

Projeto de Pesquisa

**USO DE DIFRATOMERIA DE RAIOS-X NA
QUANTIFICAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE
FASES EM AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX
SOLUBILIZADO**

Proponente: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

rodrmagn@fei.edu.br

Departamento de Engenharia de Materiais

Centro Universitário da FEI

Fundação Educacional Inaciana Pe. Sabóia de Medeiros

Proposta submetida ao PBIC-FEI

Candidata a bolsa: Tatiane de Almeida Lopes
NºFEI 11.113.633-9, tatiane_sp_lopes@hotmail.com

25 de fevereiro de 2016

RESUMO

As propriedades mecânicas e de resistência a corrosão de aços inoxidáveis superdúplex tem direta dependência com a fração volumétrica das fases ferrita e austenita, e com suas composições químicas. Uma forma pouco utilizada de realizar a caracterização destas fases nesta classe de materiais é através de difração de raios-X. Assim, o presente projeto tem por objetivo avaliar a possibilidade de utilizar a difração de raios-X tanto na caracterização quanto na quantificação da fração volumétrica das fases presentes num aço inoxidável superdúplex solubilizado em três diferentes temperaturas.

Palavras-chave: aço inoxidável superdúplex, transformação de fases, caracterização microestrutural, difração de raios-X.

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA, COM SÍNTESE DA BIBLIOGRAFIA FUNDAMENTAL

Aços inoxidáveis dúplex

Aços inoxidáveis dúplex são amplamente utilizados em situações que demandem a combinação de alta resistência mecânica, alta tenacidade e grande resistência a corrosão¹⁻⁴. São ligas Fe-Cr-Ni-Mo-N, com microestrutura típica composta por 40-45% de ferrita e 55-60% de austenita, obtidas após tratamento de solubilização entre 1000°C e 1200°C, seguido de resfriamento em água⁵.

Estes aços podem ser classificados quanto a sua resistência a corrosão por pite através do número de resistência equivalente a pite (PREN, do inglês “*pitting resistance equivalence number*”), através da relação $PREN = \%Cr + 3,3.\%Mo + 16.\%N$, e relata-se⁶ que quanto maior o valor de PREN, maior a resistência a corrosão por pite. São classificados como aços inoxidáveis dúplex quando o valor de PREN situa-se entre 30 e 40; entre 40 e 50, os aços passam a se designar superdúplex, e para valores de PREN superiores a 50 tem-se os chamados aços hiperdúplex. A Tabela 1 mostra composições químicas típicas de três aços dúplex, caracterizando as composições químicas de cada uma destas classes.

Tabela 1. Composição química nominal (%massa) de três aços inoxidáveis dúplex típicos e seus valores de PREN.

Material	Cr	Ni	Mo	N	PREN	Classe de resistência a corrosão por pite
UNS S31803	22	5	3	0,2	35,1	dúplex
UNS S32750	25	7	3,5	0,3	41,4	superdúplex
UNS S33207	32	7	3,5	0,5	51,6	hiperdúplex

Existe forte dependência das propriedades mecânicas e de resistência a corrosão dos aços dúplex com a fração volumétrica das fases ferrita e austenita, e de suas composições químicas¹⁻¹³ e portanto o desenvolvimento e caracterização destes materiais dependem inicialmente da precisa medição dos valores de frações volumétricas das fases presentes. Técnicas de estereologia quantitativa aplicadas a imagens obtidas por microscopia óptica^{7-9,12}, e eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados^{10,11}, tem sido comumente utilizadas. Difração de raios-X (DRX) já é utilizada na determinação da fração de austenita retida em aços temperados¹⁴ e na fração de martensita induzida por deformação em aços inoxidáveis austeníticos¹⁵. Todavia, tem-se referência de muitos poucos trabalhos onde DRX foi utilizada em aços dúplex com o intuito de caracterização de fração volumétrica de fases: num deles¹⁶, utilizou-se a DRX com fonte de raios-X de luz síncrotron na caracterização quantitativa da fração volumétrica de fases de um aço inoxidável dúplex.

Utilizar técnicas de DRX, como será discutido adiante, permitirá não só a caracterização quantitativa da fração volumétrica das fases presentes como também a caracterização cristalográfica das fases. Tal caracterização, como mostrado em trabalho recente do grupo de pesquisa do proponente¹³, baseado em estudos consolidados de cristalografia¹⁷, pode trazer informações indiretas acerca da composição química das fases presentes; no trabalho citado, a redução da resistência a corrosão observada foi creditada a formação de fase α' , que leva a redução do teor de Cr da ferrita, detectada pela diminuição do parâmetro de rede da ferrita presente. Outras referências¹⁸⁻²⁰ mostram resultados semelhantes (alteração do parâmetro de rede cristalográfica com alterações de composição química) para a fase austenita, e assim a caracterização por DRX pode complementar de forma substancial o estudo das transformações de fases de aços dúplex.

Difratometria de raios-X

A difração de raios-X (DRX) permite a determinação de parâmetros cristalográficos de fases, além de permitir a avaliação da fração volumétrica de fases presentes numa amostra. A difração de um feixe de raios-X de comprimento de onda λ ocorre quando a Lei de Bragg é satisfeita²¹ (Eq. 1), onde $d_{(hkl)}$ é o espaçamento entre planos cristalográficos cujos índices de Miller sejam (hkl) e θ é o ângulo de difração, descrito na Figura 1. Usualmente, refere-se ao ângulo de difração usando-se o valor de 2θ , dada a geometria comumente empregada nos difratômetros atuais, conhecida como de Bragg-Brentano, em que o feixe incide na amostra com o mesmo ângulo θ , em que difrata, gerando um ângulo total entre o feixe incidente e difratado de 2θ . Na Figura 2 tem-se um exemplo de difratograma de raios-X de amostra de aço inoxidável dúplex UNS S31803 solubilizado, obtido com radiação de Cu K α 1 ($\lambda = 0,154056$ nm), sendo possível a identificação de picos de difração de diferentes planos (hkl) das fases ferrita (α) e austenita (γ) em diferentes ângulos de difração 2θ .

$$\lambda = 2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \text{sen} \theta \quad \text{Eq. 1}$$

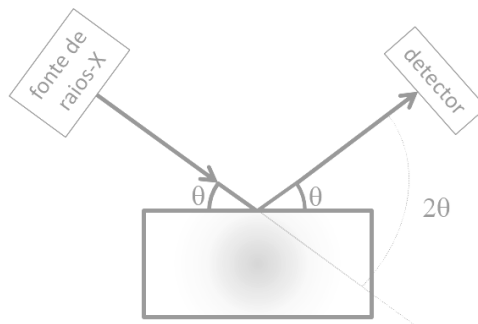


Figura 1: Feixes de raios-X incidente e difratado por uma amostra, na geometria de Bragg-Brentano.

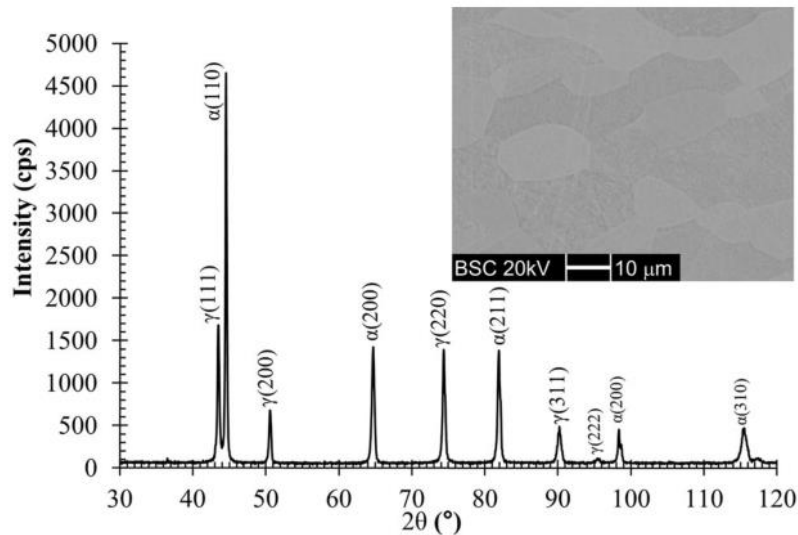


Figura 2: DRX obtido com radiação de Cu K α 1 ($\lambda = 0,154056$ nm) de aço UNS S31803 solubilizado a 1175°C por 30 min e resfriado em água, e micrografia da estrutura ferrítica-austenítica típica da amostra. Diferentes picos relativos a planos cristalográficos das fases ferrita (α) e austenita (γ) estão identificados¹¹.

O parâmetro de rede a de estruturas cúbicas pode ser calculado pela Eq. 2 sabendo-se a distância interplanar $d_{(hkl)}$ da estrutura que contém o plano cristalográfico cujos índices de Miller sejam (hkl) .

$$a = d_{(hkl)} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{Eq. 2}$$

Todavia, erros inerentes a determinação do ângulo de difração θ , e devidos a absorção de raios-X pela amostra, precisam ser corrigidos. Experiência deste grupo de pesquisa mostra que o método de correção proposto por Nelson e Riley²² permite maior precisão na determinação dos parâmetros de rede de amostras-padrão, e por isso tem sido usada na determinação de parâmetros de rede nas DRX realizadas. O método consiste em traçar gráfico dos parâmetros de rede a obtidos com o uso da Eq. 2 usando diferentes planos (hkl) , em função do parâmetro de correção PC_{N-R} dado pela Eq. 5. A extrapolação deste gráfico para o valor do parâmetro de correção nulo resulta no parâmetro de rede corrigido. Na Figura 3

tem-se exemplo de correção do parâmetro de rede da austenita de um aço dúplex, usando informação de 4 planos cristalográficos, resultando em parâmetro de rede de 3,589 Å (0,3589 nm).

$$PC_{(N-R)} = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta} \right) \quad \text{Eq. 3}$$

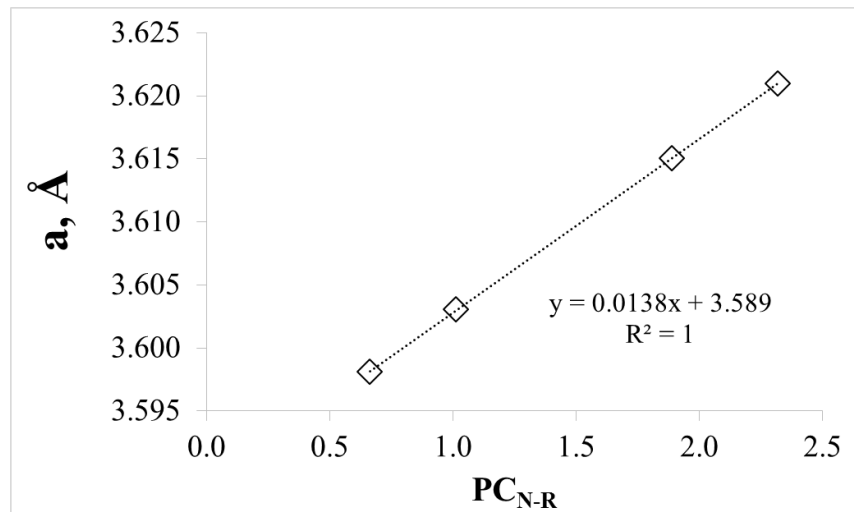


Figura 3: aplicação do método de correção de Nelson-Riley²² na determinação do parâmetro de rede da fase austenita de um aço dúplex solubilizado; o parâmetro de rede corrigido é de 3,589 Å (0,3589 nm).

A intensidade integrada sob cada um dos picos difratados por cada fase é proporcional a fração volumétrica das fases (V) e ao parâmetro $R_{(hkl)}$, que é proporcional a intensidade integrada teórica, e que pode ser calculado³⁵ segundo a Eq. 4

$$R_{(hkl)} = \frac{F^2 p.LP.DWF}{v^2} \quad \text{eq. 4}$$

sendo que F é o fator de estrutura, p o fator de multiplicidade, LP o fator de Lorentz-Polarização, DWF é o fator de Debye-Waller ou de temperatura, e v é o volume da

célula unitária da fase a qual corresponde o plano (hkl), sendo este último facilmente calculado de posse dos parâmetros de rede das células unitárias descritos anteriormente.

O fator de estrutura F é proporcional ao fator de espalhamento atômico f , normalmente apresentado na literatura especializada²¹ em função de $(\sin\theta/\lambda)$. Deve-se encontrar o valor de f ponderado em função da composição química em fração atômica da fase, considerando-se assim o efeito de todos os elementos constituintes. De posse do valor de f ponderado, o valor do fator de estrutura F é então calculado:

- 1) Para estruturas CCC, $F_{(hkl)}=2f$ se $(h+k+l)$ resultar em número par, ou $F_{(hkl)}=0$ se $(h+k+l)$ resultar em número ímpar.
- 2) Para estruturas CFC, $F_{(hkl)}=4f$ se $(h+k)$, $(h+l)$ e $(k+l)$ resultarem em número par, ou $F_{(hkl)}=0$ se as somas dos pares resultarem em números mistos.

O fator de multiplicidade p surge da ocorrência de múltiplos planos da família (hkl) numa célula unitária, e tais valores podem ser deduzidos, ou encontrados na literatura^{14,15,21,22}. Já o fator de Lorentz-Polarização (LP) pode ser estimado para um dado ângulo de difração θ pela Eq. 5, e o fator de Debye-Waller ou de temperatura DWF pela Eq. 6^{14,21}.

$$LP_{(hkl)} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad \text{eq. 5}$$

$$DWF_{(hkl)} = e^{-0,71 \cdot \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2} \quad \text{eq. 6}$$

De posse das intensidades integradas de cada pico $I_{(hkl)}$ e dos parâmetros $R_{(hkl)}$, pode se utilizar para um material bifásico contendo fases α e γ o método de comparação direta das intensidades^{14,15,21}, resultando na eq. 7, que permite o

cálculo da fração volumétrica de uma fase α , que apresentou n picos de difração passíveis de utilização no cálculo, e onde m é o número de picos referentes a fase γ .

$$V_{\alpha} = \frac{\frac{1}{n} \sum_1^n \frac{I_{\alpha}}{R_{\alpha}}}{\frac{1}{n} \sum_1^n \frac{I_{\alpha}}{R_{\alpha}} + \frac{1}{m} \sum_1^m \frac{I_{\gamma}}{R_{\gamma}}} \quad \text{eq. 7}$$

2. OBJETIVOS

O presente projeto tem por objetivo avaliar a possibilidade de utilizar a difração de raios-X tanto na caracterização quanto na quantificação da fração volumétrica das fases presentes num aço inoxidável superdúplex solubilizado em três diferentes temperaturas. Como objetivos específicos, busca-se:

- 1) a possibilidade de caracterizar os parâmetros de rede das fases ferrita e austenita em função de suas composições químicas;
- 2) avaliar a viabilidade de quantificação das fases ferrita e austenita por DRX;
- 3) avaliar a influência da seção analisada e possível textura nos resultados de DRX obtidos.

3. METODOLOGIA

O material a estudar, doado pela empresa Villares Metals, é uma barra cilíndrica de 82 mm de diâmetro e 3 metros de comprimento de aço superdúplex UNS S32750, que foi obtida através do processo de fusão em forno elétrico a arco,

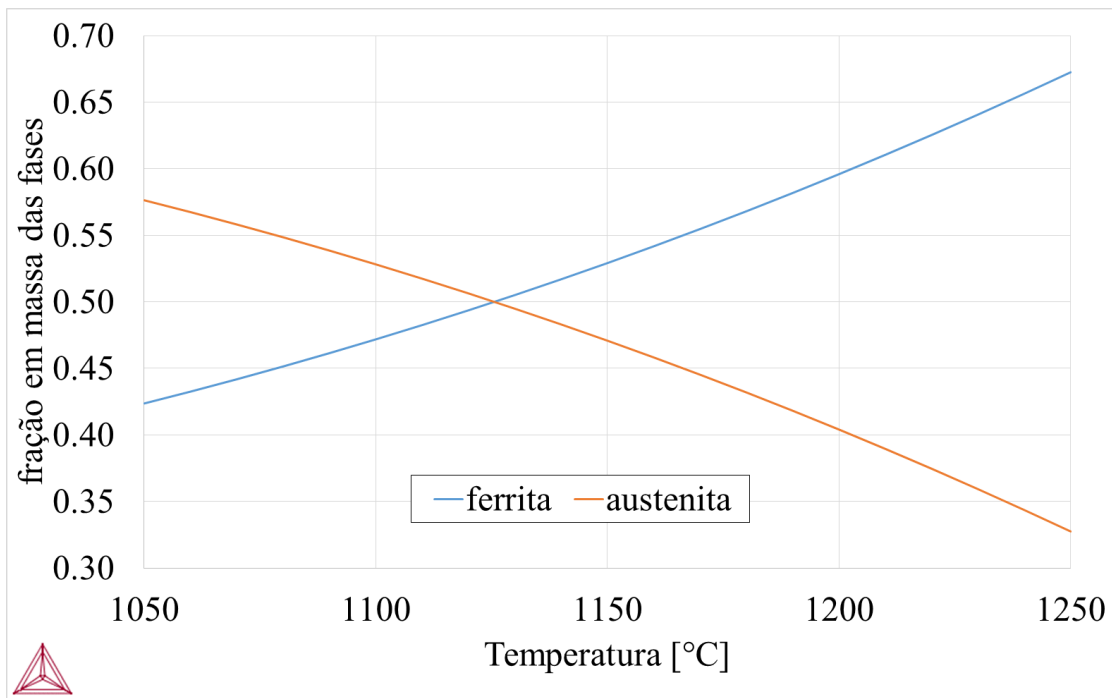
posteriormente laminada, e submetida ao tratamento térmico de solubilização a 1120°C por 1h30min e resfriamento em água. A composição química do material encontra-se na Tabela 2, e as atividades deste trabalho serão realizadas em quatro grandes etapas, descritas nos itens que seguem; o cronograma global destas atividades está descrito na Tabela 3.

Tabela 2 – Composição química (%peso) do aço inoxidável superdúplex a estudar.

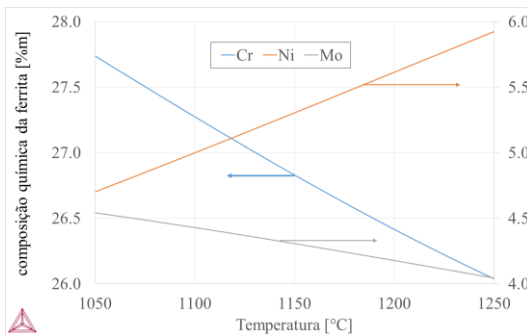
Cr	Ni	Mo	N	C	Mn	Si	W	Cu	bal.
25,17	6,88	3,61	0,25	0,01	0,60	0,40	0,69	0,58	Fe

A. Revisão da literatura: revisão crítica da literatura se faz necessária para congregiar os diferentes conhecimentos de difração e trabalhos já realizados para consolidar a técnica de difração de raios-X na caracterização de fases em aços inoxidáveis.

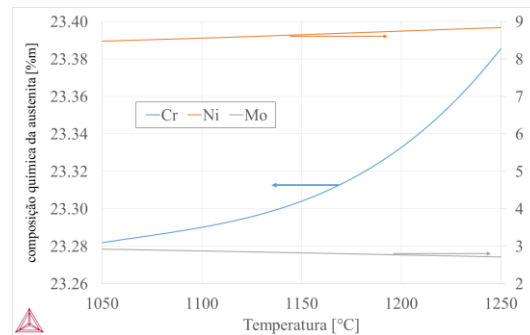
B. Preparação de amostras, e caracterização microestrutural: amostras do aço a estudar serão retiradas da barra original e tratadas a 1100°C, 1150°C ou 1200°C pr 30 minutos, em forno sob vácuo, e resfriadas em água, obtendo-se amostras compostas por ferrita e austenita de diferentes composições químicas e de diferentes composições químicas das fases, como prevê a simulação de ThermoCalc apresentada na Figura 4. Tais amostras deverão ser preparadas metalograficamente para obtenção de superfícies polidas, adequadas a caracterização por difração de raios-X subsequentes, com superfícies de observação paralelas às seções longitudinal e transversal da barra original, para avaliação de possível influência de textura. As amostras passarão por análises metalográficas em microscópio óptico após ataque eletrolítico de ácido oxálico para caracterização microestrutural, e por medições em ferritoscópio para averiguação da fração volumétrica de ferrita, cujos dados poderão ser comparados à quantificação a realizar por DRX.



(a)



(b)



(c)

Figura 4: Simulação de Thermo-Calc usando a base de dados TCFE8 para um aço Fe-25,17Cr-6,88Ni-3,61Mo-0,25N-0,01C-0,6Mn-0,4Si-0,69W-0,58Cu. (a) Fração volumétrica de ferrita e austenita e composição química calculada de Cr, Ni e Mo de (b) ferrita e (c) austenita.

C. Difração de raios-X: as amostras preparadas no item B, com condição superficial apenas polida, serão submetidas a difração de raios-X, utilizando a radiação obtida com fonte de Cu $K\alpha_1$ ($\lambda = 0,154056$ nm), sendo que a varredura de ângulos de difração se dará entre $40^\circ < 2\theta < 100^\circ$. Será usado passo de $0,02^\circ$, e taxa de varredura de $0,5^\circ/\text{min}$. Dez difratogramas serão obtidos para cada amostra,

em cada condição de tratamento, permitindo o cálculo de valores médios e desvios-padrão das variáveis de quantificação que serão a seguir descritas. Pretende-se caracterizar os parâmetros de rede das fases identificadas, avaliando alterações destes com os tratamentos térmicos e com as composições químicas das fases, obtidas tanto por MEV-EDS quanto por simulação termodinâmica de equilíbrio usando-se o software Thermo-Calc. A fração volumétrica de frita obtida por ferritoscópio (e por simulação termodinâmica de equilíbrio usando-se o software Thermo-Calc) serão comparadas às calculadas a partir da metodologia de comparação direta de intensidades de picos de DRX.

D. Elaboração de relatórios: além dos relatórios parcial e final de atividades que devem ser submetidos ao PBIC-FEI aos 6 meses e 12 meses de andamento da bolsa aqui solicitada, pretende-se que a candidata selecionada apresente ao menos um relatório parcial a cada dois meses, para acompanhamento formal das atividades desenvolvidas.

Tabela 3. Cronograma de atividades do projeto.

Atividade	Duração (meses)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	■	■	■	■				■	■			
B		■	■									
C			■	■	■	■	■	■	■	■	■	
D		■		■		■		■		■		■

4. FOMENTO SOLICITADO

Nesta proposta, solicita-se bolsa de iniciação científica por 12 meses para aluna do Centro Universitário da FEI previamente selecionada.

REFERÊNCIAS

1. M. L. ERBING, H. L. GROTH. Duplex-un'alternativa all'acciaio inossidabile 316 per il risparmio di peso in applicazioni offshore. *L'Acciaio Inossidabile*, n. 2, 1993, p. 10-13.
2. J. J. ECKENROD, K. E. PINNOW. Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel, *New Developments in Stainless Steel Technology*, Detroit, 77-87, 1984.
3. J. NORDSTRÖM, B. RUNG. Bollitori e torri di stoccaggio di pasta per carta in acciai inossidabili duplex consentono risparmio di peso e di costi. *L'Acciaio Inossidabile*, v. 2, 1995, p. 7-12.
4. B. LEFFLER. Alloy 2205 for marine chemical tankers. *Materials Performance*, 1990, p. 60-63.
5. J. O. NILSSON. Super duplex stainless steels. *Materials Science and Technology*, v. 8, 1992, p. 685-700Armas.
6. A. F. PADILHA, R. L. PLAUT. Phase Transformation and Microstructure. IN: I. Alvarez-Armas, S. Degallaix-Moreuil. *Duplex Stainless Steels*. Wiley, 2009, p. 115-139.
7. R. MAGNABOSCO, N. ALONSO-FALLEIROS. Pit Morphology and its Relation to Microstructure of 850°C Aged UNS S31803 Duplex Stainless Steel. *Corrosion*, v. 61, n. 2, 2005, p. 130-136.
8. R. MAGNABOSCO, N. ALONSO-FALLEIROS. Sigma Phase and Polarization Response of UNS S31803 in Sulfuric Acid. *Corrosion*, v. 61, n. 8, 2005, p. 807-814.
9. C. A. BARBOSA, F. Y. MORI, M. H. C. SOUZA, I. G. S. FALLEIROS. Formação de fase sigma em aço inoxidável austenítico-ferrítico. *Metalurgia ABM*, n. 227, v. 32, 1976, p. 669-673.
10. I. CALLIARI, M. ZANESCO, E. RAMOUS. Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205. *J. Mater. Sci.*, v. 41, 2006, p. 7643-7649.
11. D. C. dos SANTOS, R. MAGNABOSCO. Kinetic Study to Predict Sigma Phase formation in Duplex Stainless Steels. *Metallurgical and Materials Transactions. A, Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 47, p. 1, 2016. -
12. R. MAGNABOSCO. Kinetics of sigma phase formation in a Duplex Stainless Steel. *Materials Research*, v. 12, p. 321-327, 2009.
13. E. B. MELO, R. MAGNABOSCO. Evaluation of microstructural effects on the degree of sensitization (DOS) of a UNS S31803 duplex stainless steel aged at 475°C. *Corrosion (Houston, Tex.)*, v. 71, p. 1490-1499, 2015.
14. ASTM E975-13, Standard Practice for X-Ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation. ASTM, 2013.
15. N. H. MOSER et al. Martensite Formation in Conventional and Isothermal Tension of 304 Austenitic Stainless Steel Measured by X-ray Diffraction. *Met. Mat. Trans. A*, v. 45A, 2014, p. 4891-4896
16. J. W. ELMER, T. A. PALMER, E. D. SPECHT. Direct Observations of Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steels Using In-Situ Synchrotron X-Ray Diffraction. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 38A, 2007, p. 464-475
17. G.D. PRESTON. An X-ray examination of iron-chromium alloys. *Philos. Mag.* 13, 84 (1932): p. 419-425.
18. D. J. DYSON, B. HOLMES. Effect of alloying additions on the lattice parameter of austenite. *Journal of the Iron and Steel Institute*, mai 1970 p. 469-474.
19. M. BAEVA et al. X-Ray diffraction and neutron diffraction study of Fe-(15 to 29)Cr-11Ni-0.5N. *Journal of Materials Science Letters*, v.17, 1998, p.1169-1171.
20. A. BESKROVNI et al. Effect of Cr content on the crystal structure and lattice dynamics of FCC Fe-Cr-Ni-N austenitic alloys. *Journal of alloys and compounds*, v. 291, 1999, p. 262-268.
21. B. D. CULLITY, S. R. STOCK. *Elements of X-ray diffraction*. Prentice-Hall: NJ, 3. Ed, 2001.
22. J. B. NELSON, D. P. RILEY. An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions in crystals. *Proc. Phys. Soc.*, 1944, p. 160-177.