

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

MANUFATURA ADITIVA POR FUSÃO DE LEITO DE PÓ A LASER DE AÇO  
INOXIDÁVEL 316L COM ADIÇÕES DE BORO: AVALIAÇÃO DAS  
PROPRIEDADES DE CORROSÃO E DESGASTE

Gustavo Figueira

São Carlos-SP  
2024



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

**MANUFATURA ADITIVA POR FUSÃO DE LEITO DE PÓ A LASER DE AÇO  
INOXIDÁVEL 316L COM ADIÇÕES DE BORO: AVALIAÇÃO DAS  
PROPRIEDADES DE CORROSÃO E DESGASTE**

Gustavo Figueira

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

Coorientador: Dr. Guilherme Yuuki Koga

Agência Financiadora: CNPq – Processo: 141602/2019-8

FAPESP – Processo: 2019/01829-5

São Carlos-SP

2024

Figueira, Gustavo

Manufatura Aditiva por Fusão de Leito de Pó a Laser de aço inoxidável 316L com adições de boro: Avaliação das propriedades de corrosão e desgaste / Gustavo Figueira - - 2024.  
122f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos  
Orientador (a): Piter Gargarella  
Banca Examinadora: Claudemiro Bolfarini, Lucas Barcelos Otani, Reginaldo Teixeira Coelho, Juliano Soyama  
Bibliografia

1. Fusão de Leito de Pó a Laser. 2. Aço inoxidável. 3. Corrosão e Desgaste. I. Figueira, Gustavo. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Arildo Martins - CRB/8 7180

## **DEDICATÓRIA**

A Deus.

À minha família.

E a você, meu caro leitor.

## **VITAE**

Mestre (M.Sc.) em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2019) com ênfase em Metalurgia. Bacharel em Engenharia de Materiais com dupla diplomação pela Universidade Federal de São Carlos – Brasil e Polytech Grenoble / Université Grenoble Alpes - França (2017), com ênfase em Materiais Metálicos.





# 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 Gustavo Figueira, realizada em 25/03/2024.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Piter Gargarella (UFSCar)

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini (UFSCar)

Prof. Dr. Lucas Barcelos Otani (UFSCar)

Prof. Dr. Reginaldo Teixeira Coelho (USP)

Prof. Dr. Juliano Soyama (UNICAMP)

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

De início, agradeço a Deus, que nos comunica Sua Sabedoria e que, desde toda a Eternidade, desejou que este trabalho fosse realizado.

Ao meu orientador, Piter, agradeço por não se limitar a ser apenas um professor, mas um verdadeiro mestre. Obrigado por me ensinar muito além da Metalurgia e Termodinâmica pelo seu exemplo como um líder compassivo e com um coração enorme. Agradeço ao meu coorientador, Koga, pelos ensinamentos em Corrosão e Tribologia mas, sobretudo, pela amizade e conselhos edificantes.

Sou grato aos meus pais, José Carlos e Ana Keyla, por incentivarem desde a infância a busca pelos estudos. À minha esposa, Lívia, pela sua doação diária e por me impulsionar a buscar o meu melhor. Aos meus filhos, Cecília e Tomás, pelas pequenas alegrias cotidianas e pelas distrações que provavelmente resultaram em vários erros de digitação ao longo da tese.

Agradeço aos colegas dos Laboratórios de Atomização e Revestimento, de Manufatura Aditiva e de Materiais para Aplicações Extremas (Xmat) - Pinotti, Erlifas, Pamela, Lucas, Ana Soares, Aylanna, Adriel, Angelo, Riccardo, Sarah, Lucena, Luana, Vidilli, Brenda e todos os colegas do mezanino – pela partilha das frustrações e vitórias nas bancadas do DEMa. Agradeço aos técnicos Beto, Rover e Walter por todo trabalho duro e dedicação. Agradeço ao LCE e CCDM pelas análises e suporte, em especial ao Diego Coimbra e Lucas Otani pelas análises de MET. Agradeço também a todos os amigos que fiz durante esta trajetória em São Carlos e que tornaram esta jornada muito mais agradável.

Agradeço ao CNPq pelo financiamento parcial da bolsa de doutorado (Processo 141602/2019-8), e à FAPESP pelo financiamento da tese através bolsa de doutorado (Processo 2019/01829-5) e do Projeto Temático (Processo 2016/11309-0). À APERAM South America pela doação do material base. À OmniTek, pela locação do equipamento de manufatura aditiva. Com meus orientadores, agradecemos o DESY (Hamburgo, Alemanha), membro do Helmholtz Association HGF, pelos ensaios de difração de raios-X com luz síncrotron realizados no laboratório PETRA III. Agradeço também a Alba S. J. Mendez pela assistência durante esses experimentos na beamline P02.1, através da proposta I-20220994, e à equipe do LNNano / CNPEM pelo preparo de amostra por FIB.

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



## RESUMO

Adicionar boro aos aços inoxidáveis aumenta a resistência ao desgaste pela formação de boretos ricos em Cr e Mo, mas pode causar sensitização. Para melhorar o desgaste sem comprometer a resistência à corrosão, é necessário ajustar a composição química global da liga. Esta tese visa modificar o aço inoxidável 316L, reconhecido pela excelente processabilidade por manufatura aditiva a laser, e avaliar suas propriedades eletroquímicas e tribológicas após atomização a gás e L-PBF. Os testes iniciais com pó comercial de 316L resultaram em alta densificação ( $8,09 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$ ) com parâmetros de 192 W, 1000 mm/s, 70  $\mu\text{m}$  e 30  $\mu\text{m}$ . Em seguida, a composição foi modificada com 0,5 %p B, projetando duas ligas (Mo3 e Mo4) via CALPHAD. Lingotes foram produzidos, atomizados e caracterizados por MEV, DRX e difração a laser, revelando pós esféricos adequados para L-PBF. Um planejamento Box-Behnken definiu parâmetros para as ligas modificadas (224 W, 700 mm/s, 76  $\mu\text{m}$ ). Corpos de prova foram impressos e analisados por MEV, MET e DRX, confirmando microestrutura celular com rede de boretos  $\text{M}_2\text{B}$  e  $\text{M}_3\text{B}_2$ . Ensaio eletroquímicos indicaram superioridade das ligas modificadas frente ao 316L original, com maiores  $E_{transp}$  e  $R_p$  e menores  $i_{corr}$ ,  $i_{pass}$ ,  $C_{eff}$  e  $Q_a$ . Em desgaste, a dureza aumentou de  $224 \pm 7 \text{ HV}$  para  $473 \pm 5 \text{ HV}$ , enquanto o coeficiente de atrito caiu de 0,56 para 0,35, reduzindo a taxa específica em até 2,5 vezes. Conclui-se que a adição de boro, associada ao ajuste de composição, elevou significativamente a resistência ao desgaste sem prejudicar a resistência à corrosão, mantendo a viabilidade do processamento por L-PBF.

**Palavras-chave:** Manufatura aditiva; Fusão de Leito de Pó a Laser; Aço Inoxidável; 316L; Corrosão; Desgaste.



## ABSTRACT

### ADDITIVE MANUFACTURING THROUGH LASER POWDER BED FUSION OF 316L STAINLESS STEEL WITH B ADDITIONS: EVALUATION OF THE CORROSION AND WEAR PROPERTIES

Adding boron to stainless steels improves wear resistance through the formation of Cr- and Mo-rich borides but may cause sensitization. Enhancing wear without compromising corrosion resistance requires adjusting the alloy's global composition. This thesis aims to modify 316L stainless steel, known for excellent processability by laser additive manufacturing, and evaluate its electrochemical and tribological properties after gas atomization and L-PBF. Initial tests with commercial 316L powder achieved high densification ( $8.09 \pm 0.04 \text{ g/cm}^3$ ) using parameters of 192 W, 1000 mm/s, 70  $\mu\text{m}$ , and 30  $\mu\text{m}$ . The composition was then modified with 0.5 wt.% B, designing two alloys (Mo3 and Mo4) via CALPHAD. Ingots were produced, gas-atomized, and characterized by SEM, XRD, and laser diffraction, revealing spherical powders suitable for L-PBF. A Box-Behnken design defined parameters for modified alloys (224 W, 700 mm/s, 76  $\mu\text{m}$ ). Specimens were printed and analyzed by SEM, TEM, and XRD, confirming a cellular microstructure with  $\text{M}_2\text{B}$  and  $\text{M}_3\text{B}_2$  boride networks. Electrochemical tests showed superior performance of modified alloys compared to original 316L, with higher  $E_{\text{transp}}$  and  $R_p$  and lower  $i_{\text{corr}}$ ,  $i_{\text{pass}}$ ,  $C_{\text{eff}}$ , and  $Q_a$ . Regarding wear, hardness increased from  $224 \pm 7 \text{ HV}$  to  $473 \pm 5 \text{ HV}$ , while the coefficient of friction dropped from 0.56 to 0.35, reducing the specific wear rate by up to 2.5 times. In conclusion, boron addition combined with composition adjustment significantly improved wear resistance without impairing corrosion resistance, maintaining L-PBF processability.

**Keywords:** Additive Manufacturing; Laser Powder Bed Fusion; Stainless Steel; 316L; Corrosion; Wear.



## PUBLICAÇÕES

- MONTUORI, R.A.M.; FIGUEIRA, G.; CATALDI, T.P.; DE ALCÂNTARA, N.G.; BOLFARINI, C.; COELHO, R.T.; GARGARELLA, P. Manufatura Aditiva de Aço Inoxidável 316L por Fusão Seletiva a Laser. Soldagem & Inspeção. 2020; 25:e2530. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/0104-9224/SI25.30>>.
- MATHIAS, L.E.T.; PINOTTI, V.E.; BATISTÃO, B.F.; ROJAS-ARIAS, N.; FIGUEIRA, G.; ANDREOLI, A.F.; GARGARELLA, P. Metal powder as feedstock for laser-based additive manufacturing: From production to powder modification. Journal of Materials Research. 2023; 1-29. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1557/s43578-023-01271-8>>.
- Figueira, G.; Montuori, R.A.M.; Koga, G.Y.; Gargarella, P. Aplicando a otimização de parâmetros para Fusão em Leito de Pó a Laser (L-PBF) ao processamento do aço inoxidável austenítico 316L. In: Seminário Brasileiro de Aços Inoxidáveis como Solução Contra Corrosão - Inox Corr, 2022, São Paulo. ABINOX, 2022. Disponível em: <<https://inoxcorr.com.br/wp-content/uploads/2022/11/635eda41670c5.pdf>>..



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA .....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
3.1. Princípios sobre Fusão de Leito de Pó a Laser (L-PBF) .....	5
3.2. Métodos para produção de pós metálicos.....	10
3.3. Processamento do aço inoxidável 316L por L-PBF .....	14
3.4. Corrosão do aço inoxidável 316L fabricado por manufatura aditiva .....	16
3.5. Desgaste do aço inoxidável 316L fabricado por manufatura aditiva .....	20
3.6. Estratégias para aumento da resistência ao desgaste .....	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	25
4.1 Cálculos termodinâmicos e design de ligas .....	26
4.2 Produção e caracterização de pós metálicos .....	26
4.3 Processo de Fusão de Leito de Pó a Laser .....	27
4.4 Preparação metalográfica e caracterização microestrutural .....	29
4.5 Avaliação de desgaste.....	30
4.6 Medidas eletroquímicas .....	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	33
5.5. Seleção dos parâmetros de L-PBF para o aço inoxidável 316L .....	33
5.1.1 Caracterização do pó comercial .....	33
5.1.2 Seleção dos parâmetros ótimos .....	35
5.1.3 Caracterização microestrutural.....	39

5.2. Modelagem termodinâmica da composição química do aço 316L com adição de boro.....	42
5.2.1. Comportamento do aço inoxidável 316L.....	42
5.2.2. Ajuste de composição do aço inoxidável 316L com adição de boro ....	45
5.3. Caracterização de pó metálico das ligas modificadas .....	49
5.4. Seleção de parâmetros para as ligas modificadas .....	55
5.5. Caracterização das ligas modificadas após ajustes de parâmetros .....	59
5.5.1. Caracterização Microestrutural .....	59
5.5.2. Comportamento Eletroquímico .....	62
5.5.3. Ensaio de Desgaste .....	71
6. CONCLUSÕES.....	79
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81
8. BIBLIOGRAFIA.....	83
APÊNDICE A.....	95
APÊNDICE B.....	97

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3-1: Resumo comparativo dos principais processos de atomização [26, 28, 29, 91]. .....	12
Tabela 3-2: Sumário dos efeitos sobre a suscetibilidade à corrosão do aço inoxidável 316L fabricado por manufatura aditiva. Adaptado de Sander <i>et al.</i> [8]. .....	19
Tabela 4-1: Requisitos de composição química para o aço inoxidável 316L segundo a norma ASTM A240 [65]. .....	26
Tabela 4-2: Parâmetros de atomização das ligas modificadas. ....	27
Tabela 5-1: Composição química nominal do pó metálico utilizado. ....	33
Tabela 5-2: Parâmetros de processo, DVE calculada, densidade medida e densidade relativa para as três amostras escolhidas para serem estudadas em mais detalhes. ....	39
Tabela 5-3: Porosidade, em porcentagem de área, medida através de análise das imagens de MO das amostras 91, 83 e 67, nas seções longitudinal e transversal.....	40
Tabela 5-4: Composição nominal do aço inoxidável 316L utilizado como base para os cálculos termodinâmicos. ....	42
Tabela 5-5: Comparação entre a composição nominal do aço 316L e a composição química da fase FCC do aço 316L com 5%p B a 1000°C.....	47
Tabela 5-6: Composição química da matriz FCC e fração de fases da liga 316L com 18,5%p Cr e adição de 0,5%p B a 1000°C, para diferentes teores de Mo. ....	47
Tabela 5-7: Ligas selecionadas a partir dos cálculos pelo método CALPHAD. ....	48
Tabela 5-8: Composição química da matriz FCC a 1200°C para cada uma das ligas modificadas com boro. ....	49
Tabela 5-9: Resumo dos resultados das atomizações das ligas modificadas..	50
Tabela 5-10: Composição química medida experimentalmente para as ligas modificadas com boro. ....	53
Tabela 5-11: Tabela ANOVA para a medida de porosidade nas diferentes ligas modificadas processadas por L-PBF.....	58

Tabela 5-12: Dados médios de EIS dos modelos obtidos através do <i>Measurement Model</i> .....	70
Tabela 5-13: Dimensões das trilhas desgastadas medidas por microscopia confocal a laser. ....	72

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3-1: Classificação das sete categorias de processos de manufatura aditiva, com destaque para os processos baseados em pó para materiais metálicos [14].	6
Figura 3-2: Número de artigos científicos publicados por ano para diferentes nomenclaturas do processo L-PBF. Dados extraídos do banco de dados Web of Science, gráfico elaborado pelo autor.	7
Figura 3-3: Representação esquemática do processo de Fusão em Leito de Pó a Laser (L-PBF) e seus principais componentes.	8
Figura 3-4: Representação esquemática do processo de atomização a gás [14].	13
Figura 3-5: Microestrutura típica do aço inoxidável 316L produzido por L-PBF [38].	15
Figura 3-6: Simulação da fusão de uma única trilha do aço 316L, evidenciando a formação de defeitos como poros e respingos [42].	16
Figura 3-7: Curvas de polarização cíclica em 0,6 M NaCl do aço inoxidável 316L forjado (à direita) e produzido por L-PBF com diferentes parâmetros de processamento (à esquerda e ao centro) [45].	17
Figura 3-8: Grandezas eletroquímicas para o aço 316L pela porosidade [10].	18
Figura 3-9: Taxa de desgaste relativa em função da porosidade [10].	20
Figura 3-10: Propriedades mecânicas do aço 316L. a) Dureza Vickers. b) Resistência à tração e limite de escoamento. c) Taxa de desgaste específica. d) Coeficiente de fricção.	21
Figura 3-11: Potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo durante o ensaio de tribocorrosão em diferentes soluções. (a) 0,9%p NaCl. (b) SBF.	22
Figura 4-1: Fluxograma da metodologia geral empregada nesta tese.	25
Figura 4-2: OmniSint-160, equipamento utilizado no processo de L-PBF.	28
Figura 4-3: Representação esquemática das amostras construídas. a) Dimensões, em mm, e direção de construção. b) Representação das seções transversal e longitudinal. c) Estratégia de varredura adotada (unidirecional) com rotação de 79° entre sucessivas camadas.	29

Figura 4-4: Representação gráfica do circuito modelo na abordagem proposta por Watson & Orazem [69].	32
Figura 5-2: Imagens de MEV das diferentes faixas granulométricas do pó utilizado: a) $20\ \mu\text{m} > S > 15\ \mu\text{m}$ , b) $25\ \mu\text{m} > S > 20\ \mu\text{m}$ , c) $30\ \mu\text{m} > S > 25\ \mu\text{m}$ , d) $35\ \mu\text{m} > S > 30\ \mu\text{m}$ . “S” corresponde ao diâmetro das partículas. As setas indicam partículas-satélite.	34
Figura 5-3: Frações mássicas acumulada e individual para cada faixa granulométrica obtida por peneiramento.	35
Figura 5-4: Difrátogramas obtidos das diferentes faixas granulométricas do pó utilizado. Apenas picos da austenita ( $\gamma\text{-Fe}$ ) foram observados.	35
Figura 5-5: Densidade de Arquimedes em função da DEV. A linha cheia representa o ajuste da equação (2) com os pontos experimentais ( $R^2 = 0,955$ ).	38
Figura 5-6: Avaliação de porosidade. a) Representação esquemática do corpo de prova, sua direção de construção e seção analisada. Imagens de MO da seção longitudinal das amostras b) 91, c) 83 e d) 67.	40
Figura 5-7: Microestrutura na seção longitudinal. a) Representação esquemática do corpo de prova, sua direção de construção e seção analisada. Imagens de MO da seção longitudinal das amostras b) 91, c) 83 e d) 67.	41
Figura 5-8: Difrátogramas das amostras 91, 83 e 67. Apenas picos da austenita ( $\gamma\text{-Fe}$ ) foram observados.	41
Figura 5-9: Fração de fases em função da temperatura, evidenciando a formação das primeiras fases sólidas para o aço inoxidável 316L.	43
Figura 5-10: Diagrama de Scheil para o aço inoxidável 316L.	44
Figura 5-11: Isopleta do diagrama de fases pseudo-binário 316L + B. As linhas tracejadas em vermelho indicam a presença da transformação eutética.	45
Figura 5-12: Diagrama de Scheil para o aço 316L com adição de 0,5%p B, sem correção de composição (à esquerda), e com 18,5%p Cr e diferentes teores de Mo (centro e direita).	48
Figura 5-13: Lingotes utilizados na atomização de uma das ligas modificadas.	49

Figura 5-14: Distribuição granulométrica por frequência (a) e acumulada (b) dos diferentes pós de aço inoxidável. ....	50
Figura 5-15: (a) e (b): Imagens de MEV-BSE exibindo a morfologia dos pós das ligas Mo3 e Mo4, respectivamente. (c) Imagens de MEV-SE dos pós da liga .	52
Figura 5-16: Difração de raios-x dos pós de aço inoxidável comercial (316L) e modificados com adição de boro (Mo3 e Mo4).....	55
Figura 5-17: Amostras de aço inoxidável com adição de boro produzidas por L-PBF. ....	56
Figura 5-18: Evolução da densidade e da porosidade com a densidade volumétrica de energia para as ligas Mo3 (a) e Mo4 (b). ....	57
Figura 5-19: Superfície de Resposta mapeando a variação da porosidade para as ligas modificadas: (a) Mo3; (b) Mo4. ....	58
Figura 5-20: Microestrutura da liga modificada com boro após ataque químico profundo, evidenciando a fina rede de boretos. ....	59
Figura 5-21: Difratoograma das ligas modificadas, processadas por L-PBF.....	60
Figura 5-22: (a) e (b): Imagens de MEV-BSE exibindo a morfologia dos pós das ligas Mo3 e Mo4, respectivamente. (c) Imagens de MEV-SE dos pós da liga .	62
Figura 5-23: Aspecto visual das amostras processadas por RSL. ....	63
Figura 5-24: Curvas de polarização cíclica em 0,6 M NaCl para as amostras (a) na condição como-fundido, (b) refundidas superficialmente a laser e (c) produzidas por L-PBF. ....	64
Figura 5-25: Curvas de DL-EPR para as amostras (a) na condição como-fundido, (b) refundidas superficialmente a laser e (c) produzidas por L-PBF...	66
Figura 5-26: Potencial de ativação para o aço 316L e ligas modificadas conforme os diferentes processos.....	67
Figura 5-27: Digrama de Nyquist para as amostras (a) na condição como-fundido, (b) refundidas superficialmente a laser e (c) produzidas por L-PBF...	68
Figura 5-28: Diagrama de Bode para as amostras (a, b) na condição como-fundido, (c, d) refundidas superficialmente a laser e (e, f) produzidas por L-PBF. ....	69
Figura 5-29: Imagem de microscopia confocal das trilhas desgastadas. ....	71

Figura 5-30: Taxa de desgaste específica e dureza Vickers para as ligas processadas por L-PBF.....	73
Figura 5-31: Coeficiente de atrito em função da distância percorrida para as ligas processadas por L-PBF. ....	75
Figura 5-32: Micrografias de MEV-SE (à esquerda) e MEV-BSE (à direita) das trilhas desgastadas para as ligas 316L (a, b), Mo3 (c, d) e Mo4 (e, f).....	76
Figura 5-33: Sumário da variação das propriedades eletroquímicas em função da modificação com boro para as ligas processadas por L-PBF.....	78

**SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

<b>ASTM</b>	<i>American Standard for Testing of Materials</i>
<b>BSE</b>	<i>Backscattered Electrons</i>
<b>DED</b>	<i>Directed Energy Deposition</i>
<b>DL-EPR</b>	<i>Double Loop-Electrochemical Potentiokinetic Reactivation</i>
<b>DRX</b>	Difração de Raios-X
<b>DVE</b>	Densidade Volumétrica de Energia
<b>EIS</b>	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
<b>L-PBF</b>	Fusão de Leito de Pó a Laser
<b>MO</b>	Microscopia Ótica
<b>MET</b>	Microscopia Eletrônica de Transmissão
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>OCP</b>	Potencial de Circuito Aberto
<b>RSL</b>	Refusão Superficial a Laser
<b>316LSS</b>	316L stainless steel



## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A presente tese de doutorado visa modificar o aço inoxidável 316L para o processamento por Fusão de Leito de Pó a Laser (L-PBF) através de adições de boro e visando o aumento da resistência ao desgaste e sem perda da resistência à corrosão.

Os processos de manufatura aditiva nutrem o interesse de pesquisadores em todo o mundo devido à possibilidade de obtenção de componentes com design outrora impossível de ser fabricado, além do elevado grau de customização possível para cada peça impressa [1]. Entre tais processos, destaca-se a Fusão de Leito de Pó a Laser, a qual permite a produção de componentes funcionais com baixíssima porosidade e desempenho elevado para todos os setores da indústria [2]. Trata-se de um processo no qual o pó metálico é espalhado uniformemente sobre um substrato formando o leito de pó, o qual é fundido seletivamente pela ação de um feixe de laser. O processo é então repetido até a consolidação das demais camadas [1].

Além da compreensão sobre o processo, é fundamental conhecer a resposta e comportamento dos materiais frente ao processamento por L-PBF. O aço inoxidável 316L se destaca para esta rota de manufatura aditiva pela sua excelente processabilidade por L-PBF [3], sendo um dos materiais mais empregados por este processo no que diz respeito às propriedades obtidas e obtenção de estruturas complexas, como peças contendo gradientes funcionais de porosidade [4]. A literatura apresenta uma vasta quantidade de estudos sobre o aço 316L focados em compreender a influência dos parâmetros de processo sobre as propriedades da liga produzida [5], notadamente as propriedades mecânicas como resistência a tração [6] e fadiga [7], além das propriedades de corrosão [8].

Apenas alguns estudos presentes na literatura abordam o desgaste do aço 316L fabricado por manufatura aditiva. Contudo, os estudos apresentados mostram resultados controversos. Bartolomeu et al. [9] reportam que a resistência ao desgaste nas amostras fabricadas por L-PBF é superior às amostras fabricadas por vias mais convencionais devido ao refinamento

microestrutural gerado pelas altas taxas de resfriamento do processo. Por outro lado, Sun, Moroz & Arlbaey [10] ressaltam o caráter deletério da presença de poros nas amostras fabricadas por L-PBF, resultando em uma menor resistência ao desgaste. Enquanto tais estudos apenas descrevem o comportamento em desgaste da liga produzida por L-PBF, um número ainda menor de trabalhos procura melhorar a resistência ao desgaste do aço 316L através de modificações na composição química. Lemke et al. [11] realizaram a modificação do aço 316L através da mistura do pó metálico com partículas ricas em C e B, implicando na formação de boretos e carbetos que elevaram a resistência ao desgaste por um fator de 6. Contudo, tal metodologia possui alguns pontos fracos do ponto de vista tecnológico, como a dependência de uma boa homogeneização da mistura de pós a fim de obter uma peça com propriedades isotrópicas ao longo de toda a construção. Uma forma de assegurar tal homogeneidade é partir de um único pó cuja composição química foi ajustada para levar à formação de boretos durante a solidificação da liga. O desafio desta abordagem é ajustar a presença dos elementos de liga formadores de boretos e que sejam responsáveis pela resistência à corrosão da liga, como Cr, Ni e Mo [12]. Até o momento de redação da presente tese, não foram encontrados estudos na literatura que realizaram o *design* da composição química do aço 316L modificado com boro a fim de melhorar a resistência ao desgaste sem prejudicar o comportamento a corrosão. Desta forma, o presente trabalho visa o aumento da resistência ao desgaste sem perda da resistência à corrosão através da engenharia da composição química da liga pela adição de boro.

Este trabalho está inserido na tese temática FAPESP 2016/11309-0 (“Estudo, Desenvolvimento e Aplicação de Processo Híbrido: Manufatura Aditiva (MA) + High Speed Machining/Grinding (HSM/G)”) e está também ligado à tese Jovem Pesquisador, Processo 2017/27031-4 (Influência de parâmetros de processo nas características metalúrgicas de peças fabricadas por manufatura aditiva), cujo coordenador é o Prof. Dr. Piter Gargarella.

## 2 OBJETIVOS

A presente tese visa o aumento da resistência ao desgaste sem perda da resistência à corrosão através da engenharia da composição química da liga pela adição de boro. A fim de atingir esta meta, os seguintes objetivos são propostos:

- I. Seleção dos parâmetros de L-PBF para o aço inoxidável 316L que resultem em peças com alta densidade;
- II. *Design* de ligas com composição química modificada através da adição de boro, mantendo uma matriz similar ao aço 316L original;
- III. Validação das ligas modificadas em termos de processabilidade por L-PBF e comportamento de corrosão e desgaste.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, os principais conceitos relacionados ao tema da tese serão abordados. Inicialmente, os princípios básicos sobre o processo de manufatura aditiva por L-PBF serão apresentados, a partir do qual serão derivados os conceitos fundamentais de ciência dos materiais. A seguir será apresentada uma revisão crítica da literatura sobre o estado da arte a respeito da degradação por corrosão e desgaste do aço inoxidável 316L fabricado por manufatura aditiva. Alguns dos mecanismos e estratégias empregados para produzir aços com elevada resistência à corrosão e ao desgaste também serão eventualmente discutidos a fim de apresentar como tais estratégias podem ser empregadas em processos de manufatura aditiva.

#### 3.1. Princípios sobre Fusão de Leito de Pó a Laser (L-PBF)

Os processos de manufatura aditiva (MA) são classificados em sete categorias de acordo com o padrão ISO/ASTM 52900 [13], das quais cinco são aplicáveis à fabricação de peças metálicas, como mostrado na Figura 3-1. Esses cinco processos de AM podem ser subdivididos em processos de etapa única ou de múltiplas etapas [14]. Estes últimos produzem um componente em um estado "verde" e, em seguida, processos intermediários são aplicados para produzir o componente final. Os processos de múltiplos passos geralmente aplicam partículas metálicas, frequentemente na forma de pó, dispersas em um agente ligante polimérico; logo, os processos intermediários correspondem à remoção do agente ligante (*debinding*) e à sinterização sequencial do componente verde. Já os processos de etapa única transformam o material de alimentação diretamente no componente final, sem processos intermediários. É importante notar que o componente pode exigir pós-processamento para atender às especificações desejadas, mas esses processos de AM ainda são considerados processos de um único passo, uma vez que não necessariamente requerem processamento adicional.

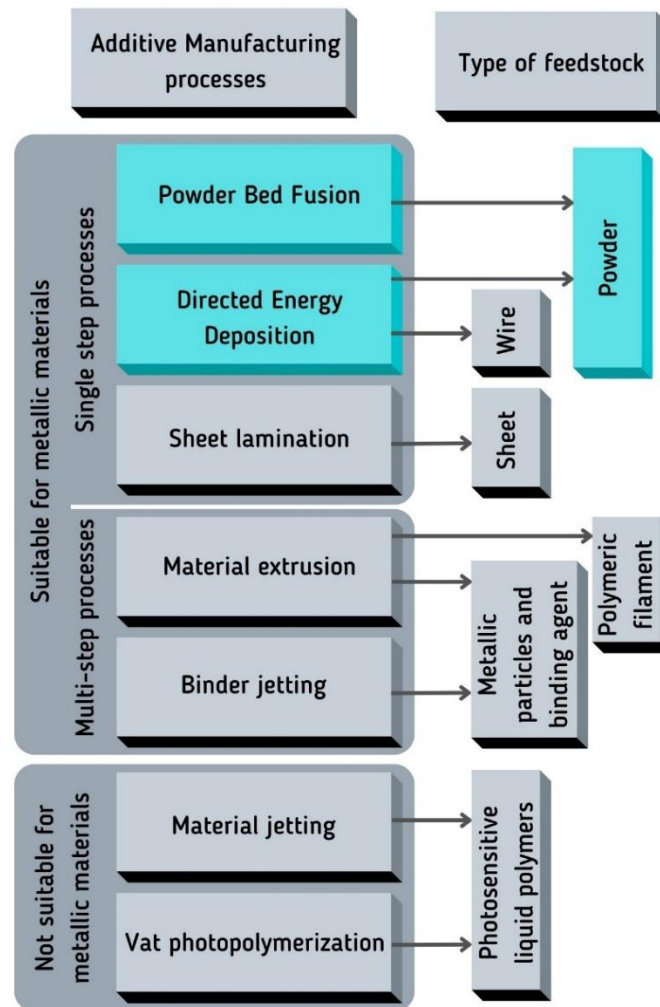


Figura 3-1: Classificação das sete categorias de processos de manufatura aditiva, com destaque para os processos baseados em pó para materiais metálicos [14].

Cada categoria pode apresentar variantes de processo de acordo com a fonte de energia (laser, feixe de elétrons ou plasma/arco elétrico), o que resulta em diferentes nomenclaturas para cada variante, como fusão por feixe de elétrons (EBM) para o processo PBF alimentado por feixe de elétrons, manufatura aditiva com arame-laser (WLAM), manufatura aditiva com arame-arco (WAAM) e manufatura aditiva com feixe de elétrons (EBAM) para os processos DED alimentados por arame e potencializados por laser, plasma/arco elétrico e feixe de elétrons, respectivamente.

A Fusão em Leito de Pó a Laser é o principal processo na categoria de PBF, mas existem termos equivalentes que são usados de forma intercambiável na literatura. Notavelmente, a Figura 3-2 apresenta o número de publicações científicas por ano no banco de dados da Web of Science (Elsevier) incluindo diferentes termos de busca. Historicamente, o termo "fusão seletiva a laser" (SLM) foi originalmente usado para designar o processo PBF baseado em laser. Em 2013, uma empresa depositou uma patente para o termo "SLM", o que levou à adoção de novos termos para evitar questões de direitos autorais, como "Sinterização Direta a Laser de Metal" (DMLS) e "Fusão de Leito de Pó a Laser" (L-PBF) [15]. Este último termo foi adotado pela maioria da comunidade científica, levando a uma mudança na terminologia de SLM para L-PBF.

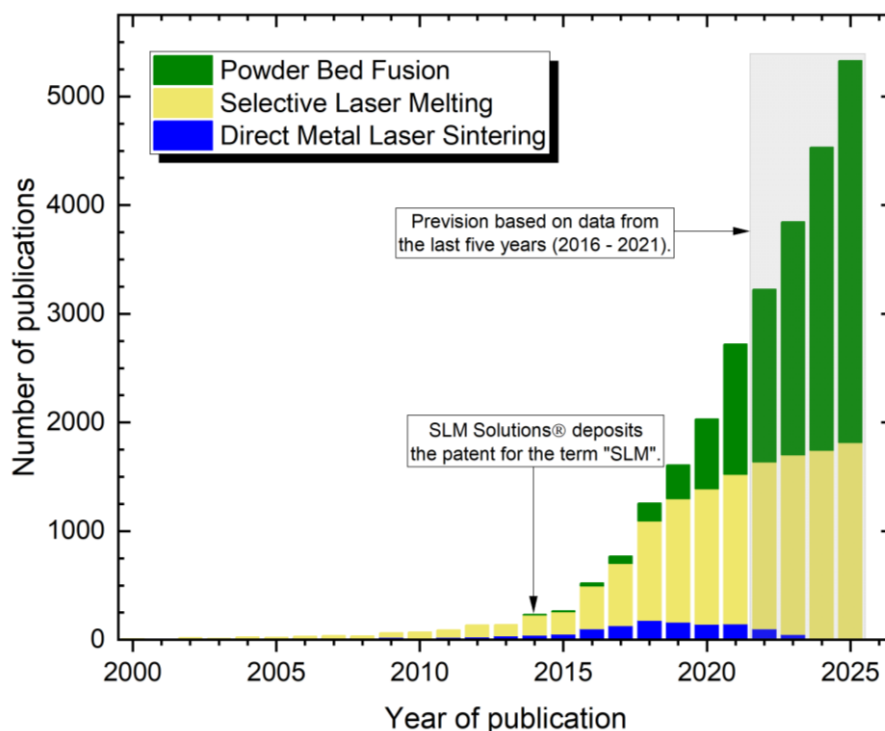


Figura 3-2: Número de artigos científicos publicados por ano para diferentes nomenclaturas do processo L-PBF. Dados extraídos do banco de dados Web of Science, gráfico elaborado pelo autor.

A instrumentação genérica de um equipamento de L-PBF é apresentada na Figura 3-3. Uma vez que o substrato é colocado no interior da câmara de

impressão e a atmosfera interna é purgada com gás inerte (normalmente, argônio), o substrato é recoberto por uma camada homogênea de pó metálico com o auxílio de uma ferramenta em forma de rolo ou vassoura. O laser é então disparado e conduzido por um sistema de espelhos e lentes, de maneira que o feixe de laser focado se desloca sobre a camada de pó através da rotação de alguns dos espelhos. O pó é localmente e seletivamente fundido pelo aporte térmico do laser, consolidando uma camada da peça a ser produzida. Uma vez que o movimento do laser foi concluído, o substrato é rebaixado em uma distância equivalente a uma espessura de camada, e o processo continua através da formação de uma nova camada de pó [9].

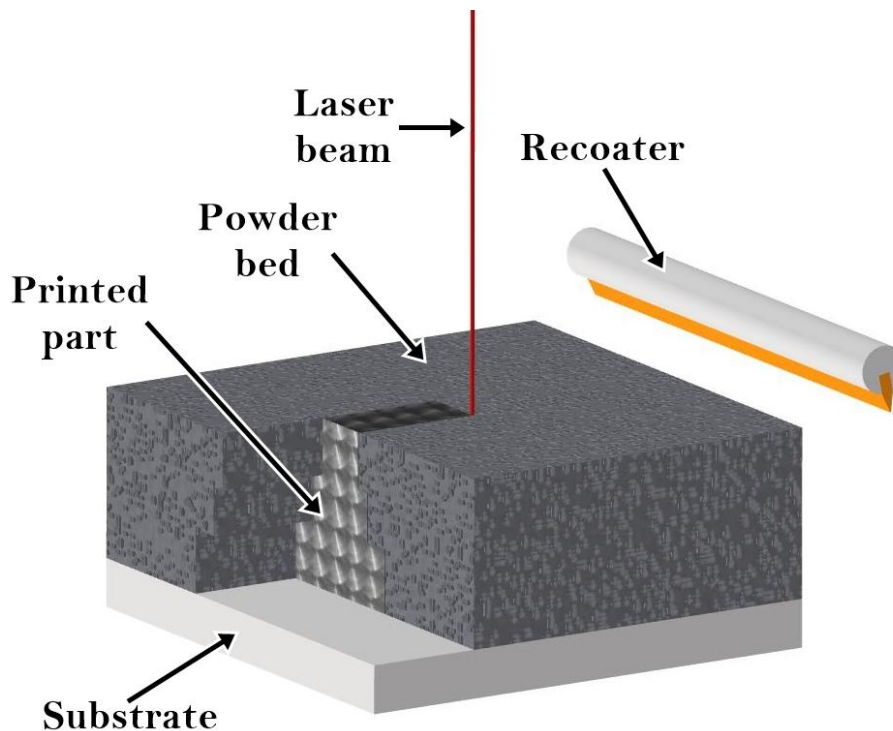


Figura 3-3: Representação esquemática do processo de Fusão em Leito de Pó a Laser (L-PBF) e seus principais componentes.

Apesar de composto por etapas relativamente simples, o processo de L-PBF possui um alto nível de complexidade devido às interações do laser com a camada de pó e com as camadas previamente consolidadas. A energia gerada pelo laser é parcialmente absorvida pelo pó metálico, aquecendo-o para produzir uma pequena poça de fusão [9, 16]. No caso do L-PBF, a densidade

volumétrica de energia (DVE, em J/mm<sup>3</sup>) que pode ser transferida e absorvida pelas diferentes camadas de pó está intimamente ligada a diferentes parâmetros do processo, como a potência ( $P$ ) (em W) e a velocidade de varredura ( $v_s$ ) (em mm/s) do laser, bem como o espaçamento entre passes ( $h$ ) (em mm) e a espessura do leito de pó ( $t$ ) (em mm) [17]. A densidade de energia pode ser calculada usando a Equação 3.1, que é o principal método para calcular a entrada de energia durante o processo, como na sua otimização [18]. Por exemplo, a formação de porosidade pode ser resultado de instabilidades na piscina de fusão devido a uma alta densidade de energia inserida durante o processo [17, 19].

$$DVE = \frac{P}{v_s * h * t} \quad \text{(Eq. 3.1)}$$

A literatura sugere cautela ao usar a Eq. 3.1, uma vez que ela não inclui alguns parâmetros relevantes do processo, como o diâmetro do laser e a direção do fluxo de gás inerte da câmara de impressão [20]. Além disso, é importante ressaltar que ela representa a energia aportada ao processo e não necessariamente a energia efetivamente transferida para fundir o leito de pó, pois as propriedades do material não são consideradas. Considerando tais hipóteses, a aplicação da DVE oferece um bom ponto de partida para a otimização de parâmetros de processo, especialmente ao considerar o processamento de novas ligas metálicas [18, 21].

Como citado, há muitos outros parâmetros a avaliar além daqueles que influenciam a DVE. Alguns autores consideram que há mais de 130 parâmetros que impactam as propriedades da peça manufaturada, como estratégia de escaneamento, atmosfera e temperatura da camada de pó [17]. A título de exemplo, Andreau *et al.* [20] reportou que a mudança na direção do fluxo de argônio pode reduzir a profundidade da poça de fusão até 33% sem alterar a largura da poça de fusão, gerando uma textura cristalográfica completamente diferente. Logo, é imperativo entender como os parâmetros de processo afetam a formação da poça de fusão e as propriedades finais da peça.

### 3.2. Métodos para produção de pós metálicos

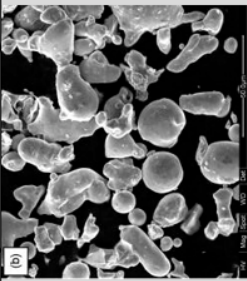
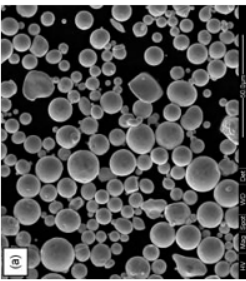
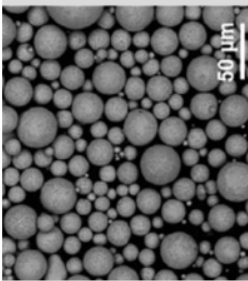
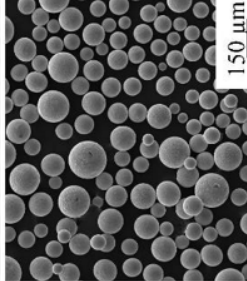
Grande parte dos processos de manufatura aditiva de metais utiliza o pó metálico como matéria-prima. Podemos classificar os processos de produção de pós metálicos em duas categorias: produção por vias mecânicas e produção por solidificação, ou simplesmente atomização.

Os processos mecânicos para produção de pós metálicos são muito similares em princípio aos processos utilizados em materiais cerâmicos, envolvendo a moagem em moinhos de bolas, planetários, ou de alta energia. No entanto, devido à sua maior ductilidade e tenacidade em comparação às cerâmicas, os metais tendem a se deformar com a ação do meio de moagem, formando partículas muito deformadas e grosseiras. Uma das estratégias empregadas para melhorar os resultados obtidos por moagem consiste no método HDH: hidrogenação, moagem e desidrogenação. A incorporação do hidrogênio resulta em maior fragilidade, permitindo uma maior eficiência na moagem e a obtenção de partículas de pó com maior facilidade, porém ainda irregulares se comparadas com outros métodos [22]. Este método possui uma baixa produtividade, sendo indicado para produção de pequenas bateladas de pó ou que não possam ser submetidos à fusão. Além disso, o método HDH também se restringe aos materiais que possuam alta solubilidade do hidrogênio e formação de hidretos intermetálicos frágeis, como o caso do titânio e suas ligas [23]. O processo de moagem também é empregado para incorporar elementos de liga em pós previamente produzidos, permitindo a modificação de ligas metálicas a um baixo investimento e obtendo característica microestruturais singulares como nanocompósitos, mas resultando em maior deformação das partículas de pó [24].

Os processos por solidificação consistem em levar a carga metálica até a fusão e formar pequenas gotículas de metal fundido, que irão solidificar durante a sua queda entre a saída do forno de fusão e o substrato. A formação dessas pequenas gotículas pode ser denominada atomização, de onde vem o nome para tais processos. Dentre as variações do processo de atomização, destacam-se a atomização a água, a atomização a gás, a atomização a plasma e a atomização centrífuga ou rotativa [25].

Os processos de atomização a água e a gás são similares, consistindo na fusão da carga metálica e utilização de um jato de água ou gás inerte (Ar ou N<sub>2</sub>) em alta pressão para atomizar o metal fundido e consolidar o pó metálico [26]. Enquanto o custo do primeiro processo é sensivelmente menor, a utilização de gás inerte para a atomização resulta em partículas com a qualidade esperada para a utilização em manufatura aditiva (partículas mais esféricas, menor quantidade de partículas satélite, menor possibilidade de contaminação, etc) [27]. Outras variação do processo de atomização inclui a atomização centrífuga ou rotativa, na qual o metal líquido é vertido sobre um substrato rotativo, consolidando as partículas sob a ação da força centrífuga [28]. Por fim, a atomização a plasma consiste no método com o melhor acabamento superficial e que pode ser combinada com o movimento rotativo na Atomização a Plasma com Eletrodo Rotativo (plasma rotating electrode process, PREP). A combinação da atomização a plasma com a força centrífuga para produzir pós metálicos extremamente esféricos, com baixíssimas rugosidade e com partículas-satélite quase inexistentes [29]. Apesar da excelente qualidade dos processos a plasma e a supressão da contaminação do pó metálico com partículas cerâmicas, o elevado custo torna este processo inviável para a maior parte das aplicações [30]. A Tabela 5-1 sintetiza algumas das principais vantagens e desvantagens para cada um desses métodos.

Tabela 3-1: Resumo comparativo dos principais processos de atomização [26, 28, 29, 91].

Processo	Aspecto morfológico *	Vantagens	Desvantagens	Ligas
Atomização a água		<ul style="list-style-type: none"> <li>Alto rendimento.</li> <li>Ampla gama de tamanhos de partículas (&lt; 500 µm).</li> <li>Matéria-prima em forma de lingote.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pós-processamento para remoção de água.</li> <li>Partículas irregulares com satélites presentes.</li> <li>PSD muito largo.</li> <li>Baixo rendimento de pó entre 20 e 150 µm.</li> </ul>	Metais não-reativos.
Atomização a gás		<ul style="list-style-type: none"> <li>Ampla gama de ligas, incluindo ligas reativas.</li> <li>Matéria-prima em forma de lingote.</li> <li>Alto rendimento.</li> <li>Ampla gama de tamanhos de partículas (&lt; 500 µm).</li> <li>Partículas esféricas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Satélites presentes.</li> <li>PSD muito largo.</li> <li>Baixo rendimento de pó entre 20 e 150 µm.</li> </ul>	Ni, Co, Fe, Ti (EIGA), Al.
Atomização centrífuga		<ul style="list-style-type: none"> <li>Ampla gama de tamanhos de partículas (&lt; 600 µm) com PSD bem estreito.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Obtenção de pó extremamente fino depende de velocidades de rotação muito elevadas.</li> </ul>	Pastas de solda, zinco para baterias, Ti e granalha de aço.
Atomização a plasma		<ul style="list-style-type: none"> <li>Partículas altamente esféricas.</li> <li>Tamanho de partículas adequada para MA (&lt; 200 µm).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Matéria-prima na forma de arame ou em pó.</li> <li>Alto custo.</li> </ul>	Ti (Ti6Al4V é a mais comum).

\* Exceto o pó de obtido por atomização centrífuga, todos pós apresentados são do aço 316L.

O processo de atomização a gás se destaca em relação aos outros pelo excelente custo-benefício na produção de pós metálicos de aços comerciais convencionais, o que está intimamente ligado ao seu princípio de funcionamento, apresentado na Figura 3-4. A matéria-prima na forma de lingotes é fundida por indução em um cadinho no parte superior do atomizador. A temperatura segue aumentando após a fusão até atingir o superaquecimento desejado. Neste ponto, o stopper rod é acionado, permitindo o fluxo de metal líquido através de um capilar até o bocal de atomização, cujo diâmetro é bem definido. Uma vez que o metal líquido flui através do bocal de atomização, um fluxo de gás inerte pulveriza a corrente de metal líquido, formando gotículas que se solidificam durante o tempo de vôo na câmara de atomização. Parte das gotículas se chocam em estado semi-sólido com a parede do atomizador, formando splats. Já os pós devidamente solidificados são coletados na parte inferior do atomizador, que contém um dispositivo (ciclone) para desviar e separar os pós extremamente finos ( $< 20 \mu\text{m}$ ) e que prejudicam a fluidez [14].

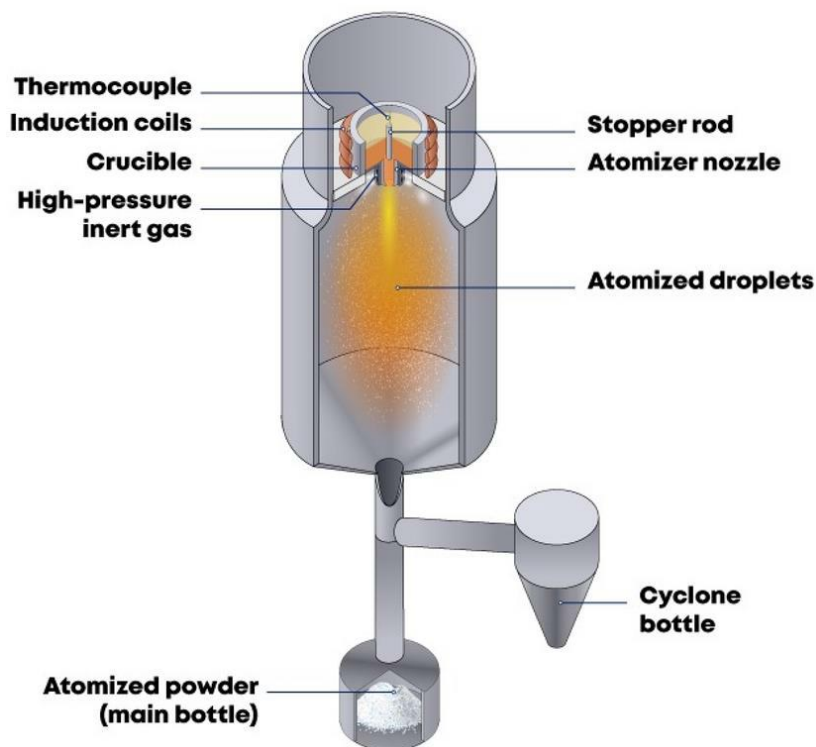


Figura 3-4: Representação esquemática do processo de atomização a gás [14].

Alguns dos desafios na atomização de aços são as elevadas temperaturas necessárias para a fusão, além da viscosidade do metal fundido, que deve ser baixa o suficiente para que o material escoe através do bocal de atomização. Apesar dos desafios, uma ampla variedade de ligas é passível de processamento por atomização a gás e já foram processadas no Laboratório de Atomização e Revestimento do DEMA – UFSCar, incluindo aços inoxidáveis [31], aços ferramenta [32], ligas amorfas [33, 34], ligas não ferrosas como Al-Si-Mg-Fe [35], ligas de alta entropia [36] e ligas quasicristalinas [37].

### **3.3. Processamento do aço inoxidável 316L por L-PBF**

A compreensão da formação microestrutural é essencial para otimizar o desempenho das ligas processadas por L-PBF. A Figura 3-5 exibe uma imagem de MEV-SE do aço inoxidável 316L processado por L-PBF, na qual três regiões se destacam. A primeira região, A, revela uma microestrutura bem homogênea, resultado de uma solidificação com interface planar. De fato, o crescimento planar é favorecido pelo alto gradiente de temperatura entre a borda e o centro da poça de fusão, o que dificulta a ocorrência de superresfriamento constitucional. Na sequência, a região adjacente B indica um crescimento epitaxial dos grãos com presença de grãos colunares orientados conforme a direção de extração de calor, perpendiculares à borda da poça de fusão e apontando para o centro da poça. O mesmo se verifica na região C, mas com grãos colunares orientados em outra direção [38]. A redução do gradiente de temperatura implica na transição da frente de solidificação de planar para colunar, colunar-dendrítico e, por fim, dendrítico. Contudo, a alta taxa de resfriamento do processo de L-PBF, na ordem de 106 K/s, não fornece o tempo suficiente para a formação dos braços dendríticos secundários, suprimindo a microestrutura dendrítica e implicando que apenas a morfologia colunar seja formada [39]. A formação dessa estrutura é acompanhada por um grande número de discordâncias, contornos de baixo ângulo e sub-grãos, sendo relacionada por vários autores com o potencial do aço 316L processado por L-PBF em aumentar a resistência mecânica sem detrimento da ductilidade [39–41].

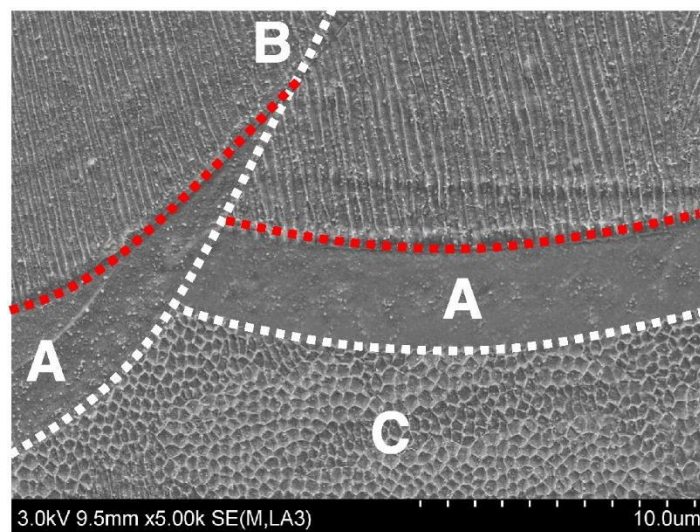


Figura 3-5: Microestrutura típica do aço inoxidável 316L produzido por L-PBF [38].

Além de afetar a morfologia e a estrutura de solidificação, os parâmetros de processo têm forte influência sobre a geração de defeitos como a porosidade. Além da típica porosidade advinda da falta de fusão dos pós metálicos, o comportamento dinâmico do metal fundido pode resultar no aprisionamento de gases e formação de porosidades pela formação de depressões e seu subsequente congelamento, conforme reportado por Khairallah et al. [42]. Outro tipo de defeito que merece destaque é a formação de poros em modo keyhole no qual a superfície do metal líquido atinge um limite de temperatura próximo à ebulição, gerando turbulência excessiva. Este tipo de defeito também é muito comum em processos de soldagem e tem sido amplamente estudado [43]. A Figura 3-6 exhibe o processo de formação desses defeitos, incluindo alguns pequenos poros originados por keyhole, fusão parcial de partículas capturadas lateralmente pela poça de fusão, respingos e poro no final do processo [42]. Logo, é bem estabelecido na literatura que a DVE empregada no processo deve estar dentro de um intervalo adequado, uma vez que uma DVE muito baixa pode originar poros oriundos da falta de fusão e uma DVE muito alta pode induzir a ocorrência de poros por keyhole [44].

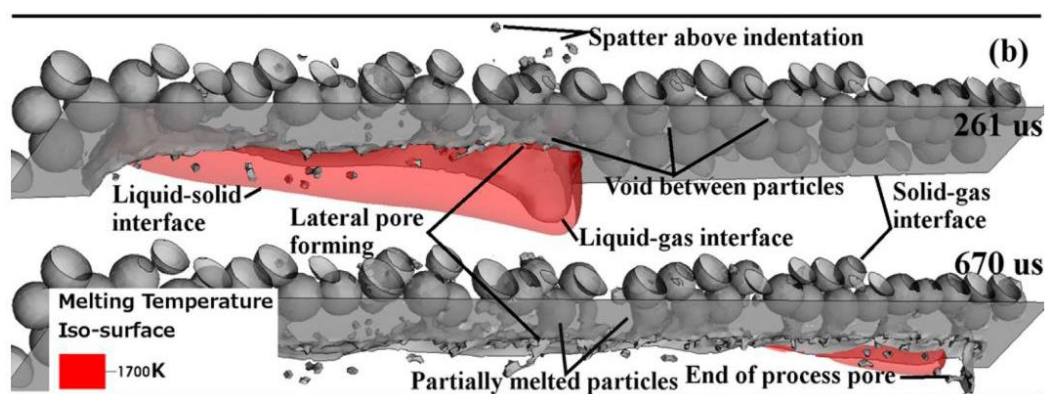


Figura 3-6: Simulação da fusão de uma única trilha do aço 316L, evidenciando a formação de defeitos como poros e respingos [42].

A microestrutura gerada no processo de L-PBF define o desempenho da liga frente às suas diversas propriedades. A seguir, trataremos em detalhes das resistências à corrosão e ao desgaste do aço 316L fabricado por L-PBF.

### 3.4. Corrosão do aço inoxidável 316L fabricado por manufatura aditiva

Devido à ampla aplicação do aço inoxidável 316L nos mais diversos setores industriais, o seu comportamento em corrosão é bem documentado na literatura. Uma grande parte dos estudos se concentra na utilização de eletrólitos com a presença de cloretos, que atuam na catalisação da quebra do filme passivo de óxido de cromo formado na superfície do aço inoxidável, resultando na corrosão por pites.

A literatura indica que as elevadas taxas de resfriamento envolvidas no processo de L-PBF podem implicar em ganho de desempenho em relação à liga produzida por meios convencionais. Sander et al. [45] avaliou as propriedades do aço inoxidável 316L em meio salino (0,6 M NaCl, 25°C). As amostras foram produzidas por L-PBF em duas condições distintas, como-impreso e recozido a 1000°C, e as suas propriedades foram comparadas com o aço obtido por forjamento convencional. A Figura 3-7 apresenta as curvas de polarização cíclica obtidas para tais amostras. É possível notar que as amostras obtidas por L-PBF apresentaram um potencial de *pitting* sensivelmente maior que a amostra forjada. Em análise química posterior por MET-EDS, verificou-se que as amostras produzidas por L-PBF não continham

a presença de inclusões de MnS, partículas que são notadamente associadas com a corrosão por pites e comumente presentes nas amostras convencionais.

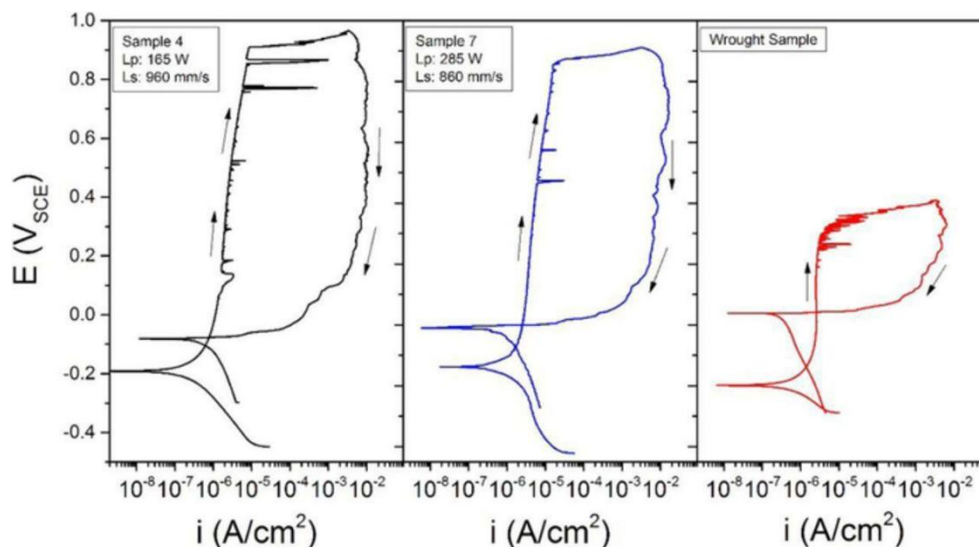


Figura 3-7: Curvas de polarização cíclica em 0,6 M NaCl do aço inoxidável 316L forjado (à direita) e produzido por L-PBF com diferentes parâmetros de processamento (à esquerda e ao centro) [45].

Outro fator que pode influenciar o desempenho da liga obtida por manufatura aditiva é a presença de porosidade. Enquanto o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e a densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ), o potencial de repassivação ( $E_{rep}$ ) e o potencial de pites ( $E_{pit}$ ) sofrem maior influência da porosidade. De fato, uma vez que se tenha iniciado a nucleação dos pites, a presença de poros implica que seja necessário um menor potencial para a repassivação, conforme ilustrado na Figura 3-8. Nesse mesmo estudo, Sun, Moroz & Alrbaey [10] verificaram uma expressiva perda de desempenho do aço processado por manufatura aditiva em relação ao mesmo aço obtido por forjamento. O mesmo pôde ser verificado para outros eletrólitos além da solução salina, como no meio simulado de células combustíveis a membrana trocadora de prótons em trabalho reportado por Kong *et al.* [46].

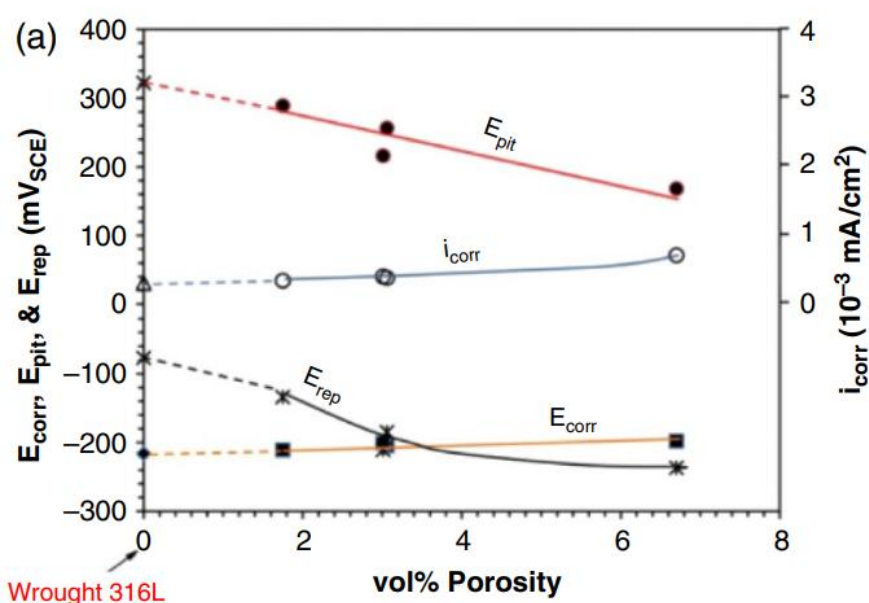


Figura 3-8: Grandezas eletroquímicas para o aço 316L pela porosidade [10].

A aparente contradição entre os resultados apresentados por Sander et al. [45] (Figura 3-7) e aqueles apresentados por Sun, Moroz & Alrbaey [10] é esclarecida com o trabalho reportado por Ni *et al.* [47]. Neste trabalho, Ni *et al.* reportaram a avaliação do comportamento eletroquímico da liga em ambiente salino (3,5 %p NaCl). Foi verificado que a liga produzida por L-PBF apresentou um  $E_{pit}$  300 mV maior (mais nobre) que a liga produzida convencionalmente e temperada, ao que se atribuiu à ausência de inclusões de MnS. Por outro lado, a taxa de corrosão e o número de pites foram maiores nas amostras produzidas por L-PBF, ocorrendo preferencialmente nos poros.

É preciso também considerar que a boa processabilidade do aço 316L por L-PBF permite produzir peças com elevada densidade em uma ampla janela de processamento [48], resultando em diferentes microestruturas e conseqüentemente diferentes comportamentos eletroquímicos de acordo com os parâmetros iniciais escolhidos para o processo. Logo, o comportamento eletroquímico da liga processada por L-PBF deve ser analisado considerando os efeitos de vários defeitos e características metalúrgicas verificadas na peça manufaturada. A Tabela 3-2 sumariza alguns dos impactos reportados na literatura sobre a suscetibilidade à corrosão do aço inoxidável 316L.

Tabela 3-2: Sumário dos efeitos sobre a suscetibilidade à corrosão do aço inoxidável 316L fabricado por manufatura aditiva. Adaptado de Sander *et al.* [8].

<b>Estrutura ou defeito</b>	<b>Efeito sobre o comportamento de corrosão</b>	<b>Referência</b>
Porosidade	Os poros podem atuar como sítios preferenciais para nucleação de pites se presentes em fração acima de 1%.	[49]
	A porosidade possui um efeito deletério sobre a suscetibilidade do aço 316L à corrosão sob tensão.	[50]
	As características de repassivação de pites podem ser influenciadas pela presença de porosidade.	[45]
Segregação de soluto	Microacoplamento galvânico entre a matriz empobrecida e a zona rica em soluto (no caso, Mo and Cr) implica em corrosão localizada nas bordas das poças de fusão.	[51]
	A suscetibilidade à corrosão sob tensão em ambientes pressurizados a quente pode ser influenciada pela segregação de soluto.	[52]
Textura	Microestrutura com grãos alongados ao longo da direção de construção possui impacto deletério sobre o comportamento da liga em corrosão sob tensão e corrosão-fadiga, aumentando a taxa de crescimento de trincas.	[50, 52]
Refinamento de grão	Microestruturas refinadas e equiaxiais geram um efeito benéfico em corrosão-fadiga.	[50]
Tensões residuais	A presença de tensões residuais aumenta a suscetibilidade à corrosão do aço 316L.	[53]

### 3.5. Desgaste do aço inoxidável 316L fabricado por manufatura aditiva

As propriedades tribológicas do aço inoxidável 316L também foram avaliadas por Sun, Moroz & Alrbaey [10], que constataram o desempenho inferior da liga fabricada por L-PBF em relação à liga forjada devido à forte influência da porosidade sobre a resistência ao desgaste. A Figura 3-9 apresenta a taxa de desgaste relativa para o aço 316L fabricado por L-PBF, tomando por padrão o aço 316L forjado, em função da porosidade. É possível notar a dependência linear da taxa de desgaste relativa com a porosidade, indicando que apenas 2% de porosidade aumenta a taxa de desgaste por um fator de 5.

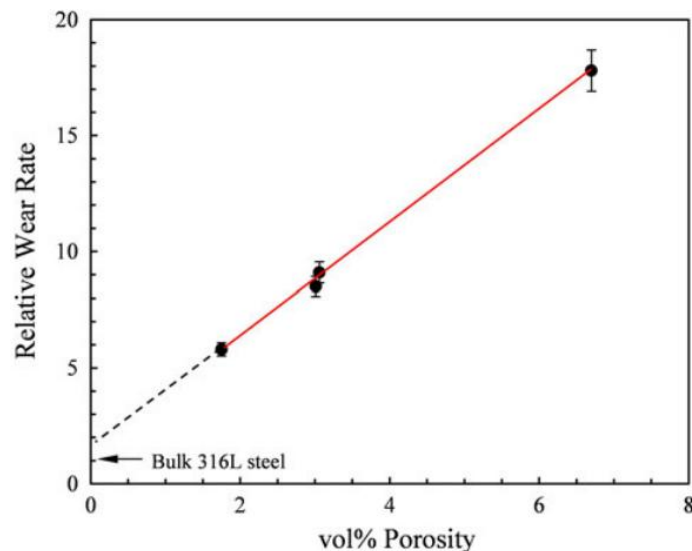


Figura 3-9: Taxa de desgaste relativa em função da porosidade [10].

Contudo, uma vez controlada a porosidade através da escolha de um conjunto de parâmetros de processo adequado, o processo de L-PBF pode se mostrar vantajoso do ponto de vista do comportamento tribológico. Bartolomeu *et al.* [9] comparou as propriedades de desgaste do aço inoxidável 316L produzido por três diferentes processos: L-PBF, prensagem a quente e fundição convencional. Os corpos de prova obtidos por L-PBF demonstraram os maiores valores de dureza, assim como os menores valores de taxa de desgaste específica e coeficiente de atrito, conforme exibido na Figura 3-10. Tal fato foi resultado do refinamento microestrutural decorrido do processo de manufatura aditiva.

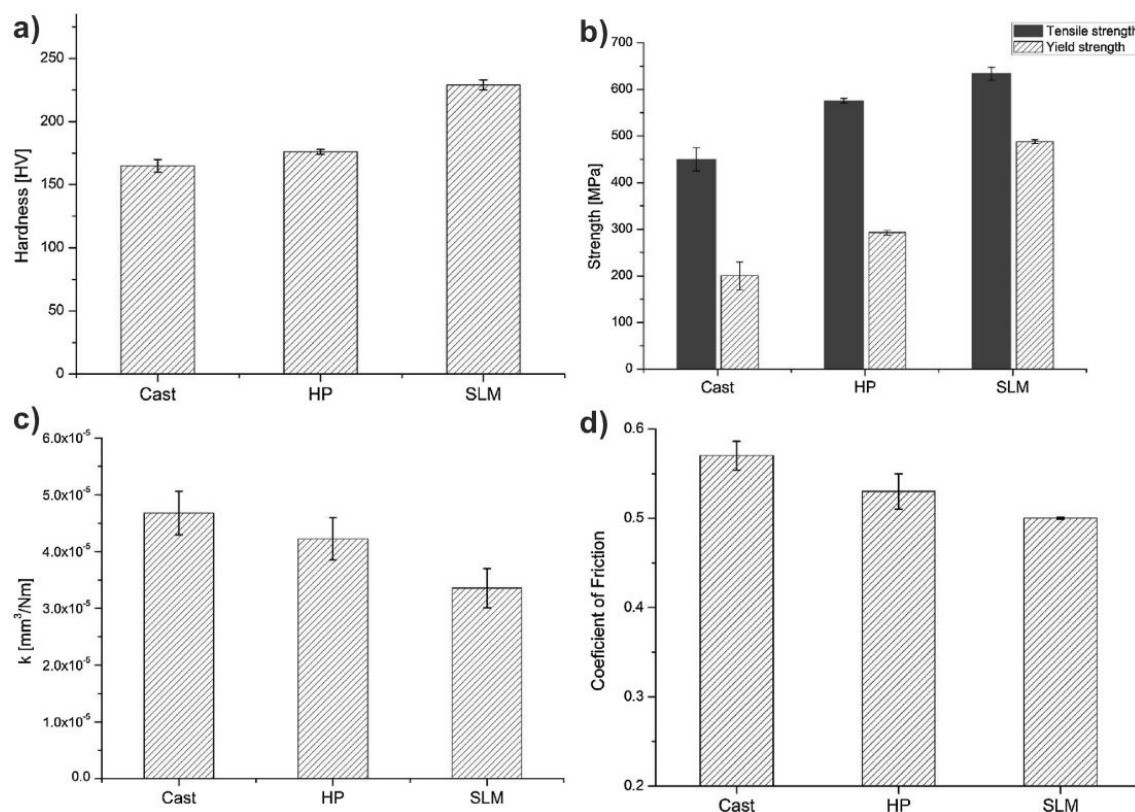


Figura 3-10: Propriedades mecânicas do aço 316L. a) Dureza Vickers. b) Resistência à tração e limite de escoamento. c) Taxa de desgaste específica. d) Coeficiente de fricção.

De maneira análoga ao comportamento eletroquímico, este exemplo evidencia a importância da escolha adequada dos parâmetros de processo a fim de extrair as melhores propriedades possíveis do material fabricado.

Considerando a grande influência da porosidade sobre a corrosão e o desgaste, é válido considerar que existe um efeito sinérgico entre ambos os processos de degradação. Logo, a avaliação do comportamento eletroquímico concomitantemente à ocorrência de desgaste é primordial para compreender o real desempenho das peças produzidas por manufatura aditiva em condições mais próximas às condições reais de operação.

Até o conhecimento dos autores, o único estudo realizado sobre a tribocorrosão do aço inoxidável 316L fabricado por L-PBF foi reportado por Stendal *et al.* [54], que avaliou o comportamento do aço 316L fabricado

convencionalmente e por manufatura aditiva em dois ambientes distintos, solução salina 0,9%p NaCl e fluido corporal simulado (SBF). Verificou-se que o potencial de circuito aberto (OCP) das amostras produzidas por L-PBF apresentou maior queda que a amostra forjada em ambas as soluções, conforme indicado na Figura 3-11. Isto indica que a liga produzida por L-PBF possui menor tendência a atingir um estado estacionário de equilíbrio entre a depassivação mecânica (e.g. remoção do filme passivo devido ao desgaste) e a repassivação eletroquímica. Por outro lado, a amostra produzido por L-PBF apresentou menor perda de massa em todos os ensaios e em ambas as soluções.

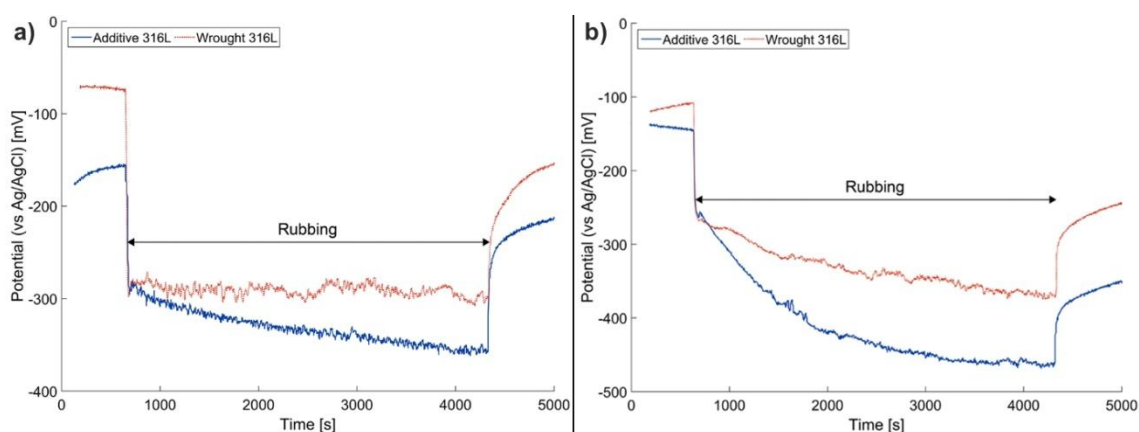


Figura 3-11: Potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo durante o ensaio de tribocorrosão em diferentes soluções. (a) 0,9%p NaCl. (b) SBF.

Apesar da falta de trabalhos que envolvam a análise de tribocorrosão, a literatura apresenta alguns esforços direcionados ao aumento do desempenho tribológico e eletroquímico de ligas produzidas por MA. Com relação aos aços inoxidáveis, que já apresentam apreciável resistência à corrosão, é válido destacar os esforços ligados ao aumento da resistência ao desgaste.

### 3.6. Estratégias para aumento da resistência ao desgaste

Com relação ao aumento da resistência ao desgaste em aços fabricados por manufatura aditiva, a abordagem mais comum é através da formação de um material compósito com a matriz ferrosa e uma dispersão de partículas

cerâmicas tais como  $TiB_2$  [55],  $TiC$  [56],  $CeO_2$  [57] e BN hexagonal [58], que atuam como agentes de reforço. Apesar dos resultados promissores desta abordagem, existem alguns pontos críticos que precisam ser considerados. Primeiro, a eficácia deste método depende da homogeneidade da mistura de pós. Se os pós não foram misturados apropriadamente, a concentração das partículas de reforço ao longo da peça impressa será desigual. Além disso, a distribuição do tamanho de partículas do pó é ligeiramente alterada ao reaproveitar o pó entre uma construção e outra, o que também pode alterar a distribuição das partículas cerâmicas no pó metálico [59]. Tais partículas também podem segregar e flutuar durante a fusão devido à densidade mais baixa e ao ponto de fusão mais elevado que o pó metálico. Logo, ter uma distribuição homogênea das partículas de reforço é um desafio complexo, especialmente em instalações nas quais o pó é reaproveitado sem o reajuste da distribuição de tamanho de partículas entre as impressões. O método mais comum para superar esta barreira é através da mistura mecânica em um moinho de alta energia, que permite obter um pó homogêneo com bom controle da composição química e da dispersão das partículas cerâmicas [56, 60, 61]. O maior problema com relação à moagem de alta energia é a formação de partículas com elevada deformação plástica e morfologia não-esférica, o que pode comprometer a fluidez do pó e resultar em defeitos na peça consolidada devido à aglomeração do pó. Nesse sentido, o uso de atomização a gás se mostra mais adequado à fabricação de pós para manufatura aditiva devido à obtenção de partículas esféricas e isentas de contaminação, como ocorre na atomização a água [62].

Outra abordagem possível é através da inserção de elementos químicos formadores de fases resistentes ao desgaste. Este é o caso da inserção de boro para formação *in situ* de boretos ricos em Cr ( $M_2B$ ) e/ou ricos em Mo ( $M_3B_2$ ). Esta abordagem vem sendo empregada por pesquisadores do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar no estudo de variados tipos de aços fabricados por *spray forming* e atomização a gás, como ferríticos [63] e supermartensíticos [12]. O grande desafio de empregar esta abordagem em aços inoxidáveis é evitar a sensitização, uma vez que a formação de

boretos de Cr e Mo implicam na redução da concentração de tais elementos na matriz, reduzindo a resistência à corrosão dos aços fabricados. Logo, a composição química global da liga precisa ser corrigida com um excedente dos elementos formadores de boreto, a fim de que a liga resultante possua matriz com composição equivalente ao aço desejado. Neste sentido, *softwares* para aplicação do método CALPHAD, como Thermo-Calc e Pandat, são essenciais para estabelecer qual a composição química inicial, contendo o excedente necessário para a formação dos boretos [63].

A literatura apresenta poucos estudos com relação à adição de boro ao aço inoxidável 316L processado por L-PBF. Lemke *et al.* [11] realizaram a adição de boro através da mistura do pó de 316L com uma liga intitulada CB, rica em C, B e elementos formadores de carbeto e boreto (V, Nb e Ti). Foram obtidas amostras com os teores de até 0,42 %p C e 0,74 %p B sem que a integridade estrutural das amostras tenha sido comprometida pela presença de micro trincas, com aumento linear da dureza e da resistência ao desgaste com o progressivo aumento da liga CB [11]. Contudo, o estudo não apresenta dados envolvendo o comportamento eletroquímico do aço inoxidável após a adição da liga CB.

Zheng *et al.* [64] realizaram um estudo das propriedades mecânicas do aço inoxidável 316L com boro processado por L-PBF. A incorporação do boro foi realizada de forma mecânica através de um moinho de bolas planetário, de forma a atingir uma composição química com 0,5 e 1,0 %p B. Os resultados indicam um aumento na microdureza, atingindo  $376 \pm 9$  e  $408 \pm 14$  HV nas ligas com 0,5 e 1,0 %p B, respectivamente. Ensaio de tração uniaxial também revelaram um aumento expressivo do limite de escoamento e limite de resistência à tração em detrimento da ductilidade nas ligas com adição de boro dentro da faixa de composição avaliada.

Até o momento de redação desta tese, não foi realizado nenhum estudo envolvendo a adição de boro em aços inoxidáveis austeníticos fabricados por atomização a gás e posteriormente processado por L-PBF, incluindo os estudos já reportados na literatura e os trabalhos em andamento no DEMa - UFSCar.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 4-1 exibe o procedimento geral adotado no presente trabalho.

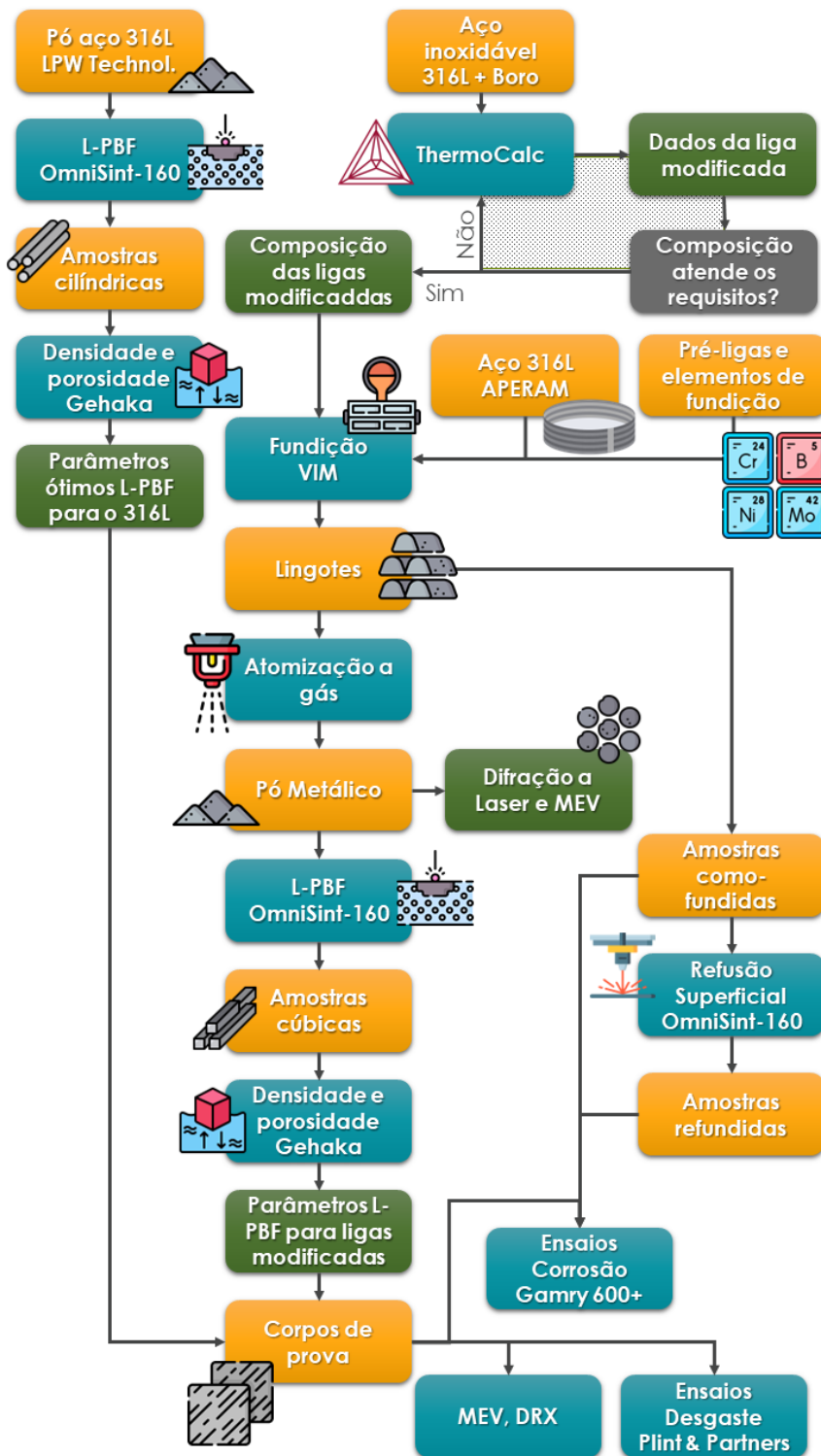


Figura 4-1: Fluxograma da metodologia geral empregada nesta tese.

O material estudado foi o aço inoxidável 316L, cuja composição nominal é dada pela norma ASTM A240 [65] e apresentada na Tabela 4-1.

Tabela 4-1: Requisitos de composição química para o aço inoxidável 316L segundo a norma ASTM A240 [65].

Fe	Cr	Ni	Mo	C	Mn	Si	N	P	S
Bal.	16,0	10,0	2,00	0,030	2,00	0,75	0,10	0,045	0,030
	18,0	14,0	3,00	máx					

#### 4.1 Cálculos termodinâmicos e design de ligas

Os cálculos termodinâmicos foram realizados por meio do software ThermoCalc com a base de dados TCFE7, que já demonstrou razoável acurácia na previsão das fases formadas em aços inoxidáveis modificados com B [63]. A utilização do software permitiu calcular quais fases se formam mediante o resfriamento da liga a partir do líquido, tanto em condições de equilíbrio termodinâmico (difusão completa no sólido e no líquido) quanto em condições mais próximas de processos com altas taxas de resfriamento, como as condições descritas pelo modelo de Scheil (difusão completa no líquido, sem difusão no sólido). Além disso, isopletas do diagrama de fases foram modeladas a fim de indicar a ocorrência de reações invariantes mediante a adição de boro, além do cálculo da composição química de cada uma das fases formadas em uma dada condição de equilíbrio.

#### 4.2 Produção e caracterização de pós metálicos

O aço inoxidável 316L na forma de pó, utilizado na etapa inicial de seleção de parâmetros de L-PBF e na confecção de corpos de prova de desgaste e corrosão, foi fornecido pela LPW Technologies, cuja faixa granulométrica nominal estava na faixa de 15 a 45  $\mu\text{m}$ . O pó metálico das ligas modificadas foi produzido a partir de chapas do aço 316L doadas pela APERAM South America (Timóteo – MG) com a adição de pré-ligas com

pureza comercial, notadamente Cr, Ni, Fe-Mo e Fe-B. As composições químicas das matérias-primas estão apresentadas no Apêndice A.

Uma vez definida as composições químicas das ligas modificadas, lingotes de 3,5 a 5 kg foram produzidos em um forno de indução a vácuo (VIM) disponível no Laboratório de Fundição do DEMa – UFSCar. Os lingotes foram cortados, a partir dos quais se retiraram amostras para análise do material na condição “como fundido”. Os demais lingotes foram utilizados convertidos em pó metálicos por meio de um atomizador a gás Hermiga 75/5VI(EAC) localizado no Laboratório de Atomização e Revestimento do DEMa/UFSCar. Os parâmetros de atomização empregados para as ligas modificadas estão descritos na Tabela 4-2.

Tabela 4-2: Parâmetros de atomização das ligas modificadas.

<b>Liga</b>	<b>Ø<sub>bocal</sub></b> <b>mm</b>	<b>T<sub>atomização</sub></b> <b>°C</b>	<b>P<sub>atomização</sub></b> <b>bar</b>	<b>Carga</b> <b>g</b>
<b>Mo3</b>	2,5	1519	24	8170
<b>Mo4</b>	2,5	1405	17	9101

O peneiramento do pó metálico será realizado com o auxílio de um agitador magnético SonicSifter da marca ADVANTECH, localizado no DEMa - UFSCar.

#### **4.3 Processo de Fusão de Leito de Pó a Laser**

O processo de manufatura aditiva de L-PBF foi realizado no equipamento OmniSint-160 (Figura 4-2), disponibilizado pela empresa OmniTek, localizada em São Paulo/SP. Esta máquina é equipada com laser de fibra dopado com itérbio (Yb) com potência máxima nominal de 400 W. Os parâmetros de processo variados foram potência do laser, velocidade de varredura e distância entre pistas. Os demais parâmetros foram mantidos constantes em todas as amostras: atmosfera (argônio, < 100ppm O<sub>2</sub>), estratégia de escaneamento (unidirecional) e rotação de 79° entre camadas a fim de evitar o alinhamento dos poros. Foi usada também a estratégia de core

shell, que consiste na construção de um fino envoltório nas bordas externas das amostras, após a realização da varredura unidirecional.



Figura 4-2: OmniSint-160, equipamento utilizado no processo de L-PBF.

Para a definição dos parâmetros ótimos de L-PBF para o aço inoxidável 316L, foram produzidos 80 cilindros com 3 mm de diâmetro e 10 mm de altura, sendo 40 combinações distintas de potência do laser (73-192 W), velocidade de escaneamento (900-1300 mm/s) e distância entre pistas ou *hatching* (70-80  $\mu\text{m}$ ). A Figura 4-3 apresenta de forma esquemática o formato e dimensões das amostras produzidas. A espessura da camada em todas as amostras foi de 30  $\mu\text{m}$  e a estratégia de varredura utilizada foi a de varredura unidirecional.

A densidade das peças produzidas foi medida experimentalmente com o auxílio de uma balança hidrostática Gehaka DSL910. As medidas foram executadas em triplicata, utilizando água deionizada como fluido de referência com adição de 0,2%<sub>v</sub> de glicerina como umectante para evitar a ocorrência de bolhas na superfície da amostra. A porosidade foi medida por análise de imagem após preparo metalográfico e tratamento das micrografias no software ImageJ [66], conforme macro apresentada no Apêndice B.

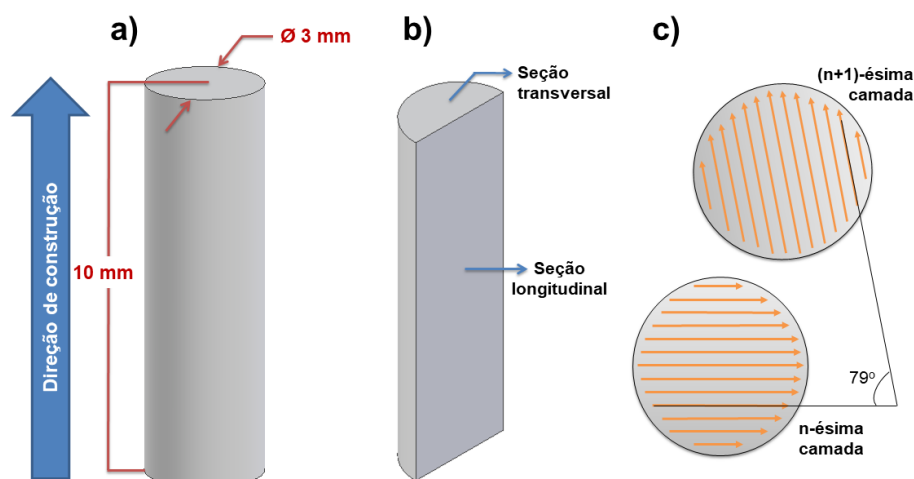


Figura 4-3: Representação esquemática das amostras construídas. a) Dimensões, em mm, e direção de construção. b) Representação das seções transversal e longitudinal. c) Estratégia de varredura adotada (unidirecional) com rotação de 79° entre sucessivas camadas.

#### 4.4 Preparação metalográfica e caracterização microestrutural

A preparação metalográfica das amostras foi realizada nas instalações do Laboratório de Metalografia do DEMa – UFSCar, conforme procedimento descrito na norma ASTM E3-01 (2017) com embutimento a frio e polimento em suspensão de alumina 1,0  $\mu\text{m}$ . Quando necessário, foi realizado ataque químico com reagente Villela (5 mL HCl, 2g ácido pícrico, 100 mL álcool etílico) através da imersão da amostra até um tempo limite de 5 min. A caracterização microestrutural foi realizada por Microscopias Ótica (MO) e Eletrônica de Varredura (MEV), além de Difração de Raios-X (DRX). As imagens de MO foram processadas através do software ImageJ [66] para medição da porosidade das amostras impressas.

A caracterização por MEV foi conduzida com o auxílio de um FEI Quanta 400 localizado no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM – UFSCar). A morfologia do pó metálico comercial foi caracterizada com um MEV Jeol 7000F e um MEV ambiental Quanta 600, localizados no Departamento de Engenharia de Materiais e Metalúrgica da Colorado School of Mines. A caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das

amostras de uma das ligas modificadas foi realizada em um MET FEI - Tecnai G2F20 disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE – UFSCar) após preparo por Focused Ion Beam (FIB) realizado no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

A difração de raios-x foi conduzida em um difratômetro de raios-X Bruker D8 Advance ECO disponível no LCE – UFSCar, e os dados foram tratados através de softwares open source como QualX 2.0 [67] e GSAS-II [68].

Ensaio de DRX também foram conduzidos no Gerador de Luz Síncrotron Alemão, DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron), que permitiu a caracterização das ligas modificadas com boro na forma de pó metálico e através de ensaios de difração de raios-X. As análises foram conduzidas na beamline P02.1 do laboratório PETRA III do DESY, utilizando uma energia de 60 keV ( $\lambda \sim 0,207 \text{ \AA}$ ). Padrão de LaB6 foi usado para calibrar a distância entre a amostra e detector, ângulo de inclinação do detector e posição do centro do feixe. O detector utilizado para aquisição da imagem foi um Perkin Elmer XRD1621. Com o software FIT2D, as imagens 2D registradas foram integradas azimutalmente para obter intensidades de DRX em função do vetor de difração  $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ , onde  $\theta$  é o ângulo de difração e  $\lambda$  é o comprimento de onda.

#### 4.5 Avaliação de desgaste

As durezas das ligas processadas por L-PBF foram medidas utilizando microdurômetro Vickers FM-800, da marca Equilam, localizado no DEMa - UFSCar. As propriedades tribológicas da liga foram avaliadas com o auxílio de um tribômetro Plint localizado no Laboratório de Desgaste do DEMa – UFSCar. Optou-se pelo ensaio em modo recíproco linear de pino sobre placa, conforme a norma ASTM G133-05 (2016), utilizando para isso pinos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com diâmetro nominal de 2,7mm e uma carga normal equivalente a 25 N. Os parâmetros de teste empregados foram: amplitude de deslocamento linear (*stroke*) de 10 mm, distância total percorrida de 100 m, tempo de ensaio de 40 s, frequência de oscilação de 5 Hz, umidade relativa de  $55 \pm 5\%$ , e temperatura de  $298 \pm 3 \text{ K}$ .

A caracterização das trilhas desgastadas foi efetuada com o auxílio de um microscópio confocal a laser Olympus LEXT OLS 4000. O tratamento dos

dados foi realizado com o software fornecido pelo próprio fabricante do microscópio confocal.

#### 4.6 Medidas eletroquímicas

O comportamento eletroquímico da liga em meio salino foi avaliado através de um potenciostato Gamry 600+ localizado no Laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEIA) do CCDM – UFSCar. Os ensaios foram realizados em triplicata utilizando uma folha de platina como contra-eletródo e um eletródo de calomel saturado (KCl) como eletródo de referência.

As amostras impressas por L-PBF foram submetidas a ensaios eletroquímicos de polarização cíclica em solução aquosa de 0,6 M NaCl conforme a norma ASTM G61-86 (2018). A sequência experimental foi composta por: (i) 1 h em potencial de circuito aberto para estabilização da interface; (ii) espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS); (iii) retorno ao potencial de circuito aberto para reestabelecimento da interface; (iv) medidas de polarização cíclica.

O tratamento dos dados dos ensaios de OCP, polarização cíclica e DL-EPR foi realizado com o auxílio do software fornecido pelo fabricante do potenciostato e Microsoft Excel. Os dados de EIS foram tratados através do programa *Measurement Model*, que é baseado na abordagem proposta por Watson & Orazem [69]. Segundo esta abordagem, é gerado um modelo de regressão representativo da impedância,  $Z_{(\omega)modelo}$ , a partir dos dados de impedância experimentais,  $Z_{(\omega)exp}$ . O modelo empregado, representado na Figura 4-4, é composto por uma resistência ôhmica,  $R_e$ , representando a resistência eletrolítica disposta em série com um certo número de elementos Voigt — cada um composto por um resistor  $R$  conectado em paralelo com um capacitor  $C$ ,  $Z_c(\omega) = -j(\omega C)^{-1}$  — cuja estrutura geral é dada pela Equação 4.1, onde  $\tau_i = R_i \cdot C_i$  é a constante de tempo do  $i$ -ésimo elemento de Voigt, cada um dos quais com uma capacitância dada por  $C_i = \tau_i/R_i$ .

$$Z(\omega) = R_e + \sum_i \frac{R_i}{1 + j\omega\tau_i} \quad \text{Eq. (4.1)}$$

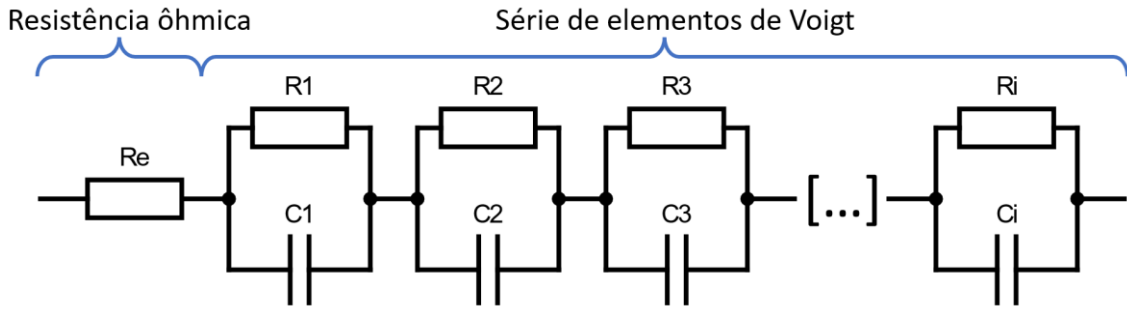


Figura 4-4: Representação gráfica do circuito modelo na abordagem proposta por Watson & Orazem [69].

A regressão dos dados por meio deste modelo permite extrair com maior eficácia e precisão as resistências do eletrólito e de polarização, bem como a capacitância efetiva global do filme passivo,  $C_{eff}$ , a partir dos dados experimentais. De fato, em frequências suficientemente altas, a impedância do  $i$ -ésimo elemento de Voigt se reduz à impedância de seu componente capacitivo, de modo que a Equação 4.3 resulta em:

$$Z(\omega) = R_e - j\omega^{-1} \sum_i (C_i)^{-1} \quad \text{Eq. (4.2)}$$

O segundo termo da Equação 4.2 isola as contribuições capacitivas, obtendo, assim, a capacitância global e efetiva do filme, ou seja:

$$C_{eff}^{-1} = \sum_i (C_i)^{-1} \quad \text{Eq. (4.3)}$$

No limite oposto, em frequências tendendo a zero, a impedância do  $i$ -ésimo elemento Voigt reduz-se ao seu componente de resistência, e a resistência à polarização,  $R_p$ , também pode ser obtida a partir da Equação 4.1:

$$R_p = Z_{\omega \rightarrow 0}(\omega) - R_e = \sum_i R_i \quad \text{Eq. (4.4)}$$

Por fim, ensaios de reativação eletroquímica potenciocinética em duplo loop (do inglês, Double Loop-Electrochemical Potentiokinetic Reactivation, DL-EPR) também foram realizados segundo a norma ISO 12732 em temperatura ambiente com uma solução de 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 M KSCN, varrendo a faixa de polarização de  $E_{ocp}$  até 300 mVECS, com uma taxa de 6 V/h.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.5. Seleção dos parâmetros de L-PBF para o aço inoxidável 316L

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos na etapa inicial do trabalho, visando a seleção de parâmetros ótimos para a manufatura do aço inoxidável 316L. Tais resultados já foram reportados na literatura em artigo publicado no periódico Soldagem & Inspeção [70].

O pó de aço inoxidável 316L utilizado foi produzido pela empresa LPW Technology por atomização a gás, possuindo tamanho nominal de partícula entre 15 e 45  $\mu\text{m}$  e com a composição química nominal dada na Tabela 5-1.

Tabela 5-1: Composição química nominal do pó metálico utilizado.

Elemento	C	Cr	Cu	Mn	Mo	N	Ni	O	P	S	Si	Fe
%p	0,03	18,0	0,50	2,00	2,50	0,10	13,0	0,10	0,025	0,010	0,75	Bal.

Esse pó foi utilizado na preparação de amostras por L-PBF utilizando equipamento nacional de modelo OmniSint-160 produzido pela empresa OMNITEK, localizada em São Paulo-SP.

#### 5.1.1 Caracterização do pó comercial

A análise morfológica qualitativa do pó indicou que todas as faixas granulométricas testadas apresentaram formato de partículas próximo ao esférico, com poucos defeitos superficiais causados pelo choque durante a atomização, além de ter sido confirmada a presença de partículas-satélite (Figura 5-1). Tais defeitos podem estar relacionados à não otimização do processo de atomização, o que pode impactar negativamente na fluidez e na compactação do pó quando utilizado em L-PBF. Isso implica na deposição irregular das camadas, o que torna as peças finais mais porosas e, conseqüentemente, com propriedades mecânicas inferiores [71]. No entanto, não foi identificada uma grande quantidade de tais defeitos, de forma que o desempenho das peças deve ser pouco afetado pela morfologia das partículas apresentada. Como indicado na Figura 5-2, a faixa granulométrica de 35 a 45

$\mu\text{m}$  corresponde à maior fração mássica ( $55\%_{m/m}$ ), enquanto as demais partículas estão distribuídas em uma faixa granulométrica entre 15 e 35  $\mu\text{m}$ . É importante ressaltar que, em processos de manufatura aditiva, distribuições granulométricas muito estreitas não são desejáveis, pois a presença de certa fração de partículas menores melhora a fluidez do pó. Portanto, o pó utilizado foi considerado satisfatório para a construção das amostras, tendo em vista as altas densidades e baixas porosidades das amostras obtidas por L-PBF, como será descrito mais abaixo.

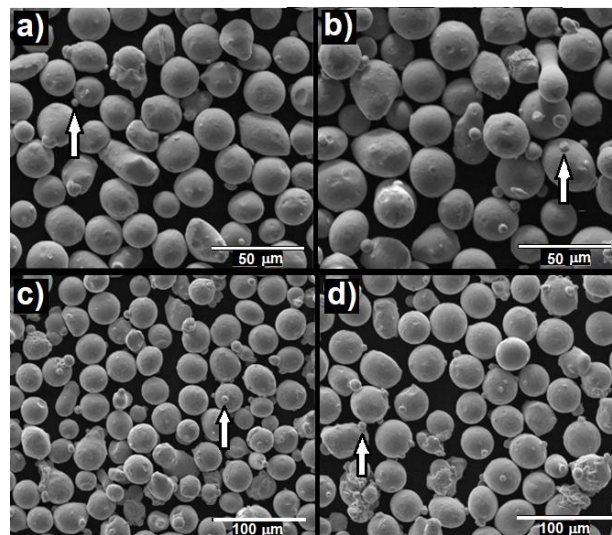


Figura 5-1: Imagens de MEV das diferentes faixas granulométricas do pó utilizado: a)  $20\ \mu\text{m} > S > 15\ \mu\text{m}$ , b)  $25\ \mu\text{m} > S > 20\ \mu\text{m}$ , c)  $30\ \mu\text{m} > S > 25\ \mu\text{m}$ , d)  $35\ \mu\text{m} > S > 30\ \mu\text{m}$ . “S” corresponde ao diâmetro das partículas. As setas indicam partículas-satélite.

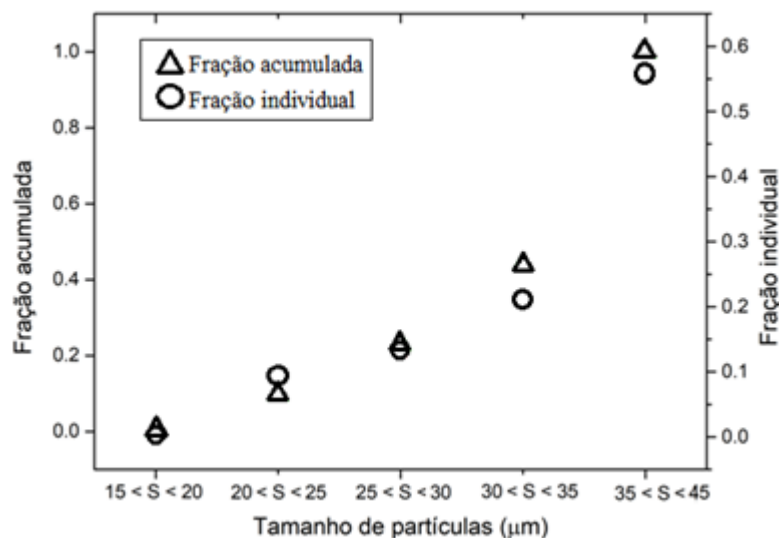


Figura 5-2: Frações mássicas acumulada e individual para cada faixa granulométrica obtida por peneiramento.

O ensaio de difração de raios-X (Figura 5-3) indicou que a formação de fases no pó é independente do tamanho das partículas, visto que a única fase encontrada em todas as faixas granulométricas testadas foi a austenita.

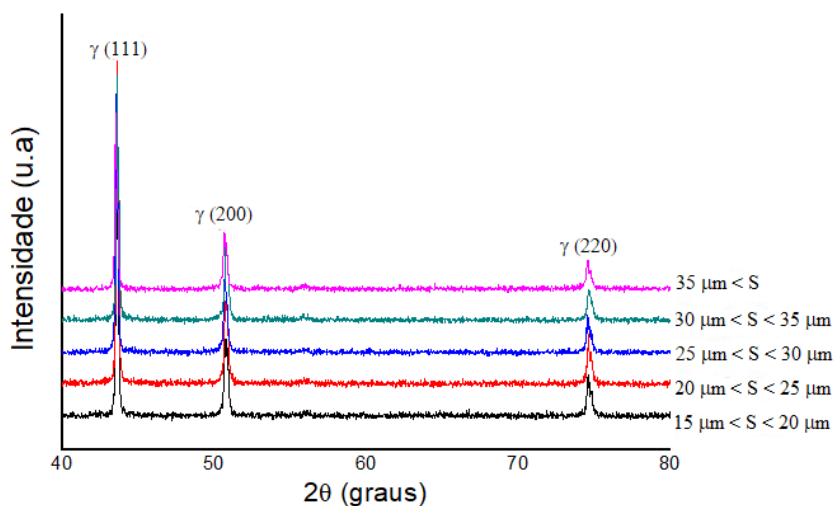


Figura 5-3: Difratogramas obtidos das diferentes faixas granulométricas do pó utilizado. Apenas picos da austenita ( $\gamma$ -Fe) foram observados.

### 5.1.2 Seleção dos parâmetros ótimos

Os valores de Densidade Volumétrica de Energia (DVE), em  $\text{J}/\text{mm}^3$ , das 80 amostras foram calculados através da equação (1), onde P = potência do

laser, em W;  $v_s$  = velocidade de escaneamento, em mm/s;  $h$  = distância entre pistas, em mm, e  $t$  = espessura de camada, em  $\mu\text{m}$ :

$$DVE = 10^3 \cdot \frac{P}{v_s * h * t} \quad (\text{Eq. 5.1})$$

A partir de tais dados e da densidade de Arquimedes foi possível construir o gráfico da Figura 5-4, ajustado com precisão satisfatória – coeficiente de determinação  $R^2 = 0,955$  – por um modelo polinomial cúbico (Eq. 5.2), no qual  $y$  = densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) e  $x$  = DVE ( $\text{J}/\text{mm}^3$ ):

$$y = 2,97289 + 0,17602x - 0,00208x^2 + 0,0000080954x^3 \quad (\text{Eq. 5.2})$$

Observa-se na Figura 5-4 que a densidade aumenta rapidamente com o aumento da DVE até atingir um patamar de densidade aproximadamente constante, para altas energias. De fato, esse perfil é comum para o processo de fusão seletiva a laser, estando em conformidade com a literatura [72, 73]. Alguns autores [74–76] apresentaram uma nova queda na densidade das amostras para altos valores de DEV. Montero-Sistiaga *et al.* [75] relataram uma pequena redução da densidade relativa em amostras de aço 316L produzidas por L-PBF com laser de potência 1 kW, se comparadas às produzidas com um segundo laser, de potência 400 W. Já Jadhav *et al.* [76], em seu trabalho com cobre puro, observaram uma queda acentuada na densidade das amostras produzidas com aportes de energia superiores a  $1400 \text{ J}/\text{mm}^3$ . Tais observações confirmam que a elevação da potência do laser, aliada à redução na velocidade de escaneamento, de forma a aumentar excessivamente a DVE (Eq. 3.1), são prejudiciais ao processo de L-PBF. De fato, a elevação da DVE aumenta o volume de material fundido e eventualmente fará com que as poças de fusão passem de semicirculares e rasas, como as observadas no presente trabalho (Figura 5-6), para finas e profundas (modo *keyhole*). Essa nova morfologia favorece o aprisionamento de gases no material solidificado, gerando porosidade adicional [77]. O fenômeno descrito resulta na queda de densidade relatada pelos autores citados. Contudo, esse efeito não foi observado no

presente estudo, pelo fato de não ter-se atingido o valor de DVE crítica para sua ocorrência, visto que foi estabelecida uma faixa de 20-110 J/mm<sup>3</sup> (Figura 5-4), bem abaixo das utilizadas por Jadhav *et al.* [76].

Três amostras com alta densidade (no patamar da Figura 5-4), mas obtidas utilizando diferentes aportes de energia, foram selecionadas para serem estudadas em mais detalhes. A

Tabela 5-2 mostra os parâmetros utilizados na preparação dessas amostras, juntamente com a DVE calculada, densidade medida e densidade relativa. As amostras foram nomeadas segundo a DVE utilizada. A densidade nominal de chapas de aço 316L produzidas por laminação é de  $8 \text{ g/cm}^3$ , valor próximo aos medidos para as amostras estudadas. Este mesmo valor de densidade nominal é empregado por outros autores que utilizaram a mesma matéria-prima deste trabalho [78].

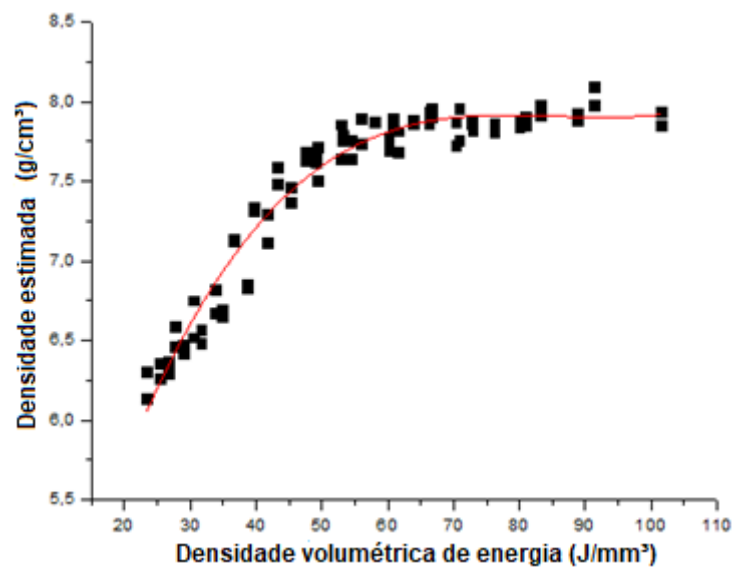


Figura 5-4: Densidade de Arquimedes em função da DEV. A linha cheia representa o ajuste da equação (2) com os pontos experimentais ( $R^2 = 0,955$ ).

Tabela 5-2: Parâmetros de processo, DVE calculada, densidade medida e densidade relativa para as três amostras escolhidas para serem estudadas em mais detalhes.

	Amostra 91	Amostra 83	Amostra 67
<b>Espessura de camada (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	$30 \pm 2$	$30 \pm 2$	$30 \pm 2$
<b>Potência (W)</b>	$192 \pm 10$	$192 \pm 10$	$192 \pm 10$
<b>Distância entre pistas (mm)</b>	$0,070 \pm 0,002$	$0,070 \pm 0,002$	$0,080 \pm 0,002$
<b>Velocidade de escaneamento (mm/s)</b>	$1000 \pm 10$	$1100 \pm 10$	$1200 \pm 10$
<b>DVE (<math>\text{J}/\text{mm}^3</math>)</b>	$91,4 \pm 8,2$	$83,1 \pm 7,5$	$66,7 \pm 5,9$
<b>Densidade (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>	$8,091 \pm 0,035$	$7,980 \pm 0,008$	$7,959 \pm 0,037$
<b>Densidade relativa (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>	100,00%	99,75%	99,49%

### 5.1.3 Caracterização microestrutural

A porosidade das três amostras selecionadas foi analisada por microscópio ótico (MO). Imagens da seção longitudinal das amostras não atacadas são mostradas na Figura 5-5. A Tabela 5-3 mostra os valores da fração de poros medida para a seção transversal e longitudinal das amostras. Verifica-se que a amostra 91 é a menos porosa, ao passo que a 67 apresentou mais poros (Figura 5-5). A fração de poros na maioria das amostras ficou abaixo de 1% (Tabela 5-3) o que mostra uma alta densificação após a L-PBF. Verifica-se também uma distribuição razoavelmente homogênea de poros nas amostras. Foi possível observar também, através das imagens de MO, as poças de fusão das amostras (Figura 5-6), depois de serem submetidas a ataque metalográfico. Essas estruturas apresentam largura e profundidade constante ao longo da direção de construção. Entretanto, nas laterais das mesmas, as poças aparentam ser mais finas e profundas que as do centro, como mostrado na Figura 5-6, provavelmente devido à técnica de *core shell*. Já nas imagens da seção transversal das amostras, podem ser observadas as

marcas de pista, que indicam o caminho percorrido pelo feixe de LASER conforme o material é fundido, e a orientação relativa entre as mesmas.

Tabela 5-3: Porosidade, em porcentagem de área, medida através de análise das imagens de MO das amostras 91, 83 e 67, nas seções longitudinal e transversal.

	Longitudinal			Transversal
	Região inferior	Região central	Região superior	
<b>Amostra 91</b>	0,31 ± 0,02%	0,23 ± 0,02%	0,26 ± 0,01%	0,08 ± 0,03%
<b>Amostra 83</b>	0,29 ± 0,05%	0,36 ± 0,03%	0,39 ± 0,04%	0,16 ± 0,04%
<b>Amostra 67</b>	0,82 ± 0,03%	1,22 ± 0,01%	0,93 ± 0,01%	0,68 ± 0,03%

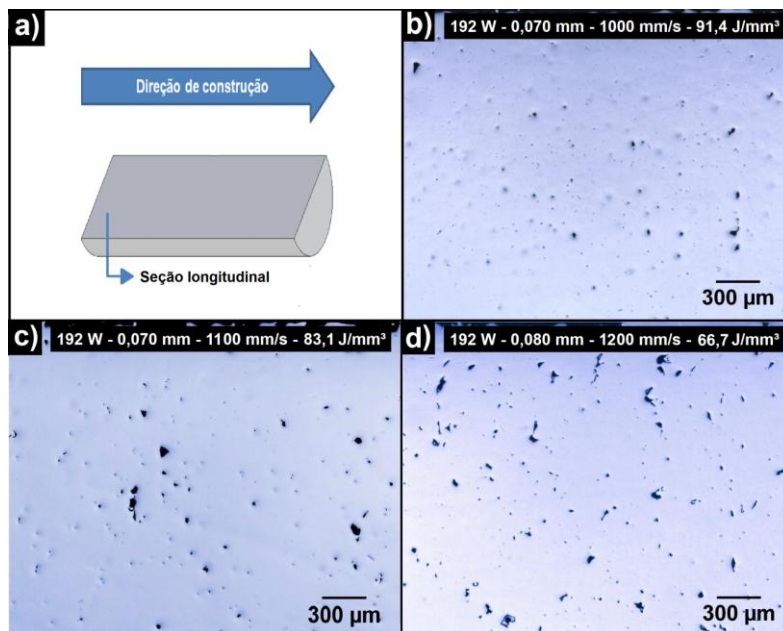


Figura 5-5: Avaliação de porosidade. a) Representação esquemática do corpo de prova, sua direção de construção e seção analisada. Imagens de MO da seção longitudinal das amostras b) 91, c) 83 e d) 67.

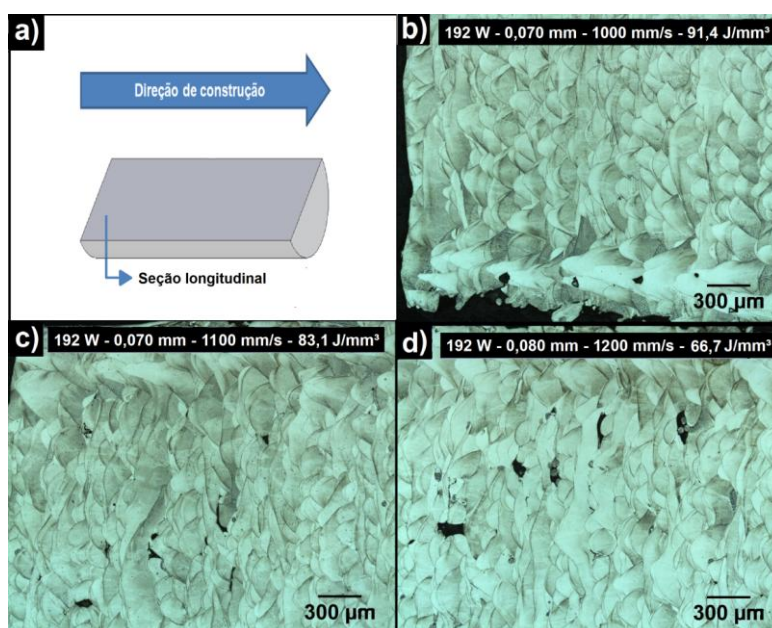


Figura 5-6: Microestrutura na seção longitudinal. a) Representação esquemática do corpo de prova, sua direção de construção e seção analisada. Imagens de MO da seção longitudinal das amostras b) 91, c) 83 e d) 67.

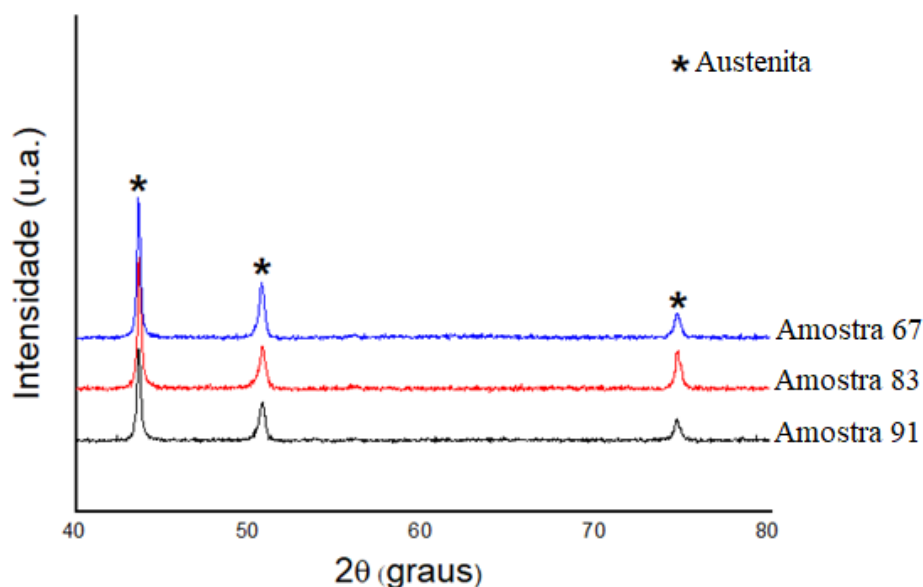


Figura 5-7: Difratomogramas das amostras 91, 83 e 67. Apenas picos da austenita ( $\gamma$ -Fe) foram observados.

A Figura 5-7 mostra os difratogramas dos cilindros obtidos por L-PBF. A indexação dos difratogramas obtidos revelou que a fase majoritária nas três amostras é a austenita, não sendo possível identificar a presença de outras

fases. Os três picos principais correspondem aos valores de  $2\theta$  iguais a  $43^\circ$ ,  $51^\circ$  e  $75^\circ$ , característicos da austenita presente no aço inoxidável 316L.

## 5.2. Modelagem termodinâmica da composição química do aço 316L com adição de boro

Os cálculos termodinâmicos serão realizados por meio do software ThermoCalc com a base de dados TCFE7, que já demonstrou boa acurácia na previsão das fases formadas em aços inoxidáveis modificados com B [63]. A utilização desse software permite calcular quais fases se formam mediante o resfriamento da liga a partir do líquido, tanto em condições de equilíbrio termodinâmico (difusão completa no sólido e no líquido) quanto em condições mais próximas de processos com altas taxas de resfriamento, como as condições descritas pelo modelo de Scheil (difusão completa no líquido, sem difusão no sólido). Além disso, é possível calcular diagramas de fase pseudo-binários que poderão indicar a ocorrência de reações invariantes mediante a adição de boro, além da simulação da composição química de cada uma das fases formadas em uma dada condição de equilíbrio.

Os cálculos realizados utilizaram como ponto de partida a composição química do aço 316L dada na Tabela 5-4, de acordo com os limites determinados na norma ASTM A240 [65]. Todas as modificações de composição foram realizadas a partir desta composição base e serão apresentadas em detalhes a seguir.

Tabela 5-4: Composição nominal do aço inoxidável 316L utilizado como base para os cálculos termodinâmicos.

Fe	Cr	Ni	Mo	C	Mn	Si
Bal.	17,0	12,0	2,5	0,030	2,00	0,50

### 5.2.1. Comportamento do aço inoxidável 316L

Inicialmente, o comportamento de solidificação do aço inoxidável 316L sem adição de boro foi avaliado. A Figura 5-8 apresenta o caminho de

solidificação durante a formação das primeiras fases sólidas para o aço inoxidável 316L sob condições de equilíbrio termodinâmico. É possível notar que a primeira fase sólida formada durante a solidificação é a fase BCC, correspondente à fase ferrita ( $\text{Fe-}\delta$ ), a 1443 °C. Conforme a solidificação progride, a fase FCC (austenita,  $\text{Fe-}\gamma$ ) começa a se formar em 1432 °C, até que todo o líquido tenha solidificado a 1414 °C. A transformação de fase no estado sólido BCC  $\rightarrow$  FCC se inicia próximo a essa temperatura, e a liga está completamente austenítica ao atingir 1265 °C.

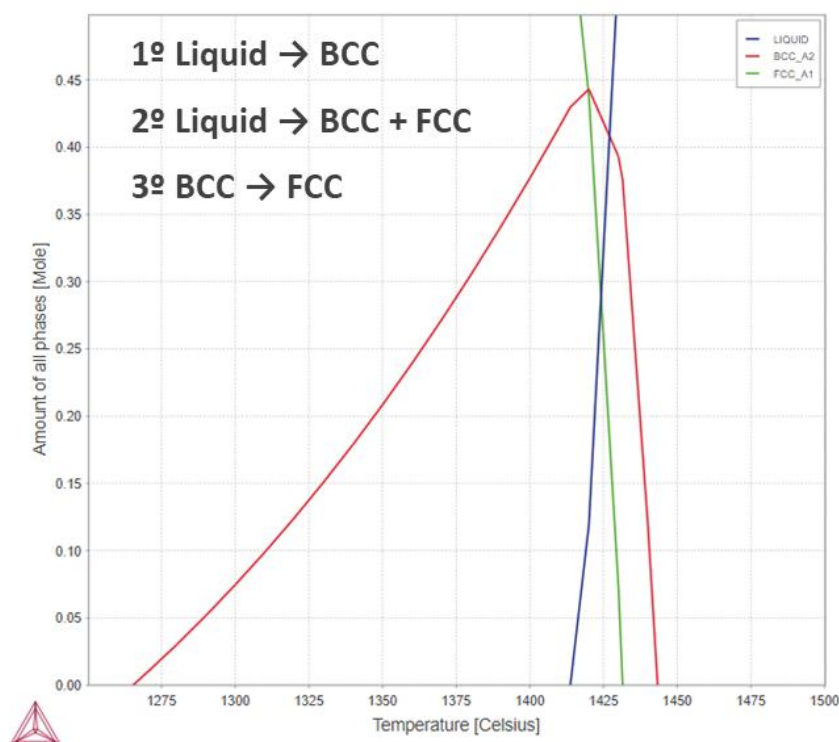


Figura 5-8: Fração de fases em função da temperatura, evidenciando a formação das primeiras fases sólidas para o aço inoxidável 316L.

Devido às elevadas taxas de resfriamento envolvidas nos processos de manufatura aditiva, o modelo de solidificação de Scheil pode fornecer uma indicação mais precisa da formação de fases durante a solidificação. A Figura 5-9 apresenta o diagrama de solidificação de Scheil para o aço inoxidável 316L. O mesmo comportamento de formação da fase BCC seguido pela solidificação da fase FCC, contudo com as temperaturas de formação dos

primeiros sólidos deslocadas para menores valores devido ao superresfriamento constitucional causado pela segregação de soluto – sobretudo a segregação de Mo.

De acordo com o modelo de Scheil, que supõe que não há difusão nas fases sólidas, a transformação em fase sólida BCC  $\rightarrow$  FCC não está sendo considerada. Portanto, o aço inoxidável 316L apresenta uma microestrutura duplex sob condições de Scheil, sendo composto majoritariamente por austenita com uma fração menor de ferrita. Processos de manufatura aditiva com taxas de resfriamento mais moderadas, como deposição por energia direta (DED), resulta na formação deste tipo de microestrutura. Por outro lado, o processo de L-PBF resulta na formação de uma microestrutura completamente austenítica, conforme demonstrado anteriormente na primeira etapa desta tese [70].

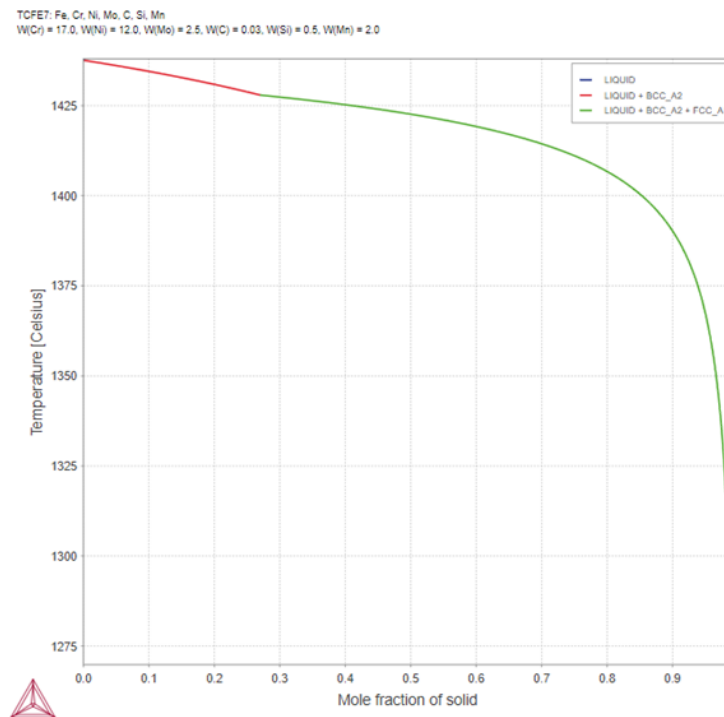


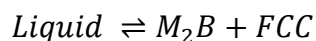
Figura 5-9: Diagrama de Scheil para o aço inoxidável 316L.

Mesmo que o modelo de Scheil não descreva de maneira precisa a formação de fases no processo de L-PBF, tais resultados podem constituir um indicador da suscetibilidade da liga a trincas a quente. Portanto, a adição de

elementos de liga nas ligas modificadas com boro deve visar não apenas a correção da composição química da matriz para que esta corresponda à composição nominal do aço inoxidável 316L, mas também para formar a fase BCC sob as condições de Scheil para prevenir as trincas a quente.

### 5.2.2. Ajuste de composição do aço inoxidável 316L com adição de boro

A Figura 5-10 apresenta a isopleta do diagrama de fases do aço inoxidável 316L com boro. É possível notar a presença de um campo de formação da fase BCC para teores de B abaixo de 0,25%p, onde a primeira fase formada no resfriamento seria a fase BCC. A partir deste teor em diante, a primeira fase sólida formada é a fase FCC. Este diagrama também indica que existe uma reação eutética próximo a 1 %p B, conforme a equação a seguir:



onde  $M$  representa os elementos metálicos (Cr,Mo,Ni).

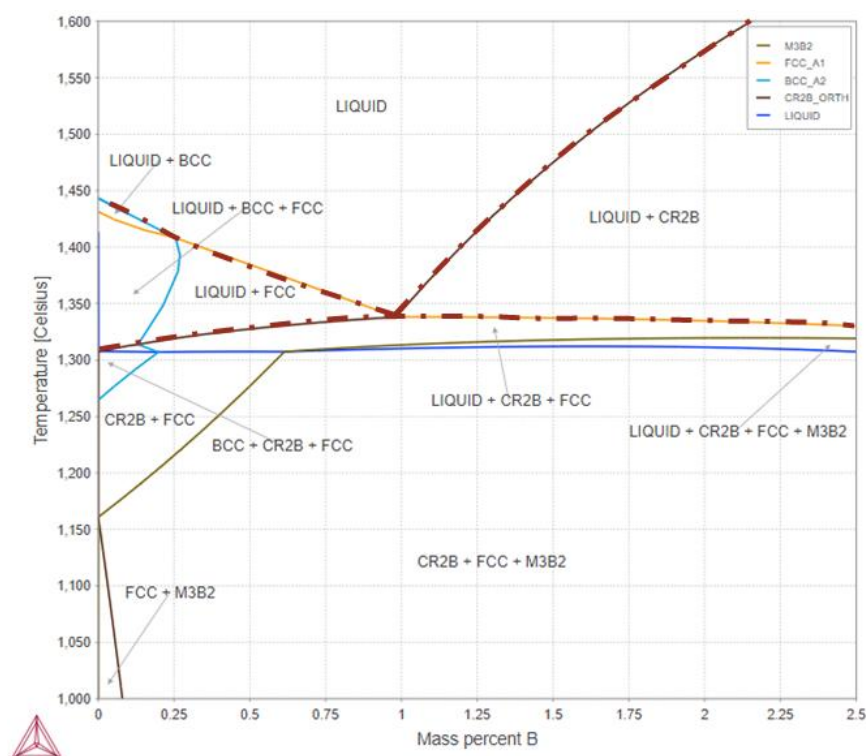


Figura 5-10: Isopleta do diagrama de fases pseudo-binário 316L + B. As linhas tracejadas em vermelho indicam a presença da transformação eutética.

Foram selecionadas quatro adições de boro a serem avaliadas: duas composições hipoeutéticas com 0,50 e 0,75%p B, uma composição próximo ao eutético com 1%p B e uma composição hipereutética com 1,25%p B. De modo geral, a adição de boro implica na depreciação da matriz em termos do teor de Cr e Mo devido à formação dos boretos  $M_2B$  e  $M_3B_2$ , respectivamente. Logo, é necessário avaliar a composição e fração das fases presentes no equilíbrio para cada uma dessas quatro condições de adição de boro.

A Tabela 5-5 apresenta a composição da matriz FCC nas condições de equilíbrio termodinâmico a 1000°C para a liga com adição de 0,5%p B. Podemos notar que a adição de boro resultou em níveis de Cr e Mo abaixo da faixa permitida para o aço 316L, conforme esperado. Após realizar algumas iterações com aumentos progressivos de Cr e Mo, a composição nominal da liga foi corrigida de forma a conter 18,5%p Cr e 3%p Mo, resultando em uma matriz FCC com composição química dentro da faixa de composição esperada para o 316L, conforme indicado na Tabela 5-6. Adições ainda maiores de Mo até 4%p permitiram alterar as frações das fases presentes, alterando a quantidade dos boretos presentes mas mantendo a matriz com composição similar ao 316L.

A adição de diferentes teores de Mo favorece não apenas uma fração de fases distinta, como também um diferente comportamento da liga durante a solidificação. A Figura 5-11 apresenta o diagrama de Scheil para as ligas modificadas com 0,5%p B e com composição corrigida com Cr e Mo adicionais. É possível notar que a adição de boro alterou o perfil de solidificação do aço 316L, resultando na formação inicial da fase FCC, ao contrário do que ocorre com o aço 316L nominal (Figura 5-9). Contudo, a progressiva adição de Cr e Mo, que são elementos alfa-gênicos, permite a obtenção da fase BCC como sendo a primeira fase formada pelo modelo de Scheil. De fato, a adição de tais elementos já é reportada na literatura como uma solução para evitar a formação de trincas a quente durante a soldagem de aços inoxidáveis austeníticos [79], como o 316L. Portanto, selecionou-se as ligas com adição de 0,5%p B foram modificadas para uma composição global de 18,5%p Cr e diferentes teores de Mo (3 e 4%p), a fim de verificar se o comportamento

distinto na formação das fases previsto no ThermoCalc poderia trazer algum impacto tecnológico durante o processamento do pó metálico por laser.

Tabela 5-5: Comparação entre a composição nominal do aço 316L e a composição química da fase FCC do aço 316L com 5%p B a 1000°C.

FCC, 0.5%B		
1000°C	<b>316L</b>	<b>FCC comp.</b>
	<i>Nominal</i>	
<b>Fe</b>	Bal.	68,65
<b>Cr</b>	17,00	15,41
<b>Ni</b>	12,00	12,69
<b>Mo</b>	2,50	1,68
<b>Mn</b>	1,00	1,01
<b>Si</b>	0,50	0,53
<b>C</b>	0,03	0,03
<b>B</b>	0,50	0,00

Tabela 5-6: Composição química da matriz FCC e fração de fases da liga 316L com 18,5%p Cr e adição de 0,5%p B a 1000°C, para diferentes teores de Mo.

	Composição da matriz (FCC)					Fração de fases		
	Fe	Cr	Ni	Mo	C	FCC_A1	CR2B	M3B2
<b>3%p Mo</b>	66,69	17,17	12,70	1,85	0,03	61,02%	3,37%	35,61%
<b>4%p Mo</b>	65,97	17,80	12,73	1,91	0,03	48,50%	1,81%	49,69%

Um comportamento similar foi verificado na liga com adição de 0,75%p B. A maior adição de boro requereu um maior acréscimo de Cr, 19,0%p em vez de 18,5%p como na liga com 0,5%p B. Devido ao caráter gamagênico do boro, a formação da fase BCC como primeira fase sólida só foi possível mediante a redução teor de Ni, também gamagênico, de 12,0% para 11,0%p. Nas ligas eutética e hipereutética, o ajuste de composição foi realizado apenas de forma a permitir a obtenção de uma matriz com composição química adequada ao aço 316L, já que nesses casos a formação da fase BCC como primeira fase sólida é inviável.

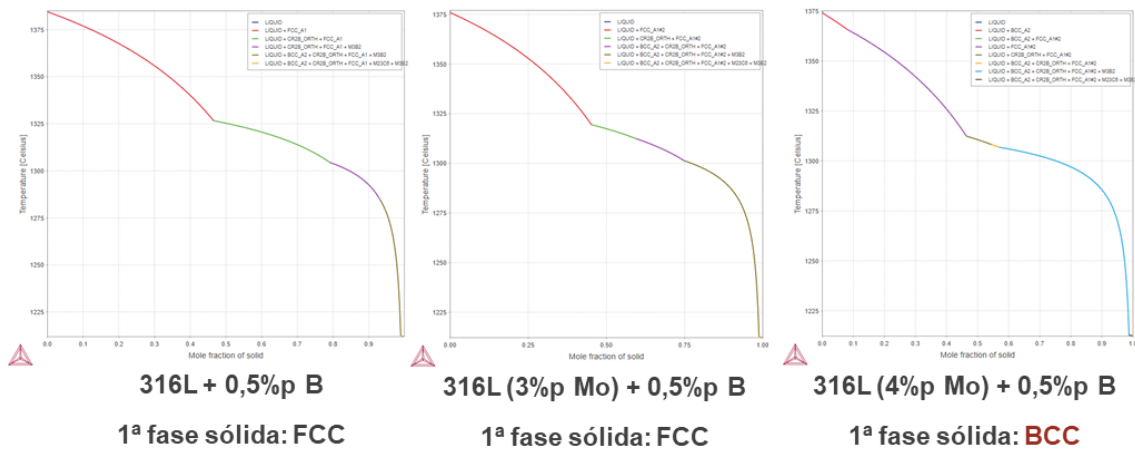


Figura 5-11: Diagrama de Scheil para o aço 316L com adição de 0,5%p B, sem correção de composição (à esquerda), e com 18,5%p Cr e diferentes teores de Mo (centro e direita).

As respectivas composições nominais são apresentadas na Tabela 5-7. Foram selecionadas duas ligas hipoeutéticas com teor de boro em 0,75 %p. O teor de Mo de tais ligas foi ajustado de maneira a obter tanto a fase BCC quanto a fase FCC como primeiro sólido formado no modelo de Scheil. É digno de nota que os teores de Cr, Ni e Mo foram ajustados convenientemente de forma a sempre obter uma liga com matriz FCC com composição química dentro da faixa esperada para o 316L, conforme indicado na Tabela 5-8. Enquanto ligas muito próximas do eutético e hipereutéticas sejam igualmente capazes de fornecerem uma matriz FCC com composição similar ao 316L, a formação de boretos primários a partir do eutético resultaria em ligas extremamente duras e resistentes ao desgaste, porém muito frágeis e com elevada suscetibilidade ao trincamento durante a produção da liga por L-PBF.

Tabela 5-7: Ligas selecionadas a partir dos cálculos pelo método CALPHAD.

Liga	Composição nominal						Primeiro sólido formado (Scheil)	Fração de fases (1200°C)		
	B	Fe	Cr	Ni	Mo	C		FCC	Cr2B	M3B2
Mo3	0,75	Bal.	19,0	11,0	3,0	0,03	Austenita	70,1%	7,5%	22,4%
Mo4	0,75	Bal.	19,0	11,0	4,0	0,03	Ferrita	53,4%	4,7%	41,8%

Tabela 5-8: Composição química da matriz FCC a 1200°C para cada uma das ligas modificadas com boro.

Liga	Composição matriz					
	Fe	Cr	Ni	Mo	C	B
Mo3	Bal.	16,43	11,94	2,57	0,033	-
Mo4	Bal.	16,98	11,97	2,64	0,033	-

### 5.3. Caracterização de pó metálico das ligas modificadas

O processo de atomização a gás possibilitou a obtenção de pós modificados com boro a partir dos lingotes produzidos no forno VIM (Figura 5-12). Foram realizadas duas atomizações, uma para cada liga modificada. O rendimento total, dado pela relação entre a massa total de pó atomizado pela carga, foi superior a 90% para ambas as atomizações, conforme indicado na Tabela 5-9. A fim de obter um volume adequado de pó para o processo de L-PBF, optou-se por utilizar o pó na faixa granulométrica de 20 a 75  $\mu\text{m}$ , resultando em um rendimento útil em torno de 55% para ambas as atomizações.



Figura 5-12: Lingotes utilizados na atomização de uma das ligas modificadas.

Tabela 5-9: Resumo dos resultados das atomizações das ligas modificadas.

Liga	T <sub>atomização</sub> °C	P <sub>atomização</sub> bar	Carga g	Relação G/M	Rendimento Total * %	Rendimento Útil ** %
Mo3	1519	24	8170	4,41	90,5	56,0
Mo4	1405	17	9101	2,65	92,4	54,1

\* Fração da carga que foi transformada em pó ou splats finos.

\*\* Fração da carga que foi transformada em pó na faixa útil para uso em L-PBF.

A Figura 5-14 apresenta a distribuição granulométrica do pó na faixa granulométrica de 20 a 75 µm. Apesar de tratar-se de um pó ligeiramente mais grosseiro em comparação com o pó comercial de aço 316L fornecido pela LPW Technology, como evidenciado pelos valores de d10, d50 e d90 (Figura 5-13b), a faixa escolhida segue adequada para a utilização no processo de L-PBF. O pó comercial também apresentou uma distribuição granulométrica ligeiramente mais larga, conforme evidenciado pela largura de pico à meia altura (FWHM, Figura 5-13a), ponto que poderia comprometer a fluidez das ligas modificadas. Apesar da distribuição mais estreita, não foram verificados problemas de fluidez com o pó durante a impressão das peças por L-PBF.

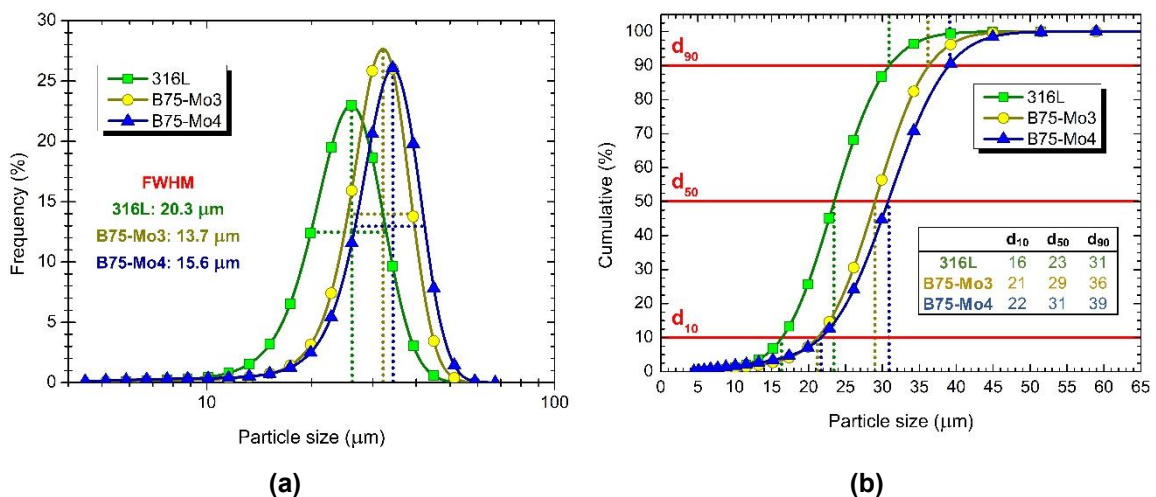


Figura 5-13: Distribuição granulométrica por frequência (a) e acumulada (b) dos diferentes pós de aço inoxidável.

Os pós modificados apresentaram características muito similares entre si em termos de morfologia e microestrutura. A morfologia dos pós atomizados se

mostrou adequada ao processo de L-PBF, apresentando formato esférico com a presença de algumas partículas satélites, conforme ilustrado na Figura 5-14.a e Figura 5-14.b. As partículas satélites e a rugosidade superficial dos pós são mais evidentes na imagem de MEV-SE, conforme mostrado na Figura 5-14.c. Os boretos formados apresentam uma morfologia em forma de rede tridimensional, como indicado na Figura 5-14.d. Apesar da eventual presença de tais defeitos, o pó produzido era em sua maioria esférico com bom acabamento superficial, sendo considerado adequado para o processamento por L-PBF. De fato, posteriormente não foram encontrados problemas relacionados à fluidez do pó durante o processamento por L-PBF.

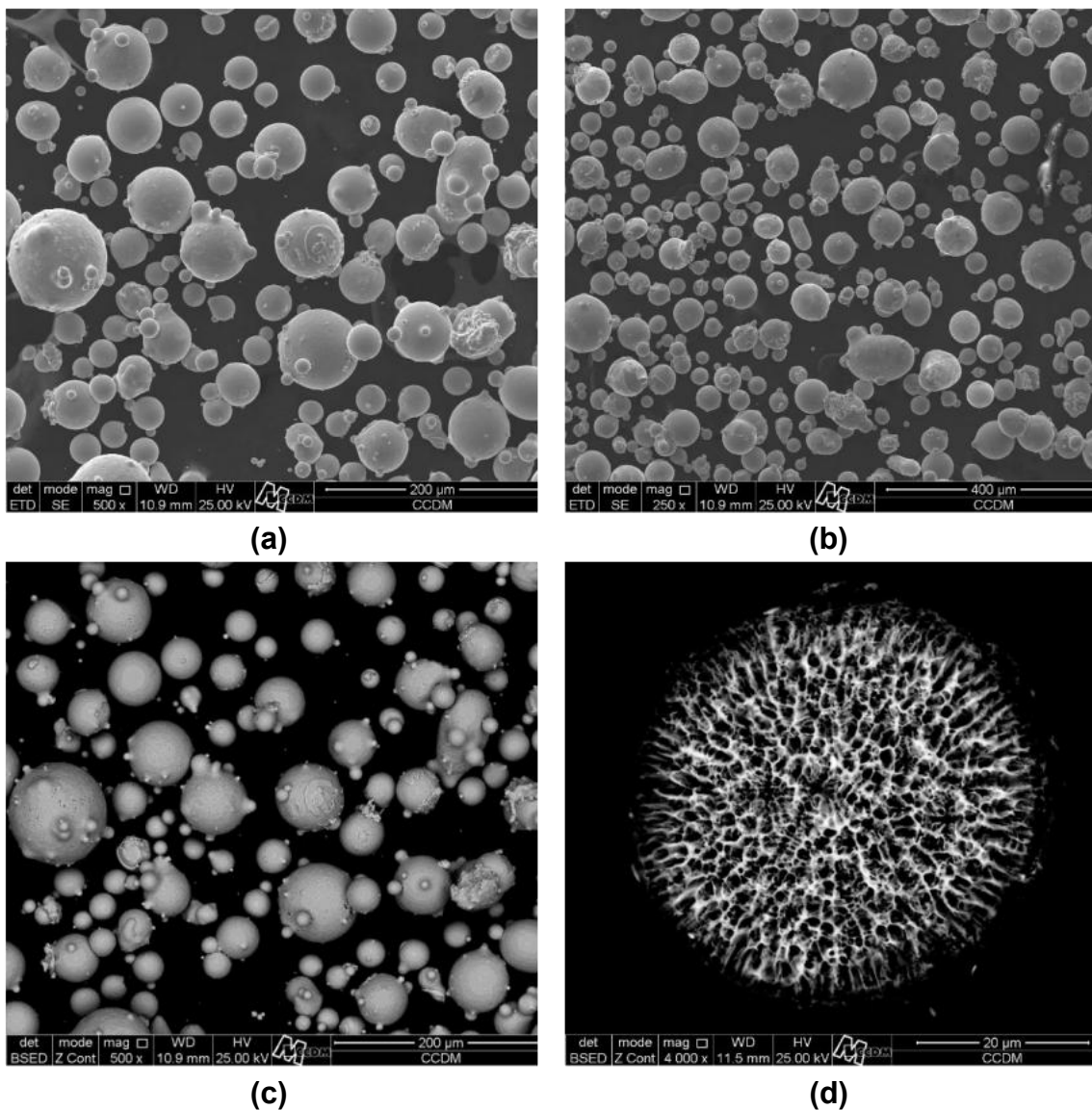


Figura 5-14: (a) e (b): Imagens de MEV-BSE exibindo a morfologia dos pós das ligas Mo3 e Mo4, respectivamente. (c) Imagens de MEV-SE dos pós da liga Mo3. (d) Pó da liga Mo4 após ataque químico profundo, evidenciando a rede de boretos..

A Tabela 5-10 apresenta a análise química das ligas modificadas com adição de boro. É possível notar que, após passar por várias etapas envolvendo a fusão e solidificação da liga (produção dos lingotes seguida pela atomização a gás), a composição química da liga se manteve próximo à faixa prevista. A maior discrepância se deu com relação ao boro, que apresentou valor próximo de 0,6%p em vez de 0,75%p. Contudo, a perda mais expressiva

de boro não invalida os resultados obtidos posteriormente, uma vez que a proporção de Cr, Ni e Mo se manteve de maneira que o comportamento termodinâmico das ligas seguiu o mesmo que previsto. Além disso, os teores de boro encontrados foram similares para as ligas Mo3 e Mo4 ( $0,596 \pm 0,008$  e  $0,583 \pm 0,030$ , respectivamente), sugerindo que o desempenho de desgaste e a fração total de boretos seriam comparáveis para ambas as ligas. Por fim, não se notou perdas significativas de boro durante o processo de L-PBF. Supõe-se que, apesar da considerável DVE aportada durante o processo, as altas velocidade e taxa de resfriamento limitaram a volatilização do boro.

Tabela 5-10: Composição química medida experimentalmente para as ligas modificadas com boro.

Liga		Composição Química - %p					
		Fe <sup>1</sup>	Cr <sup>1</sup>	Ni <sup>1</sup>	Mo <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	B <sup>3</sup>
316L	LPW Tech.	Bal.	18,0	13,0	2,50	0,03	-
Mo3	Nominal	Bal.	19,00	11,00	3,00	0,03	0,75
Mo3	Real	Bal.	18,56	11,64	3,02	0,0403	0,596
		±	±	±	±	±	±
Mo4	Nominal	Bal.	0,02	0,04	0,03	0,0002	0,008
		Bal.	19,00	11,00	4,00	0,03	0,75
Mo4	Real	Bal.	18,84	11,46	3,88	0,0431	0,583
		±	±	±	±		±
		Bal.	0,04	0,03	0,01	0,0003	0,030

Liga		Composição Química (cont.) - %p						
		Mn <sup>3</sup>	Si <sup>3</sup>	P <sup>3</sup>	S <sup>2</sup>	O <sup>4</sup>	H <sup>4</sup>	N <sup>4</sup>
316L	LPW Tech.	2	0,75	0,025	0,01	0,1	-	-
Mo3	Nominal	< 2,0	< 1,0	< 0,045	< 0,030	-	-	-
Mo3	Real	0,95	0,32	0,056	0,00236	0,0104	0,00029	0,037
		±	±	±	±	±	±	±
Mo4	Nominal	0	0,02	0,001	0,00003	0,0004	0,00001	0,001
		< 2,0	< 1,0	< 0,045	< 0,030	-	-	-
Mo4	Real	0,90	0,50	0,081	0,00299	0,0155	0,00026	0,026
		±	±	±	±	±	±	±
		0,02	0,03	0,003	0,00002	0,0005	0,00003	0,001

<sup>1</sup> Análise química por espectrometria de emissão ótica por centelha (S-OES).

<sup>2</sup> Análise química por combustão e quantificação por absorção de infravermelho.

<sup>3</sup> Análise por espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

<sup>4</sup> Análise por fusão em gás inerte e quantificação por absorção infravermelho.

Os pós utilizados nesta tese foram analisados por difração de raios-x com luz síncrotron no DESY, Alemanha. Os resultados apresentados na Figura 5-15 indicam a presença do padrão de difração da austenita, conforme obtido para o pó comercial de 316L. Isto pode ser facilmente verificado através do pico de maior intensidade em torno de 2,06 Å, referente à difração do plano (1 1 1) da austenita. De fato, é esperado que a matriz das ligas modificadas seja composta por uma fase cúbica de face centrada, e os resultados corroboram esta hipótese. É possível também notar a presença um pico de menor intensidade próximo a 2,02 Å, associado à difração do plano (1 1 0) da ferrita. A intensidade desse pico aumenta com o aumento do teor de Mo nas ligas modificadas. Sendo um elemento alfa-gênico, o aumento da fase ferrítica com a adição de Mo é coerente com o esperado. Contudo, é importante ressaltar que os boretos M2B e M3B2 possuem alguns planos que refratam com elevada intensidade próximo aos picos da austenita e ferrita. No caso da primeira, trata-se dos planos (1 3 1) do M2B e (2 0 1) do M3B2, e no caso desta última são os planos (2 0 2) do M2B e (2 1 1) M3B2.

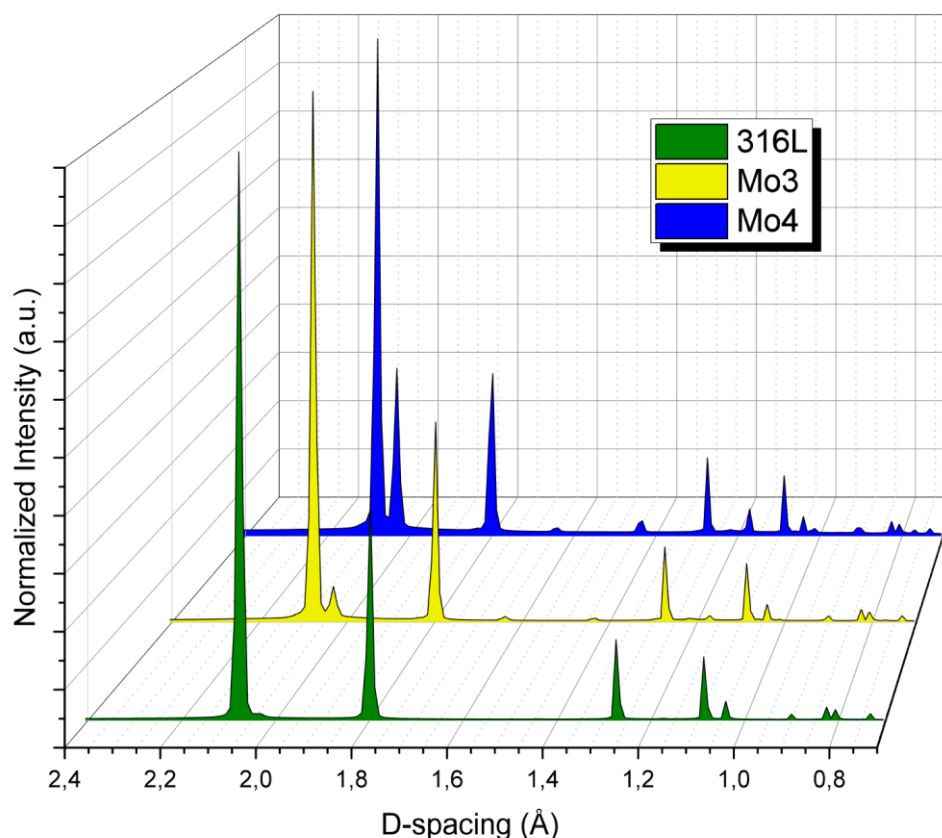


Figura 5-15: Difração de raios-x dos pós de aço inoxidável comercial (316L) e modificados com adição de boro (Mo3 e Mo4).

#### 5.4. Seleção de parâmetros para as ligas modificadas

O pó metálico produzido por atomização a gás foi utilizado para a produção de amostras modificadas por L-PBF na empresa OmniTek (São Paulo/SP) em uma máquina OmniSint-160. Inicialmente, seguiu-se um *design* de experimentos do tipo Box-Behnken com triplicata em todos os pontos, tendo como parâmetros avaliados a potência do laser, velocidade de varredura e distância entre pistas, a fim de determinar parâmetros adequados para a produção de corpos de prova para corrosão e desgaste.

As amostras impressas apresentaram boa integridade estrutural em todas as condições experimentais. Algumas amostras apresentaram trincas que eventualmente levaram a delaminações, conforme indicado pelas setas vermelhas na Figura 5-16. Uma vez que as amostras defeituosas sempre ocorreram próximo à borda do substrato e réplicas posicionadas internamente

não apresentaram trincas, a ocorrência de tais trincas pode ser atribuída às aberrações esféricas e cromáticas do feixe de laser, que aumentam em magnitude à medida que o feixe se distancia do eixo óptico principal no centro do substrato [80].

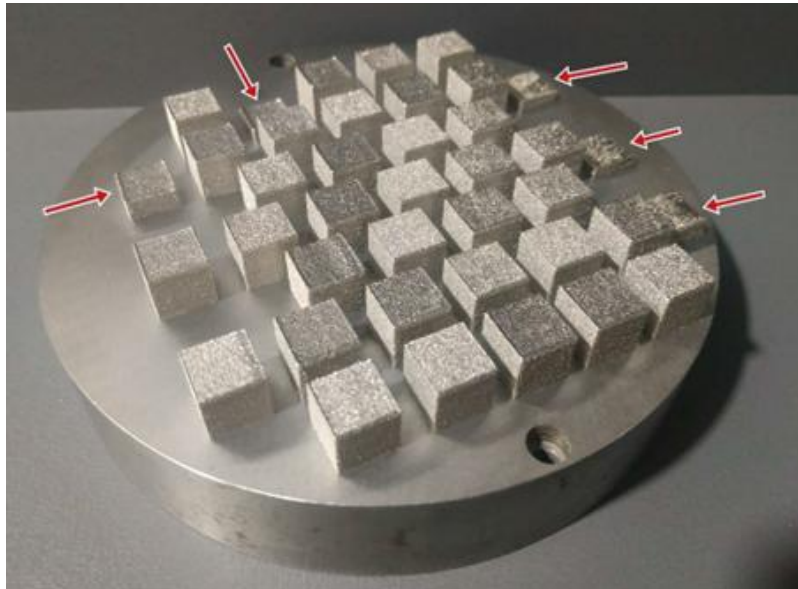


Figura 5-16: Amostras de aço inoxidável com adição de boro produzidas por L-PBF.

As peças impressas foram analisadas em termos da sua densidade e porosidade, conforme indicado na Figura 5-17. A medida de densidade foi realizada por meio do princípio de Arquimedes com o auxílio de um densímetro Gehaka DSL910, enquanto que a porosidade foi medida por análise de imagem e tratamento no software ImageJ [66] , conforme macro apresentada no Apêndice B. A densidade de bulk indicada nos gráficos consiste na densidade de uma amostra do lingote. É possível observar o aumento gradual da densidade até atingir um patamar, comportando-se de forma antagônica à porosidade.

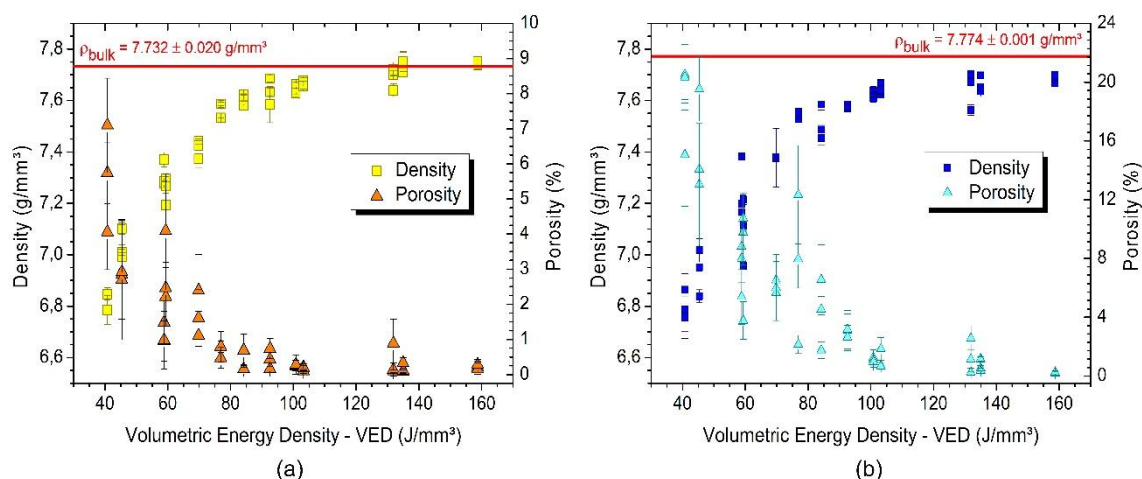


Figura 5-17: Evolução da densidade e da porosidade com a densidade volumétrica de energia para as ligas Mo3 (a) e Mo4 (b).

Através da análise ANOVA e do uso da metodologia de superfície de resposta, foi possível definir os parâmetros adequados para o processamento de tais ligas. A Tabela 5-11 indica que os parâmetros de potência do laser e velocidade de varredura possuem influência significativa sobre a porosidade. A mesma tendência se manteve na análise estatística de acordo com a densidade de Arquimedes.

A Figura 5-18 apresenta a superfície de resposta para ambas as ligas modificadas com base nos dados de porosidade. É possível observar que ambas as ligas possuem uma boa correspondência na faixa de parâmetros que resulta em baixa porosidade. Como o modelo estatístico não impõe nenhuma restrição física alguma à porosidade, as superfícies exibem uma região na qual a porosidade atinge valores abaixo de zero. Assim, foi selecionada uma condição experimental que atendesse ambas as ligas em termos de minimização da porosidade, sendo 224 W, 700 mm/s e 76  $\mu$ m como potência, velocidade e hatching, respectivamente.

Tabela 5-11: Tabela ANOVA para a medida de porosidade nas diferentes ligas modificadas processadas por L-PBF.

<b>B75-Mo3</b>					
	<b>SS</b>	<b>df</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
<b>Laser Power (L)</b>	54,726	1	54,726	75,762	0,000
<b>Laser Power (Q)</b>	9,835	1	9,835	13,616	0,001
<b>Scan Speed (L)</b>	10,702	1	10,702	14,815	0,001
<b>Scan Speed (Q)</b>	0,578	1	0,578	0,800	0,378
<b>Hatch Distance (L)</b>	0,019	1	0,019	0,026	0,873
<b>Hatch Distance (Q)</b>	0,238	1	0,238	0,329	0,570
<b>Error</b>	23,115	32	0,722		
<b>Total SS</b>	102,508	38			

<b>B75-Mo4</b>					
	<b>SS</b>	<b>df</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
<b>Laser Power (L)</b>	707,395	1	707,395	79,542	0,000
<b>Laser Power (Q)</b>	38,055	1	38,055	4,279	0,047
<b>Scan Speed (L)</b>	289,904	1	289,904	32,598	0,000
<b>Scan Speed (Q)</b>	0,751	1	0,751	0,084	0,773
<b>Hatch Distance (L)</b>	21,404	1	21,404	2,407	0,131
<b>Hatch Distance (Q)</b>	0,552	1	0,552	0,062	0,805
<b>Error</b>	284,588	32	8,893		
<b>Total SS</b>	1356,175	38			

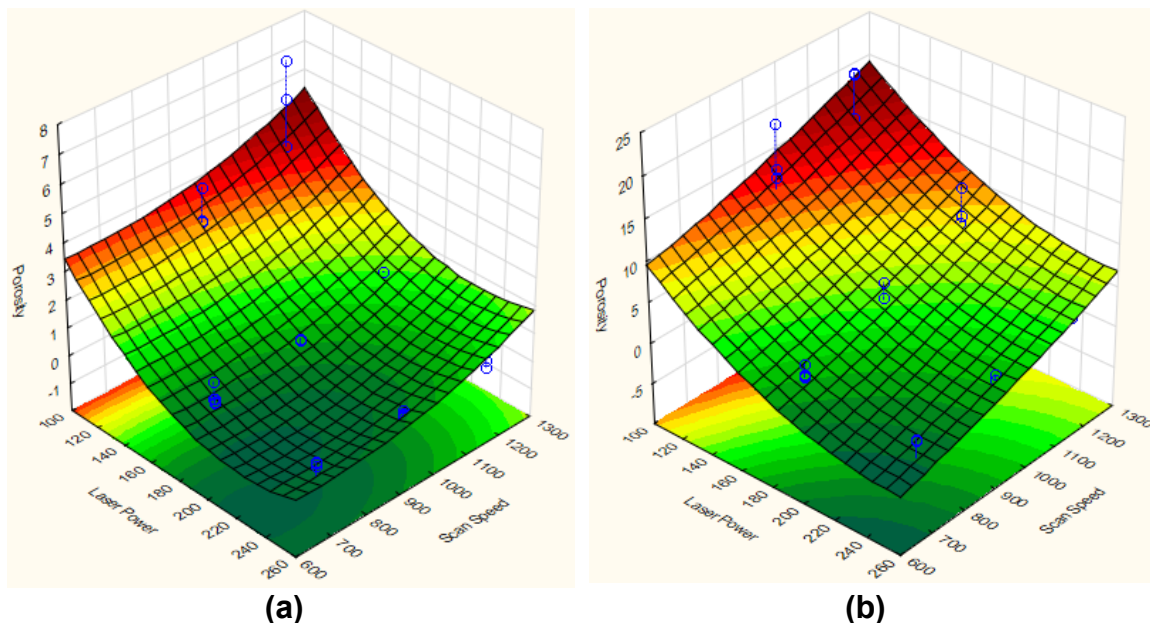


Figura 5-18: Superfície de Resposta mapeando a variação da porosidade para as ligas modificadas: (a) Mo3; (b) Mo4.

Com os parâmetros adequados para potência do laser, velocidade de varredura e distância entre pistas definidos respectivamente como 224 W, 700 mm/s e 76  $\mu\text{m}$ , foram produzidos corpos de prova com diferentes formatos para os ensaios de corrosão, desgaste e caracterização microestrutural.

## 5.5. Caracterização das ligas modificadas após ajustes de parâmetros

### 5.5.1. Caracterização Microestrutural

A microestrutura das amostras produzidas por L-PBF exibiu uma microestrutura semelhante à do pó metálico, com a rede de boretos finamente dispersa em toda a amostra e a nítida demarcação das poças de fusão (Figura 5-19.a). É possível notar que a rede de boretos mostrou-se extremamente refinada no centro da poça de fusão, enquanto na borda da poça os boretos são ligeiramente mais grosseiros (Figura 5-19.b). Essa mesma morfologia se revelou em ambas as ligas modificadas.

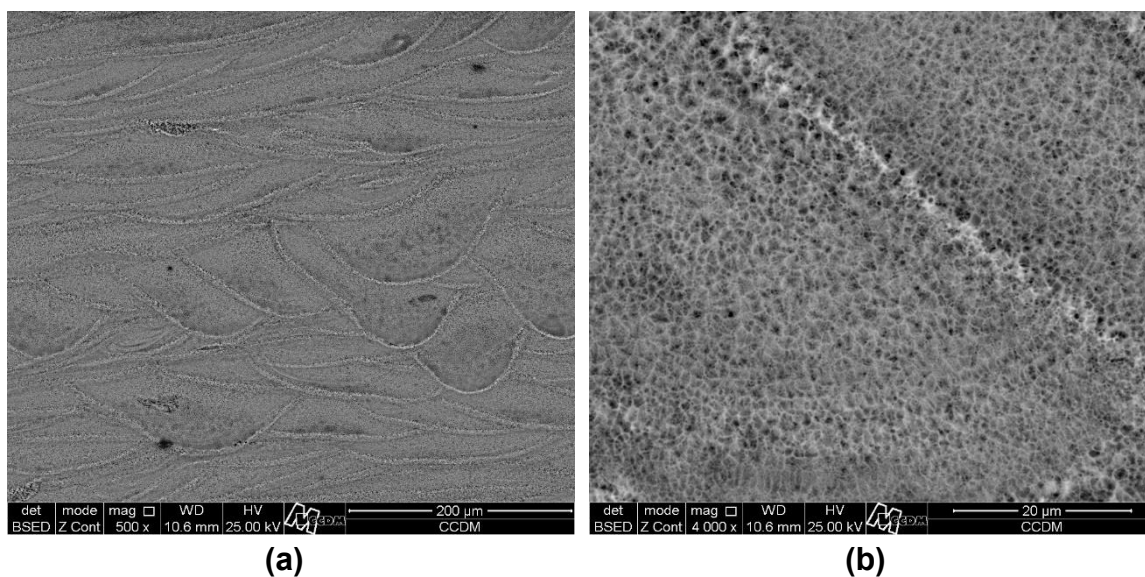


Figura 5-19: Microestrutura da liga modificada com boro após ataque químico profundo, evidenciando a fina rede de boretos.

A Figura 5-20 contém o difratograma de raios-X com luz síncrotron realizado no DESY, Alemanha, das ligas modificadas e processadas por L-PBF. É possível verificar a presença de boretos sobrepostos aos principais picos de austenita, comportamento esperado dos boretos M2B e M3B2. No caso da amostra Mo4, foi identificada uma maior quantidade de picos do boreto M3B2, que consiste no boreto rico em molibdênio. Como discutido na Tabela 5-6, o aumento no teor de Mo desloca a fração de fases, aumentando a quantidade de M3B2 em relação à liga Mo3. A liga Mo4 também apresentou um pico em 2,04 Å, inexistente na amostra Mo3, e que pode ser associado tanto com a difração pelo plano (1 1 0) da ferrita, que consiste no pico de maior intensidade da ferrita sem textura, ou com o plano (2 0 2) do boreto M2B. Outro pico exclusivo da amostra Mo4 é verificado em 1,18 Å, estando associado tanto à difração do plano (2 1 1) da ferrita, o segundo de maior intensidade sem textura, quanto à difração do plano (3 1 0) do boreto M3B2. Por fim, o terceiro pico exclusivo da amostra Mo4 é verificado em 1,44 Å, estando associado tanto à difração do plano (2 2 0) da ferrita, o quinto de maior intensidade sem textura, quanto à difração do plano (4 1 0) do boreto M3B2..

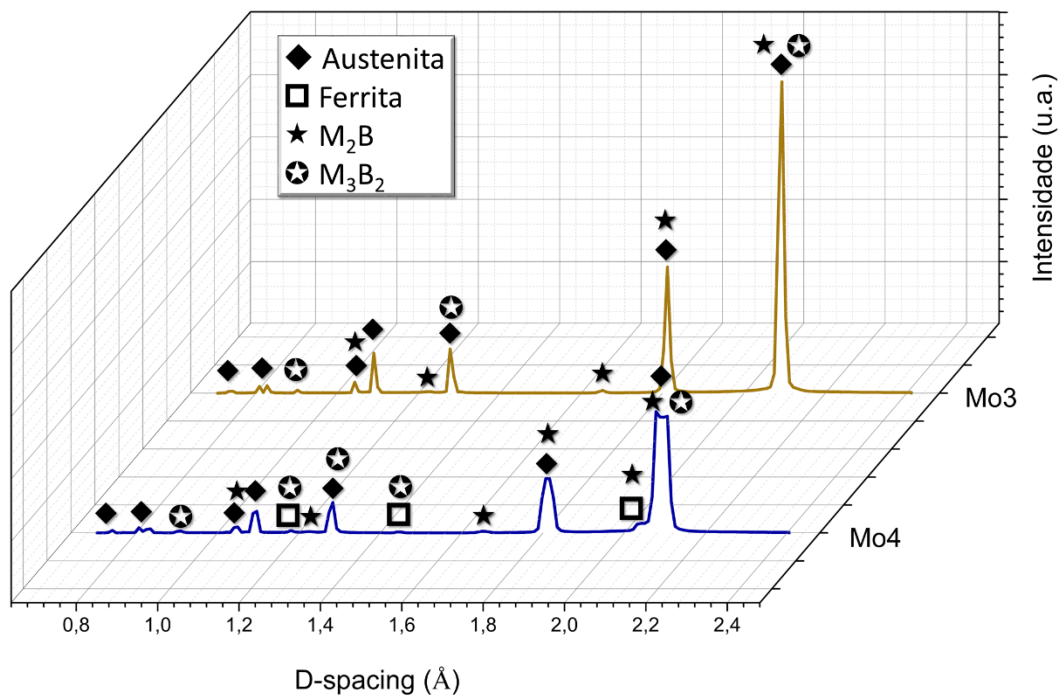


Figura 5-20: Difratograma das ligas modificadas, processadas por L-PBF.

Apesar da sobreposição dos picos de boretos, pode-se considerar a presença de uma pequena fração de ferrita na liga Mo4. Sendo o Mo um elemento alfacênico, sua adição foi suficiente para estabilizar a ferrita a ponto de permanecer na estrutura final após o processamento por L-PBF. A presença de ferrita como segunda fase em no aço inoxidável 316L é amplamente debatida na literatura. Durante a formação das células, o Mo é o elemento com maior tendência a segregação no espaçamento intercelular, aumentando a tendência à estabilização da ferrita no contorno das células. Em L-PBF, com taxas de resfriamento elevadíssimas, a presença de ferrita não é facilmente detectada por técnicas de caracterização convencionais [81]. Já em processos de manufatura aditiva a laser com menor taxa de resfriamento, como a Deposição por Energia Direcionada (DED), tal segregação no espaçamento intercelular é mais expressiva, resultando por vezes na estabilização da ferrita [82].

A Figura 5-21 contém imagens obtidas por MET a partir de uma amostra preparada por FIB da liga modificada Mo4 produzida por L-PBF. A imagem de Bright Field (Figura 5-21.a) revela a presença de boretos em escala nanométrica, que são postos em maior evidência nas imagens de Dark Field (Figura 5-21.b e Figura 5-21.c). Foi possível corroborar a ocorrência dos boretos do tipo  $M_3B_2$  através de nanodifração nos boretos com maior intensidade de difração na Figura 5-21.b, cuja padrão revelou uma orientação com a direção  $(1\ 1\ 2)$ .

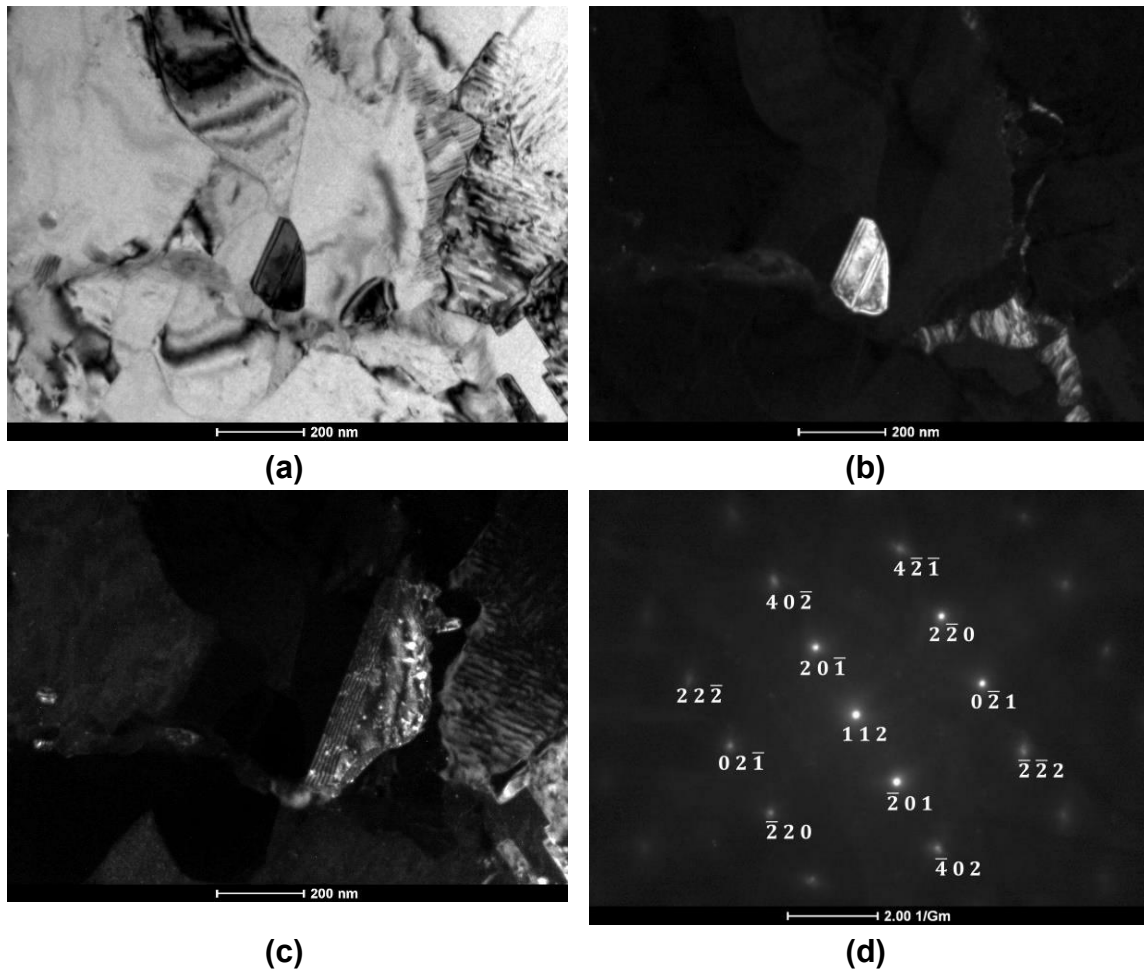


Figura 5-21: (a) e (b): Imagens de MEV-BSE exibindo a morfologia dos pós das ligas Mo3 e Mo4, respectivamente. (c) Imagens de MEV-SE dos pós da liga Mo3. (d) Pó da liga Mo4 após ataque químico profundo, evidenciando a rede de boretos.

### 5.5.2. Comportamento Eletroquímico

As ligas produzidas por MA foram submetidas aos ensaios eletroquímicos de polarização cíclica, potencial de reativação potenciocinética por dual-loop e espectroscopia de impedância eletroquímica. Com o intuito de complementar a discussão e aumentar a compreensão sobre o comportamento eletroquímico de tais ligas, amostras dos lingotes antes da atomização foram analisadas nas condições como-fundido e refundidas superficialmente a laser

(Figura 5-22). As condições operacionais da refusão superficial a laser (RSL) consistiram nos parâmetros ótimos para a manufatura aditiva do aço inoxidável 316L.



Figura 5-22: Aspecto visual das amostras processadas por RSL.

As curvas de polarização apresentadas na Figura 5-23 indicam que as ligas modificadas com adição de boro possuem potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão comparáveis às do aço inoxidável 316L fabricado por L-PBF. A evolução do patamar de passivação ocorreu de forma similar em todas as ligas, contudo as ligas modificadas apresentaram menor potencial de transpassivação do que o aço inoxidável 316L. Tal resultado indica que os pites meta-estáveis, identificados pelos picos intermitentes no final do patamar de passivação, tendem a se estabilizar mais facilmente na presença da rede de boreto e, por consequência, resultando na transpassivação pela quebra localizada do filme passivo. As ligas modificadas processadas por RSL (Figura 5-23.b) e todas as ligas processadas por L-PBF (Figura 5-23.c) apresentaram, pelo contrário, um extenso patamar de passivação, superando o desempenho das amostras como- fundidas. Este comportamento já é bem conhecido dos aços inoxidáveis austeníticos quando processados por L-PBF, devido à supressão da formação de fases nucleadoras de pites, como o MnS [45].

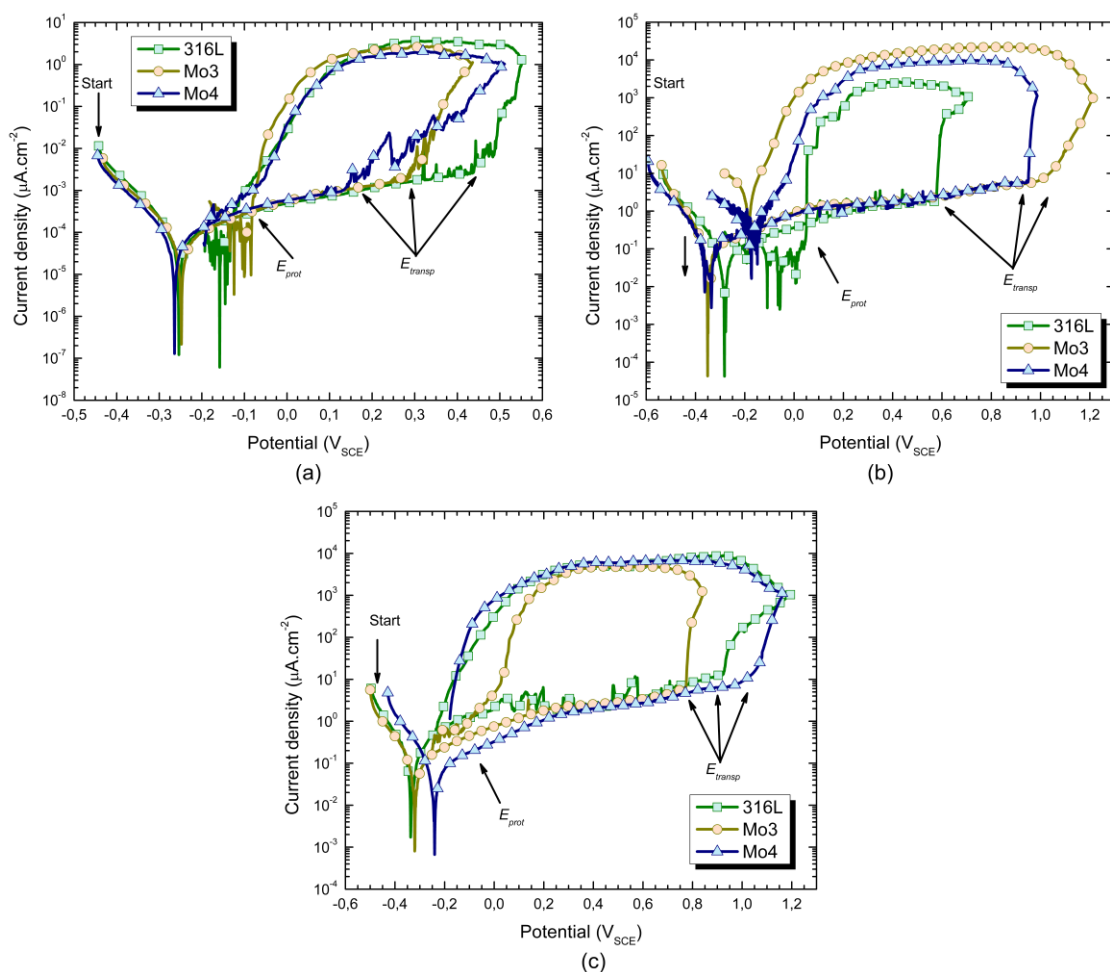


Figura 5-23: Curvas de polarização cíclica em 0,6 M NaCl para as amostras (a) na condição como-fundido, (b) refundidas superficialmente a laser e (c) produzidas por L-PBF.

A Figura 5-24 exibe os resultados dos ensaios de potencial de reativação potenciocinética por dual-loop (DL-EPR) em solução de 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com 0,01 M KSCN e conforme a norma ISO 12732 [83]. A Figura 5-24.a indica que o aço inoxidável 316L na condição como-fundido apresentou um pequeno pico de reativação. O grau de sensibilização, dado pela relação de intensidades entre o pico de reativação e o pico de ativação, foi de 0,4%, permitindo concluir que a amostra não está sensibilizada conforme preconizado pela norma ISO 12732 [83]. As ligas modificadas apresentam um comportamento significativamente distinto do aço 316L, a começar pela redução no pico de ativação. Tal redução é esperada uma vez que a rede de

boretos ocupa uma fração da área eletroativa da amostra, resultando em uma menor densidade de corrente para a formação da camada passiva. Contudo, tal redução também pode estar associada a uma redução na barreira de potencial para a formação da camada passiva, indicando que a rede de boretos possui influência sobre o fenômeno de passivação. As curvas apresentadas na Figura 5-24.b e na Figura 5-24.c exibem os resultados das amostras refundidas e produzidas por L-PBF, respectivamente. É clara a inexistência de picos de reativação em todas as amostras, sinalizando que os processamentos a laser não resultaram na sensitização dos aços original e modificados. As diferenças dos picos de ativação verificadas na condição como- fundido se mantiveram: as ligas modificadas apresentam picos com menor intensidade que o aço inoxidável 316L. Adicionalmente, as ligas modificadas apresentam um segundo pico de ativação com menor intensidade, indicando que o processamento a laser resultou na formação de óxidos mistos na superfície das ligas com adição de boro. A ocorrência de picos de ativação secundários está associada à formação de heterogeneidades na camada passiva, o que pode indicar menor resistência à corrosão. Contudo, neste caso, a inexistência dos picos de reativação indica que tais heterogeneidades não foram deletérias ao desempenho de corrosão das ligas modificadas.

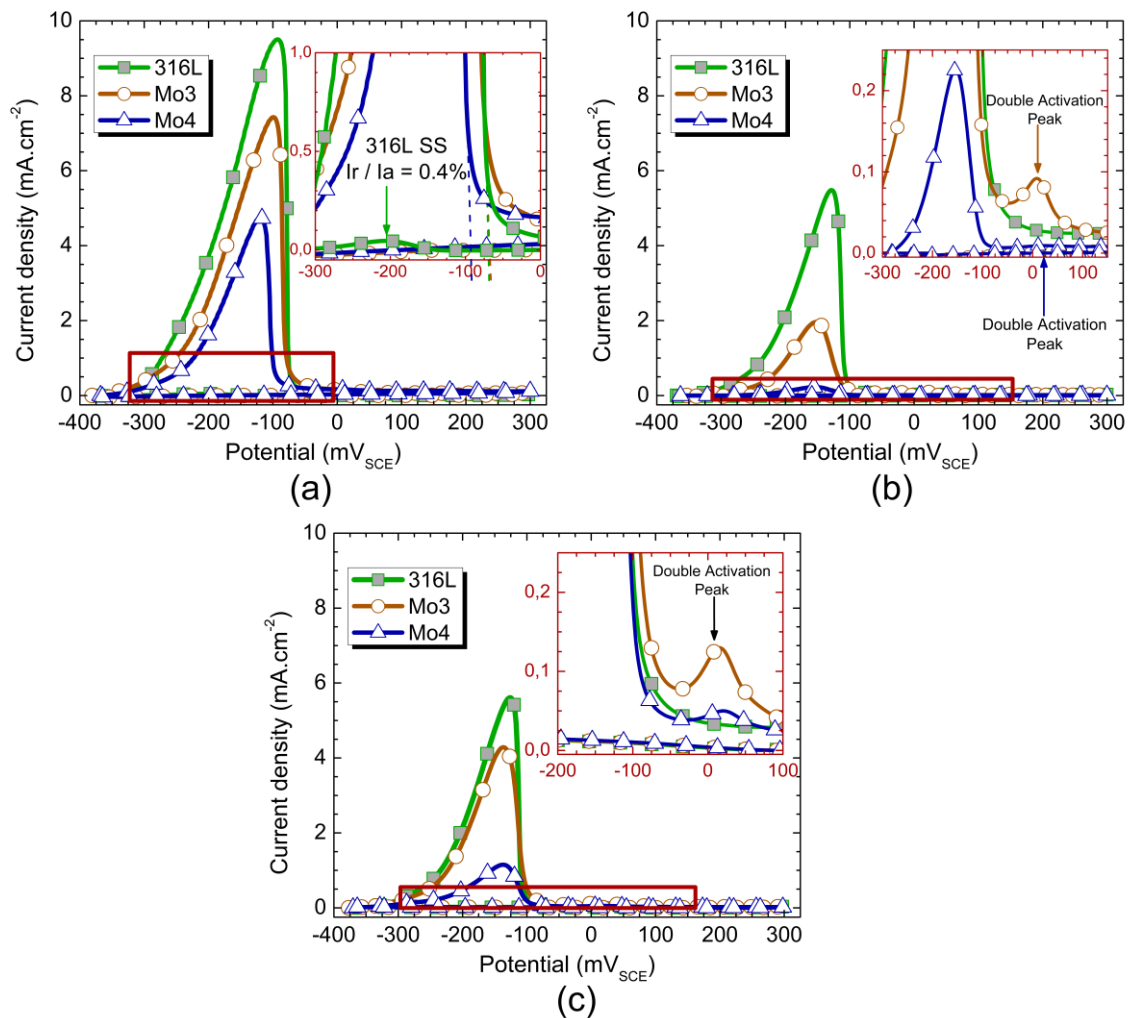


Figura 5-24: Curvas de DL-EPR para as amostras (a) na condição como-fundido, (b) refundidas superficialmente a laser e (c) produzidas por L-PBF.

As mesmas tendências apresentadas para as amostras refundidas se verificam nas amostras produzidas por L-PBF, demonstrando a boa correlação entre os dados dos dois processos através da caracterização por DL-EPR. Notadamente, a energia necessária para a formação da camada passiva durante a ativação apresenta uma redução drástica entre as amostras fundidas convencionalmente e as ligas processadas a laser, como indica a Figura 5-25. Tal resultado indica que o processamento a laser de tais ligas, seja por refusão superficial ou por L-PBF, favorece o fenômeno de passivação e resulta em melhor desempenho de corrosão.

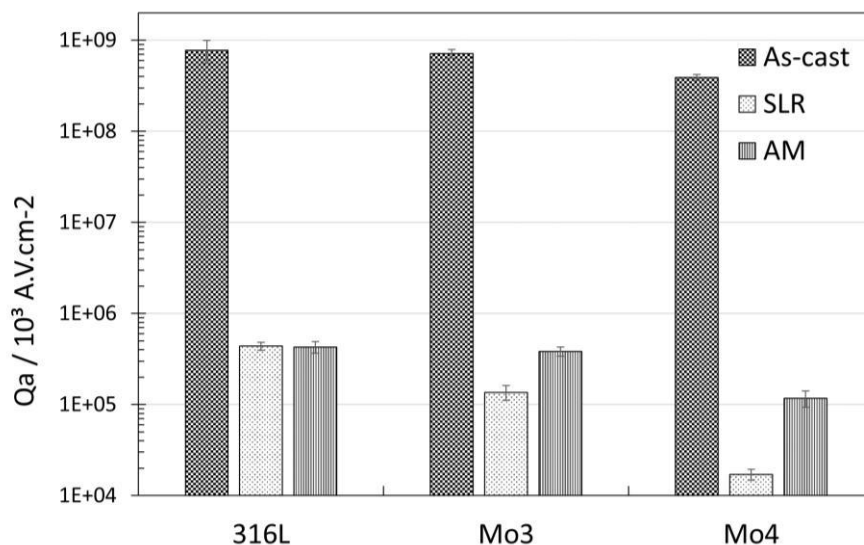


Figura 5-25: Potencial de ativação para o aço 316L e ligas modificadas conforme os diferentes processos.

A Figura 5-26 e a Figura 5-27 exibem os diagramas de Nyquist e Bode obtidos através do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os dados experimentais, indicados no gráfico pelos pontos, foram modelados com o auxílio do software *Measurement Model* e considerando com 7 a 9 elementos de Voigt. O *fitting* gerado pelo modelo está indicado nos gráficos como uma linha contínua. É possível notar que as três ligas se comportam de forma análoga, com um diagrama de Nyquist na forma de um semicírculo truncado que evidencia a presença de um filme passivo denso na superfície das amostras. As ligas modificadas apresentaram um semicírculo mais extenso, especialmente a liga Mo4, indicando maior resistência à corrosão. De forma similar, as ligas modificadas apresentaram maior valor de  $|Z|$  em baixas frequências ( $10^{-2}$  Hz) no diagrama de Bode. Tais elementos gráficos estão relacionados à resistência à polarização, cujos valores calculados são apresentados na Tabela 5-12 e o *fitting* do modelo gerado é apresentado graficamente pelas linhas contínuas na Figura 5-27.

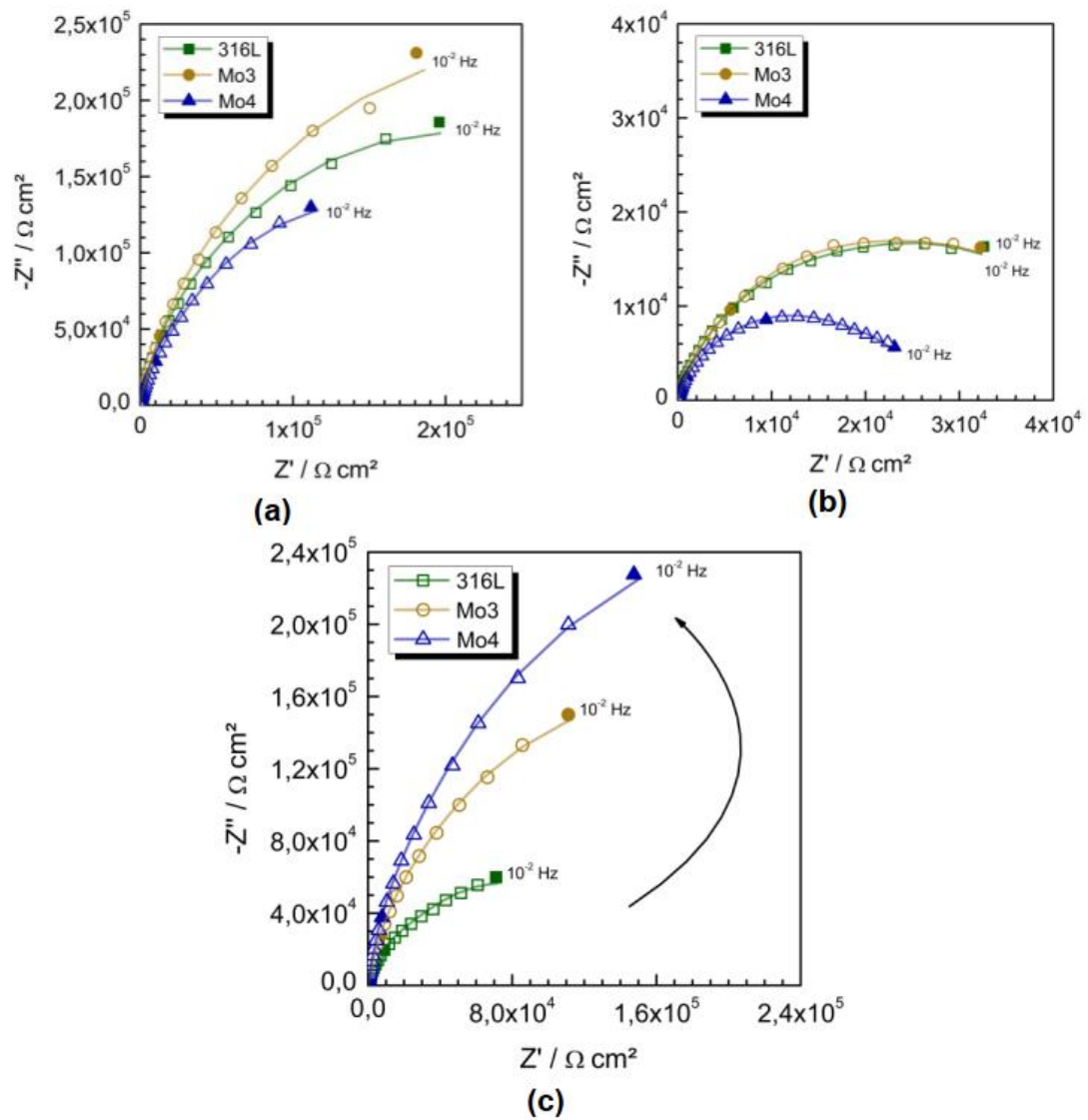
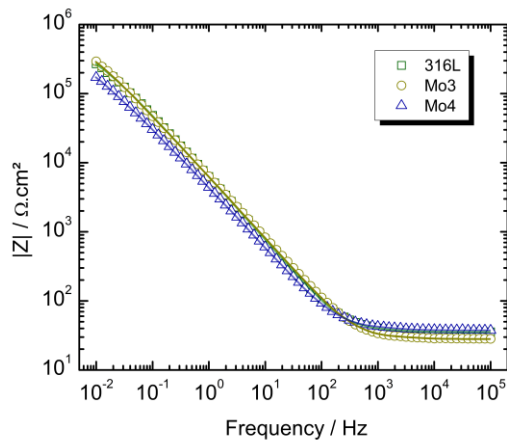
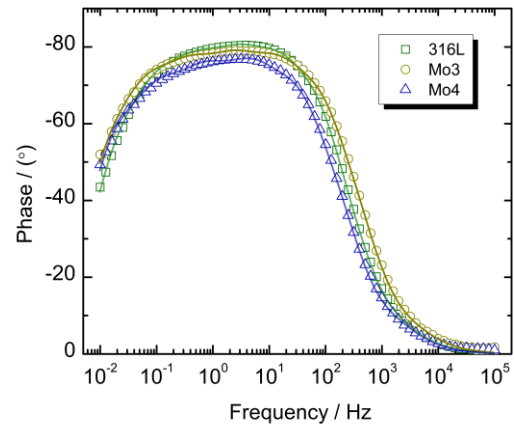


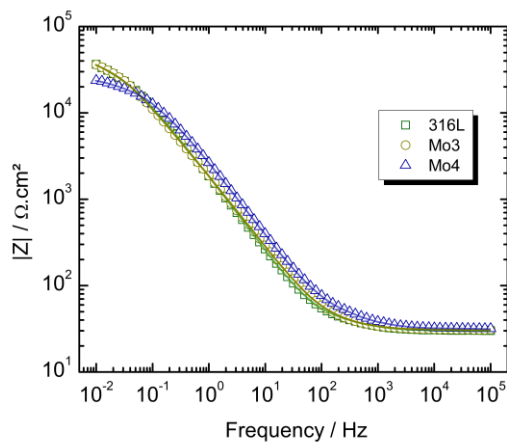
Figura 5-26: Digrama de Nyquist para as amostras (a) na condição como-fundido, (b) refundidas superficialmente a laser e (c) produzidas por L-PBF.



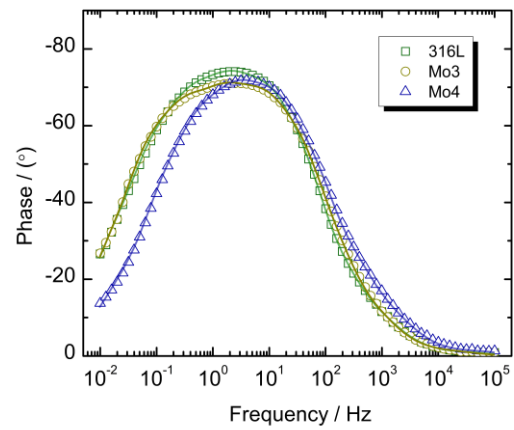
(a)



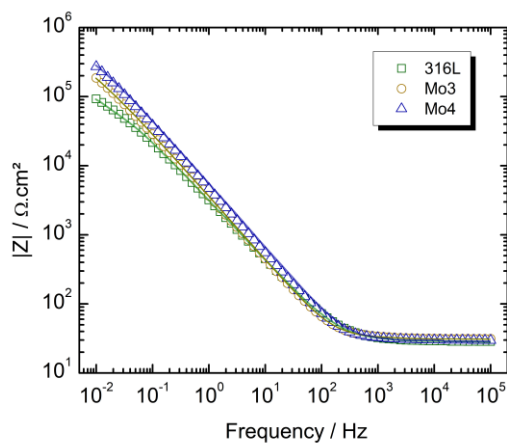
(b)



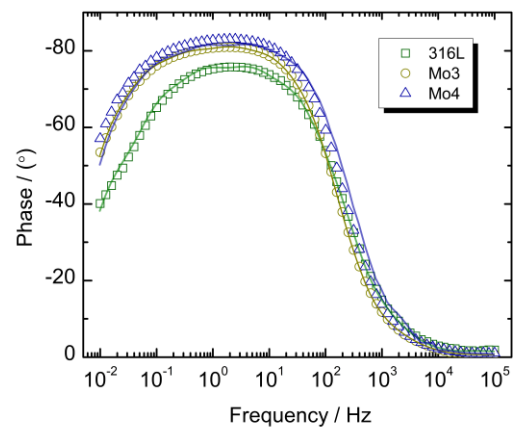
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 5-27: Diagrama de Bode para as amostras (a, b) na condição como-fundido, (c, d) refundidas superficialmente a laser e (e, f) produzidas por L-PBF.

Tabela 5-12: Dados médios de EIS dos modelos obtidos através do *Measurement Model*.

Processo	Liga	Resistência ôhmica $\Omega.cm^2$	Impedância à polarização $k\Omega.cm^2$	Capacitância global $\mu F/cm^2$	Frequência característica Hz
Como-fundido	316L	35,71 $\pm$ 0,03	359 $\pm$ 2	8,6 $\pm$ 0,4	517 $\pm$ 4
	Mo3	28,56 $\pm$ 0,06	417 $\pm$ 4	7,4 $\pm$ 0,5	752 $\pm$ 7
	Mo4	37,20 $\pm$ 0,06	323 $\pm$ 4	9,4 $\pm$ 0,3	455 $\pm$ 2
Refundidas a laser	316L	25,26 $\pm$ 0,04	383 $\pm$ 2	5,2 $\pm$ 0,4	1538 $\pm$ 26
	Mo3	28,12 $\pm$ 0,13	115 $\pm$ 10	5,5 $\pm$ 0,7	1448 $\pm$ 52
	Mo4	31,28 $\pm$ 0,05	25,3 $\pm$ 0,2	2,2 $\pm$ 0,2	2264 $\pm$ 29
L-PBF	316L	29,34 $\pm$ 0,09	151 $\pm$ 1	8,4 $\pm$ 0,7	1685 $\pm$ 64
	Mo3	30,13 $\pm$ 0,03	324 $\pm$ 3	7,5 $\pm$ 0,5	1336 $\pm$ 73
	Mo4	29,18 $\pm$ 0,07	493 $\pm$ 3	5,8 $\pm$ 0,3	2039 $\pm$ 46

Ainda considerando o diagrama de Bode das ligas processadas por L-PBF (Figura 5-27.e-f), é possível notar um patamar de relaxação estreito e bem definido para o aço inoxidável 316L em torno de 1 a 10 Hz, enquanto as ligas com adição de boro apresentam um prolongamento desse patamar até  $10^{-1}$  Hz, indicando a sobreposição de outras constantes de tempo.

O mesmo não ocorre para as ligas na condição como-fundido e processadas por RSL, onde o patamar de relaxação das ligas modificadas é o mesmo ou mais estreito do que o aço inoxidável 316L.

Por sua vez, a capacitância global do filme passivo permaneceu em todos os casos na ordem de alguns  $\mu F/cm^2$ , valor condizente com a capacitância esperada de um filme passivo em aços inoxidáveis [84]. Nota-se que os valores permanecem similares para as ligas na condição como-fundido, mas as ligas processadas por L-PBF indicam uma redução da capacitância com a modificação por boro. É fato que a capacitância é inversamente proporcional à espessura do filme passivo ( $\delta$ ), conforme a Eq. 5.3:

$$\delta = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon}{C} \quad \text{(Eq. 5.3)}$$

onde  $\varepsilon_0$  e  $\varepsilon$  são as constantes de permissividade do vácuo e do filme passivo, respectivamente [85]. Considerando, por hipótese, que a permissividade do filme passivo não tenha sido alterada significativamente, os menores valores de

capacitância medidos para as ligas modificadas processadas por L-PBF se traduzem em filmes passivos mais espessos.

### 5.5.3. Ensaios de Desgaste

A Figura 5-28 exibe uma imagem comparativa das trilhas de desgaste. É possível notar, de forma qualitativa, que as ligas modificadas com adição de boro apresentaram maior resistência ao desgaste, conforme esperado, devido ao menor volume das trilhas desgastadas. A análise quantitativa da morfologia das trilhas desgastadas permitiu extrair os valores apresentados na Tabela 5-13. Os dados obtidos indicam que as ligas modificadas apresentaram trilhas desgastadas menos profundas e mais estreitas do que o aço inoxidável original. Em todos os casos, o comprimento das trilhas se manteve uniforme, seguindo a amplitude de deslocamento linear (*stroke*) de 10 mm imposto durante o ensaio. Isso se traduz em uma queda expressiva no volume desgastado, especificamente 51,7% para a liga Mo3 e 59,9% para a liga Mo4 em relação ao aço original.

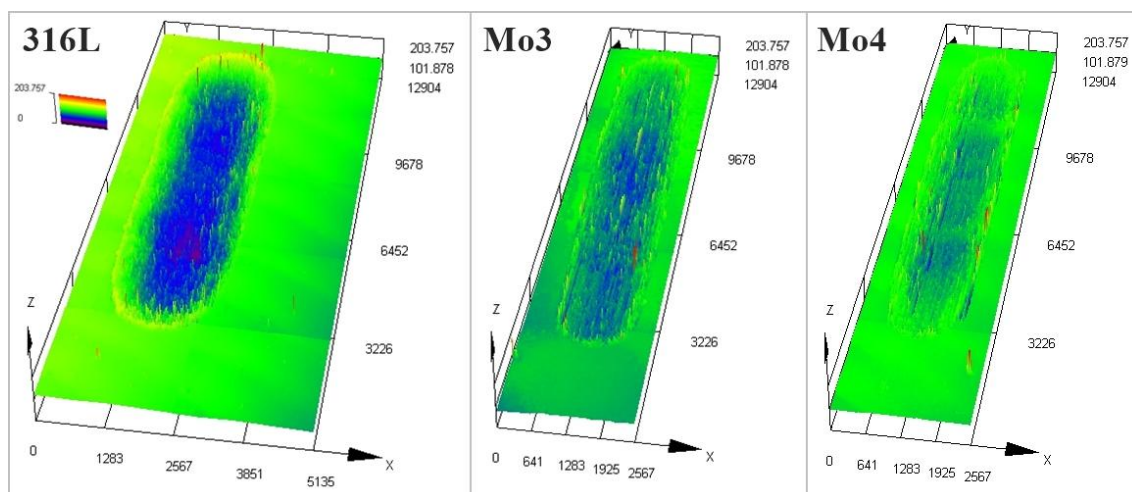


Figura 5-28: Imagem de microscopia confocal das trilhas desgastadas.

Tabela 5-13: Dimensões das trilhas desgastadas medidas por microscopia confocal a laser.

		316L	Mo3	Mo4
Largura	mm	2,46 ± 0,03	1,73 ± 0,03	1,68 ± 0,02
Comprimento	mm	10,07 ± 0,08	10,16 ± 0,03	10,01 ± 0,05
Profundidade	µm	96 ± 4	26 ± 2	23 ± 1
Área projetada	mm <sup>2</sup>	22,5 ± 0,2	21,0 ± 0,2	21,0 ± 0,1
Área de superfície	mm <sup>2</sup>	32,9 ± 0,2	29,0 ± 0,2	29,0 ± 0,2
Volume desgastado	mm <sup>3</sup>	1,09 ± 0,02	0,53 ± 0,02	0,44 ± 0,02
Perda de massa	mg	8,7 ± 0,1	4,1 ± 0,2	3,4 ± 0,1

A partir dos dados experimentais e dos parâmetros de ensaio, foi calculada a taxa de desgaste específica ( $\kappa$ ) em  $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , conforme a Equação 5.4:

$$\kappa = \frac{V_{\text{worn}}}{F_N \cdot L} \quad (\text{Eq. 5.4})$$

onde  $V_{\text{worn}}$  é o volume desgastado em  $\text{mm}^3$ ,  $F_N$  é a força normal em N e  $L$  é a distância total percorrida em m. Os resultados são apresentados na Figura 5-29, na qual é possível verificar que os valores da taxa específica de desgaste permaneceram no patamar de  $10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ . O valor obtido para o aço inoxidável 316L de  $4,36 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  está coerente com o valor apresentado na literatura para outros aços inoxidáveis processados por L-PBF [31, 86].

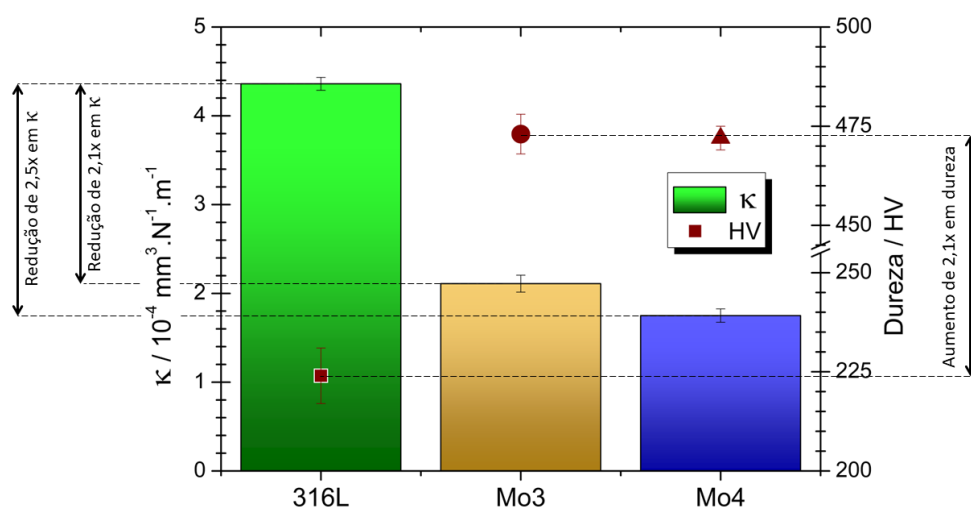


Figura 5-29: Taxa de desgaste específica e dureza Vickers para as ligas processadas por L-PBF.

A adição de boro foi efetiva para reduzir a taxa de desgaste específica e aumentar a dureza do material, seguindo a mesma tendência apresentada anteriormente para o volume desgastado. As medidas de dureza Vickers apresentam tendência inversa, na qual a adição de boro implicou no aumento da dureza, saindo de  $224 \pm 7$  HV do aço inoxidável 316L para  $473 \pm 5$  e  $472 \pm 3$  HV para as ligas Mo3 e Mo4, respectivamente. As ligas modificadas apresentaram 100 HV a mais do que os valores reportados por Zheng et al. para o aço inoxidável 316L com o mesmo teor de boro e processado por L-PBF, mas incorporado por mistura mecânica [64]. Apesar da pequena diferença de  $\kappa$  verificada entre as ligas modificadas, a microdureza Vickers não apresentou uma variação estatisticamente relevante entre as amostras. Tal variação na taxa de desgaste específica pode estar relacionada ao maior nível de porosidade residual na liga Mo4 (vide Figura 5-17).

Alguns trabalhos presentes na literatura apresentaram maior variação de com a adição de boro. Silva *et al.*, por exemplo, reporta taxas de desgaste específicas na ordem de  $10^{-6}$  e até mesmo  $10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  [87]. Contudo, tratavam-se aços contendo teor de boro acima do ponto eutético (vide Figura 5-10), implicando na formação de boretos primários e aumento considerável da

resistência ao desgaste. Outros trabalhos apresentam a variação da resistência ao desgaste com adição de boro em diferentes aços inoxidáveis, como duplex [88], superduplex [89] e supermartensíticos [12]. Apesar desses estudos empregarem outras variações dos ensaios de desgaste, é notório o ponto comum da redução drástica do volume desgastado pela adição de boro. Contudo, não havia sido verificada uma redução tão drástica com a adição de boro ainda no regime hipoeutético, indicando que o processamento por L-PBF teve uma contribuição significativa para o ganho de desempenho evidenciado por estes resultados. Ressalta-se ainda que a ocorrência de boretos primários poderia ser deletéria para a integridade estrutural das peças produzidas por L-PBF, uma vez que a morfologia de tais boretos é alongada e facetada, podendo concentrar tensões que resultariam na propagação de trincas em ligas hipereutéticas impressas [63].

A Figura 5-30 apresenta o coeficiente de atrito (COF) em função da distância percorrida no ensaio de desgaste. Todas as ligas apresentaram comportamento similar, com um pico do COF referente ao regime transiente no início do ensaio devido à inércia do sistema mecânico seguido de um patamar de estabilização ao longo de todo o ensaio. O aço 316L apresentou o maior COF das ligas testadas, em torno de  $0,56 \pm 0,02$  contra  $0,38 \pm 0,02$  e  $0,35 \pm 0,02$  das ligas Mo3 e Mo4, respectivamente. O menor COF das ligas modificadas é altamente benéfico para o desempenho em desgaste, uma vez que favorece uma menor resistência ao movimento relativo entre a liga e a contra-parte (no caso, o pino de alumina) e implicando em menor volume desgastado.

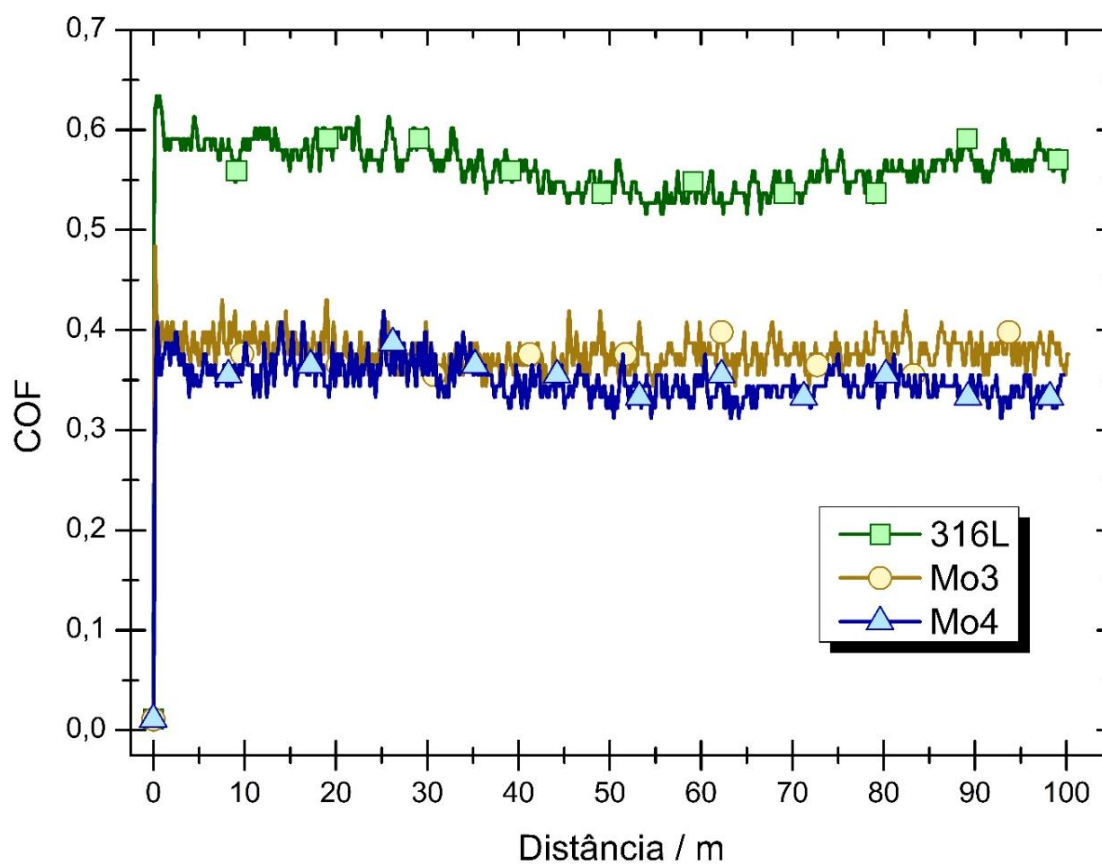
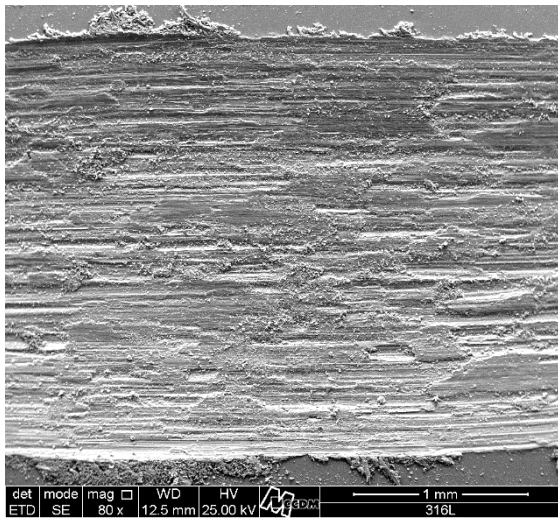
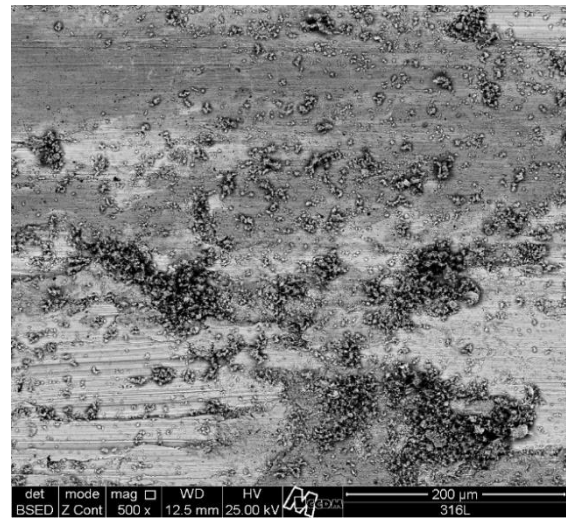


Figura 5-30: Coeficiente de atrito em função da distância percorrida para as ligas processadas por L-PBF.

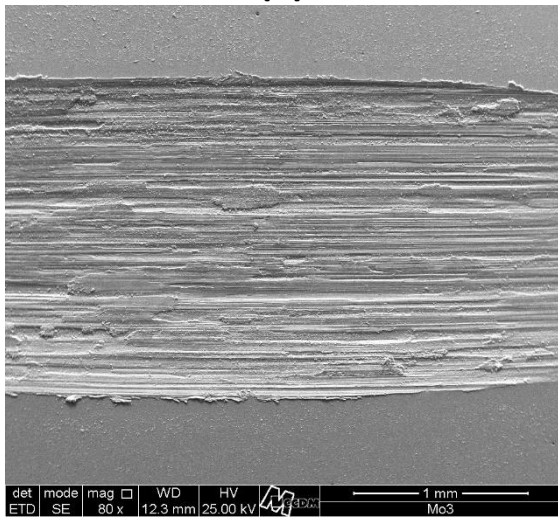
A morfologia das trilhas de desgaste é exibida na Figura 5-31. O aço 316L exibiu extensa oxidação na trilha desgastada, além da presença de ranhuras, deformação plástica e algumas trincas. As ligas modificadas exibiram uma redução considerável na oxidação das trilhas desgastadas, com alguns pontos de oxidação mais dispersos ao longo de toda a trilha. Tanto Mo3 quanto Mo4 também apresentaram ranhuras, alinhadas com a direção de deslocamento da contra-parte em alumina, porém menos profundas do que aquelas exibidas pelo aço 316L. As trincas também ficaram evidentes nas ligas modificadas, que por sua vez exibiram menor grau de deformação plástica.



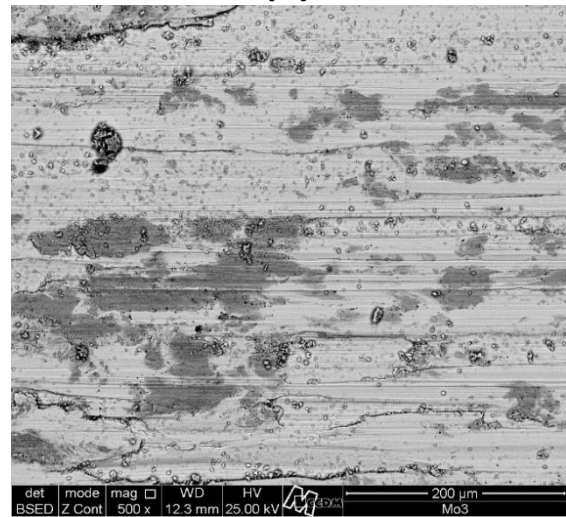
(a)



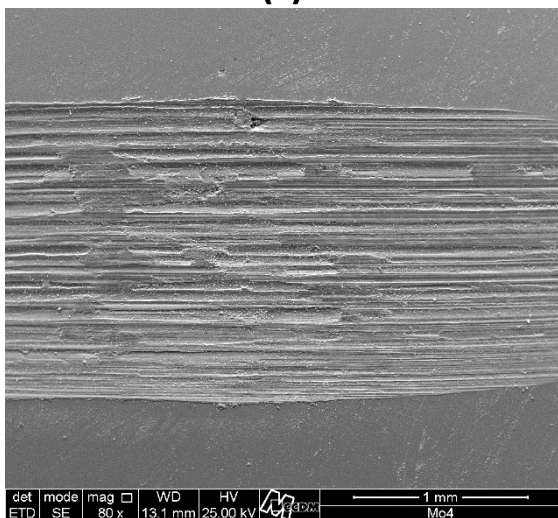
(b)



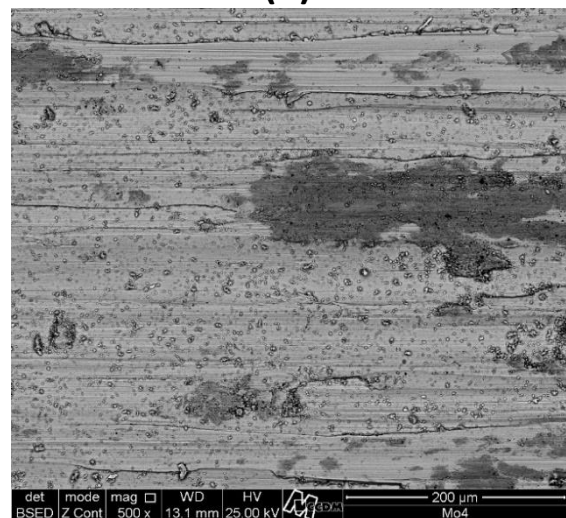
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 5-31: Micrografias de MEV-SE (à esquerda) e MEV-BSE (à direita) das trilhas desgastadas para as ligas 316L (a, b), Mo3 (c, d) e Mo4 (e, f).

Pode-se inferir, portanto, que o mecanismo de desgaste do aço 316L consiste em uma mistura balanceada entre os desgastes abrasivo, adesivo e oxidação, enquanto as ligas modificadas apresentam os três mecanismos mas com preponderância para o desgaste abrasivo. Esta tendência gerada pela adição de boro pode ser justificada pelo aumento considerável da dureza, o que suprime a deformação plástica da qual decorre o desgaste adesivo, e menor coeficiente de atrito, que reduz a quantidade de calor dissipado em função do atrito e reduz a oxidação. Comportamento semelhante foi avaliado por Freitas *et al.* mediante a adição de boro em um aço inoxidável duplex processado por L-PBF [90].

A Figura 5-32 apresenta um sumário das propriedades eletroquímicas mensuradas para as diferentes ligas processadas por L-PBF. As evidências apresentadas pelos ensaios de polarização cíclica e DL-EPR indicam que a correção de composição química pela adição de Cr, Ni e Mo foi efetiva no sentido de adequar a resistência à corrosão das ligas modificadas com adição de boro, apresentando densidade de corrente de corrosão e potencial de corrosão similares, ao contrário da perda de propriedades reportada anteriormente na literatura para ligas sem a correção de composição química [12]. No entanto, foi possível identificar comportamentos intrínsecos à presença da rede de boreto que resultaram em alterações no comportamento eletroquímico, como na redução dos picos de ativação em DL-EPR. Contudo, tais alterações no comportamento eletroquímico não se mostraram deletérias à resistência à corrosão. Como foi possível avaliar através dos resultados de EIS, o filme passivo formado nas ligas modificadas apresenta capacidade igual ou superior ao da liga original, como indicado pelos maiores valores de impedância à polarização e menores capacitâncias globais. Em termos de desgaste, fica evidente o desempenho superior das ligas modificadas, em especial a Mo4, pelos menores valores de COF e  $\kappa$  e maior valor de microdureza Vickers.

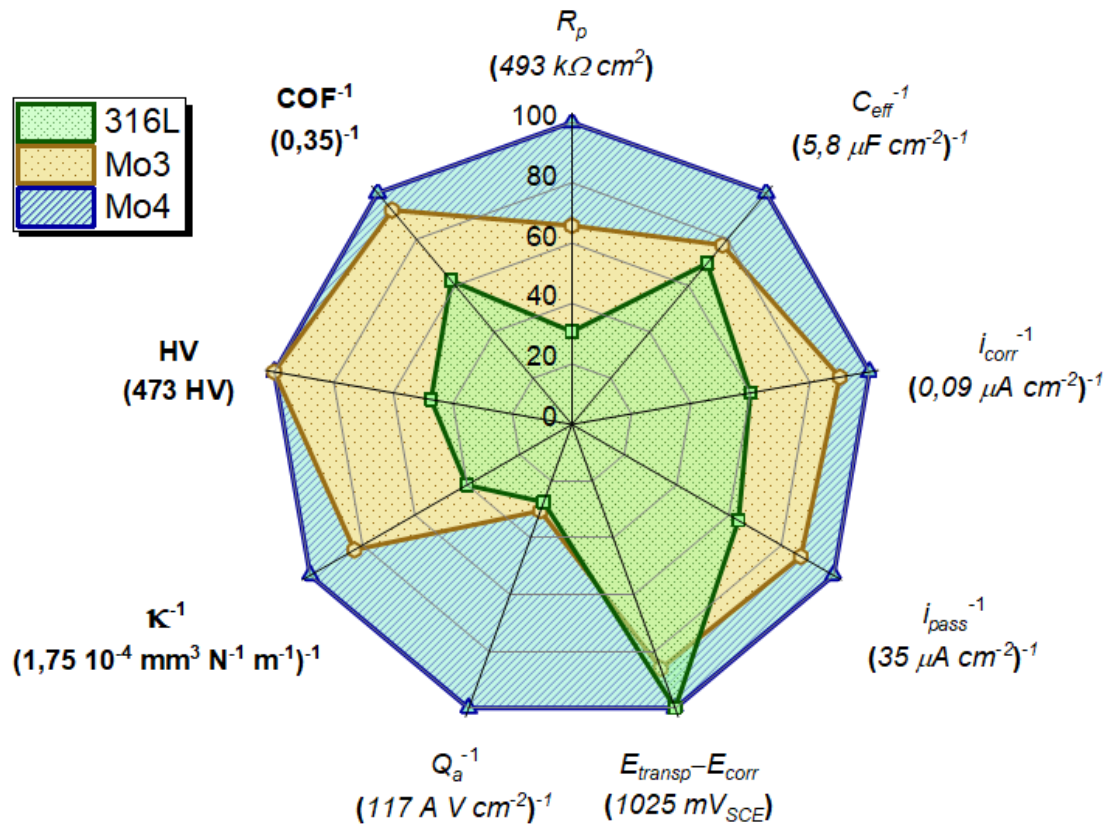


Figura 5-32: Sumário da variação das propriedades eletroquímicas em função da modificação com boro para as ligas processadas por L-PBF.

## 6. CONCLUSÕES

A respeito do processamento do aço inoxidável 316L por L-PBF, conclui-se que a utilização de um laser de potência 192 W, velocidade de escaneamento na faixa de 1000-1200 mm/s e distância entre pistas de 0,07 - 0,08  $\mu\text{m}$  permite a obtenção de amostras com elevada densidade relativa e porosidade reduzida. Isso reflete a boa processabilidade do aço 316L, evidenciando uma janela de processamento relativamente larga para essa liga. É importante ressaltar que a combinação de parâmetros usada para a amostra 91 (192 W, 1000 mm/s, 0,070 mm) proporcionou o menor nível de porosidade dentre os conjuntos de parâmetros avaliados, o que pode influenciar positivamente as propriedades de corrosão e desgaste das amostras produzidas por L-PBF.

A composição química da matriz das ligas modificadas com adição de boro foi ajustada de maneira a obter uma matriz austenítica com composição química dentro da faixa esperada para o aço 316L. A fração de fases e a proporção dos boretos presentes foram modificadas de acordo com a proporção de Cr e Mo, sem perda da matriz austenítica equivalente ao 316L.

O aço inoxidável 316L, embora apresente uma microestrutura totalmente austenítica ao ser processado por L-PBF, apresenta a tendência à formação da fase BCC (ferrita- $\delta$ ) como primeira fase sólida formada segundo o modelo de Scheil. Este comportamento poderia ser uma chave para a boa processabilidade desse aço por L-PBF, e sua baixa tendência à formação de trincas a quente, mas não foram verificadas diferenças significativas na processabilidade da liga com a maior adição de Mo, favorecendo tal comportamento. A adição de boro permitiu a obtenção de amostras densas, com baixo nível de porosidade após a seleção de parâmetros. Os boretos formados se apresentaram como uma fina rede dispersa por todo o volume impresso. Um baixo índice de defeitos foi verificado durante o processamento das ligas modificadas por L-PBF, justificado pela aberração do feixe de laser próximo às bordas do substrato.

Verificou-se que a adição de boro não impactou de forma deletéria a resistência à corrosão. Especialmente no processamento por L-PBF, as ligas

modificadas apresentaram densidades de corrente e potenciais de corrosão similares ao aço inoxidável 316L, com extenso patamar de passivação. A presença da rede de boretos pode, em hipótese, auxiliar na estabilização de pites metaestáveis, levando a uma pequena redução no potencial de transpassivação das ligas modificadas. Não foi verificada sensitização em nenhuma das ligas através do ensaio de DL-EPR, e as ligas modificadas apresentaram um duplo pico de ativação. A partir dos ensaios de EIS foi possível comprovar que o filme passivo das ligas modificadas exibiu comportamento similar ao do aço inoxidável 316L, que é caracterizado pela presença de um filme passivo denso. Em uma análise global das propriedades eletroquímicas, as ligas modificadas com boro, em especial com maior teor de Mo (Mo4), se mostraram superiores ao aço inoxidável 316L.

O boro foi efetivo para o aumento da dureza em 111% e redução da taxa de desgaste específica em mais de 50% em relação ao aço original, promovendo uma maior resistência ao desgaste. Embora a literatura seja clara com relação ao aumento de desempenho através da adição de boro, uma redução tão expressiva na taxa de desgaste ainda no regime hipoeutético só foi possível de ser atingida pelo processamento por L-PBF.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados apresentados, alguns pontos podem ser explorados em maior detalhe e são sugeridos abaixo para trabalhos futuros.

- Investigação das propriedades mecânicas em tração e fadiga dos aços inoxidáveis modificados com boro e processados por L-PBF: como evidenciado por ensaios preliminares de difração de raios-x in-situ durante um ensaio de tração, as ligas estudadas apresentam uma transformação de fase induzida pela deformação, sendo muito promissor o estudo das suas propriedades mecânicas. Um dos grandes desafios neste sentido se dará na obtenção de corpos de prova com volume adequado para os ensaios mecânicos conforme a norma ASTM E8.
- Avaliação de tribocorrosão: uma vez avaliadas as propriedades de corrosão e desgaste, a avaliação de tribocorrosão visa identificar efeitos sinérgicos entre corrosão e desgaste que estejam correlacionados à presença da rede de boreto. Pouquíssimos estudos disponíveis na literatura se propõem a investigar a tribocorrosão de aços inoxidáveis fabricados por L-PBF, sendo um tema muito promissor. Um grande desafio será a instrumentação de um sistema experimental para efetuar os testes de desgaste e de corrosão concomitantemente.
- Comparação dos processos de L-PBF e DED: o processo de Deposição por Energia Direcionada (DED) é um processo de MA a laser que apresenta altas taxas de deposição (e, portanto, alta produtividade) com menores taxas de resfriamento. Logo, a microestrutura gerada em DED tende a ser menos refinada que em L-PBF, o que pode levar a diferentes propriedades. A proposta seria processar as ligas modificadas por DED e verificar se mantém as excelentes propriedades obtidas por L-PBF.



## 8. BIBLIOGRAFIA

- [1] ABD-ELAZIEM, W. et al. On the current research progress of metallic materials fabricated by laser powder bed fusion process: a review. **Journal of Materials Research and Technology**, 20, 681–707, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.085>>.
- [2] ZHAO, X.; WANG, T. Laser Powder Bed Fusion of Powder Material: A Review. **3D Printing and Additive Manufacturing**, 10, 6, 1439–1454, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1089/3dp.2021.0297>>.
- [3] VOLOSKOV, B. et al. Artificial Defects in 316L Stainless Steel Produced by Laser Powder Bed Fusion: Printability, Microstructure, and Effects on the Very-High-Cycle Fatigue Behavior. **Advanced Engineering Materials**, 25, 1, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adem.202200831>>.
- [4] LI, R. et al. 316L stainless steel with gradient porosity fabricated by selective laser melting. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 19, 5, 666–671, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11665-009-9535-2>>.
- [5] DEBROY, T. et al. Additive manufacturing of metallic components - Process, structure and properties. **Progress in Materials Science**, 92, 112–224, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.001>>.
- [6] CHEN, W. et al. Effect of Powder Feedstock on Microstructure and Mechanical Properties of the 316L Stainless Steel Fabricated by Selective Laser Melting. **Metals**, 8, 9, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/met8090729>>.
- [7] LEUDERS, S. et al. On the fatigue properties of metals manufactured by selective laser melting - The role of ductility. **Journal of Materials Research**, 29, 17, 1911–1919, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2014.157>>.
- [8] SANDER, G. et al. Corrosion of Additively Manufactured Alloys: A Review. **Corrosion**, 74, 12, 1318–1350, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5006/2926>>.

- [9] BARTOLOMEU, F. et al. 316L stainless steel mechanical and tribological behavior—A comparison between selective laser melting, hot pressing and conventional casting. **Additive Manufacturing**, Centre for Micro-Electro Mechanical Systems (CMEMS-UMinho), University of Minho, Campus de Azurem, Guimaraes; 4800-058, PortugalCrossBorder Faculty of Humanities, Economics and Engineering, Dunrea de Jos University of Galai, Domneasc 47, Galati; 800008, R, 16, 81–89, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2017.05.007>>.
- [10] SUN, Y.; MOROZ, A.; ALRBAEY, K. Sliding wear characteristics and corrosion behaviour of selective laser melted 316L stainless steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 23, 2, 518–526, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11665-013-0784-8>>.
- [11] LEMKE, J.N. et al. Design of Wear-Resistant Austenitic Steels for Selective Laser Melting. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, 49, 3, 962–971, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-017-4461-7>>.
- [12] ZEPON, G. et al. Design of wear resistant boron-modified supermartensitic stainless steel by spray forming process. **Materials & Design**, 83, 214–223, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.020>>.
- [13] ISO/ASTM 52900. Additive manufacturing -- General principles -- Terminology. **Additive manufacturing -- General principles -- Terminology**, 2015.
- [14] MATHIAS, L.E.T. et al. Metal powder as feedstock for laser-based additive manufacturing: From production to powder modification. **Journal of Materials Research**, 39, 1, 19–47, 2024. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1557/s43578-023-01271-8>>.
- [15] MUELLER, B. **Patent nº 20200230696: Method and Apparatus for Producing Three-Dimensional Work Pieces**. Lübeck, Germany: SLM Solutions Group AG, 2013.
- [16] HEBERT, R.J. Viewpoint: metallurgical aspects of powder bed metal additive manufacturing. **Journal of Materials Science**, 51, 3, 1165–1175,

2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-015-9479-x>>.
- [17] KAMATH, C. et al. Density of additively-manufactured, 316L SS parts using laser powder-bed fusion at powers up to 400 W. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, 74, 1–4, 65–78, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00170-014-5954-9>>.
- [18] SWALIN, R.A. **Thermodynamics of solids**. 2<sup>a</sup> ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1972.
- [19] AWD, M. et al. Comparison of Microstructure and Mechanical Properties of Scalmalloy (R) Produced by Selective Laser Melting and Laser Metal Deposition. **Materials**, 11, 1, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ma11010017>>.
- [20] ANDREAU, O. et al. Texture control of 316L parts by modulation of the melt pool morphology in selective laser melting. **Journal of Materials Processing Technology**, 264, 21–31, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.08.049>>.
- [21] IRRINKI, H. **Mechanical properties and microstructure evolution of 17-4 PH stainless steel processed by laser-powered bed fusion**. . Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia Mecânica - University of Louisville, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.18297/etd/2408>>.
- [22] NARRA, S.P. et al. Use of Non-Spherical Hydride-Dehydride (HDH) Powder in Powder Bed Fusion Additive Manufacturing. **Additive Manufacturing**, 34, 101188, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2020.101188>>.
- [23] AZEVEDO, C.R.F.; RODRIGUES, D.; BENEDEUCE NETO, F. Ti–Al–V powder metallurgy (PM) via the hydrogenation–dehydrogenation (HDH) process. **Journal of Alloys and Compounds**, 353, 1–2, 217–227, 2003. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01297-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01297-5)>.
- [24] ZHANG, D.L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. **Progress in Materials Science**, 49, 3–4, 537–560, 2004. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6425\(03\)00034-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00034-3)>.
- [25] SUN, X. et al. Characterization, preparation, and reuse of metallic

- powders for laser powder bed fusion: a review. **International Journal of Extreme Manufacturing**, 6, 1, 12003, 2024. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/2631-7990/acfbc3>>.
- [26] LI, R. et al. Densification behavior of gas and water atomized 316L stainless steel powder during selective laser melting. **Applied Surface Science**, 256, 13, 4350–4356, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.02.030>>.
- [27] LAGUTKIN, S. et al. Atomization process for metal powder. **Materials Science and Engineering: A**, 383, 1, 1–6, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2004.02.059>>.
- [28] KASSYM, K.; PERVEEN, A. Atomization processes of metal powders for 3D printing. **Materials Today: Proceedings**, 26, 1727–1733, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.364>>.
- [29] NIE, Y. et al. Particle defects and related properties of metallic powders produced by plasma rotating electrode process. **Advanced Powder Technology**, 31, 7, 2912–2920, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2020.05.018>>.
- [30] MOGHIMIAN, P. et al. Metal powders in additive manufacturing: A review on reusability and recyclability of common titanium, nickel and aluminum alloys. **Additive Manufacturing**, 43, 102017, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2021.102017>>.
- [31] FREITAS, B.J.M. et al. Ferritic-induced high-alloyed stainless steel produced by laser powder bed fusion (L-PBF) of 2205 duplex stainless steel: Role of microstructure, corrosion, and wear resistance. **Journal of Alloys and Compounds**, 918, 165576, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165576>>.
- [32] MATHIAS, L.E.T.; ANDREOLI, A.F.; GARGARELLA, P. Gas atomization of A2 tool steel: Effect of process parameters on powders' physical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, 960, 170696, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170696>>.
- [33] RODRIGUES, L.C.M. et al. Wear-resistant Fe68Cr8Mo4Nb4B16 glass former coatings – From powder production by gas atomization to coating

- build-up by Laser Powder Bed Fusion. **Surface and Coatings Technology**, 441, 128482, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128482>>.
- [34] SANTANA, D. de A. et al. Production of gas-atomized powders of [(Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>)<sub>0.75</sub>B<sub>0.2</sub>Si<sub>0.05</sub>]<sub>96</sub>Nb<sub>4</sub> glass-forming alloy and their consolidation by hot extrusion. **Journal of Alloys and Compounds**, 931, 167605, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167605>>.
- [35] PEREIRA, L.H. et al. Influence of Fe content on the microstructure and mechanical properties of Al-7Si-0.7Mg-2.8Fe alloy processed by laser powder bed fusion. **Materials Science and Engineering: A**, 893, 146152, 2024. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2024.146152>>.
- [36] BOMFIM, P.K. dos S. et al. Characterization of AlCoCrFeNi High Entropy Alloy Gas Atomized Powder. **Materials Research**, 25, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2021-0120>>.
- [37] DE ARAUJO, A.P.M. et al. Additive manufacturing of a quasicrystal-forming Al<sub>95</sub>Fe<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>Ti<sub>1</sub> alloy with remarkable high-temperature strength and ductility. **Additive Manufacturing**, 41, 101960, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2021.101960>>.
- [38] WANG, D. et al. Investigation of crystal growth mechanism during selective laser melting and mechanical property characterization of 316L stainless steel parts. **Materials and Design**, 100, 291–299, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.03.111>>.
- [39] BERTSCH, K.M. et al. Origin of dislocation structures in an additively manufactured austenitic stainless steel 316L. **Acta Materialia**, 199, 19–33, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2020.07.063>>.
- [40] LIU, L. et al. Dislocation network in additive manufactured steel breaks strength–ductility trade-off. **Materials Today**, 21, 4, 354–361, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2017.11.004>>.
- [41] WANG, Y.M. et al. Additively manufactured hierarchical stainless steels

- with high strength and ductility. **Nature Materials**, 17, 1, 63–70, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/NMAT5021>>.
- [42] KHAIRALLAH, S.A. et al. Laser powder-bed fusion additive manufacturing: Physics of complex melt flow and formation mechanisms of pores, spatter, and denudation zones. **Acta Materialia**, 108, 36–45, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.02.014>>.
- [43] RAI, R. et al. Heat transfer and fluid flow during keyhole mode laser welding of tantalum, Ti–6Al–4V, 304L stainless steel and vanadium. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 40, 18, 5753–5766, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/40/18/037>>.
- [44] KING, W.E. et al. Observation of keyhole-mode laser melting in laser powder-bed fusion additive manufacturing. **Journal of Materials Processing Technology**, 214, 12, 2915–2925, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.06.005>>.
- [45] SANDER, G. et al. On The Corrosion and Metastable Pitting Characteristics of 316L Stainless Steel Produced by Selective Laser Melting. **Journal of The Electrochemical Society**, 164, 6, C250–C257, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1149/2.0551706jes>>.
- [46] KONG, D. et al. Heat treatment effect on the microstructure and corrosion behavior of 316L stainless steel fabricated by selective laser melting for proton exchange membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, 276, 293–303, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.188>>.
- [47] NI, X. et al. Corrosion Behavior of 316L Stainless Steel Fabricated by Selective Laser Melting Under Different Scanning Speeds. **Journal of Materials Engineering and Performance**, Shanghai Engineering Research Center of 3D Printing Materials, Shanghai Research Institute of Materials, Shanghai; 200437, ChinaCorrosion and Protection Center, Key Laboratory for Corrosion and Protection (MOE), University of Science and Technology Beijing, 27, 7, 3667–3677, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11665-018-3446-z>>.
- [48] MUKHERJEE, T.; DEBROY, T. Printability of 316 stainless steel. **Science**

- and Technology of Welding and Joining**, 24, 5, 412–419, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/13621718.2019.1607061>>.
- [49] SUN, Z. et al. Selective laser melting of stainless steel 316L with low porosity and high build rates. **Materials and Design**, 104, 197–204, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.05.035>>.
- [50] LOU, X.; OTHON, M.A.; REBAK, R.B. Corrosion fatigue crack growth of laser additively-manufactured 316L stainless steel in high temperature water. **Corrosion Science**, 127, 120–130, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2017.08.023>>.
- [51] ZIĘTALA, M. et al. The microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of 316L stainless steel fabricated using laser engineered net shaping. **Materials Science and Engineering: A**, 677, 1–10, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.09.028>>.
- [52] LOU, X.; ANDRESEN, P.L.; REBAK, R.B. Oxide inclusions in laser additive manufactured stainless steel and their effects on impact toughness and stress corrosion cracking behavior. **Journal of Nuclear Materials**, 499, 182–190, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.11.036>>.
- [53] ETTEFAGH, A.H. et al. Electrochemical behavior of AISI316L stainless steel parts produced by laser-based powder bed fusion process and the effect of post annealing process. **Additive Manufacturing**, 22, 153–156, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2018.05.014>>.
- [54] STENDAL, J. et al. A Comparative Tribocorrosion Study of Additive Manufactured and Wrought 316L Stainless Steel in Simulated Body Fluids. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, 4, 1, 1–10, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s40735-017-0125-9>>.
- [55] ALMANGOUR, B.; GRZESIAK, D.; YANG, J.-M. Rapid fabrication of bulk-form TiB<sub>2</sub>/316L stainless steel nanocomposites with novel reinforcement architecture and improved performance by selective laser melting. **Journal of Alloys and Compounds**, 680, 480–493, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.156>>.

- [56] ALMANGOUR, B.; GRZESIAK, D.; YANG, J.-M. In-situ formation of novel TiC-particle-reinforced 316L stainless steel bulk-form composites by selective laser melting. **Journal of Alloys and Compounds**, 706, 409–418, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.149>>.
- [57] SALMAN, O.O. et al. Additive Manufacturing of a 316L Steel Matrix Composite Reinforced with CeO<sub>2</sub> Particles: Process Optimization by Adjusting the Laser Scanning Speed. **Technologies**, 6, 1, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/technologies6010025>>.
- [58] HEER, B. et al. Boron nitride-reinforced SS316 composite: influence of laser processing parameters on microstructure and wear resistance. **Journal of Materials Science**, 52, 18, 10829–10839, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-017-1271-7>>.
- [59] SLOTWINSKI, J.A. et al. Characterization of metal powders used for additive manufacturing. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, 119, 460–493, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.6028/jres.119.018>>.
- [60] MA, C. et al. Aluminum-based nanocomposites with hybrid reinforcements prepared by mechanical alloying and selective laser melting consolidation. **Journal of Materials Research**, 30, 18, 2816–2828, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2015.267>>.
- [61] AGUILAR-HURTADO, J.Y. et al. Boron addition in a non-equiatom Fe<sub>50</sub>Mn<sub>30</sub>Co<sub>10</sub>Cr<sub>10</sub> alloy manufactured by laser cladding: Microstructure and wear abrasive resistance. **Applied Surface Science**, 515, 146084, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146084>>.
- [62] OLAKANMI, E.O. Selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of pure Al, Al–Mg, and Al–Si powders: Effect of processing conditions and powder properties. **Journal of Materials Processing Technology**, 213, 8, 1387–1405, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2013.03.009>>.
- [63] LOPES, T.P. et al. Thermodynamic Calculations for the Investigation of

- Phase Formation in Boron-Modified Ferritic Stainless Steel. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, 38, 3, 343–349, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11669-017-0550-y>>.
- [64] ZHENG, Q.; ZHOU, J.; WANG, W. Effect of boron element on microstructure and mechanical properties of 316L stainless steel manufactured by selective laser melting. **Journal of Materials Research and Technology**, 26, 3744–3755, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.08.148>>.
- [65] ASTM INTERNATIONAL. **A240/A240M-20a: Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications**. West Conshohocken: ASTM International, 2020. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1520/A0240\\_A0240M-20A](http://dx.doi.org/10.1520/A0240_A0240M-20A)>.
- [66] SCHNEIDER, C.A.; RASBAND, W.S.; ELICEIRI, K.W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**, 9, 7, 671–675, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nmeth.2089>>.
- [67] ALTOMARE, A. et al. QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW\_COD. **Journal of Applied Crystallography**, 48, 2, 598–603, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1107/S1600576715002319>>.
- [68] TOBY, B.H.; VON DREELE, R.B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. **Journal of Applied Crystallography**, 46, 2, 544–549, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1107/S0021889813003531>>.
- [69] WATSON, W.; ORAZEM, M.E. EIS: Measurement Model Program. **ECSarXiv**, preprint, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1149/osf.io/kze9x>>.
- [70] MONTUORI, R.A.M. et al. Manufatura Aditiva de Aço Inoxidável 316L por Fusão Seletiva a Laser. **Soldagem & Inspeção**, 25, e2530, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/0104-9224/si25.30>>.
- [71] DU PLESSIS, A. et al. X-Ray Microcomputed Tomography in Additive Manufacturing: A Review of the Current Technology and Applications. **3D**

- Printing and Additive Manufacturing**, 5, 3, 227–247, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1089/3dp.2018.0060>>.
- [72] WANG, X.J. et al. The effect of atmosphere on the structure and properties of a selective laser melted Al–12Si alloy. **Materials Science and Engineering: A**, 597, 370–375, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2014.01.012>>.
- [73] IVEKOVIĆ, A. et al. Selective laser melting of tungsten and tungsten alloys. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, 72, 27–32, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.12.005>>.
- [74] HERZOG, D. et al. Additive manufacturing of metals. **Acta Materialia**, 117, 371–392, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.019>>.
- [75] MONTERO-SISTIAGA, M.L. et al. Microstructure evolution of 316L produced by HP-SLM (high power selective laser melting). **Additive Manufacturing**, 23, 402–410, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2018.08.028>>.
- [76] JADHAV, S.D. et al. Influence of selective laser melting process parameters on texture evolution in pure copper. **Journal of Materials Processing Technology**, 270, 47–58, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.02.022>>.
- [77] CUNNINGHAM, R. et al. Keyhole threshold and morphology in laser melting revealed by ultrahigh-speed x-ray imaging. **Science**, 363, 6429, 849–852, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1126/science.aav4687>>.
- [78] LIVERANI, E. et al. Effect of selective laser melting (SLM) process parameters on microstructure and mechanical properties of 316L austenitic stainless steel. **Journal of Materials Processing Technology**, 249, 255–263, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.05.042>>.
- [79] LUNDIN, C.D.; CHOU, C.P.D.; SULLIVAN, C.J. Hot cracking resistance of austenitic stainless steel weld metals. **Welding journal**, 59, 8, 226s-

- 232s, 1980.
- [80] SALTER, P.S.; BOOTH, M.J. Adaptive optics in laser processing. **Light: Science & Applications**, 8, 1, 110, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41377-019-0215-1>>.
- [81] PINTO, F.C. et al. Defects in parts manufactured by selective laser melting caused by  $\delta$ -ferrite in reused 316L steel powder feedstock. **Additive Manufacturing**, 31, 100979, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2019.100979>>.
- [82] BELSVIK, M.A.; TUCHO, W.M.; HANSEN, V. Microstructural studies of direct-laser-deposited stainless steel 316L-Si on 316L base material. **SN Applied Sciences**, 2, 12, 1967, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s42452-020-03530-3>>.
- [83] ISO. ISO 12732 - Corrosion of metals and alloys - Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Cihal's method). 2006.
- [84] CARMEZIM, M.J. et al. Capacitance behaviour of passive films on ferritic and austenitic stainless steel. **Corrosion Science**, 47, 3, 581–591, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2004.07.002>>.
- [85] BENOIT, M. et al. Comparison of different methods for measuring the passive film thickness on metals. **Electrochimica Acta**, 201, 340–347, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.173>>.
- [86] DZUKEY, G.A. et al. Porosity, Hardness, Friction and Wear Performance Analysis of H13 SLM-Formed Samples. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 29, 8, 4957–4966, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11665-020-04999-0>>.
- [87] SILVA, D.D.S. et al. Alloy design for microstructural-tailored boron-modified ferritic stainless steel to ensure corrosion and wear resistance. **Journal of Materials Research and Technology**, 24, 418–429, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.03.023>>.
- [88] SOYAMA, J. et al. Wear Resistant Duplex Stainless Steels Produced by Spray Forming. **Metals and Materials International**, 25, 2, 456–464, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s12540-018-0202-8>>.

- [89] SOYAMA, J. et al. Microstructure formation and abrasive wear resistance of a boron-modified superduplex stainless steel produced by spray forming. **Journal of Materials Research**, 31, 19, 2987–2993, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2016.323>>.
- [90] FREITAS, B.J.M. et al. Ultrafine-Grained Stainless Steel with Wear-Resistant Nanoborides Decorating Grain Boundaries Produced by Laser Powder Bed Fusion. **SSRN (preprint)**, 2024. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4680804>>.
- [91] DONG, W. et al. Preparation of Sn–Pb Spherical Fine Metal Powders by Centrifugal Atomization Based on Mono-Sized Droplets. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, 59, 5, 239–248, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11106-020-00156-3>>.

## APÊNDICE A

Composição química dos materiais de fundição com pureza comercial utilizados na produção dos pós metálicos das ligas modificadas.

<b>316L APERAM (wt.%)</b>							
<b>Fe</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>S</b>
68,961	16,680	10,100	2,030	0,027	1,350	0,434	0,001
<b>P</b>	<b>Co</b>	<b>Cu</b>	<b>V</b>	<b>W</b>	<b>Nb</b>	<b>B</b>	
0,031	0,205	0,115	0,040	0,018	0,005	0,002	

C and S: combustion infrared absorption

Other elements: spark optical emission spectrometry (S-OES)

<b>Ni (wt.%)</b>				
<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Co</b>	<b>C</b>	<b>S</b>
98,11	1,00	0,70	0,15	0,04

All elements measured by ICP-OES.

<b>Fe-Mo (wt.%)</b>						
<b>Fe</b>	<b>Mo</b>	<b>Cu</b>	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>S</b>	<b>P</b>
37,31	60,36	0,85	0,08	1,21	0,12	0,07

Chemical composition as informed by supplier.

<b>Fe-B (wt.%)</b>					
<b>Fe</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>S</b>	<b>P</b>
82,528	16,540	0,326	0,570	0,002	0,034

Chemical composition as informed by supplier.



## APÊNDICE B

Macro utilizada no ImageJ para análise semi-automatizada da porosidade.

```
// Macro: Porosity analyser
// Developer: Gustavo Figueira
// Contact: gfigueira.eng@gmail.com
// Function: Analyse the porosity of several images.

// Defining the variables
directory = "C:.";
name = "sample";
save_directory = "C:.";
total_samples = 1;
imgspersample = 1;

// First, we need to know if the user has installed the Stack Focuser plugin.

Dialog.create("Porosity analyser");
    Dialog.addChoice("Are you ready to start?", newArray("Yes", "About the
developer"));
Dialog.show();
confirmation = Dialog.getChoice();

if (confirmation=="About the developer")
    {
        Dialog.create("About the developer");
        Dialog.addMessage("Macro: Porosity analyser \nDeveloper:
Gustavo Figueira \nLinkedIn: figueiragustavo \nORCID: 0000-0002-5771-0594
\nLinkedIn: figueiragustavo \nEmail: gfigueira.eng@gmail.com");
        Dialog.show();
    }
else
    {
        // We need to give the instructions on how name the images in order to
use the macro.

        Dialog.create("Porosity analyser");
        Dialog.addMessage("This macro works continuously, selecting
and analysing the particles of several images one at time.\nBut you will need to
name the images correctly first.\n \nYou have to name them at this format:\n
<name of the sample>##<middle term>*.<format>\nwhere ## is a number that
denotes the sample\nand ** is a number that denotes a different image from the
```

given sample.\n \nHere's an example:\nLet's suppose that the 4th image of the 33rd sample is named like this:\n amostra 33 foto 4.tif\n \nTherefore,\n<name of the sample> = 'amostra'\n<middle term> = ' foto '\n<format> = 'tif');

```

    Dialog.show();

    Dialog.create("Porosity analyser");
        Dialog.addString("Folder path (Please, include the slash at the
end!):", directory);
        Dialog.addString("Name of the sample:", "amostra");
        Dialog.addString("Middle term:", " foto ");
        Dialog.addNumber("Number of the last sample:", total_samples);
        Dialog.addChoice("Format of the original images:", newArray("tif",
"jpg", "gif", "bmp", "other"));
        Dialog.addChoice("Save the edited images as:", newArray("tif",
"jpg", "gif", "bmp"));
        Dialog.addCheckbox("Save the edited images in a different
folder", false);
    Dialog.show();
    directory = Dialog.getString();
    name = Dialog.getString();
    middlename = Dialog.getString();
    total_samples = Dialog.getNumber();
    image_type = Dialog.getChoice();
    save_type = Dialog.getChoice();
    other_directory = Dialog.getCheckbox();

    if (image_type=="other")
        {
            Dialog.create("Image format")
                Dialog.addString("Insert the original image format:",
image_type);
            Dialog.show();
            image_type = Dialog.getString();
        }

    // Selecting the folder to save the images and results
    if (other_directory==false)
        {
            save_directory = directory;
        }
    else
        {

```

```

        Dialog.create("Porosity analyser");
        Dialog.addString("Saving folder path (Include the slash at
the end!):", directory);
        Dialog.show();
        save_directory = Dialog.getString();
    }

    // Loading an array with the number of each sample
    samplenumber = newArray(total_samples);
    Dialog.create("Porosity analyser");
    Dialog.addNumber("Did you start numbering the samples at 0 or
1?", 1);
    Dialog.show();
    origin = Dialog.getNumber();
    for (i=0; i<samplenumber.length; i++)
    {
        samplenumber[i] = i+origin;
    }

    // Loading an array with the quantity of images of each sample
    imgspersample = newArray(total_samples);
    Dialog.create("Porosity analyser");
    Dialog.addMessage("Now let's talk about how many images per
sample do you have.");
    Dialog.addCheckbox("Toggle the box if you have the same
number of images for each sample.", true);
    Dialog.show();
    imgqtty = Dialog.getCheckbox();

    if (imgqtty==false)
    {
        for (j=0; j<imgspersample.length; j++)
        {
            k = j + 1;
            Dialog.create("Porosity analyser");
            Dialog.addNumber("Number of images of the "+j+"-th
sample :", imgspersample[j]);
            Dialog.show();
            imgspersample[j] = Dialog.getNumber();
        }
    }
    else

```

```

    {
    Dialog.create("Porosity analyser");
        Dialog.addNumber("Number of images per sample: ", 0);
    Dialog.show();
    qntty = Dialog.getNumber();
    for (j=0; j<imgspersample.length; j++)
        {
            imgspersample[j] = qntty;
        }
    }

// Getting the color of the pores (number in the gray scale)
Dialog.create("Porosity analyser");
    Dialog.addMessage("The pores must be the darkest objects in the
image.");
    Dialog.addNumber("Upper limit in the gray scale (from 0 to 255)",
190);
    Dialog.addMessage("To find the upper limit of the pores in the
gray scale:\nSelect an image, convert it to 8-bits and apply the Threshold
function (Ctrl+Shift+T)\nto get the max number in the gray scale of the pores.")
    Dialog.show();
    porecolor = Dialog.getNumber();

// Exclude on the edges
Dialog.create("Porosity analyser");
    Dialog.addChoice("Exclude the particles on the edges?",
newArray("Yes", "No"));
    Dialog.addMessage("If you select 'yes', the pores that are
intersepted by the image boundaries will not be counted.\n \nIf you are
interested in the morphology of the pores, select Yes. \n If you are interested in
the porosity fraction, select No.")
    Dialog.show();
    excld = Dialog.getChoice();

// Setting the measurements and the results.

// scalebar macro

    run("Set Measurements...", "area shape feret's area_fraction display
redirect=None decimal=3");

// FINALLY, let's analyse some pores!

```

```

// Beginning with an outer loop to select the sample
for (i=0; i<samplenum.length; i++)
{
imgnumber = imgspersample[i];
j=0;
// and now going to select each image from that same sample
for (j=0; j<imgnumber; j++)
{
k = j + 1;
if (samplenum[i]<10)
{
if (k<10)
{
fullname =
name+"0"+samplenum[i]+middlename+"0"+k;
file = fullname+"."+image_type;
path = directory+file;
}
else
{
fullname =
name+"0"+samplenum[i]+middlename+k;
file = fullname+"."+image_type;
path = directory+file;
}
}
else
{
if (k<10)
{
fullname =
name+"0"+samplenum[i]+middlename+"0"+k;
file = fullname+"."+image_type;
path = directory+file;
}
else
{
fullname =
name+"0"+samplenum[i]+middlename+k;
file = fullname+"."+image_type;
path = directory+file;
}
}
}
}
}

```

```

    }
}
// Checking if the file exists
exist = file.exists(path);
if (exist=1)
{
// Opening, converting and thresholding the image
open(""+path+"");
selectWindow(""+file+"");
run("8-bit");
setAutoThreshold("Default");
//run("Threshold...");
//setThreshold(0, porecolor);
setOption("BlackBackground", false);
run("Convert to Mask");

// Analysing the pores
if (excl=1)
{
run("Analyze Particles...", " show=Outlines
display exclude summarize");
}
else
{
run("Analyze Particles...", " show=Outlines
display summarize");
}

// Saving the image with the pores only
selectWindow(""+file+"");
save_path =
save_directory+fullname+"_masks."+image_type;
saveAs(""+save_type+", ""+save_path+"");
close();

// saving the outlines
selectWindow("Drawing of "+file+"");
save_path =
save_directory+fullname+"_outlines."+image_type;
saveAs(""+save_type+", ""+save_path+"");
close();
}
}

```

```
        }  
    }  
    selectWindow("Results");  
    save_path = save_directory+name+"_individual particles results.csv";  
    saveAs("Results", ""+save_path+"");  
    selectWindow("Summary");  
    save_path = save_directory+name+"_summary results.csv";  
    saveAs("Results", ""+save_path+"");  
    run("Close All");  
}
```