

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI  
FLAVIA REGINA PUCCI

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

São Bernardo do Campo

2018

FLAVIA REGINA PUCCI

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

Relatório final de projeto de Iniciação Científica apresentado ao Centro Universitário FEI, orientado pelo Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco.

São Bernardo do Campo

2018

## RESUMO

As propriedades mecânicas e de resistência à corrosão de aços inoxidáveis dúplex dependem diretamente da fração volumétrica das fases ferrita e austenita, dada a partição de elementos de liga entre essas duas fases. Uma forma pouco utilizada de realizar a caracterização da fração volumétrica destas fases nesta classe de materiais é através de difração de raios-X. Assim, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a possibilidade de utilizar a difração de raios-X utilizando fonte de Cobre tanto na caracterização quanto na quantificação da fração volumétrica das fases presentes do aço inoxidável dúplex UNS S31803 solubilizado em três diferentes temperaturas, sendo elas 1070, 1130 e 1180 °C e comparar os resultados obtidos aos resultados de simulação computacional com a utilização do software Thermo-Calc, além de resultados obtidos através da técnica de ferritoscopia e estereologia quantitativa. Através dos resultados obtidos, foi possível concluir que o uso da difratometria de raios-X utilizando-se radiação de Cobre na quantificação da fração volumétrica das fases é possível, apesar da discrepância entre os resultados obtidos em comparação à simulação computacional através do software Thermo-Calc, uma vez que não houve variação das frações volumétricas das fases presentes com o aumento da temperatura de solubilização de 1070 para 1130 °C através da DRX, o que pode ser comprovado por análises estatísticas para as temperaturas em estudo. Porém, foi possível observar o aumento da fração volumétrica da fase ferrita através da DRX para a temperatura de solubilização de 1180 °C. A mesma tendência pôde ser observada através da simulação computacional utilizando o software Thermo-Calc, que prevê o aumento da fração volumétrica da fase ferrita com o aumento da temperatura de solubilização. A tendência obtida através da simulação computacional também foi obtida pelas técnicas de ferritoscopia e estereologia quantitativa, que apresentaram valores bastante próximos à simulação, especialmente nas temperaturas de solubilização de 1130 e 1180°C, nas quais os resultados se apresentaram equivalentes entre as técnicas e a simulação.

Palavras-chave: Aço inoxidável dúplex. Difração de raios-X. Caracterização microestrutural.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquematização da estrutura Ferrítica (CCC), representado por A e esquematização da estrutura Austenítica (CFC), representado por B. ....	10
Figura 2 - Célula unitária com os eixos ordenados x, y e z, mostrando o comprimento das axiais (a, b e c) e os ângulos dos eixos ( $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ ). ....	11
Figura 3 - As direções [100], [110] e [111] em uma célula unitária. ....	12
Figura 4 - (a) Célula unitária CFC representada com esferas reduzidas, mostrando o plano (110). (b) Compactação atômica de um plano (110) em um cristal CFC. As posições que correspondem aos átomos em (a) estão indicadas. ....	14
Figura 5 - (a) Célula unitária CCC representada com esferas reduzidas, mostrando o plano (110). (b) Compactação atômica de um plano (110) em um cristal CCC. As posições que correspondem aos átomos em (a) estão indicadas. ....	14
Figura 6 - A produção de raios-X a nível atômico. ....	15
Figura 7 - A relação entre a diferença de potencial entre os terminais do tubo e as intensidades de cada comprimento de onda produzido. ....	16
Figura 8 - Os níveis atômicos de energia e as emissões de radiação referentes a cada transição. ....	17
Figura 9 - Difração de raios-X por planos de átomos. ....	20
Figura 10 - Ilustração da montagem de um difratômetro de raio-X. ....	21
Figura 11 - Exemplo de espectro de difração de um aço inoxidável dúplex. ....	22
Figura 12 - Exemplo de correção do parâmetro de rede proposto por Nelson e Riley. ....	24
Figura 13 - Efeitos produzidos através da passagem de raios-X através da matéria. ....	25
Figura 14 - Esquematização de funcionamento do ferritoscópio. ....	28
Figura 15 – Padrão utilizado para quantificação manual de fases. a) padrão de grade quadrada; b) padrão de grade circular. ....	29
Figura 16 - Difratoogramas do aço UNS S31803 solubilizado a 1070 °C, obtido através de radiação de Cu $K\alpha_1$ . ....	33
Figura 17 - Difratoogramas do aço UNS S31803 solubilizado a 1130 °C, obtido através de radiação de Cu $K\alpha_1$ . ....	34
Figura 18 - Difratoogramas do aço UNS S31803 solubilizado a 1180 °C, obtido através de radiação de Cu $K\alpha_1$ . ....	34

Figura 19 - Parâmetros de rede $a$ [Å] da austenita em função das temperaturas de solubilização, obtidos através da radiação de Cu K $\alpha$ 1.....	35
Figura 20 - Parâmetros de rede $a$ [Å] da ferrita em função das temperaturas de solubilização, obtidos através da radiação de Cu K $\alpha$ 1.....	36
Figura 21 - Fração volumétrica das fases ferrita $\alpha$ e austenita $\gamma$ obtida por DRX Cu K $\alpha$ 1 em função da temperatura de solubilização.....	42
Figura 22 - Fração volumétrica das fases ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ) em função da temperatura de solubilização obtida através de medições magnéticas utilizando-se o ferritoscópio.....	43
Figura 23 – Micrografia obtida por microscopia óptica da amostra solubilizada a 1130°C por 30 minutos, após ataque com Beraha Modificado.....	44
Figura 24 - Fração volumétrica das fases ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ) em função da temperatura de solubilização obtida através da estereologia quantitativa.....	44
Figura 25 - Fração volumétrica de ferrita e austenita obtida através de simulação de Thermo-Calc usando a base de dados TCFE8.....	45
Figura 26 - Comparação da fração volumétrica da fase austenita $\gamma$ em função da temperatura de solubilização obtido através de DRX Cu K $\alpha$ 1, Thermo-Calc, ferritoscópio e estereologia quantitativa.....	47
Figura 27 - Comparação da fração volumétrica da fase ferrita $\alpha$ em função da temperatura de solubilização obtido através de DRX Cu K $\alpha$ 1, Thermo-Calc, ferritoscópio e estereologia quantitativa.....	48
Figura 28 - Simulação de Thermo-Calc da variação da composição química da fase ferrita ( $\alpha$ ) com o aumento da temperatura de solubilização.....	49
Figura 29 - Simulação de Thermo-Calc da variação da composição química da fase austenita ( $\gamma$ ) com o aumento da temperatura de solubilização.....	50

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química (% em massa) do aço UNS S31803 em estudo. ....	9
Tabela 2 - Radiações características dos principais materiais utilizados em tubos de raios-X.	18
Tabela 3 - Tabela de fatores de multiplicidade.....	26
Tabela 4 - Parâmetros de rede $a$ [Å] da ferrita e austenita em função das temperaturas de solubilização, obtidos através da radiação de $\text{Cu K}\alpha 1$ .....	35
Tabela 5 - Análise Estatística de ANOVA para os parâmetros de rede da fase ferrita para a radiação de $\text{Cu K}\alpha 1$ .....	37
Tabela 6 - Análise Estatística de ANOVA para os parâmetros de rede da fase austenita para a radiação de $\text{Cu K}\alpha 1$ .....	37
Tabela 7 - Fração volumétrica das fases ferrita e austenita obtidas por DRX $\text{Cu K}\alpha 1$ em função da temperatura de solubilização.....	38
Tabela 8 - Análise Estatística de ANOVA para as frações volumétricas da fase austenita solubilizadas a 1070 e 1130 °C, para a radiação de $\text{Cu K}\alpha 1$ . ....	39
Tabela 9 - Análise Estatística de ANOVA para as frações volumétricas da fase austenita solubilizadas a 1130 e 1180 °C, para a radiação de $\text{Cu K}\alpha 1$ . ....	39
Tabela 10 - Análise Estatística de ANOVA para as frações volumétricas da fase austenita solubilizadas a 1070 e 1180 °C, para a radiação de $\text{Cu K}\alpha 1$ . ....	40
Tabela 11 - Análise Estatística de ANOVA para as frações volumétricas da fase ferrita solubilizadas a 1070 e 1130 °C, para a radiação de $\text{Cu K}\alpha 1$ .....	40
Tabela 12 - Análise Estatística de ANOVA para as frações volumétricas da fase ferrita solubilizadas a 1130 e 1180 °C, para a radiação de $\text{Cu K}\alpha 1$ . ....	41
Tabela 13 - Análise Estatística de ANOVA para as frações volumétricas da fase ferrita solubilizadas a 1070 e 1180 °C, para a radiação de $\text{Cu K}\alpha 1$ . ....	41
Tabela 14 - Comparação das frações volumétricas obtidas por DRX $\text{Cu K}\alpha 1$ , Thermo-Calc, ferritoscopia e estereologia quantitativa das fases ferrita e austenita.....	46

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO E OBJETIVO</b> .....	7
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	8
2.1	AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX.....	8
2.2	SISTEMAS CRISTALINOS .....	10
<b>2.2.1</b>	<b>Direções Cristalográficas</b> .....	11
<b>2.2.2</b>	<b>Planos Cristalográficos</b> .....	13
<b>2.2.3</b>	<b>Arranjo Atômico</b> .....	13
2.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	15
<b>2.3.1</b>	<b>Correção</b> .....	23
2.4	FERRITOSCOPIA .....	28
2.5	ESTEREOLOGIA QUANTITATIVA .....	29
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	31
3.1	TRATAMENTO TÉRMICO E PREPARAÇÃO METALOGRAFICA .....	31
3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS- X .....	31
3.3	FERRITOSCOPIA .....	32
3.4	ESTEREOLOGIA QUANTITATIVA .....	32
3.5	SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL UTILIZANDO O SOFTWARE THERMO-CALC.....	32
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	33
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X – RADIAÇÃO DE Cu K $\alpha$ 1 .....	33
<b>4.1.1</b>	<b>Cálculo do Parâmetro de Rede</b> .....	35
<b>4.1.2</b>	<b>Fração volumétrica</b> .....	38
4.2	FERRITOSCÓPIO.....	42
4.3	ESTEREOLOGIA QUANTITATIVA .....	43
4.4	SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DE EQUILÍBRIO USANDO O THERMO-CALC.....	45
4.5	COMPARAÇÃO DAS TÉCNICAS DE QUANTIFICAÇÃO E EQUILÍBRIO SIMULADO.....	45

4.6	AVALIAÇÃO DAS ALTERAÇÕES DE PARÂMETRO DE REDE.....	49
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>51</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>52</b>
	<b>ANEXO A – CARTÃO – REFERÊNCIA DO ICDD PARA AUSTENITA UTILIZANDO A RADIAÇÃO DE COBRE.....</b>	<b>54</b>
	<b>ANEXO B – CARTÃO – REFERÊNCIA DO ICDD PARA FERRITA UTILIZANDO A RADIAÇÃO DE COBRE .....</b>	<b>56</b>



## 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVO

Os aços inoxidáveis dúplex são requisitados em situações que demandem a combinação de alta resistência mecânica, alta tenacidade e grande resistência à corrosão. São ligas compostas por Ferro, Cromo, Níquel, Molibdênio, Nitrogênio e Silício, com microestrutura típica composta principalmente por 40 – 45% ferrita e 55 – 60% austenita, obtidas após tratamento de solubilização entre 1000 °C e 1200 °C, seguido de resfriamento em água (MAGNABOSCO, 2009).

A estrutura obtida, dado o resfriamento brusco, é metaestável, e no intervalo de 600 °C a 950 °C pode sofrer transformações de fase que levam a formação de fases deletérias às propriedades do aço, como por exemplo a formação de fases sigma e chi, ou mesmo a formação de nitretos de cromo ( $Cr_2N$ ). A formação dessas fases leva ao empobrecimento da matriz circunvizinha nestes elementos, comprometendo diretamente sua resistência à corrosão, além de aumentar a dureza e a fragilidade do aço, sendo assim consideradas as principais responsáveis pela degradação das propriedades do aço (MAGNABOSCO et al, 2015; TAVARES et al, 2006).

Devido a isso, é necessária a realização do estudo e quantificação das fases presentes nos aços inoxidáveis dúplex a fim de que seja evitado a aparecimento de fases deletérias no material. Uma maneira de realizar esse estudo é a partir da utilização de técnicas de análise que possibilitem o estudo das propriedades e da microestrutura dos materiais, e uma técnica utilizada é a de difração de raios-X, que permite a caracterização e quantificação das fases presentes no material (LIMA, 2006).

O objetivo do presente trabalho é a avaliação da possibilidade de utilizar a difração de raios-X (DRX) utilizando radiação obtida com fontes de Cobre  $K\alpha_1$  tanto na caracterização quanto na quantificação da fração volumétrica das fases presentes no aço inoxidável UNS S31803, solubilizado em três diferentes temperaturas, sendo elas 1070, 1130 e 1180 °C. Como objetivos específicos, busca-se a possibilidade de caracterizar os parâmetros de rede das fases ferrita e austenita em função de suas composições químicas, e avaliar a viabilidade de quantificação das fases ferrita e austenita por DRX, comparando os resultados obtidos com resultados de ferritoscopia, estereologia quantitativa e simulação computacional utilizando o software Thermo-Calc.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Nessa seção serão abordados temas que viabilizam uma maior compreensão deste trabalho, como por exemplo, características sobre os aços inoxidáveis dúplex e as fases ferrita e austenita presentes, os sistemas cristalinos e a difração de raios-X.

### 2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX

Os aços inoxidáveis dúplex são definidos como uma família de aços que apresentam duas fases em sua microestrutura, ferrita e austenita, que se apresentam com aproximadamente a mesma fração volumétrica, ambas inoxidáveis e que contém em sua composição química um teor maior que 12% de cromo, além de outros elementos como níquel (de 5 a 10%), molibdênio (1 a 3%) e nitrogênio (0,1 a 0,4%) e com teor de carbono inferior a 0,03% para se evitar a formação de carbonetos. São utilizados em situações que demandem grande resistência mecânica aliada a resistência à corrosão (NILSSON, 1992).

A obtenção de um aço inoxidável dúplex depende de diversos fatores, entre eles a escolha correta da composição química e da temperatura de execução do tratamento térmico de solubilização, seguido de um rápido resfriamento, resultando assim uma estrutura metaestável. As fases inoxidáveis mais comuns possuem estrutura cúbica de face centrada, a austenita ( $\gamma$ ) e estrutura cúbica de corpo centrado, a ferrita ( $\alpha$ ) quando formadas através de reações de difusão controladas a altas temperaturas, ambas presentes com aproximadamente a mesma fração volumétrica nos aços inoxidáveis dúplex. No caso do UNS S31803, a microestrutura ideal é aproximadamente 55% austenita e 45% ferrita. A formação de outras fases precipitadas influenciam nas suas propriedades mecânicas e de corrosão, e são consideradas fases indesejadas pois são deletérias ao material, como a fase sigma, chi e nitretos de cromo (SOLOMON, 1982; CORTIE e JACKSON, 1997; MORAIS, 2017).

Os aços inoxidáveis dúplex são materiais de alta resistência mecânica e alta resistência à corrosão, motivos que justificam a crescente aplicação destes materiais nos setores químico e petroquímico. Suas propriedades são atribuídas à sua microestrutura e à adição de elementos de liga como o Cromo, o Molibdênio e o Nitrogênio (TAVARES et al, 2006).

Os aços inoxidáveis podem ser classificados quanto a sua resistência à corrosão por pite através do número de resistência equivalente a pite (PREN, do inglês “*pitting resistance equivalence number*”), que é dependente da composição química do aço, quanto aos teores de Cromo, Molibdênio e Nitrogênio. A relação é descrita na equação 1 (NILSSON, 1992).

$$\text{PREN} = \%Cr + 3,3.\%Mo + 16.\%N \quad (1)$$

Quanto maior o valor de PREN, maior a resistência à corrosão por pite. O parâmetro também é utilizado para classificar a família à qual pertencem os aços dúplex. Os aços que possuem PREN abaixo de 30 são classificados como “lean-dúplex”, já os aços com PREN entre 30 e 40 pertencem à classe dos “standard-dúplex”, ou somente dúplex, os que possuem PREN entre 40 e 48 são classificados como “superdúplex”, e o que possuem PREN acima de 48 são classificados como “hiperdúplex”. O aço UNS S31803 em estudo possui PREN próximo a 35, pertencendo à classe dos aços dúplex (RABECHINI, 2014).

A composição química do aço inoxidável dúplex UNS S31803 pode ser observada na tabela 1.

Tabela 1 - Composição química (% em massa) do aço UNS S31803 em estudo.

Cr	Ni	Mo	Mn	N	C	Si	Cu	Fe
22,48	5,74	3,20	1,42	0,162	0,018	0,35	0,15	bal.

Fonte: SANTOS, 2010.

Os elementos Cromo, Silício e Molibdênio tem a capacidade de estabilizar a fase ferrita (e por isso chamados de elementos alfa-gênicos), de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), e os outros elementos como o Níquel, Manganês, Carbono e Nitrogênio, são capazes de estabilizar a fase austenita, de estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CFC) (SOLOMON e DEVINE, 1982).

O equilíbrio qualitativo entre as fases ferrita e austenita nos aços inoxidáveis dúplex contribui para as propriedades do material. A fase ferrítica é responsável pelo aumento de algumas propriedades nos aços inoxidáveis, como a dureza e limite de escoamento, apesar de sua baixa ductilidade. A união das fases ferrita e austenita de diminuto tamanho de grão garante ao material um comportamento superplástico, evidenciado pelas grandes deformações que o material pode ser submetido em altas temperaturas diminuindo a estricção na deformação. Para se prever o comportamento mecânico de um aço inoxidável dúplex, é necessária a realização da quantificação das fases presentes, uma vez que cada fase possui características diferentes, para isso, pode-se utilizar por exemplo a difratometria de raios-X na quantificação das fases (SOLOMON e DEVINE, 1982; SORRENTINO, 2015).

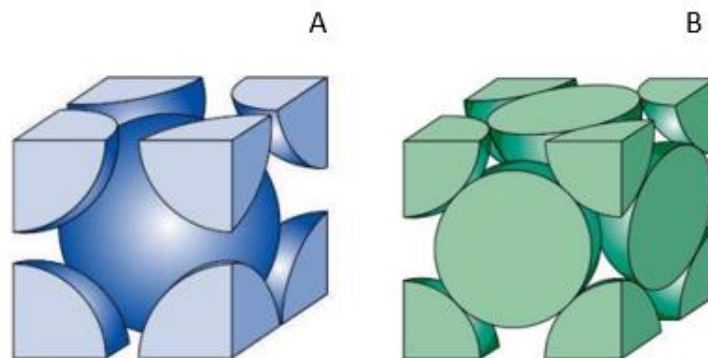
## 2.2 SISTEMAS CRISTALINOS

A classificação de metais sólidos pode ser realizada de acordo com a regularidade com a qual seus átomos estão arranjados entre si. Um material cristalino é aquele no qual os átomos estão arranjados periodicamente, ou seja, organizados de maneira repetitiva ao longo de grandes distâncias atômicas, formando uma ordem de longo alcance. As propriedades dos materiais são diretamente ligadas à sua estrutura cristalina, ou seja, da maneira como os átomos estão arranjados no espaço (CALLISTER, 2013).

Devido a ordem dos átomos nos sólidos cristalinos, por formar um padrão repetitivo, pode-se subdividir a estrutura em pequenas unidades, chamadas de células unitárias, que são escolhidas para representar a simetria da estrutura cristalina. A célula unitária é a unidade estrutural básica da estrutura cristalina e a define através de sua geometria e das posições dos átomos em seu interior. Três estruturas simples são encontradas para a maioria dos metais: cúbica de faces centradas, cúbica de corpo centrado e hexagonal compacta (CALLISTER, 2013).

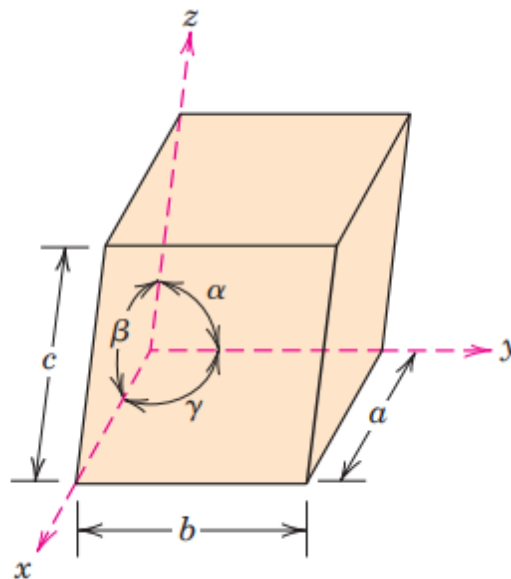
A célula unitária da estrutura ferrítica é cúbica de corpo centrado e seu fator de empacotamento atômico, ou seja, a fração do volume dos átomos, assumidos como esferas sólidas em uma célula unitária é 0,68, apresentando mais vazios que a estrutura cúbica de face centrada (CFC), típica da fase austenita, que apresenta fator de empacotamento atômico igual a 0,74. Uma esquematização das estruturas CCC e CFC pode ser observada na figura 1 (CALLISTER, 2013).

Figura 1 - Esquematização da estrutura Ferrítica (CCC), representado por A e esquematização da estrutura Austenítica (CFC), representado por B.



Devido aos diversos tipos de estruturas cristalinas existentes, algumas vezes é necessário dividi-las em grupos de acordo com as configurações das células unitárias e seu arranjo atômico. Uma das maneiras de realizar essa divisão, é através da geometria da célula unitária, estabelecendo-se um sistema de coordenadas  $xyz$  que tem sua origem localizada em um dos vértices da célula unitária, e cada um dos eixos ( $x$ ,  $y$ , e  $z$ ) coincide com uma das três arestas do paralelepípedo, que se estendem a partir do vértice. A geometria da célula unitária é definida através de seis parâmetros: os comprimentos das três arestas,  $a$ ,  $b$  e  $c$ , e os três ângulos entre os eixos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , como pode se observar no esquema representado pela figura 2. A combinação desses parâmetros representa um sistema cristalino diferente. O sistema cristalino cúbico, para o qual  $a = b = c$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , possui a maior simetria.

Figura 2 - Célula unitária com os eixos ordenados  $x$ ,  $y$  e  $z$ , mostrando o comprimento das axiais ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ) e os ângulos dos eixos ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ).



Fonte: CALLISTER, 2013.

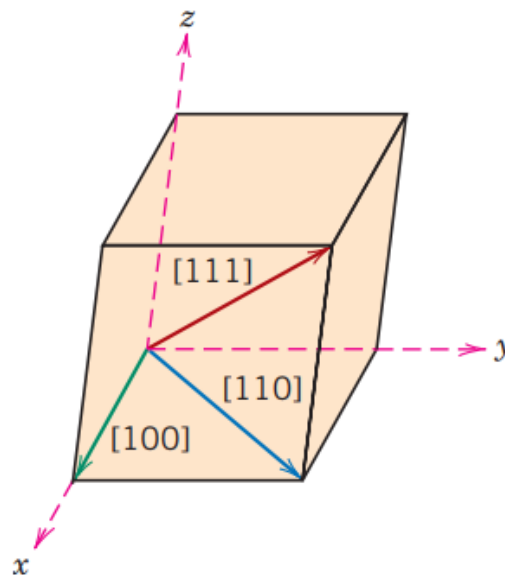
### 2.2.1 Direções Cristalográficas

Uma direção cristalográfica pode ser determinada por um vetor, ou seja, uma linha entre dois pontos. Devem ser consideradas algumas etapas para que seja possível a determinação dos índices direcionais (CALLISTER, 2013).

- Posiciona-se um vetor com comprimento conveniente de tal maneira que ele passa através da origem do sistema de coordenadas. O vetor pode ser transladado por toda a rede cristalina sem sofrer alterações, desde que o paralelismo seja mantido;
- São determinados os comprimentos das projeções do vetor sobre cada um dos três eixos, a partir das dimensões  $a$ ,  $b$  e  $c$  e da célula unitária;
- Esses três números são multiplicados ou divididos por um fator comum, para reduzi-los aos menores valores inteiros;
- Os três índices não devem ser separados por vírgulas e são colocados entre colchetes:  $[u \ v \ w]$ . Os inteiros  $u$ ,  $v$  e  $w$  correspondem às projeções reduzidas ao longo dos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ , respectivamente.

Para cada um dos três eixos existirão coordenadas negativas e positivas; os índices negativos são representados por uma barra sobre o índice apropriado:  $[\bar{u} \ v \ w]$ , e quaisquer direções paralelas são equivalentes. Um exemplo de direções cristalográficas em uma célula unitária pode ser observado na figura 3 (CALLISTER, 2013).

Figura 3 - As direções  $[100]$ ,  $[110]$  e  $[111]$  em uma célula unitária.



Fonte: CALLISTER, 2013.

Por conveniência, as direções equivalentes são agrupadas como uma família, que é representada entre colchetes angulados, como por exemplo  $\langle 1 \ 0 \ 0 \rangle$  para as direções  $[1 \ 0 \ 0]$ ,  $[\bar{1} \ 0 \ 0]$ ,  $[0 \ 1 \ 0]$ ,  $[0 \ \bar{1} \ 0]$ ,  $[0 \ 0 \ 1]$  e  $[0 \ 0 \ \bar{1}]$ .

### 2.2.2 Planos Cristalográficos

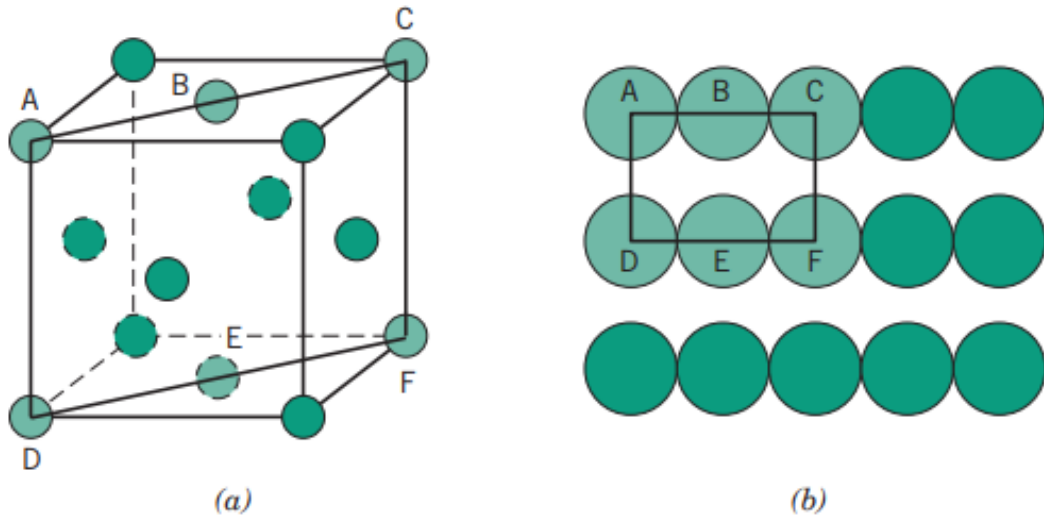
Os planos cristalográficos são representados de maneira semelhante às direções cristalográficas. Utiliza-se a célula unitária como base e o sistema de coordenadas com três eixos, em todos os sistemas cristalinos, (com exceção do sistema hexagonal). Os planos cristalográficos são especificados por três índices de Miller na forma  $(hkl)$ . Quaisquer dois planos paralelos entre si são equivalentes e possuem índices idênticos. Os índices  $h$ ,  $k$  e  $l$  são definidos considerando algumas etapas (CALLISTER, 2013).

- a) Seleciona-se uma origem. Se o plano passar através da origem que foi selecionada, deve-se construir outro plano paralelo no interior da célula unitária mediante uma translação apropriada, ou uma nova origem deve ser estabelecida no vértice de outra célula unitária;
- b) Desse modo, ou o plano cristalográfico intercepta ou ele é paralelo a um dos três eixos; o comprimento da intersecção planar a cada eixo é determinado em termo dos parâmetros da rede  $a$ ,  $b$  e  $c$ ;
- c) Os valores inversos desses números são obtidos. Um plano paralelo a um eixo pode ser considerado como tendo uma intersecção no infinito e, portanto, um índice igual a zero;
- d) Se necessário, altera-se esses três números para um conjunto de menores números inteiros pela multiplicação ou divisão por um fator comum;
- e) Por fim, os índices inteiros são colocados entre parêntesis, não sendo separados por vírgulas:  $(hkl)$ .

### 2.2.3 Arranjo Atômico

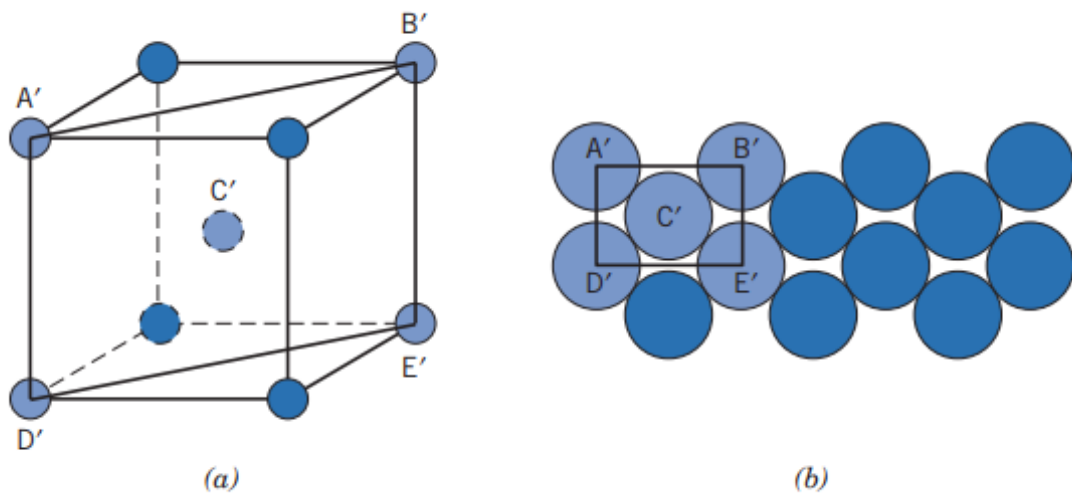
O arranjo atômico para um plano cristalográfico está diretamente relacionado à estrutura cristalina. Nas figuras 4 e 5 é possível observar o plano atômico  $(110)$  e as células unitárias representadas por esferas reduzidas para as estruturas cristalinas CFC e CCC, respectivamente. Os círculos representam os átomos localizados nos planos cristalográficos, permitindo notar que o empacotamento atômico é diferente para cada caso. Planos que são cristalograficamente equivalentes (“família” de planos) possuem o mesmo empacotamento atômico, sendo designadas por índices colocados entre chaves, por exemplo  $\{100\}$

Figura 4 - (a) Célula unitária CFC representada com esferas reduzidas, mostrando o plano (110). (b) Compactação atômica de um plano (110) em um cristal CFC. As posições que correspondem aos átomos em (a) estão indicadas.



Fonte: CALLISTER, 2013.

Figura 5 - (a) Célula unitária CCC representada com esferas reduzidas, mostrando o plano (110). (b) Compactação atômica de um plano (110) em um cristal CCC. As posições que correspondem aos átomos em (a) estão indicadas.



Fonte: CALLISTER, 2013.



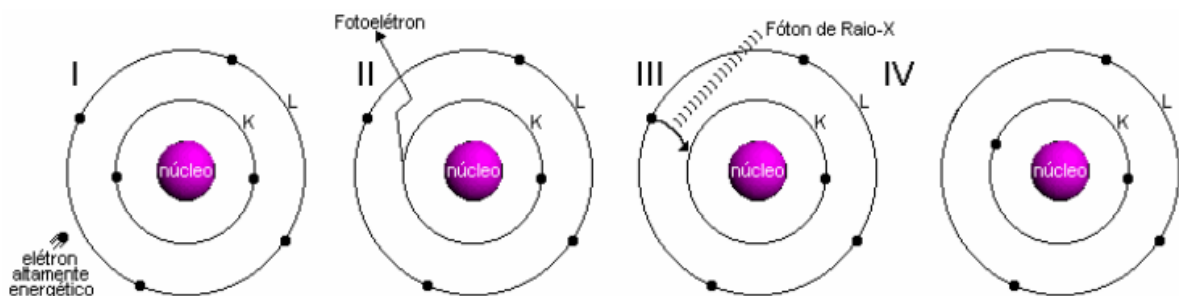
### 2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A técnica de difração de raios-X vem sendo amplamente utilizada na caracterização de materiais, sendo possível a realização da qualificação e quantificação das fases presentes em estruturas cristalinas, determinando parâmetros cristalinos dos materiais através da difração dos raios no cristal.

Os raios-X são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda da ordem de aproximadamente  $1 \text{ \AA}$ . Eles apresentam propriedades típicas de ondas como interferência, polarização e difração, da mesma forma que a luz e todas as outras radiações eletromagnéticas. Sua produção se dá, por exemplo, quando um feixe de elétrons de considerável energia, acelerado por uma diferença de potencial de alguns milhares de volts, bombardeia um alvo sólido (LIMA, 2006).

A descoberta dos raios-X se deu a partir de experimentos com tubos catódicos, que consistiam em um tubo de vidro, ligado a uma bomba de vácuo, onde era aplicada uma diferença de potencial entre dois terminais opostos, gerando uma corrente elétrica dentro do tubo. Os raios-X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais comumente utilizado para produzir raios-X é a partir da colisão de um elétron de alta energia, gerado no cátodo do tubo catódico, em um alvo metálico (ânodo). Na figura 6, é possível observar o fenômeno a nível atômico (BLEICHER e SASAKI, 2000).

Figura 6 - A produção de raios-X a nível atômico.

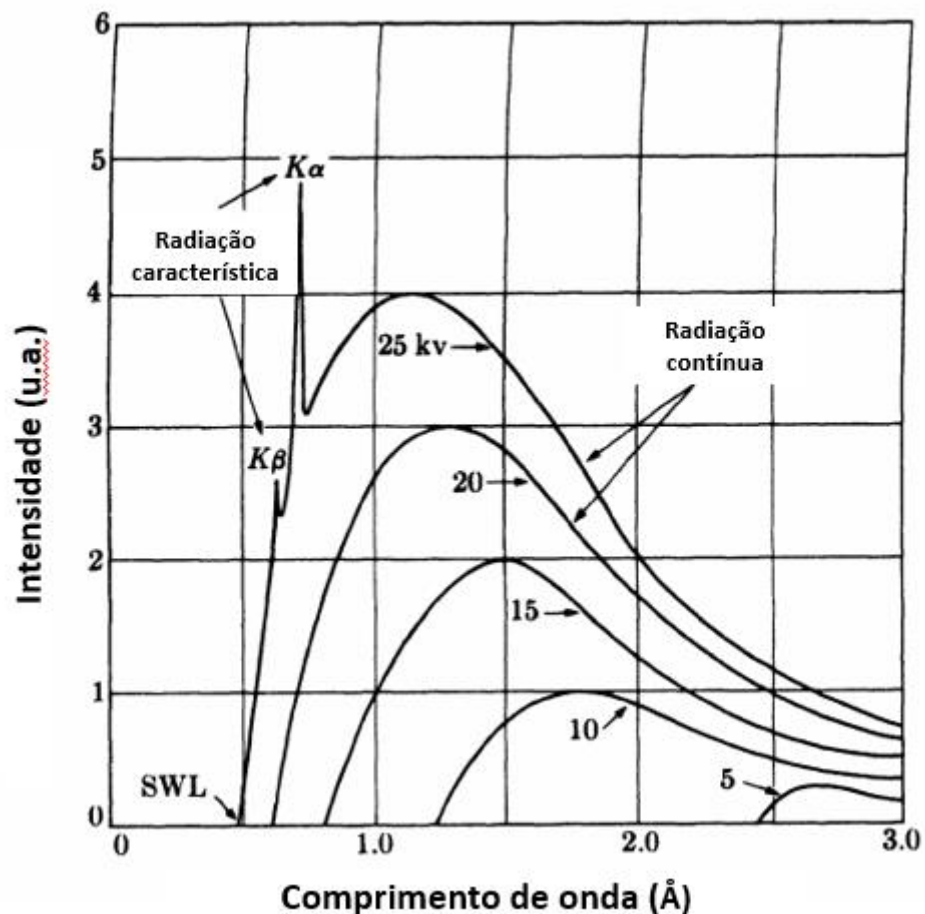


Fonte: BLEICHER e SASAKI, 2000.

Na figura 6, quando o elétron atinge o alvo (I), um elétron da camada K de um átomo do material é liberado na forma de fotoelétron (II), fazendo com que haja uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, um outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K (III), liberando energia na forma de um fóton de raio-X (IV). A

energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas. Durante os primeiros estudos sobre a geração de raios-X, percebeu-se que com o aumento da diferença de potencial entre os terminais, aumenta-se a intensidade e a faixa de comprimentos de onda produzidos pelo tubo, como pode ser observado no espectro representado na figura 7 (BLEICHER e SASAKI, 2000).

Figura 7 - A relação entre a diferença de potencial entre os terminais do tubo e as intensidades de cada comprimento de onda produzido.



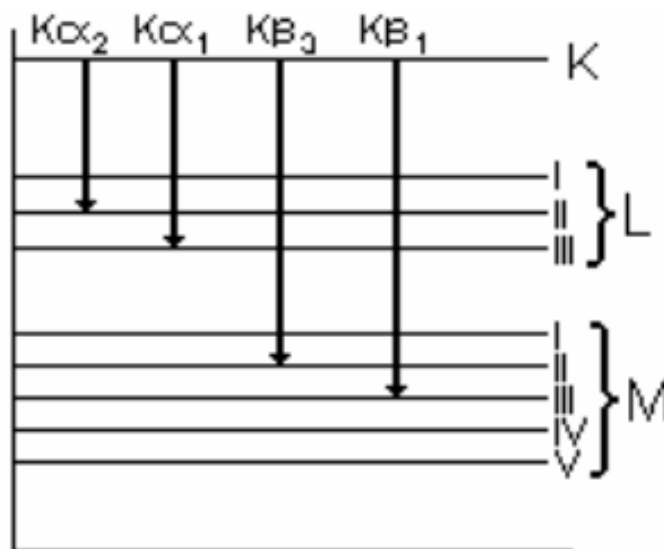
Fonte: Adaptado de CULLITY, 2001.

Analisando-se o espectro representado pela figura 7, é possível observar que para voltagens mais altas, produzem-se certos comprimentos de onda em intensidades bem mais altas que as demais, conhecidas como radiações características do alvo. Os demais comprimentos de onda são chamados de radiação branca, pois assim como a luz branca e o ruído branco, é formada por vários comprimentos de onda. Também se usa o termo bremsstrahlung para a radiação branca. Quanto mais se aumenta a diferença de potencial, na qual cada curva representada no espectro da figura 7 representa uma determinada voltagem,

mais a radiação característica se destaca em relação à radiação contínua, possibilitando a utilização de um comprimento de onda pré-determinado (BLEICHER e SASAKI, 2000).

O comportamento do espectro de raios-X é explicado através das transições de níveis atômicos de energia. Para cada diferente transição de níveis de energia, um comprimento de onda diferente é emitido. A radiação  $K\alpha_1$ , representada na figura 8, é produzida quando um elétron transita da camada  $L_{III}$  para a camada K, enquanto a radiação  $K\beta_1$  é gerada quando o elétron transita da camada  $M_{III}$  para K. (BLEICHER e SASAKI, 2000).

Figura 8 - Os níveis atômicos de energia e as emissões de radiação referentes a cada transição.



Fonte: BLEICHER e SASAKI, 2000.

A energia do fóton emitido equivale a diferença de energia entre as duas camadas. Para a radiação de  $K\alpha_1$ , teríamos  $E_{\text{fóton}} = \phi_K - \phi_{L_{III}}$ . Com essa energia, podemos então tirar o comprimento de onda através da equação  $\lambda = hc / (\phi_K - \phi_{L_{III}})$ , onde  $h$  é a constante de Plank e  $C$  a velocidade da luz no vácuo. Como a energia para cada nível varia com o elemento atômico (alvo), cada tipo de alvo produz radiações características em diferentes comprimentos de onda. Na tabela 2 é possível observar os comprimentos de onda para os materiais mais utilizados em tubos de raios-X.

Tabela 2 - Radiações características dos principais materiais utilizados em tubos de raios-X.

<b>Elemento</b>	<b>K<math>\alpha</math>1 (Å)</b>	<b>K<math>\beta</math>1 (Å)</b>
Cu	1,54056	1,39221
Mo	0,70930	0,63228
Cr	2,28970	2,08487
Co	1,78896	1,62079
W	0,20901	0,18437
Ni	1,65791	1,50013
Fe	1,93604	1,75661

Fonte: Adaptado de BLEICHER e SASAKI, 2000.

Os raios-X são uma forma de radiação eletromagnética com altas energias e comprimentos de onda pequenos, comprimentos de onda da ordem dos espaçamentos atômicos nos sólidos. Quando um feixe de raios-X incide sobre um material sólido, uma fração desse feixe será dispersa em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe. Quando um feixe de uma radiação eletromagnética qualquer incide sobre um átomo, os três processos seguintes podem vir a acontecer (CALLISTER, 2013; LIMA, 2006):

- a) O feixe pode ser absorvido com a ejeção de um elétron do átomo, por exemplo o efeito fotoelétrico;
- b) Ocorrência da produção de pares, no qual um fóton de alta energia colide com o núcleo pesado, perdendo toda a sua energia, sendo criado um par elétron-pósitron com uma certa energia cinética;
- c) Espalhamento do feixe incidente, em que dependendo do tipo de espalhamento pode ou não alterar o comprimento de onda da radiação incidente (LIMA, 2006).

O espalhamento e a difração de raios-X são processos que podem ser analisados em diferentes níveis. No nível mais simples, há o espalhamento de raios-X por um elétron, no qual pode ser coerente ou incoerente. O espalhamento coerente consiste na onda espalhada em uma direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente, tratando-se de uma colisão elástica, conhecido como espalhamento Thomson. O espalhamento incoerente consiste em uma onda espalhada sem direção definida. Ela não mantém a mesma fase e energia,

conhecido como Efeito Compton. A colisão é inelástica e a energia referente à diferença entre a onda incidente e a onda espalhada traduz-se em ganho de temperatura devido a vibração do átomo (BLEICHER e SASAKI, 2000; LIMA, 2006).

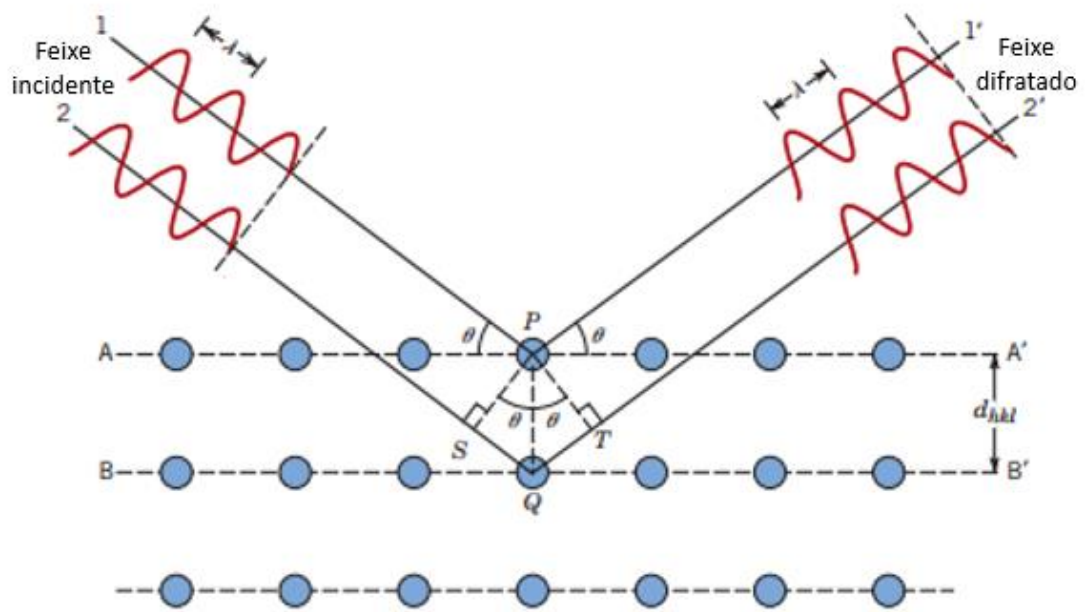
A difração é um fenômeno característico do movimento ondulatório e pode ser observado quando uma onda é “deformada” por um obstáculo que tem dimensões comparáveis ao seu comprimento de onda. O obstáculo pode ser um anteparo com uma pequena abertura, ou uma fenda, que possibilita a passagem de somente uma pequena fração da frente de onda. No caso dos raios-X, onde o comprimento de onda é da ordem de Angstroms, ele poderá sofrer difração apenas por estruturas cujas dimensões são da ordem das dimensões atômicas, ou seja, do espaçamento entre os átomos (LIMA, 2006).

Através da observação de um cristal, tem-se uma boa semelhança com uma rede de difração no que diz respeito à periodicidade dos componentes dos cristais. Nos cristais, os átomos (centros espalhadores) são espaçados periodicamente por distâncias fixas, que são designadas pelas constantes de rede (LIMA, 2006).

O fenômeno de difração está diretamente ligado ao fenômeno da interferência, e uma condição necessária para a existência desses fenômenos é de que a radiação seja coerente. Quando os raios-X incidem sobre uma amostra, os espalhamentos Compton e Thomson ocorrem. No espalhamento Compton, os raios-X espalhados perdem a informação sobre a fase da radiação, em contrapartida, no espalhamento Thomson ela é preservada. Por esse motivo, apenas os raios-X oriundos do espalhamento Thomson são coerentes, sendo eles os responsáveis pela difração (LIMA, 2006).

Em 1913, W.L. Bragg, ao estudar a difração de raios-X em cristais, verificou que para certas direções e comprimentos de onda, eram observados picos, ou seja, máximos de intensidade, bem pronunciados de radiação espalhada. Bragg supôs que as ondas incidentes eram refletidas por planos paralelos de átomos do cristal, e que os raios refletidos a partir dos sucessivos planos produziria interferência construtiva sob certas condições. Para que os raios refletidos de dois planos cristalinos paralelos tenham uma interferência construtiva, a diferença de caminho óptico deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação, como pode-se observar na figura 9, na qual um feixe monocromático de raios-X incide em um cristal (BLEICHER e SASAKI, 2000; LIMA, 2006).

Figura 9 - Difração de raios-X por planos de átomos.



Fonte: CALLISTER, 2013.

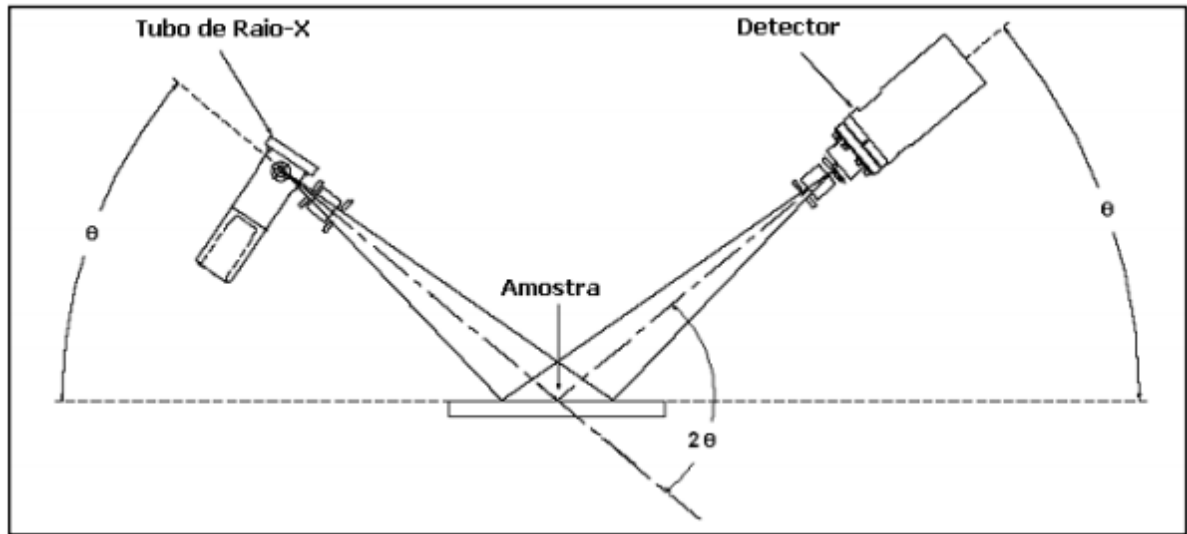
Observando-se a figura 9, pode-se concluir que a relação necessária para o surgimento de um pico de difração, que relaciona os parâmetros do cristal e da radiação incidente é dada por:

$$\lambda n = 2 d_{(hkl)} \text{sen } \theta \quad (2)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $n$  é a ordem de difração,  $d_{(hkl)}$  é o espaçamento entre planos cristalográficos cujos índices de Miller sejam  $(hkl)$  e  $\theta$  é o ângulo de difração. Usualmente, refere-se ao ângulo de difração usando-se o valor  $2\theta$ , dada a geometria comumente empregada nos difratômetros atuais, conhecida como de Bragg-Brentano, em que o feixe incide na amostra com o mesmo ângulo  $\theta$ , em que difrata, gerando um ângulo total entre o feixe incidente difratado de  $2\theta$ .

O ensaio de difração de raios-X é realizado em um equipamento chamado difratômetro, cuja função é determinar ângulos nos quais ocorre a difração nas amostras, como representa a figura 10.

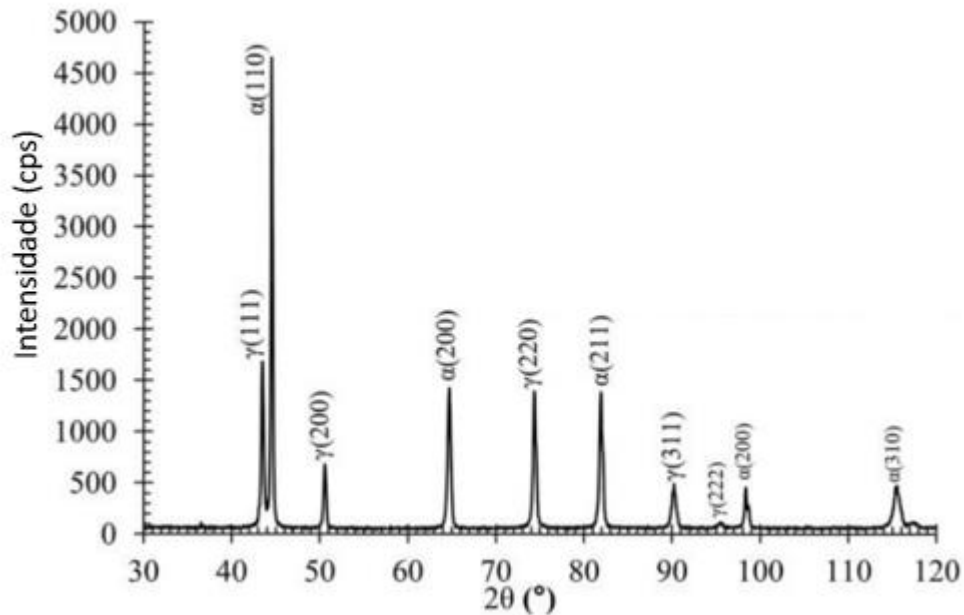
Figura 10 - Ilustração da montagem de um difratômetro de raio-X.



Fonte: LIMA, 2006.

O arranjo geométrico mais utilizado em difratômetros é conhecido como geometria de Bragg-Brentano, e é constituído por um goniômetro  $\theta$ - $2\theta$ , e essa técnica faz o uso de feixes de raios-X incidindo sobre a amostra, e um detector instalado em um goniômetro varrendo o ângulo de espalhamento, que faz a contagem do número de fótons da radiação espalhada para cada ângulo, gerando assim o espectro de difração. No processo, o tubo e o detector iniciam as medidas a partir do ângulo mais rasante com relação a amostra, que corresponde ao menor valor  $2\theta$  escolhido, e varrem a faixa angular estipulada pelo operador. Um exemplo de espectro de difração pode ser observado na figura 11.

Figura 11 - Exemplo de espectro de difração de um aço inoxidável dúplex.



Fonte: Adaptado de SANTOS e MAGNABOSCO, 2016.

A amostra difratada na figura 11 é de um aço UNS S31803 solubilizado a 1175°C por 30 minutos e resfriado em água, cujo difratograma foi obtido a partir da utilização de radiação de  $\text{Cu K}\alpha 1$  ( $\lambda=0,152046$  nm). Nele, é possível observar diferentes picos relativos a planos cristalográficos das fases ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ), fases esperadas para a amostra em estudo. Os picos estão identificados e são indicados os índices de Miller dos planos cristalográficos difratados entre parênteses. No eixo das abcissas, têm-se o ângulo de difração  $2\theta$  e no eixo das ordenadas têm-se a intensidade de contagem, em contagens por segundo (cps), medindo quantos fótons de raios-X incidem sobre o contador no tempo de um segundo (SANTOS e MAGNABOSCO, 2016; SORRENTINO, 2015).

Como citado anteriormente, pode-se utilizar diversos ânodos para a emissão de raios-X, sendo os mais usuais Cu, Cr, Fe e Mo, acarretando feixes de raio-X com diferentes formas e intensidades. O espectro de radiação gerado a partir do tubo de raios-X é policromático, apresentando a radiação característica do material utilizado  $\text{K}\alpha$ ,  $\text{K}\beta$ , e a radiação branca. Para se obter bons resultados na análise de difração, deve-se utilizar uma radiação monocromática para remover a radiação referente à linha  $\text{K}\beta$  e também parte do espectro contínuo emitido pelo tubo. Para isso usa-se um monocromador ou filtros. No presente trabalho, o ânodo utilizado foi de Cobre com a radiação  $\text{K}\alpha 1$ , utilizando-se cristal monocromador na extremidade do detector.



Uma das funções da difratometria de raios-X é a determinação da estrutura cristalina, e com isso, a compreensão dos arranjos atômicos dos materiais. O tamanho e a geometria das células unitárias podem ser determinados a partir das posições angulares dos picos de difração, enquanto o arranjo dos átomos dentro da célula unitária está associado com as intensidades relativas dos picos.

As estruturas cristalinas apresentam planos de difração, distâncias interplanares e densidades de átomos específicas ao longo de cada plano cristalino, assim como o padrão de difração gerado por ela. Com a obtenção de difratogramas, os picos podem ser identificados através da comparação com cartões contidos no banco de dados da ICDD, International Center for Diffraction Data, que fornece informações como as distâncias interplanares e as intensidades difratadas normalizadas para os diversos planos (hkl) que difratam construtivamente os raios-X (FEREZIN, 2016).

### 2.3.1 Correção

Durante a incidência de feixe de raios-X no material sólido, ocorrem diversos fenômenos, como a dispersão, absorção e espalhamento, que ocorrem em todas as direções pelos elétrons associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe. Outro fator de elevada importância é a dificuldade e imprecisão para se determinar o ângulo de difração  $\theta$ . Para corrigir possíveis erros devido a essas condições, realizam-se correções nos valores obtidos através da difratometria com a utilização de alguns fatores como o Fator de Multiplicidade, Fator de Lorentz-Polarização, Fator de Temperatura ou Debbye – Waller, Fator de Absorção e de Estrutura e Fator de Espalhamento Atômico.

Para o cálculo do parâmetro R (hkl) é necessário obter o parâmetro de rede, permitindo assim o cálculo do volume das células unitárias das fases presentes. O cálculo do parâmetro de rede ( $a$ ) é realizado com a utilização da equação 3 para estruturas cúbicas. Através da difração de raios-X, são obtidos diversos picos para cada fase, e esses picos estão relacionados a um valor específico de distância interplanar, ou seja, são referentes a um determinado plano (hkl) da estrutura. A partir dessas distâncias interplanares obtidas, pode-se calcular o parâmetro de rede.

$$a = d_{(hkl)} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3)$$

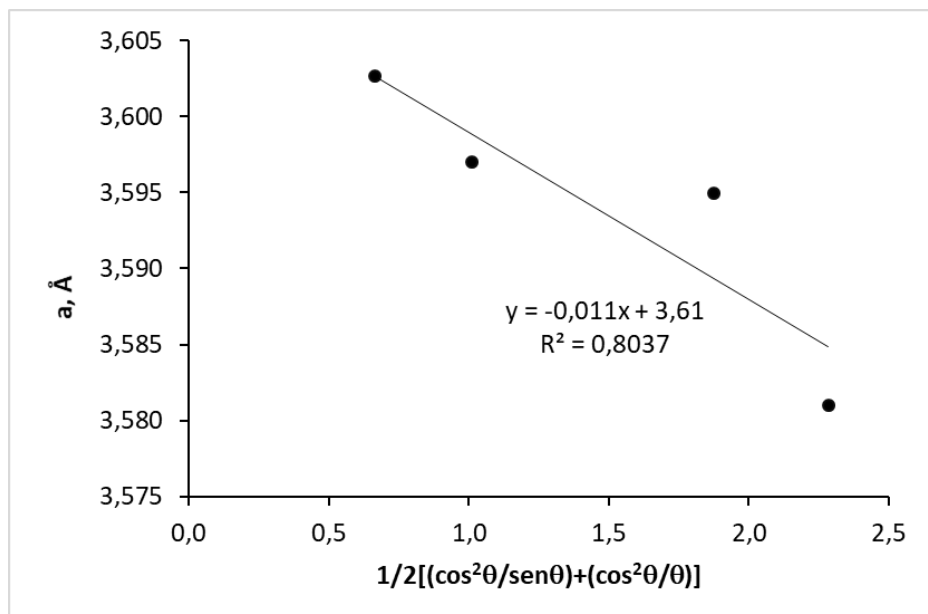
onde  $a$  é o parâmetro de rede e  $d_{(hkl)}$  é a distância interplanar da estrutura que contém o plano cristalográfico cujos índices de Miller sejam  $(hkl)$ .

Experiências anteriores do grupo de pesquisa deste trabalho mostraram que o método de correção proposto por Nelson e Riley permite maior precisão na determinação dos parâmetros de rede das amostras-padrão, e por isso tem sido usada na determinação de parâmetros de rede nas difratometrias de raio-X realizadas. O método consiste em traçar gráfico dos parâmetros de rede  $a$  obtidos a partir da equação 3 usando diferentes planos  $(hkl)$ , em função do parâmetro de correção  $PC_{N-R}$  representado pela equação 4 (NELSON e RILEY, 1994).

$$PC_{N-R} = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta} \right) \quad (4)$$

Na figura 12 tem-se um exemplo de correção do parâmetro de rede da austenita de um aço dúplex, usando informação de 4 planos cristalográficos, resultando em parâmetro de rede 3,61 Å (0,361 nm).

Figura 12 - Exemplo de correção do parâmetro de rede proposto por Nelson e Riley.



Fonte: autora.

Quando um feixe de raios-X encontra um material, a intensidade difratada é modificada devido a interações com os átomos e suas posições atômicas, permitindo assim a caracterização do material. Para se estabelecer uma relação exata entre a posição dos átomos e a intensidade

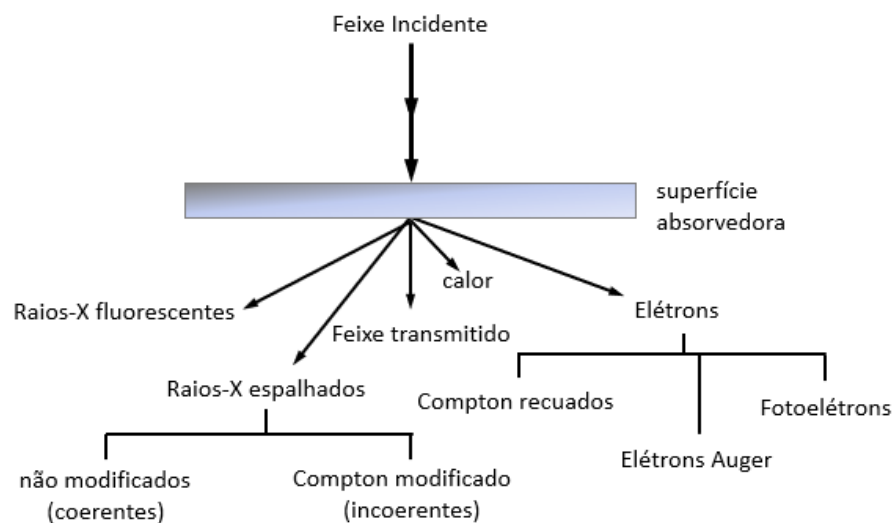
difratada, é necessária a realização de algumas correções matemáticas levando-se em conta o parâmetro  $R_{(hkl)}$ , que engloba uma série de fatores de correção, como pode ser observado na equação 5.

$$R_{(hkl)} = \frac{F^2 \cdot p \cdot LP \cdot DWF}{v^2} \quad (5)$$

Na equação 5,  $F$  é o fator de estrutura,  $p$  é 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  $(hkl)$ , que é calculado através dos parâmetros de rede das células unitárias, obtidos como mostrado anteriormente.

Os principais efeitos associados com a passagem dos raios-X através da matéria são resumidos esquematicamente na figura 13, na qual os raios-X incidentes são considerados com uma energia alta o suficiente, isto é, com curto comprimento de onda, permitindo assim a emissão de fotoelétrons e radiação fluorescente característica. Os elétrons recuados de Compton mostrados no diagrama da figura 13 são elétrons vagamente ligados que são eliminados do átomo por quanta de raio-X, cuja interação origina os elétrons de radiação modificada de Compton. Os elétrons Auger são ejetados de um átomo por raios-X característicos produzidos dentro do átomo (CULLITY, 2001).

Figura 13 - Efeitos produzidos através da passagem de raios-X através da matéria.



Fonte: autora, adaptado de CULLITY, 2001.

O fator de estrutura,  $F$ , é introduzido no cálculo da correção devido à superposição e interferência da radiação espalhada por diversos átomos que formam a rede cristalina, e é proporcional ao fator de espalhamento atômico  $f$ , apresentado em função de  $(\sin \theta/\lambda)$ , na literatura especializada (Cullity, 2001). O valor ponderado de  $f$  é obtido em função da composição química em fração atômica da fase, considerando-se assim o efeito de todos os elementos constituintes. Obtendo-se o valor de  $f$  ponderado, calcula-se o valor do fator de estrutura  $F$  (CULLITY, 2001):

- 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.
- 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, através de alguns planos com a mesma distância interplanar que difratam no mesmo pico conforme a célula unitária e sua estrutura cristalina. Na tabela 3 é possível observar diferentes fatores de multiplicidade para diversos casos. Por exemplo, planos  $(111)$  de sistemas cristalográficos cúbicos terão fator de multiplicidade  $p$  igual a 8, enquanto planos  $(100)$  terão fator de multiplicidade  $p$  igual a 6.

Tabela 3 - Tabela de fatores de multiplicidade.

Sistema Cristalográfico	Fator de multiplicidade por tipo de plano						
	$hkl$	$hkl$	$0kl$	$0kk$	$hhh$	$00l$	
<b>Cúbico</b>	$\frac{hkl}{48^*}$	$\frac{hkl}{24}$	$\frac{0kl}{24^*}$	$\frac{0kk}{12}$	$\frac{hhh}{8}$	$\frac{00l}{6}$	
<b>Hexagonal romboédrico</b>	$e \frac{hk.l}{24^*}$	$\frac{hk.l}{12^*}$	$\frac{0k.l}{12^*}$	$\frac{hk.0}{12^*}$	$\frac{hh.0}{6}$	$\frac{0k.0}{6}$	$\frac{00.l}{2}$
<b>Tetragonal</b>	$\frac{hkl}{16^*}$	$\frac{hhl}{8}$	$\frac{0kl}{8}$	$\frac{hk0}{8}$	$\frac{hk0}{4}$	$\frac{0k0}{4}$	$\frac{00l}{2}$
<b>Ortorrômbico</b>	$\frac{hkl}{8}$	$\frac{0kl}{4}$	$\frac{h0l}{4}$	$\frac{hk0}{4}$	$\frac{h00}{2}$	$\frac{0k0}{2}$	$\frac{00l}{2}$
<b>Monoclínico</b>	$\frac{hkl}{4}$	$\frac{h0l}{2}$	$\frac{0k0}{2}$				
<b>Triclínico</b>	$\frac{hkl}{2}$						

Fonte: Adaptado de CULLITY, 2001.

\* Esses são fatores de multiplicidade usuais. Em alguns cristais, os planos que possuem esses índices compreendem duas formas com o mesmo espaçamento, porém com fator de estrutura diferente. Com isso, o fator de multiplicidade para cada forma é a metade do valor representado na Tabela 3.

O fator de Lorentz-Polarização,  $LP$ , é utilizado para a correção dos cálculos da intensidade, se referindo a fatores geométricos. O fator  $LP$  pode ser estimado para um dado ângulo de difração  $\theta$  e pelo ângulo  $\alpha$  de difração do cristal monocromador, como pode ser observado na equação 6. Ao se utilizar a radiação de Cobre no Centro Universitário FEI é utilizado um cristal monocromador que apresenta  $\alpha = 26,5^\circ$ .

$$LP_{(hkl)} = \frac{(1 + \cos^2(2\theta) \times \cos^2(2\alpha))}{\sin^2(\theta) \times \cos(\theta) \times (1 + \cos^2(2\alpha))} \quad (6)$$

Os átomos não permanecem em lugares fixos por vibrarem termicamente e a amplitude dessa vibração ocasiona o aumento da temperatura. Esse aumento de temperatura influencia no aumento da amplitude e causa a expansão das células unitárias, diminui a intensidade do feixe difratado e aumenta o sinal de fundo, que é resultante do espalhamento incoerente. Para isso calcula-se o fator de Debye-Waller ou de temperatura  $DWF$ , que é função do ângulo de Bragg  $\theta$  e do comprimento de onda do tubo emissor  $\lambda$ , podendo ser obtido pela equação 7. Através da equação, é possível observar que a intensidade do feixe difratado cai exponencialmente à medida que cresce a razão  $(\sin \theta/\lambda)$  (ASTM, 2013).

$$DWF_{(hkl)} = e^{-0,71 \times \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} \quad (7)$$

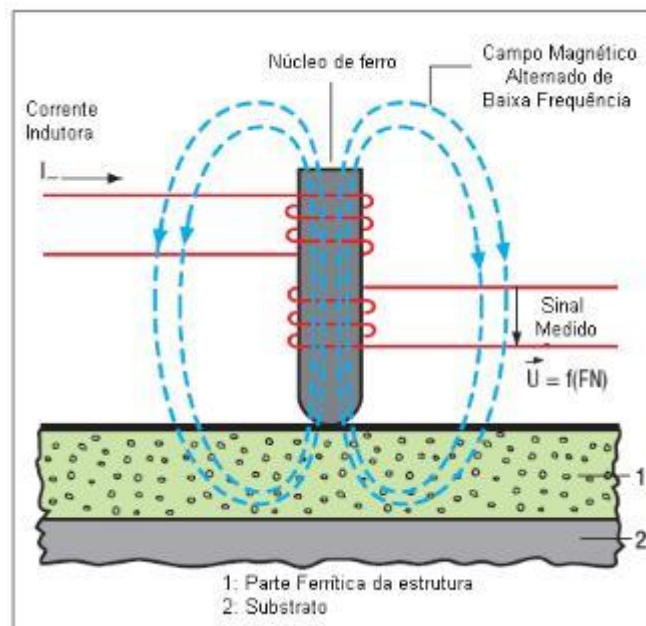
Através dos valores obtidos através do cálculo dos fatores, é possível a realização do cálculo do parâmetro  $R_{(hkl)}$ , representado pela equação 5. Possuindo as intensidades integradas de cada pico  $I_{(hkl)}$ , e dos parâmetros  $R_{(hkl)}$ , pode-se utilizar para um material bifásico contendo as fases  $\alpha$  e  $\gamma$ , o método de comparação direta das intensidades, como pode ser observado na equação 8, que permite o cálculo da fração volumétrica  $V$  de uma fase  $\alpha$ , que apresentou  $n$  picos de difração passíveis de utilização no cálculo, e onde  $m$  é o número de picos referentes a fase  $\gamma$  (CULLITY, 2001).

$$V_\alpha = \frac{\frac{1}{n} \sum_1^n \frac{I_\alpha}{R_\alpha}}{\frac{1}{n} \sum_1^n \frac{I_\alpha}{R_\alpha} + \frac{1}{m} \sum_1^m \frac{I_\gamma}{R_\gamma}} \quad (8)$$

## 2.4 FERRITOSCOPIA

A ferritoscopia é uma técnica na qual se mede a fração da fase ferromagnética ( $\alpha$ ) presente no material através de um aparelho, cuja medição é baseada no método da indução magnética, ou seja, da capacidade do material ser magnetizado. Para se realizar a quantificação da fase magnetizada, um campo magnético gerado por uma bobina interage com as fases magnéticas da amostra gerando mudanças no campo magnético que, por sua vez, induzem uma voltagem proporcional ao conteúdo de fase ferromagnética numa segunda bobina. Essa voltagem é então avaliada fornecendo assim a fração volumétrica da ferrita. Como a fase austenita ( $\gamma$ ) é uma fase paramagnética, sua presença deve provocar uma queda no sinal de leitura de fase ferromagnética no ferritoscópio. Na figura 14, é possível observar um esquema ilustrativo do funcionamento do ferritoscópio (TAVARES, 2006).

Figura 14 - Esquematização de funcionamento do ferritoscópio.



Fonte: VALERIANO, 2012.

A presente técnicas possui algumas limitações quanto sua utilização, é recomendado que se utilize uma amostra previamente preparada para se evitar a interação entre os riscos presentes no material e a resposta de medição do aparelho. Outro fator que deve ser levado em conta é a limitação quanto a profundidade que a técnica abrange. A técnica realiza a medição somente da superfície do material, e desta maneira a rugosidade da superfície interfere nas

medidas, assim como a área de referência, a condutividade elétrica e magnética da amostra e sua geometria podem causar um desvio padrão relativamente alto em relação a outras técnicas de quantificação, exercendo influência na precisão de leitura de quantificação (BARBOSA, 2016; FERREZIN, 2016).

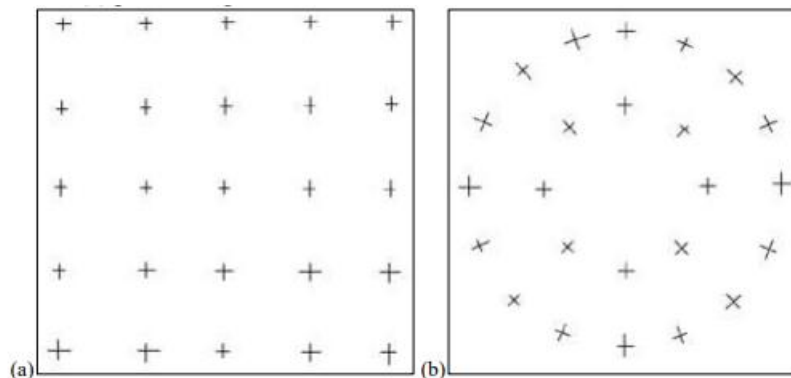
## 2.5 ESTEREOLOGIA QUANTITATIVA

Uma maneira de realizar a quantificação de fases é através da estereologia quantitativa, que tem como base a probabilidade geométrica e que permite a interferência da geometria da estrutura tridimensional a partir de observações bidimensionais, o que torna o método bastante eficaz. A descrição quantitativa é obtida através de termos métricos e topológicos. Para as características tridimensionais, a medida é o volume, apresentado como fração volumétrica. A fração volumétrica de uma fase pode ser estimada pela medida da fração da área na seção transversal ou pela fração de pontos de teste contidos na característica a medir (COLPAERT, 2008).

O presente método de quantificação de fases é normatizada pela norma ASTM E562 que detalha a contagem de fase realizada pelo método manual, sendo a base para a contagem realizada pelos softwares, normatizada pela norma ASTM E1245.

O método manual consiste numa grade de pontos que é colocada sobre a amostra vista pelo microscópio, e com isso, realiza-se a contagem de quantas marcações interceptam a fase que se deseja quantificar e divide-se pelo total de pontos da grade, obtendo assim uma quantidade de fração de pontos que estima a porcentagem volumétrica da fase observada. Um exemplo de grade de pontos pode ser observado na figura 15.

Figura 15 – Padrão utilizado para quantificação manual de fases. a) padrão de grade quadrada; b) padrão de grade circular.



Fonte: ASTM E562, 2011.

Para utilizar o método através da utilização de softwares, é necessário um microscópio óptico e um software de medição, além da realização de ataques metalográficos na amostra em estudo, permitindo assim a diferenciação entre as fases presentes. O software realiza uma análise da micrografia obtida através do microscópio óptico, e com isso são avaliados os pixels da imagem capturada, obtendo-se assim a fração correspondente a cada fase presente no material. A grade de pontos da Figura 15, desta forma, passa a ser o número de pixels da imagem analisada.

Para a realização desse método, deve-se ter uma amostra com a superfície livre de riscos, com bom acabamento superficial e que passou por ataque metalográfico que revele sua microestrutura, causando realce e grandes diferenças de colorações entre as fases presentes, para que seja possível sua diferenciação pelo software de análises, permitindo assim uma contagem exata de pixels, e com isso uma quantificação da fração volumétrica com menos desvios (BARBOSA, 2016).

A estereologia quantitativa é realizada com o auxílio de softwares como o AnalySIS Docu. Para sua realização, primeiramente seleciona-se a imagem na qual se deseja quantificar, com o auxílio do microscópio óptico, e aplica-se um filtro por intensidade de coloração de imagem, obtendo uma imagem com diferentes contrastes. Após esse passo, seleciona-se a fase que deseja quantificar selecionando dentro da distribuição normal de contraste o intervalo que mais se aproxima do delineamento necessário para a quantificação de fase. Por fim, o software gerará uma planilha de dados com o número de campos selecionados na amostra. Com a obtenção dos dados, realiza-se o cálculo da média e desvio padrão, obtendo-se assim a fração volumétrica das fases presentes (BARBOSA, 2016).



### 3 METODOLOGIA

Nessa seção, serão abordados os métodos de preparação metalográfica das amostras do material em estudo, assim como a descrição do procedimento experimental para a realização da quantificação de fase do material a partir das técnicas de difração de raios-X, ferritoscopia, estereologia quantitativa e através da simulação computacional utilizando o software Thermo-calc.

#### 3.1 TRATAMENTO TÉRMICO E PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA

Para que fosse possível a realização da quantificação de fases, três chapas de aço UNS 31803 com 3 mm de espessura previamente submetidas ao tratamento térmico de solubilização a 1100 °C por 1h30min e resfriadas em água foram tratadas termicamente em temperaturas de 1070, 1130 e 1180 °C por 30 min, em forno sob vácuo, e resfriadas em água.

Cortou-se 2 amostras de cada chapa, com aproximadamente 1 cm<sup>2</sup> e realizou-se a preparação metalográfica. As amostras foram embutidas com superfície exposta paralela ao plano da chapa, em resina fenólica do tipo baquelite, lixadas com as lixas de 220, 320, 400 e 600 mesh respectivamente, e polidas com panos impregnados com pasta de diamante de granulometrias 6, 3 e 1µm na politriz semi-automática Struers Abramin. Após a preparação, as amostras foram desembutidas, estando prontas para a análise no difratômetro de raios-X e no ferritoscópio.

#### 3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS- X

As amostras solubilizadas a 1070, 1130 e 1180 °C foram analisadas no difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-7000, utilizando-se radiação obtida com fonte de Cu K $\alpha$ 1 ( $\lambda=0,154056$  nm, com utilização de cristal monocromador), com varredura de ângulos de difração entre  $40^\circ < 2\theta < 100^\circ$ , empregando-se passo de  $0,02^\circ$  e taxa de varredura de  $0,5^\circ/\text{min}$ .

Obteve-se cinco difratogramas de cada amostra estudada, totalizando dez difratogramas para cada temperatura de solubilização, sendo elas 1070, 1130 e 1180 °C, para cada tipo de radiação. Com os dados obtidos através da análise realizada pelo difratômetro de raios-X, realizou-se o cálculo de valores médios e desvios-padrão das variáveis de quantificação: parâmetros de rede das fases identificadas e fração volumétrica das fases.

### 3.3 FERRITOSCOPIA

Para a realização da ferritoscopia, foram realizadas 30 medidas aleatórias para cada temperatura de solubilização em estudo, totalizando 90 medidas, com a utilização do ferritoscópio FISCHER modelo MP30 para a medição da fase magnética, ferrita ( $\alpha$ ). Para isso, fez-se a calibração com o conjunto de padrões do equipamento, e encostou-se a ponta de leitura do equipamento na amostra, permitindo assim a medição do teor da fase ferrita, que é indicado no leitor do equipamento. A partir dos resultados obtidos, foi possível a realização do cálculo das médias e desvios padrões das medidas realizadas.

### 3.4 ESTEREOLOGIA QUANTITATIVA

As amostras previamente preparadas metalograficamente, através de sequência de lixamento e polimento, como abordado no tópico 3.1 do presente trabalho, foram atacadas metalograficamente com o reagente Beraha modificado, que consiste em uma solução 100 mL de solução HCl (10%) e proporção de uma grama de metabissulfito de potássio para dois gramas de bifluoreto de amônio. Posteriormente, realizou-se análise metalográfica com a utilização de microscópio óptico, e quantificação de fases utilizando-se o software de análise de imagens AnalySIS docu.

Para a quantificação volumétrica das fases presentes utilizando-se o software AnalySIS docu, analisou-se vinte micrografias para cada temperatura de solubilização em estudo, que foram modificadas para se ter apenas tons de cinza, para facilitar a diferenciação entre as fases presentes, permitindo sua quantificação. Para cada micrografia observada, o software dá como resultado uma porcentagem de ferrita. Com os dados obtidos para cada micrografia, realizou-se a média e desvio padrão de cada amostra em estudo, obtendo-se assim a fração volumétrica para cada temperatura de solubilização através da presente técnica.

### 3.5 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL UTILIZANDO O SOFTWARE THERMO-CALC

O software Thermo-Calc foi utilizado para as simulações computacionais, usando-se a TCFE8 como base de dados. Como composição química de entrada para o UNS S31803, utilizou-se Fe – 22,07%Cr – 5,68%Ni – 3,20%Mo – 0,17%N – 1,38%Mn – 0,34%Si – 0,13%V – 0,15%Cu para se calcular a fração volumétrica da ferrita e austenita em equilíbrio em temperaturas entre 1050 e 1200 °C.

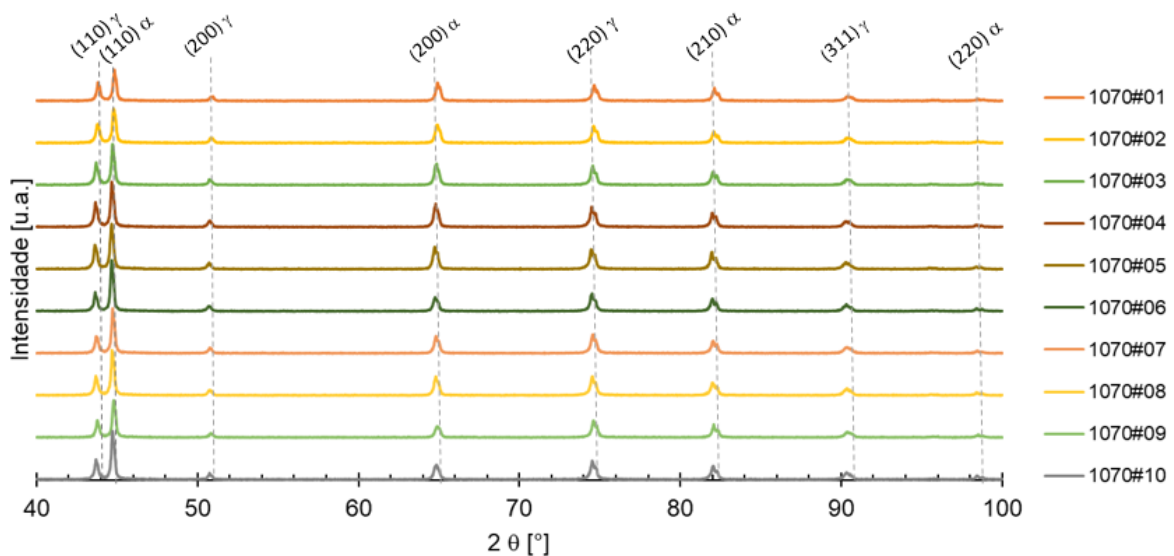
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados para os aços solubilizados a 1070, 1130 e 1180 °C são apresentados e discutidos nos tópicos a seguir.

### 4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X – RADIAÇÃO DE Cu K $\alpha$ 1

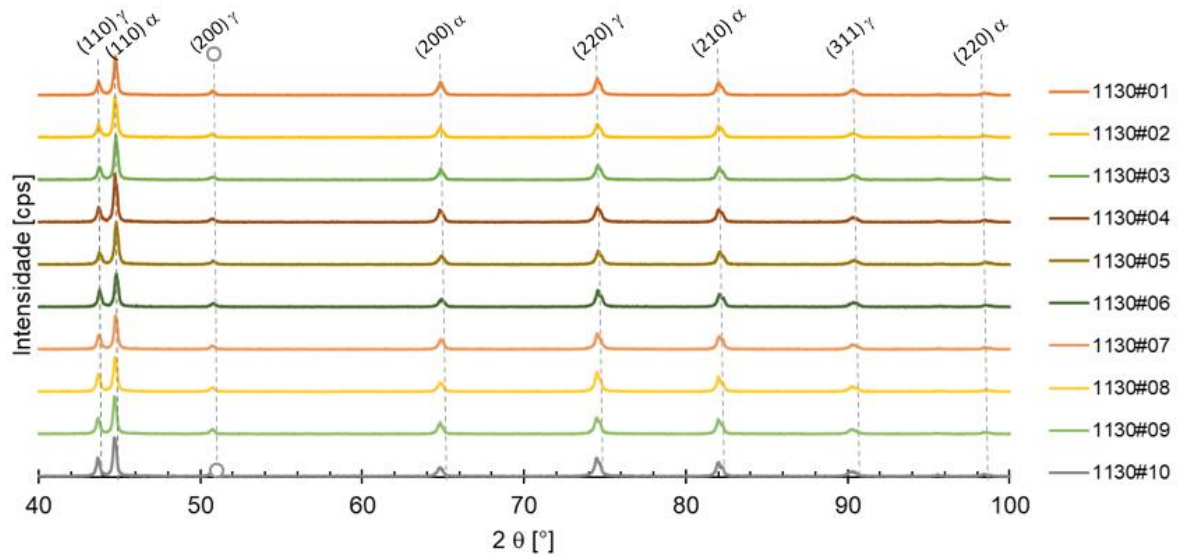
Nas figuras de 16 a 18 é possível observar gráficos referentes aos ensaios de difratometria de raios-X para as amostras solubilizadas a 1070, 1130 e 1180 °C respectivamente. Tem-se a comparação entre os dez difratogramas obtidos para cada temperatura de solubilização, onde é possível observar apenas picos das fases austenita ( $\gamma$ ) e ferrita ( $\alpha$ ).

Figura 16 - Difratogramas do aço UNS S31803 solubilizado a 1070 °C, obtido através de radiação de Cu K $\alpha$ 1.



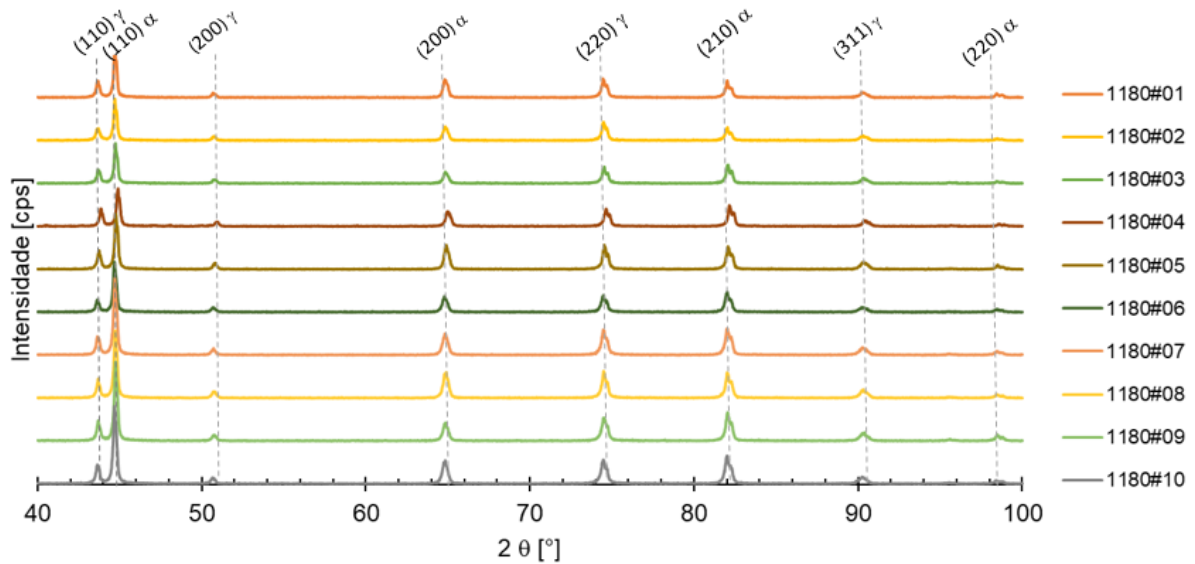
Fonte: autora.

Figura 17 - Difratogramas do aço UNS S31803 solubilizado a 1130 °C, obtido através de radiação de Cu K $\alpha$ 1.



Fonte: autora.

Figura 18 - Difratogramas do aço UNS S31803 solubilizado a 1180 °C, obtido através de radiação de Cu K $\alpha$ 1.



Fonte: autora.

#### 4.1.1 Cálculo do Parâmetro de Rede

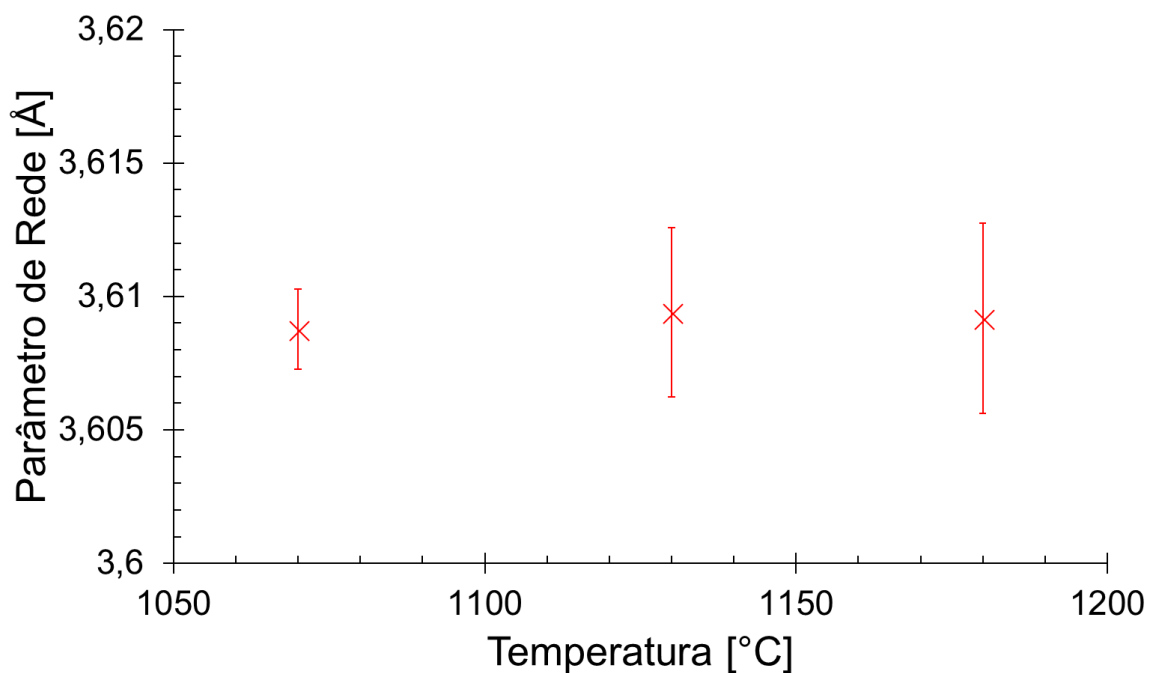
O cálculo do parâmetro de rede  $a$  foi realizado através da extrapolação de Nelson-Riley, representado pela equação 3, através da relação entre a distância interplanar e planos difratados. Na tabela 4 são apresentadas as variações da média dos parâmetros de rede e o desvio padrão em função da temperatura de solubilização para as fases ferrita e austenita. Nas figuras 19 e 20 é possível observar a representação gráfica da variação média dos parâmetros de rede e desvio padrão em função da temperatura de solubilização.

Tabela 4 - Parâmetros de rede  $a$  [Å] da ferrita e austenita em função das temperaturas de solubilização, obtidos através da radiação de Cu  $K\alpha_1$ .

	Austenita ( $\gamma$ )	Ferrita ( $\alpha$ )
1070 °C	3,609 ( $\pm 0,002$ )	2,882 ( $\pm 0,002$ )
1130 °C	3,609 ( $\pm 0,003$ )	2,882 ( $\pm 0,001$ )
1180 °C	3,609 ( $\pm 0,004$ )	2,882 ( $\pm 0,001$ )

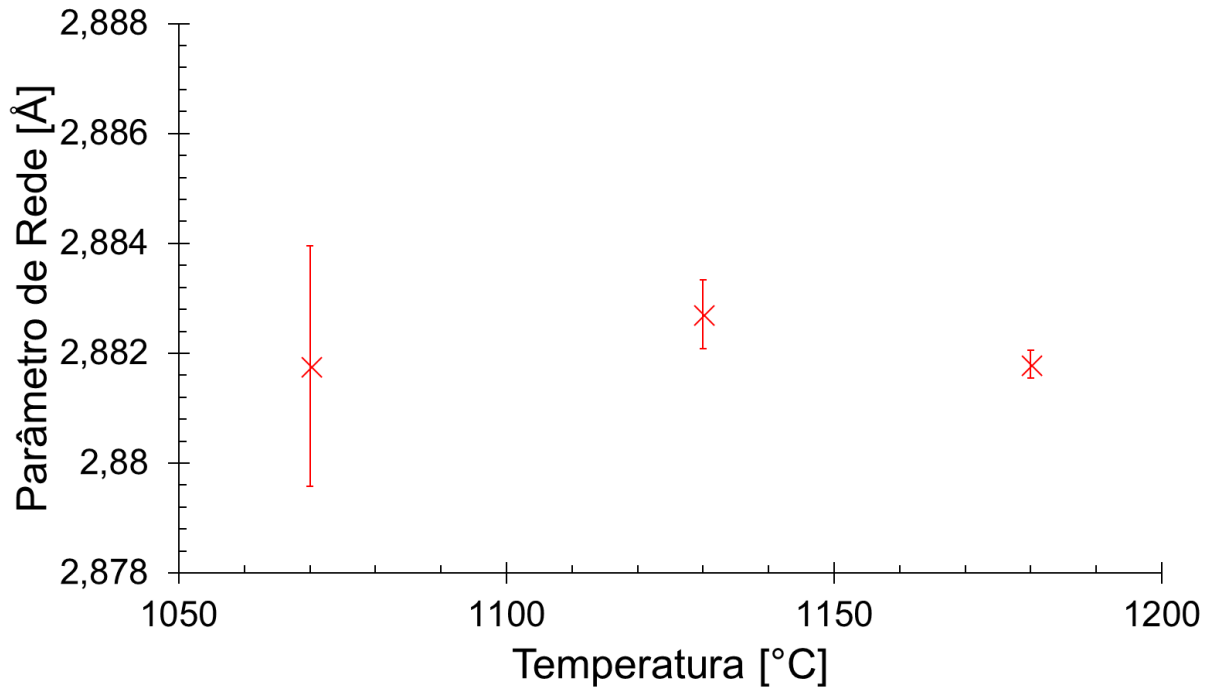
Fonte: autora.

Figura 19 - Parâmetros de rede  $a$  [Å] da austenita em função das temperaturas de solubilização, obtidos através da radiação de Cu  $K\alpha_1$ .



Fonte: autora.

Figura 20 - Parâmetros de rede  $a$  [Å] da ferrita em função das temperaturas de solubilização, obtidos através da radiação de Cu  $K\alpha 1$ .



Fonte: autora.

Através da análise estatística de ANOVA, representados nas tabelas 5 e 6 para os parâmetros de rede das fases ferrita e austenita nas temperaturas de solubilização em estudo, foi possível observar que as médias obtidas se mostraram iguais, pois em ambos os casos,  $F < F_{\text{crítico}}$ , e o valor  $P$  é superior a 0,05, evidenciando que não houve alteração dos parâmetros de rede das fases com o aumento da temperatura de solubilização. No teste de ANOVA verifica-se a hipótese de que as amostras têm a mesma média. Se  $F > F_{\text{crítico}}$ , teria-se que as amostras não possuiriam a mesma média, ou seja, que haveria uma variação significativa entre elas.

Tabela 5 - Análise Estatística de ANOVA para os parâmetros de rede da fase ferrita para a radiação de Cu K $\alpha$ 1.

Anova: fator único

RESUMO				
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
1070 °C	10	28,8177	2,88177	4,77E-06
1130 °C	10	28,8271	2,88271	3,97E-07
1180 °C	10	28,818	2,8818	6,67E-08

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	5,71E-06	2	2,85E-06	1,635201	0,213632	3,354131
Dentro dos grupos	4,71E-05	27	1,75E-06			
Total	5,28E-05	29				

Fonte: autora.

Tabela 6 - Análise Estatística de ANOVA para os parâmetros de rede da fase austenita para a radiação de Cu K $\alpha$ 1.

Anova: fator único

RESUMO				
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
1070 °C	10	36,0877	3,60877	2,27E-06
1130 °C	10	36,0941	3,60941	1,12E-05
1180 °C	10	36,0919	3,60919	1,41E-05

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	2,11E-06	2	1,06E-06	0,115234	0,891593	3,354131
Dentro dos grupos	0,000248	27	9,18E-06			
Total	0,00025	29				

Fonte: autora.

#### 4.1.2 Fração volumétrica

A fração volumétrica das fases ferrita e austenita presentes nos aços inoxidável dúplex solubilizados a 1070, 1130 e 1180 °C foram obtidas através da equação 9, calculada através do fator de espalhamento (R), que depende do parâmetro de rede  $a$  apresentado no tópico 4.2, e das intensidades integradas dos picos, obtidas após tratamentos matemáticos dos difratogramas pelo software proprietário da Shimadzu.

A média e o desvio padrão dos valores obtidos podem ser observados na tabela 7.

Tabela 7 - Fração volumétrica das fases ferrita e austenita obtidas por DRX Cu K $\alpha$ 1 em função da temperatura de solubilização.

	Austenita, $\gamma$ [%]	Ferrita, $\alpha$ [%]
<b>1070 °C</b>	41,2 ( $\pm 2,4$ )	58,8 ( $\pm 2,5$ )
<b>1130 °C</b>	43,5 ( $\pm 2,9$ )	56,5 ( $\pm 3,0$ )
<b>1180 °C</b>	36,6 ( $\pm 2,1$ )	63,5 ( $\pm 2,3$ )

Fonte: autora.

Através dos resultados de fração volumétrica das fases presentes nos materiais em estudo obtidos através da difratometria de raios-X e de testes de análise estatística ANOVA, que podem ser observados nas tabelas 8 a 13 para as fases ferrita e austenita, é possível notar que não houve uma variação significativa das frações volumétricas das fases presentes com o aumento da temperatura de solubilização de 1070 a 1130 °C, enquanto que ao se comparar as temperaturas de 1070 e 1130 °C à temperatura de 1180 °C é possível observar que houve variação significativa das frações volumétricas.

Os resultados obtidos para as temperaturas de 1070 e 1130 °C mostram que as frações volumétricas se mantiveram constantes, pois  $F < F_{\text{crítico}}$  e  $p > 0,05$ , já para as comparações envolvendo a temperatura de 1180 °C,  $F > F_{\text{crítico}}$  e  $p < 0,05$ , evidenciando que houve uma variação significativa. A comparação dos resultados obtidos para as temperaturas em estudo pode ser melhor observado através do gráfico representado na figura 21 para as fases ferrita e austenita, na qual é possível notar um aumento da fração volumétrica da fase ferrita e conseqüentemente uma diminuição da fração volumétrica da fase austenita com o aumento da temperatura de solubilização.



Tabela 8 - Análise Estatística de ANOVA para as frações volumétricas da fase austenita solubilizadas a 1070 e 1130 °C, para a radiação de Cu K $\alpha$ 1.

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
1070 °C	10	4,116	0,4116	0,000622
1130 °C	10	4,351	0,4351	0,000925

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,002761	1	0,002761	3,569223	0,075079	4,413873
Dentro dos grupos	0,013925	18	0,000774			
Total	0,016687	19				

Fonte: autora.

Tabela 9 - Análise Estatística de ANOVA para as frações volumétricas da fase austenita solubilizadas a 1130 e 1180 °C, para a radiação de Cu K $\alpha$ 1.

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
1130 °C	10	4,351	0,4351	0,000925
1180 °C	10	3,653	0,3653	0,000487

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,02436	1	0,02436	34,51268	1,46E-05	4,413873
Dentro dos grupos	0,012705	18	0,000706			
Total	0,037065	19				

Fonte: autora.

Tabela 10 - Análise Estatística de ANOVA para as frações volumétricas da fase austenita solubilizadas a 1070 e 1180 °C, para a radiação de Cu K $\alpha$ 1.

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
1070 °C	10	4,116	0,4116	0,000622
1180 °C	10	3,653	0,3653	0,000487

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,010718	1	0,010718	19,33091	0,000348	4,413873
Dentro dos grupos	0,009981	18	0,000554			
Total	0,020699	19				

Fonte: autora.

Tabela 11 - Análise Estatística de ANOVA para as frações volumétricas da fase ferrita solubilizadas a 1070 e 1130 °C, para as radiação de Cu K $\alpha$ 1.

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
1070 °C	10	5,884	0,5884	0,000622
1130 °C	10	5,649	0,5649	0,000925

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,002761	1	0,002761	3,569223	0,075079	4,413873
Dentro dos grupos	0,013925	18	0,000774			
Total	0,016687	19				

Fonte: autora.

Tabela 12 - Análise Estatística de ANOVA para as frações volumétricas da fase ferrita solubilizadas a 1130 e 1180 °C, para a radiação de Cu K $\alpha$ 1.

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
1130 °C	10	5,649	0,5649	0,000925
1180 °C	10	6,347	0,6347	0,000487

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,02436	1	0,02436	34,51268	1,46E-05	4,413873
Dentro dos grupos	0,012705	18	0,000706			
Total	0,037065	19				

Fonte: autora.

Tabela 13 - Análise Estatística de ANOVA para as frações volumétricas da fase ferrita solubilizadas a 1070 e 1180 °C, para a radiação de Cu K $\alpha$ 1.

Anova: fator único

RESUMO

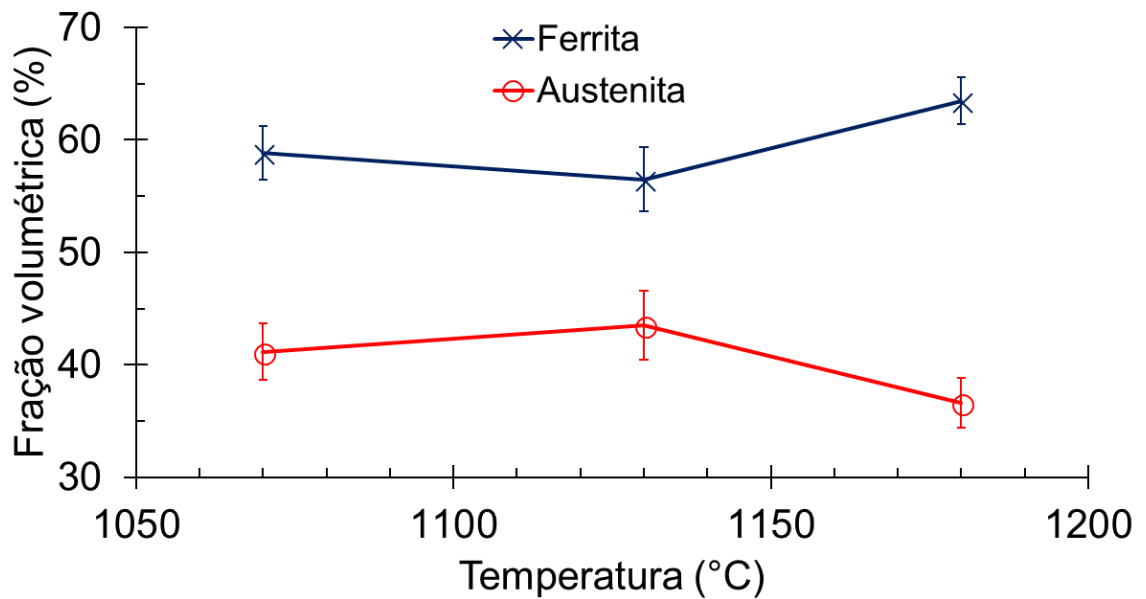
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
1070 °C	10	5,884	0,5884	0,000622
1180 °C	10	6,347	0,6347	0,000487

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,010718	1	0,010718	19,33091	0,000348	4,413873
Dentro dos grupos	0,009981	18	0,000554			
Total	0,020699	19				

Fonte: autora.

Figura 21 - Fração volumétrica das fases ferrita  $\alpha$  e austenita  $\gamma$  obtida por DRX Cu K $\alpha$ 1 em função da temperatura de solubilização.

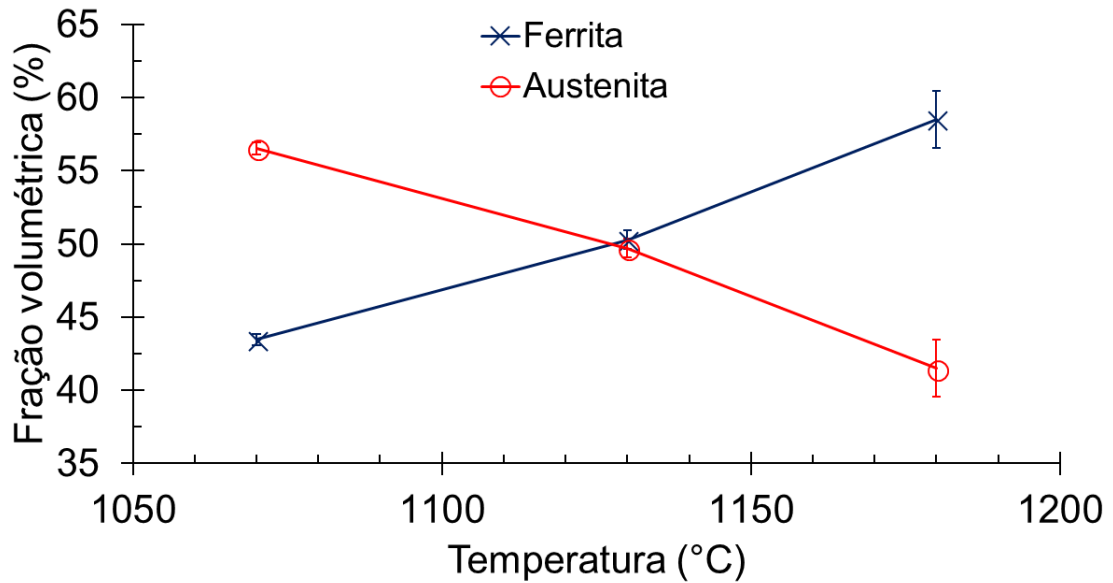


Fonte: autora.

## 4.2 FERRITOSCÓPIO

A medição da fração volumétrica da fase ferrita foi realizada com o objetivo de se comparar seus resultados aos obtidos através das outras técnicas experimentais aqui exploradas e através da simulação computacional. Na figura 22 é possível observar o gráfico referente ao teor das fases presentes no material através da ferritoscopia com o aumento da temperatura de solubilização. Como o material em estudo apresenta apenas duas fases e a presente técnica quantifica o teor de fase ferrita, calculou-se a fração volumétrica da fase austenita através do balanço entre as fases.

Figura 22 - Fração volumétrica das fases ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ) em função da temperatura de solubilização obtida através de medições magnéticas utilizando-se o ferritoscópio.

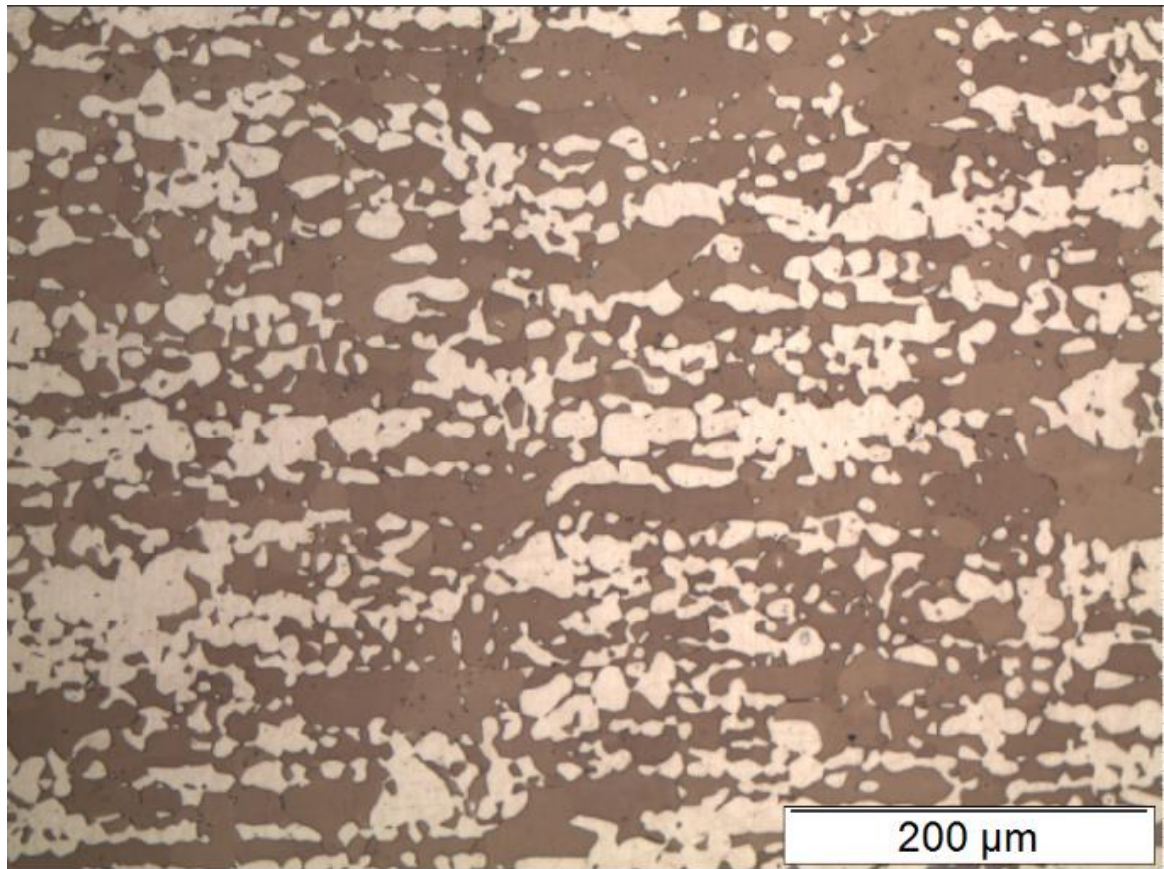


Fonte: autora.

#### 4.3 ESTEREOLOGIA QUANTITATIVA

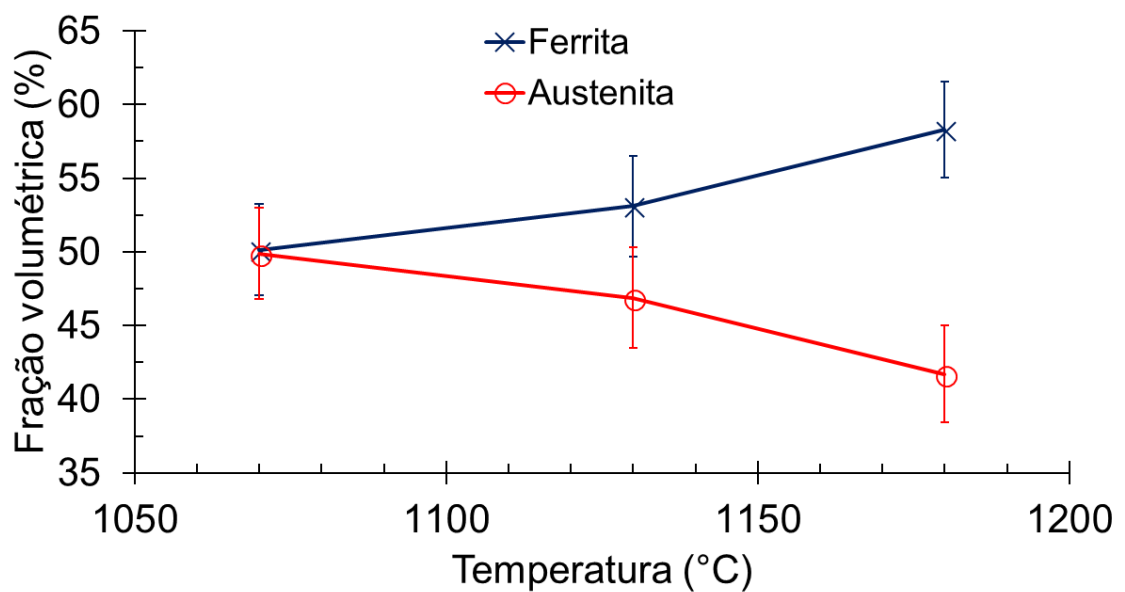
A estereologia quantitativa foi realizada para ter-se uma melhor comparação com os resultados obtidos por DRX e ferritoscópio, e foi realizada através do software de análises AnalySIS Docu e do ataque metalográfico utilizando o reagente Beraha Modificado. Uma micrografia obtida por microscopia óptica da amostra solubilizada a 1130°C por 30 minutos após ataque com Beraha Modificado pode ser observada na figura 23, na qual a fase ferrita é representada pela cor escura e a fase austenita pela cor clara. Os resultados obtidos para a presente técnica podem ser observados no gráfico da figura 24, onde pode-se notar o aumento da fração volumétrica da fase ferrita com o aumento da temperatura de solubilização.

Figura 23 – Micrografia obtida por microscopia óptica da amostra solubilizada a 1130°C por 30 minutos, após ataque com Beraha Modificado.



Fonte: autora.

Figura 24 - Fração volumétrica das fases ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ) em função da temperatura de solubilização obtida através da estereologia quantitativa.

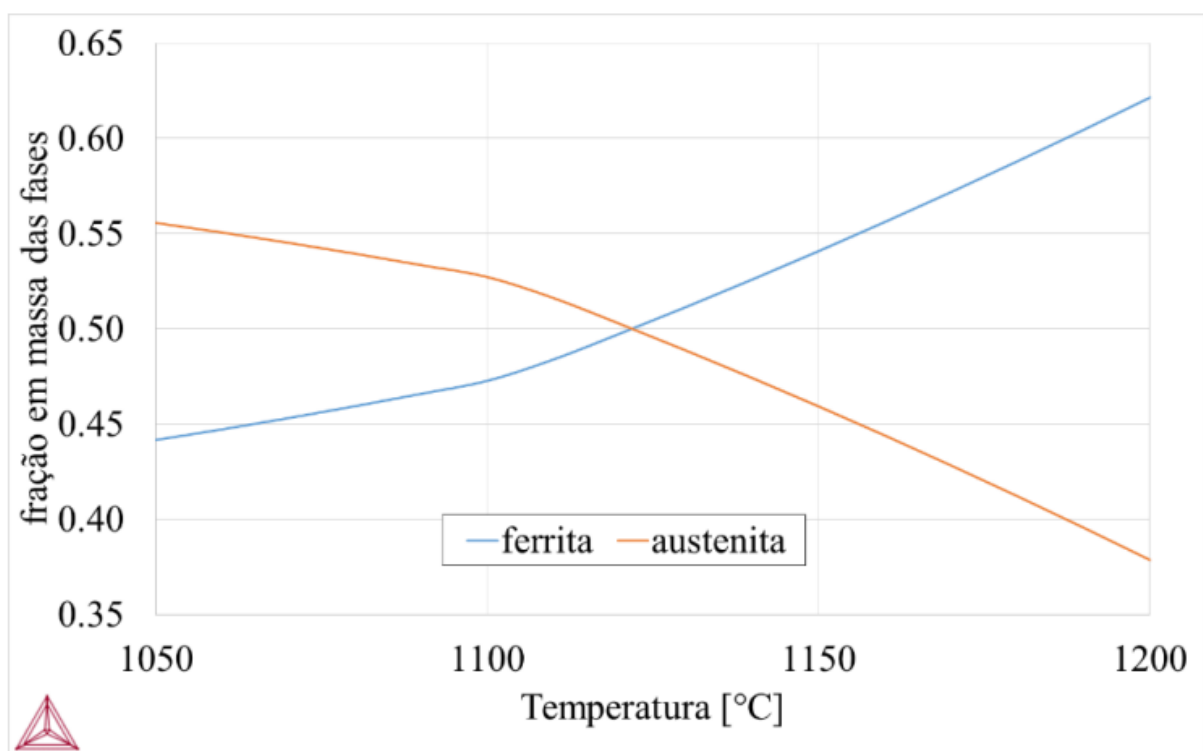


Fonte: autora.

#### 4.4 SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DE EQUILÍBRIO USANDO O THERMO-CALC

Através da simulação computacional utilizando o software Thermo-Calc foi possível obter a fração volumétrica em equilíbrio das fases presentes no aço UNS S31803 em diferentes temperaturas de solubilização. O gráfico obtido através da simulação pode ser observado na figura 25.

Figura 25 - Fração volumétrica de ferrita e austenita obtida através de simulação de Thermo-Calc usando a base de dados TCFE8.



Fonte: autora.

Através da simulação computacional realizada pelo software Thermo-Calc, observa-se que há uma diminuição da fração volumétrica da austenita e um aumento da ferrita com o aumento da temperatura de solubilização.

#### 4.5 COMPARAÇÃO DAS TÉCNICAS DE QUANTIFICAÇÃO E EQUILÍBRIO SIMULADO

A partir dos testes de ANOVA realizados para as frações volumétricas das fases ferrita e austenita obtidas pela DRX nas temperaturas de solubilização estudadas, representados nas

tabelas de 8 e 13, os resultados mostraram que as médias obtidas para as temperaturas de 1070 e 1130 °C se mostraram iguais, não havendo uma variação significativa na fração volumétrica das fases presentes com o aumento da temperatura para 30 minutos de solubilização, porém, para a temperatura de 1180 °C, foi possível observar alterações nas frações volumétricas das fases presentes. Os valores obtidos através da DRX foram bastante divergentes aos obtidos através do Thermo-Calc, como pode-se observar na tabela 14, onde tem-se uma comparação dos valores obtidos através da simulação computacional, DRX Cu K $\alpha$ 1, ferritoscopia e estereologia quantitativa.

Tabela 14 - Comparação das frações volumétricas obtidas por DRX Cu K $\alpha$ 1, Thermo-Calc, ferritoscopia e estereologia quantitativa das fases ferrita e austenita.

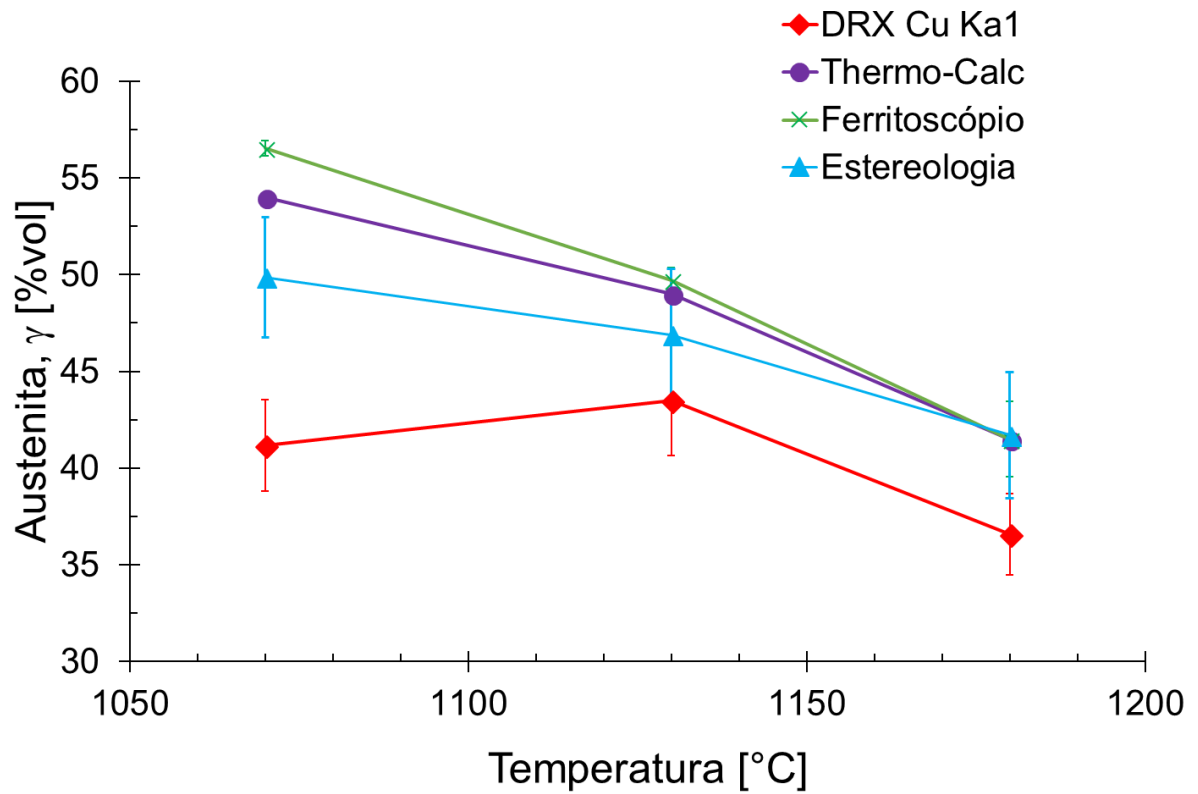
Temperatura (°C)	Austenita ( $\gamma$ )			Ferrita ( $\alpha$ )		
	1070	1130	1180	1070	1130	1180
<b>DRX</b>	41,16	43,51	36,59	58,84	56,49	63,47
<b>Cu K<math>\alpha</math>1 (%)</b>	( $\pm 2,37$ )	( $\pm 2,88$ )	( $\pm 2,09$ )	( $\pm 2,49$ )	( $\pm 3,04$ )	( $\pm 2,21$ )
<b>Thermo-Calc</b>	54	49	41,5	46	51	58,5
<b>Ferritoscópio</b>	56,53	49,71	41,19	43,47	50,29	58,51
<b>(%)</b>	( $\pm 0,40$ )	( $\pm 0,65$ )	( $\pm 1,94$ )	( $\pm 0,40$ )	( $\pm 0,65$ )	( $\pm 1,94$ )
<b>Estereologia</b>	49,87	46,89	41,47	50,13	53,11	58,28
<b>Quantitativa</b>	( $\pm 3,10$ )	( $\pm 3,43$ )	( $\pm 3,26$ )	( $\pm 3,10$ )	( $\pm 3,43$ )	( $\pm 3,26$ )

Fonte: autora.

Nos gráficos representados pelas figuras 26 e 27, é possível observar a comparação dos resultados de fração volumétrica obtidos para as fases austenita e ferrita, respectivamente, através de resultados obtidos pela DRX Cu K $\alpha$ 1, ferritoscopia, estereologia quantitativa e simulação computacional.

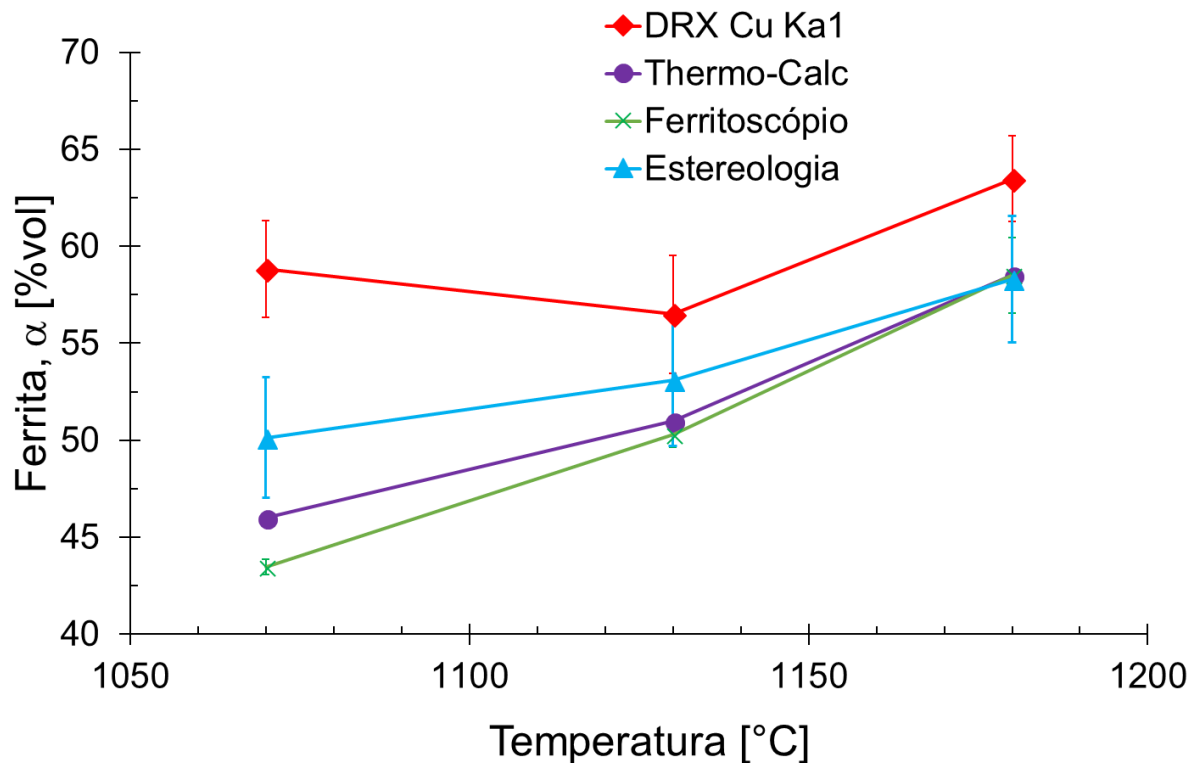


Figura 26 - Comparação da fração volumétrica da fase austenita  $\gamma$  em função da temperatura de solubilização obtido através de DRX Cu K $\alpha$ 1, Thermo-Calc, ferritoscópio e estereologia quantitativa.



Fonte: autora.

Figura 27 - Comparação da fração volumétrica da fase ferrita  $\alpha$  em função da temperatura de solubilização obtido através de DRX Cu K $\alpha$ 1, Thermo-Calc, ferritoscópio e estereologia quantitativa.



Fonte: autora.

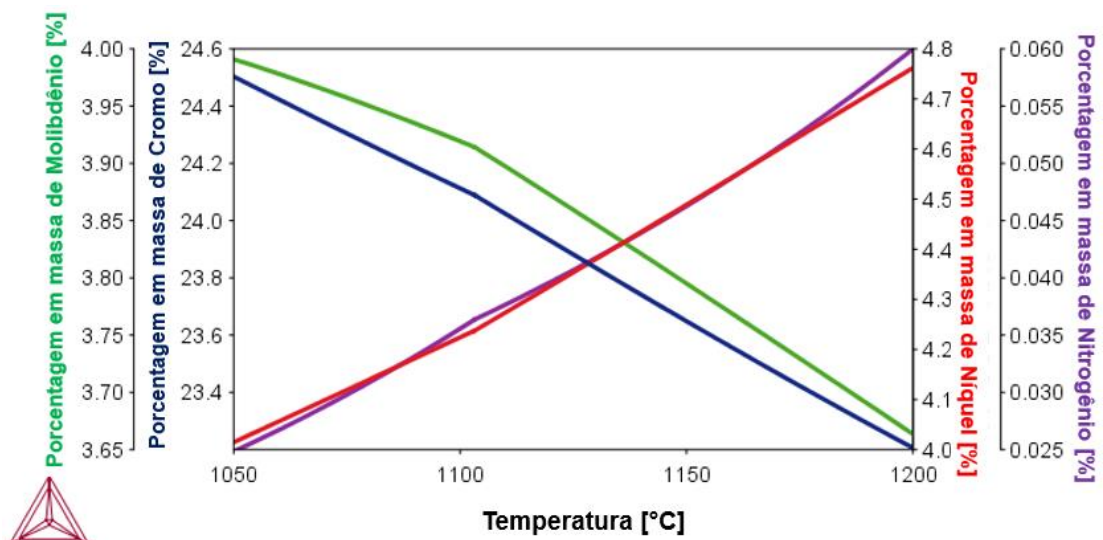
Nos gráficos representados pelas figuras 26 e 27, os resultados obtidos por difratometria de raio-X seguem a tendência esperada pela teoria a partir de 1130 °C de solubilização, uma vez que é possível observar o aumento da fração da fase ferrita assim como a diminuição da fração da fase austenita com o aumento da temperatura de solubilização. Porém os resultados obtidos através da DRX Cu K $\alpha$ 1 e Thermo-Calc, que simula a condição de equilíbrio, não foram tão próximos, para a temperatura de 1070°C. Essa diferença possivelmente ocorreu devido fatores que prejudicam a análise de DRX, que estão ligados ao próprio método da difratometria, como a distribuição das fases e textura. Talvez o tempo de tratamento a 1070 °C não tenha sido suficiente para eliminar efeitos de textura presentes na chapa laminada, prejudicando as quantificações por DRX realizadas.

Através dos resultados, é possível observar que os resultados obtidos através das técnicas de ferritoscopia e estereologia quantitativa são bastante próximos aos fornecidos pela simulação computacional, o que comprova o aumento da fração volumétrica da fase ferrita e consequentemente a diminuição da fração volumétrica da fase austenita com o aumento da temperatura de solubilização.

#### 4.6 AVALIAÇÃO DAS ALTERAÇÕES DE PARÂMETRO DE REDE

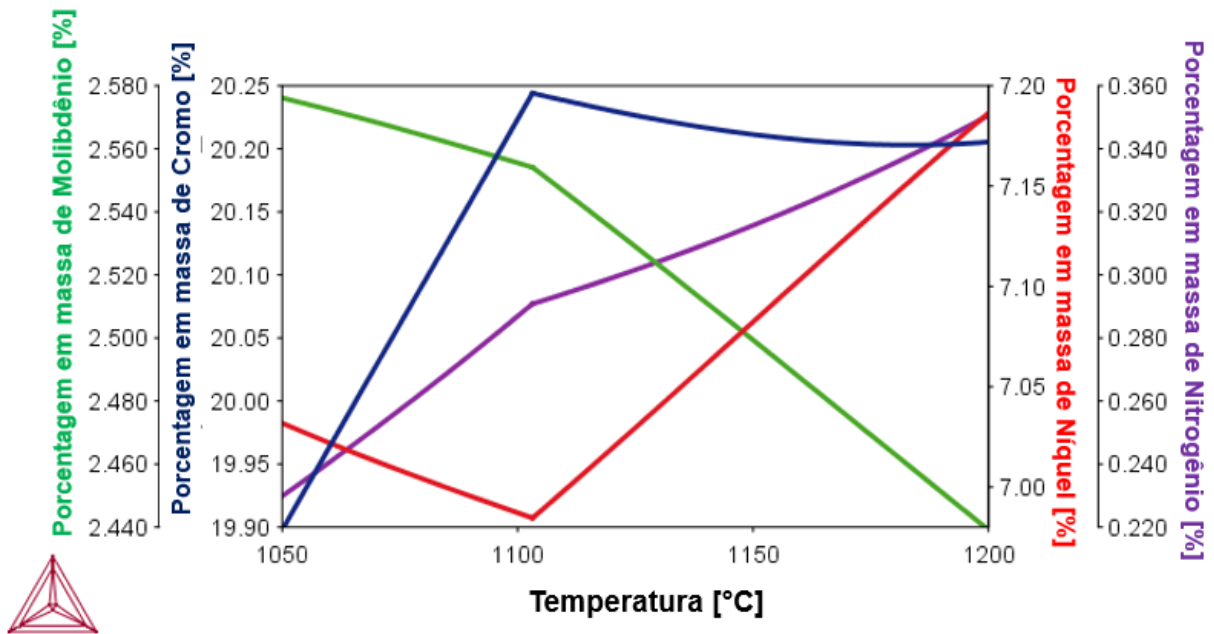
Com a utilização do software Thermo-Calc, foi possível também a obtenção da simulação da variação da composição química nas fases austenita e ferrita com o aumento da temperatura de solubilização. As simulações podem ser observadas nas figuras 28 e 29 para as fases ferrita e austenita, respectivamente.

Figura 28 - Simulação de Thermo-Calc da variação da composição química da fase ferrita ( $\alpha$ ) com o aumento da temperatura de solubilização.



Fonte: autora.

Figura 29 - Simulação de Thermo-Calc da variação da composição química da fase austenita ( $\gamma$ ) com o aumento da temperatura de solubilização



Fonte: autora.

Espera-se que com o aumento da temperatura de solubilização, o aumento de Nitrogênio na austenita e a diminuição de Molibdênio na ferrita alterassem o parâmetro de rede das fases devido à diferença de seus raios atômicos em relação aos raios atômicos do Níquel (0,125 nm) e Cromo (0,125 nm), que por serem próximos ao raio atômico do Ferro (0,124 nm) não devem afetar muito os parâmetros de rede, uma vez que o Nitrogênio possui raio atômico de 0,065 nm (e é um soluto intersticial na austenita) e o Molibdênio 0,136 nm. Porém, essa alteração não foi observada, pois através das análises estatísticas realizadas através do teste de ANOVA para a radiação de Cu  $K\alpha_1$ , as médias dos parâmetros de rede se mostraram iguais, como pode ser observado nas tabelas 5 e 6, ou seja, a variação da composição química das fases ferrita e austenita nas temperaturas de solubilização em estudo não afetaram o parâmetro de rede das fases obtidas através da radiação de Cu  $K\alpha_1$ .

Esse resultado possivelmente ocorreu devido às variações de Molibdênio para as fases ferrita e austenita serem inferiores a 1 ponto percentual, podendo não ter influenciado no parâmetro de rede das fases, assim como a variação de Nitrogênio na austenita, que apesar de ser maior em relação aos demais elementos, também não afetou seu parâmetro de rede devido sua estrutura CFC possuir interstício octaédrico regular. Os resultados obtidos mostram que a alteração na composição química das fases presentes não é suficiente para alterar os parâmetros de rede.

## 5 CONCLUSÕES

Através da análise dos resultados obtidos pela difratometria de raios-X utilizando a radiação de Cu  $K\alpha_1$ , é possível concluir que a utilização da difratometria de raios-X na quantificação volumétrica de aços inoxidáveis dúplex é possível, se mostrando uma técnica bastante eficaz para a caracterização das fases presentes no material em estudo.

Porém, através dos valores obtidos, pode-se observar que não houve variação das frações volumétricas das fases ferrita e austenita utilizando-se a radiação de Cu  $K\alpha_1$  com o aumento da temperatura de solubilização de 1070 a 1130 °C, o que pode ser comprovado por análises estatísticas, como o teste ANOVA, enquanto esperava-se que houvesse variação das frações volumétricas, como foi observado através da simulação computacional utilizando o software Thermo-Calc, na qual previa-se uma diminuição da fração volumétrica da fase austenita e um aumento da fração volumétrica da fase ferrita com o aumento da temperatura. No entanto, para a temperatura de solubilização de 1180 °C o esperado ocorreu, apesar do Thermo-Calc prever um teor superior de fase austenita e um teor inferior de fase ferrita em relação ao obtido via DRX usando radiação de Cu  $K\alpha_1$ .

A diferença encontrada entre os resultados da DRX utilizando a radiação de Cu  $K\alpha_1$  e do Thermo-Calc provavelmente ocorreu devido a fatores que prejudicam a análise de DRX, que estão ligados ao próprio método da difratometria, como a distribuição de fases e textura do material em estudo.

Os resultados obtidos através das técnicas de ferritoscopia e estereologia quantitativa também seguiram a tendência mostrada através da simulação computacional utilizando o software Thermo-Calc, e os valores obtidos também foram bastante próximos à simulação, especialmente nas temperaturas de solubilização de 1130 e 1180 °C, nas quais os resultados se apresentaram equivalentes entre as técnicas e a simulação.

## REFERÊNCIAS

ASTM E1245-03, **Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

ASTM E562-11, **Standard test method for determining volume fraction by systematic manual point count**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

ASTM E975-13, **Standard Practice for X-Ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation**. ASTM, 2013.

BLEICHER, L., SASAKI, J.M., **Introdução à difração de raios-X em cristais**. Universidade Federal do Paraná – Paraná, 2000.

BARBOSA, G. L. – **Estudo exploratório das técnicas de caracterização microestrutural por meio de microscopia óptica de aços inoxidáveis dúplex**. Trabalho de Iniciação Científica. Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2016.

CALLISTER, W.D.; RETHWISCH, D.G., **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8ª ed, editora LTC - Rio de Janeiro, 2013.

COLPAERT, H. – **Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns** – 4ª edição, Editora Blucher, São Paulo, 2008.

CORTIE, M.B., JACKSON, E.M.L.E.M. Simulations of the precipitation of sigma phase in duplex stainless steels. **Metalurgical and Materials Transactions**, v. 28A, p. 2477 – 2484, dez. 1997.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3 ed. Nova Jersey: Editora Prentice Hall, 2001.

FEREZIN, J.W. **Estudo por difratometria de raios-x da transformação martensítica induzida por deformação de dois aços inoxidáveis austeníticos**. Trabalho de Conclusão de Curso. Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2016.

LIMA, S.C. **Estudo da técnica de difração de raios-X**. Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana - BA, Brasil, 2006.

MAGNABOSCO, R. Kinetics of sigma phase formation in a duplex stainless steel. **Materials Research**, Vol.12, No.3, 2009, p. 321-327.

MORAIS, L. C. **Simulação da cinética de formação da fase sigma durante envelhecimento isotérmico de aço inoxidável dúplex** – Dissertação de Mestrado. Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo – SP, Brasil, 2017.

NELSON, J.B., RILEY, D.P., An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions Crystal. **Proceedings of the Physical Society**, 1994, p. 160-177.

NILSSON, J. O., Super duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**, v.8, 1992, p. 685-700.

PASCHOAL M., ROMANA R., MAGNABOSCO R., **Quantificação de fases intermetálicas em aço inoxidável superdúplex por estereologia quantitativa – Efeito de diferentes fontes de imagens** – Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo – SP, Brasil, 2015.

RABECHINI, F.M., **Investigação das transformações de fase durante envelhecimento isotérmico de um aço inoxidável hiperdúplex** – Dissertação de Mestrado. Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo – SP, Brasil, 2014.

SANTOS, D.C., **Estudo da formação de sigma e sua influência no potencial de pite em solução 0,6M Cloreto de Sódio do aço UNS S31803 envelhecido a 850 e 900 °C** – Dissertação de Mestrado. Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo – SP, Brasil, 2010.

SANTOS, D.C., MAGNABOSCO, R. 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.

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.

SORRENTINO, P. **Avaliação da técnica de quantificação das fases ferrita e austenita via difratometria de raio x para aplicação em aços inoxidáveis dúplex** – Trabalho de Final de Curso. Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2015.

TAVARES, S. S. M.; CASTRO J. L. G.; CÔRTE R. R. A.; SOUZA V. M.; PARDAL J. M. Detecção de pequenos teores de fase sigma e avaliação dos seus efeitos na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803. **ENGEVISTA**, v. 8, n. 2, p. 77-82, dezembro 2006.

VALERIANO, L.C., **Influência da precipitação de fases secundárias na resistência à corrosão do aço inoxidável super dúplex UNS S32520**. Universidade Federal de Itajubá – Itajubá, MG, março 2012.

**ANEXO A – CARTÃO – REFERÊNCIA DO ICDD PARA AUSTENITA  
UTILIZANDO A RADIAÇÃO DE COBRE**



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

**ANEXO B – CARTÃO – REFERÊNCIA DO ICDD PARA FERRITA UTILIZANDO A  
RADIÇÃO DE COBRE**

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/Ic: 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

$2\theta$	d(Å)	I	h	k	l	*	$2\theta$	d(Å)	I	h	k	l	*	$2\theta$	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	