

Projeto de Pesquisa

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

Proponente: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

rodrmagn@fei.edu.br

Departamento de Engenharia de Materiais

Centro Universitário FEI

Fundação Educacional Inaciana Pe. Sabóia de Medeiros

Projeto encaminhado ao programa PIBIC-CNPq da FEI.

Candidata a bolsa: Tatiane de Almeida Lopes (nº FEI 12.217.227-3)

15 de setembro de 2017

RESUMO

As propriedades mecânicas e de resistência a corrosão de aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM) dependem da fração volumétrica das fases martensita e austenita, esta última oriunda tanto de reversão da martensita durante o revenimento, quanto de se manter retida durante a têmpera destes aços. Uma forma pouco utilizada de realizar a caracterização da fração volumétrica destas fases nesta classe de materiais é através de difração de raios-X, e por isso 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 AISM em diferentes estados de tratamento térmico.

Palavras-chave: aço inoxidável supermartensítico, difração de raios-X, caracterização microestrutural.

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA, COM SÍNTESE DA BIBLIOGRAFIA FUNDAMENTAL

Aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM) são ligas derivadas dos aços inoxidáveis martensíticos tradicionais (ligas Fe-Cr-C com possibilidade de transformação martensítica por tratamento térmico), mas com redução do teor de C e adições de Ni e Mo. Essa alteração de composição química permite a formação de estrutura refinada de agulhas de martensita, com a presença de austenita retida na têmpera e revertida em diferentes temperaturas de revenimento. Como mostram trabalhos do grupo de pesquisa deste proponente, diferentes frações de austenita afetam tanto a resistência a corrosão¹ quanto o comportamento mecânico² destes materiais, e uma forma de quantificar a fração de martensita e austenita presentes é a difração 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 satisfeita³ (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 duplex UNS S31803 solubilizado, obtido com radiação de Cu $K\alpha_1$ ($\lambda = 0,154056$ 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 .

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

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) .

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

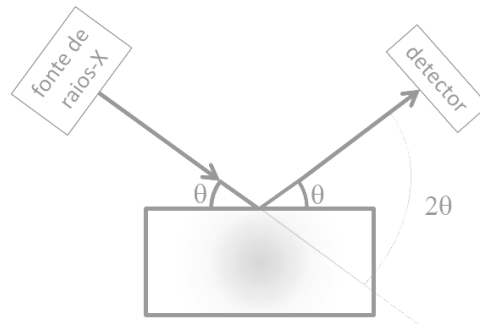


Figura 1: Feixes de raios-X incidente e difratado por uma amostra, na geometria de Bragg-Brentano.

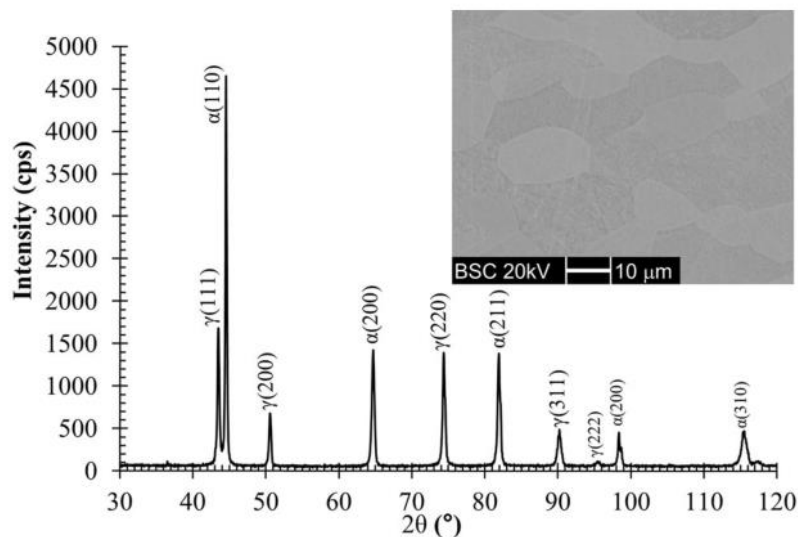


Figura 2: DRX obtido com radiação de $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154056$ nm) de aço UNS S31803 solubilizado a 1175°C por 30 min e resfriado em água, e micrografia da estrutura ferrítica-austenítica típica da amostra. Diferentes picos relativos a planos cristalográficos das fases ferrita (α) e austenita (γ) estão identificados⁴.

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 Riley⁵ 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 duplex, usando informação de 4 planos cristalográficos, resultando em parâmetro de rede de $3,589 \text{ \AA}$ ($0,3589$ nm).

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

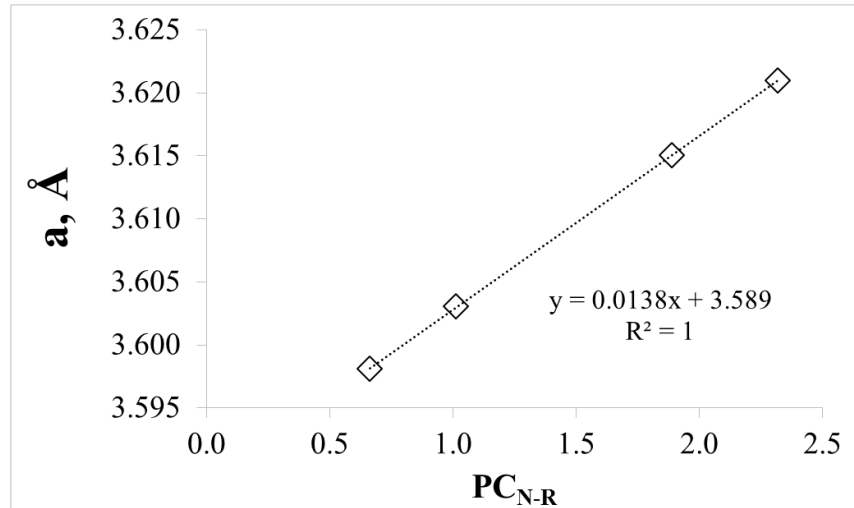


Figura 3: aplicação do método de correção de Nelson-Riley⁵ na determinação do parâmetro de rede da fase austenita de um aço dúplex solubilizado; o parâmetro de rede corrigido é de 3,589 Å (0,3589 nm).

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 calculado⁶ 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 especializada³ 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^{3,5,7,8}. 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^{3,7}.

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

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

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^{3,7,8}, 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 .

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

Trabalho exploratório deste grupo de pesquisa⁹ comparou 3 técnicas de quantificação de ferrita em aço inoxidável dúplex: medidas magnéticas por ferritoscópio, estereologia quantitativa sobre imagens obtidas em microscópio óptico após ataque de Beraha modificado, e o método utilizando informações de difratometria de raios X aqui proposto. Apenas a seção paralela ao plano da chapa foi analisada, e a Figura 4 mostra os resultados desta investigação exploratória: a quantificação por DRX indica valores superiores de ferrita se comparada à quantificação por estereologia ou medidas magnéticas, que apresentam resultados semelhantes e comparáveis à simulação de equilíbrio termodinâmico por ThermoCalc. Atribuiu-se tal diferença a possível presença de textura nas amostras, já que apenas a seção paralela ao plano da chapa foi analisada. Deste modo, justifica-se

a necessidade de exploração da técnica de quantificação por DRX da fração volumétrica das fases ferrita e austenita em aços inoxidáveis dúplex.

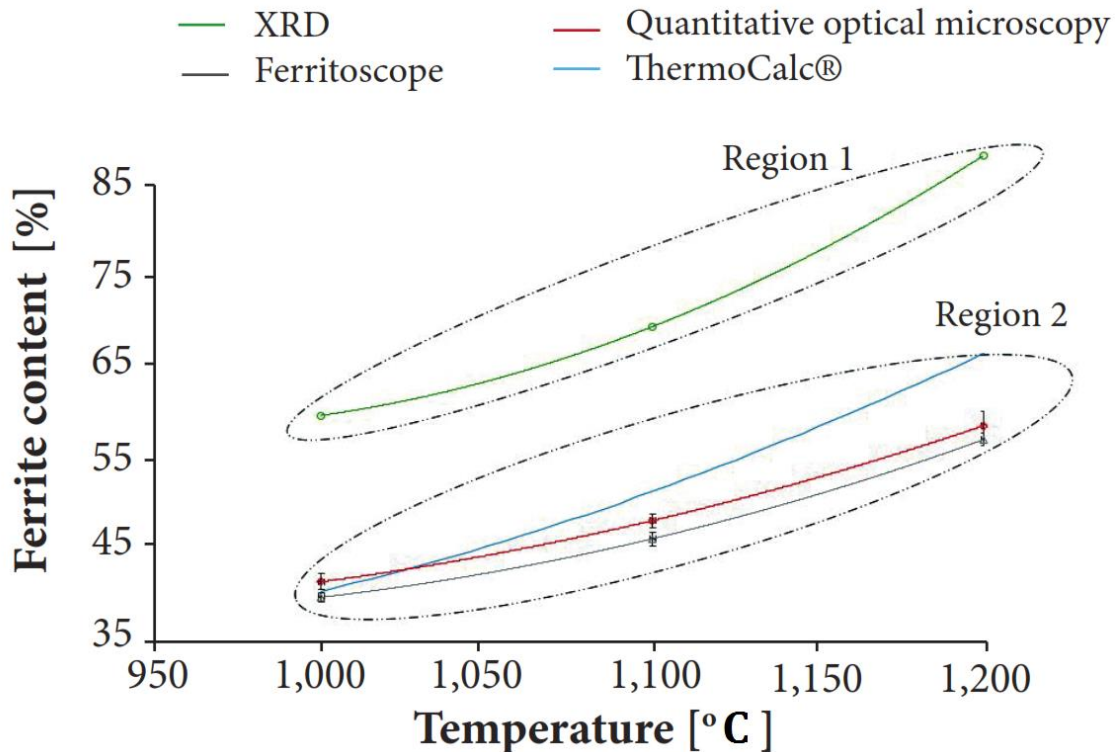


Figura 4: fração volumétrica de ferrita obtida por três diferentes metodologias (medidas magnéticas por ferritoscópio, estereologia quantitativa sobre imagens obtidas em microscópio óptico após ataque de Beraha modificado, utilizando informações de difratometria de raios X) comparadas a simulação de equilíbrio termodinâmico efetuado por Thermo-Calc⁹.

O uso de radiação Cr K α 1 ($\lambda = 0,22897$ nm) permite deslocar picos de difração para maiores ângulos de difração, facilitando a identificação de picos das fases ferrita, austenita e sigma, o que pode facilitar a identificação e quantificação destas fases por DRX. A Tabela 2 traz picos característicos das fases encontradas em aços inoxidáveis: ferrita ou martensita (α) e austenita (γ). Percebe-se que resultados de identificação de fases e sua quantificação usando diferentes raios-X de diferentes fontes (Cu ou Cr) são afetados pela radiação utilizada, e desta forma a investigação de aços inoxidáveis dúplex com diferentes microestruturas usando diferentes fontes de raios-X tem importância metodológica, uma vez que pode indicar qual o melhor método de caracterização quantitativa de fases por DRX nesta importante classe de aços. Num dos trabalhos realizados pelo grupo de pesquisa do proponente^a, a fração de austenita de um AISM em diferentes condições de revenimento foi medida após DRX sob radiação de Cu K α 1, e por isso a reavaliação das frações de austenita por DRX sob radiação Cr K α 1 tem interesse tecnológico.

Tabela 2. Planos cristalográficos relevantes das fases ferrita/martensita (α) e austenita (γ), distâncias interplanares e ângulos de difração 2θ obtidos sob fonte de raios-X Cu $K\alpha_1$ ($\lambda=0.154056$ nm) e Cr $K\alpha_1$ ($\lambda=0.22897$ nm) ^{10,11}.

fase	(hkl)	d [nm]	2θ [°], Cu $K\alpha_1$ ($\lambda=0.154056$ nm)	2θ [°], Cr $K\alpha_1$ ($\lambda=0.22897$ nm)
austenita	111	0.2075	43.58	66.97
ferrita	110	0.2029	44.62	68.70
austenita	200	0.1796	50.79	79.20
ferrita	200	0.1435	64.92	105.82
austenita	220	0.1270	74.70	128.76
ferrita	211	0.1172	82.18	155.29

2. OBJETIVOS

O presente projeto tem por objetivo geral avaliar a possibilidade de utilizar a difração de raios-X (DRX) tanto na caracterização quanto na quantificação da fração volumétrica das fases presentes em AISM após diferentes tratamentos de revenimento, como mostrado em trabalho de pesquisa do grupo¹. Objetivos específicos são:

- i) avaliar se o tipo de radiação utilizada (proveniente de alvo de cobre ou cromo) tem influência na quantificação das fases;
- ii) comparar as medições de fração volumétrica de fase magnética (martensita) obtidas por DRX com medidas magnéticas por ferritoscópio.

3. METODOLOGIA

O material a estudar tem a composição química mostrada na Tabela 3, e está em diferentes condições de tratamento, já que foi temperado e posteriormente revenido por 2h a 550, 575, 600, 625, 650 ou 700°C. As atividades deste trabalho serão realizadas em quatro grandes etapas, descritas nos itens que seguem; o cronograma global destas atividades está descrito na Tabela 4.

Tabela 3 – Composição química (%peso) do aço inoxidável superdúplex a estudar.

Cr	Ni	Mo	N	C	Mn	Si	Nb	Ti	bal.
13,35	5,10	1,08	0,17	0,008	0,63	0,39	0,11	0,008	Fe

A. Preparação de amostras e caracterização microestrutural: amostras do aço a estudar serão ser preparadas metalograficamente para obtenção de superfícies

polidas, adequadas a caracterização por difração de raios-X subsequentes, com superfícies transversais a barra original. As amostras passarão por medições em ferritoscópio para averiguação da fração volumétrica de martensita, cujos dados poderão ser comparados às quantificações por DRX.

B. Difração de raios-X, fonte de Cu K α 1: as amostras preparadas no item A, com condição superficial apenas polida, serão submetidas a difração de raios-X, utilizando a radiação obtida com fonte de Cu K α 1 ($\lambda = 0,154056$ nm), sendo que a varredura de ângulos de difração se dará entre $40^\circ < 2\theta < 85^\circ$, permitindo a detecção dos picos indicados na Tabela 2. Serão usados inicialmente passo de $0,02^\circ$ e taxa de varredura de $0,5^\circ/\text{min}$. Cinco difratogramas serão obtidos para cada amostra, em cada condição de tratamento, permitindo o cálculo de valores médios e desvios-padrão das variáveis de quantificação: parâmetros de rede das fases identificadas, e fração volumétrica das fases com o uso da equação 7.

C. Difração de raios-X, fonte de Cr K α 1: a mesma metodologia descrita no item B de difração de raios-X será realizada alterando-se a fonte de raios-X para Cr K α 1 ($\lambda = 0,22897$ nm), sendo que a varredura de ângulos de difração se dará entre $60^\circ < 2\theta < 160^\circ$, a detecção dos picos indicados na Tabela 2.

D. Redação de relatórios técnicos e publicações científicas: Além da elaboração de relatório parcial na metade da vigência do projeto, e relatório final ao final dos 10 meses previstos, pretende-se a publicação dos resultados em pelo menos um evento internacional, para divulgação das descobertas decorrentes deste projeto.

Tabela 4. Cronograma de atividades do projeto.

Atividade	Mês de execução									
	Set/17	Out/17	Nov/17	Dez/17	Jan/18	Fev/18	Mar/18	Abr/18	Mai/18	Jun/18
A										
B										
C										
D										

4. FOMENTO SOLICITADO

Nesta proposta, solicita-se a candidata bolsa de IC no âmbito do programa PIBIC-CNPq do Centro Universitário FEI pelo período de 10 meses (uma vez que a candidata concluirá sua graduação em engenharia mecânica em junho de 2018).

REFERÊNCIAS

1. J. W. CALDERÓN-HERNÁNDEZ, D. HINCAPIÉ-LADINO, E. B. MARTINS F^o, R. MAGNABOSCO, N. ALONSO-FALLEIROS. Relation between pitting potential, degree of sensitization and reversed austenite in a supermartensitic stainless steel. *CORROSION*, v. 73, p. 953-960, 2017.
2. M. P. OLIVEIRA, J. W. CALDERÓN-HERNÁNDEZ, D. HINCAPIÉ-LADINO, R. MAGNABOSCO, N. ALONSO-FALLEIROS. Effect of Niobium on Phase Transformations, Mechanical Properties and Corrosion of Supermartensitic Stainless Steel. *Journal of Materials Engineering and Performance (Print)*, v. 26, p. 1-9, 2017.
3. B. D. CULLITY, S. R. STOCK. *Elements of X-ray diffraction*. Prentice-Hall: NJ, 3. Ed, 2001.
4. 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.
5. 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.
6. C. E. PINEDO; R. MAGNABOSCO. Mecanismos de nitretação sob plasma do aço inoxidável martensítico AISI 420 nitretado a alta e baixa temperatura. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v. 12, p. 257-264, 2015.
7. ASTM E975-13, Standard Practice for X-Ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation. ASTM, 2013.
8. 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.
9. A. FORGAS-JR, J. OTUBO, R. MAGNABOSCO. Ferrite Quantification Methodologies for Duplex Stainless Steel. *Journal of Aerospace Technology and Management (Online)*, v. 8, p. 357-362, 2016.
10. International Center for Diffraction Data, ICDD, cartão 00-054-0331 para fase ferrita, 2011.
11. International Center for Diffraction Data, ICDD, cartão 00-033-0397 para fase austenita, 2010.