatura durante o processo e “Condução térmica” denota o resultado calculado a partir de um modelo termodinâmico de condução térmica, desconsiderando a convecção. Adaptado de [48,50].

Para os aços ferramenta, observa-se usualmente uma microestrutura celular de martensita, circundada de austenita retida (Figura 3.4). Para os aços de solidificação ferrítica-austenítica, como é o caso do H13, o processo segue da seguinte forma [53]: (i) acontece primeiramente a nucleação de ferrita- δ de forma celular, expulsando soluto para o líquido nos arredores; (ii) o líquido se solidifica como austenita (γ); (iii) no resfriamento,

a fase δ se transforma em austenita e finalmente em martensita (α'). Ao fim, a fase austenita que foi proveniente da solidificação nos estágios finais está muito mais enriquecida em elementos de liga, o que reduz sua temperatura M_s para valores abaixo da temperatura ambiente e causa a retenção de austenita.

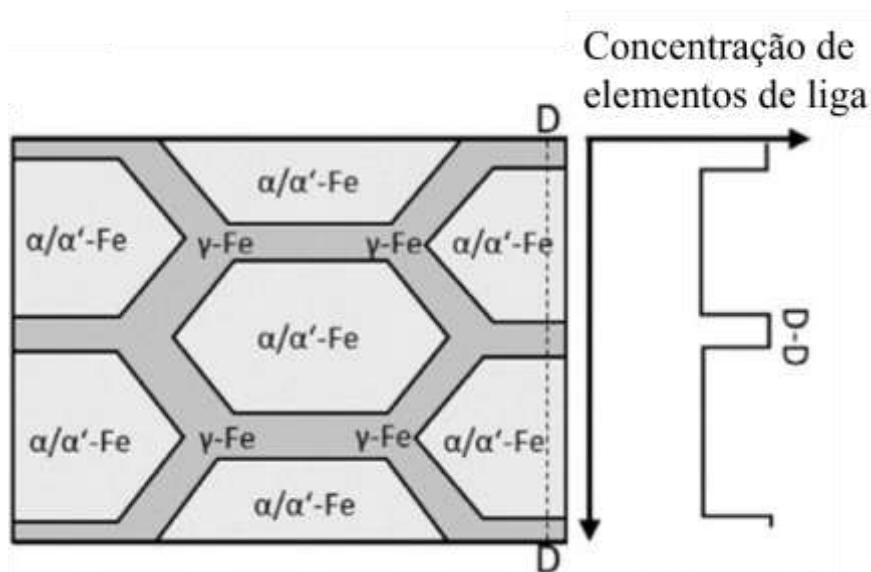


Figura 3.4: Microestrutura típica de aços ferramenta fabricados por PBF-LB/M. Adaptado de [53].

3.2.2. Tratamentos térmicos em aços ferramenta para trabalho a frio

O tratamento térmico normativo para o AISI A2 consiste em preaquecimento a 788°C e austenitização a 954°C por 5 a 15 min, seguida de têmpera em ar e um único revenimento a 204°C por 2h [14]. Bryson (2005) detalhou o tratamento ideal para esse material como preaquecimento por 10 a 15 min, austenitização a 955°C por 1 h/in da menor seção transversal da peça e revenimento a 205°C por 2 h/in da menor seção transversal [15]. O autor ainda frisa que o revenimento deve ser iniciado assim que o material atinja temperaturas entre 52°C e 65°C , e que isso garantiria a integridade da peça. Essa afirmação contrapõe a de Smith (1993), o qual coloca que iniciar o revenimento antes que a temperatura ambiente seja atingida aumenta a quantidade de austenita retida e, conseqüentemente, prejudica a integridade do material [16].

Smith também considera necessário que sejam feitos dois ciclos de revenimento para que se reduza a quantidade de austenita retida, enquanto a norma ASTM A681 prevê

apenas um ciclo e Bryson considera o segundo ciclo opcional, porém benéfico, ao precipitar ainda mais carbeto em distribuição refinada na matriz do material e aumentar assim a tenacidade [14–16]. Este último ainda afirma que, no caso de ser escolhido um segundo ciclo de revenimento, é necessário deixar que a peça descanse à temperatura ambiente por algumas horas entre ciclos, prática que reduz a quantidade de austenita retida. Outra ressalva é que não se deve revenir o material duas ou mais vezes na mesma temperatura, o ideal seria reduzir a temperatura em 15°C para o segundo ciclo [15].

Muitos aços ferramenta apresentam o que se chama de endurecimento primário e secundário, sendo eles zonas (ranges de temperaturas de revenimento) onde se atingem as propriedades mecânicas mais desejadas para esse dado material. Para o AISI A2, por exemplo, a zona de endurecimento primário está logo acima de 200°C, e a de endurecimento secundário está na faixa de 500°C. Na primeira, usualmente se obtém um material mais resistente e mais duro, enquanto na segunda se obtém um material mais tenaz [54,55].

A austenita retida pode prejudicar as propriedades de aços ferramenta, principalmente resistência mecânica e resistência ao desgaste, além de causar distorções dimensionais ao transformar-se em martensita, e ter a possibilidade de que essa transformação ocorra nas condições de serviço [13, 16].

Uma outra possibilidade de tratamento térmico para eliminar essa fase é o tratamento sub-zero, que consiste em resfriar o material a temperaturas abaixo de zero após a austenitização, e antes do revenimento. A vantagem desse tratamento é que, ao reduzir a fração de austenita retida previamente ao primeiro revenimento, não se faz mais necessário submeter o material a ciclos subsequentes, os quais poderiam causar redução excessiva de resistência na matriz [13, 19].

Das, Dutta e Ray (2009) estudaram os efeitos desse tratamento em aço ferramenta D2 e concluíram que ele reduziu de 9,8% para 4,6% a fração volumétrica de austenita retida em relação ao tratamento convencional, quando o resfriamento foi feito a 198 K. Fazendo o tratamento criogênico, a 148 K e a 77 K, os resultados de DRX não puderam detectar austenita na microestrutura, implicando que pode haver até eliminação completa dessa fase [19]. Vale ressaltar, no entanto, que esses tratamentos são empregados no processamento convencional desses materiais, e sua eficácia pode ou não ser equivalente em materiais fabricados por MA a Laser.

Resultados de tratamento térmico convencional para um aço ferramenta para trabalho a frio 8%Cr também indicam que o tratamento de revenimento é mais efetivo em incrementar as propriedades mecânicas do material quando é capaz de decompor a austenita retida, ao mesmo tempo que precipita fases secundárias [56]. Como a austenita retida é um grande problema na MA de aços ferramenta, é necessário projetar os tratamentos térmicos para que possam eliminar essa fase.

3.2.3. Tratamentos térmicos em aços ferramenta fabricados por PBF-LB/M

Devido às características específicas da microestrutura formada pelo processo PBF-LB/M, viu-se a necessidade de projetar tratamentos térmicos especiais para amostras fabricadas por esse processo, já que, em muitos casos, pode ser benéfico manter o alto nível de refinamento da microestrutura, porém utilizar o tratamento térmico para realizar a precipitação de fases secundárias que aumentem a tenacidade ou melhore as propriedades de desgaste do material.

Zong et al. [57] verificaram que, ao fabricar o aço ferramenta H13 por PBF-LB/M com preaquecimento de 500°C e aplicar pós processamento por revenimento a diferentes temperaturas, foi possível aliar a precipitação de fases secundárias a decomposição da austenita retida e aumentar a dureza do material. No tratamento a 500°C por 8h, os autores foram capazes de atingir um pico de dureza próximo a 680 HV, enquanto a 500°C por 4h se atingiu um resultado similar. À temperatura mais alta de 600°C, os autores verificaram que houve uma decomposição quase por completo da austenita retida, porém também houve perda da microestrutura celular. Aplicando o tratamento a 600°C por tempos acima de 4h, houve uma perda significativa de dureza à medida que a microestrutura se tornava mais grosseira.

Krell et al. [24] observaram um incremento nas propriedades mecânicas do aço AISI H13 em relação ao processamento convencional, ao tratar por revenimento amostras fabricadas por PBF-LB/M. O tratamento a 600°C por 2h atingiu um pico de dureza próximo a 650 HV, e foi capaz de dissolver parte da austenita retida. Porém, como os tratamentos foram feitos por apenas 2h, nesse caso, somente se observou a perda da microestrutura celular à temperatura de 700°C. Ao aplicar o tratamento completo,

austenitizando e revenindo o material, também se observou uma perda completa da microestrutura celular.

Raffeis et al. [58] verificaram, também para AISI H13, que o emprego de preaquecimento no substrato pode prevenir a formação de austenita retida. Ao fabricar o material por PBF-LB/M com temperatura de preaquecimento de 500°, os autores observaram uma redução para 1,1% da fase austenita retida, em comparação ao material sem preaquecimento, em que a fração era 18%. Os autores relacionaram a redução da fração de austenita à redução da taxa de resfriamento pelo preaquecimento do substrato.

3.3. Materiais e Métodos

Abaixo estão descritas as etapas principais de desenvolvimento do trabalho referente a este capítulo. Um fluxograma detalhado pode ser visto na Figura 3.5.

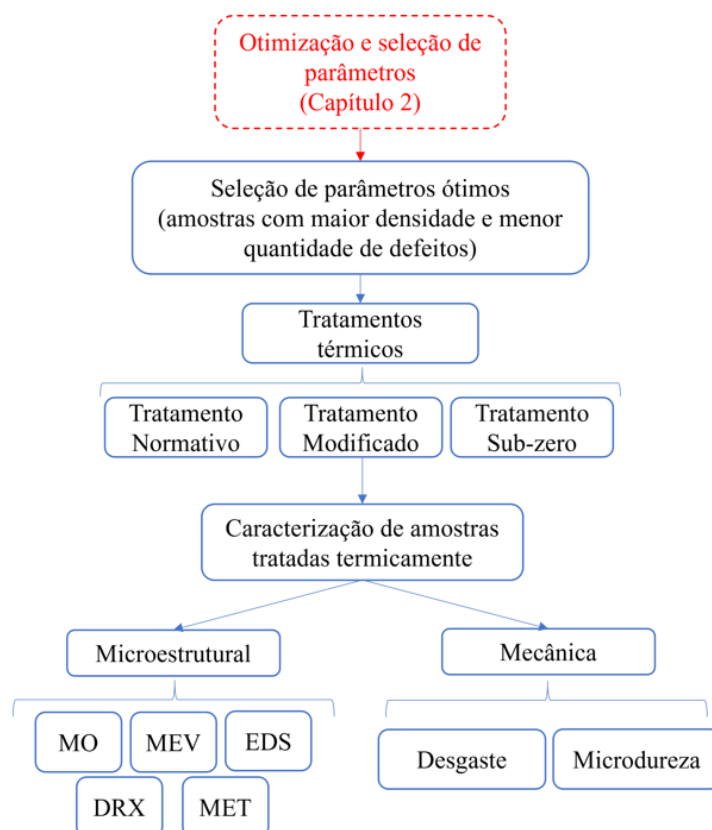


Figura 3.5: Fluxograma das atividades do Capítulo 3.

3.3.1. Material

Para o estudo do presente capítulo, foram selecionadas três amostras cúbicas ($10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$) dentre as produzidas no CAPÍTULO 2, no experimento realizado no equipamento OmniSint-160 - Amostras 7, 30 e 61. As três foram produzidas com a mesma combinação de parâmetros, sendo elas triplicatas no experimento inicial: potência do Laser de 250W; velocidade de varredura de 550 mm/s; e distância de *hatch* de $80 \mu\text{m}$. A densidade encontrada para elas a partir do método de Arquimedes foi de 96.7%. Cada uma foi cortada em quatro amostras de tamanhos iguais, conforme explicitado na Figura 3.6, para a realização dos tratamentos térmicos descritos na sequência. Uma “fatia” de cada amostra foi submetida a cada um dos tratamentos.

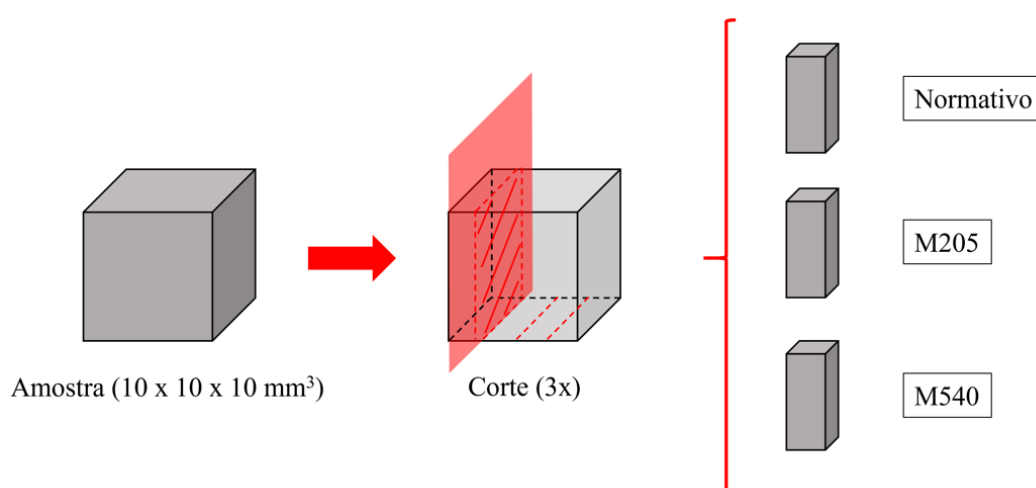


Figura 3.6: Corte das amostras fabricadas por PBF-LB/M para execução de tratamentos térmicos.

3.3.2. Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos foram projetados conforme a Tabela 3.1. Para o tratamento normativo, considerou-se a norma ASTM A681 [6], enquanto os tratamentos modificados M205 e M540 foram executados com revenimento nas duas temperaturas indicadas, que correspondem às zonas de endurecimento primário e secundário para o AISI A2 [54,55,59].

Tabela 3.1: Parâmetros para os tratamentos térmicos aplicados nas amostras fabricadas por PBF-LB/M.

Tratamento	Preaquecimento	Austenitização	Meio de têmpera	Revenimento
Normativo	650°C, 15 min	954°C, 30 min	Ar	205°C, 2h
M205	-	-		205°C, 2h
M540	-	-		540°C, 2h

3.3.3. Análise microestrutural e de formação de fases

Para a análise metalográfica, as amostras foram embutidas a frio e preparadas por lixamento até 3000 mesh, seguido de polimento com pasta de diamante 3 μm . Entre cada uma das etapas de lixamento, assim como previamente ao polimento, as amostras foram submetidas a limpeza por ultrassom por 5 minutos, de forma a eliminar resíduos da superfície. A análise foi feita por MEV, utilizando um equipamento FEI Quanta 400, com detector de EDS Oxford Inca Energy 250. Para garantir condutividade, as amostras foram revestidas com prata e ligadas ao porta-amostras com fita de carbono.

Adicionalmente, amostras foram preparadas por lixamento até 2000 mesh, garantindo uma espessura de aproximadamente 50 μm , e submetidas a polimento de precisão por feixe de íons (PIPS), até a obtenção de uma região com espessura próxima a 100 nm. Estas foram então analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) em um equipamento FEI TECNAI G2F20 com canhão de emissão de campo (FEG), bem como um FEI TECNAI G20 equipado com filamento de hexaboreto de lantânio (LaB_6) e sistema Digistar P1000 NanoMEGAS para análise cristalográfica por mapeamento automatizado de orientação cristalográfica por MET (ACOM-TEM).

Por fim, realizou-se análise de DRX em um difratômetro Bruker D8 Advance ECO, utilizando radiação de cobre e um detector de alta velocidade SSD 160. A faixa de varredura em 2θ utilizada foi de 30° a 120° , com passo de 0.02° . Os resultados foram analisados por refinamento Rietveld para determinação da fração de austenita retida por meio do *software* GSAS-II, utilizando como base um arquivo .cif referente a Ferrita- α modificado para estrutura BCT de grupo espacial $I 4/m m m$ [60], representando a fase Martensita, e outro para a fase Austenita, de estrutura FCC e grupo espacial $F m \bar{3} m$.

3.3.4. Ensaios mecânicos e de desgaste

As amostras foram testadas por microdureza Vickers hardness utilizando um equipamento Shimadzu HMV-G 20ST. A carga aplicada foi de 0.3 kgf, e o tempo de manutenção foi de 15 s. Adicionalmente, as amostras foram submetidas a testes de desgaste por riscamento (microesclerometria) na sede da Aperam South America, utilizando um indentador com ponta de diamante Rockwell N-110 (raio de 100 μm), mostrado na Figura 3.7. Para tanto, uma carga constante de 10 N foi aplicada, e o indentador foi deslocado a uma velocidade constante de 2 mm/min por uma distância de 3 mm. Três riscos foram feitos em cada amostra, e os resultados foram coletados em termos de profundidade de penetração e força tangencial, tida como base para cálculo do coeficiente de atrito, a partir da Equação (3.1):

$$f = \frac{F_T}{F_N}, \quad (3.1)$$

sendo f o coeficiente de atrito (adimensional), F_T a força tangencial em N (obtida a partir do ensaio) e F_N a força normal em N (parâmetro de entrada do ensaio).

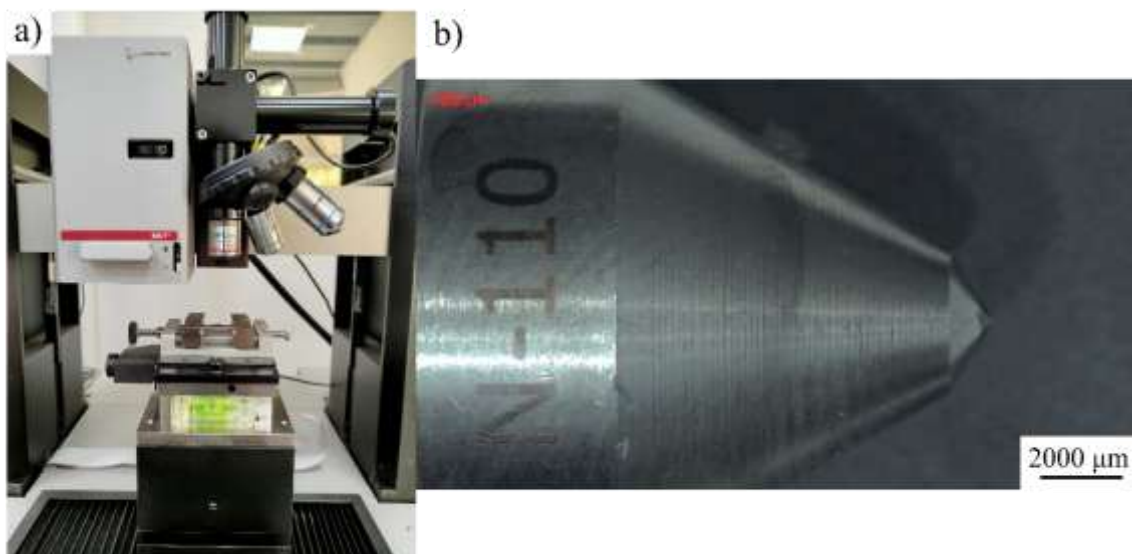


Figura 3.7: (a) Equipamento (microesclerômetro) utilizado nas medições; (b) indentador Rockwell N-110.

3.4. Resultados e Discussão

3.4.1. Análise microestrutural e de formação de fases

A Figura 3.8 mostra as imagens de MEV obtidas das amostras sem e com tratamento térmico (Normativo, M205 e M540), enquanto a Tabela 3.2 indica a composição química do material aferida por EDS nos pontos indicados. Como se pode ver pela Figura 3.8(a), o material exibe uma microestrutura similar à de outros aços ferramenta fabricados por PBF-LB/M [53], no estado como fabricado por PBF-LB/M, que consiste em células de fase martensita cercadas de austenita retida, sendo que a direção de crescimento das células de martensita é geralmente ditada pela máxima extração de calor, que por sua vez está relacionada com a estratégia de varredura. Devido às rotações entre camadas, a seção da microestrutura em diferentes regiões vai mostrar as células em formato alongado ou de “colmeia” (Figura 3.8 (a, c, d)). Além disso, as células vão ter diferentes tamanhos devido às diferenças em taxas de resfriamento entre o centro e as bordas das poças de fusão.

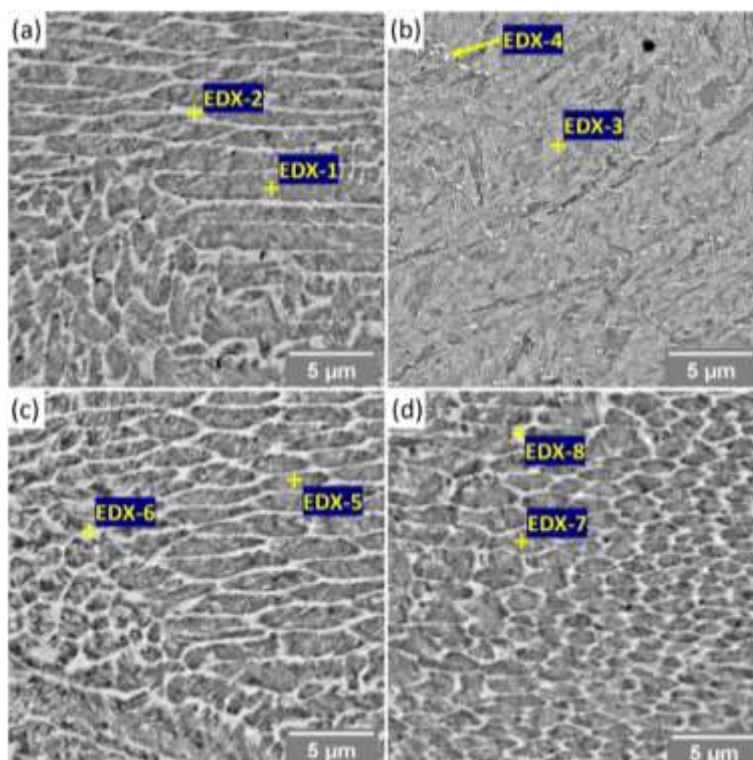


Figura 3.8: Imagens de MEV evidenciando a microestrutura das amostras: (a) Sem tratamento térmico; (b) Normativo; (c) M205; (d) M540. Reagente: Nital 5%.

Tabela 3.2: Composição química (%peso) nas zonas indicadas na Figura 3.8 para os espectros EDS.

Amostra	Espectro	Composição (%peso)					
		Fe	Cr	Mo	Mn	Si	V
Sem TT	1	Bal.	4.7	0.9	0.4	0.3	0.2
	2	Bal.	4.8	0.9	0.3	0.2	0.2
Normativo	3	Bal.	4.8	0.9	0.4	0.3	0.2
	4	Bal.	5.5	1.4	0.3	0.3	0.2
M205	5	Bal.	5.0	-	0.2	0.6	0.1
	6	Bal.	4.7	-	0.3	0.6	0.1
M540	7	Bal.	4.7	-	0.2	0.6	0.2
	8	Bal.	4.8	-	-	0.6	0.2

Os resultados da análise de formação de fases por DRX, que podem ser observados no comparativo de todas as amostras na Figura 3.9, e mais em detalhes na Figura 3.10(a), junto aos valores da fração de austenita retida obtidos pelo refinamento Rietveld, confirmam que, no presente estudo, somente o tratamento Normativo obteve sucesso em reduzir a fração de austenita retida. Estes dados vão ao encontro do que pode ser visto no comparativo entre as Figuras Figura 3.8(b) e Figura 3.8(a, c, e). As amostras tratadas somente por revenimento têm microestruturas muito similares à da amostra *as-built*, indicando que não houve transformação significativa da microestrutura devido à difusão de elementos de liga, ou precipitação de carbeto secundários em tamanho suficiente para serem observados por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Além da ausência de mudanças na microestrutura, observa-se também uma composição similar para todos os espectros adquiridos por EDS (Tabela 3.2), o que indicaria uma composição similar entre as fases. Isto provavelmente se dá devido ao elevado nível de refinamento da microestrutura, fazendo que o volume de interação do feixe de elétrons na técnica de EDS seja grande o bastante para que uma análise pontual tenha interferência entre as duas fases. O material também tem tendência a carregamentos nas análises por MEV, mesmo com aterramento e revestimento, o que não garante que o

feixe se mantenha na mesma posição por toda a duração da análise, novamente causando interferência de uma fase na composição da outra.

O que se espera durante o revenimento do aço ferramenta AISI A2, quando convencionalmente fabricado, é que se decomponham as possíveis redes grosseiras de carbeto primários (M_7C_3), que são propensas a propagação de trincas, e comecem a precipitar em uma rede uniforme e refinada os carbeto secundários ($M_{23}C_6$), incrementando assim a tenacidade do material. Em alguns casos, o revenimento a mais altas temperaturas (500-540°C) poderia causar a decomposição da austenita retida devido ao consumo de elementos de liga para formação de carbeto secundários, o que poderia aumentar a temperatura M_s o bastante para que haja a transformação do restante da austenita durante o resfriamento.

Em se tratando do processo de MA por PBF-LB/M, as severas taxas de resfriamento acabam por suprimir a formação de carbeto primários durante a solidificação. Sem esse fenômeno, as regiões que se solidificam como austenita retida estão provavelmente ainda mais enriquecidas com elementos de liga e carbono, o que reduz ainda mais a temperatura M_s e torna essa austenita retida formada no processo de MA mais estável do que a formada convencionalmente. Dessa forma, nem a temperaturas de 500°C o revenimento foi capaz de ajudar na decomposição dessa fase, e sem os carbeto M_7C_3 para se decompor durante esse ciclo, o crescimento dos carbeto secundários foi desfavorecido, de forma que mesmo que eles tenham se formado, não cresceram a uma taxa suficiente para serem observados por MEV.

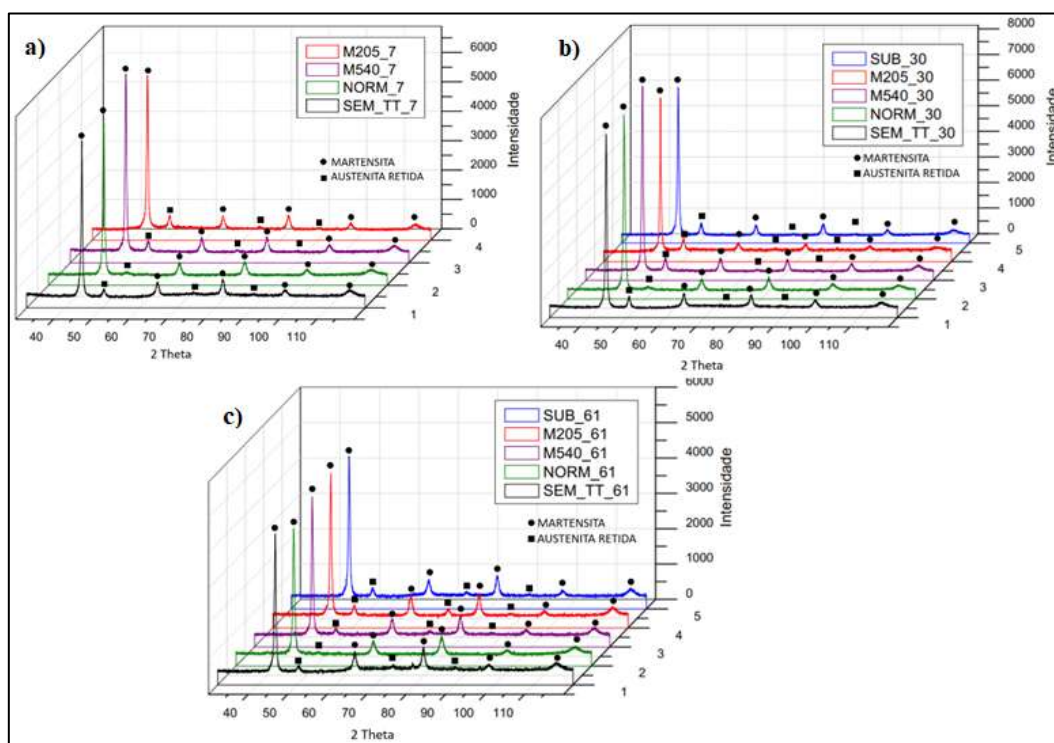


Figura 3.9: Difratoograma comparativo para as amostras sem e com tratamento térmico: (a) Amostra 7; (b) Amostra 30; e (c) Amostra 61.

A Figura 3.10(b, c) mostra uma imagem de campo escuro e um mapa de fases obtido por ACOM-TEM na amostra como fabricada (sem TT), respectivamente. Em comparação ao refinamento Rietveld como tratamento dos dados de DRX, as imagens mostram uma porcentagem maior de austenita, que no difratograma fica abaixo de 10%. Isso pode ser devido ao fato de que a análise DRX varre uma área muito superior, na ordem de mm^2 , enquanto a análise de MET é localizada, na ordem de μm^2 . Adicionalmente a isso, o nível de refinamento das fases, que pode ser visto pelas imagens de MEV, pode também dificultar uma precisão maior na análise de DRX, enquanto a difração de elétrons atinge níveis muito superiores de precisão em termos de mapeamento de fases.

A Figura 3.11 mostra os resultados da análise de MET para a amostra de TT Normativo em duas regiões (a, b) e para a amostra M540 em uma região (c). As imagens foram tiradas no modo de varredura (STEM) e identificaram a precipitação de fase M_{23}C_6 (identificada pelos padrões de difração SAEDP-1 e SAEDP-3 para as duas amostras), que a análise por espectrometria (EDS) identificou ser rica em Cr e Mo (Figura 3.11(b) e

Tabela 3.3), e conter uma porcentagem ligeiramente maior de Mn e V do que a matriz. A Figura 3.11(c) também evidencia, pelo SAEDP-2, que no caso da amostra M540, o local de crescimento da fase $M_{23}C_6$ foi na fase austenita. Pode-se ligar isso tanto à observação de que a austenita tem estrutura CFC, onde é maior a possibilidade de nuclear outra fase CFC do que na fase martensita, que é BCT, quanto à possível maior quantidade de elementos de liga na fase austenita, devido aos mecanismos explicados anteriormente que enriquecem o líquido na solidificação e reduzem a temperatura M_s de forma a estabilizar a austenita.

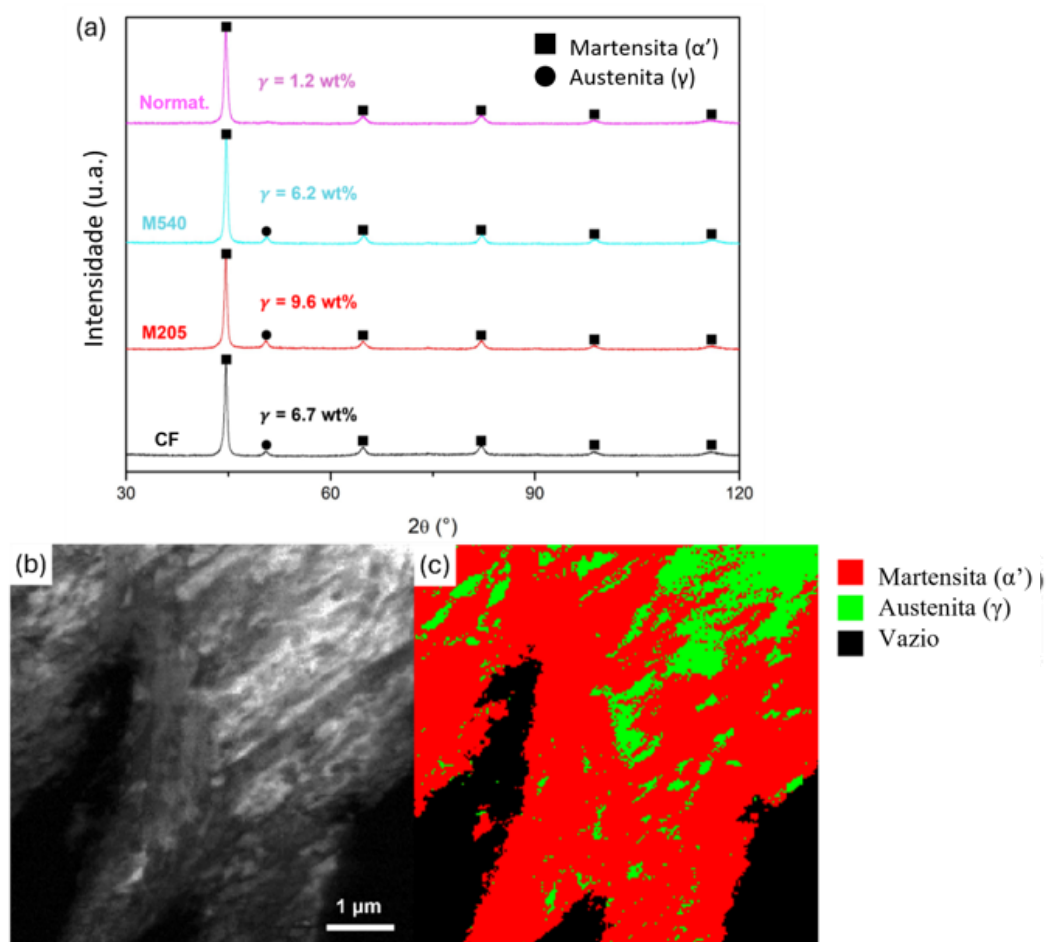


Figura 3.10: (a) Difratoograma comparativo entre amostras sem TT (CF - Como Fabricada) e tratadas, mostrando a fração de austenita retida calculada por refinamento Rietveld; (b) Imagem MET-DF da amostra como fabricada por PBF-LB/M; e (c) mapeamento de fases por ACOM-TEM.

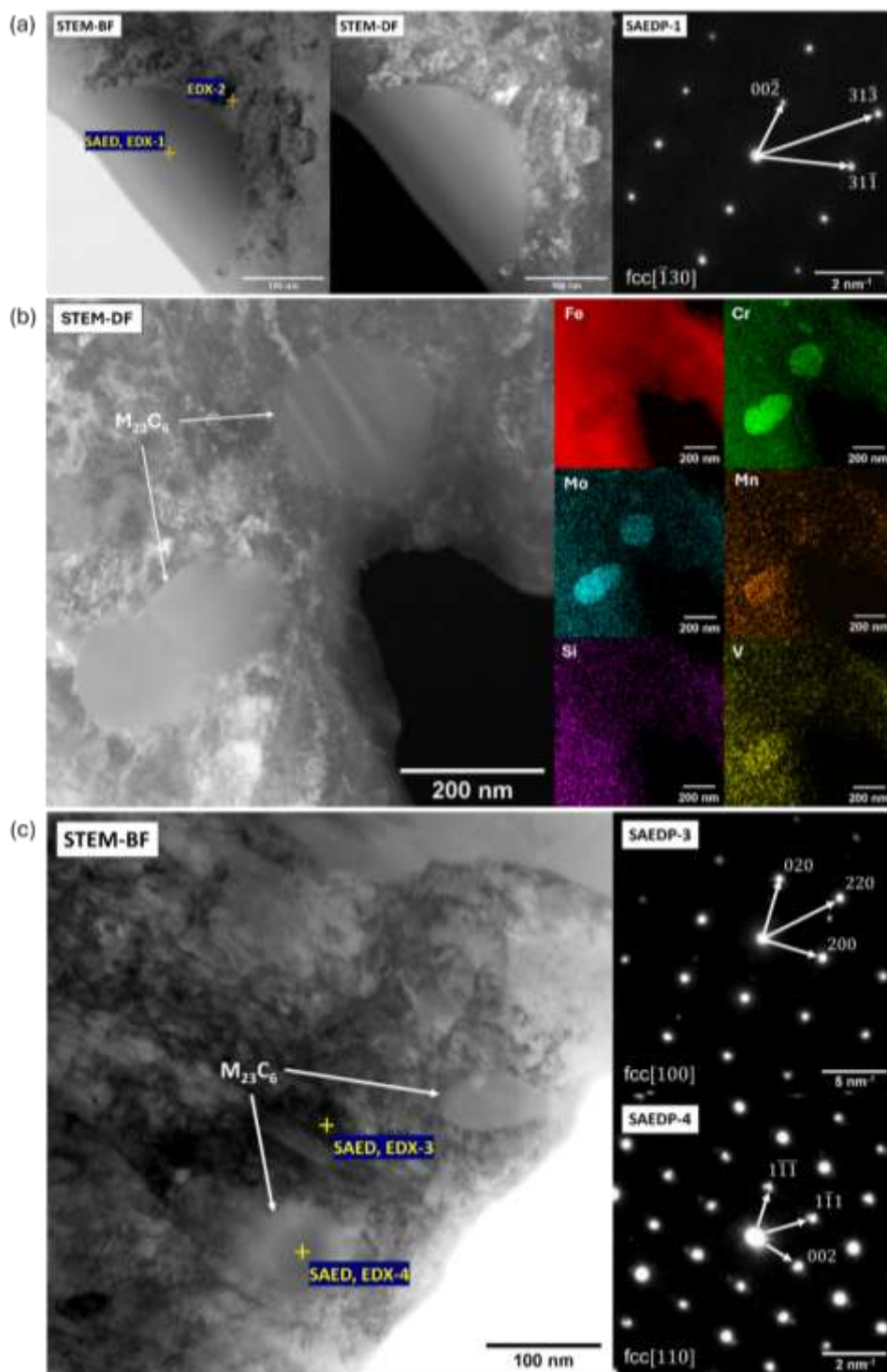


Figura 3.11: (a) Imagem de microscopia de transmissão no modo varredura, campo claro e escuro (STEM-BF e STEM-DF) evidenciando precipitado do tipo $M_{23}C_6$ na amostra de tratamento Normativo, incluindo padrão de difração de elétrons (SAEDP) do precipitado; (b) Mapeamento de STEM-EDS para os principais elementos de liga, em outra região da

amostra com TT Normativo com o mesmo tipo de precipitado; (c) Imagem STEM-BF de precipitado do tipo $M_{23}C_6$ observado na amostra M540, incluindo padrões de difração de elétrons para a matriz (SAEDP-3) e os precipitados (SAEDP-4).

Tabela 3.3: Composição química (%peso) nas zonas indicadas na Figura 3.11 (a, c) para os espectros STEM-EDS.

Amostra	Espectro	Composição (%peso)					
		Fe	Cr	Mo	Mn	Si	V
Normativo	1	65.3	26.2	5.8	1.6	-	1.1
	2	95.1	4.7	-	0.2	-	-
M540	3	91.8	5.7	1.1	0.8	0.3	0.3
	4	76.3	12.6	8.7	1.2	0.1	1.1

3.4.2. Ensaaios mecânicos

A Figura 3.12 contém um resumo comparativo dos resultados para os testes mecânicos de microdureza Vickers e microesclerometria para as amostras sem TT e tratadas (Normativo, M205 e M540). Há um aumento mais expressivo na dureza para a amostra do tratamento Normativo, aliada a uma redução significativa na profundidade de penetração, ambos que se devem à decomposição da austenita retida e transformação da microestrutura para sua quase totalidade em martensita, conforme se viu no item 3.4.1. O coeficiente de atrito não teve uma variação significativa, sem uma precipitação em maior quantidade de carbeto que possam incrementar as propriedades de desgaste.

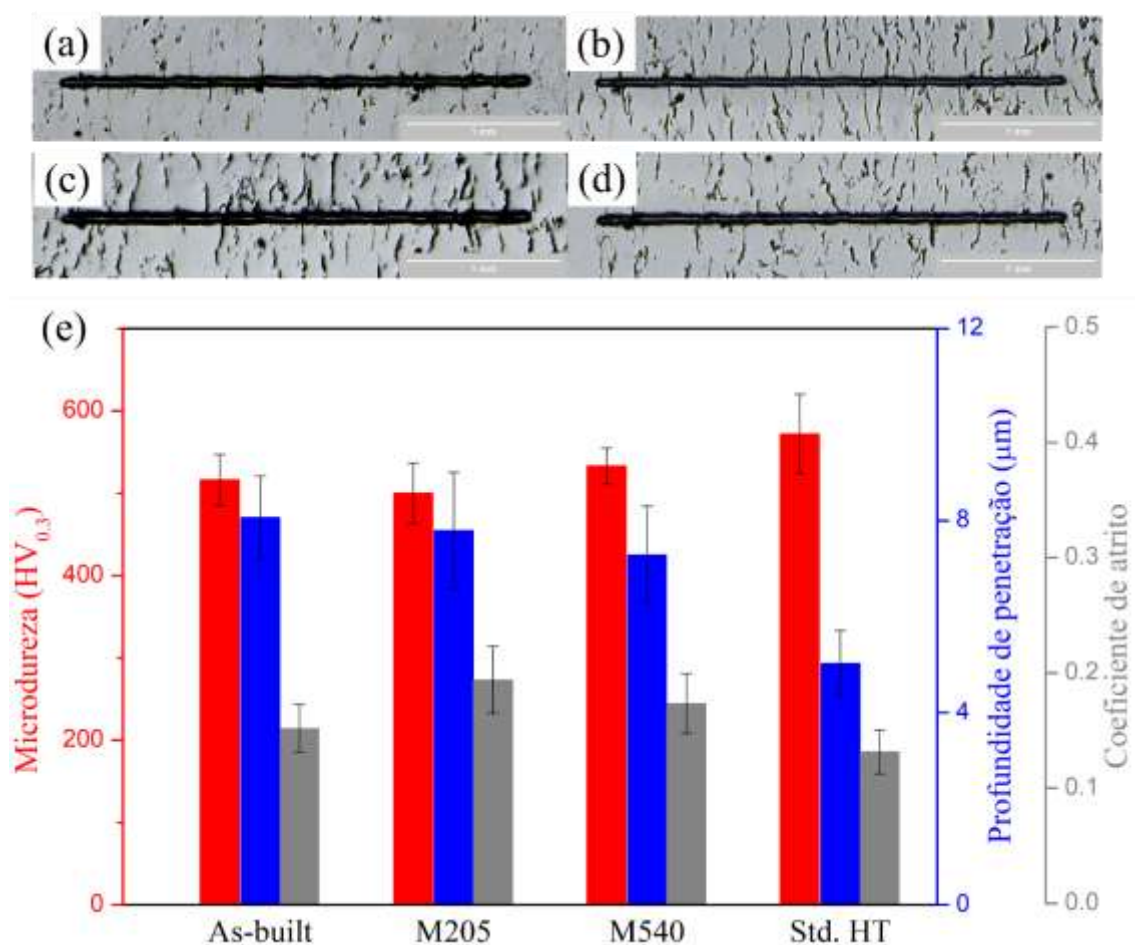


Figura 3.12: Imagens de MO evidenciando testes de riscamento nas amostras: (a) As-built; (b) M205; (c) M540; e (d) Normativo; e (e) Resumo comparativo dos ensaios mecânicos (dureza e microesclerometria) realizados nas amostras de AISI A2 fabricadas por PBF-LB/M, antes e após tratamentos térmicos.

3.5. Conclusões

Embora estudos da literatura sobre PBF-LB/M de aços ferramenta indiquem que o melhor tratamento térmico para aumento da resistência é aplicação de revenimento diretamente nas amostras como fabricadas por PBF-LB/M [24], sem etapa de austenitização como previsto na norma ASTM A681 [6], o comportamento do aço ferramenta AISI A2 foi diferente neste estudo.

Os resultados experimentais mostraram que o tratamento normativo foi o mais eficaz dentre os tratamentos térmicos escolhidos para esse estudo em garantir que a microestrutura e as propriedades do AISI A2 em seu estado como fabricado por PBF-

LB/M sejam incrementadas no sentido de atingir suas condições de trabalho, o que se deve principalmente à redução na fração de austenita retida, já que houve precipitação de carbeto, porém em quantidades muito baixas e em tamanho muito refinado. Por fim, as seguintes considerações podem ser feitas a respeito da resposta do material ao processo de fabricação e ao pós processamento por tratamento térmico:

- A análise metalográfica do aço ferramenta AISI A2 em seu estado como fabricado por PBF-LB/M revela uma microestrutura celular de martensita circundada de austenita retida, como é possível verificar para outros materiais similares na literatura [1,53,61].
- Ambas as fases mostram uma composição similar ao serem avaliadas por MEV-EDS, possivelmente devido ao nível de refinamento da microestrutura perante o volume de interação do método de análise, que acaba por inviabilizar o uma análise mais precisa de cada fase. Observa-se também uma supressão na formação de carbeto primários (M_7C_3), devido às condições severas de processamento (altos gradientes térmicos e taxas de resfriamento) da MA por PBF-LB/M.
- Após tratamento térmico, há formação de carbeto secundários primariamente na fase austenita, o que se associa a: (i) similaridade na estrutura cristalina entre austenita e carbeto (CFC) contra a estrutura BCT da fase martensita; e (ii) a fase austenita é de fato mais rica em carbono e elementos de liga, o que se espera na teoria [53].
- Este último ponto também pode explicar a retenção de austenita nas zonas que se solidificam nos estágios finais, já que o líquido seria enriquecido e o aumento no teor de carbono e elementos de liga reduz a temperatura M_s , tornando a transformação martensítica mais desfavorável.

CAPÍTULO 4 – MITIGAÇÃO DE TRINCAS NA MANUFATURA ADITIVA DE AÇO FERRAMENTA AISI A2 POR MEIO DA ADIÇÃO DE CARBETO DE CROMO POR MISTURA DE PÓS

4.1. Introdução

Trincas a quente são defeitos que ocorrem durante a solidificação, e têm maior relação com a composição do material e seu comportamento durante esse processo, que propriamente com a resistência mecânica e dureza, como é o caso dos defeitos a frio explorados no CAPÍTULO 2. Há diferentes formas de determinar a susceptibilidade de um dado material a esse defeito, bem como de prevenir a sua ocorrência durante processos de soldagem ou manufatura aditiva.

Uma das maneiras encontradas na literatura é a inoculação, ou introdução de partículas de diferentes materiais por mistura mecânica ao pó da liga base, que possam causar uma alteração no modo de solidificação durante o processo de MA e prevenir a formação de vazios no espaçamento interdendrítico que geralmente são a principal causa das trincas a quente. Outra forma é a modificação da composição em si, adicionando elementos que causem alterações no modo de solidificação ou nas temperaturas *solidus* e *liquidus*.

Após a análise da morfologia dos defeitos encontrados no aço AISI A2 e o subsequente entendimento de que há uma grande probabilidade de que as trincas sejam de natureza de solidificação, o presente capítulo contempla uma estratégia de mitigação da incidência dessas trincas por meio de adição de carbeto de cromo Cr_3C_2 e inoculação durante o processo de MA. Discussões são feitas sobre os reais efeitos da introdução das partículas de carbeto no modo de solidificação e na microestrutura do material, em seu estado como fabricado, o que ultimamente pode levar à fabricação sem defeitos pelo processo PBF-LB/M.

4.2. Revisão Bibliográfica

4.2.1. Solidificação e conceitos aplicáveis a MA

A solidificação de materiais pode ser descrita por modelos de equilíbrio, no qual existe difusão livre de soluto tanto no sólido quanto no líquido, e as composições das

fases sólidas e líquida seguem os limites dados pelos diagramas de equilíbrio (regra da alavanca), ou por modelos fora do equilíbrio. Um dos mais utilizados dentre estes, e que serve como base para simulações termodinâmicas pelo método CALPHAD, é o modelo de Scheil. Esse modelo se baseia em princípios como equilíbrio na interface sólido-líquido, difusão infinitamente rápida no líquido e nenhuma difusão no sólido quando este é formado [62].

O super-resfriamento, ou a diferença entre a temperatura do líquido e a temperatura *liquidus*, é uma força motriz para o crescimento da fase sólida. A solidificação fora do equilíbrio, na prática, não conta com difusão de soluto infinitamente rápida no sólido e no líquido. Nesse modo, gera-se acumulação de soluto próxima à frente de solidificação, o que causa uma alteração na temperatura *liquidus* abaixo da temperatura de equilíbrio. Caso o gradiente térmico na frente de solidificação esteja abaixo de um gradiente crítico, que seria o bastante para garantir que a temperatura do líquido esteja acima da temperatura de equilíbrio, este líquido estará então super-resfriado.

Esse fenômeno é chamado de super-resfriamento constitucional (Figura 4.1), e é a partir dele que se formam protruções na frente de solidificação, e se altera o modo de solidificação [62]. A Figura 4.2 mostra as diferentes morfologias que podem ser atingidas na solidificação durante um processo de MA [63], sendo elas dependentes principalmente do gradiente térmico e da taxa de solidificação. A susceptibilidade de um material a defeitos durante a solidificação depende fortemente da morfologia com a qual ele se solidifica, que por sua vez vai depender da composição do material e dos parâmetros de processo.

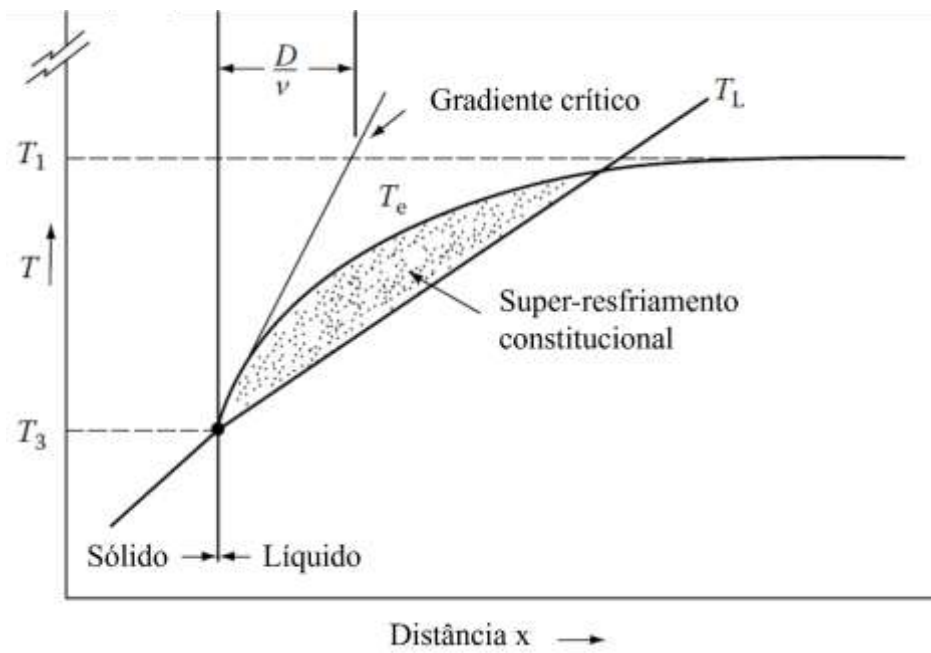


Figura 4.1: Influência do gradiente térmico no super-resfriamento constitucional. Adaptado de [62].

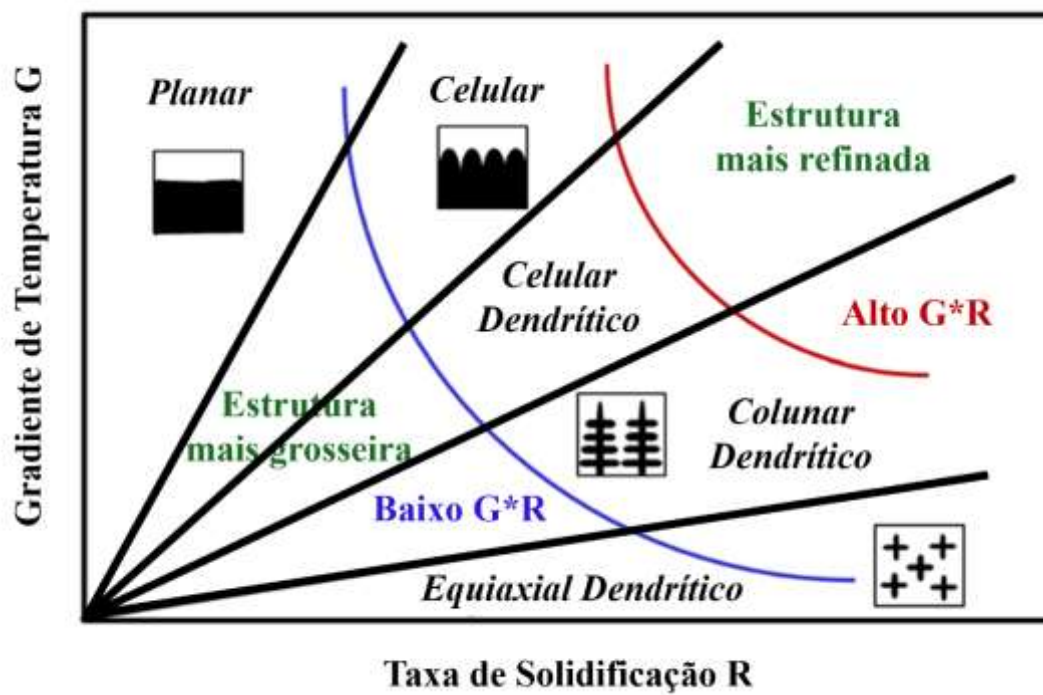


Figura 4.2: Efeito do gradiente G e da taxa de solidificação R na morfologia de solidificação. Adaptado de [63].

4.2.2. Defeitos em PBF-LB/M de metais: Trincas a quente ou de solidificação

Trincas a quente (ou trincas de solidificação) ocorrem durante a solidificação (acima da temperatura *solidus*) quando a fração de sólido se aproxima da unidade, um estágio conhecido como zona pastosa (*mushy zone*), e o líquido remanescente começa a formar filmes que impedem o fluxo para dentro de regiões interdendríticas [64,65]. Vários fatores podem influenciar nesse processo, como a viscosidade do líquido, tensões por contrações no semissólido agindo sobre o líquido e impedindo que flua para dentro das cavidades a serem preenchidas, ou a permeabilidade da zona pastosa, que pode ser afetada pela morfologia das dendritas na região solidificada (Figura 4.3).

A partir desse estágio, acredita-se que as trincas possam nuclear por: (i) vazios que se formam devido ao fluxo insuficiente de líquido para preencher as regiões interdendríticas; (ii) geração de tensões devido à contração do material semissólido, a que o líquido remanescente não resiste; (iii) uma combinação de ambos os fatores [65–67]. A propagação desses defeitos, por sua vez, pode se dar no líquido, por deslizamento ou ruptura do filme, fragilização do semissólido ou difusão de vacâncias do sólido para a trinca [66].

Esse tipo de defeito é amplamente divulgado e discutido para aços principalmente no campo da soldagem [68], processo no qual os parâmetros como o tamanho da poça de fusão ou a velocidade de soldagem podem profundamente influenciar a susceptibilidade do material, além da própria liga que é submetida ao processo.

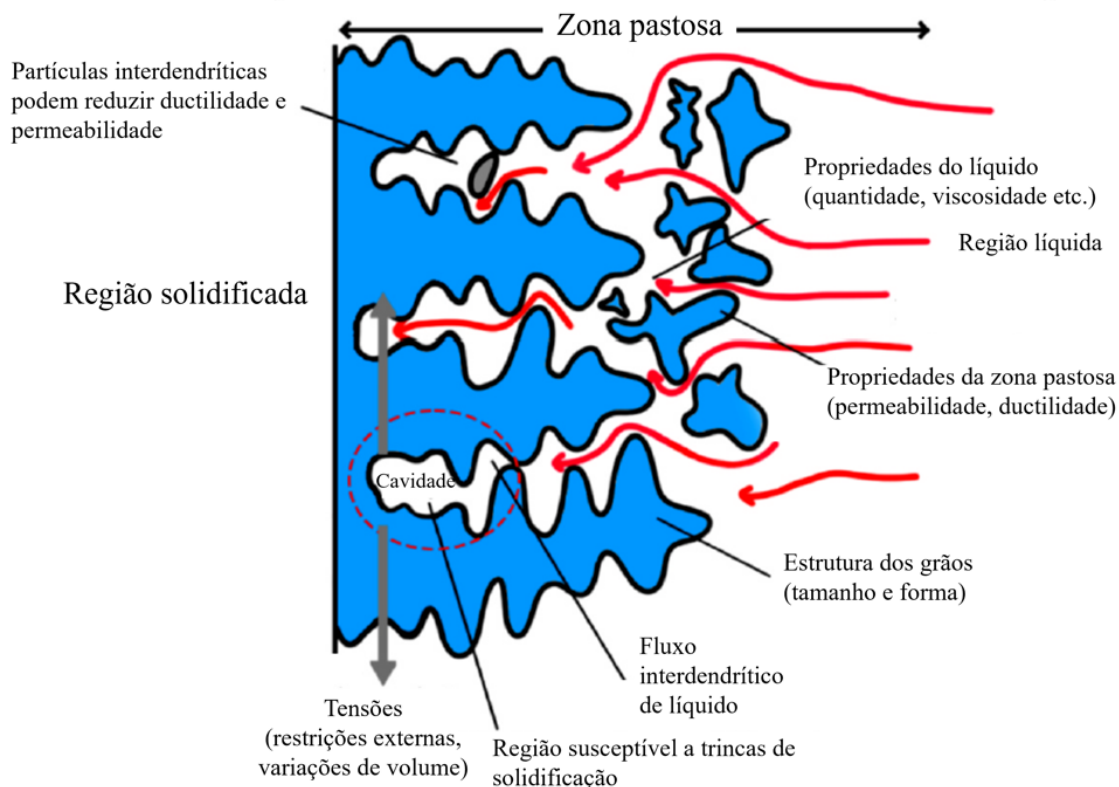


Figura 4.3: Efeitos causadores de trincas de solidificação na zona pastosa. Adaptado de [69].

Em relação à manufatura aditiva, a incidência de trincas a quente pode ser ainda potencializada por fatores como as altas taxas de resfriamento, que podem aumentar o super-resfriamento constitucional e alterar as propriedades do líquido e da zona pastosa, ou a constante ciclagem térmica e refusão de material já solidificado, que causa alterações de volume cíclicas e gera elevadas tensões, que podem também prejudicar o fluxo do líquido na zona pastosa [69]. As trincas de solidificação em MA se propagam de maneira intergranular, o que acontece geralmente de forma paralela à direção de construção, devido ao crescimento epitaxial dos grãos [70,71].

4.2.2.1. Critérios para avaliação de susceptibilidade a trincas

A susceptibilidade de um material a esse tipo de defeito pode ser predeterminada a partir de critérios desenvolvidos e apresentados na literatura. Alguns exemplos desses

critérios são o intervalo de solidificação (ΔT), dado pela diferença entre a temperatura *liquidus* e a temperatura *solidus* no diagrama de fases, em uma dada composição [34,36], conforme a Equação (4.1). Esse fator e sua variação podem ser estimados por meio de simulações no método CALPHAD, na condição de equilíbrio por meio de diagramas pseudobinários, ou fora do equilíbrio pelo método Scheil-Gulliver, sendo que quanto maior for o seu valor, mais susceptível a trincas a quente será o material.

$$\Delta T = T_{liquidus} - T_{solidus} , \quad (4.1)$$

Outro método que é largamente citado na literatura é o índice de susceptibilidade a trincas (*crack susceptibility index* ou CSI), dado pela máxima taxa de variação da temperatura (T) com a raiz quadrada da fração de sólido (f_s) durante a solidificação [35,64–66,72]. O gráfico $T \times f_s^{1/2}$ pode ser calculado também pelo método CALPHAD, por meio de simulações de solidificação no método Scheil-Gulliver, após extrair os dados da curva $T \times f_s$ da simulação e tirar a raiz quadrada da fração de sólido. Com a nova curva obtida, utiliza-se a Equação (4.2) para o cálculo do CSI:

$$CSI = \max \left| \frac{dT}{d(f_s)^{1/2}} \right| , \quad (4.2)$$

sendo f_s a fração de sólido (adimensional) e T a temperatura, em °C ou K. Ainda, segundo Schaffnit et al. [73], vale ressaltar que o método Scheil-Gulliver com retrodifusão (*back-diffusion*) de soluto no sólido (neste caso, o soluto móvel sendo o C) é melhor que o método Scheil-Gulliver tradicional e o de equilíbrio para determinar a temperatura *solidus* de aços que apresentam solidificação totalmente austenítica, como é o caso do AISI A2, ao passo que o método sem retrodifusão descreve melhor o comportamento da temperatura *solidus* em aços que formam fase delta durante a solidificação.

Existem também menções a outros critérios e modificações dos critérios apresentados na literatura, porém o estudo do presente trabalho contemplou apenas os dois mais amplamente utilizados, que são o intervalo de solidificação e o CSI.

4.2.3. Inoculação e modificação de composições em PBF-LB/M

Uma das maneiras de prevenir a formação de defeitos a quente em materiais fabricados por PBF-LB/M é a adição de inoculantes – partículas externas que alteram os fluxos de convecção dentro da poça de fusão e induzem refinamento de grão ou transição colunar-equiaxial, mitigando assim a formação de trincas. Zhuo et al. [74] verificaram, por simulações e resultados experimentais, que a adição de partículas de LaB_6 em uma liga de Ti causou uma severa alteração no gradiente térmico devido a transformações in-situ do composto durante o processo de MA, o que reduziu a razão G/R o bastante para induzir solidificação equiaxial e reduzir significativamente a incidência de trincas (Figura 4.4).

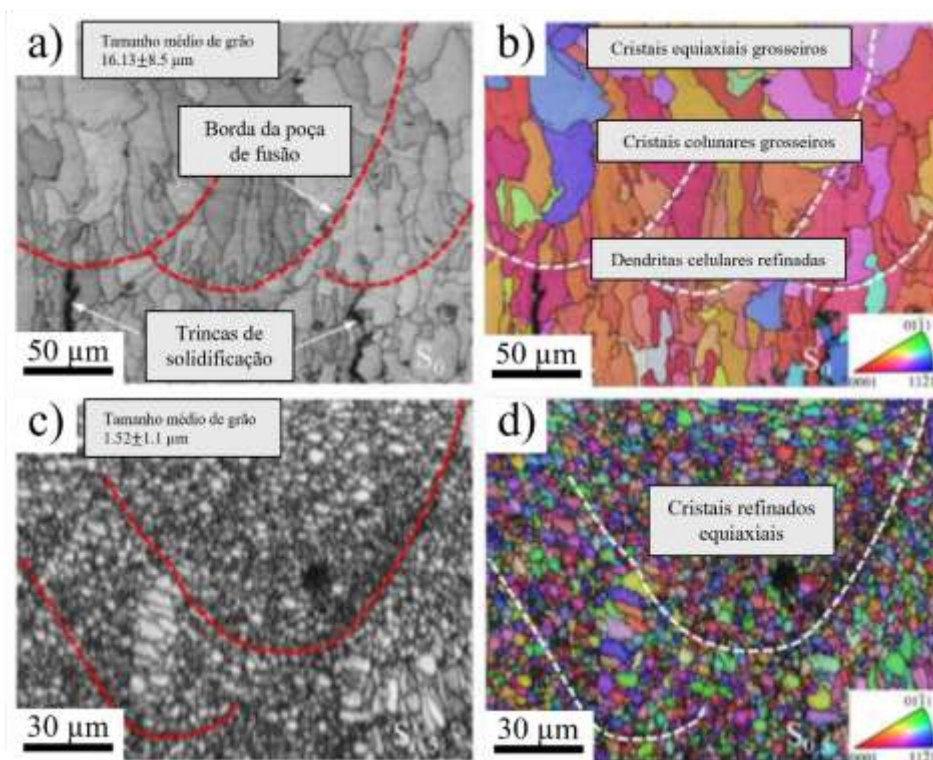


Figura 4.4: Imagem de EBSD evidenciando diferenças na microestrutura de liga Ti48Al2Cr2Nb fabricada por PBF-LB/M: (a) sem; e (b) com adição de 0,5% LaB_6 . Adaptado de [74]

Choe et al [75], em um estudo de simulação, puderam prever que, nas condições corretas de densidade de energia, pode-se prevenir o trincamento a quente na liga Al-7075

por meio da adição de partículas de ZrH_2 , de forma que o inoculante atua na formação de grãos equiaxiais e ajuda a criar um efeito de preenchimento de líquido na refusão de camadas inferiores quando se consolida uma camada superior. Li et al. [76] conseguiram ainda adicionar ao efeito de refinamento de grãos uma melhora nas propriedades mecânicas da liga Al-7050 pela adição de partículas de um híbrido Ti/TiN.

Outros autores, por sua vez, se utilizaram de modificação de composição da liga em vez de adição de partículas de inoculante. Mehta et al. [77] foram capazes de obter quase livres de trincas modificando uma liga Al-6061 com a adição de Zr. Os autores atribuíram a redução da densidade de trincas e melhora na fabricação à indução de um forte refinamento de grãos e impedimento do crescimento excessivo de grãos colunares. Além das ligas de alumínio e titânio, também há estudos contemplando os efeitos da inoculação em aços fabricados por PBF-LB/M. Para aços inoxidáveis, é comum a utilização de partículas de TiN a fim de gerar refinamento de grão, transição colunar-equiaxial e incrementar as propriedades mecânicas [78,79].

Jandaghi et al. [80] também verificaram a possibilidade de mistura de pós de Ti e Mn a aço inoxidável 316L para precipitação de fases secundárias que aumentam a resistência. Por outro lado, Cui et al. [81] verificaram, para o aço ferramenta H13, que é possível utilizar partículas de $W-La_2O_3$ para assimilar o carbono durante a solidificação e precipitar carbeto de tungstênio WC_x , o que causou uma alteração na composição do líquido que reduziu significativamente a fração de austenita retida no estado como fabricado, além do ganho de resistência proveniente da precipitação de carbeto.

4.3. Materiais e Métodos

Abaixo estão descritas as etapas principais de desenvolvimento do trabalho referente a este capítulo. O método consistiu, resumidamente, em realizar o processo de otimização de parâmetros similar ao empregado no CAPÍTULO 2 para três misturas de pós contendo AISI A2 e diferentes porcentagens de Cr_3C_2 , e comparar à liga base em termos de microestrutura, formação de fases e formação de defeitos, verificando se a adição de quantidades subsequentemente maiores de carbeto à mistura de pós produziria os efeitos desejados para mitigação de trincas de solidificação. A Figura 4.5 mostra um fluxograma com as atividades gerais do capítulo.

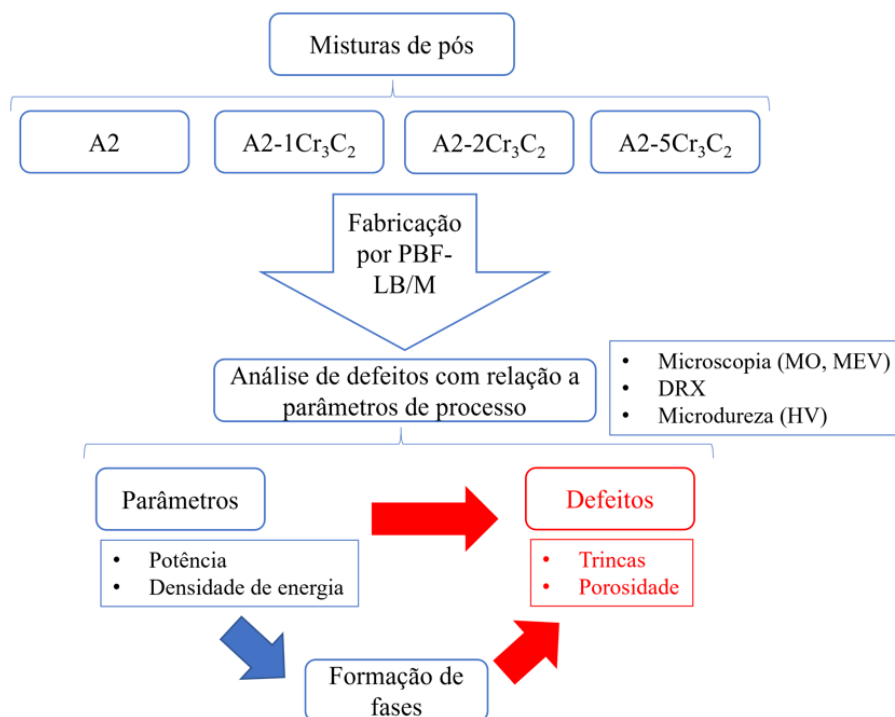


Figura 4.5: Fluxograma indicando as atividades do Capítulo 4.

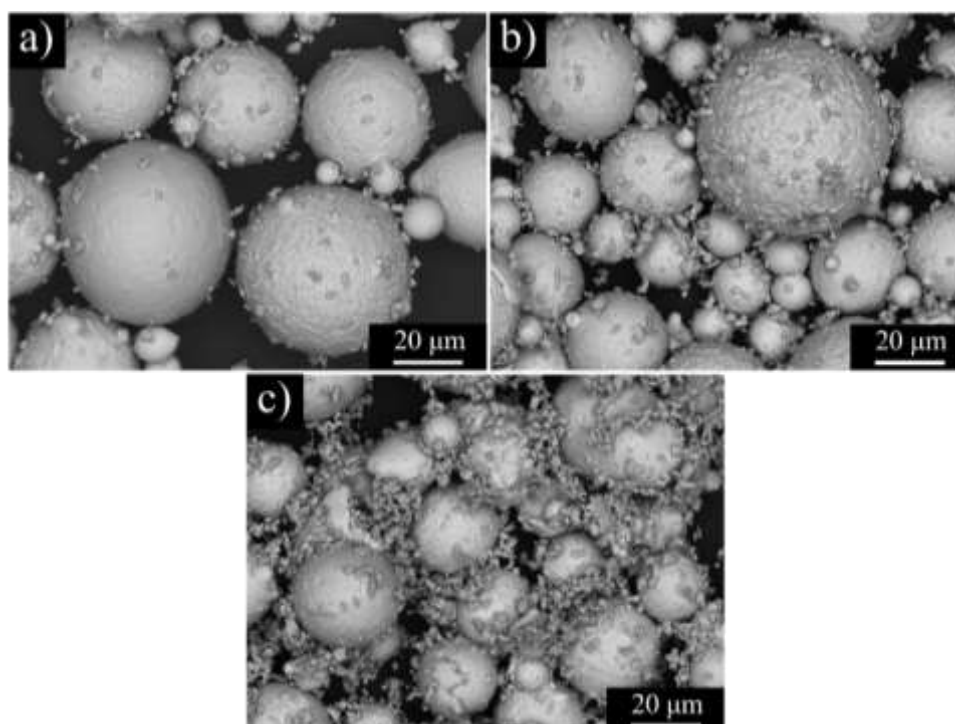
4.3.1. Material

Utilizou-se novamente o restante de pó de AISI A2 (peneirado para tamanho de partícula até 63 μm) fabricado conforme descrito no item 2.3.1, após os experimentos dos capítulos 2 e 3. Este foi misturado mecanicamente a pó de carbeto de cromo Cr_3C_2 grau 160 (Höganäs), com tamanho máximo de partícula de 1.6 μm , utilizando um misturador Turbula T2F por um tempo total de 1 hora a uma frequência de 1 Hz.

Três misturas foram feitas com auxílio de uma balança de precisão, conforme mostrado na Tabela 4.1. A Figura 4.6 mostra imagens de MEV obtidas com um equipamento VEGA TESCAN para cada mistura. Previamente à execução da mistura, o pó de AISI A2 foi secado em estufa a 80°C por 1h.

Tabela 4.1: Misturas de pós feitas para o presente estudo.

Mistura	m(AISI A2)	m(Cr ₃ C ₂)	m(Total)
A2-1Cr ₃ C ₂	99 g	1 g	100 g
A2-2Cr ₃ C ₂	98 g	2 g	
A2-5Cr ₃ C ₂	95 g	5 g	

**Figura 4.6:** Imagens MEV das misturas de pós: (a)A2+1%Cr₃C₂; (b) A2+2%Cr₃C₂; (c) A2+5%Cr₃C₂.

4.3.2. Fabricação de amostras por PBF-LB/M

Amostras paralelepipedais (5 x 5 x 2.4 mm³) foram fabricadas por PBF-LB/M utilizando um equipamento Aconity3D GmbH – AconityMIDI+, com Laser de fibra capaz de atingir potências até 700 W (Figura 4.7) em substrato de AISI 316L com diâmetro Ø55 mm. Quatro impressões foram realizadas, uma para cada mistura, segundo os parâmetros explicitados nas Tabelas Tabela A.4, Tabela A.5 e Tabela A.6 no APÊNDICE A. As amostras podem ser visualizadas na (Figura 4.8).



Figura 4.7: Aconity3D GmbH AconityMIDI+.

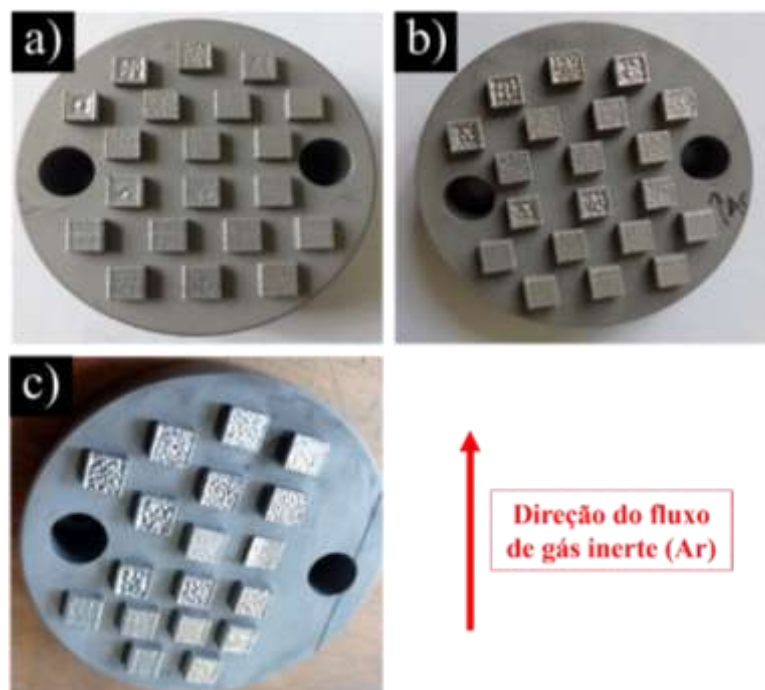


Figura 4.8: Amostras produzidas por PBF-LB/M nas misturas: (a) A2-1Cr₃C₂; (b) A2-2Cr₃C₂; (c) A2-5Cr₃C₂.

4.3.3. Análise de formação e densidade de defeitos

As amostras foram lixadas até 2000 mesh, polidas com alumina 1 μm e analisadas no microscópio ótico (MO) a 50x para observação da porosidade e formação de trincas na seção longitudinal (paralela à direção de construção BD). Garantiu-se de que as amostras fossem lixadas pelo menos 1 mm, para evitar efeitos de borda. Utilizaram-se as funções *threshold* e *analyze particles* do *software* ImageJ para efetuar as análises, considerando porosidade todas as partículas (vazios identificados pelo *software* na imagem binária) com circularidade acima de 0.4 e aproximando as trincas por elipses, sendo o diâmetro maior tido como o comprimento da trinca.

Porosidades devido à falta de fusão que estavam abaixo de 0.4 de circularidade foram excluídas manualmente da análise. A Figura 4.9 demonstra um passo-a-passo da análise. A partir dos dados obtidos, foram aferidas as médias para densidade de trincas e comparadas entre as misturas.

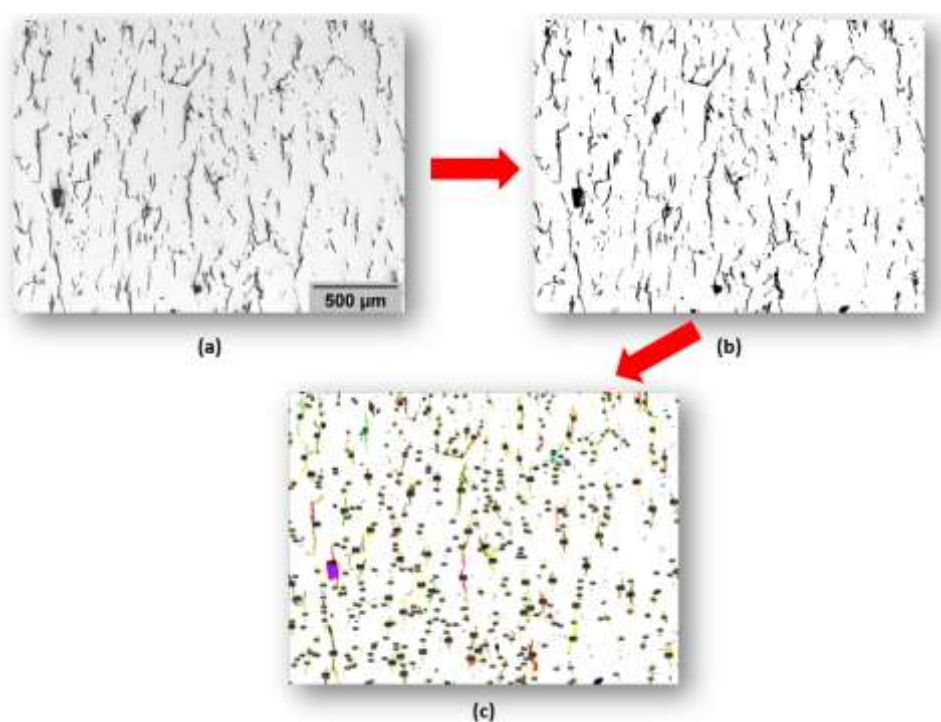


Figura 4.9: Exemplo do passo-a-passo para análise de densidade de trincas em uma imagem de MO: (a) imagem MO de amostra polida (50x); (b) imagem binária; (c) “partículas” ou defeitos numerados para quantificação.

4.3.4. Análise metalográfica e de formação de fases

Após a preparação conforme item 4.3.3, as amostras foram atacadas com reagente Nital 5% por 20s e novamente analisadas por MO, identificando desta vez as poças de fusão e medindo a razão de aspecto para determinar o modo de fusão de cada amostra/combinção de parâmetros, segundo a Equação (4.3):

$$RA = \frac{d}{w}, \quad (4.3)$$

sendo RA a razão de aspecto (adim.), d a profundidade (μm) e w a largura da poça (μm).

Em seguida, as amostras atacadas foram analisadas por MEV em um equipamento FEI Quanta 400, com detector de EDS Oxford Inca Energy 250, para comparação da microestrutura entre a liga base e as diferentes misturas. Adicionalmente à análise microestrutural, foi feita análise por DRX nas amostras com adição de Cr_3C_2 utilizando um difratômetro Bruker D8 Advance ECO, utilizando radiação de cobre e um detector de alta velocidade SSD 160. A faixa de varredura em 2θ utilizada foi de 30° a 120° , com passo de 0.02° . Os dados foram tratados por refinamento Rietveld utilizando o software GSAS-II para determinação da fração de fases (austenita e martensita), utilizando como base um arquivo .cif referente a Ferrita- α modificado para estrutura BCT de grupo espacial I $4/m\ m\ m$ [60], representando a fase Martensita, e outro para a fase Austenita, de estrutura FCC e grupo espacial F $m\ -3\ m$.

4.3.5. Ensaio de microdureza Vickers

As amostras foram, por fim, testadas por microdureza Vickers utilizando um equipamento Shimadzu HMV-G 20ST, aplicando uma força de 0.3 kgf com tempo de manutenção de 15 s. Os dados foram organizados em mapas de dureza, em função de potência e densidade de energia (VED).

4.4. Resultados e Discussão

4.4.1. Análise de formação e densidade de defeitos

A seção transversal (50x) de amostras com baixo valor relativo de porosidade planar, para cada mistura pode ser vista na Figura 4.10. De antemão, pode-se identificar uma tendência a reduzir o comprimento das trincas a quente com cada adição subsequente de carбето, até que estas são completamente extintas na MA da mistura A2+5%Cr₃C₂, o que se observa na Figura 4.10(d). Os mapas construídos na Figura 4.11 indicam uma tendência a redução de porosidade para potências mais altas e densidades de energia mais baixas, com a ressalva de que essa característica foi analisada com a exclusão das trincas (somente falta de fusão e porosidade *keyhole* foram consideradas).

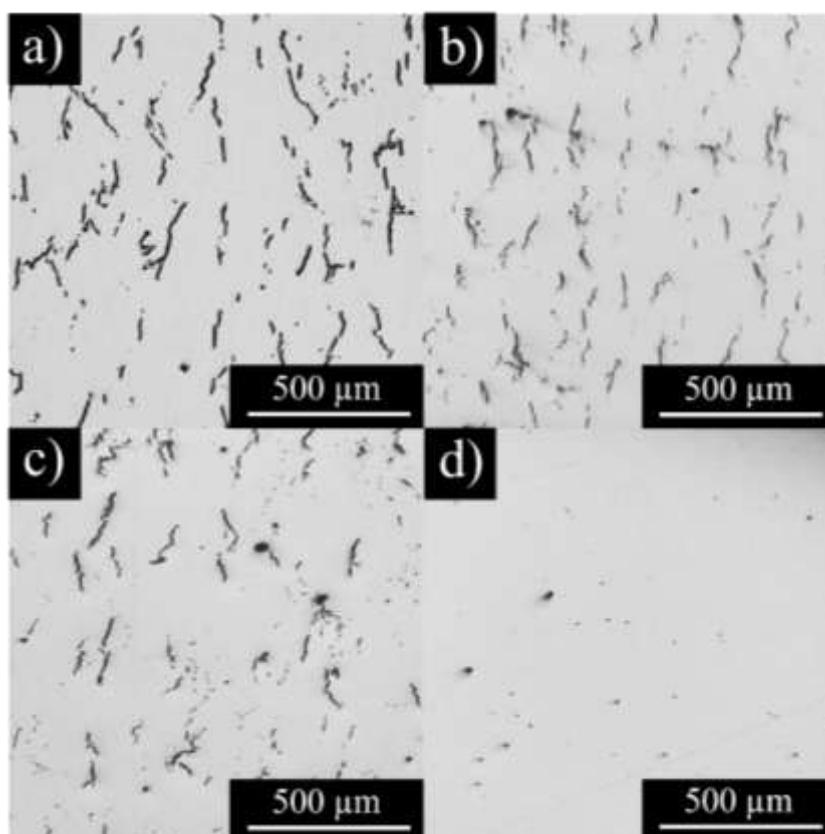


Figura 4.10: Imagens de MO da seção longitudinal (paralela à direção de construção) das amostras: (a) A2-14 (100 J/mm³); (b) A2-1Cr₃C₂-15 (83.33 J/mm³); (c) A2-2Cr₃C₂-15 (83.33 J/mm³); (d) A2-5Cr₃C₂-14 (83.33 J/mm³).

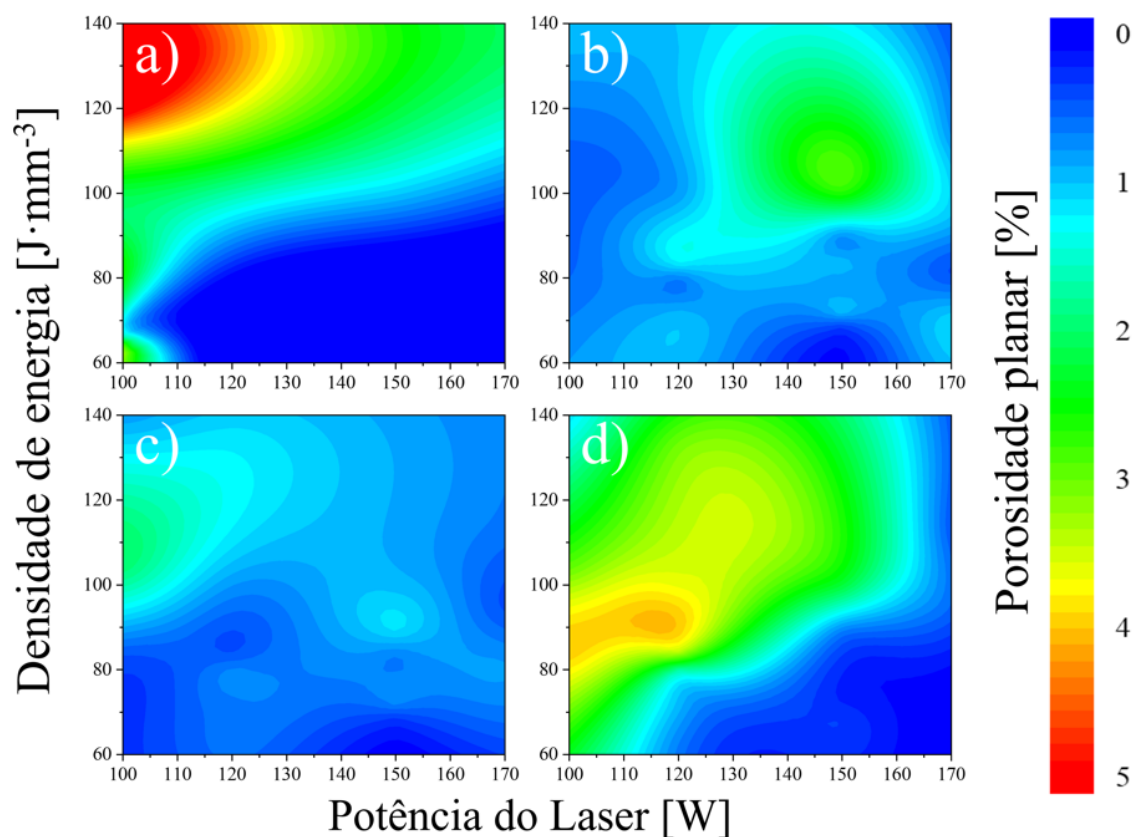


Figura 4.11: Mapas de porosidade planar (% em área) para PBF-LB/M de AISI A2 com adição de (a) 0; (b) 1; (c) 2; e (d) 5% Cr_3C_2 .

Observando, por outro lado, os mapas presentes na Figura 4.12 e as seções longitudinais na Figura 4.13, evidencia-se que, apesar da grande faixa considerada com baixa porosidade, as amostras A2 (liga base) apresentaram altíssima densidade de trincas. A tendência observada na Figura 4.10 se reforça, com uma clara redução no comprimento médio de trinca para densidades de energia mais baixas, à medida que se incrementa o teor de Cr_3C_2 nas misturas. Além disso, verifica-se que as amostras fabricadas com menor potência (100 W) tendem a formar porosidades irregulares por falta de fusão, enquanto as fabricadas com maior potência (150 W) exibem porosidade esférica, relativa a modo de fusão *keyhole* e aprisionamento de gases. Os mapas da Figura 4.12 não incluem a mistura A2-5 Cr_3C_2 pois não foram encontradas trincas a quente em nenhuma das amostras.

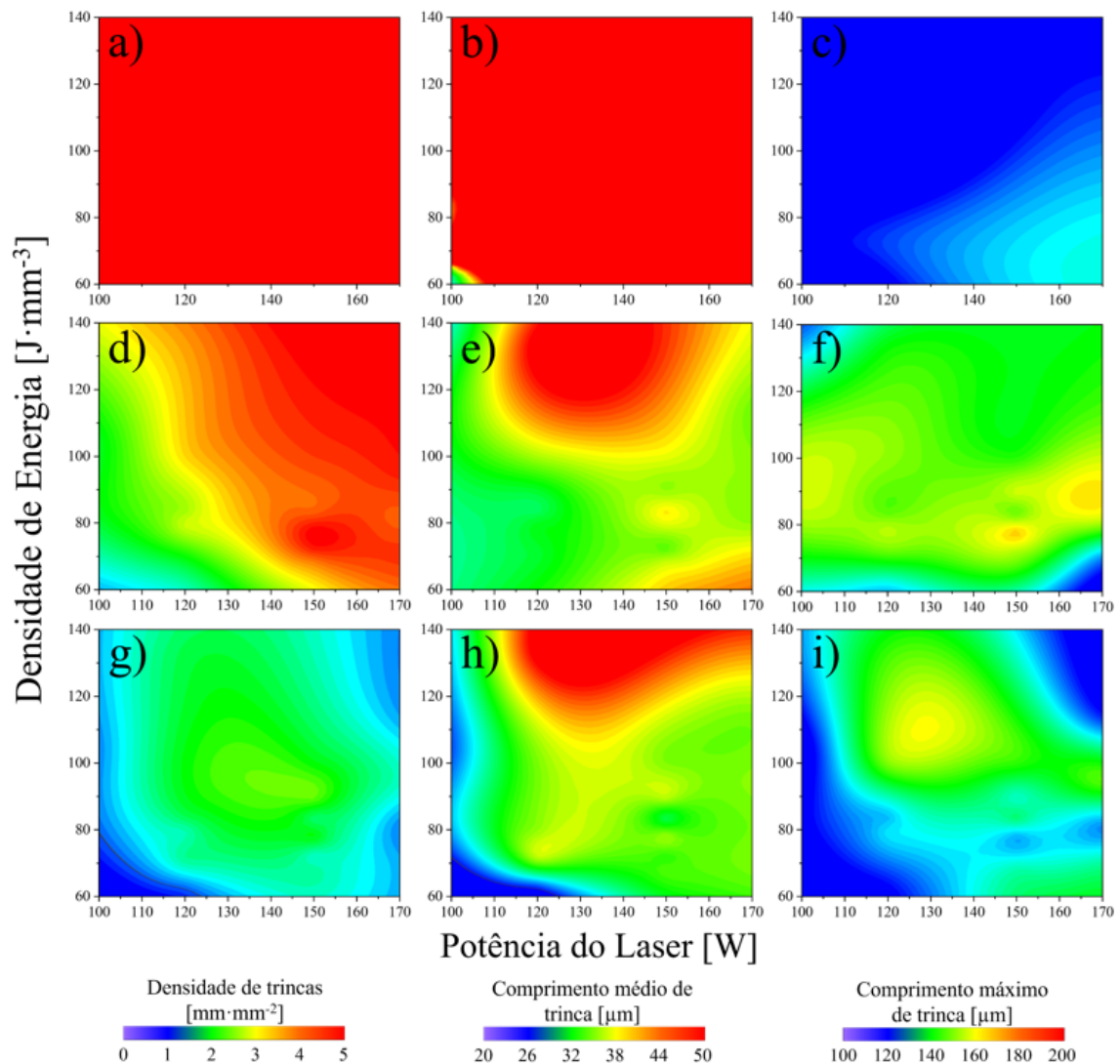


Figura 4.12: Mapas evidenciando o comportamento de AISI A2 em relação a trincas a quente, quando submetido a MA por PBF-LB/M com adição de: (a-c) 0; (d-f) 1; (g-i) 2% Cr₃C₂. Descrição do comportamento em função de (a, d, g) Densidade de trincas; (b, e, h) Comprimento médio de trinca; (c, f, i) Comprimento máximo de trinca por amostra. Não foram verificadas trincas a quente nas amostras contendo 5% Cr₃C₂.

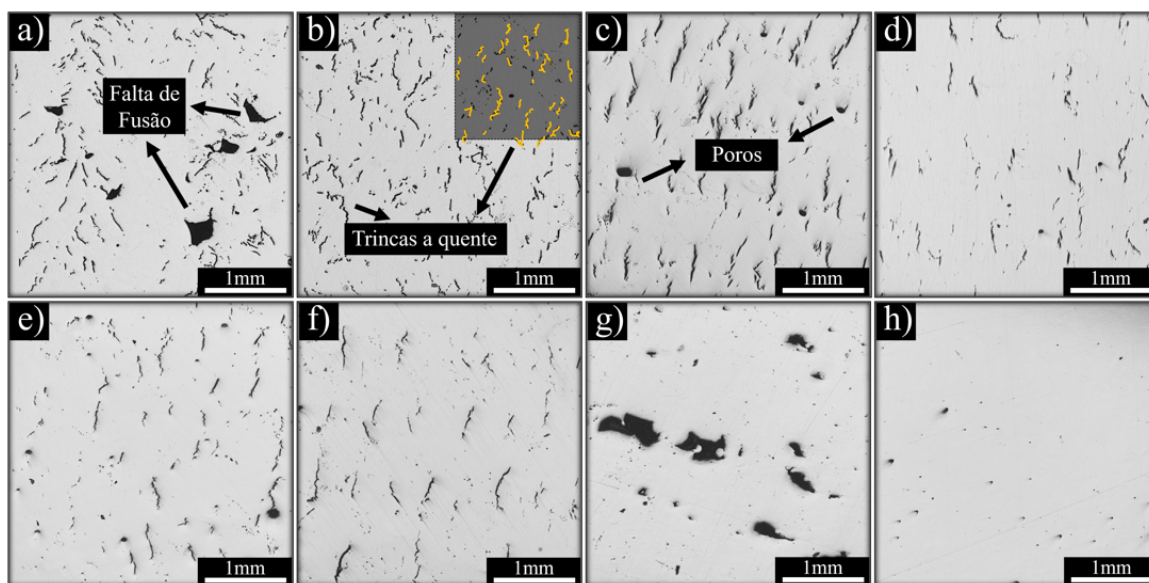


Figura 4.13: Imagens de MO da seção longitudinal (paralela à direção de construção) para amostras *as-built* de A2 fabricado por PBF-LB/M com adição de: (a, b) 0; (c, d) 1; (e, f) 2; e (g, h) 5% Cr_3C_2 . Amostras (a, c, e, g) fabricadas com potência de 100 W e VED de 104 J/mm^3 ; amostras (b, d, f, h) fabricadas com potência de 150 W e VED de 83 J/mm^3 .

A Figura 4.14 mostra a mesma seção longitudinal das amostras com cada mistura, após a revelação das poças de fusão por meio de ataque químico. Observam-se zonas nas amostras A2 (Figura 4.14 (a,b)) e A2-1 Cr_3C_2 (Figura 4.14(c,d)) com marcas mais escuras devido a uma ação mais acentuada do reagente, que foi necessária para poder revelar a morfologia das poças de fusão na faixa mais superficial dessas amostras. A razão de aspecto foi determinada a partir da largura e profundidade das poças de fusão, conforme a Equação (4.3), e mapeada conforme a Figura 4.15.

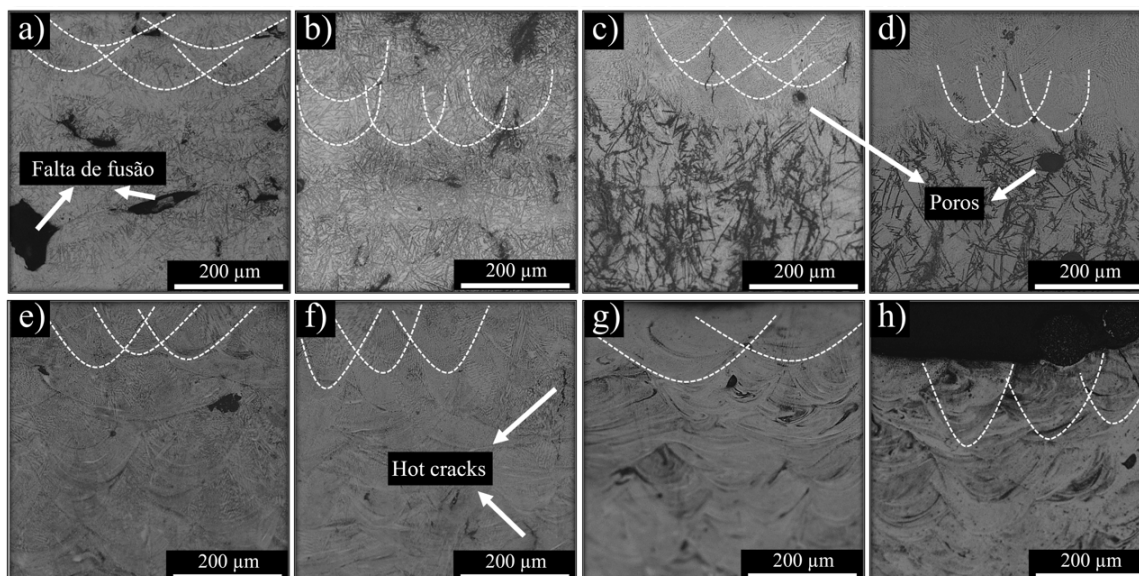


Figura 4.14: Imagens de MO evidenciando a morfologia das poças de fusão para as peças fabricadas por PBF-LB/M em aço ferramenta A2 com adição de: (a, b) 0; (c, d) 1; (e, f) 2; e (g, h) 5% Cr_3C_2 . Amostras (a, c, e, g) fabricadas com potência de 100 W e VED de 104 J/mm^3 ; amostras (b, d, f, h) fabricadas com potência de 150 W e VED de 83 J/mm^3 .

Pode-se verificar que as amostras das misturas $\text{A2-1Cr}_3\text{C}_2$ e $\text{A2-2Cr}_3\text{C}_2$, representadas na Figura 4.15 (b, c), apresentaram razão de aspecto praticamente constante e em torno de 1 para a maior parte das combinações de parâmetros, o que indica predominantemente um modo de condução. Por outro lado, as amostras A2 apresentaram uma razão de aspecto dependente da potência, atingindo valores maiores (2,8) para potências acima de 180 W. Já as amostras $\text{A2-5Cr}_3\text{C}_2$ foram as que apresentaram os mais altos valores de razão de aspecto, atingindo modo *keyhole* (3,5) em potências mais altas. O comportamento diferenciado dessas últimas amostras provavelmente se deve à presença de uma quantidade muito grande de partículas irregulares (carbeto) em relação ao pó da liga base, o que causa dificuldades na fluidez e no empacotamento dos pós, e pode levar a refusões, ou fusão no modo *keyhole* na maioria dos casos.

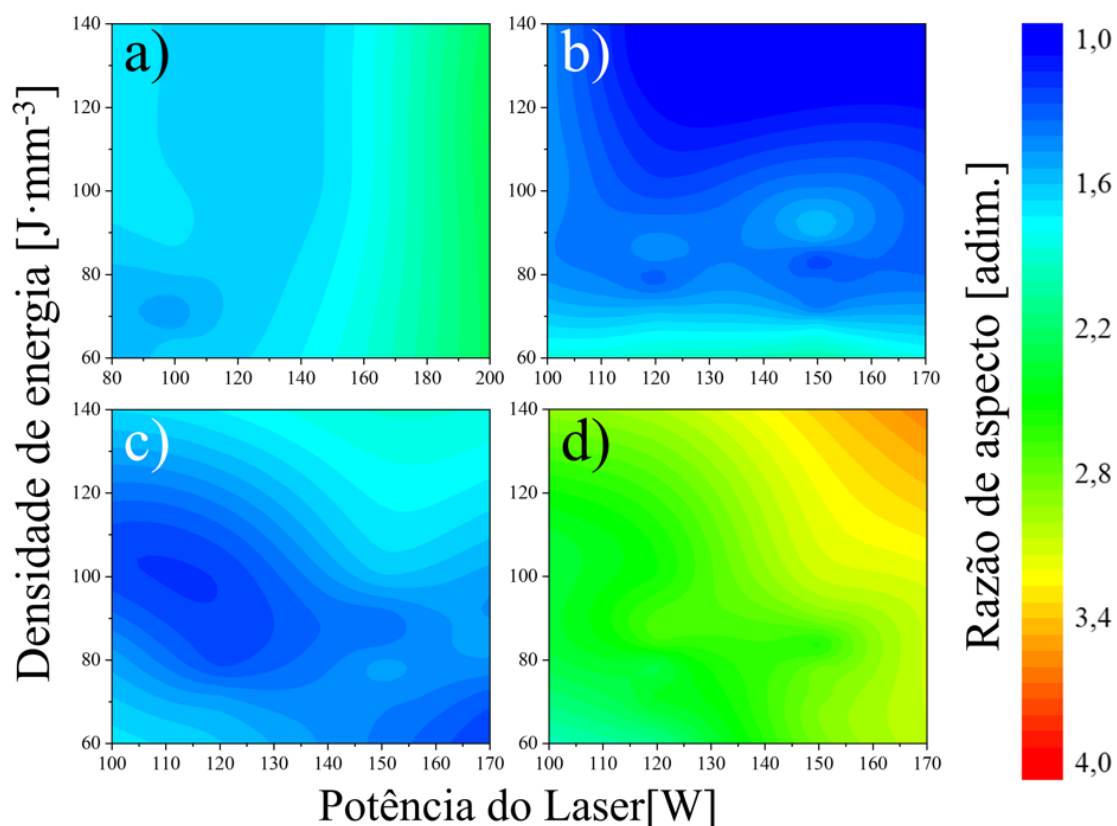


Figura 4.15: Mapas de razão de aspecto para as poças de fusão nas peças fabricadas por PBF-LB/M em aço ferramenta A2 com adição de: (a) 0; (b) 1; (c) 2; e (d) 5% Cr_3C_2 .

4.4.2. Análise metalográfica e de formação de fases

A Figura 4.16 mostra as imagens de MEV-BSE (sinal de elétrons retroespalhados) para amostras da liga base e das três misturas em seu estado *as-built*. Pode-se identificar que as amostras A2 e A2-1 Cr_3C_2 apresentam a microestrutura celular característica de aços ferramenta fabricados por PBF-LB/M (Figura 4.16(b,d)), em que as células de martensita são circundadas de austenita retida, esta última que geralmente se forma a partir do líquido enriquecido em elementos de liga que sobra nos estágios finais da solidificação, sendo também a zona principal de formação de trincas a quente. Com a adição de mais carbetos, porém, pode-se verificar que o material transiciona para um crescimento dendrítico já na amostra A2-2 Cr_3C_2 (Figura 4.16(f)), e que as dendritas se refinam ainda mais quando se observa a amostra A2-5 Cr_3C_2 (Figura 4.16 (h)).

Tanto a transição para crescimento dendrítico, que provavelmente se deve a um aumento no super-resfriamento constitucional, quanto a não identificação de carbeto na microestrutura *as-built* pela técnica de MEV, são indicadores de que o inoculante neste caso agiu de forma a alterar a composição do material. Alia-se isso ao conhecimento de que o ponto de fusão do Cr_3C_2 está na faixa de 1800°C [82], e de que as temperaturas nas poças de fusão do processo PBF-LB/M podem atingir valores superiores até a 3000°C [83], e pode-se então constatar que houve de fato a fusão do inoculante, e as alterações tanto microestruturais quanto de presença de defeitos se devem a uma alteração na composição da liga base.

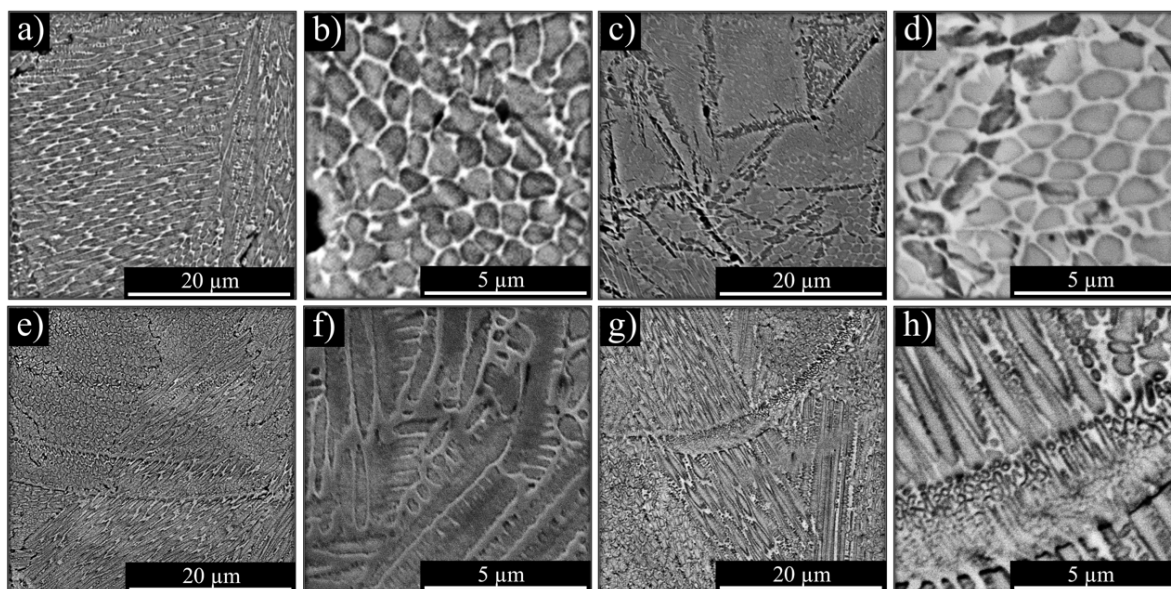


Figura 4.16: Imagens MEV-BSE de amostras fabricadas por PBF-LB/M em AISI A2 com adição de: a, b) 0; (c, d) 1; (e, f) 2; e (g, h) 5% Cr_3C_2 . Amostras (a, c, e, g) fabricadas com potência de 100 W e VED de 104 J/mm^3 ; amostras (b, d, f, h) fabricadas com potência de 150 W e VED de 83 J/mm^3 .

A Figura 4.17 mostra os resultados para as análises de DRX nas amostras das misturas $\text{A2-1Cr}_3\text{C}_2$, $\text{A2-2Cr}_3\text{C}_2$ e $\text{A2-5Cr}_3\text{C}_2$. Observando a altura dos picos de maior intensidade para as fases presentes, bem como os resultados do refinamento Rietveld para fração de fases, evidencia-se que o aumento da porcentagem de Cr_3C_2 na mistura induz uma maior fração de austenita retida no estado *as-built*. Com a fusão das partículas de carvão junto à liga base, o aumento no teor de Cr e C tende a causar uma drástica

diminuição na temperatura M_s [84,85], o que conseqüentemente leva a um aumento no teor de austenita retida.

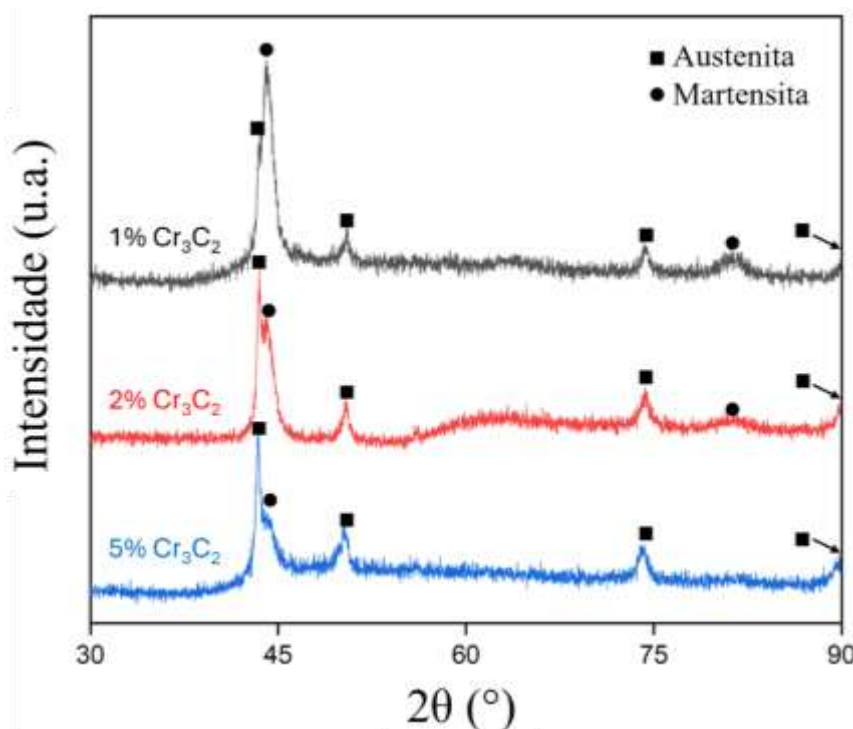


Figura 4.17: Difratogramas para amostras A2-1 Cr_3C_2 , A2-2 Cr_3C_2 e A2-5 Cr_3C_2 .

A partir dos dados obtidos na análise de microestrutura e formação de fases, entende-se que a adição do carbeto de cromo provoca alguns efeitos simultâneos que auxiliam na prevenção de trincas a quente. Primeiramente, a supressão da transformação martensítica nas camadas já solidificadas enquanto se solidificam as camadas superiores, devida à redução na temperatura M_s pelo aumento do teor de elementos de liga, previne variações bruscas de volume que possam gerar tensões, o que também auxilia a prevenir a quebra do filme de líquido nos estágios finais da solidificação. Ademais, a obtenção de amostras com porcentagens cada vez maiores de austenita aumenta a ductilidade e a tenacidade do material, o que previne a nucleação e propagação de trincas a frio a partir das tensões térmicas inerentes ao processo, sem a necessidade de reduzir os gradientes térmicos por meio de preaquecimento do substrato.

Apesar de que a adição de carbetos como inoculante no processo de MA do aço ferramenta A2 tenha sido de grande auxílio na prevenção de trincas, vale ressaltar que a

introdução de partículas irregulares pode causar alterações na fluidez do pó e prejudicar a homogeneidade das camadas. A faixa de tamanho de partícula recomendada para execução do processo PBF-LB/M é de 15-75 μm , e no caso das práticas específicas do Leibniz-IWT Bremen (onde se realizou o experimento) se utiliza pó apenas até 63 μm . Desvios dessa faixa em grandes proporções tendem a prejudicar o processo.

Adições de partículas nanométricas podem até incrementar a fluidez do material e melhorar o empacotamento ao prevenir coesão entre as partículas [86], porém não foi o caso nesse estudo, em que se utilizaram partículas irregulares comerciais e de ordem de grandeza de tamanho superior (submícron). A adição de Cr_3C_2 em proporções de 5% e superiores causou perda significativa de fluidez no material e dificultou o processo de fabricação de forma considerável, em alguns casos causando porosidade devido ao empacotamento ruim das partículas.

4.4.3. Ensaio de microdureza Vickers

Os mapas presentes na Figura 4.18 mostram uma tendência a redução na dureza do material com adição do inoculante, entre 0 e 2% de Cr_3C_2 , o que se deve principalmente ao aumento na fração de austenita, como evidenciado na análise DRX (Figura 4.17). Para a mistura com 5% de Cr_3C_2 , todavia, observa-se uma dureza mais alta que para as amostras A2-2 Cr_3C_2 em baixas potências. Essas combinações de parâmetros são marcadas por falta de fusão, e provavelmente mantêm a média de dureza mais alta pela influência do carbetos não fundido. Além disso, mesmo a potências mais altas (120-150 W), em algumas zonas se observa uma dureza maior para a liga A2-5 Cr_3C_2 que provavelmente se deve ao mais alto teor de carbono e cromo na fase austenita, ou a zonas que possam ter sido afetadas pela baixa fluidez do pó e acometidas por falta de fusão, seja dos carbetos ou da liga base.

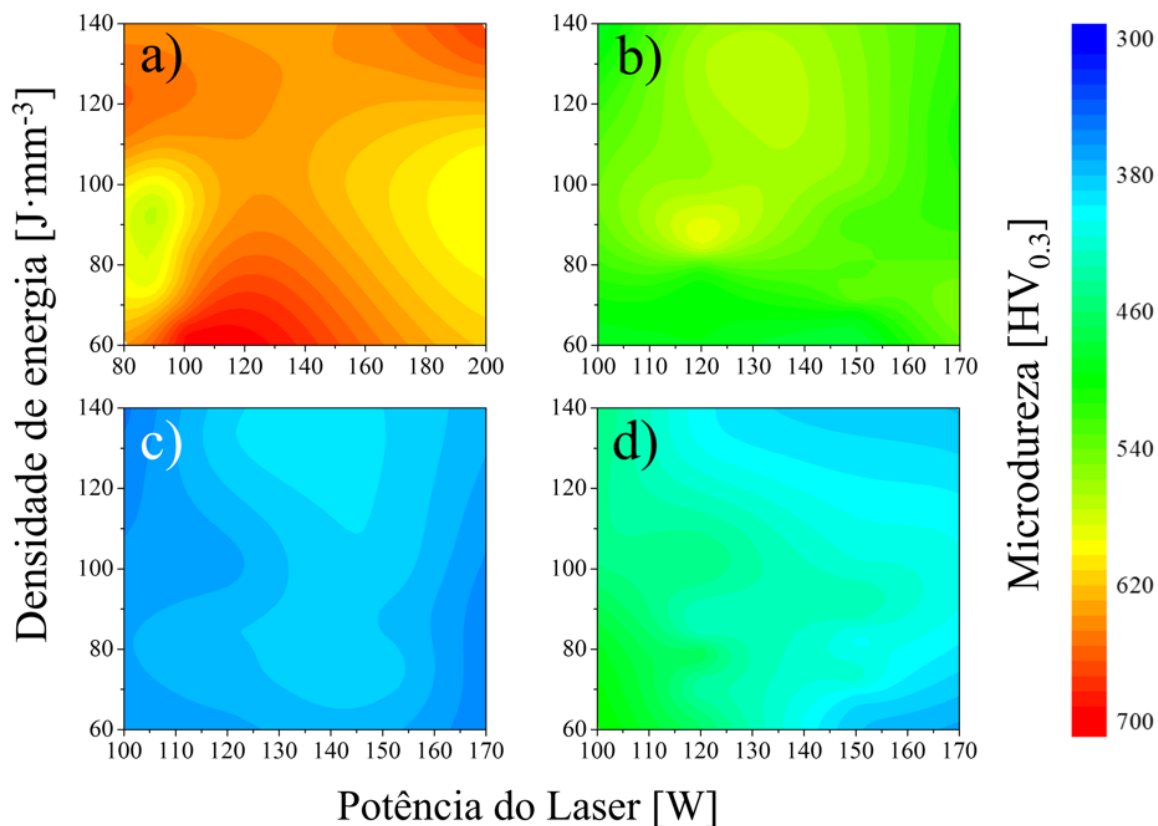


Figura 4.18: Mapas de microdureza Vickers ($HV_{0.3}$) em função de potência do Laser e densidade de energia para as amostras fabricadas por PBF-LB/M em aço ferramenta A2 com adição de: (a) 0; (b) 1; (c) 2; e (d) 5% Cr_3C_2 .

4.4.4. Cálculos termodinâmicos

A partir da premissa estabelecida no item 4.4.2 de que o inoculante Cr_3C_2 foi fundido e alterou a composição da liga base durante o processo de manufatura aditiva, foram realizados cálculos utilizando o programa Thermo-Calc® e as bases de dados TCFE7 (ligas de ferro) e MFEDEMO (mobilidade para ligas de ferro).

Utilizou-se o método Scheil-Gulliver com retrodifusão (*back-diffusion*), a fim de descrever e comparar o comportamento em solidificação do material em seu estado base e modificado, bem como obter informações sobre o índice de susceptibilidade a trincas *CSI*, calculado a partir da Equação (4.2). Adicionalmente, foram feitas simulações no equilíbrio para determinação do intervalo de solidificação ΔT conforme a (4.1).

Tomando como base a liga VA2 (Villares Metals), que foi utilizada na fabricação do pó para o presente trabalho, calcularam-se as variações de porcentagem para cada elemento conforme a Tabela 4.2. A partir das composições, geraram-se as curvas de solidificação que podem ser vistas na Figura 4.19, considerando o elemento C como difusor rápido e uma taxa de resfriamento aproximada de 10^4 K/s.

Tabela 4.2: Composições calculadas para as ligas obtidas a partir de cada mistura de pós entre AISI A2 e Cr_3C_2 .

Liga	Elemento / %peso						
	Fe	C	Mn	Cr	Mo	V	Si
A2	92.15	0.96	0.6	4.9	0.92	0.17	0.3
A2-1 Cr_3C_2	91.2285	1.0838	0.594	5.7176	0.9108	0.1683	0.297
A2-2 Cr_3C_2	90.307	1.2076	0.588	6.5352	0.9016	0.1666	0.294
A2-5 Cr_3C_2	87.5425	1.579	0.57	8.988	0.874	0.1615	0.285

Obtiveram-se então, a partir das curvas referidas na Figura 4.19 e das respectivas tabelas geradas pelo *software*, os dados das temperaturas *solidus* e *liquidus* (nos pontos $f_s = 0$ e $f_s = 1$, início e fim da solidificação) e as informações necessárias para a construção da curva $T \times f_s^{1/2}$, que serve como base para o cálculo do *CSI* a partir da Equação (4.2).

As curvas são evidenciadas na Figura 4.20, e para a obtenção do valor da inclinação, foi feita uma aproximação de cada curva por uma parábola (polinômio de grau 2) na região próxima à maior inclinação, seguida da derivação da equação da parábola e cálculo da expressão da derivada no ponto $f_s^{1/2}$ específico que se está analisando. Já a Figura 4.21 mostra as curvas de solidificação no equilíbrio, explicitando o valor do intervalo de solidificação ΔT para cada mistura.

O índice foi calculado, para as quatro composições, no ponto de inflexão da curva (início da formação de carbetos primários do tipo M_7C_3) e no ponto $f_s^{1/2} = 0.99$, que podem ser identificados como as duas possíveis máximas inclinações, tendo em vista que

a partir de $f_s^{1/2} = 0.99$ é improvável o surgimento de trincas a quente [34]. Os resultados para ambos os critérios de susceptibilidade a trincas podem ser vistos na Tabela 4.3.

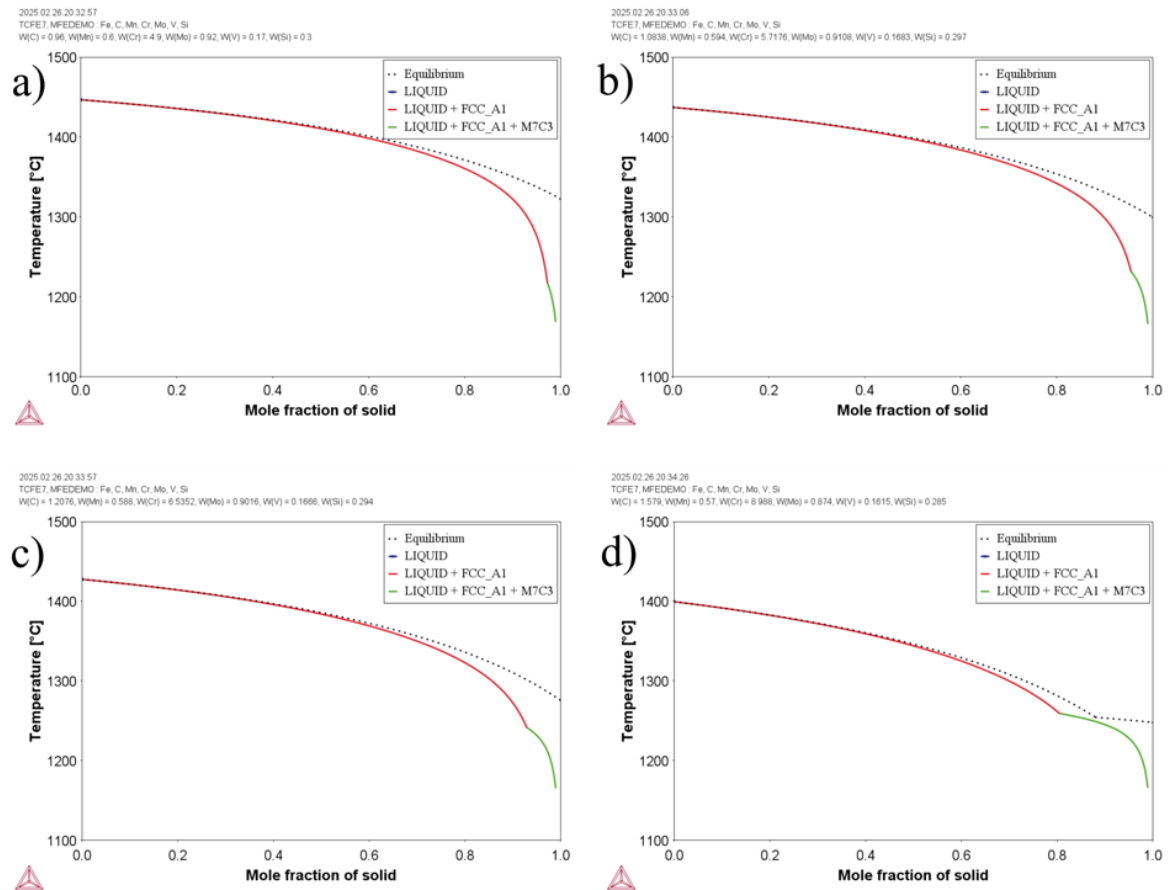


Figura 4.19: Curvas de solidificação para o método Scheil-Gulliver com retrodifusão: (a) A2; (b) A2-1Cr₃C₂; (c) A2-2Cr₃C₂; (d) A2-5Cr₃C₂.

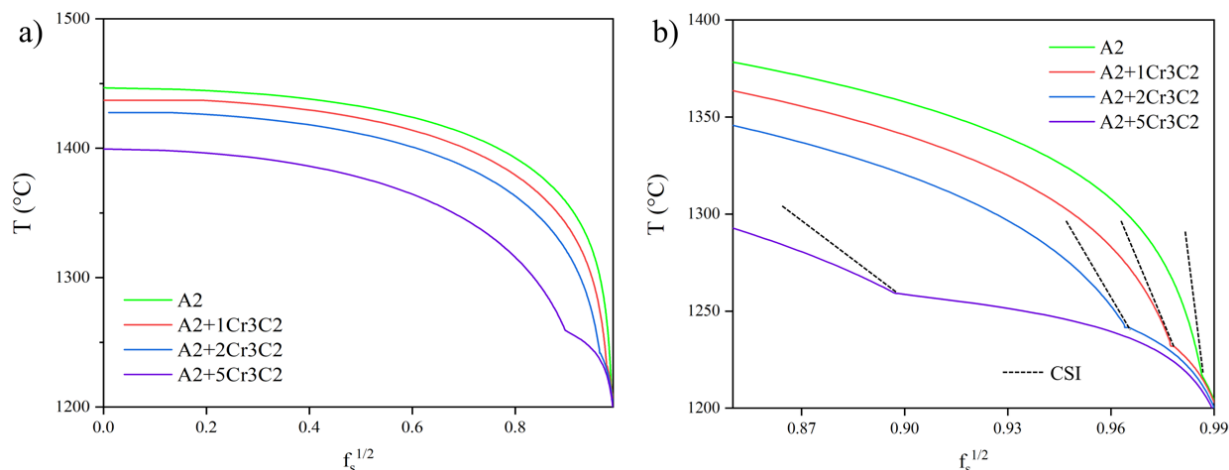


Figura 4.20: Curvas $T \times f_s^{1/2}$ e demonstração da tangente da curva nos pontos de inflexão para obtenção do CSI.

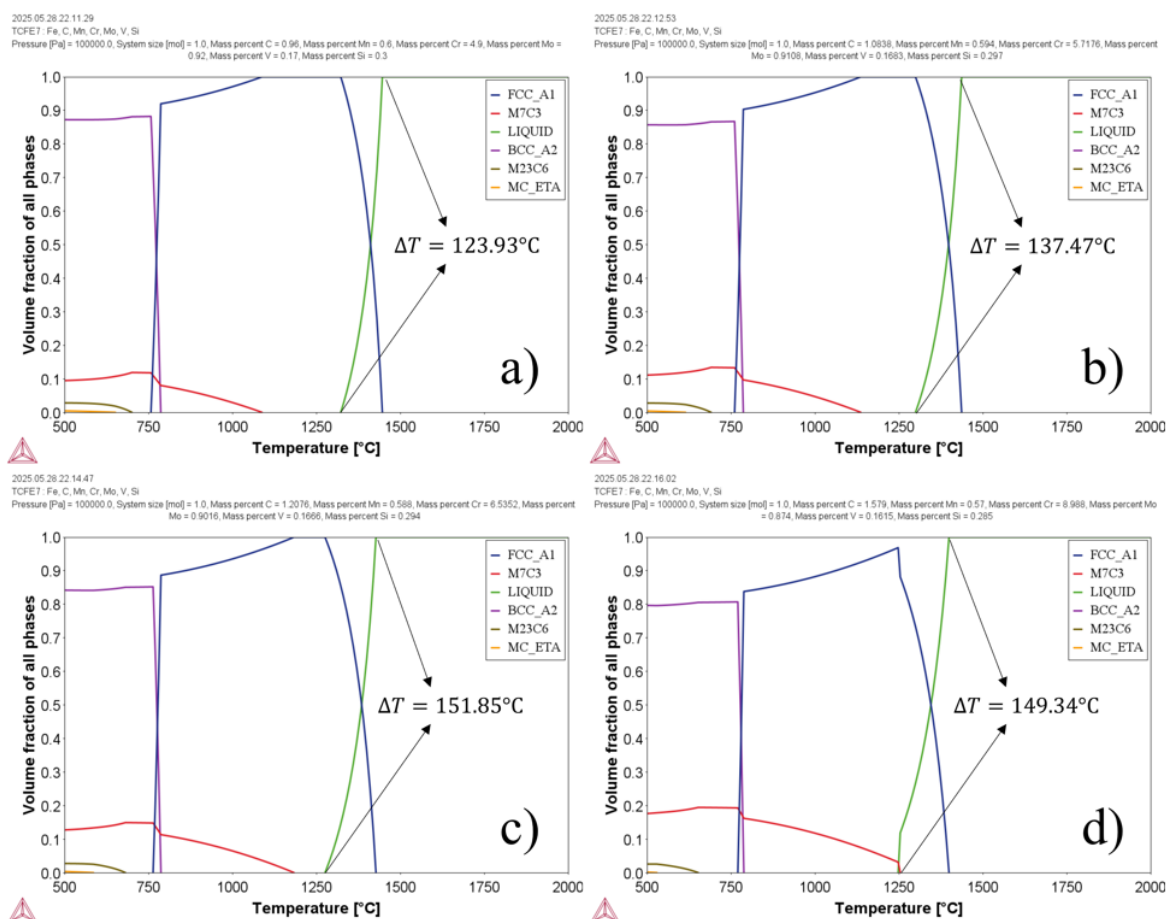


Figura 4.21: Diagramas de solidifica o no equilíbrio, mostrando os valores do intervalo de solidifica o dT , para as misturas: (a) A2; (b) A2-1Cr₃C₂; (c) A2-2Cr₃C₂; (d) A2-5Cr₃C₂.

Tabela 4.3: Valores calculados para os critérios de susceptibilidade a trinca para cada composição (valores críticos de CSI realçados em vermelho).

Composição	CSI (ponto de inflexão)	CSI ($f_s = 0.99$)	ΔT (°C)
A2	7798.97	4230.64	123.93
A2-1Cr ₃ C ₂	3202.14	3908.72	137.47
A2-2Cr ₃ C ₂	2587.34	3483.48	151.85
A2-5Cr ₃ C ₂	906.29	3163.32	149.34

Como pode ser visto pelos resultados das simulações, há uma diminuição significativa do índice de susceptibilidade a trincas de Kou, enquanto o intervalo de solidificação não seguiu a mesma tendência. Para este último, o efeito da adição de carbono em aumentar o ΔT foi mais expressivo que o efeito do cromo, que tende a reduzir esse valor.

Porém, em vista dos resultados experimentais, demonstrando que a adição de Cr₃C₂ causou uma redução na densidade e no comprimento das trincas - até que foram completamente mitigadas a 5% de carbetos, conclui-se que o índice de Kou (*CSI*) foi um parâmetro mais adequado para descrever o comportamento do material nesse estudo. Algumas ligas de alumínio também já mostraram o mesmo comportamento, em que o intervalo de solidificação acaba não se correlacionando bem com os dados experimentais de susceptibilidade a trincas [87].

Levando em consideração os resultados da análise microestrutural e de formação de fases feita no capítulo 4.4.2, pode-se também assumir que a formação de carbetos primários do tipo M₇C₃ durante a solidificação está sendo na prática suprimida devido às severas condições de processamento. Tomando como base essa hipótese, foi feita uma nova simulação para cada composição indicada, mantendo “ativas” apenas as fases LIQUID e FCC_A1 (austenita). Os resultados para as simulações no *software* ThermoCalc® podem ser vistos na Figura 4.22, enquanto as curvas $T \times f_s^{1/2}$ e os valores de *CSI* estão descritos na Figura 4.23 e na Tabela 4.4, respectivamente.

O caso descrito desta maneira pôde demonstrar um comportamento ainda mais alinhado com o que se observou nos resultados experimentais, com uma diferença mais expressiva no valor calculado de *CSI*: Valores elevados (na ordem de 20000) para as

composições entre 0 e 2% de Cr_3C_2 , enquanto a composição com 5% de carbetos demonstra uma grande redução, para a ordem de 6000. Além disso, pode-se verificar um aumento na fração de eutético nas fases finais da solidificação (linha horizontal no estágio final se estende por uma zona maior de temperaturas) para a amostra com 5% de Cr_3C_2 .

Ambos os casos descritos no capítulo, no fim, foram indicativos de uma tendência a melhorar o valor dos critérios de susceptibilidade a trincas com a adição de Cr_3C_2 . Os resultados obtidos a partir das simulações CALPHAD, dessa forma, acompanham e corroboram o que foi observado nos resultados experimentais: a adição de carbetos de cromo e subsequente modificação da composição da liga base pela fusão do inoculante foi de imprescindível contribuição para a prevenção de trincas na manufatura aditiva do aço ferramenta AISI A2 por PBF-LB/M.

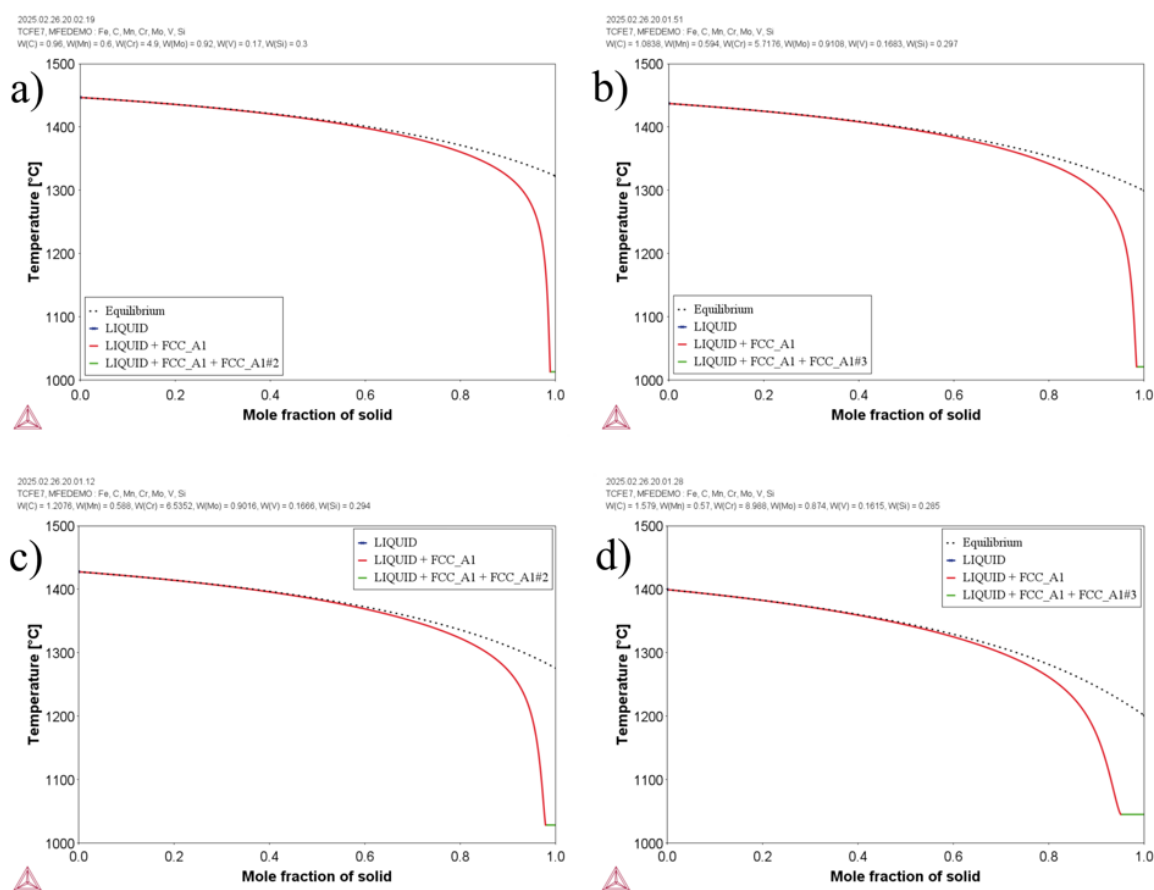


Figura 4.22: Curvas de solidificação para o método Scheil-Gulliver com retrodifusão, considerando somente fase austenita: (a) A2; (b) A2-1Cr₃C₂; (c) A2-2Cr₃C₂; (d) A2-5Cr₃C₂.

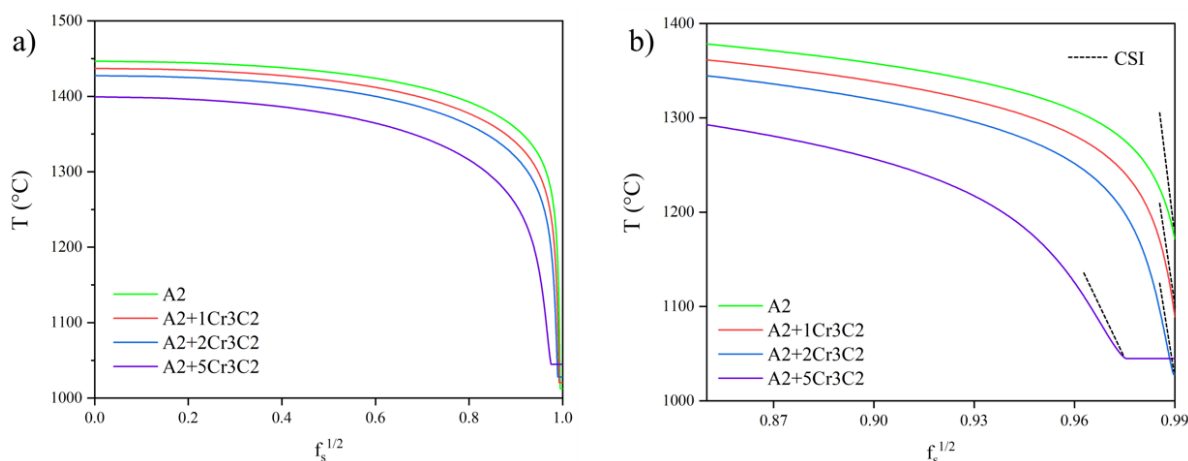


Figura 4.23: Curvas $T \times f_s^{1/2}$ e demonstração da tangente da curva nos pontos de máxima inclina o para obten o do CSI, considerando somente fase austenita.

Tabela 4.4: Valores calculados para os critérios de susceptibilidade a trinca para cada composi o (somente fase austenita)

Composi�o	CSI
A2	20000.00
A2-1Cr ₃ C ₂	20000.00
A2-2Cr ₃ C ₂	18545.30
A2-5Cr ₃ C ₂	5975.22

4.5. Conclusões

Apesar de o efeito da adi o de carbono a um aço de solidifica o austenítica ser usualmente de aumentar a susceptibilidade a trincas e diminuir a possibilidade de impressão sem defeitos [35,36,88], a mistura mecânica de carbeta de cromo Cr₃C₂ ao aço ferramenta AISI A2 previamente ao processo de manufatura aditiva e sua subsequente fusão durante o processo, efetivamente modificando a composi o do material, produziu efeitos contrários. Isso se deu ao fato de que o aumento no teor de Cr, concomitantemente ao C e em teores mais elevados (devido   fra o at mica do composto), alterou as características de solidifica o de forma positiva para a preven o de trincas a quente, e finalmente garantiu a impressão livre desses defeitos   propor o de 5% Cr₃C₂ para 95% AISI A2. Entre as conclusões obtidas, estão:

- As análises microestrutural e de formação de fases apontaram que, conforme o percentual de carvão na mistura foi incrementado, também foi elevada a porcentagem de austenita retida no material em seu estado *as-built*. Isso se dá devido a uma redução na temperatura M_s que é devida tanto ao aumento na porcentagem em peso de Cr, quanto de C [84,85].
- O aumento na fração de austenita retida produz dois efeitos positivos no sentido de prevenção de trincas: (i) por um lado, a menor incidência de transformação martensítica nas camadas inferiores durante a solidificação de camadas subsequentes reduz variações de volume que possam gerar tensões e levar a quebra no filme de líquido no espaçamento dendrítico, o que previne trincas a quente; (ii) por outro lado, a maior fração de austenita no estado *as-built* aumenta a tenacidade das peças e previne a nucleação de trincas a frio.
- Como pode ser visto pelas imagens de MEV, a elevação no teor de Cr causa um aumento no super-resfriamento constitucional que transiciona a solidificação de celular para dendrítica, porém não chega a causar crescimento equiaxial, como se espera da ação de inoculantes nas ligas de Al ou Ti [74]. Isso se deve ao fato de que, no presente caso, o inoculante teve sua ação por modificação de composição, ao se fundir e aumentar o teor de elementos de liga no líquido, enquanto inoculantes de mais alto ponto de fusão têm sua ação reduzindo a força motriz e induzindo nucleação heterogênea, levando a crescimento equiaxial e refinamento de grãos.
- Na proporção de 5% Cr_3C_2 para 95% AISI A2, observa-se que o maior aumento no super-resfriamento constitucional causou um refinamento na microestrutura dendrítica durante a solidificação, o que pôde reduzir o espaçamento interdendrítico e induzir uma maior permeabilidade do líquido na zona pastosa, reduzindo a susceptibilidade a trincas a quente.
- Os efeitos relatados foram corroborados pelos cálculos termodinâmicos, que evidenciaram uma redução no intervalo de solidificação ΔT aliada a uma redução na inclinação da curva $T \times f_s^{1/2}$ nos estágios finais da solidificação, sendo esses dois critérios indicativos para que seja prevenida a formação de trincas a quente

em materiais soldados ou fabricados por manufatura aditiva, especialmente no processo PBF-LB/M [35,36,72,89,90].

CAPÍTULO 5 – DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES

Durante a execução do trabalho, foi possível verificar que a fabricação do aço ferramenta A2 por PBF-LB/M é um processo que está sujeito a vários tipos de defeitos, sendo estes uma consequência tanto da composição do material, quanto das condições severas o que o processo o submete. Mesmo ao empregar o preaquecimento do substrato a temperaturas chegando a 500°C, não foi possível mitigar a formação de trincas no material em seu estado como fabricado. Frente ao problema e ao plano apresentado na introdução do trabalho, portanto, foi necessário tomar um plano de ação que foi além da otimização dos parâmetros do processo PBF-LB/M para viabilizar a fabricação do aço AISI A2.

O alto teor de carbono e elementos de liga do material, quando submetido a taxas de resfriamento tão elevadas quanto as empregadas pelo processo PBF-LB/M, causa uma alta segregação de soluto e elementos de liga na fase líquida, ao mesmo tempo que há supressão da formação de carbeto primários. Isto então prejudica as propriedades da zona pastosa e induz à quebra do filme líquido sem que possa preencher os vazios nos espaçamentos interdendríticos, levando à propagação de trincas de solidificação. A solução para esse problema se encontrou na modificação da composição do material, para que a composição do líquido e a formação de fases se alterassem e a nucleação de trincas fosse mitigada.

Nos experimentos iniciais, foi verificada uma influência da potência e da velocidade de varredura do Laser na formação de porosidade no material, que pode ser devida: (i) à falta de fusão, quando não é fornecida energia o suficiente, devido a uma potência baixa ou velocidade muito elevada, para que o material se funda por completo e preencha os vazios entre as partículas de pó; ou (ii) ao aprisionamento de gases, quando há excesso de energia devido a um aumento excessivo da potência, ou uma redução excessiva na velocidade.

A distância de *hatch* também teve seu efeito sobre a porosidade, indicando que pode ocorrer falta de fusão se não houver uma sobreposição mínima entre duas pistas, porém para os valores empregados no experimento, não houve influência significativa dessa grandeza para uma confiabilidade de 95%. Posteriormente, foram testados o emprego de preaquecimento no substrato e da estratégia de varredura de ilhas, um com o

intuito de reduzir os gradientes térmicos e conseqüentemente as tensões que podem gerar trincas, e a outra com o intuito de distribuir melhor as tensões térmicas. Porém, ambas as estratégias se mostraram inefetivas em mitigar a formação de trincas no material.

O preaquecimento do substrato aparentou mostrar uma redução no tamanho e na densidade das trincas no primeiro experimento, porém não mostrou repetibilidade em um segundo experimento, em que as amostras fabricadas para teste de tração não foram capazes de completar o teste devido à propagação de trincas. Ademais, a estratégia de varredura de ilhas causou um aumento na porosidade *keyhole* devido à alta concentração de energia nos espaços reduzidos, e foi menos eficaz do que a estratégia original de *stripe hatching*. Após uma análise final contemplando a morfologia e a superfície de falha das trincas, então, verificou-se que a sua origem muito provavelmente não era de tensões térmicas a frio, mas sim de vazios formados durante a solidificação.

Utilizando as amostras que foram fabricadas no primeiro experimento, em seguida, foram empregados diferentes tratamentos térmicos para entender se era possível incrementar a dureza do material pela precipitação de fases secundárias, mantendo-se a microestrutura celular altamente refinada formada no processo de MA. Verificou-se que a fase austenita retida nas amostras é altamente estável, e que os tratamentos modificados de revenimento a 205°C e 540°C por 2h não foram capazes de iniciar sua decomposição.

O tratamento M540 ainda mostrou capacidade de precipitar carbeto secundários nanométricos, porém que não surtiram efeito significativo na dureza da liga. Provavelmente seria necessário um tempo maior de tratamento para que isso se consolidasse. Dentre os tratamentos feitos, somente o normativo (austenitização, têmpera e revenimento a 205°C) foi capaz de causar incremento na dureza do material, o que se atribui à decomposição quase completa da austenita retida. Todavia, esse efeito também foi acompanhado pela perda completa da microestrutura celular adquirida por meio do processo PBF-LB/M.

No capítulo final de experimentos, tratou-se da introdução de partículas externas de carbeto de cromo Cr_3C_2 , com o intuito de causar alterações nos fluxos dentro da poça de fusão e induzir um refinamento de grão, o que poderia reduzir a incidência de trincas. O efeito de mitigação de trincas foi alcançado, porém de outra maneira: o ponto de fusão relativamente baixo do carbeto (1800°C) em relação às temperaturas que podem ser

atingidas na poça de fusão, causou a fusão dessas partículas e alteração da composição da liga base (AISI A2).

Com essa alteração, houve um enriquecimento maior ainda de carbono e elementos de liga no líquido, o que gerou um aumento no super-resfriamento constitucional e um consequente refinamento na microestrutura dendrítica formada no processo PBF-LB/M. A uma proporção de 5% Cr_3C_2 para 95% A2, esse efeito foi pronunciado o bastante para mitigar por completo a incidência de trincas, ao melhorar o preenchimento do líquido no espaçamento interdendrítico.

Além disso, o aumento no teor de Cr e C causou uma diminuição considerável na temperatura M_s , o que levou a um gradual aumento na fração de austenita retida da amostra final, com cada adição subsequente de Cr_3C_2 . Esse aumento na fração de austenita se provou como um benefício para a mitigação de trincas, já que diminuiu a incidência de transformação martensítica que causa alterações de volume no sólido e pode perturbar o escoamento do líquido, e ao mesmo tempo aumentou a ductilidade do material sólido, reduzindo a possibilidade de nucleação e propagação de trincas por tensão.

Com esse resultado, concluiu-se, posto o problema inicial deste trabalho, que a fabricação de AISI A2 por PBF-LB/M é um processo que, aliado à composição do material, tem alta probabilidade de incidência de defeitos. Porém, que também é possível obter amostras livres de defeitos ao empregar métodos de alteração da composição, e que podem haver outras possibilidades de elementos de liga para serem adicionados e talvez incrementarem as propriedades do material em seu estado como fabricado por PBF-LB/M, em relação ao processamento convencional.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Após apresentar as conclusões do presente trabalho, entende-se que há ainda oportunidade para desenvolver os estudos em três frentes: uma ligada ao estudo do CAPÍTULO 3, e outras duas aos estudos do CAPÍTULO 4. Primeiramente, em relação aos tratamentos térmicos aplicados sobre o material fabricado por PBF-LB/M, nenhum dos tratamentos modificados surtiu efeito significativo na dureza do material superior ao tratamento normativo.

O que se observa na literatura para aços ferramenta destinados a trabalho a quente, é que há a possibilidade de empregar tratamentos modificados que possam manter a microestrutura celular refinada do processo de MA e aliar à precipitação de fases secundárias, em alguns casos também à decomposição da austenita retida, levando a um incremento nas propriedades mecânicas em relação ao processamento convencional. Nesse sentido, sugere-se a aplicação de temperaturas mais elevadas de tratamento modificado e tempos diferentes, para verificar se o mesmo resultado não pode ser atingido para o aço ferramenta A2.

Adicionalmente, ao obter sucesso em mitigar a formação de trincas a quente na manufatura aditiva do aço ferramenta A2 por PBF-LB/M, podem-se aprofundar os estudos em dois aspectos. Um deles é a microestrutura que se pode obter após tratar convencionalmente a nova liga $A2+5Cr_3C_2$, e a comparação de suas propriedades mecânicas às do A2 e de outros aços ferramenta, já que o incremento no teor de Cr e C pode assemelhar a composição à de outras classes. Com a obtenção de amostras densificadas e sem trincas, podem-se conduzir ensaios de tração, dobramento, fadiga e impacto, para uma determinação mais robusta das propriedades mecânicas.

Por fim, a constatação de que a modificação da composição do A2 pode levar a amostras sem trincas abre também a possibilidade de estudar diferentes modificações de composição. A adição de elementos previamente à atomização, sem necessidade de mistura de pós, que possam reduzir os índices de susceptibilidade a trincas e o teste por MA das novas ligas provenientes dessas adições pode levar à descoberta de uma nova composição de aço própria para MA, e que possa atender ou superar as propriedades necessárias para o AISI A2 em sua utilização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A.P. Oliveira, L.H.Q.R. Lima, B.C.A. Felipe, C. Bolfarini, R.T. Coelho, P. Gargarella, Effect of microstructure and defect formation on the bending properties of additive manufactured H13 tool steel, *J. Mater. Res. Technol.* 15 (2021) 3598–3609. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.10.011>.
- [2] L.E.T. Mathias, ATOMIZAÇÃO A GÁS DO AÇO FERRAMENTA A2: EFEITO DOS PARÂMETROS DE PROCESSO NAS CARACTERÍSTICAS DO PÓ, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2022.
- [3] A.M. Bayer, L.R. Walton, Wrought Tool Steels, in: *Prop. Sel. Irons, Steels, High-Performance Alloy.*, ASM International, 1990: pp. 757–779. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v01.a0001041>.
- [4] G. Roberts, G. Krauss, R. Kennedy, *Tool Steels*, 5th ed., ASM International, Materials Park, OH, 1998.
- [5] G. Roberts, G. Krauss, R. Kennedy, *Tool Steels*, 5th ed., 1998. <https://doi.org/10.1361/toos1998p001>.
- [6] ASTM International, Standard Specification for Tool Steels Alloy A681-08, 94 (2005) 1–14. <https://doi.org/10.1520/A0681-08R15.2>.
- [7] W.E. Bryson, *Heat Treatment, Selection, and Application of Tool Steels*, Hanser Publications, 2005. <https://doi.org/10.3139/9783446436701.fm>.
- [8] W.F. Smith, *Structure and properties of engineering alloys*, 2nd ed., McGraw-Hill, 1993.
- [9] C.R. Sohar, *Lifetime Controlling Defects in Tool Steels*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-21646-6>.
- [10] G. Mukhopadhyay, P. Palit, S. Bhattacharyya, Development of AISI A2 Tool Steel Beater Head for an Impact Crusher in a Sinter Plant, *Metallogr. Microstruct. Anal.* 4 (2015) 114–121. <https://doi.org/10.1007/s13632-015-0192-6>.

- [11] M.K. Niaki, S.A. Torabi, F. Nonino, Why manufacturers adopt additive manufacturing technologies: The role of sustainability, *J. Clean. Prod.* 222 (2019) 381–392. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.019>.
- [12] ASTM International, F2792-12a - Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies, *Addit. Manuf. Technol.* (2012) 3. <https://doi.org/10.1520/F2792-12A>.
- [13] B.S. I. Gibson, D. W. Rosen, *Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*, 2010.
- [14] W.E. Frazier, Metal additive manufacturing: A review, *J. Mater. Eng. Perform.* 23 (2014) 1917–1928. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-0958-z>.
- [15] J.O. Milewski, *Additive Manufacturing of Metals*, Springer International Publishing, Cham, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58205-4>.
- [16] L. Yang, K. Hsu, B. Baughman, D. Godfrey, F. Medina, M. Menon, S. Wiener, *Additive Manufacturing of Metals: The Technology, Materials, Design and Production*, Springer International Publishing, Cham, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-55128-9>.
- [17] D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk, C. Emmelmann, Additive manufacturing of metals, *Acta Mater.* 117 (2016) 371–392. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.019>.
- [18] C.Y. Yap, C.K. Chua, Z.L. Dong, Z.H. Liu, D.Q. Zhang, L.E. Loh, S.L. Sing, Review of selective laser melting: Materials and applications, *Appl. Phys. Rev.* 2 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4935926>.
- [19] M. Nematollahi, A. Jahadakbar, M.J. Mahtabi, M. Elahinia, *Additive manufacturing (AM)*, 2nd ed., Elsevier Ltd., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102666-3.00012-2>.
- [20] H. Fayazfar, M. Salarian, A. Rogalsky, D. Sarker, P. Russo, V. Paserin, E. Toyserkani, A critical review of powder-based additive manufacturing of ferrous

- alloys: Process parameters, microstructure and mechanical properties, *Mater. Des.* 144 (2018) 98–128. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.02.018>.
- [21] I. Yadroitsev, Selective laser melting: Direct manufacturing of 3D-objects by selective laser melting of metal powders, *Appl. Catal. B Environ.* 75 (2009) 229–238.
- [22] U. Scipioni Bertoli, A.J. Wolfer, M.J. Matthews, J.P.R. Delplanque, J.M. Schoenung, On the limitations of Volumetric Energy Density as a design parameter for Selective Laser Melting, *Mater. Des.* 113 (2017) 331–340. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.10.037>.
- [23] L. Thijs, F. Verhaeghe, T. Craeghs, J. Van Humbeeck, J.-P. Kruth, A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti–6Al–4V, *Acta Mater.* 58 (2010) 3303–3312. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.02.004>.
- [24] J. Krell, A. Röttger, K. Geenen, W. Theisen, General investigations on processing tool steel X40CrMoV5-1 with selective laser melting, *J. Mater. Process. Technol.* 255 (2018) 679–688. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.01.012>.
- [25] J. Sander, J. Hufenbach, L. Giebeler, H. Wendrock, U. Kühn, J. Eckert, Microstructure and properties of FeCrMoVC tool steel produced by selective laser melting, *Mater. Des.* 89 (2016) 335–341. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.09.148>.
- [26] W.E. King, H.D. Barth, V.M. Castillo, G.F. Gallegos, J.W. Gibbs, D.E. Hahn, C. Kamath, A.M. Rubenchik, Observation of keyhole-mode laser melting in laser powder-bed fusion additive manufacturing, *J. Mater. Process. Technol.* 214 (2014) 2915–2925. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.06.005>.
- [27] K.Q. Le, C. Tang, C.H. Wong, On the study of keyhole-mode melting in selective laser melting process, *Int. J. Therm. Sci.* 145 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2019.105992>.
- [28] T. Sun, W. Tan, L. Chen, A. Rollett, In situ / operando synchrotron x-ray studies of metal additive manufacturing, *MRS Bull.* 45 (2020) 927–933.

- <https://doi.org/10.1557/mrs.2020.275>.
- [29] C. Tang, J.L. Tan, C.H. Wong, A numerical investigation on the physical mechanisms of single track defects in selective laser melting, *Int. J. Heat Mass Transf.* 126 (2018) 957–968. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.06.073>.
- [30] N.T. Aboulkhair, N.M. Everitt, I. Ashcroft, C. Tuck, Reducing porosity in AlSi10Mg parts processed by selective laser melting, *Addit. Manuf.* 1 (2014) 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2014.08.001>.
- [31] G. Kasperovich, J. Haubrich, J. Gussone, G. Requena, Correlation between porosity and processing parameters in TiAl6V4 produced by selective laser melting, *Mater. Des.* 105 (2016) 160–170. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.05.070>.
- [32] E. Mirkoohi, S.Y. Liang, H.C. Tran, Y.L. Lo, Y.C. Chang, H.Y. Lin, Mechanics modeling of residual stress considering effect of preheating in laser powder bed fusion, *J. Manuf. Mater. Process.* 5 (2021). <https://doi.org/10.3390/jmmp5020046>.
- [33] G. Mohr, K. Sommer, T. Knobloch, S.J. Altenburg, S. Recknagel, D. Bettge, K. Hilgenberg, Process induced preheating in laser powder bed fusion monitored by thermography and its influence on the microstructure of 316l stainless steel parts, *Metals (Basel)*. 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/met11071063>.
- [34] T.W. Clyne, G.J. Davies, Solidification and casting of metals, in: *Met. Soc. London*, London, 1979: pp. 275–278.
- [35] T. Soysal, Effect of solidification models on predicting susceptibility of carbon steels to solidification cracking, *Weld. World* 65 (2021) 1943–1954. <https://doi.org/10.1007/s40194-021-01132-0>.
- [36] F. Galbusera, A.G. Demir, J. Platl, C. Turk, R. Schnitzer, B. Previtali, Processability and cracking behaviour of novel high-alloyed tool steels processed by Laser Powder Bed Fusion, *J. Mater. Process. Technol.* 302 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2021.117435>.

- [37] D. De Baere, M. Moshiri, L. Smolej, J.H. Hattel, Numerical investigation into laser-based powder bed fusion of cantilevers produced in 300-grade maraging steel, *Addit. Manuf.* 50 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102560>.
- [38] K. Kempen, B. Vrancken, S. Buls, L. Thijs, J. Van Humbeeck, J.P. Kruth, Selective Laser Melting of Crack-Free High Density M2 High Speed Steel Parts by Baseplate Preheating, *J. Manuf. Sci. Eng. Trans. ASME* 136 (2014). <https://doi.org/10.1115/1.4028513>.
- [39] J. Yoo, K. Han, Y. Park, J. Choi, C. Lee, Evaluation of solidification cracking susceptibility of Fe-18Mn-0.6C steel welds, *Sci. Technol. Weld. Join.* 19 (2014) 514–520. <https://doi.org/10.1179/1362171814Y.00000000216>.
- [40] D.S. Shim, G.Y. Baek, E.M. Lee, Effect of substrate preheating by induction heater on direct energy deposition of AISI M4 powder, *Mater. Sci. Eng. A* 682 (2017) 550–562. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.11.029>.
- [41] D. Svetlizky, M. Das, B. Zheng, A.L. Vyatskikh, S. Bose, A. Bandyopadhyay, J.M. Schoenung, E.J. Lavernia, N. Eliaz, Directed energy deposition (DED) additive manufacturing: Physical characteristics, defects, challenges and applications, *Mater. Today* 49 (2021) 271–295. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.03.020>.
- [42] L.E.T. Mathias, A.F. Andreoli, P. Gargarella, Gas atomization of A2 tool steel: Effect of process parameters on powders' physical properties, *J. Alloys Compd.* 960 (2023) 170696. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170696>.
- [43] E.B. Fonseca, A.H.G. Gabriel, L.C. Araújo, P.L.L. Santos, K.N. Campo, E.S.N. Lopes, Assessment of laser power and scan speed influence on microstructural features and consolidation of AISI H13 tool steel processed by additive manufacturing, *Addit. Manuf.* 34 (2020) 101250. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101250>.
- [44] S.L.C. Ferreira, R.E. Bruns, H.S. Ferreira, G.D. Matos, J.M. David, G.C. Brandão, E.G.P. da Silva, L.A. Portugal, P.S. dos Reis, A.S. Souza, W.N.L. dos Santos, Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods, *Anal.*

- Chim. Acta 597 (2007) 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.011>.
- [45] Y. Ma, W. Song, W. Bleck, Investigation of the Microstructure Evolution in a Fe-17Mn-1.5Al-0.3C Steel via In Situ Synchrotron X-ray Diffraction during a Tensile Test, *Materials (Basel)*. 10 (2017) 1129. <https://doi.org/10.3390/ma10101129>.
- [46] G. V. de Leon Nope, L.I. Perez-Andrade, J. Corona-Castuera, D.G. Espinosa-Arbelaez, J. Muñoz-Saldaña, J.M. Alvarado-Orozco, Study of volumetric energy density limitations on the IN718 mesostructure and microstructure in laser powder bed fusion process, *J. Manuf. Process.* 64 (2021) 1261–1272. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.02.043>.
- [47] K.G. Prashanth, B. Debalina, Z. Wang, P.F. Gostin, A. Gebert, M. Calin, U. Kühn, M. Kamaraj, S. Scudino, J. Eckert, Tribological and corrosion properties of Al–12Si produced by selective laser melting, *J. Mater. Res.* 29 (2014) 2044–2054. <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.133>.
- [48] V. Manvatkar, A. De, T. Debroy, Heat transfer and material flow during laser assisted multi-layer additive manufacturing, *J. Appl. Phys.* 116 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4896751>.
- [49] T. Mukherjee, V. Manvatkar, A. De, T. DebRoy, Dimensionless numbers in additive manufacturing, *J. Appl. Phys.* 121 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4976006>.
- [50] T. DebRoy, H.L. Wei, J.S. Zuback, T. Mukherjee, J.W. Elmer, J.O. Milewski, A.M. Beese, A. Wilson-Heid, A. De, W. Zhang, Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties, *Prog. Mater. Sci.* 92 (2018) 112–224. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.001>.
- [51] M. Wang, W. Li, Y. Wu, S. Li, C. Cai, S. Wen, Q. Wei, Y. Shi, F. Ye, Z. Chen, High-Temperature Properties and Microstructural Stability of the AISI H13 Hot-Work Tool Steel Processed by Selective Laser Melting, *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* 50 (2019) 531–542. <https://doi.org/10.1007/s11663-018-1442-1>.

- [52] H.L. Wei, J. Mazumder, T. DebRoy, Evolution of solidification texture during additive manufacturing, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep16446>.
- [53] L. Wu, S. Das, W. Gridin, S. Leuders, M. Kahlert, M. Vollmer, T. Niendorf, Hot Work Tool Steel Processed by Laser Powder Bed Fusion: A Review on Most Relevant Influencing Factors, *Adv. Eng. Mater.* 23 (2021). <https://doi.org/10.1002/adem.202100049>.
- [54] R.A. Mesquita, R.E. Schneider, Introduction to Heat Treating of Tool Steels, *Heat Treat. Irons Steels* 4 (2018) 277–287. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v04d.a0005946>.
- [55] R.A. Mesquita, R.S.E. Schneider, C.S. Gonçalves, Heat Treating of Cold-Work Tool Steels—Medium-Alloy Air-Hardening, High-Carbon High-Chromium and High-Vanadium-Powder Metallurgy Steels, *Heat Treat. Irons Steels* 4 (2018) 329–335. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v04d.a0005973>.
- [56] H. xiao Chi, D. shen Ma, H. xia Xu, W. long Zhu, J. qing Jiang, Phase Transformation of a Cold Work Tool Steel during Tempering, *J. Iron Steel Res. Int.* 23 (2016) 484–488. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(16\)30076-0](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(16)30076-0).
- [57] H. Zong, N. Kang, M. El Mansori, Effect of heat treatment on the microstructure and wear behavior of AISI H13 hot work tool steel produced via laser powder bed fusion, *Wear* (2025) 205859. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2025.205859>.
- [58] I. Raffeis, F. Adjei-Kyeremeh, S. Ewald, J.H. Schleifenbaum, A. Bührig-Polaczek, A Combination of Alloy Modification and Heat Treatment Strategies toward Enhancing the Properties of LPBF Processed Hot Working Tool Steels (HWTS), *J. Manuf. Mater. Process.* 6 (2022). <https://doi.org/10.3390/jmmp6030063>.
- [59] R.A. Mesquita, *Tool Steels: Properties and Performance*, 1st ed., CRC Press, 2016. <https://doi.org/10.1201/9781315181516>.
- [60] E.S. Barnard, *AtomicControl: A Crystallography Simulator*, Massachusetts Institute of Technology, 2005. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp000730t>.

- [61] E.B. Fonseca, J.D. Escobar, A.H.G. Gabriel, G.G. Ribamar, T. Boll, É.S.N. Lopes, Tempering of an additively manufactured microsegregated hot-work tool steel: A high-temperature synchrotron X-ray diffraction study, *Addit. Manuf.* 55 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102812>.
- [62] D.A. Porter, K.E. Easterling, M.Y. Sherif, *Phase transformations in metals and alloys*, third edition, 2009.
- [63] Y. Lee, M. Nordin, S.S. Babu, D.F. Farson, Effect of fluid convection on dendrite arm spacing in laser deposition, *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* 45 (2014) 1520–1529. <https://doi.org/10.1007/s11663-014-0054-7>.
- [64] G. Tang, B.J. Gould, A. Ngowe, A.D. Rollett, An Updated Index Including Toughness for Hot-Cracking Susceptibility, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 53 (2022) 1486–1498. <https://doi.org/10.1007/s11661-022-06612-6>.
- [65] J. Song, F. Pan, B. Jiang, A. Atrens, M.X. Zhang, Y. Lu, A review on hot tearing of magnesium alloys, *J. Magnes. Alloy.* 4 (2016) 151–172. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2016.08.003>.
- [66] D.G. Eskin, L. Katgerman, A quest for a new hot tearing criterion, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 38 A (2007) 1511–1519. <https://doi.org/10.1007/s11661-007-9169-7>.
- [67] N. Hatami, R. Babaei, M. Dadashzadeh, P. Davami, Modeling of hot tearing formation during solidification, *J. Mater. Process. Technol.* 205 (2008) 506–513. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.11.260>.
- [68] T. Kannengiesser, T. Boellinghaus, Hot cracking tests - An overview of present technologies and applications, *Weld. World* 58 (2014) 397–421. <https://doi.org/10.1007/s40194-014-0126-y>.
- [69] A. Wall, M.J. Benoit, A review of existing solidification crack tests and analysis of their transferability to additive manufacturing, *J. Mater. Process. Technol.* 320 (2023) 118090. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2023.118090>.

- [70] N. Kouraytem, P.J. Chiang, R. Jiang, C. Kantzos, J. Pauza, R. Cunningham, Z. Wu, G. Tang, N. Parab, C. Zhao, K. Fezzaa, T. Sun, A.D. Rollett, Solidification crack propagation and morphology dependence on processing parameters in AA6061 from ultra-high-speed x-ray visualization, *Addit. Manuf.* 42 (2021) 101959. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.101959>.
- [71] S.H. Lim, K.H. Ryou, K. Jang, W.S. Choi, H.M. Lee, P.P. Choi, Hot cracking behavior of additively manufactured D2 steel, *Mater. Charact.* 178 (2021) 111217. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111217>.
- [72] T. Soysal, S. Kou, A simple test for assessing solidification cracking susceptibility and checking validity of susceptibility prediction, *Acta Mater.* 143 (2018) 181–197. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.09.065>.
- [73] P. Schaffnit, C. Stallybrass, J. Konrad, F. Stein, M. Weinberg, A Scheil-Gulliver model dedicated to the solidification of steel, *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 48 (2015) 184–188. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.01.002>.
- [74] Z. Zhuo, Z. Fang, C. Ma, Z. Xie, X. Peng, Q. Wang, X. Miao, M. Wu, Influence of LaB₆ inoculant on the thermodynamics within the molten pool and subsequent microstructure development and cracking behavior of laser powder bed fused TiAl-based alloys, *J. Mater. Res. Technol.* 27 (2023) 2363–2381. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.10.062>.
- [75] J. Choe, K.T. Kim, J.H. Yu, J.M. Park, D.Y. Yang, S. ho Jung, S. Jo, H. Joo, M. Kang, S.Y. Ahn, S.G. Jeong, E.S. Kim, H. Lee, H.S. Kim, A novel route for predicting the cracking of inoculant-added AA7075 processed via laser powder bed fusion, *Addit. Manuf.* 62 (2023) 103370. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103370>.
- [76] X. Li, G. Li, M.X. Zhang, Q. Zhu, Novel approach to additively manufacture high-strength Al alloys by laser powder bed fusion through addition of hybrid grain refiners, *Addit. Manuf.* 48 (2021) 102400. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102400>.

- [77] A. Mehta, L. Zhou, T. Huynh, S. Park, H. Hyer, S. Song, Y. Bai, D.D. Imholte, N.E. Woolstenhulme, D.M. Wachs, Y. Sohn, Additive manufacturing and mechanical properties of the dense and crack free Zr-modified aluminum alloy 6061 fabricated by the laser-powder bed fusion, *Addit. Manuf.* 41 (2021) 101966. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.101966>.
- [78] Q. Tan, H. Chang, G. Lindwall, E. Li, A. Durga, G. Liang, Y. Yin, G. Wang, M.X. Zhang, Unravelling the roles of TiN-nanoparticle inoculant in additively manufactured 316 stainless steel, *J. Mater. Sci. Technol.* 175 (2024) 153–169. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.08.018>.
- [79] A. Durga, N.H. Pettersson, S.B.A. Malladi, Z. Chen, S. Guo, L. Nyborg, G. Lindwall, Grain refinement in additively manufactured ferritic stainless steel by in situ inoculation using pre-alloyed powder, *Scr. Mater.* 194 (2021) 113690. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.113690>.
- [80] M.R. Jandaghi, H. Pouraliakbar, S.H. Shim, V. Fallah, S.I. Hong, M. Pavese, In-situ alloying of stainless steel 316L by co-inoculation of Ti and Mn using LPBF additive manufacturing: Microstructural evolution and mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. A* 857 (2022) 144114. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.144114>.
- [81] C. Cui, D. Wang, Z. Hao, P. Wang, R. Ma, Y. Shu, J. He, Laser powder bed fusion of H13 tool steel with tungsten-lanthanum oxide particles addition, *Virtual Phys. Prototyp.* 20 (2025) 1–15. <https://doi.org/10.1080/17452759.2025.2499928>.
- [82] Y. Sun, L. Zhao, R.-F. Guo, P. Shen, Cr₃C₂ assisted ultrafast high-temperature sintering of TiC, *J. Eur. Ceram. Soc.* 43 (2023) 5458–5465. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.05.031>.
- [83] P.A. Hooper, Melt pool temperature and cooling rates in laser powder bed fusion, *Addit. Manuf.* 22 (2018) 548–559. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.05.032>.
- [84] J. Platl, H. Leitner, C. Turk, R. Schnitzer, Determination of Martensite Start Temperature of High-Speed Steels Based on Thermodynamic Calculations, *Steel*

- Res. Int. 91 (2020). <https://doi.org/10.1002/srin.202000063>.
- [85] J. Ingber, M. Kunert, Prediction of the Martensite Start Temperature in High-Carbon Steels, *Steel Res. Int.* 93 (2022) 1–8. <https://doi.org/10.1002/srin.202100576>.
- [86] E. Gärtner, H.Y. Jung, N.J. Peter, G. Dehm, E.A. Jäggle, V. Uhlenwinkel, L. Mädler, Reducing cohesion of metal powders for additive manufacturing by nanoparticle dry-coating, *Powder Technol.* 379 (2021) 585–595. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.10.065>.
- [87] S. Kou, A simple index for predicting the susceptibility to solidification cracking, *Weld. J.* 94 (2015) 374s–388s.
- [88] A. Vogelpoth, J. Saewe, H.-G. Krull, S. Richert, P. Weiland, T. Nerzak, F. Eibl, F. Pastors, Additive Manufacturing of Tool Steels, *Steel Res. Int.* 2200372 (2022) 2200372. <https://doi.org/10.1002/srin.202200372>.
- [89] J. Platl, D. Rainer, H. Leitner, C. Turk, F. Galbusera, A.G. Demir, B. Previtali, R. Schnitzer, Potential Causes for Cracking of a Laser Powder Bed Fused Carbon-free FeCoMo Alloy, *BHM Berg- Und Hüttenmännische Monatshefte* 167 (2022) 325–331. <https://doi.org/10.1007/s00501-022-01238-y>.
- [90] E. Kozeschnik, W. Rindler, B. Buchmayr, Scheil–Gulliver simulation with partial redistribution of fast diffusers and simultaneous solid–solid phase transformations, *Int. J. Mater. Res.* 98 (2007) 826–831. <https://doi.org/10.3139/146.101535>.

**- PARÂMETROS DE PROCESSO PARA OS
EXPERIMENTOS**

Abaixo, encontram-se as tabelas detalhadas com os parâmetros de processo para cada um dos experimentos de manufatura aditiva por PBF-LB/M executados no presente trabalho.

- **Parâmetros de processo detalhados por amostra para experimentos do CAPÍTULO 2:**

Tabela A.1: Parâmetros de processo para experimento realizado no equipamento OmniSint-160.

Amostra	Duplicata	Triplicata	Potência (W)	Velocidade (mm/s)	Espessura de camada (μm)	Distância de <i>hatch</i> (μm)
1	36	55	150	550	30 (fixo)	80
2	35	56		700		
3	34	57		850		
4	33	58	200	550		
5	32	59		700		
6	31	60		850		
7	30	61	250	550		
8	29	62		700		
9	28	63		850		
10	45	64	150	550		90
11	44	65		700		
12	43	66		850		
13	42	67	200	550		
14	41	68		700		
15	40	69		850		
16	39	70	250	550		
17	38	71		700		

18	37	72		850	30 (fixo)	100
19	54	73	150	550		
20	53	74		700		
21	52	75		850		
22	51	76	200	550		
23	50	77		700		
24	49	78		850		
25	48	79	250	550		
26	47	80		700		
27	46	81		850		

Tabela A.2: Parâmetros de processos para amostras fabricadas com estratégia *stripe hatching* no experimento com preaquecimento a 200°C.

Amostra	Potência (W)	Velocidade (mm/s)	Hatch (μm)	Espessura (μm)
1	250	300	80 (fixo)	30 (fixo)
2	200	900		
3	200	750		
4	200	600		
5	100	300		
6	150	600		
7	200	300		
8	250	750		
9	250	600		
10	100	450		
11	150	300		
12	150	750		
13	250	900		
14	250	450		
15	100	750	80 (fixo)	30 (fixo)
16	100	600		
17	150	450		
18	150	900		
19	200	450		
20	100	900		

Tabela A.3: Parâmetros de processos para amostras fabricadas com estratégia de ilhas no experimento com preaquecimento a 200°C.

Amostra	Potência (W)	Velocidade (mm/s)	Hatch (um)	Espessura (um)
21	250	600	80 (fixo)	30 (fixo)
22	150	600		
23	100	750		
24	100	300		
25	150	900		
26	150	750		
27	250	300		
28	200	900		
29	100	600		
30	200	600		
31	200	300		
32	250	750		
33	100	900		
34	100	450		
35	150	300		
36	150	450		
37	200	450		
38	250	450		
39	200	750		
40	250	900		

- **Parâmetros de processo detalhados por amostra para experimentos do CAPÍTULO 4:**

Tabela A.4: Parâmetros de impressão para amostras A2.

Amostra	Potência (W)	Velocidade (mm/s)	Hatch (μm)	Espessura (μm)	VED (J/mm^3)
1	90	300	80	30	125.00
2		400			93.75
3		500			75.00
4	80	400			83.33
5		200			166.67
6	100	750			55.56
7		650			64.10
8	80	300			111.11
9	100	300	100		111.11
10		400			83.33
11		500			66.67
12	150	300			166.67
13		400			125.00
14		500			100.00
15	200	500			133.33
16		600			111.11

Tabela A.5: Parâmetros de impressão para amostras A2-1Cr₃C₂ e A2-2Cr₃C₂.

Amostra	Potência (W)	Velocidade (mm/s)	Hatch (μm)	Espessura (μm)	VED (J/mm³)
1	100	300	80	30	138.89
2		400			104.17
3		500			83.33
4	120	500			100
5		600			83.33
6		700			71.43
7		800			62.5
8	150	700			89.29
9		800			78.13
10		900			69.44
11	120	300	100	133.3	
12		400		100	
13		500		80	
14	150	500		100	
15		600		83.33	
16		700		71.43	
17	170	500		113.33	
18		600		94.44	
19		700		80.95	
20		800		70.83	

Tabela A.6: Parâmetros de impressão para amostras A2-5Cr₃C₂.

Amostra	Potência (W)	Velocidade (mm/s)	Hatch (μm)	Espessura (μm)	VED (J/mm ³)
1	100	400	80	30	104.17
2		500			83.33
3		600			69.44
4		700			59.52
5	90	300			125
6		400			93.75
7		500			75
8	120	800			62.5
10	120	300	100		133.33
11		400			100
12		500			80
13	150	500			100
14		600			83.33
15		700			71.43
16	170	500			113.33
17		600			94.44
18		700			80.95