

PEDRO OTAVIO SAVINE SORRENTINO

**AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE QUANTIFICAÇÃO DAS FASES FERRITA E  
AUSTENITA VIA DIFRATOMETRIA DE RAIOS X PARA APLICAÇÃO EM AÇOS  
INOXIDÁVEIS DÚPLEX**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao Centro Universitário da FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Engenheiro de Materiais, orientado pelo Prof. Rodrigo Magnabosco.

São Bernardo do Campo

2015

Pedro Otavio Savine Sorrentino

**Avaliação Da Técnica de Quantificação das Fases Ferrita e Austenita Via Difractometria  
de Raio X Para Aplicação em Aços Inoxidáveis Dúplex.**

Trabalho de Conclusão de Curso – Centro Universitário da FEI  
Comissão avaliadora

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco  
(orientador)

Prof. Dr. Gilberto José Pereira

Prof. Dr. Júlio César Dutra

São Bernardo do Campo  
09 de Junho de 2015

A minha família, e aos profissionais que se envolveram direta ou indiretamente no trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco pela paciência, apoio e aprendizados durante o trabalho, ao Prof. Dr. Júlio Cesar Dutra pelas conversas ao longo do curso todo, aos técnicos do laboratório pelo auxílio e apoio durante todo o curso e a amizade desenvolvida.

A minha mãe, avó, tios e namorada por todo o apoio em todos os momentos dos mais tristes aos mais felizes.

*“Procurem deixar este mundo um pouco melhor que o encontraram”*

*Lord Baden Powell of Giwell*

## RESUMO

As técnicas atuais de quantificação de Ferrita e Austenita em aços dúplex apresentam limitações próprias do método, além de em sua maioria serem testes destrutivos. A quantificação por difração de raios X se apresenta como um método de quantificação confiável para as quantificações, sendo possível a aplicação não destrutiva do método com equipamentos específicos. A realização da difratometria, porém, deve ser cercada de cuidados quanto aos métodos matemáticos de quantificação pois diversos fatores podem modificar a difração, afetando a geometria dos picos. Este trabalho tem por objetivo quantificar as fases ferrita e austenita presentes na mistura conhecida em massa dos pós de aços inoxidáveis AISI 304 (austenítico) e AISI 410 (ferrítico), simulando uma liga inoxidável dúplex, através da difratometria de raios X (DRX), sem a presença do efeito de textura, diferentemente do que por exemplo apresentariam os grãos do material laminado em seu processo de fabricação, buscando validação da técnica de quantificação destas fases através dos resultados de DRX em amostras isentas de textura, para permitir no futuro a validação da metodologia para aplicação deste método em amostras reais de aços inoxidáveis dúplex. Mediu-se por picnometria a densidade dos pós de aços inoxidáveis AIS 410 e AISI 304, e foi observada uma diferença entre os valores medidos e teóricos, sendo os medidos muito próximos numericamente, possivelmente dada a irregularidade e porosidade das partículas de aço AISI 304. Pela difratometria foi observada que há uma tendência de aumento de intensidade do pico difratado com o aumento porcentual de massa da fase nas diferentes misturas (em várias proporções em massa) dos pós dos dois aços. A relação entre a medida de fração de fases via DRX e a medida pesada em massa apresenta fator de correlação de 0,99031, o mesmo valor da correlação na medida da fração volumétrica, já que esta veio da conversão da medida em massa através dos valores de densidade obtidas por picnometria. Com isso, apesar da impossibilidade de determinação se a difração de raios X mede a fração em massa ou em volume das amostras, o método avaliado pode ser considerado confiável para medição da fração em massa para valores inferiores a 60% de ferrita; acima destes o método não estima com precisão o valor do percentual de ferrita.

Palavras-Chave: Aços inoxidáveis dúplex. Quantificação de fases. Difração de raios X

## ABSTRACT

The current techniques for Ferrite and Austenite quantification in duplex steel have limitation inherent of the method, moreover are in its majority considered as destructive testing. Quantification by X ray diffraction shows as a reliable method for quantification, once non destructive testing is possible with specific equipment. The diffraction however must be carefully performed, since mathematical methods for quantification are influenced by many factors that may influence the diffraction results, such as the peak geometry. This work has as objective quantify the ferrite and austenite phases presents in the blend known in mass proportion of AISI 304 (austenitic) and AISI 410 (ferritic) stainless steel powders, as a simulation of duplex stainless steel, through X Ray diffraction (XRD), with no preferential orientation, unlike in a duplex stainless steel sample, usually a rolled blank fabricated material, looking for the validation of these methodology. The real samples density was obtained with picnometry, and there was a difference between the real and theoretical results, possibly due to porosity and irregularity on AISI 304 stainless steel. Diffraction shown that there is a tendency of intensity raise of the diffracted peak with raise of mass percentage of phase in the samples of stainless steel powder. The correlation factor between the measured fraction of phases through XRD and the measure in mass was 0,99031, the very same factor for volumetric fraction, once the volumetric fraction was a conversion of mass fraction using the picnometry density data. Besides the impossibility for determination if the X Ray diffraction measures mass or volume fraction, the method can be evaluated as reliable for the measurement in mass fraction for ferrite levels up to 60%; for ferrite fractions higher than 60% the method does not account with precision the percentage value of Ferrite.

Key words: Duplex Stainless Steel. Phase Quantification. X Ray Diffraction.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição química do aço AISI 410 .....	15
Tabela 2 – Propriedades mecânicas do aço AISI 410.....	15
Tabela 3 – Composição Química do aço AISI 304.....	17
Tabela 4 – Valores de propriedades mecânicas do aço AISI 304.....	17
Tabela 5 - Fator de Estrutura para os diversos planos das estruturas martensítica e austenítica. (MOSER et al, 2014). .....	30
Tabela 6 – Fator Multiplicidade para os diversos planos das estruturas martensítica e austenítica (MOSER et al, 2014). .....	30
Tabela 7 - Fator de Debye– Waller para os diversos planos das estruturas martensítica e austenítica (MOSER et al, 2014). .....	31
Tabela 8 – Esquematização das misturas das amostras utilizadas no experimento.....	32
Tabela 9 - Valores do percentual em massa da composição química obtida por EDS ....	37
Tabela 10 - Valores do percentual atômico da composição química obtida por EDS.....	37
Tabela 11 – Densidade dos pós obtida por picnometria: .....	46
Tabela 12 – Dados obtidos do cálculo teórico de densidade com valores de EDS do MEV: .....	46
Tabela 13 – Conversão de % em massa para % em volume. ....	46

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de Schaeffler.-----	14
Figura 2- Esquematização da estrutura Ferrítica CCC. -----	16
Figura 3 – Esquematização de célula unitária CFC da Austenita.-----	18
Figura 4 – Dureza versus fração volumétrica de ferrita no aço SAF 2205 -----	20
Figura 5 - Limite de Escoamento versus porcentagem de Ferrita no aço SAF2205. -----	20
Figura 6 – Alongamento versus porcentagem de Ferrita no aço SAF 2205. -----	21
Figura 7 – Energia Absorvida versus porcentagem de Ferrita no aço SAF 2205. -----	21
Figura 8 – Tensão de Ruptura versus porcentagem de Ferrita no aço SAF 2205. -----	22
Figura 9 - Esquematização de funcionamento do ferritoscópio -----	23
Figura 10 – Esquematização de difração de Raios X -----	26
Figura 11 – Exemplo de difratograma do aço UNS S31803 no estado solubilizado. -----	27
Figura 12 – relações de Seno para ângulos entre 0 e 90 graus. -----	33
Figura 13 – gráfico do esquema para correção de Nelson e Riley.-----	35
Figura 14 – Difratograma da amostra #1 contendo 100% de austenita (pó AISI 304).-	38
Figura 15 – difratograma da amostra #2 contendo 90% de pó AISI 304 e 10% de AISI 410.-----	38
Figura 16 – Difratograma da amostra #3 contendo 80% de pó AISI 304 e 20% de AISI 410.-----	39
Figura 17 - Difratograma da amostra #4 contendo 70% de pó AISI 304 e 30% de AISI 410.-----	39
Figura 18 - Difratograma da amostra #5 contendo 60% de pó AISI 304 e 40% de AISI 410.-----	40
Figura 19 - Difratograma da amostra #6 contendo 50% de pó AISI 304 e 50% de AISI 410.-----	40
Figura 20 - Difratograma da amostra #7 contendo 40% de pó AISI 304 e 60% de AISI 410.-----	41
Figura 21 - Difratograma da amostra #8 contendo 30% de pó AISI 304 e 70% de AISI 410.-----	41
Figura 22 - Difratograma da amostra #9 contendo 20% de pó AISI 304 e 80% de AISI 410.-----	42
Figura 23 - Difratograma da amostra #10 contendo 10% de pó AISI 304 e 90% de AISI 410.-----	42
Figura 24 - Difratograma da amostra #10 contendo 100% de pó AISI 410.-----	43

<b>Figura 25 – Valores do parâmetro de rede da Austenita em função dos teores de Austenita.</b> -----	<b>43</b>
<b>Figura 26 – Valores do parâmetro de rede da Ferrita em função dos teores de Ferrita.</b>	<b>44</b>
<b>Figura 27 – Gráfico da fração em massa de ferrita nas medições em massa versus a fração de ferrita obtida pelo DRX</b> -----	<b>45</b>
<b>Figura 28 - Gráfico da fração em volume de ferrita nas medições em massa versus a fração de ferrita obtida pelo DRX</b> -----	<b>47</b>
<b>Figura 29 – Microscopia Eletronica de Varredura para o aço AIS 410 em pó.</b> -----	<b>48</b>
<b>Figura 30 - Microscopia Eletrônica de Varredura para o aço AIS 304 em pó.</b> -----	<b>48</b>
<b>Figura 31 – Imagem de Elétrons Retroespalhados para o aço AISI 304, a partícula apresentada está cortada.</b> -----	<b>49</b>
<b>Figura 32 - Imagem de Elétrons Retroespalhados para o aço AISI 410, a partícula apresentada está cortada.</b> -----	<b>49</b>

## SUMÁRIO

<b>1. OBJETIVO .....</b>	<b>12</b>
<b>2. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>23</b>
3.1. Ferritoscópio .....	23
3.2. Estereologia quantitativa.....	24
3.3. Difratomia de raios X .....	25
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>32</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>37</b>
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>50</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>51</b>

## **1. OBJETIVO**

Este trabalho tem por objetivo quantificar as fases ferrita e austenita presentes na mistura conhecida em massa dos pós de aços inoxidáveis AISI 304 (austenítico) e AISI 410 (ferrítico), simulando uma liga inoxidável dúplex, através da difratometria de raios X (DRX), sem a presença do efeito de textura, diferentemente do que por exemplo apresentariam os grãos do material laminado em seu processo de fabricação, buscando validação da técnica de quantificação destas fases através dos resultados de DRX em amostras isentas de textura, para permitir no futuro a validação da metodologia para aplicação deste método em amostras reais de aços inoxidáveis dúplex.

## 2. INTRODUÇÃO

Aços são ligas compostas essencialmente de ferro e carbono, porém com o avanço dos tempos descobriu-se que a adição de alguns elementos poderiam modificar propriedades desses materiais. Com a adição de Cromo em teores superiores a 11%, por exemplo, obtém-se a formação de uma camada oxidada e aderente dada a alta afinidade do Cromo com o Oxigênio, o que gera uma camada protetora no aço conhecida por película passiva, levando então à criação dos aços ditos inoxidáveis (**ABINOX, 2011**).

Com relação à estrutura metalúrgica, os aços inoxidáveis podem ser divididos em três grupos principais: austeníticos, ferríticos e dúplex. A introdução de altos teores de elementos de liga com o intuito de atingir propriedades específicas pode causar a estabilização de uma das fases constituintes das estruturas citadas. Elementos como Cromo, Silício, Molibdênio, Titânio e Nióbio têm a capacidade de estabilizar a fase ferrita (e por isso chamados alfafênicos), de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC); outros elementos, como Níquel, Manganês, Carbono e Nitrogênio, são capazes de estabilizar a fase austenita, de estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CFC) (**SOLOMON e DEVINE, 1982**).

Foram propostos alguns diagramas, como os de Schaeffler (**HULL, 1973**), originalmente aplicados à soldagem de aços inoxidáveis, que permitem uma boa estimativa das microestruturas resultantes após um resfriamento rápido até a temperatura ambiente utilizando as concentrações equivalentes em massa de cromo e níquel. Na Figura 1 é apresentado o diagrama de Schaeffler, com as equações de cromo e níquel equivalentes determinadas por DeLong et al. (1956) junto aos eixos (**OCHOA, 2007, ITAL, 2008**).

Cromo equivalente pode ser entendido pela somatória dos teores de Cromo e de elementos alfafênicos (estabilizadores da fase ferrita) multiplicados pelo fator que expressa a influência de cada elemento relativamente ao Cromo como mostra a Equação (1) abaixo:

$$Cr\ eq. = \%Cr + \%Mo + (1,5 * \%Si) + (0,5 * \%Nb) \quad (1)$$

Os aços inoxidáveis austeníticos são os que possuem elementos estabilizadores da austenita (alto Níquel equivalente) e têm uma estrutura cristalina cúbica de face centrada, que é a mesma do ferro puro acima de 912°C até 1394°C.

De maneira análoga ao Cromo equivalente, o Níquel equivalente será a somatória ponderada dos elementos gamagênicos (estabilizantes de austenita), como mostra a Equação (2).

$$Ni_{eq.} = \%Ni + (0,5 * \%Mn) + (30 * \%C) + (30 * \%N) \quad (2)$$

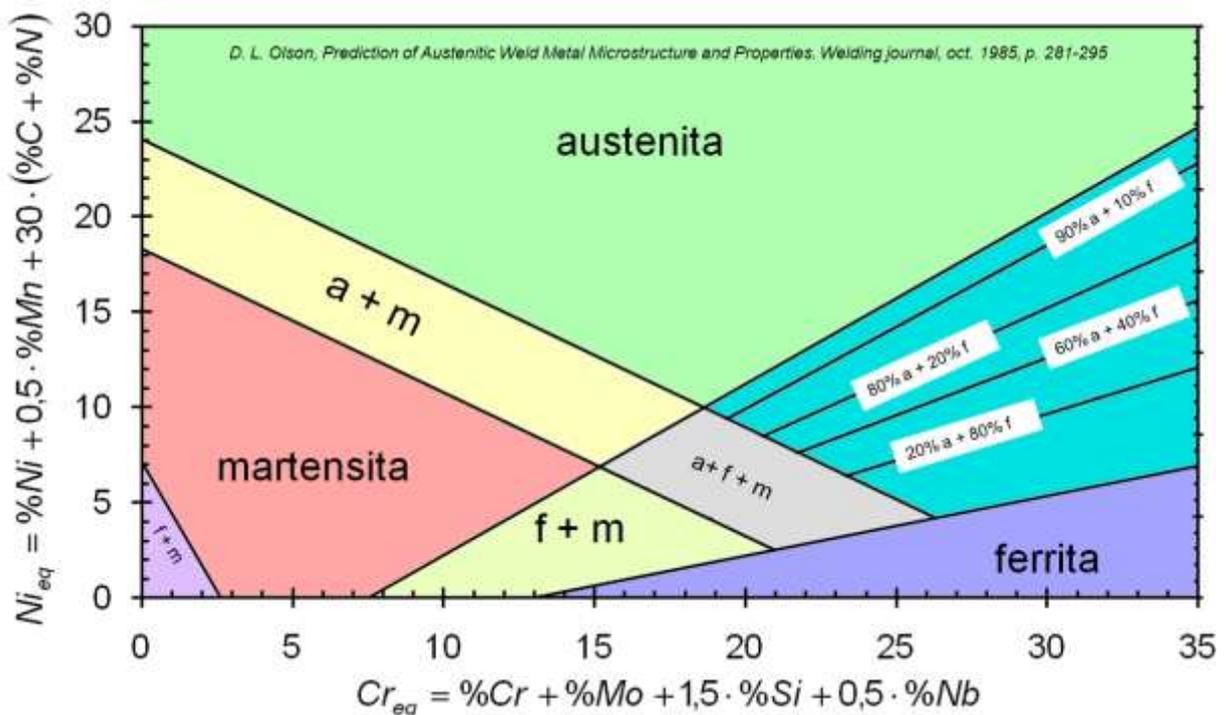


Figura 1 – Diagrama de Schaeffler.

Fonte: Olson D.L., 1985.

Os aços ferríticos são os que possuem elementos que estabilizam a ferrita (ou alto Cromo equivalente) sendo no geral de mais baixo custo entre os acima citados, mas têm limitada resistência à corrosão se comparados com os austeníticos mais comuns. Da mesma forma são limitados nas propriedades mecânicas em comparação aos austeníticos. São entretanto do grupo ferromagnético e tem assim algumas utilizações especiais, como por exemplo núcleo de válvulas solenóides. O principal elemento de liga é o cromo com teores tipicamente entre 11 e 17%. O teor de carbono é mantido baixo o que resulta nestes aços uma

limitada resistência mecânica. Não são endurecíveis pelo tratamento térmico, e no estado recozido o limite de escoamento é de 275 a 350 MPa. (ABINOX, 2011)

O aço inoxidável AISI 410 é um aço inoxidável martensítico. Ferromagnético no estado recozido, apresenta uma estrutura ferrítica; no estado temperado, a estrutura de predominância é a martensita como o nome sugere. Entre as aplicações mais usuais desse aço estão: fabricação de vagões para transporte de substâncias abrasivas, como minerais e carvão; tubos estruturais quadrados e retangulares para carroceria de ônibus; processamento de minerais; tratamento de águas urbanas; tubos para corrimãos em instalações industriais, escadas e laterais de escadas em indústrias; silos para cereais; caixas de distribuição de eletricidade. (ABINOX, 2011)

A composição química e propriedades mecânicas (para o estado recozido) desse aço são apresentadas respectivamente na Tabela 1 e Tabela 2:

Tabela 1- Composição química do aço AISI 410

elemento	C (máx)	Si (máx)	Mn (máx)	P (máx)	S (máx)	Cr	Ni (máx)	N (máx)
%massa	0,03	1,0	1,50	0,04	0,03	10,5~12,5	1,50	0,03

Fonte: Acesita, 2014.

Tabela 2 – Propriedades mecânicas do aço AISI 410

Aço	Limite de Resistência (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Dureza (HRB)
410	484	356	31	80

Fonte: Acesita, 2014.

Dada a composição química aproximada do aço AISI 410 pode-se calcular com a equação de Cromo equivalente sua faixa de valores, que é aproximadamente entre 12 até 14 (considerando-se o Cromo entre 10,5 até 12,5% e os outros elementos no limite máximo), enquanto que o valor de Níquel equivalente é de 4,05. Para esses valores este aço encontra-se

no diagrama de Schaeffler na região onde a martensita ou combinações de ferrita e martensita são esperadas.

A célula unitária da estrutura ferrítica é representada na Figura 2, Cúbica de Corpo Centrado (CCC), e têm o valor de 0,68 para seu fator de empacotamento atômico, de modo que é uma estrutura com mais vazios do que a estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC) que apresenta fator de empacotamento atômico igual a 0,74.

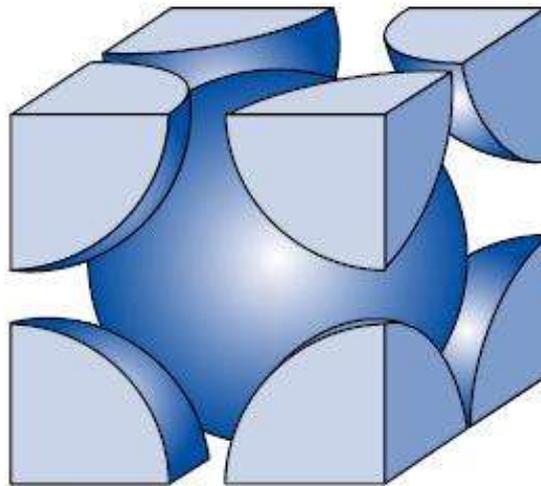


Figura 2- Esquematização da estrutura Ferrítica CCC.

Fonte: Adaptado de W. D. Callister, 2008.

Os aços inoxidáveis austeníticos são os mais comuns em termos de número de ligas e de utilização. Como os ferríticos, os austeníticos não podem ser endurecidos por tratamento térmico, tendo o nível de teor de carbono restrito, mas as adições principalmente de níquel mantém a estrutura em temperatura ambiente no arranjo atômico cúbico de face centrado que é paramagnético. Dependendo do teor de níquel os aços austeníticos respondem a trabalho a frio com aumento da resistência mecânica, podendo ser utilizado em operações severas de conformação, evitando ruptura prematura e trinca. O endurecimento por encruamento pode ser acompanhado pelas mudanças parciais na estrutura, com a formação de uma fase de martensita ferromagnética induzida por deformação, o que explica porque com a deformação a frio podem ocorrer os aços austeníticos “magnéticos”. (ABINOX, 2011)

Os aços austeníticos mais usados, do tipo AISI 304 (DIN 1.4301), tem entre 18 e 20% de cromo e 8% de níquel, com excelente ductilidade, conformabilidade e tenacidade, até em temperaturas criogênicas. O molibdênio é adicionado em alguns dos aços austeníticos para aumentar sua resistência aos mecanismos de corrosão localizados tais como corrosão galvânica e por pite ou alveolar. Um deles é o aço inoxidável AISI 316, de estrutura austenítica conhecido pela resistência a corrosão superior à dos aços AISI 302 e 304; essa maior resistência à corrosão localizada faz com que esse aço tenha entre suas aplicações mais comuns equipamentos de indústrias químicas; farmacêuticas; têxteis; de petróleo; de papel e celulose; de borracha; construção naval; equipamentos criogênicos; cubas de fermentação e instrumentos cirúrgicos.

A composição química e as propriedades mecânicas (para o estado recozido) desse aço são apresentadas respectivamente na Tabela 3 e na Tabela 4.

Tabela 3 – Composição Química do aço AISI 304.

elemento	C (máx)	Si (máx)	Mn (máx)	P (máx)	S (máx)	Cr	Ni	N (máx)
% massa	0,08	1,00	2,00	0,045	0,03	18~20	8~10,5	0,1

Fonte: Kloecknermetals, 2014.

Tabela 4 – Valores de propriedades mecânicas do aço AISI 304.

Aço	Limite de Resistência (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Dureza (HRB)
304	588	294	55	80

Fonte: Kloecknermetals, 2014.

Dada a composição química aproximada do aço AISI 304 pode-se calcular com a equação de Níquel equivalente sua faixa de valores, que é aproximadamente 16,4 até 20,4 (considerando-se Níquel entre 10 até 14% e os outros elementos no limite máximo), e o Cromo equivalente fica na faixa de 19,5% até 22,5%. Para essa faixa de valores este aço encontra-se no diagrama de Schaeffler da Figura 1 na região onde a austenita é estável.

A célula unitária da estrutura austenítica, que é Cubica de Face Centrada (CFC) é apresentada na Figura 3, é sabido também que a estrutura CFC possui um fator de empacotamento atômico igual a 0,74, que é um valor superior aos 0,68 correspondentes à estrutura ferrítica (CCC).

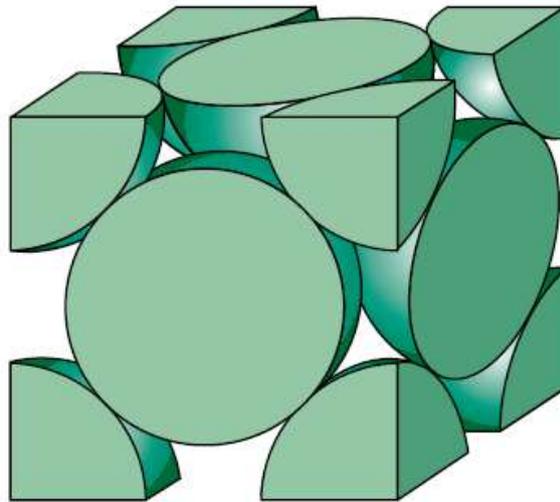


Figura 3 – Esquemática de célula unitária CFC da Austenita.

Fonte: Adaptado de W. D. Callister, 2008.

O que caracteriza uma liga dúplex é sua microestrutura, para tanto se faz necessário que existam duas fases distintas e bem definidas de modo que uma dessas fases não possa ser tomada por finamente dispersa na outra. As fases mais comuns nos inoxidáveis dúplex são as fases Ferrita ( $\alpha$ ) e Austenita ( $\gamma$ ) sendo os aços compostos por estas duas fases denominados Austeno-Ferríticos (SOLOMON e DEVINE, 1982).

Como é amplamente sabido, aços dúplex são aços inoxidáveis de estrutura composta por ferrita e austenita. As quantidades de cada uma das fases ( $\alpha$  e  $\gamma$ ) na estrutura desses aços tendem a ser aproximadamente iguais, de 50%. O equilíbrio qualitativo entre ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ) nos aços inoxidáveis dúplex contribui para uma resistência superior e uma excelente resistência à corrosão ainda combinando as vantagens das estruturas ferrítica e austenítica (R.N. Gunn, 1997).

A fase ferrítica é a fase responsável pelo aumento de algumas das propriedades nos aços inoxidáveis dúplex, e apesar de ser uma fase menos dúctil, a presença de ferrita e austenita juntas garante a este tipo de aço um comportamento superplástico, que é observado

pelas grandes deformações sob as quais tais aços podem ser submetidos em altas temperaturas de trabalho (trabalho a quente) diminuindo a formação de estrição pela deformação. Essa plasticidade elevada nos aços inoxidáveis dúplex pode ser atribuída a uma microestrutura muito refinada, consequência da ação da fase austenítica na prevenção do crescimento de grãos ferríticos. Sendo assim, para atingir esta estrutura é necessário que a formação de austenita ocorra antes ou juntamente ao fenômeno de recristalização do material (SOLOMON e DEVINE, 1982).

Como exemplo, para ilustrar o efeito do aumento da porcentagem de ferrita nas propriedades dos aços inoxidáveis dúplex, serão exibidos a seguir os valores para o aço SAF 2205 da Figura 4 até a Figura 8, onde se observa como varia o comportamento mecânico do aço em função da porcentagem de Ferrita.

A influência que as fases ferrítica e austenítica têm nas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis dúplex podem ser principalmente atribuídas às propriedades individuais de cada fase. A ferrita geralmente apresenta maiores limites de escoamento e por ser uma fase mais dura, mas menos dúctil e tenaz quando em comparação com a austenita, levam aos comportamentos mecânicos sugeridos nos gráficos elaborados por ECKENROD E PINNOW (1984) mostrados da Figura 4 até a Figura 8. Assim, para prever o comportamento mecânico de um aço inoxidável dúplex, faz-se necessário a quantificação das fases, e é neste contexto que este trabalho se insere, avaliando a possibilidade de se usar a difratometria de raios X (DRX) na quantificação de ferrita e austenita de um aço inoxidável.

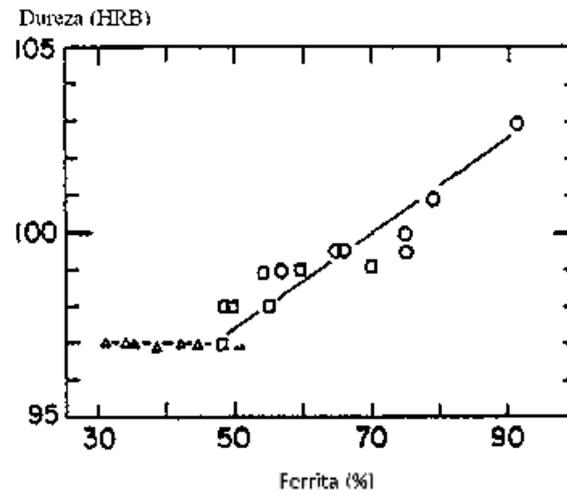


Figura 4 – Dureza versus fração volumétrica de ferrita no aço SAF 2205

Fonte: (ECKENROD E PINNOW, 1984).

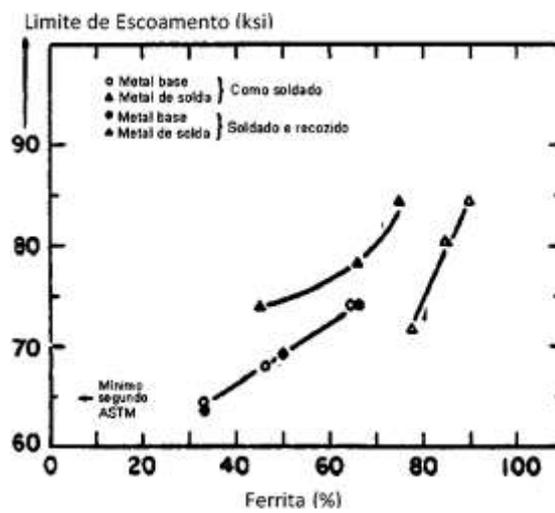


Figura 5 - Limite de Escoamento versus percentagem de Ferrita no aço SAF2205.

Fonte: (ECKENROD E PINNOW, 1984).

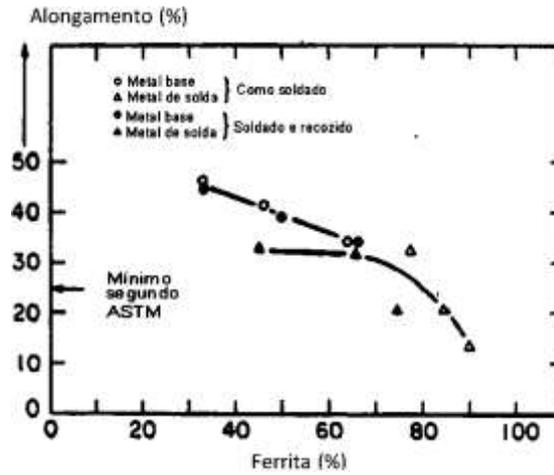


Figura 6 – Alongamento versus porcentagem de Ferrita no aço SAF 2205.

Fonte: (ECKENROD E PINNOW, 1984).

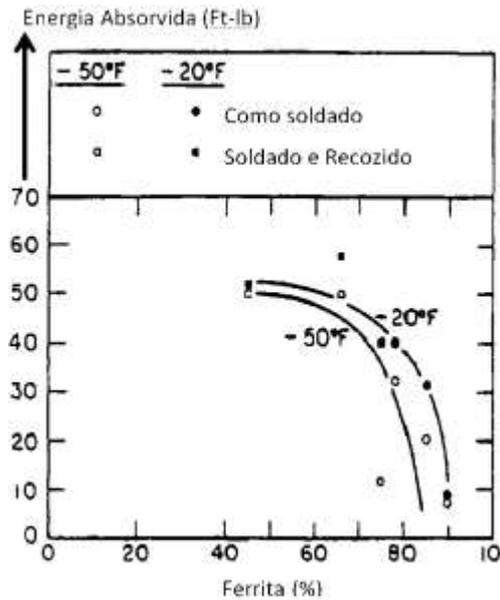


Figura 7 – Energia Absorvida versus porcentagem de Ferrita no aço SAF 2205.

Fonte: (ECKENROD E PINNOW, 1984).

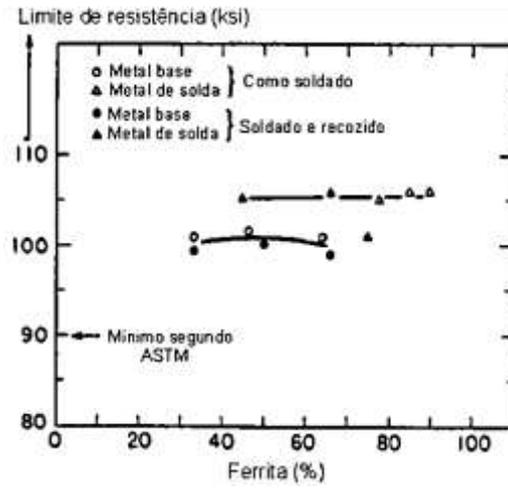


Figura 8 – Tensão de Ruptura versus percentagem de Ferrita no aço SAF 2205.

Fonte: (ECKENROD E PINNOW, 1984).

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

No presente trabalho a revisão da literatura terá por objetivo abordar os métodos atualmente utilizados para quantificação de fases, suas limitações, vantagens e características principais.

#### 3.1. Ferritoscópio

Um dos métodos para a detecção da quantidade de ferrita em aços é o ferritoscópio, que é um aparelho que mede a fração da fase ferromagnética ( $\alpha$ ). É um instrumento particularmente útil pela facilidade de utilização em campo, e conveniente pois efetua a mensuração de maneira não destrutiva (Dr. W. Staib, 1989).

A medida do ferritoscópio consiste no princípio da indução magnética. Quando uma bobina gera um campo magnético, este interage com as fases magnéticas (ferrita e/ou martensita) da amostra alterando esse campo magnético, essas mudanças no campo magnético induzem uma voltagem numa segunda bobina, e esta é então avaliada. Como a fase austenita ( $\gamma$ ) é uma fase paramagnética, gerada a partir da ferrita, sua presença deve provocar uma queda no sinal de leitura de fase ferromagnética no ferritoscópio (Tavares, 2006). Na Figura 9 tem-se um esquema ilustrativo do funcionamento do ferritoscópio.

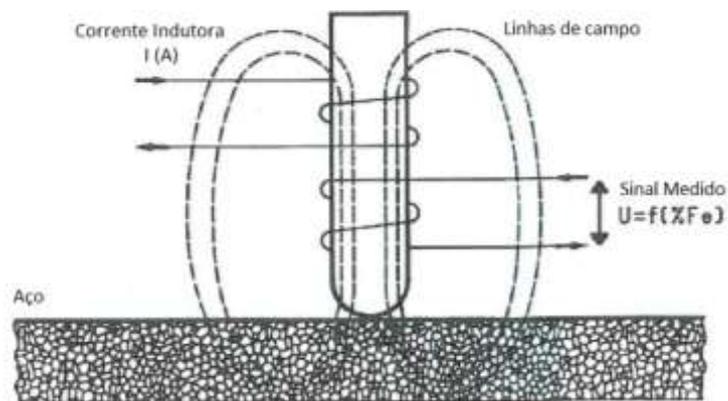


Figura 9 - Esquemática de funcionamento do ferritoscópio

Fonte: (Helmut, 2006)

Deve ser observado para a quantificação pelo ferritoscópico que a orientação dos grãos do material é um fator importante ao qual deve-se atentar uma vez que um material laminado quando analisado em corte longitudinal pode apresentar área de ferrita exposta diferente do corte transversal, o que irá possivelmente gerar diferentes valores do teor de ferrita para diferentes orientações preferenciais do material.

### **3.2. Estereologia quantitativa**

Para a quantificação das fases também é utilizada a estereologia quantitativa, este método possibilita maior eficácia nas avaliações e análises das amostras, uma vez que tem como base a probabilidade geométrica, que permite a observação em três dimensões, utilizando-se para tanto de imagens em duas dimensões.

Este método pode se utilizar de um microscópio ótico e de um software de medição, aliados com um adequado ataque químico da amostra para que sejam evidenciados os contrastes dos contornos da microestrutura que se quer analisar. Então, é possível por exemplo realizar a mensuração da quantidade de determinada fase. Por ser uma análise “visual” (onde o computador avalia pixel a pixel cada imagem da amostra), essa análise fica também sujeita à variação conforme diferentes orientações dos grãos presentes no material.

Visando a diferenciação na coloração das fases, o que possibilitará a quantificação das mesmas, devem ser usados reagentes específicos para revelar as fases que se deseja quantificar.

De modo resumido, a contagem de fase que softwares realizam se baseiam na contagem manual, que é detalhada na norma ASTM E562. A grade de pontos, que é uma malha quadriculada e igualmente espaçada é ajustada ao aumento correspondente usado na micrografia. Idealmente o tamanho da fase a quantificar (por exemplo o diâmetro médio em se tratando de grãos equiaxiais por exemplo) deve ser aproximadamente metade da distância entre os pontos da grade.

Para confiabilidade de 95%, devem ser contados pelo menos 30 campos. Em cada um, deve se contar e anotar o número de pontos da grade que estiverem sobre o microconstituente

como 1 e os que estiverem localizados na interface de microconstituintes como 0,5 (meio), caso haja dúvida sobre o posicionamento do ponto da grade, considerar como 0,5 o valor. Então deve-se somar a quantidade de pontos de uma certa fase, e dividir o resultado pelo total de pontos da grade, desse modo, será determinada a porcentagem da fase naquele campo. Para o resultado da fração de fase da amostra, somam-se os resultados dos campos e obtém a média aritmética e o desvio-padrão entre os resultados (ASTM E-562).

A utilização de um computador facilita essas contagens manuais, e em vez de o computador realizar a contagem da grade de pontos, o equipamento utiliza-se da grade de pixels da imagem. Uma das principais vantagens que o computador proporciona é de poder aumentar significativamente a quantidade dos campos amostrais e portanto a representatividade da medida, uma vez que o software realiza “todo o trabalho” ficando para o operador apenas selecionar as regiões da amostra (que deve ser preparada da mesma maneira que na estereologia quantitativa manual); o computador diferencia as fases do material através de coloração dos pixels. Como desvantagens está a necessidade de um software geralmente caro para a aplicação do método, e de maneira análoga à contagem manual, deve haver cuidado com o corte da amostra a ser quantificada, uma vez que numa amostra com grãos alongados pode haver diferenças para quantificação no corte longitudinal e transversal.

### **3.3. Difratomia de raios X**

Pode-se também caracterizar e quantificar fases de materiais através de difratometria de raios X. Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão W.C. Roentgen. O fenômeno de difração de raios X por cristais, porém, foi descoberto pelo compatriota de Roentgen e também físico Max von Laue em 1912 e revelou um novo método de investigação de estrutura fina da matéria. A difração pode indiretamente mostrar detalhes de estrutura interna da ordem aproximadamente de  $10^{-8}$  metros, semelhante aos comprimentos de onda típicos do raio X, de 0,05 Å (5 pm) até dezenas de ångström (1 nm). (CULLITY, 2001).

Os raios X podem ser produzidos quando elétrons são acelerados em direção a um alvo metálico. O choque do feixe de elétrons com o anodo (alvo) produz dois tipos de raios X. Um deles constitui o espectro contínuo, ou bremsstrahlung, e resulta da desaceleração do elétron durante a penetração no anodo. O outro tipo é o raio X característico do material do anodo. (CULLITY, 2001).

Após a geração, os raios X são incididos por sobre uma amostra, e então ocorre o fenômeno de difração quando há interferência construtiva no processo de espalhamento dos fótons pelos átomos de uma estrutura cristalina. Considerando um feixe de raios X que incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é  $d$ , e o ângulo de incidência é  $\theta_I$ , tem-se que os feixes refletidos por dois planos consecuentes apresentarão o fenômeno da difração. Se a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva aumentando a intensidade dos picos difratados; caso contrário, haverá superposição destrutiva, isto é, não se observará qualquer sinal de raios X (CULLITY, 2001).

Esquemmatizando a estrutura dos cristais por planos cristalográficos (Figura 10), as condições de difração (descrita pela Lei de Bragg) (W. D. Callister, 2008) ocorrem se:

$$\theta_I = \theta_R, \text{ e}$$

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3)$$

com  $n=1, 2, \dots$

onde  $\theta$  representa os ângulos de incidência e de espalhamento,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente, e  $d$  é a distância dos planos cristalográficos.

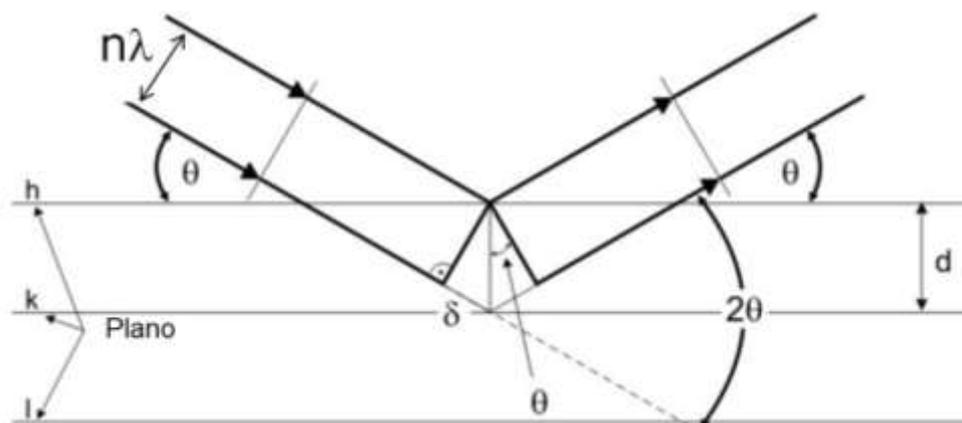
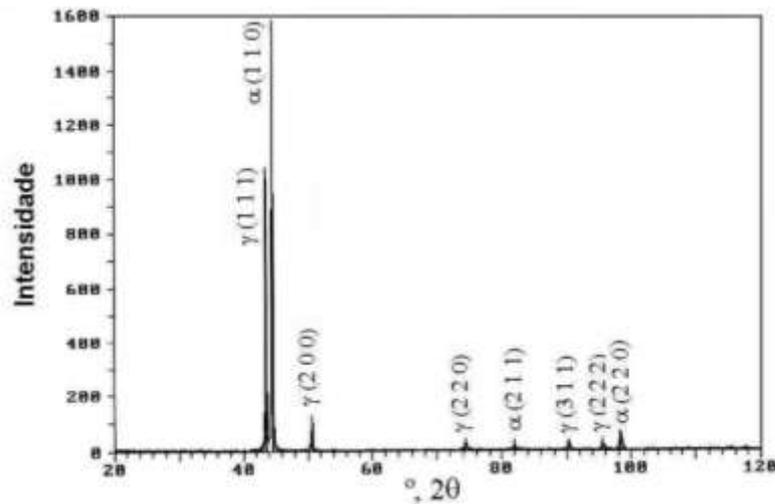


Figura 10 – Esquemática de difração de Raios X

Fonte: Adaptado do GÖTTINGEN INSTITUTE OF PHYSICS.

Os dados obtidos pela difratometria de raios X podem ser exibidos de várias formas porém uma das mais convenientes é o difratograma de raios X, e um exemplo de difratograma é exibido na Figura 11.



Fonte: Magnabosco, 2001

A amostra difratada na Figura 11 é do aço UNS S31803 solubilizado obtido sob radiação de  $\text{Cu-K}\alpha$ , e como o esperado para a amostra é a presença das fases ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ), os picos dessas fases estão devidamente identificados e são indicados entre parênteses os índices de Miller do plano cristalográfico difratado em questão. No eixo das ordenadas, a intensidade de contagem é exibida, a unidade usual para esta grandeza é em contagens por segundo (cps), de modo simplista essa unidade mede quantos fótons de Raios X incidem sobre o contador no tempo de um segundo.

No eixo das abcissas tem-se o ângulo de difração  $2\theta$  (o ângulo  $\theta$  já foi descrito na Figura 10), e os picos demonstrados em cada ângulo, são particulares de cada estrutura, o que permite a identificação do material sob estudo no difratômetro.

Para os cálculos do valor de intensidade dos picos difratados (com refinamento de Rietveld) tem-se que:

$$I_{(h,k,l)_j} = I_0 * P_{(h,k,l)} * \left( \frac{1}{V_j^2} \right) * (F_{(h,k,l)_j})^2 * LP_{(h,k,l)} * (f_j/\mu) * FT \quad (4)$$

Onde,

$I_0$ , intensidade do feixe incidente;

$P_{(h,k,l)}$ , fator de multiplicidade;

$V_j^2$ , volume da célula unitária do cristal difratado em questão;

$F_{(h,k,l)_j}$ , fator estrutura;

$LP_{(h,k,l)}$ , fator Lorentz-polarização;

$f_j$ , fração volumétrica da fase na amostra;

$\mu$ , coeficiente de absorção linear da amostra;

FT, Fator de Temperatura.

O Fator de Multiplicidade considera o fato de que para a amostra em pó de célula unitária cúbica, aleatoriamente orientada podem haver cristais que difratarão por exemplo o plano (100), outros cristais em outra orientação poderão favorecer a difração do plano (010) ou (001). Como as distâncias interplanares dos planos (100), (010), (001) é a mesma, os feixes respectivamente difratados farão parte de um mesmo cone de difração. Esses planos hkl que contribuem para a mesma difração são inclusos na equação como o Fator de Multiplicidade.

Fator de absorção afeta a intensidade dos feixes difratados e deve ser considerada, esta absorção é a que ocorre dentro da própria amostra, e para o cálculo leva-se em consideração a geometria do método de difração envolvido.

Fator de Lorentz-polarização também deve ser considerado na intensidade, ao contrário do que pode se pensar não existe um único, exato e pontual valor de ângulo  $\theta$  para o

qual ocorre a difração, mas sim pequenos desvios desse ângulo também são observáveis na contagem da intensidade, uma vez que um difratograma não possui um pico perfeitamente agudo, mas sim uma distribuição onde há um máximo de intensidade, neste fator contabiliza-se ainda que, quando é idealizada a difração dos raios X, o feixe é perfeitamente orientado, ou seja polarizado, mas na realidade o feixe não é. Para essa correção existe o fator de Lorentz-polarização.

Fator estrutura contabiliza como aquela célula unitária daquele material interage com a radiação, podendo espalhá-la por exemplo. O fator estrutura é particular a cada arranjo unitário.

Nem de perto o arranjo cristalino é uma estrutura onde os átomos têm posições perfeitamente definidas, assim seria se a temperatura fosse 0 K, porém como há a vibração térmica sempre presente existe a necessidade de incluir um fator que contabilize essa movimentação, já que ocorrem três principais efeitos com o aumento da energia vibracional térmica, são eles:

- A célula unitária expande, causando pequenas mudanças das distâncias interplanares  $d$ , e por consequência também nas posições  $2\theta$  das linhas de difração;
- A intensidade da linha de difração decresce, pois a interação (possíveis absorções e espalhamentos por exemplo) aumenta com o aumento da temperatura;
- Ocorre um aumento da radiação de fundo consequente ao aumento da temperatura, de modo que se houverem picos muito pequenos, eles podem ser escondidos pela radiação de fundo (CULLITY, 2001).

Segundo Moser (2014), que detalha um método para quantificação de fases via difratometria de raios X, se for assumido que os grãos estão aleatoriamente orientados, a intensidade integrada  $I$  de uma dada fase  $i$  é proporcional à fração volumétrica  $V_i$  daquela fase, como se segue na Equação (5) que descreve a relação para martensita e austenita:

$$V_i = \frac{\frac{1}{n} \sum_1^n \frac{I_{\alpha'}}{R_{\alpha'}}}{\frac{1}{n} \sum_1^n \frac{I_{\alpha'}}{R_{\alpha'}} + \frac{1}{n} \sum_1^n \frac{I_{\gamma}}{R_{\gamma}}} \quad (5)$$

Para o cálculo do fator de espalhamento R do material é proposta a equação (6):

$$R_{hkl} = \left( \frac{I}{V^2} \right) [F^2 p \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)] e^{-2M} \quad (6)$$

Onde, hkl é o índice de Miller que indexa o plano ao qual o R em questão é correspondente, V é o volume da célula unitária, F o fator de estrutura, p o fator de multiplicidade,  $\theta$  é o ângulo de difração, e  $e^{-2M}$  é o fator de temperatura de Debye–Waller (DWF) (MOSER et al, 2014). Esses valores podem ser obtidos na Tabela 5, Tabela 6 e

Tabela 7 e não são dependentes do ângulo de difração

Tabela 5 - Fator de Estrutura para os diversos planos das estruturas martensítica e austenítica. (MOSER et al, 2014).

FCC			BCT		
hkl	$\sin(\theta/\lambda)$	f	hkl	$\sin(\theta/\lambda)$	f
[111]	0.24456	18.16	[110]	0.2495	18.16
[200]	0.28228	16.55	[200]	0.35847	15.04
[220]	0.41025	13.66	[211]	0.44812	12.43
[311]	0.49065	11.36	[220]	0.51805	11.36

Tabela 6 – Fator Multiplicidade para os diversos planos das estruturas martensítica e austenítica (MOSER et al, 2014).

$\gamma$		$\alpha'$	
[hkl]	p	[hkl]	p
111	8	110	12
200	6	200	6
220	12	211	24
311	24	220	12

Tabela 7 - Fator de Debye– Waller para os diversos planos das estruturas martensítica e austenítica (MOSEER et al, 2014).

$\gamma$ Phase			$\alpha'$ Phase		
<i>hkl</i>	$2\theta$ (deg)	DWF	<i>hkl</i>	$2\theta$ (deg)	DWF
[111]	43.6	0.963	[110]	44.5	0.961
[200]	50.5	0.951	[200]	64.7	0.925
[220]	74.6	0.904	[211]	82.0	0.889
[311]	90.5	0.871	[220]	96.1	0.860

A normatização para o ensaio de quantificação de fases por difratometria de raios X, como o apresentado pelo método de Moser e outros (2014) é a norma ASTM E975-13: o método prevê repetibilidade intralaboratorial de 3% e reprodutibilidade interlaboratorial de 4% ambos a 95% de confiabilidade, estas estimativas foram feitas a partir de mensurações de amostras contendo em torno de 2,5%; 5% e 15% de austenita em um aço de médio carbono; a norma cita que essas medidas de confiabilidade serão alteradas conforme o aumento dos teores de elementos de liga, e portanto são esperados desvios na medição de aços inoxidáveis, especialmente dúplex, dado o alto conteúdo de elementos de liga e baixo teor de carbono presentes.

#### 4. METODOLOGIA

Para o estudo realizado, foram difratadas amostras de misturas conhecidas em massa dos aços fornecidos pela empresa BRATS Indústria e Comércio de Produtos Metálicos Especiais Ltda., inicialmente como sendo AISI 410 e AISI 304, ambos na forma de pó, o que pode ser assumido como uma orientação aleatória, então a influência que a orientação imposta por textura cristalográfica não será observada nas amostras em pó.

O porta amostra do Difratorômetro de Raios X foi pesado vazio, então completado com um dos pós, e sabendo a massa de pó que cabe no porta amostra foi possível realizar as misturas em massa dos pós para diferentes frações em massa de ferrita e austenita. Foram feitas as onze misturas manuais em massa desses pós nas proporções indicadas na Tabela 8. Cada amostra foi então guardada em recipientes com fechamento hermético. A forma de se obter a equivalência da porcentagem em massa e em volume da mistura é tendo a densidade real do pó e a medida em massa da mistura (portanto é conhecida a porcentagem em massa), então a conversão será obtida ao se dividir um valor de massa pela sua respectiva densidade.

Tabela 8 – Esquemática das misturas das amostras utilizadas no experimento

Amostra	410(% massa)	304(% massa)
1	0	100
2	10	90
3	20	80
4	30	70
5	40	60
6	50	50
7	60	40
8	70	30
9	80	20
10	90	10
11	100	0

Após a preparação das amostras foi feita a difração de cada mistura, para o levantamento dos difratogramas, de onde foi obtido o ângulo exato de cada pico para cálculo da distância interplanar, máxima largura à meia altura do pico (FWHM – Full Width at Half Maximum), intensidade do pico, intensidade relativa e também intensidade integrada, através de cálculos automáticos do software de controle do difratômetro Shimadzu XRD-7000. Foi

utilizada na difração radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,15406$  nm), velocidade de varredura angular de 1 $^\circ$ /minuto, passo de 0,02 $^\circ$ , varrendo-se ângulos de difração 40 $^\circ < 2\theta < 140^\circ$ .

Da Equação (3) é possível obter o valor da distância interplanar ( $d$ ) para um dado plano da estrutura cristalográfica (de índices de Miller ( $u$   $v$   $w$ )), e através da Equação (7) (CALLISTER, 2008) é possível obter valores do parâmetro de rede ( $a$ ) para uma estrutura cúbica, uma vez que o valor da distância interplanar dos planos correspondentes aos picos medidos é fornecida pelo difratômetro, sendo o índice de Miller conhecido para cada ângulo de difração.

$$a = d_{uvw} * \sqrt{(u^2 + v^2 + w^2)} \quad (7)$$

Todavia, para variações de um pequeno ângulo  $\theta$  a variação do seno desse ângulo é muito alta ao passo que quando o ângulo se aproxima de 90 $^\circ$ , as variações de seno são mínimas, conforme mostrado na Figura 12, por isso é feita a correção do parâmetro de rede, encontrando-se qual seria o valor de ( $a$ ) para o ângulo de difração de 90 $^\circ$ , que causaria o menor erro de leitura.

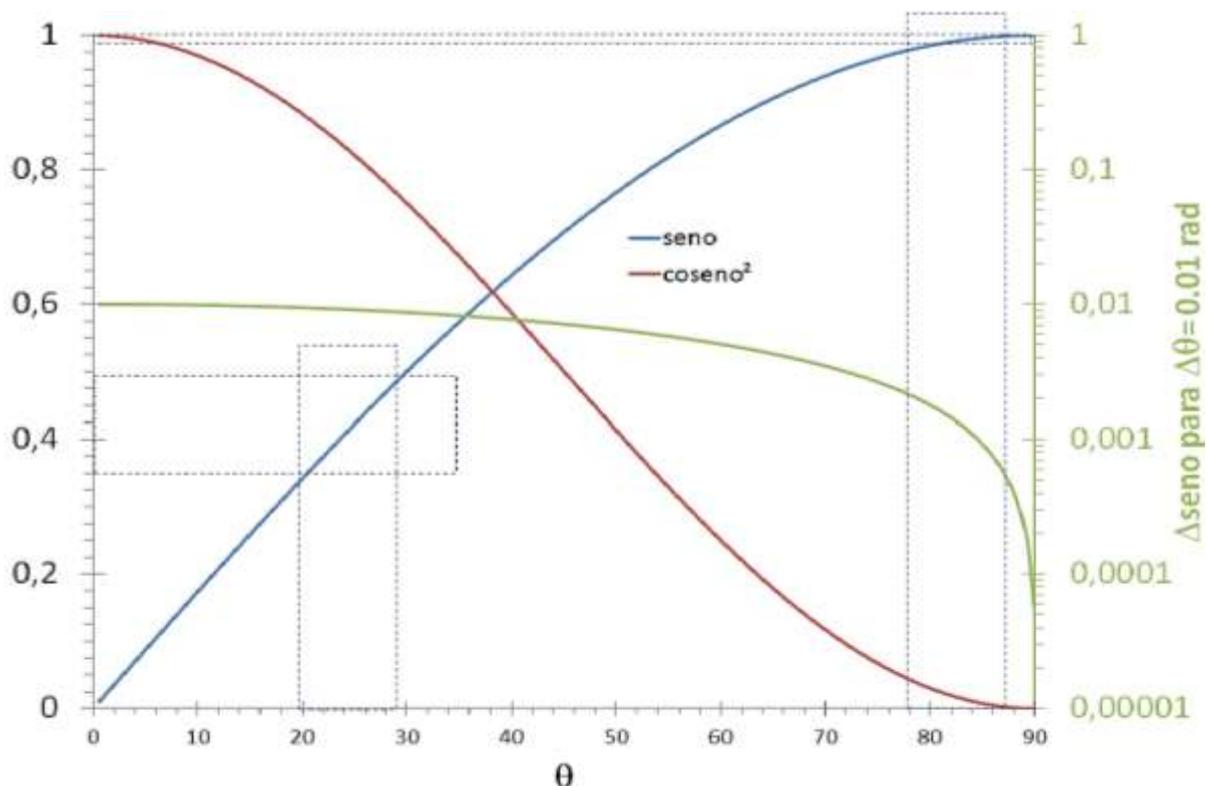


Figura 12 – relações de Seno para ângulos entre 0 e 90 graus.

Considerando-se ainda três fontes principais de erro durante a DRX, deve ser feita a correção proposta por Nelson e Riley (1944) na determinação do parâmetro de rede; as três principais fontes de erro são:

- a. Absorção de raios X pela amostra;
- b. Erro de excentricidade devido ao deslocamento do eixo de rotação das amostras em relação ao eixo geométrico do cristal;
- c. Imprecisão da determinação de constantes do equipamento de difração.

Essa correção de Nelson e Riley é feita utilizando-se uma fórmula empírica exibida na Equação (8):

$$X = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} \right) + \left( \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \right] \quad (8)$$

A expressão descrita na Equação (8) tem como “ $\theta$ ” o ângulo difratado pelos planos de uma estrutura, então ao se construir um gráfico da expressão da correção (X) versus o parâmetro de rede associado a cada plano, obtém-se a curva de tendência linear deste gráfico, o valor de parâmetro de rede em  $X=0$  da curva mostrará o valor do parâmetro de rede corrigido da estrutura, como exemplifica a Figura 13, onde o parâmetro de rede a considerar é  $3,5882 \cdot 10^{-10}\text{m}$ .

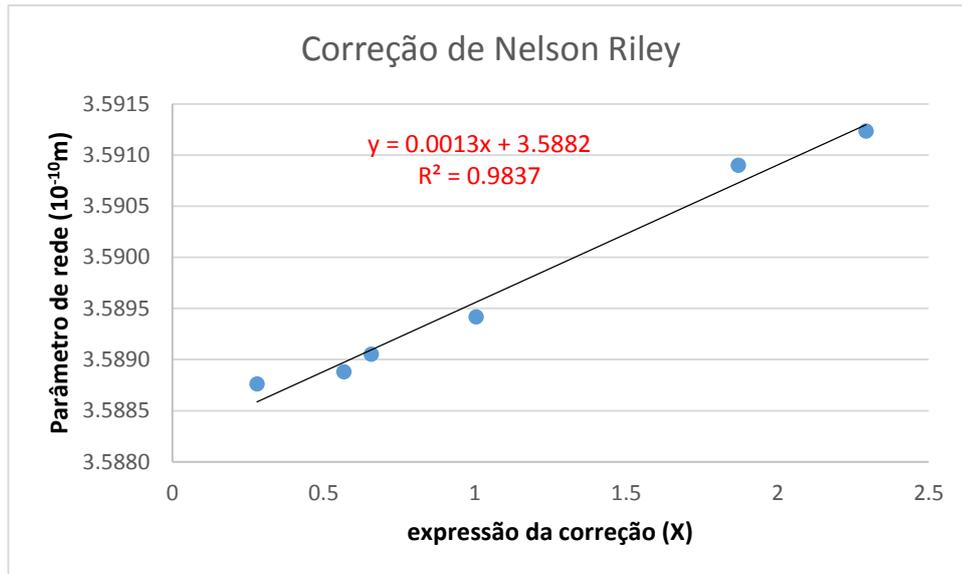


Figura 13 – gráfico do esquema para correção de Nelson e Riley.

Uma vez de posse dos valores do parâmetro de rede para cada mistura de pó, feita a média dos parâmetros de rede, é possível calcular o volume aproximado da célula unitária da estrutura.

Também é possível obter a massa média de uma célula unitária da estrutura em questão (através de conversões feitas a partir da composição química obtida por EDS), com os valores da massa contida na célula unitária dividida pelo volume dessa mesma célula; assim, a densidade teórica a  $25^{\circ}\text{C}$  daquela estrutura analisada será obtida.

Uma medida da densidade real do pó foi feita para efeitos comparativos com o valor teórico pelo método de picnometria, que emprega o princípio do empuxo de Arquimedes para determinar o volume. O fluido deslocado é um gás que pode penetrar nos mais finos poros, assegurando um máximo de precisão. No picnômetro, é possível determinar a densidade real de sólidos ou amostras em pó pela medida da diferença de pressão quando uma quantidade conhecida de hélio sob pressão flui de um precisamente conhecido volume de referência (VR) para uma célula (porta-amostras) contendo o sólido ou material em pó. A medida de densidade real dos pós foi feita pelo equipamento Micrometrics Accupyc II 1340 com 30 purgas para cada uma das amostras de pós puros, e são apresentados os valores médios das 30 medições de cada amostra de aço e o desvio padrão desta medida, obtido diretamente pelo aparelho.

Para avaliação do estado dos pós analisados, foi realizada microscopia eletrônica de varredura (MEV) no equipamento MEV CamScan CS3200LV, com imagens de elétrons secundários e retroespalhados, para melhor observação dos pós “in natura” e avaliação da morfologia dos mesmos. Ainda foram realizadas as medidas de composição química dos pós através das análises de EDS, como já mencionado anteriormente.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pela análise de EDS no MEV foi obtida a composição química percentual em massa dos elementos principais dos aços, que é exibida na Tabela 9. Podem ser observados os valores de composição química, e ao compará-los com a literatura é verificado que os valores aferidos por EDS estão dentro das faixas especificadas para os dois aços. Também para o cálculo das densidades teóricas foram obtidos os valores de porcentagem atômica na Tabela 10.

Tabela 9 - Valores do percentual em massa da composição química obtida por EDS

% (massa)	Si	Cr	Ni	Fe
AISI 304	1,14	19,59	10,2	69,10
AISI 410	0,72	12,59	-	86,73

Tabela 10 - Valores do percentual atômico da composição química obtida por EDS

% (atômica)	Si	Cr	Ni	Fe
AISI 304	2,28	20,55	9,27	67,55
AISI 410	1,36	13,16	-	85,45

Foram obtidos os difratogramas de raios X, sendo possível comparar com o ANEXO 1 e 2 onde se encontram cartões ICDD dos aços AISI 410 e 304. Para as amostras #1 até #11 os difratogramas são exibidos na Figura 14 até Figura 24, e é observada a tendência da diminuição da intensidade do pico difratado conforme a diminuição em massa da fase em questão na proporção da mistura.

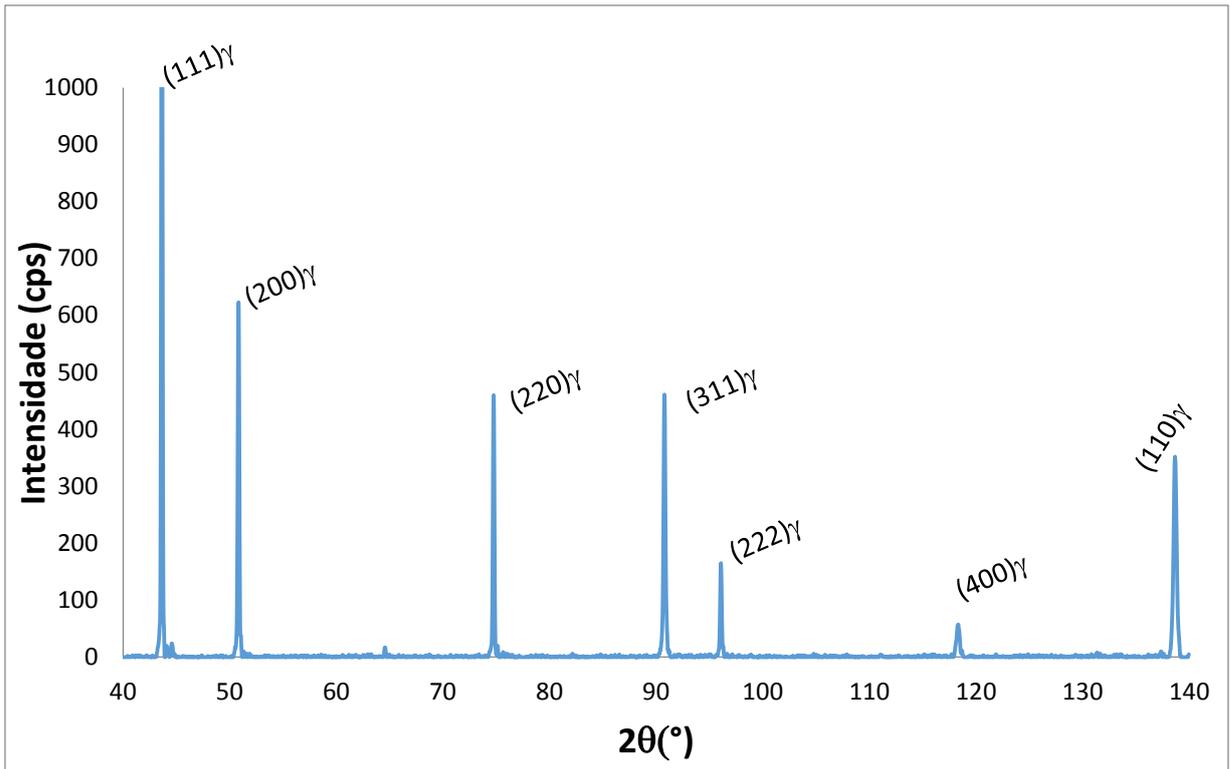


Figura 14 – Difratoograma da amostra #1 contendo 100% de austenita (pó AISI 304).

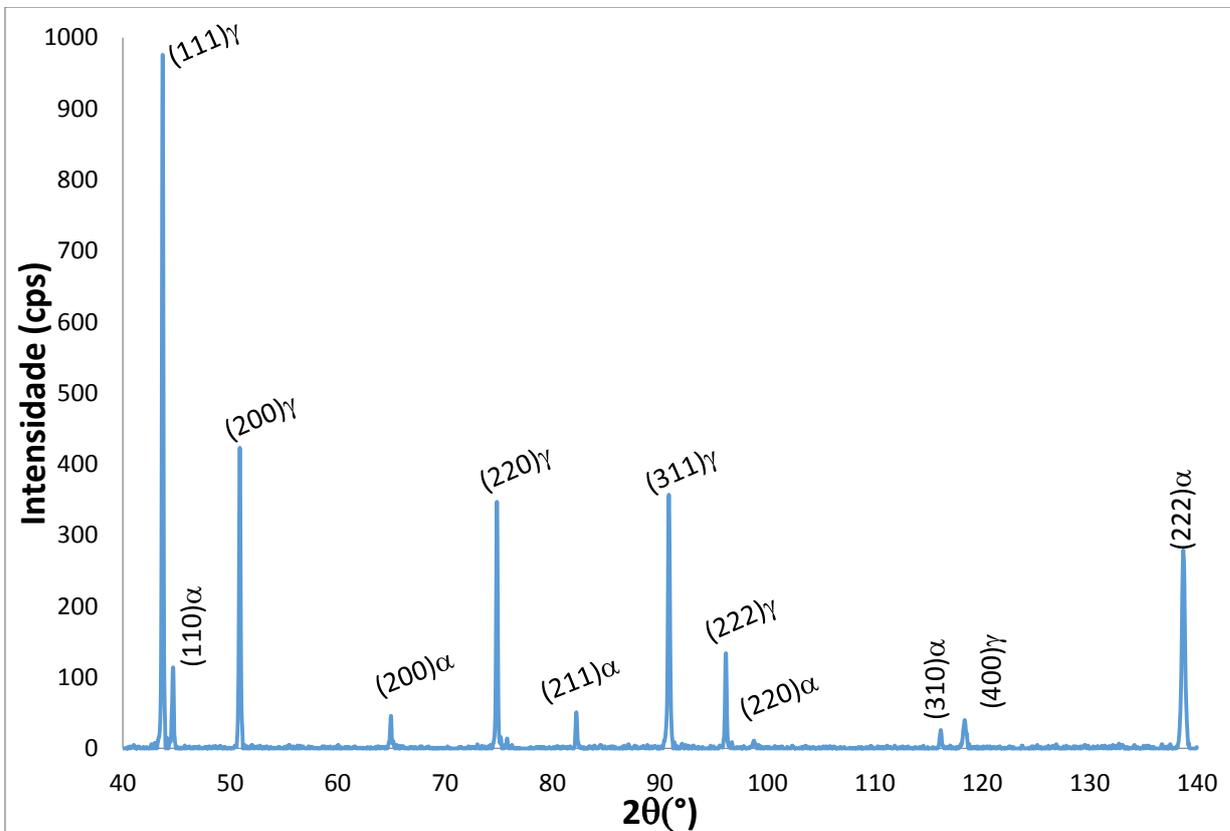


Figura 15 – difratoograma da amostra #2 contendo 90% de pó AISI 304 e 10% de AISI 410.

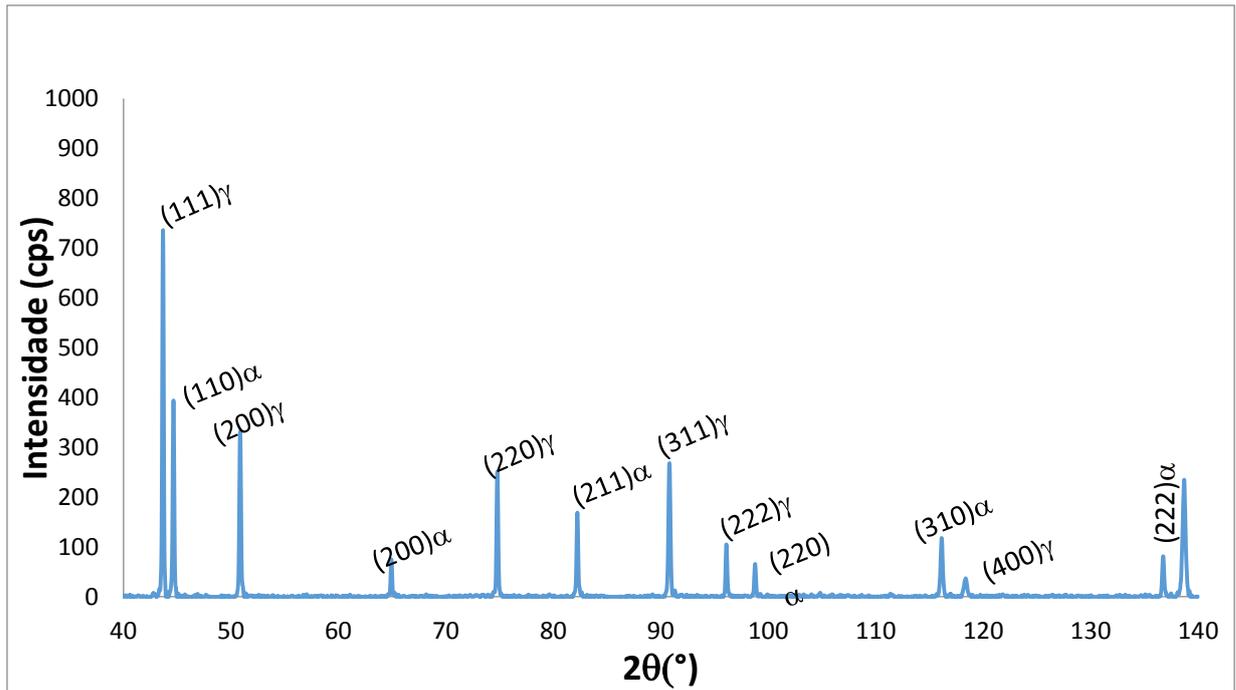


Figura 16 – Difratoograma da amostra #3 contendo 80% de pó AISI 304 e 20% de AISI 410.

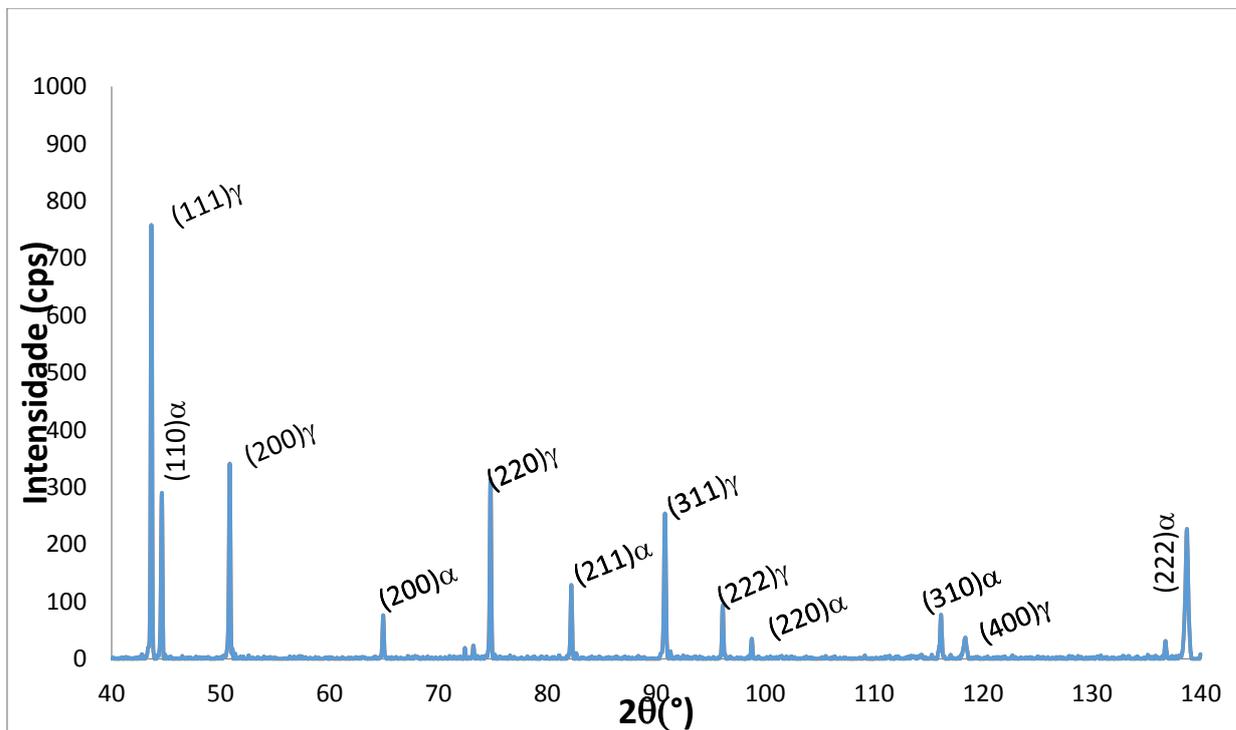


Figura 17 - Difratoograma da amostra #4 contendo 70% de pó AISI 304 e 30% de AISI 410.

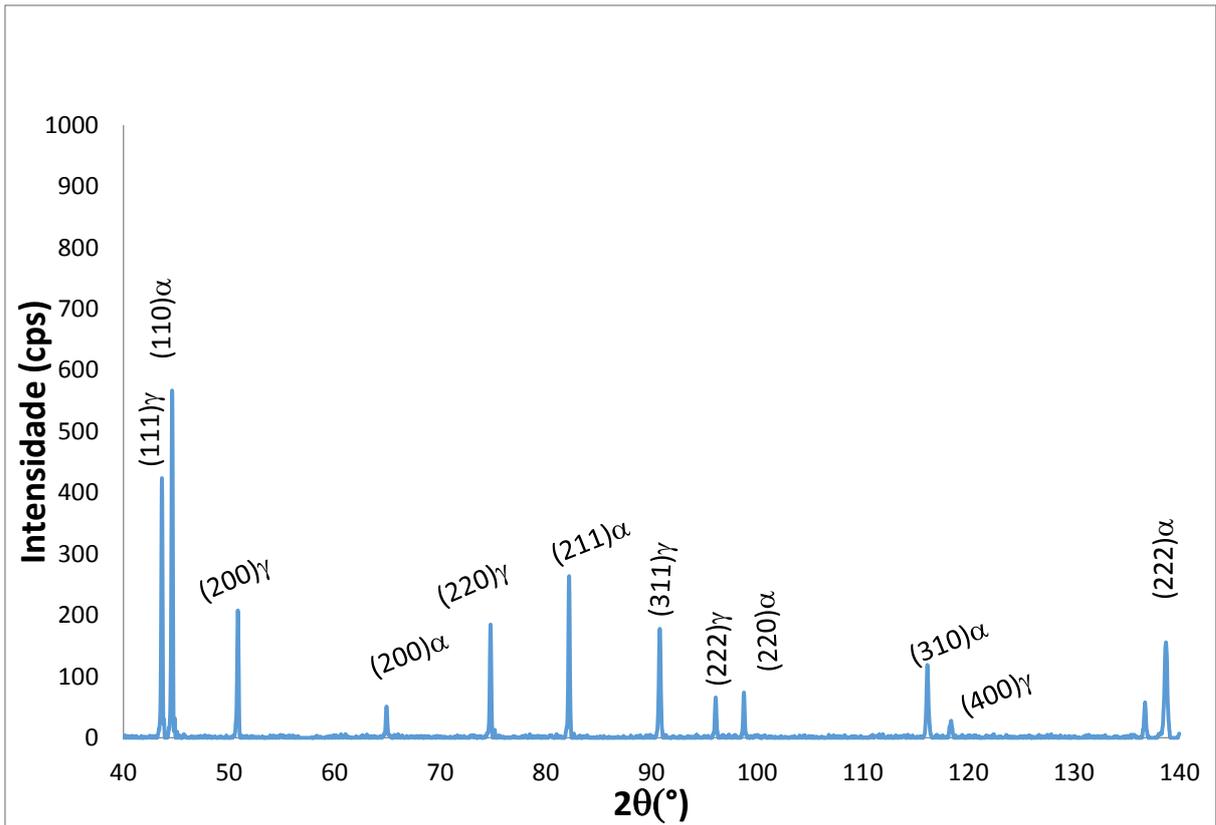


Figura 18 - Difratoograma da amostra #5 contendo 60% de pó AISI 304 e 40% de AISI 410.

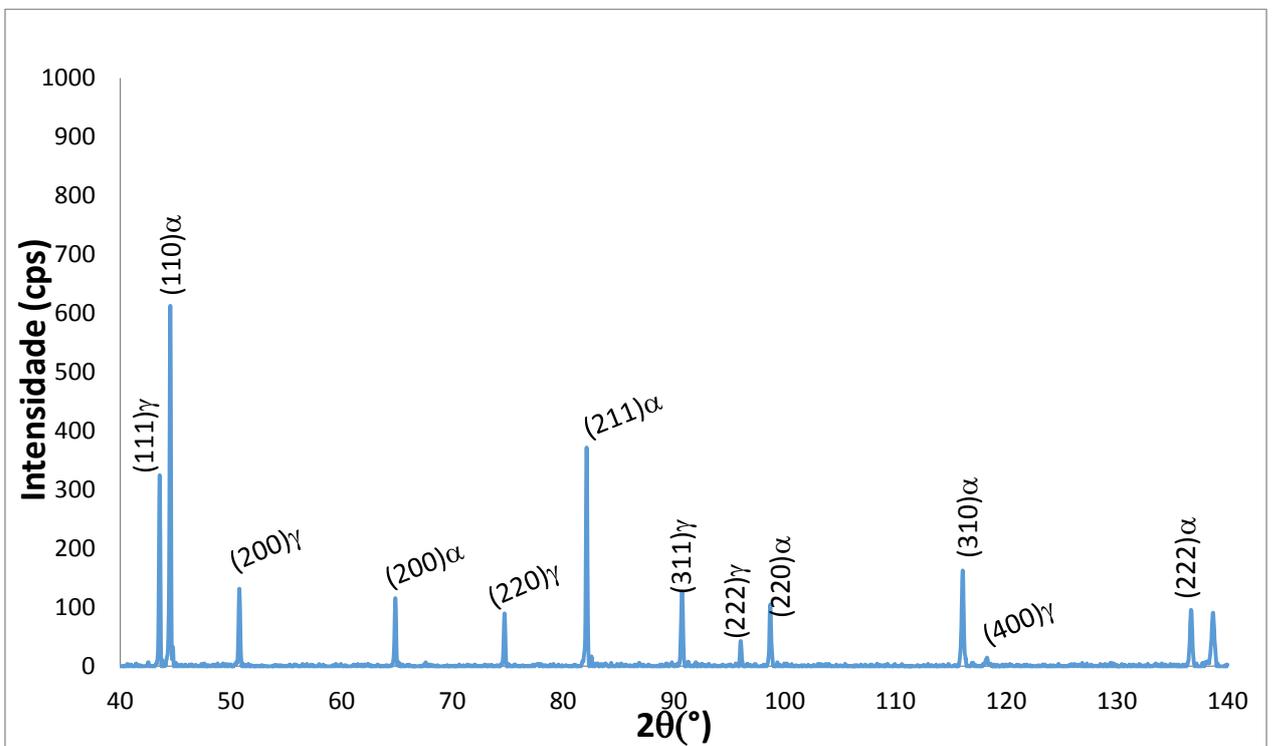


Figura 19 - Difratoograma da amostra #6 contendo 50% de pó AISI 304 e 50% de AISI 410.

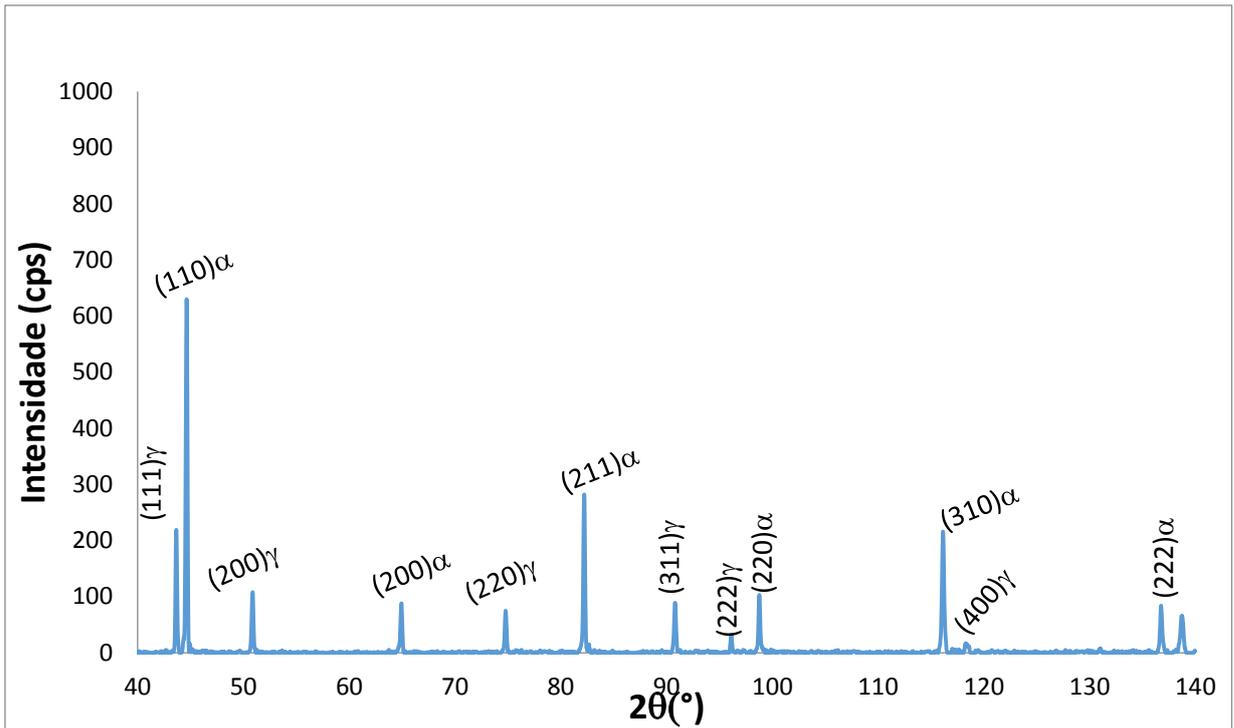


Figura 20 - Difratoograma da amostra #7 contendo 40% de pó AISI 304 e 60% de AISI 410.

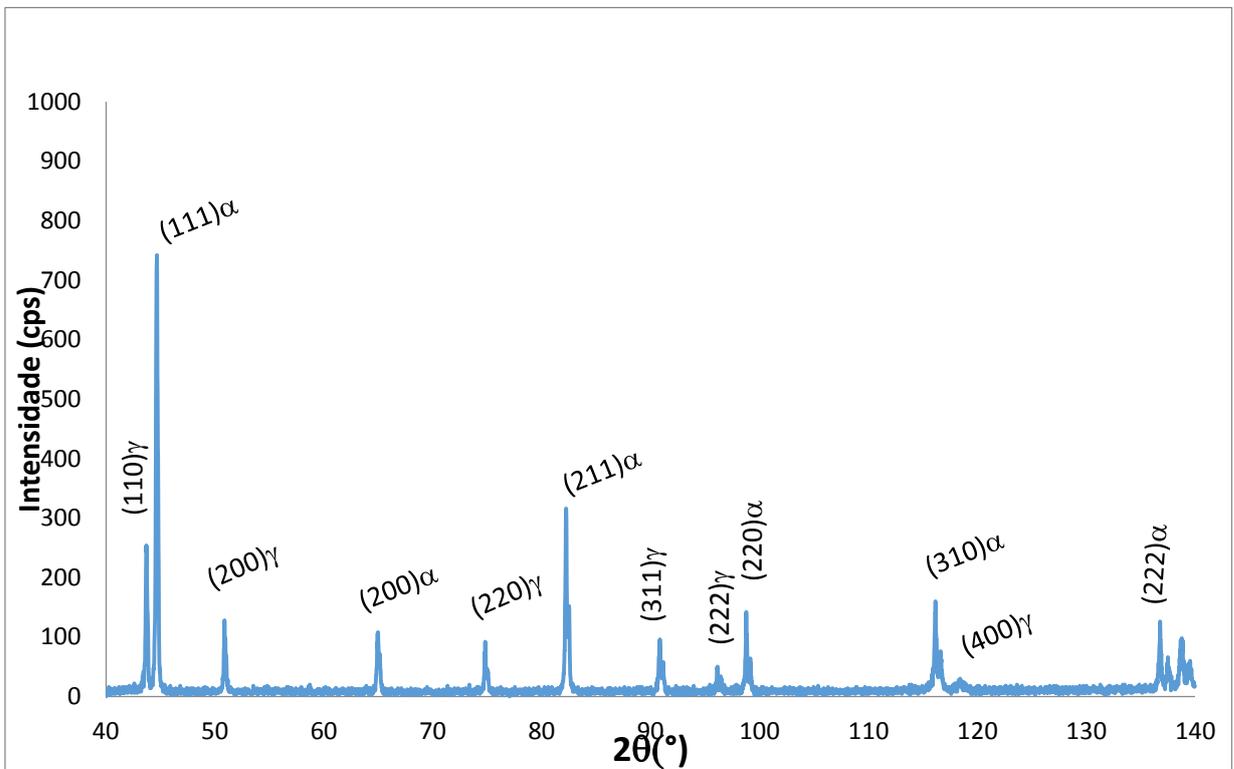


Figura 21 - Difratoograma da amostra #8 contendo 30% de pó AISI 304 e 70% de AISI 410.

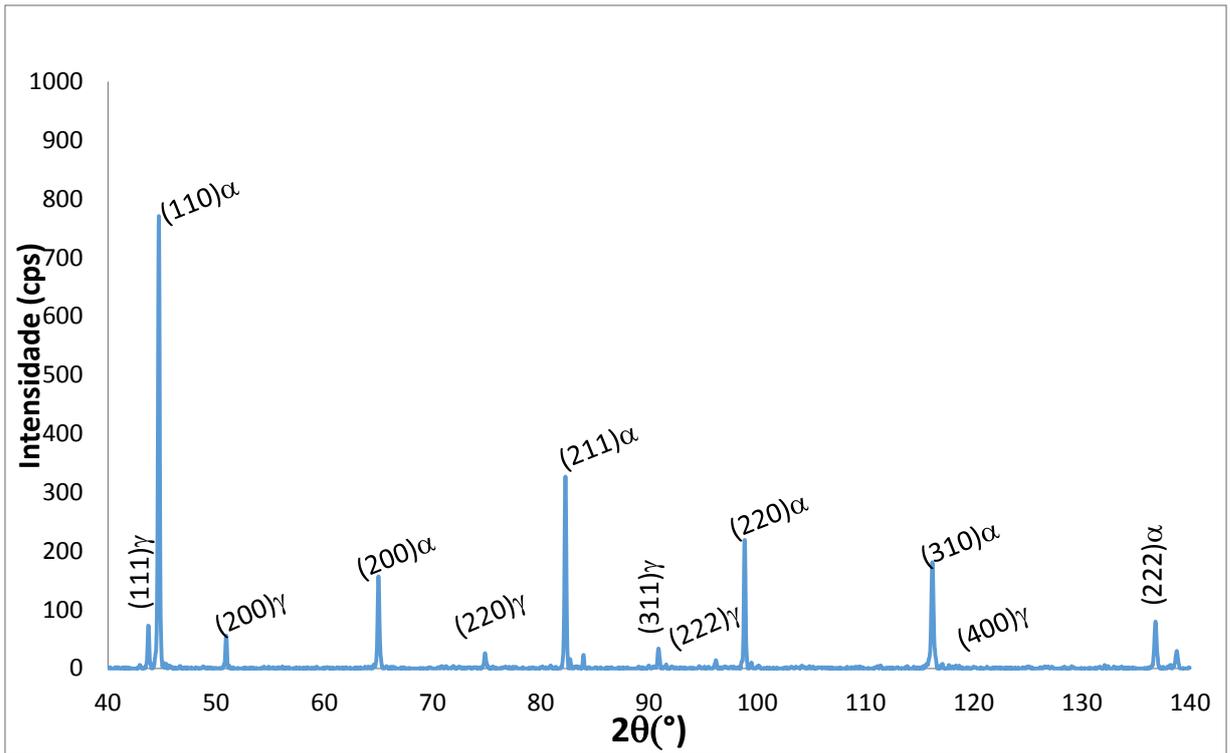


Figura 22 - Difratoograma da amostra #9 contendo 20% de pó AISI 304 e 80% de AISI 410.

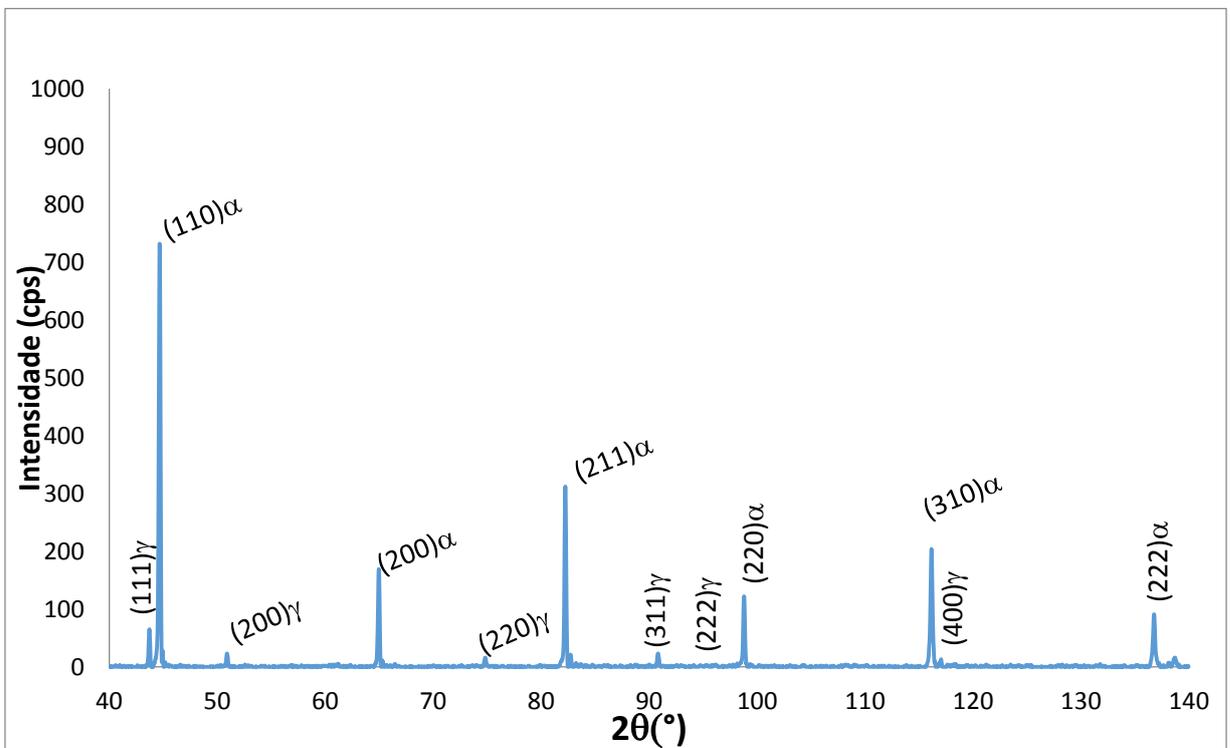


Figura 23 - Difratoograma da amostra #10 contendo 10% de pó AISI 304 e 90% de AISI 410.

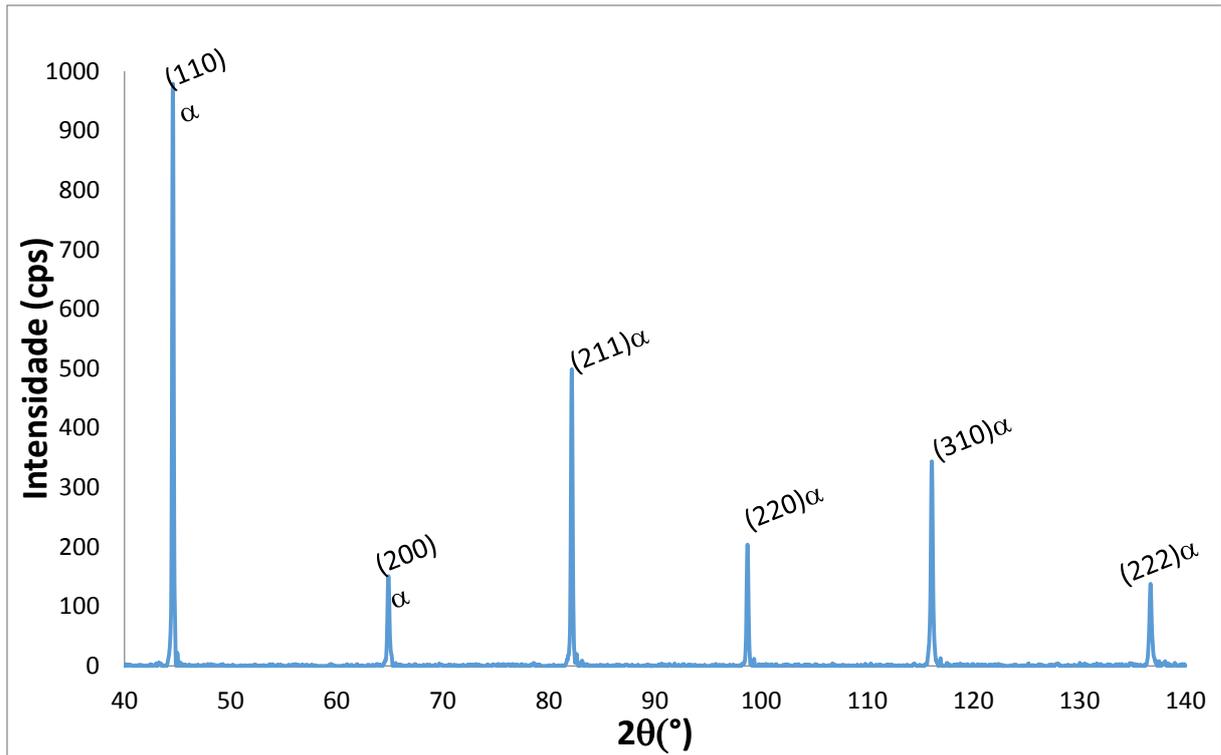


Figura 24 - Difratograma da amostra #10 contendo 100% de pó AISI 410.

A seguir é apresentada a variação do parâmetro de rede calculado pela relação entre distância interplanar e planos difratados (Equação (7)) em função das porcentagens de austenita e ferrita respectivamente na Figura 25 e na Figura 26:

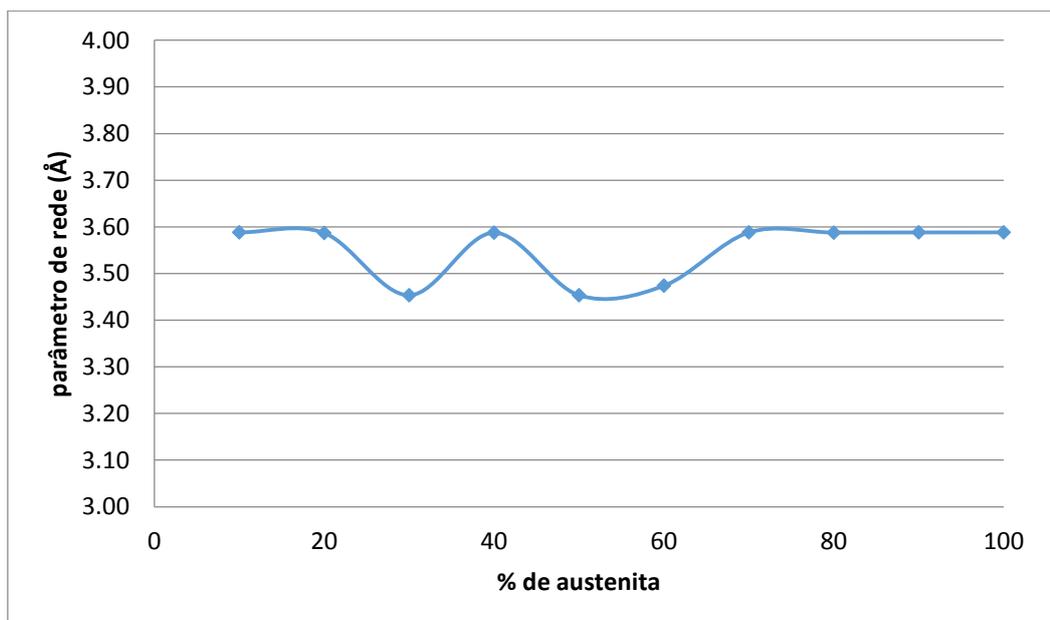


Figura 25 – Valores do parâmetro de rede da Austenita em função dos teores de Austenita.

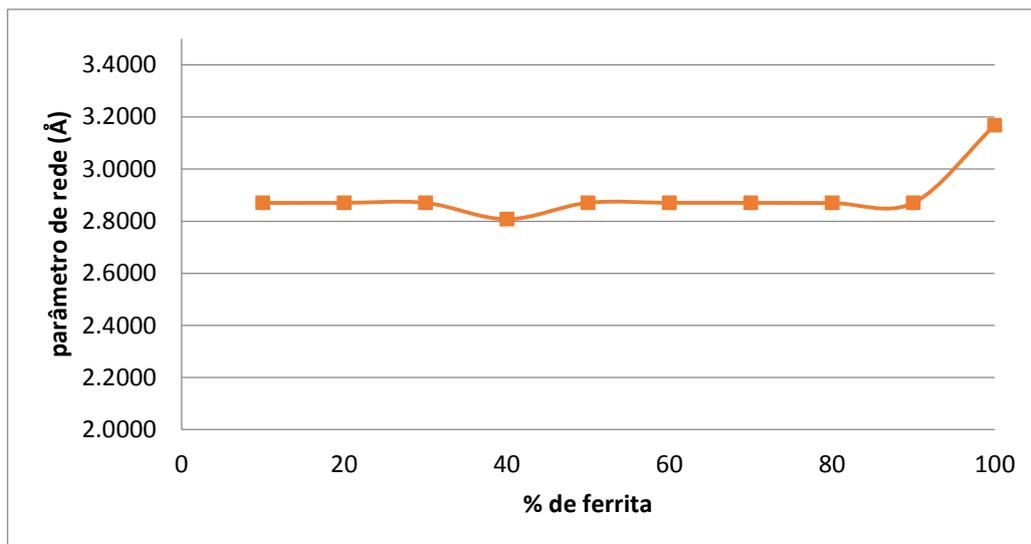


Figura 26 – Valores do parâmetro de rede da Ferrita em função dos teores de Ferrita.

Os valores de parâmetro de rede mostrados nas Figuras 25 e 26 mostram que não possuem tendência de variação com o percentual de fase na mistura, com exceção das medições a 30, 50 e 60% de austenita do parâmetro de rede desta fase e do parâmetro de rede da ferrita para as amostras com 40% e 100% de ferrita. Portanto pode se estimar que os parâmetros de rede corrigidos para ferrita e austenita são 2,87 e 3,59 Å respectivamente, gerando valores de volume de célula unitária (V) para ferrita e austenita de 23,63 e 46,26 Å<sup>3</sup>.

A quantificação feita pelo método da norma ASTM E975 e pelo método proposto por Moser et al (2014) apresentou variação com relação aos valores das medidas em massa, o que é observado na Figura 27.

Como esperado, a relação entre a medida em massa e a medida utilizando o DRX são muito próximas, o que era esperado por estar sendo utilizada uma amostra em pó, assim como no trabalho de Moser et al (2014), utilizado como referência para a quantificação. Porém para valores de 70% de ferrita em massa, a quantificação apresentou valores distorcidos em relação ao valor obtido pela pesagem das fases, o ponto referido da mistura foi refeito, sendo realizada uma nova pesagem para 70% de ferrita, esse ponto extra é apresentado na Figura 27.

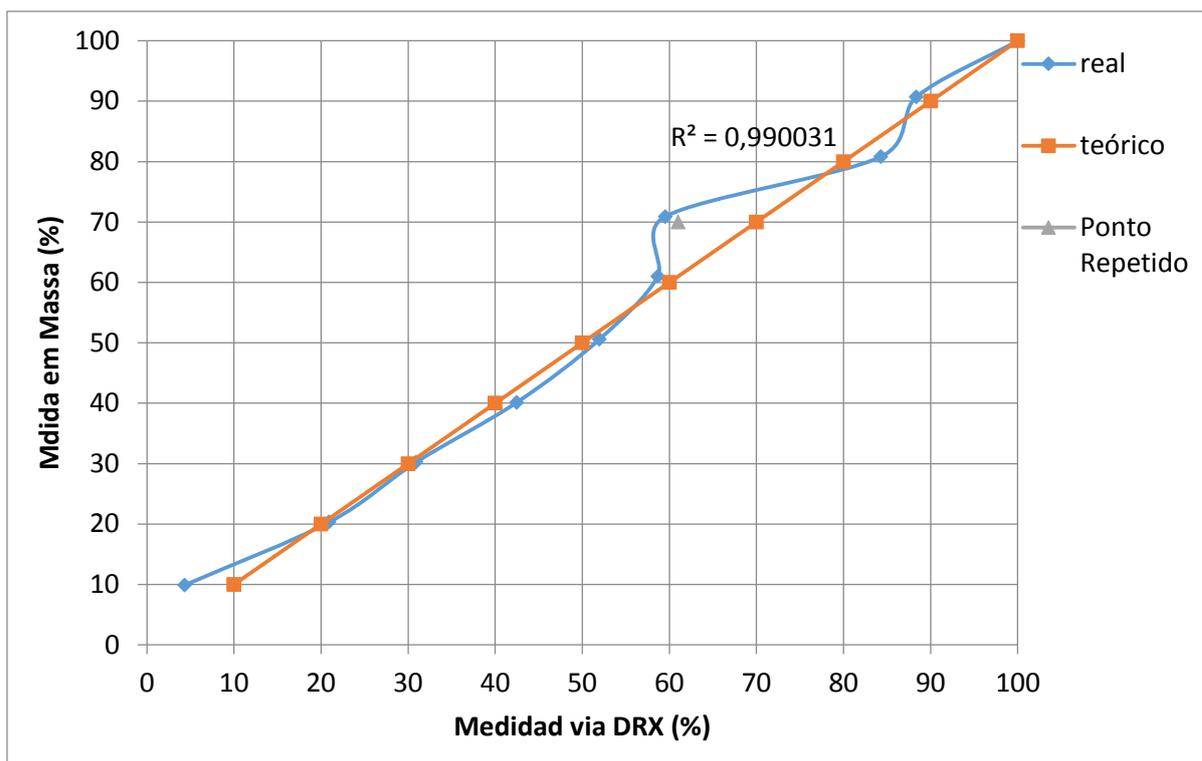


Figura 27 – Gráfico da fração em massa de ferrita nas medições em massa versus a fração de ferrita obtida pelo DRX

Com as amostras em pó foram realizadas medidas de picnometria, sendo os valores de densidades obtidos conforme a Tabela 11. Também foi obtida a densidade teórica que é apresentada na Tabela 12, utilizando os teores atômicos de cada elemento na partícula (com exceção ao Carbono e Sílicio) medidos por EDS no MEV; de posse da composição química e proporção atômica dos elementos no material o cálculo da densidade foi feito, sabendo-se o número de átomos na célula unitária, multiplicado pela massa atômica média relativa a composição química determinada, dividido pelo volume ocupado pela célula unitária do mesmo material em questão. Percebe-se que os valores de densidade obtidos pela picnometria para os dois tipos de pós é muito semelhante, ao passo que a densidade calculada não confere com a aferida. Os valores de densidade obtidos através da composição química do EDS, contudo, vão de encontro ao esperado, uma vez que a densidade da austenita é maior, uma vez que a estrutura CFC da austenita tem fator de empacotamento atômico maior que a estrutura CCC da ferrita.

Tabela 11 – Densidade dos pós obtida por picnometria:

	densidade (g/cm <sup>3</sup> )	desvio padrão (g/cm <sup>3</sup> )
410	7,6334	0,0017
304	7,6421	0,0023

Tabela 12 – Dados obtidos do cálculo teórico de densidade com valores de EDS do MEV:

$\rho_{\text{teo}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	AISI 304	7,8320
	AISI 410	7,7151

Para as equivalências entre fração em massa e fração em volume das misturas de pós foram utilizadas as densidades obtidas do picnômetro, já que este fornece o valor real de densidade do pó que está sendo utilizado no trabalho, e exemplo de conversão de fração em massa para fração em volume é mostrado na Tabela 13. A Figura 28 mostra a relação entre percentual em volume versus o aferido em DRX; vale a pena notar que tanto na Figura 27 quanto na Figura 28 o fator de correlação entre o esperado teórico e a medição de DRX foi o mesmo, 0,99031:

Tabela 13 – Conversão de % em massa para % em volume.

	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	exemplo % em massa	massa (g)	volume (cm <sup>3</sup> )	% em volume
410	7,6334	84,23	1,55	0,20	85,04
304	7,6421	15,76	0,29	0,04	14,96

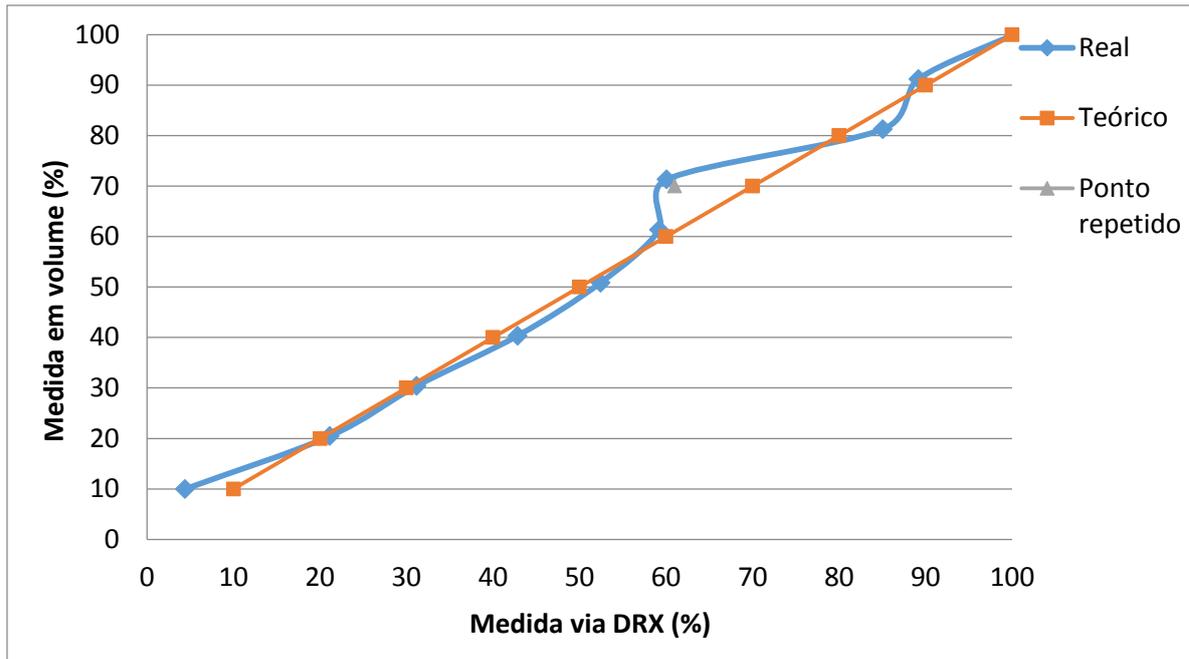


Figura 28 - Gráfico da fração em volume de ferrita nas medições em massa versus a fração de ferrita obtida pelo DRX

As frações de volume apresentam comportamento praticamente idêntico à relação em massa, uma vez que as medidas de volume foram feitas convertendo as medidas de massa utilizando-se da densidade real para a conversão.

As imagens de Elétrons Secundários das Figura 29 e Figura 30 mostram que o aço AISI 304 apresenta a partícula ligeiramente menor que a partícula do aço AISI 410, também a partícula de AISI 304 tem uma superfície mais irregular e possui mais porosidades do que a partícula do aço AISI 410. O fato da partícula do aço AISI 304 ser mais irregular, e possuir mais vazios pode ter sido o responsável pela densidade real ser menor que a teórica, pois se a partícula tem vazios internos, essa partícula com a mesma massa deve ocupar um volume maior, levando à queda da densidade.

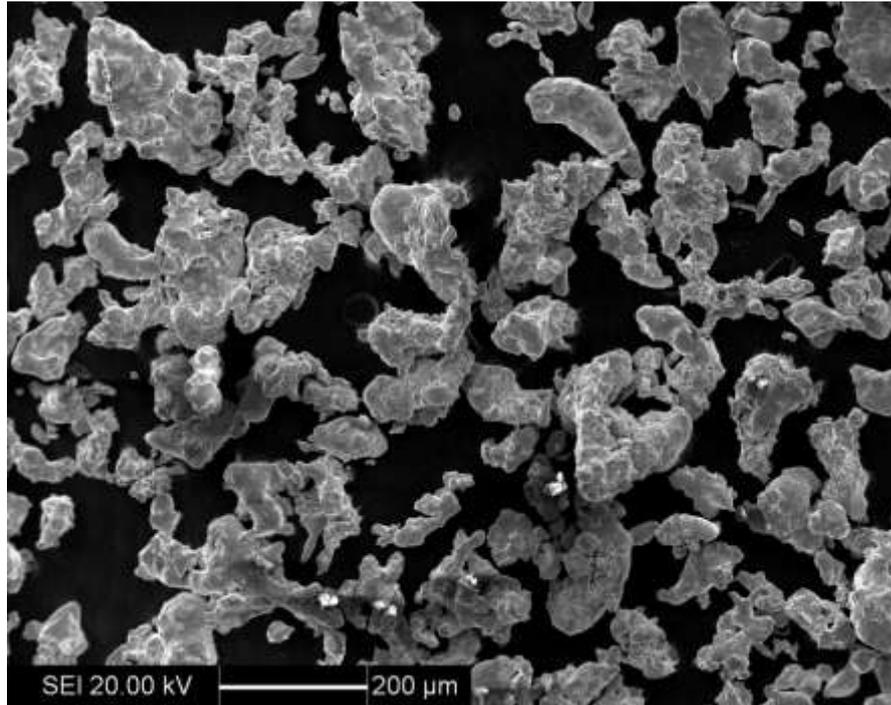


Figura 29 – Microscopia Eletrônica de Varredura para o aço AIS 410 em pó.

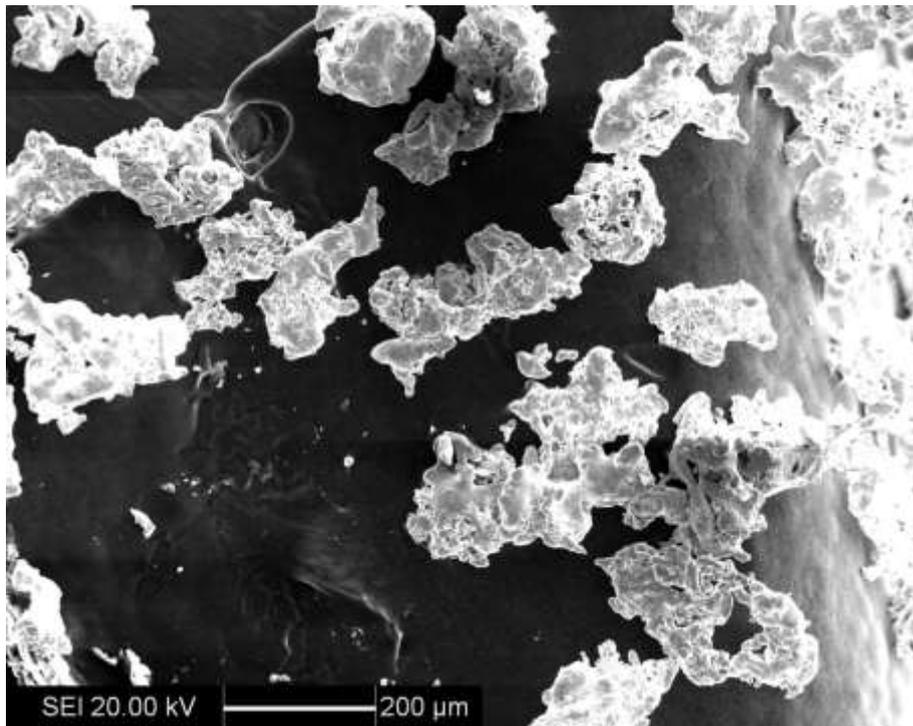


Figura 30 - Microscopia Eletrônica de Varredura para o aço AIS 304 em pó.

Ainda foram analisados os pós embutidos em baquelite, e obtidas as imagens de elétrons retroespalhados (BSE), e são apresentadas nas Figura 31 e Figura 32, e mais uma vez se nota a presença de mais porosidades, destacadas com setas laranja, na amostra de aço 304, justificando-se a igualdade das densidades medidas por picnometria dos dois pós. Assim,

sendo a densidade observada dos pós idêntica, o eixo das ordenadas da Figura 27, fração em massa de ferrita (%), teria escala semelhante se mostrado como fração em volume de ferrita.

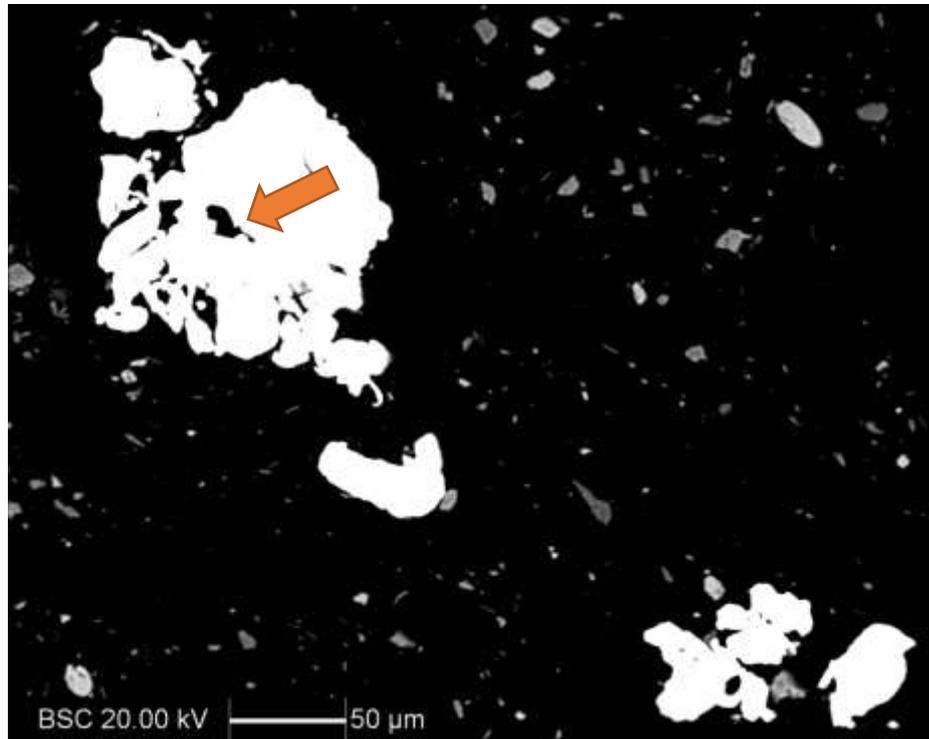


Figura 31 – Imagem de Elétrons Retroespalhados para o aço AISI 304, a partícula apresentada está cortada com destaque para a porosidade interna.

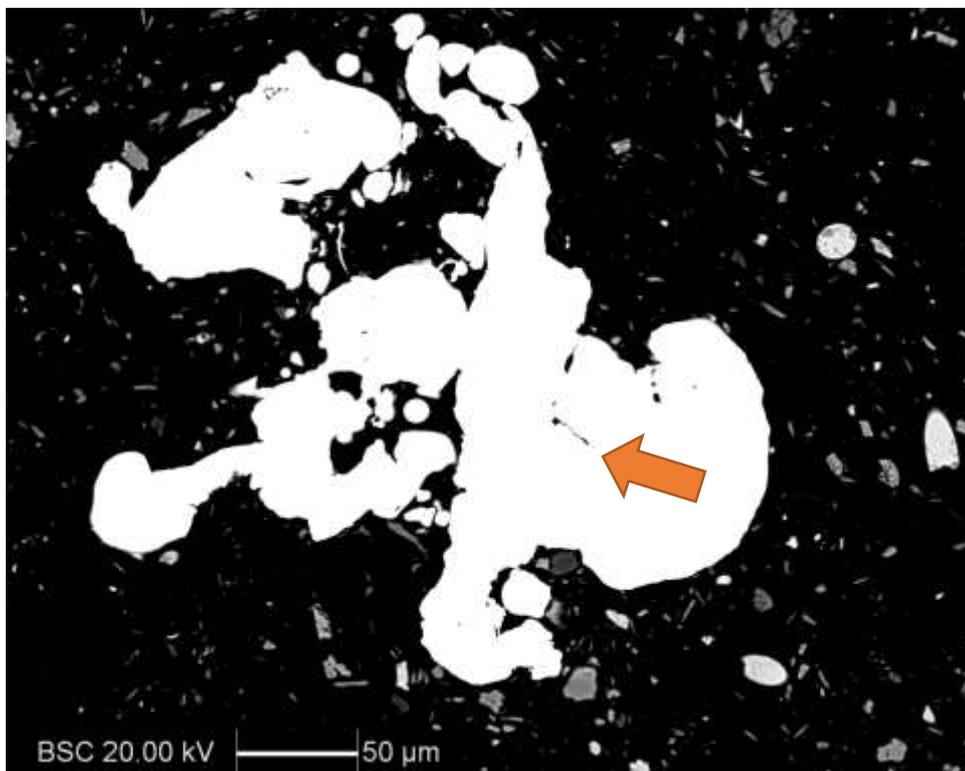


Figura 32 - Imagem de Elétrons Retroespalhados para o aço AISI 410, a partícula apresentada está cortada com destaque para porosidade interna.

## 6. CONCLUSÕES

Os valores de densidade real dos pós obtida por picnometria mostra que as densidades reais são muito próximas, portanto, as proporções feitas em massa são praticamente iguais às proporções em volume. Uma vez que as partículas do aço AISI 304 são extremamente irregulares, pode não ter havido um correto preenchimento do Hélio da picnometria nos vazios internos da partícula, sendo como se essa partícula se apresentasse com volume maior que realmente tem, então sua densidade apresenta valor menor que o real.

Os resultados apresentados no presente trabalho mostram que de fato é observada uma relação das misturas em massa dos pós, e essa relação é de tal forma que quanto maior quantidade de uma das fases, maior será a contagem do pico difratado, o que era relativamente previsível.

A utilização do raio X como método de quantificação de fases apresenta-se como uma boa ferramenta para quantificação das fases se respeitadas as particularidades do método que exige o material sem textura, na forma de pó, já que houve excelente correlação entre as medidas de fração de fases em massa para valores inferiores à 70% de ferrita na mistura, e as medidas via DRX (fator de correlação de 0,99031 mesmo considerando os valores acima de 70% que não são muito próximos do esperado). Esse alto valor de correlação para as medidas das frações das fases, em volume, é esperado uma vez que os valores da proporção volumétricas foram convertidos a partir das misturas em massa, e sendo as densidades reais muito próximas não eram esperadas diferenças consideráveis nos fatores de correlação para medidas em massa e em volume.

## REFERÊNCIAS

ABINOX. COLETÂNEA DE INFORMAÇÕES TÉCNICAS – AÇO INOXIDÁVEL. Disponível em: < <http://www.abinox.org.br/upfiles/arquivos/biblioteca/tipos-de-acos-inoxidaveis.pdf>> Acesso em: <07/08/2014> .

Acesita. Aço Inoxidável Ferrítico ACE P410D. Disponível em: <<http://www.acesita.com/port/arquivos/AcoInoxPortuguesP410D.pdf>> Acesso em: <02/09/2014 >.

ASTM E 562 – Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count – American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1995.

ASTM E 975-13 – Standard Practice for X-Ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation– American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1995.

B. D. CULLITY, B. D. ; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. Prentice-Hall: NJ, 3. ed, 2001.

CALLISTER, William D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, c2008. 705 p.

ECKENROD, J. J. PINNOW, K. E. **Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel**. In: New developments in stainless steel technology. Detroit 1984 p.77-87.

FAZANO, C.A, Determinando-se o Tamanho de Grãos em Ligas de Cobre-Zinco através da Análise de Imagem. Revista Analytica, Fevereiro/Março 2007, N°27

GÖTTINGEN INSTITUTE OF PHYSICS em: < [http://physik2.uni-goettingen.de/research/2\\_hofs/methods/XRD](http://physik2.uni-goettingen.de/research/2_hofs/methods/XRD) > Acesso em: 05/06/2015.

IPEN. Caracterização Microestrutural e Propriedades de Juntas Dissimilares Entre Aços Inoxidáveis Fabricadas Pelo Processo de Fusão. Disponível em: <[http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Julio-%20Cesar%20Baully\\_M.pdf](http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Julio-%20Cesar%20Baully_M.pdf) > Acesso em: <07/09/2014>.

Kloecknermetals. Manual Técnico de Aço Inoxidável. Disponível em: < <http://www.kloecknermetals.com.br/pdf/3.pdf> > Acesso em: <04/09/2014>.

MAGNABOSCO, R. Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205). 2001. Tese (Doutor em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

NEWELL H. MOSER, TODD S. GROSS, e YANNIS P. KORKOLIS. Martensite Formation in Conventional and Isothermal Tension of 304 Austenitic Stainless Steel Measured by X-ray Diffraction. **The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International**, New Hampshire-USA, v. 45A, p. 4891-4896, outubro. 2014

REIS, R. F., MALISKA A. M., BORGES P. C. Nitrogen surface enrichment of austenitic stainless steel ISO 5832-1. *J Mater Sci*, v. 46. p. 846-854, 2011.

R.N. Gunn, Duplex stainless steel: microstructure properties and applications. Woodhead Publishing Ltd, Inglaterra (1997).

SOLOMON, H. D. DEVINE Jr., T. M. **Duplex stainless steels – a tale of two phases**. In: Duplex stainless steels – conference proceedings. ASM Metals Park Ohio 1982 p. 693-756.

TAVARES, **DETECÇÃO DE PEQUENOS TEORES DE FASE SIGMA E AVALIAÇÃO DOS SEUS EFEITOS NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO**

**INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S31803**, Departamento de Engenharia Mecânica – UFF, Engevista, 2006.

W. Staib. **In-situ Ferrite Content Measurement of Duplex Steel Structures in the Chemical Industry. Practical Applications of the Alternating Field**, Magnetoinductive Method. Nondestructive Characterization of Materials Proceedings of the 3rd International Symposium Saarbrücken, FRG, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. Outubro 1989. p. 614 até 621.

00-033-0397

Apr 9, 2010 4:02 PM (XRD-7000)

Status Primary QM: Star (S) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Fe Cr0.29 Ni0.16 C0.06  
 Weight %: C0.89 Cr18.61 Fe68.92 Ni11.59 Atomic %: C3.97 Cr19.21 Fe66.23 Ni10.60  
 Compound Name: Chromium Iron Nickel Carbon Common Name: 304-stainless steel, austenite

Radiation: CuK $\alpha$  : 1.5419Å d-Spacing: Diff. Intensity: Diffractometer  
 Reference: Pfoertsch, Ruud, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA. ICDD Grant-in-Aid (1982).

SYS: Cubic SPGR: Fm-3m (225) AuthCellVol: 46.31 Z: 4.00  
 Author's Cell [ AuthCell-a: 3.5911(1)Å AuthCellVol: 46.31Å<sup>3</sup> ] Dcalc: 11.623g/cm<sup>3</sup>  
 SS/FOM: F(6) = 56.1(0.0178, 6) Reference: Ibid.

Space Group: Fm-3m (225) Z: 4.00 Molecular Weight: 81.04  
 Crystal Data [ XtlCell-a: 3.591Å XtlCell-b: 3.591Å XtlCell-c: 3.591Å XtlCell.: 90.00° XtlCell.: 90.00°  
 XtlCell.: 90.00° XtlCellVol: 46.31Å<sup>3</sup> ]  
 Reduced Cell [ RedCell-a: 2.539Å RedCell-b: 2.539Å RedCell-c: 2.539Å RedCell.: 60.00°  
 RedCell.: 60.00° RedCell.: 60.00° RedCellVol: 11.58Å<sup>3</sup> ]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: cF6.04 Prototype Structure: Cu Prototype Structure (Alpha Order): Cu  
 Subfile(s): Inorganic, Metals & Alloys, Primary Pattern Entry Date: 12/08/1982  
 Last Modification Date: 01/29/2008

Database Comments: Analysis: Quantitative analysis by Atomic Absorption Spectroscopy: chromium 17.9%, nickel 11.4%, molybdenum <0.01%, silicon 0.88%, analysis incomplete. Color: Black. General Comments: Austenitic steel. Synthetic taenite is "Ni"- "Fe" rich analog.

00-033-0397 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	l	h	k	l	*	2	d(Å)	l	h	k	l	*	2	d(Å)	l	h	k	l	*
43.5817	2.075000	100	1	1	1		74.6971	1.269700	26	2	2	0		95.9647	1.036800	12	2	2	2	
50.7908	1.796100	45	2	0	0		90.6941	1.082800	30	3	1	1		118.1560	0.897900	3	4	0	0	

Anexo A- Cartão ICDD do aço AISI 304

00-054-0331

Apr 9, 2010 4:05 PM (XRD-7000)

Status Primary QM: Low-Precision (O) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Fe - Cr  
 Weight %: Cr10.23 Fe89.77 Atomic %: Cr10.90 Fe89.10 Compound Name: Iron Chromium  
 Common Name: 410-L Stainless Steel, ferrite

Radiation: CuK $\alpha$  : 1.5418Å d-Spacing: Diff. Intensity: Diffractometer I/lc: 0.71  
 Reference: Pfoertsch et al., Penn State Univ., University Park, PA, USA. ICDD Grant-in-Aid (1983).

SYS: Cubic SPGR: Im-3m (229) AuthCellVol: 23.65 Z: 2.00  
 Author's Cell [ AuthCell-a: 2.8705(1)Å AuthCellVol: 23.65Å<sup>3</sup> ] Dcalc: 7.783g/cm<sup>3</sup>  
 SS/FOM: F(6) = 62.5(0.0160, 6) Reference: Ibid.

Space Group: Im-3m (229) Z: 2.00 Molecular Weight: 55.43  
 Crystal Data [ XtlCell-a: 2.870Å XtlCell-b: 2.870Å XtlCell-c: 2.870Å XtlCell.: 90.00° XtlCell.: 90.00°  
 XtlCell.: 90.00° XtlCellVol: 23.65Å<sup>3</sup> ]  
 Reduced Cell [ RedCell-a: 2.486Å RedCell-b: 2.486Å RedCell-c: 2.486Å RedCell.: 109.47°  
 RedCell.: 109.47° RedCell.: 109.47° RedCellVol: 11.83Å<sup>3</sup> ]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: cI2.00 Prototype Structure: W Prototype Structure (Alpha Order): W  
 Subfile(s): Inorganic, Metals & Alloys, Primary Pattern Entry Date: 09/28/1983  
 Last Modification Date: 01/29/2008

Database Comments: Analysis: Spectroscopic Analysis (wt.%): Fe 80.80, Cr 9.22, Si 0.84, Mn 0.40, Ag <0.01, Mo <0.01, Ni 0.21, P <0.01, plus other trace elements. Color: Black.

00-054-0331 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*
44.6222	2.029000	100	1	1	0		82.1788	1.172000	50	2	1	1		116.0800	0.907900	35	3	1	0	
64.9196	1.435200	20	2	0	0		98.7338	1.015000	20	2	2	0		136.7500	0.828600	14	2	2	2	

Anexo B – Cartão ICDD do Aço 410-L.