

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
FLAVIA REGINA PUCCI

**QUANTIFICAÇÃO DE FASES EM AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX USANDO
DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X**

São Bernardo do Campo

2018

FLAVIA REGINA PUCCI

**QUANTIFICAÇÃO DE FASES EM AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX USANDO
DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais. Orientado pelo Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco.

São Bernardo do Campo

2018

FLAVIA REGINA PUCCI

**QUANTIFICAÇÃO DE FASES EM AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX USANDO
DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado
ao Centro Universitário FEI, como parte dos
requisitos necessários para obtenção do título
de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Comissão julgadora

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Prof. Dr. Júlio César Dutra

MSc. Luara da Costa Morais

São Bernardo do Campo

2018

Aos meus pais, Lore e Eduardo Pucci (in
memorian).

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me guiado para o curso de Engenharia de Materiais, e por ter permitido que eu concluísse mais essa etapa.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco por toda atenção, tempo e paciência durante todos esses anos.

À minha mãe, Lore, por todo o incentivo, persistência e paciência em todos os momentos em que eu pensei em desistir, e a meu pai, Eduardo, que mesmo não estando presente em corpo físico, sempre esteve ao meu lado.

À minha “irmã”, Paula, por todo o apoio, força e incentivo durante toda a minha trajetória.

À Maina de Bartholomeu, por toda a ajuda e paciência.

Ao meu cachorro e amor da minha vida, Rafael, por ser meu melhor amigo e companheiro das noites de estudos, além de me ajudar nos momentos mais difíceis.

À minha banca avaliadora e aos professores do Departamento de Materiais pelo auxílio e ensinamentos durante minha graduação.

Aos funcionários do CLM por toda a ajuda e amizade.

A todos os meus amigos, pelo apoio e compreensão.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação e me auxiliaram na realização deste trabalho.

“Continue a nadar”

Andrew Stanton

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 dessas 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 fontes de cobre e cromo tanto na caracterização quanto na quantificação da fração volumétrica das fases presentes em aço inoxidável dúplex UNS S31803 solubilizado em três diferentes temperaturas, sendo elas 1070, 1130 e 1180 °C por 30 minutos e comparar os resultados obtidos aos resultados de simulação computacional com a utilização do software Thermo-Calc[®], além de resultados obtidos através das técnicas de ferritoscopia e estereologia quantitativa. Os resultados obtidos mostraram que a caracterização e quantificação de fases em aços inoxidáveis dúplex através da difratometria de raios-X é possível quando utilizada a radiação de cobre $K\alpha_1$, apesar da técnica sofrer influência de fatores ligados ao próprio método de difratometria, como a distribuição de fases e textura do material em estudo. Já a radiação de cromo $K\alpha_1$ é inadequada para a caracterização de aços inoxidáveis dúplex pois os resultados foram bastante divergentes dos resultados fornecidos pelas demais técnicas, não realizando a quantificação da fração volumétrica das fases presentes. Através da ferritoscopia, estereologia quantitativa e DRX usando radiação de Cu $K\alpha_1$ foi possível observar o aumento da fração volumétrica da fase ferrita com o aumento da temperatura de solubilização, tendência que também é encontrada na simulação computacional utilizando o software Thermo-Calc[®], que simula a condição de equilíbrio do material.

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

ABSTRACT

The mechanical and corrosion resistance properties of duplex stainless steels depend directly on the volumetric fraction of the ferrite and austenite phases, given the partition of alloying elements between these two phases. An unconventional way to characterize the volumetric fraction of these phases in this class of materials is through X-ray diffraction. The objective of this work is to evaluate the possibility of using X-ray diffraction using copper or chromium sources in characterization and quantification of the volumetric fraction of the present phases of the duplex stainless steel UNS S31803 solubilized at three different temperatures: 1070, 1130 and 1180 ° C for 30 minutes, comparing the results obtained to computational simulation results with the use of Thermo-Calc[®] software, in addition to results obtained through the techniques of quantitative stereology and ferritoscopy. The results showed that the characterization and quantification of phases in duplex stainless steels through X-ray diffraction is possible when copper K α 1 radiation is used, although the technique is influenced by factors associated with the diffraction method itself, such as the distribution of phases and texture of the study material. However, the chromium K α 1 radiation is inadequate for the characterization of duplex stainless steels because the results were quite divergent from the results provided by the other techniques, not quantifying accordingly the volumetric fraction of the phases. From ferrite quantitative stereology and XRD using Cu K α 1 radiation, it was possible to observe the increase in the volumetric fraction of the ferrite phase with increasing solution treatment temperature, a tendency that is also found in the computational simulation using the Thermo-Calc[®] software, which simulates the equilibrium condition of the material.

Keywords: Duplex Stainless Steel, X-ray Diffraction, Microstructural characterization.

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 (α , β e γ).	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.....	26
Figura 14 - Esquematização de funcionamento do ferritoscópio.	29
Figura 15 – Padrão utilizado para quantificação manual de fases. a) padrão de grade quadrada; b) padrão de grade circular.	30
Figura 16 - Difratogramas do aço UNS S31803 solubilizado a 1070 °C, obtido através de radiação de Cu $K\alpha_1$	35
Figura 17 - Difratogramas do aço UNS S31803 solubilizado a 1130 °C, obtido através de radiação de Cu $K\alpha_1$	36
Figura 18 - Difratogramas do aço UNS S31803 solubilizado a 1180 °C, obtido através de radiação de Cu $K\alpha_1$	36

Figura 19 - Parâmetros de rede a [Å] da austenita em função das temperaturas de solubilização, obtidos através da radiação de Cu $K\alpha 1$	37
Figura 20 - Parâmetros de rede a [Å] da ferrita em função das temperaturas de solubilização, obtidos através da radiação de Cu $K\alpha 1$	38
Figura 21 - Fração volumétrica das fases ferrita α e austenita γ obtida por DRX Cu $K\alpha 1$ em função da temperatura de solubilização.....	44
Figura 22 – Difrátogramas do aço UNS S31803 solubilizado a 1070 °C, obtido através de radiação Cr $K\alpha 1$	45
Figura 23 – Difrátogramas do aço UNS 31803 solubilizado a 1130 °C, obtidos através de radiação de Cr $K\alpha 1$	45
Figura 24 – Difrátogramas do aço UNS S31803 solubilizado a 1180 °C, obtido através de radiação de Cr $K\alpha 1$	46
Figura 25 - Parâmetros de rede a [Å] da austenita em função das temperaturas de solubilização, obtidos através da radiação de Cr $K\alpha 1$	47
Figura 27 - Parâmetros de rede a [Å] da ferrita em função das temperaturas de solubilização, obtidos através da radiação de Cr $K\alpha 1$	47
Figura 27 – Fração volumétrica das fases ferrita α e austenita γ obtida por DRX Cr $K\alpha 1$ em função da temperatura de solubilização.....	53
Figura 28 - Fração volumétrica das fases ferrita (α) e austenita (γ) em função da temperatura de solubilização obtida através de medições magnéticas utilizando-se o ferritoscópio.	54
Figura 29 - Micrografias obtidas por microscopia óptica das amostras solubilizadas a 1070 °C (A), 1130 °C (B) e 1180 °C (C) por 30 minutos, após ataque com Beraha Modificado (aumento de 200 vezes).	55
Figura 30 - Fração volumétrica das fases ferrita (α) e austenita (γ) em função da temperatura de solubilização obtida através da estereologia quantitativa.	56
Figura 31 - Fração volumétrica de ferrita e austenita obtida através de simulação de Thermo-Calc usando a base de dados TCFE8.	57
Figura 32 - Comparação da fração volumétrica da fase austenita γ em função da temperatura de solubilização obtido através de DRX Cu $K\alpha 1$, Thermo-Calc, ferritoscópio e estereologia quantitativa.	58
Figura 33 - Comparação da fração volumétrica da fase ferrita α em função da temperatura de solubilização obtido através de DRX Cu $K\alpha 1$, Thermo-Calc, ferritoscópio e estereologia quantitativa.	59

Figura 34 - Micrografias obtidas por microscopia óptica das amostras solubilizadas a 1070 °C por 30 minutos (A) e por 168 horas (B), após ataque com Beraha Modificado (aumento de 200 vezes).....	62
Figura 35 – Difractogramas do aço UNS S31803 solubilizado a 1070 °C por 168 horas, obtido através de radiação de Cu K α 1.	63
Figura 36 - Comparação da fração volumétrica da fase austenita γ em função da temperatura de solubilização obtido através de DRX Cu K α 1, Thermo-Calc, ferritoscópio e estereologia quantitativa.	64
Figura 37 – Comparação da fração volumétrica da fase ferrita α em função da temperatura de solubilização obtido através de DRX Cu K α 1, Thermo-Calc, ferritoscópio e estereologia quantitativa.	65
Figura 38 - Parâmetros de rede a [Å] da austenita em função das temperaturas de solubilização, obtidos através da radiação de Cu K α 1.....	66
Figura 39 - Parâmetros de rede a [Å] da austenita em função das temperaturas de solubilização, obtidos através da radiação de Cu K α 1.....	66
Figura 40 - Simulação de Thermo-Calc da variação da composição química da fase ferrita (α) com o aumento da temperatura de solubilização.....	70
Figura 41 - Simulação de Thermo-Calc da variação da composição química da fase austenita (γ) com o aumento da temperatura de solubilização	71

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.....	27
Tabela 4 - Parâmetros de rede a [Å] da ferrita e austenita em função das temperaturas de solubilização, obtidos através da radiação de Cu $K\alpha_1$	37
Tabela 5 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para os parâmetros de rede da fase austenita para a radiação de Cu $K\alpha_1$	39
Tabela 6 – Análise de Variância Estatística (ANOVA) para os parâmetros de rede da fase ferrita para a radiação de Cu $K\alpha_1$	39
Tabela 7 - Fração volumétrica das fases ferrita e austenita obtidas por DRX Cu $K\alpha_1$ em função da temperatura de solubilização.....	40
Tabela 8 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para as frações volumétricas da fase austenita solubilizadas a 1070 e 1130 °C, para a radiação de Cu $K\alpha_1$	41
Tabela 9 – Análise de Variância Estatística (ANOVA) para as frações volumétricas da fase austenita solubilizadas a 1130 e 1180 °C, para a radiação de Cu $K\alpha_1$	41
Tabela 10 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para as frações volumétricas da fase austenita solubilizadas a 1070 e 1180 °C, para a radiação de Cu $K\alpha_1$	42
Tabela 11 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para as frações volumétricas da fase ferrita solubilizadas a 1070 e 1130 °C, para a radiação de Cu $K\alpha_1$	42
Tabela 12 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para as frações volumétricas da fase ferrita solubilizadas a 1130 e 1180 °C, para a radiação de Cu $K\alpha_1$	43
Tabela 13 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para as frações volumétricas da fase ferrita solubilizadas a 1070 e 1180 °C, para a radiação de Cu $K\alpha_1$	43
Tabela 14 - Parâmetros de rede a [Å] da ferrita e austenita em função das temperaturas de solubilização, obtidos através da radiação de Cr $K\alpha_1$	46
Tabela 15 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para os parâmetros de rede da fase austenita solubilizadas a 1070 e 1130 °C, para a radiação de Cr $K\alpha_1$	48
Tabela 16 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para os parâmetros de rede da fase austenita solubilizadas a 1130 e 1180 °C, para a radiação de Cr $K\alpha_1$	49
Tabela 17 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para os parâmetros de rede da fase austenita solubilizadas a 1070 e 1180 °C, para a radiação de Cr $K\alpha_1$	49

Tabela 18 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para os parâmetros de rede da fase ferrita solubilizadas a 1070 e 1130 °C, para a radiação de Cr K α 1.	50
Tabela 19 – Análise de Variância Estatística (ANOVA) para os parâmetros de rede da fase ferrita solubilizadas a 1130 e 1180 °C, para a radiação de Cr K α 1.	50
Tabela 20 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para os parâmetros de rede da fase ferrita solubilizadas a 1070 e 1180 °C, para a radiação de Cr K α 1.	51
Tabela 21 - Fração volumétrica das fases ferrita e austenita obtidas por DRX Cu K α 1 em função da temperatura de solubilização.....	51
Tabela 22 – Análise de Variância Estatística (ANOVA) para as frações volumétricas da fase austenita solubilizadas a 1070, 1130 e 1180 °C, para a radiação de Cr K α 1.....	52
Tabela 23 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para as frações volumétricas da fase ferrita solubilizadas a 1070, 1130 e 1180 °C, para a radiação de Cr K α 1.	53
Tabela 24 – Fração volumétrica das fases ferrita e austenita obtidas por DRX Cu K α 1, ferritoscopia e estereologia quantitativa para a temperatura de 1070 °C nos períodos de 30 minutos e 168 horas.....	63
Tabela 25 - Parâmetros de Rede obtidos por difratometria de raios-X utilizando radiação de Cu Ka1 das amostras solubilizadas a 1070 °C pelos períodos de 30 minutos e 168 horas.	65
Tabela 26 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para os parâmetros de rede da fase austenita solubilizadas a 1070 °C por 30 minutos e por 168 horas, para a radiação de Cu K α 1.	68
Tabela 27 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para os parâmetros de rede da fase austenita solubilizadas a 1070 °C por 168 horas e a 1130 e 1180 °C por 30 minutos, para a radiação de Cu K α 1.....	68
Tabela 28 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para os parâmetros de rede da fase ferrita solubilizadas a 1070 °C por 30 minutos e por 168 horas, para a radiação de Cu K α 1.	69
Tabela 29 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para os parâmetros de rede da fase ferrita solubilizadas a 1070 °C por 168 horas e a 1130 e 1180 °C por 30 minutos, para a radiação de Cu K α 1.....	69

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVO	7
2	REVISÃO DA LITERATURA	8
2.1	AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX.....	8
2.2	SISTEMAS CRISTALINOS	10
2.2.1	Direções Cristalográficas	11
2.2.2	Planos Cristalográficos	13
2.2.3	Arranjo Atômico	13
2.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	15
2.3.1	Correção	23
2.4	FERRITOSCOPIA	28
2.5	ESTEREOLOGIA QUANTITATIVA	30
3	METODOLOGIA	32
3.1	TRATAMENTO TÉRMICO E PREPARAÇÃO METALOGRAFICA	32
3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS- X	32
3.3	FERRITOSCOPIA	33
3.4	ESTEREOLOGIA QUANTITATIVA	33
3.5	SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL UTILIZANDO O SOFTWARE THERMO-CALC.....	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X – RADIAÇÃO DE Cu K α 1	35
4.1.1	Fração volumétrica	40
4.1.2	Cálculo do Parâmetro de Rede	37
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS – X – RADIAÇÃO DE Cr K α 1	44
4.2.1	Fração Volumétrica	51
4.2.2	Cálculo do Parâmetro de Rede	46
4.3	FERRITOSCÓPIO.....	53
4.4	ESTEREOLOGIA QUANTITATIVA	54

4.5	SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DE EQUILÍBRIO USANDO O THERMO-CALC.....	56
4.6	COMPARAÇÃO DAS TÉCNICAS DE QUANTIFICAÇÃO E EQUILÍBRIO SIMULADO.....	57
4.7	TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO A 1070 °C POR 168 HORAS.....	61
4.8	AVALIAÇÃO DAS ALTERAÇÕES DE PARÂMETRO DE REDE.....	70
5	CONCLUSÕES.....	72
	REFERÊNCIAS	74
	ANEXO A – CARTÃO – REFERÊNCIA DO ICDD PARA AUSTENITA UTILIZANDO A RADIAÇÃO DE COBRE	76
	ANEXO B – CARTÃO – REFERÊNCIA DO ICDD PARA FERRITA UTILIZANDO A RADIAÇÃO DE COBRE	78
	ANEXO C – CARTÃO – REFERÊNCIA DO ICDD PARA AUSTENITA UTILIZANDO A RADIAÇÃO DE CROMO	80
	ANEXO D – CARTÃO – REFERÊNCIA DO ICDD PARA FERRITA UTILIZANDO A RADIAÇÃO DE CROMO.....	82

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, PASCHOAL e ROMANA, 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 radiações obtidas com fontes de cobre $\text{K}\alpha_1$ e cromo $\text{K}\alpha_1$ 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, comparando os resultados obtidos com resultados de ferritoscopia, estereologia quantitativa e simulação computacional utilizando o software Thermo-Calc. Como objetivos específicos, busca-se a possibilidade de caracterizar os parâmetros de rede das fases ferrita e austenita em função de suas composições químicas

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 (γ) e estrutura cúbica de corpo centrado, a ferrita (α) 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 influencia nas 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 e DEVINE, 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 típica de um 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).

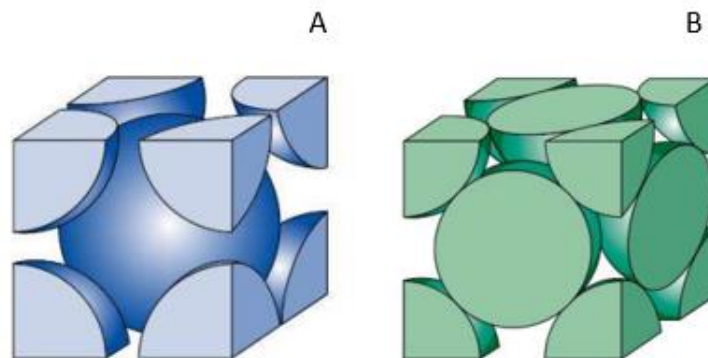
2.2 SISTEMAS CRISTALINOS

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 e RETHWISCH, 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 é definida 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 (CFC), cúbica de corpo centrado (CCC) e hexagonal compacta (HC) (CALLISTER, 2013).

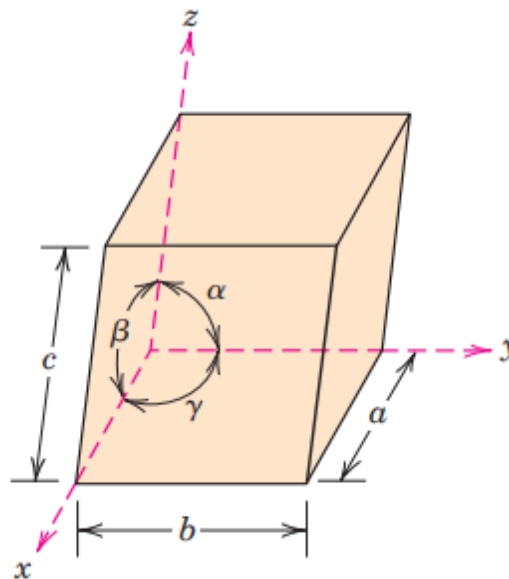
A célula unitária da estrutura ferrítica é cúbica de corpo centrado e seu fator de empacotamento atômico, ou seja, a fração do volume dos átomos, assumidos como esferas sólidas em uma célula unitária é 0,68, apresentando mais vazios que a estrutura cúbica de face centrada (CFC), típica da fase austenita, que apresenta fator de empacotamento atômico (fea) igual a 0,74. Uma esquematização das estruturas CCC e CFC pode ser observada na Figura 1 (CALLISTER e RETHWISCH, 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 definida através de seis parâmetros: os comprimentos das três arestas, a , b e c , e os três ângulos entre os eixos α , β e γ , 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 (α , β e γ).



Fonte: CALLISTER e RETHWISCH, 2013.

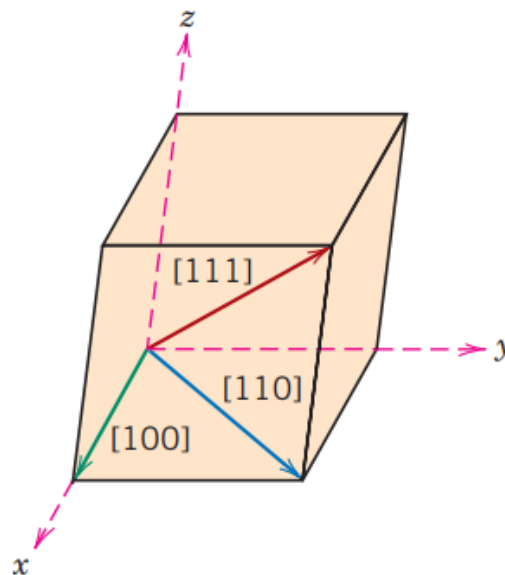
2.2.1 Direções Cristalográficas

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 e RETHWISCH, 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 e RETHWISCH, 2013).

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



Fonte: CALLISTER e RETHWISCH, 2013.

Por conveniência, as direções equivalentes são agrupadas como uma família, que é representada entre colchetes angulados, como por exemplo $\langle 100 \rangle$ para as direções $[100]$, $[\bar{1}00]$, $[010]$, $[0\bar{1}0]$, $[001]$ e $[00\bar{1}]$.

2.2.2 Planos Cristalográficos

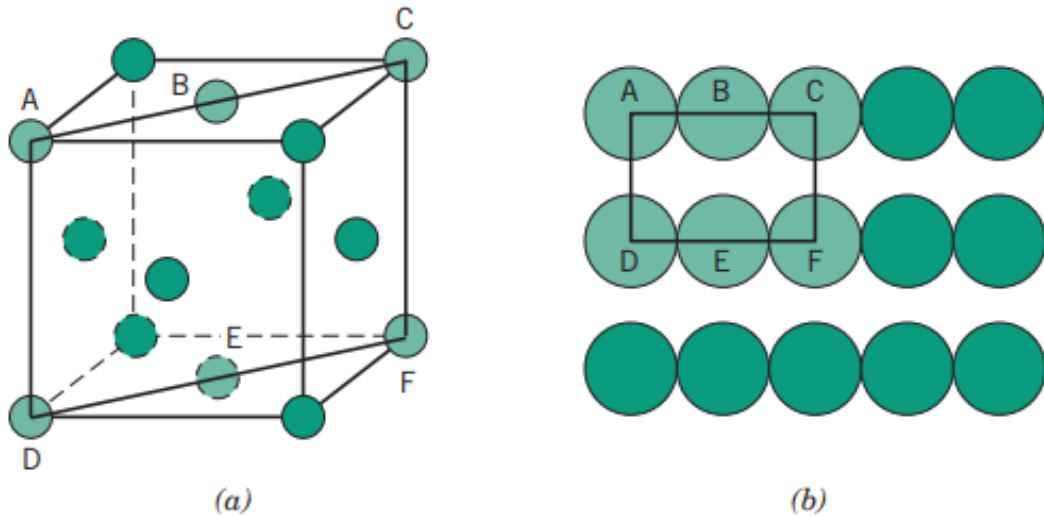
Os planos cristalográficos são representados de maneira semelhante às direções cristalográficas. Utiliza-se a célula unitária como base e o sistema de coordenadas com três eixos, em todos os sistemas cristalinos, (com exceção do sistema hexagonal). Os planos cristalográficos são especificados por três 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 e RETHWISCH, 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

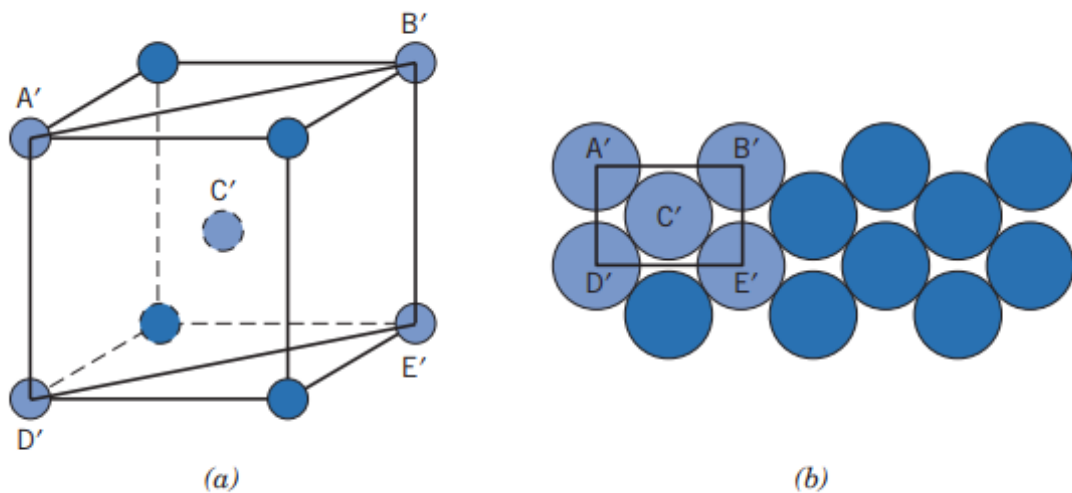
O arranjo atômico para um plano cristalográfico está diretamente relacionado à estrutura cristalina. Nas Figuras 4 e 5 é possível observar o plano atômico (110) e as células unitárias representadas por esferas reduzidas para as estruturas cristalinas CFC e CCC, respectivamente. Os círculos representam 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 $\{1\ 0\ 0\}$

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 e RETHWISCH, 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 e RETHWISCH, 2013.

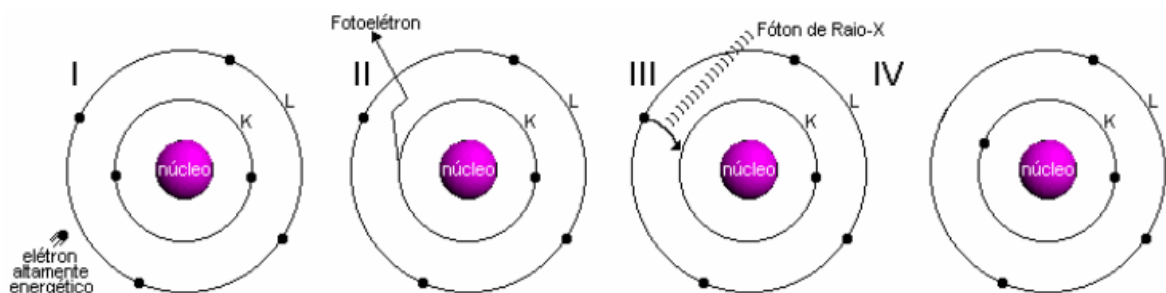
2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A técnica de difração de raios-X tem sido 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, e vem sendo estudada pelo grupo de pesquisa do presente trabalho (FEREZIN, 2016; LOPES, 2017; SORRENTINO, 2015).

Os raios-X são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda da ordem de aproximadamente 1 Å. 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.

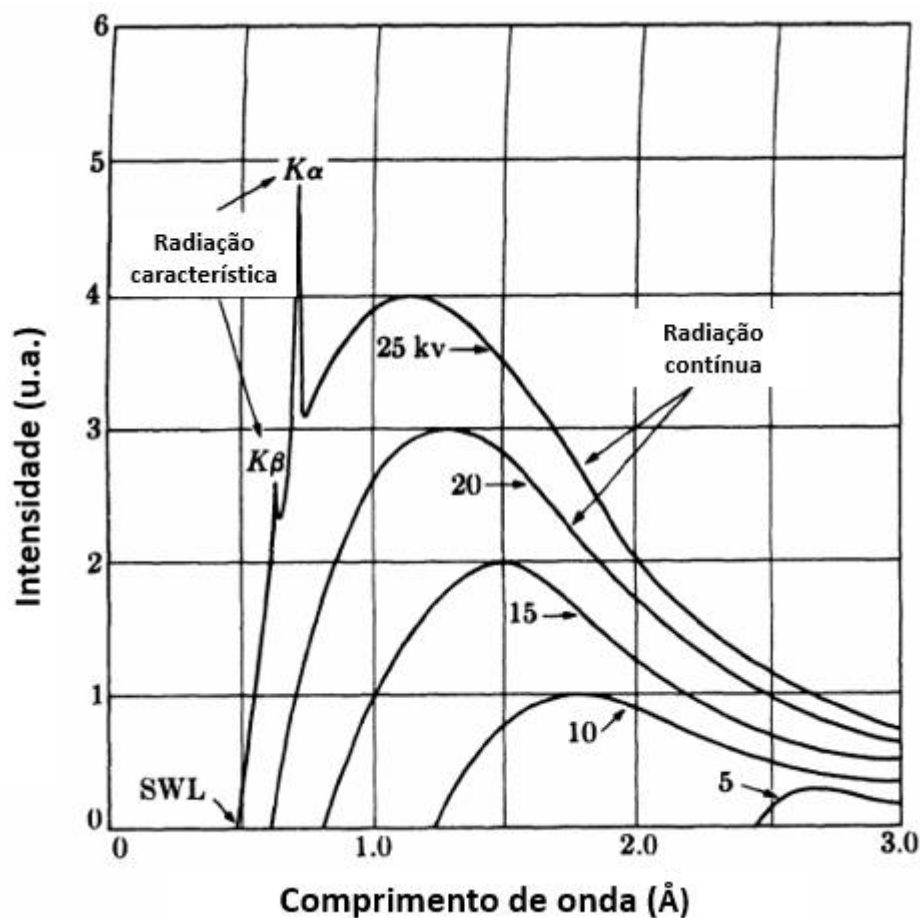


Fonte: BLEICHER e SASAKI, 2000.

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.



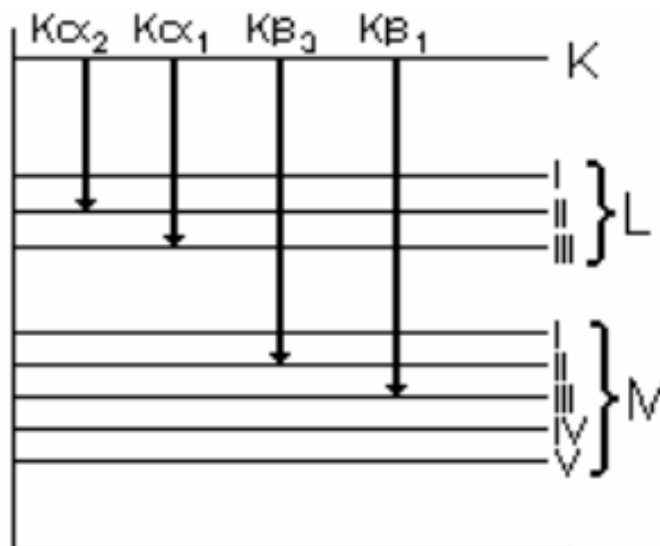
Fonte: Autora, adaptado de CULLITY, 2001.

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 $K\alpha_1$ a energia do fóton está representada na Equação 2.

$$E_{fóton} = \phi_K - \phi_{LIII} \quad (2)$$

Com essa energia, pode-se então determinar o comprimento de onda através da Equação 3, onde h é a constante de Plank ($h = 6,626 \times 10^{-34}$ kg/s) e C a velocidade da luz no vácuo, em m/s. Como a energia para cada nível varia com o elemento atômico (alvo), cada tipo de alvo produz radiações características em diferentes comprimentos de onda.

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{(\Phi_K - \Phi_{LIII})} \quad (3)$$

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.

Elemento	Kα1 (Å)	Kβ1 (Å)
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, da ordem de grandeza 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 e RETHWISCH, 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, que 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).

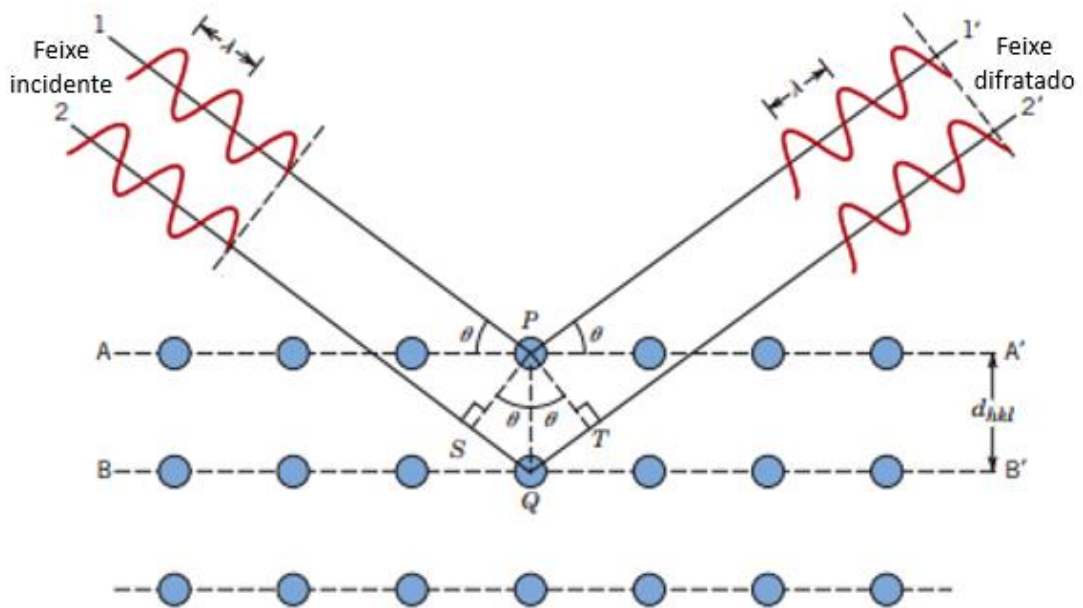
Através da observação de um cristal, tem-se uma boa semelhança com uma rede de difração no que diz respeito à periodicidade dos componentes dos cristais. Nos cristais, os átomos (centros espalhadores) são espaçados periodicamente por distâncias fixas, que são designadas pelas constantes de rede (LIMA, 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, William Lawrence Bragg e seu pai William Henry Bragg, ao estudarem a difração de raios-X em cristais, verificaram que para certas direções e comprimentos de onda, eram observados picos, ou seja, máximos de intensidade, bem pronunciados de radiação espalhada. Os Bragg supuseram 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 e RETHWISCH, 2013.

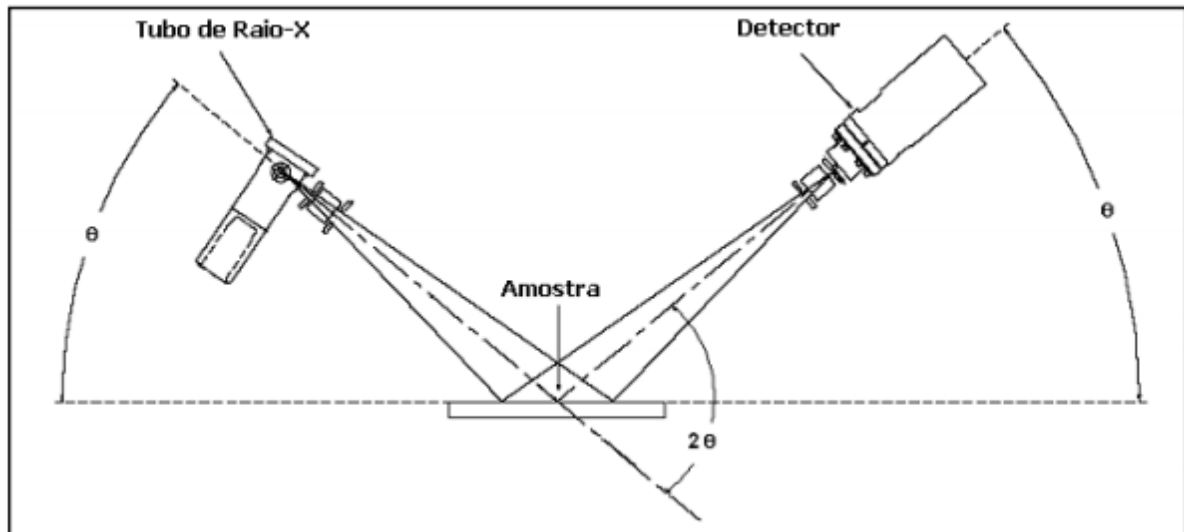
Observando-se a Figura 9, pode-se concluir que a relação necessária para o surgimento de um pico de difração, que relaciona os parâmetros do cristal e da radiação incidente é dada por:

$$\lambda n = 2 d_{(hkl)} \text{sen } \theta \quad (4)$$

onde λ é o comprimento de onda, n é a ordem de difração, $d_{(hkl)}$ é o espaçamento entre planos cristalinos, cujos planos cristalográficos são especificados pelos índices de Miller na forma (hkl) e θ é o ângulo de difração. Usualmente, refere-se ao ângulo de difração usando-se o valor 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 difratado de 2θ .

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.

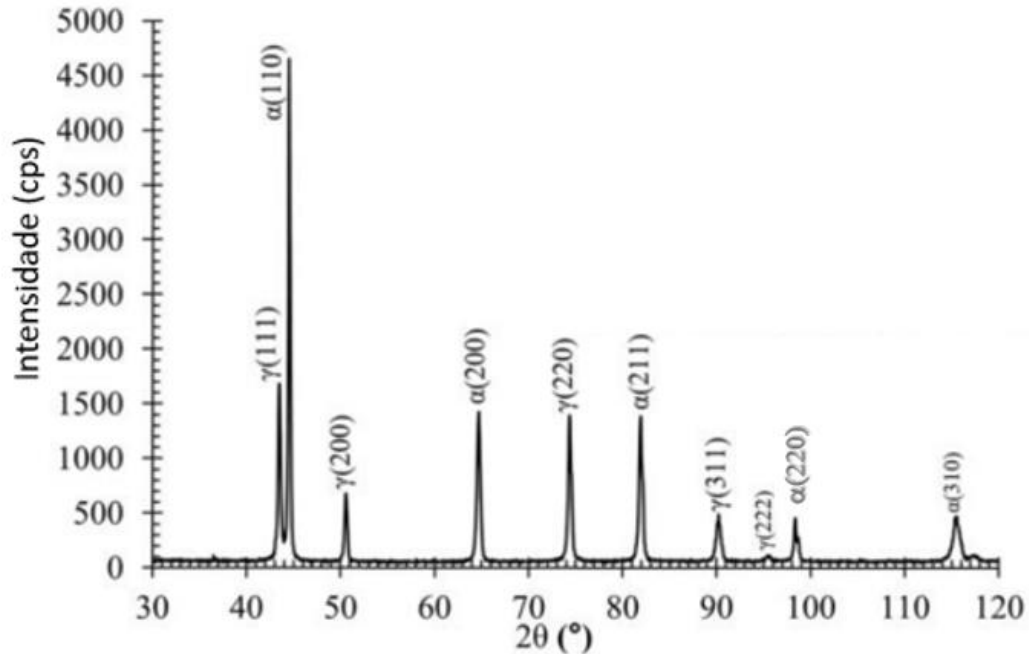
Figura 10 - Ilustração da montagem de um difratômetro de raio-X.



Fonte: LIMA, 2006.

O arranjo geométrico mais utilizado em difratômetros é conhecido como geometria de Bragg-Brentano, e é constituído por um goniômetro θ - 2θ , fazendo 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 2θ 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: Autora, 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 Cu $K\alpha_1$ ($\lambda=0,152046$ nm). Nele, é possível observar diferentes picos relativos a planos cristalinos das fases ferrita (α) e austenita (γ), 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 2θ 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 $K\alpha$, $K\beta$, 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 $K\beta$ e também parte do espectro contínuo emitido pelo tubo. Para isso usa-se um monocromador ou filtros. No presente trabalho dois tipos de radiação foram utilizadas: a obtida com o ânodo de Cu com a radiação $K\alpha_1$, utilizando-se cristal

monocromador na extremidade do detector, e a obtida através do ânodo de Cr e utilizando-se um filtro de Vanádio, para se ter raios-X monocromados na radiação $\text{Cr K}\alpha 1$.

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 θ . 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 Debye – Waller, Fator de Absorção e de Estrutura e Fator de Espalhamento Atômico, utilizados no fator de ponderação $R(hkl)$ usado no cálculo de fração volumétrica de fases, como será visto a seguir.

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 5 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 uma determinada família de planos {hkl} da estrutura. A partir dessas distâncias interplanares obtidas, pode-se calcular o parâmetro de rede.

$$a = d_{(hkl)} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (5)$$

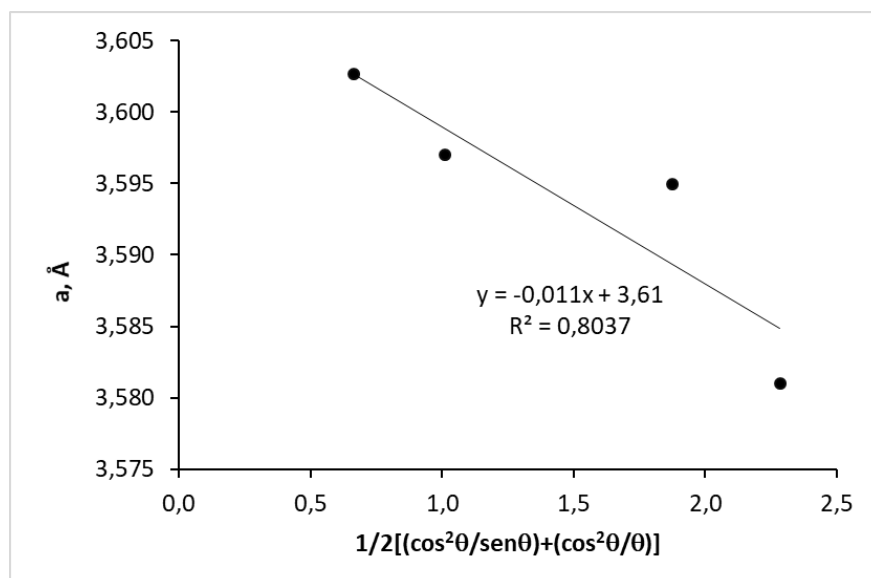
onde a é o parâmetro de rede e $d_{(hkl)}$ é a distância interplanar da estrutura que contém o plano cristalino cujos índices de Miller sejam (hkl) .

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 5 usando diferentes planos (hkl) , em função do parâmetro de correção PC_{N-R} representado pela Equação 6 (FEREZIN, 2016; LOPES, 2017; NELSON e RILEY, 1994).

$$PC_{N-R} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta} \right) \quad (6)$$

Na Figura 12 tem-se um exemplo de correção do parâmetro de rede da austenita de um aço dúplex, usando informação de 4 planos cristalinos, resultando em parâmetro de rede 3,61 Å (0,361 nm), que é obtido através da extrapolação da linha de tendência para $x=0$.

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



Fonte: autora.

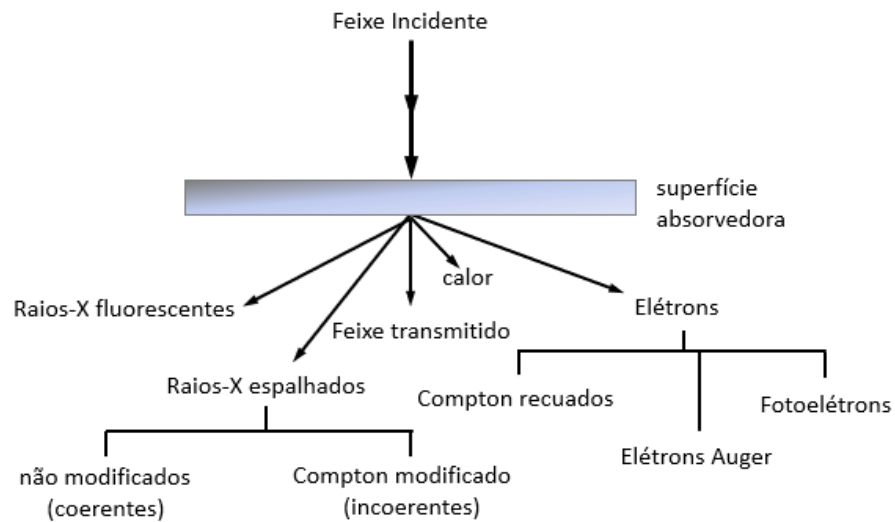
Quando um feixe de raios-X encontra um material, a intensidade difratada é modificada devido a interações com os átomos e suas posições atômicas, permitindo assim a caracterização do material. Portanto, para se estabelecer uma relação exata entre a posição dos átomos e a intensidade difratada, é necessária a realização de algumas correções matemáticas levando-se em conta o parâmetro de ponderação $R_{(hkl)}$, que engloba uma série de fatores de correção, como pode ser observado na Equação 7.

$$R_{(hkl)} = \frac{F^2 \cdot p \cdot LP \cdot DWF}{v^2} \quad (7)$$

Na Equação 7, 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, assumindo-se que todos podem estar em solução sólida não ordenada na fase em estudo. Obtendo-se o valor de f ponderado, calcula-se o valor do fator de estrutura F , exemplificando a seguir para as duas estruturas cúbicas de interesse deste trabalho (CULLITY, 2001):

- a) 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.
- b) 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						
Cúbico	$\frac{hkl}{48^*}$	$\frac{hkl}{24}$	$\frac{0kl}{24^*}$	$\frac{0kk}{12}$	$\frac{hhh}{8}$	$\frac{00l}{6}$	
Hexagonal romboédrico	$\frac{hk.l}{24^*}$	$\frac{hk.l}{12^*}$	$\frac{0k.l}{12^*}$	$\frac{hk.0}{12^*}$	$\frac{hh.0}{6}$	$\frac{0k.0}{6}$	$\frac{00.l}{2}$
Tetragonal	$\frac{hkl}{16^*}$	$\frac{hhl}{8}$	$\frac{0kl}{8}$	$\frac{hk0}{8}$	$\frac{hk0}{4}$	$\frac{0k0}{4}$	$\frac{00l}{2}$
Ortorrômico	$\frac{hkl}{8}$	$\frac{0kl}{4}$	$\frac{h0l}{4}$	$\frac{hk0}{4}$	$\frac{h00}{2}$	$\frac{0k0}{2}$	$\frac{00l}{2}$
Monoclínico	$\frac{hkl}{4}$	$\frac{h0l}{2}$	$\frac{0k0}{2}$				
Triclínico	$\frac{hkl}{2}$						

Fonte: Autora, 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 θ e pelo ângulo α de difração do cristal monocromador, como pode ser observado na Equação 8. Ao se utilizar a radiação de Cobre no Centro Universitário FEI, é utilizado um cristal monocromador, que apresenta $\alpha = 26,5^\circ$, porém, utilizando-se a radiação de cromo, sua utilização não é necessária, não necessitando assim do emprego do ângulo α na correção dos cálculos de intensidade, como pode ser observado na Equação 9.

$$LP_{(hkl)} = \frac{(1 + \cos^2(2\theta) \times \cos^2(2\alpha))}{\sin^2(\theta) \times \cos(\theta) \times (1 + \cos^2(2\alpha))} \quad (8)$$

$$LP_{(hkl)} = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(\theta) \times \cos(\theta)} \quad (9)$$

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 portanto no aumento da amplitude de vibração atômica e causa a expansão das células unitárias, diminuindo a intensidade do feixe difratado e aumentando 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 θ e do comprimento de onda do tubo emissor λ , podendo ser obtido pela Equação 10. 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).

$$DWF_{(hkl)} = e^{-0,71 \times \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} \quad (10)$$

Através dos valores obtidos através do cálculo dos fatores, é possível a realização do cálculo do parâmetro $R_{(hkl)}$, representado pela Equação 7. Possuindo as intensidades integradas de cada pico $I_{(hkl)}$, e os parâmetros $R_{(hkl)}$, pode-se utilizar para um material bifásico contendo as fases α e γ , o método de comparação direta das intensidades, como pode ser observado na Equação 9, que permite o cálculo da fração volumétrica V de uma fase α , que apresentou n picos de difração referentes a fase α , e onde m é o número de picos referentes a fase γ (CULLITY, 2001).

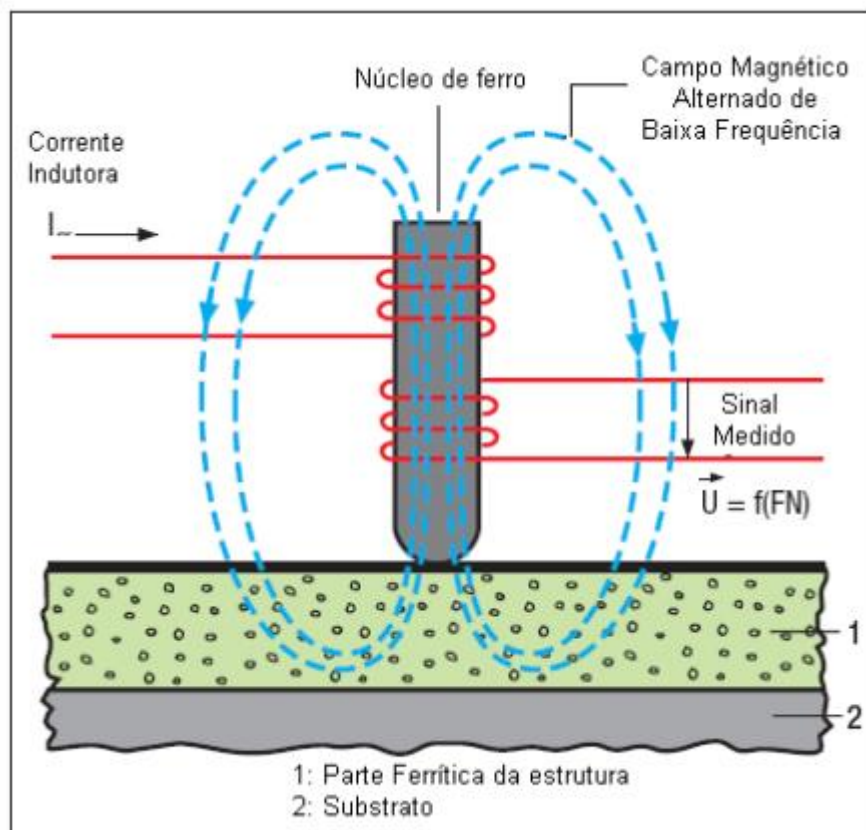
$$V_{\alpha} = \frac{\frac{1}{n} \sum_1^n \frac{I_{\alpha}}{R_{\alpha}}}{\frac{1}{n} \sum_1^n \frac{I_{\alpha}}{R_{\alpha}} + \frac{1}{m} \sum_1^m \frac{I_{\gamma}}{R_{\gamma}}} \quad (11)$$

2.4 FERRITOSCOPIA

A ferritoscopia é uma técnica na qual se mede a fração da fase ferromagnética (α) 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 (γ) 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 et al, 2006).

Figura 14 - Esquemática de funcionamento do ferritoscópio.



Fonte: VALERIANO, 2012.

A presente técnica 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, sua geometria, a presença de textura e distribuição de fases 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; ROMANA, 2009).

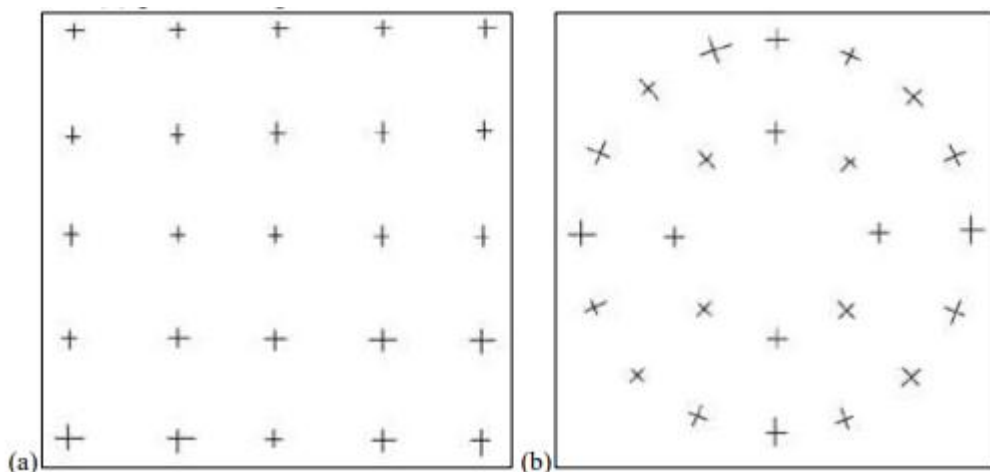
2.5 ESTEREOLOGIA QUANTITATIVA

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 normatizado 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 aleatoriamente 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. Exemplos de grade de pontos podem ser observados 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 total 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 contraste 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[®] da Olympus. 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 ThermoCalc[®].

3.1 TRATAMENTO TÉRMICO E PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA

Para que fosse possível a realização da quantificação de fases, três chapas de aço UNS S31803 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 cm² 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 α 1 ($\lambda=0,154056$ nm, com utilização de cristal monocromador), com varredura de ângulos de difração entre $40^\circ < 2\theta < 100^\circ$, e utilizando-se radiação obtida com fonte de Cr K α 1 ($\lambda=0,22897$ nm), a partir da troca do tubo emissor de radiação e inserção de um filtro de Vanádio para se ter raios-X monocromados na radiação Cr K α 1, devido a inexistência no Centro Universitário FEI de cristal de monocromação para a radiação de cromo, com varredura de ângulos de difração entre $60^\circ < 2\theta < 160^\circ$. Em ambos os casos empregou-se passo de $0,02^\circ$ e taxa de varredura de $0,5^\circ/\text{min}$.

Obtiveram-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 (α). 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 da fração volumétrica 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-padrão 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 um 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, calculou-se a média e desvio padrão de cada amostra em estudo, obtendo-se assim a fração volumétrica para cada temperatura de solubilização.

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.

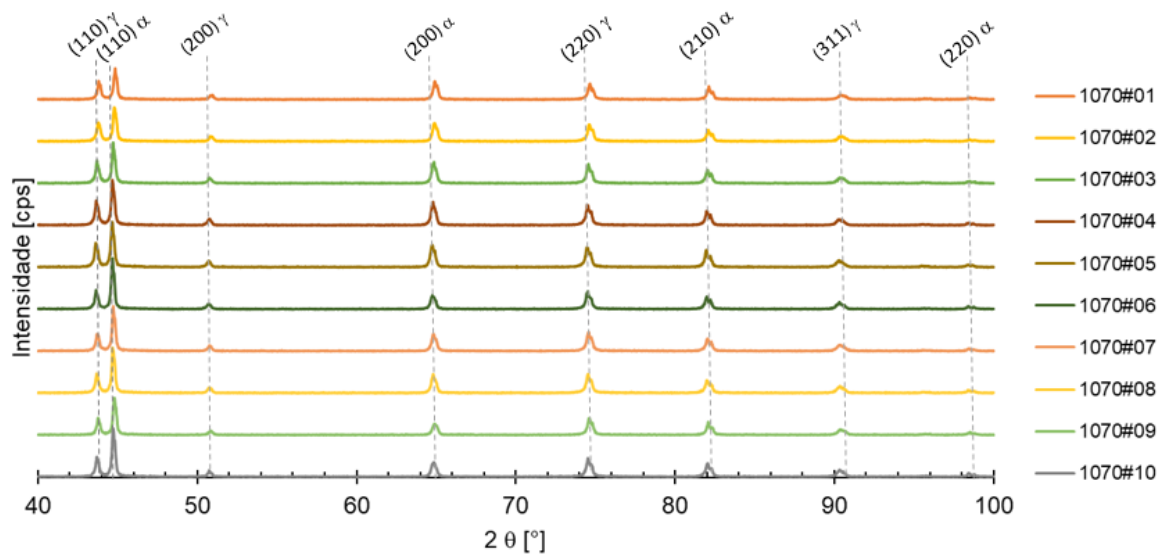
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

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 α 1

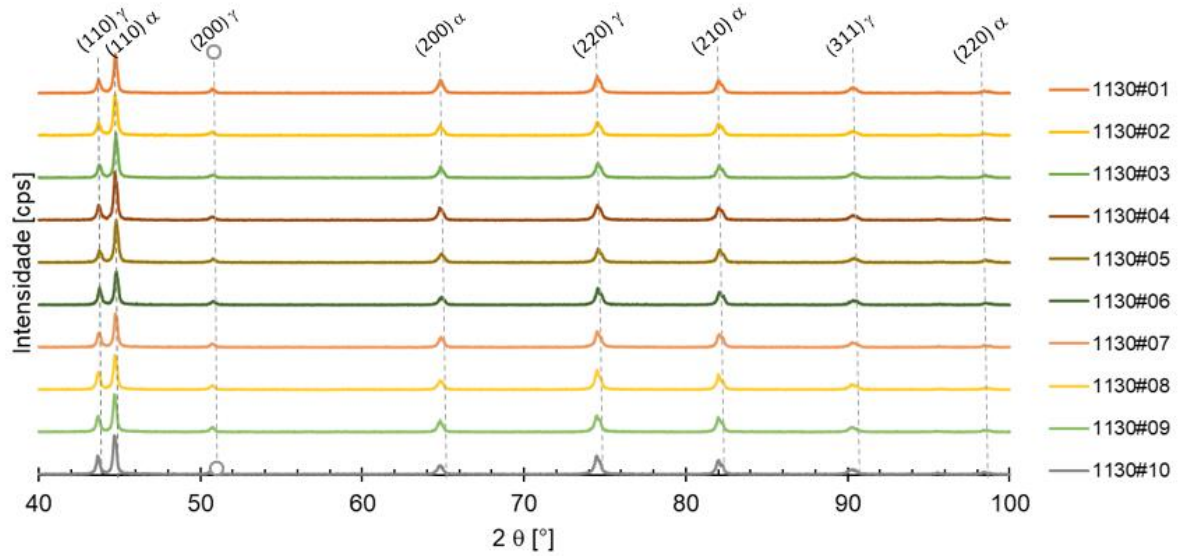
Nas Figuras de 16 a 18 é possível observar gráficos referentes aos ensaios de difratometria de raios-X utilizando a radiação de Cu K α 1 para as amostras solubilizadas a 1070, 1130 e 1180 °C respectivamente. Tem-se a comparação entre os dez difratogramas obtidos para cada temperatura de solubilização, onde é possível observar apenas picos das fases austenita (γ) e ferrita (α).

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



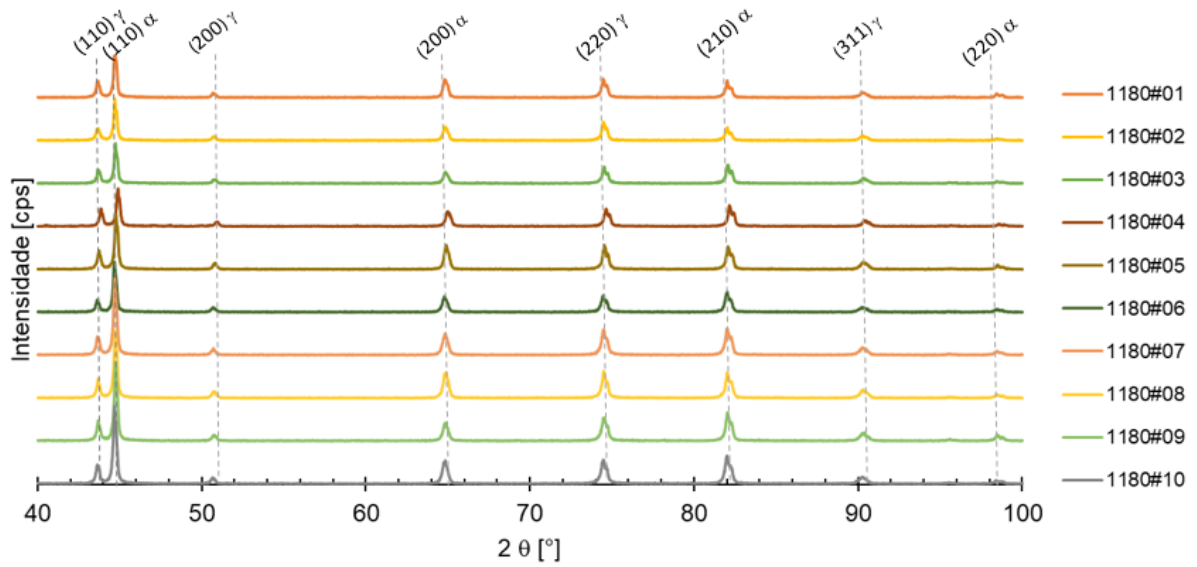
Fonte: autora.

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



Fonte: autora.

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



Fonte: autora.

4.1.1 Cálculo do Parâmetro de Rede

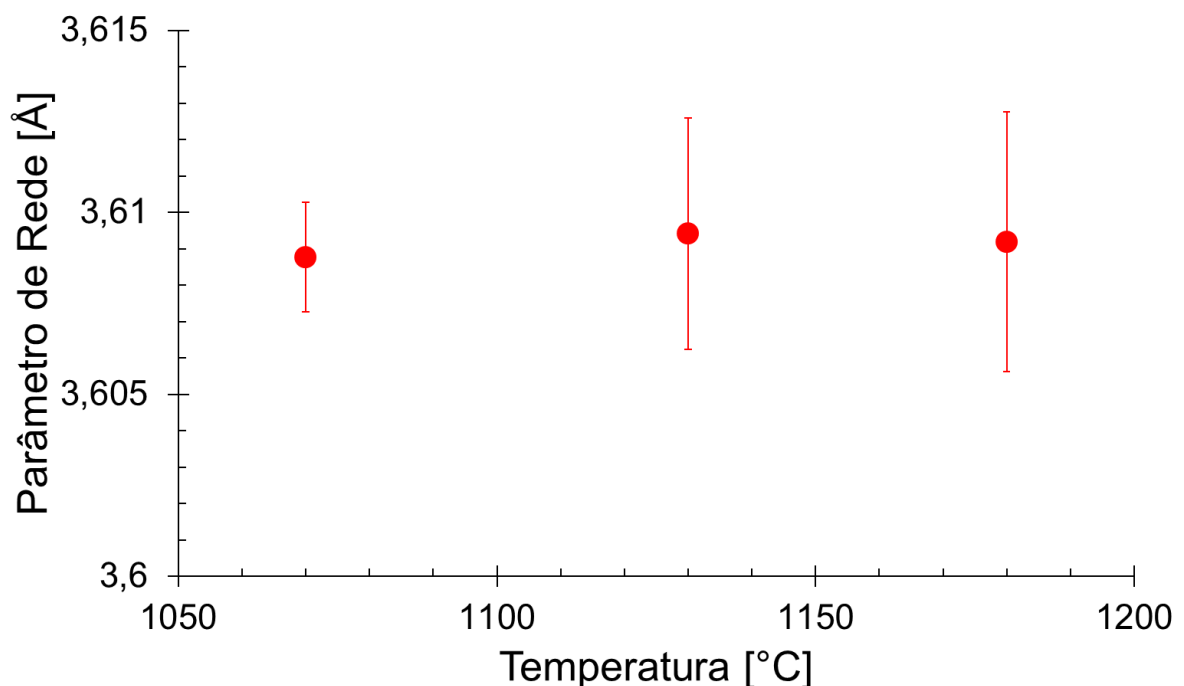
O cálculo do parâmetro de rede a foi realizado através da extrapolação de Nelson-Riley, representado pela Equação 6, através da relação entre a distância interplanar e planos difratados. Na Tabela 4 são apresentadas as variações da média dos parâmetros de rede e o desvio padrão em função da temperatura 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 para as fases austenita e ferrita.

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 (γ)	Ferrita (α)
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 ($\pm 0,001$)

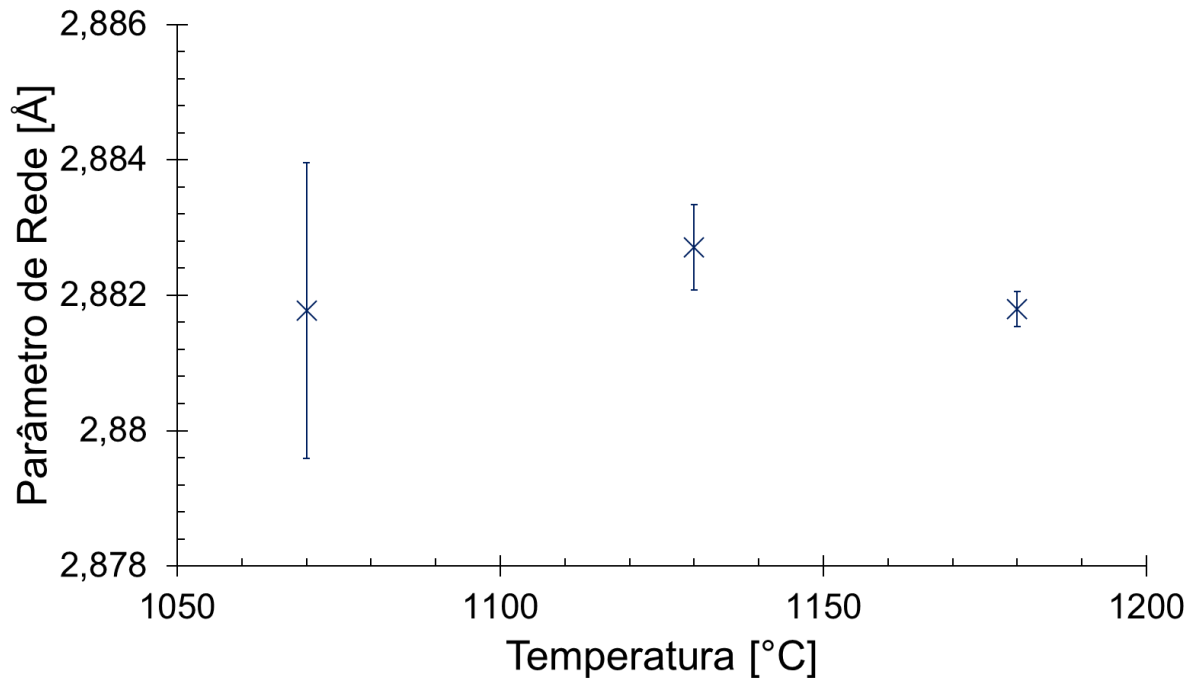
Fonte: autora.

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 de variância estatística, ou teste de ANOVA, é possível comparar a distribuição de três ou mais grupos em amostras independentes, verificando-se a hipótese de que exista uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente. No teste, se $F < F_{\text{crítico}}$ e $p > 0,05$, onde p é o nível de significância, tem-se que as amostras se mantiveram constantes, evidenciando que não houve uma variação significativa. Se $F > F_{\text{crítico}}$ e $p < 0,05$, tem-se que as amostras não possuem a mesma média, ou seja, que haveria uma variação significativa entre elas.

Nas Tabelas 5 e 6, onde tem-se os testes de ANOVA para os parâmetros de rede das fases austenita e ferrita 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.

Tabela 5 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para os parâmetros de rede da fase austenita para a radiação de Cu K α 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.

Tabela 6 – Análise de Variância Estatística (ANOVA) para os parâmetros de rede da fase ferrita para a radiação de Cu K α 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.

4.1.2 Fração volumétrica

A fração volumétrica das fases ferrita e austenita presentes no aço inoxidável dúplex solubilizados a 1070, 1130 e 1180 °C foram obtidas através da Equação 11, calculada através do fator de espalhamento (R), que depende do parâmetro de rede a apresentado no tópico 2.3.1, 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 α 1 em função da temperatura de solubilização.

	Austenita, γ [%]	Ferrita, α [%]
1070 °C	41,2 ($\pm 2,4$)	58,8 ($\pm 2,5$)
1130 °C	43,5 ($\pm 2,9$)	56,5 ($\pm 3,0$)
1180 °C	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 utilizando radiação de Cu K α 1 e de testes de análise de variância estatística (ANOVA), que podem ser observados nas tabelas 8 a 13 para as fases austenita e ferrita, 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 $p > 0,05$, onde p é o nível de significância, estabelecido em 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 a partir de 1130 °C.

Tabela 8 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para as frações volumétricas da fase austenita solubilizadas a 1070 e 1130 °C, para a radiação de Cu K α 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 de Variância Estatística (ANOVA) para as frações volumétricas da fase austenita solubilizadas a 1130 e 1180 °C, para a radiação de Cu K α 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 de Variância Estatística (ANOVA) para as frações volumétricas da fase austenita solubilizadas a 1070 e 1180 °C, para a radiação de Cu K α 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 de Variância Estatística (ANOVA) para as frações volumétricas da fase ferrita solubilizadas a 1070 e 1130 °C, para a radiação de Cu K α 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 de Variância Estatística (ANOVA) para as frações volumétricas da fase ferrita solubilizadas a 1130 e 1180 °C, para a radiação de Cu K α 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 de Variância Estatística (ANOVA) para as frações volumétricas da fase ferrita solubilizadas a 1070 e 1180 °C, para a radiação de Cu K α 1.

Anova: fator único

RESUMO

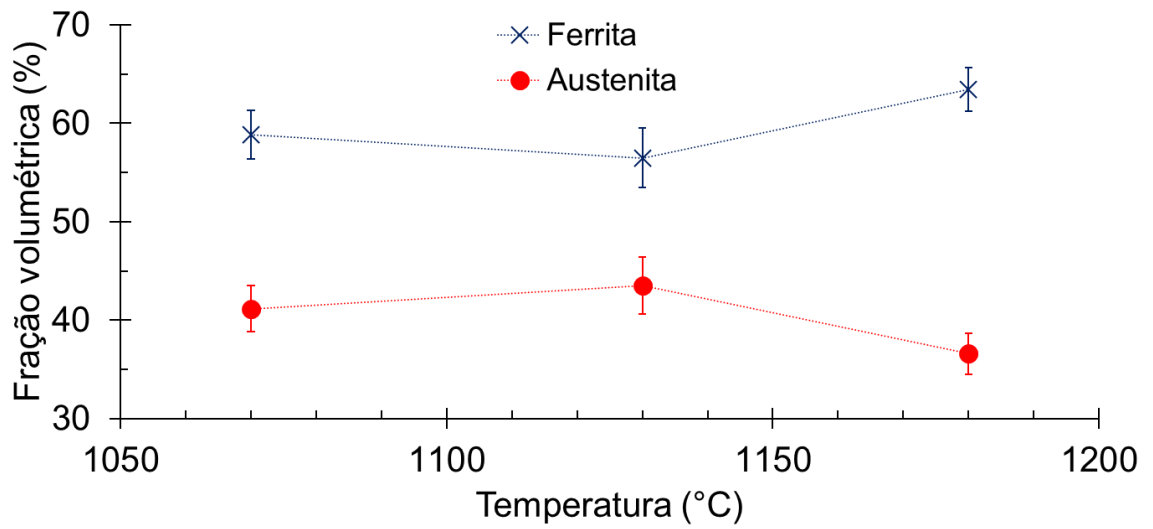
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
1070 °C	10	5,884	0,5884	0,000622
1180 °C	10	6,347	0,6347	0,000487

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 α e austenita γ obtida por DRX Cu $K\alpha_1$ em função da temperatura de solubilização.

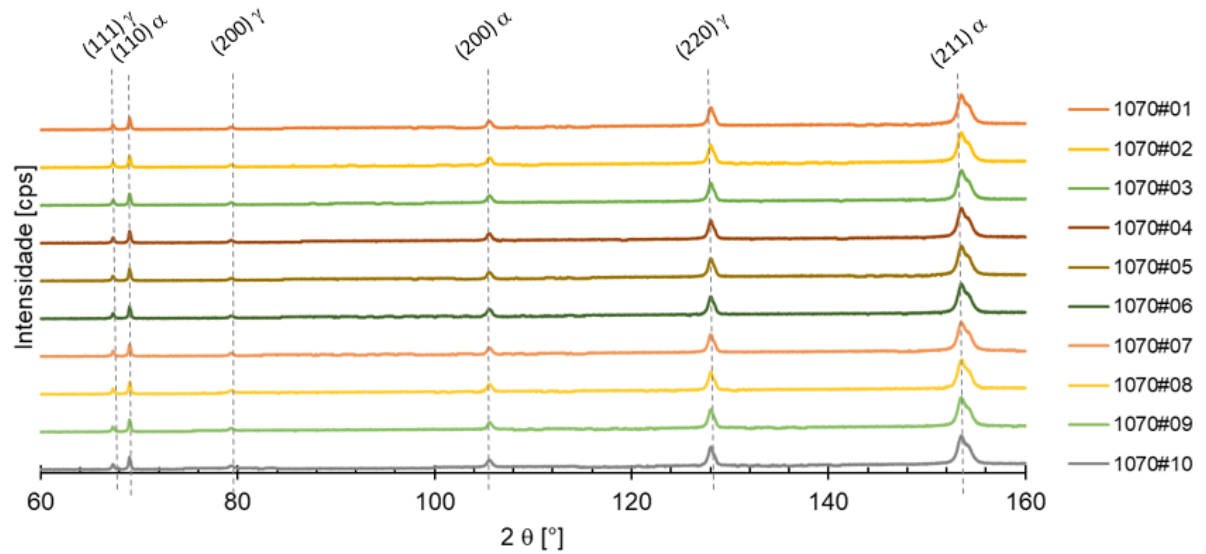


Fonte: autora.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS – X – RADIAÇÃO DE Cr $K\alpha_1$

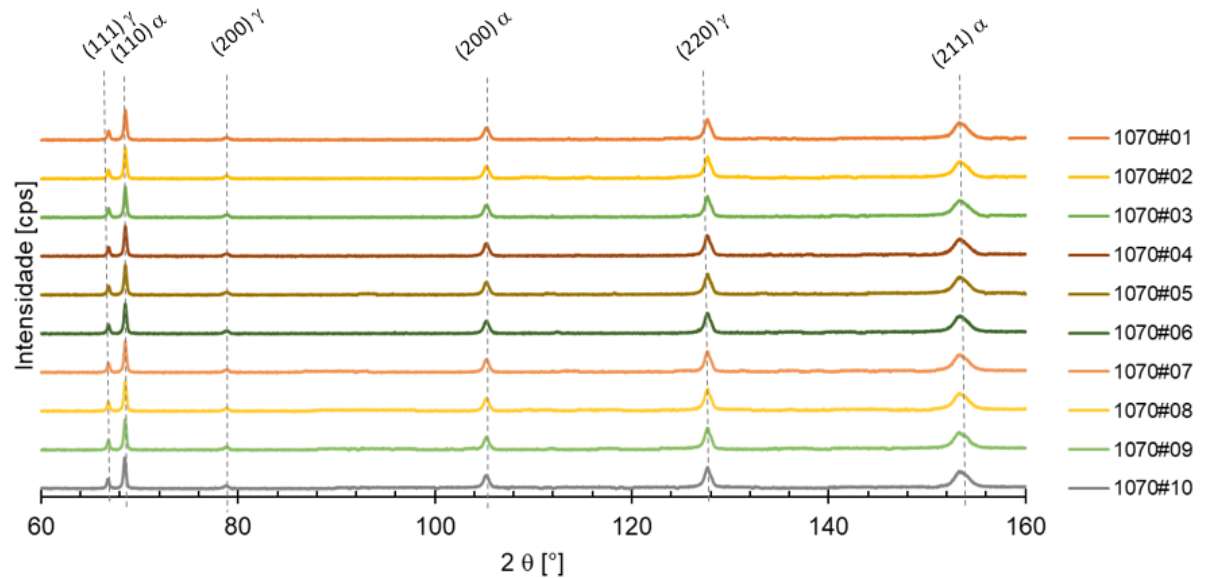
Nas Figuras de 22 a 24 é possível observar gráficos referentes aos ensaios de difratometria de raios-X utilizando a radiação de Cr $K\alpha_1$ para as amostras solubilizadas a 1070, 1130 e 1180 °C respectivamente. Tem-se a comparação entre os dez difratogramas obtidos para cada temperatura de solubilização, onde é possível observar apenas picos das fases austenita (γ) e ferrita (α).

Figura 22 – Difratoogramas do aço UNS S31803 solubilizado a 1070 °C, obtido através de radiação Cr K α 1.



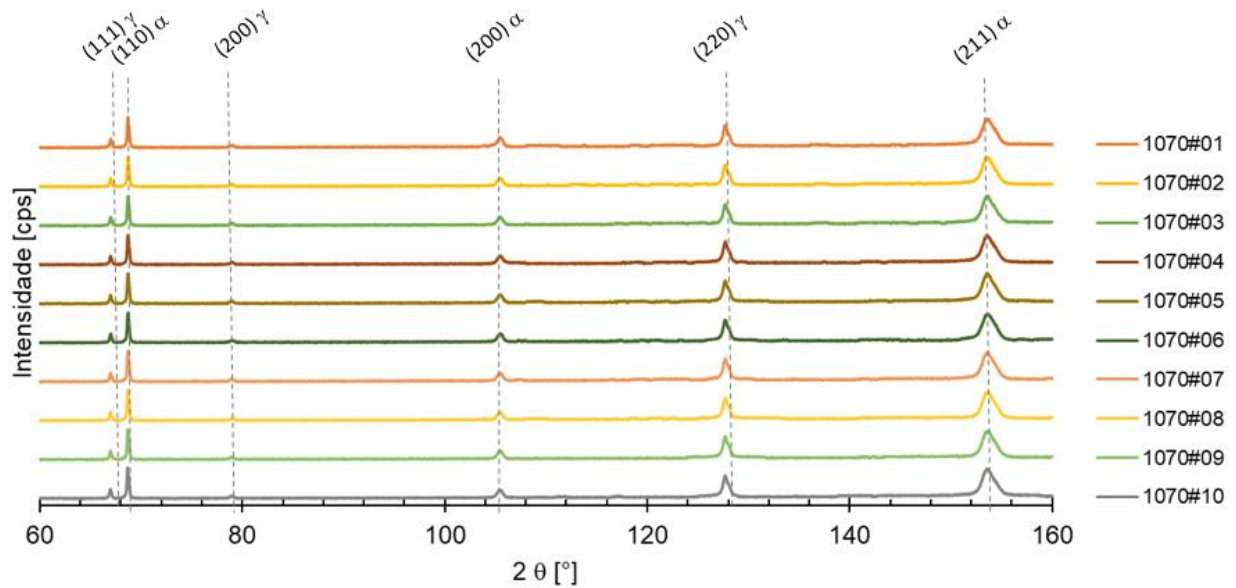
Fonte: autora.

Figura 23 – Difratoogramas do aço UNS 31803 solubilizado a 1130 °C, obtidos através de radiação de Cr K α 1.



Fonte: autora.

Figura 24 – Difratogramas do aço UNS S31803 solubilizado a 1180 °C, obtido através de radiação de Cr K α 1.



Fonte: autora.

4.2.1 Cálculo do Parâmetro de Rede

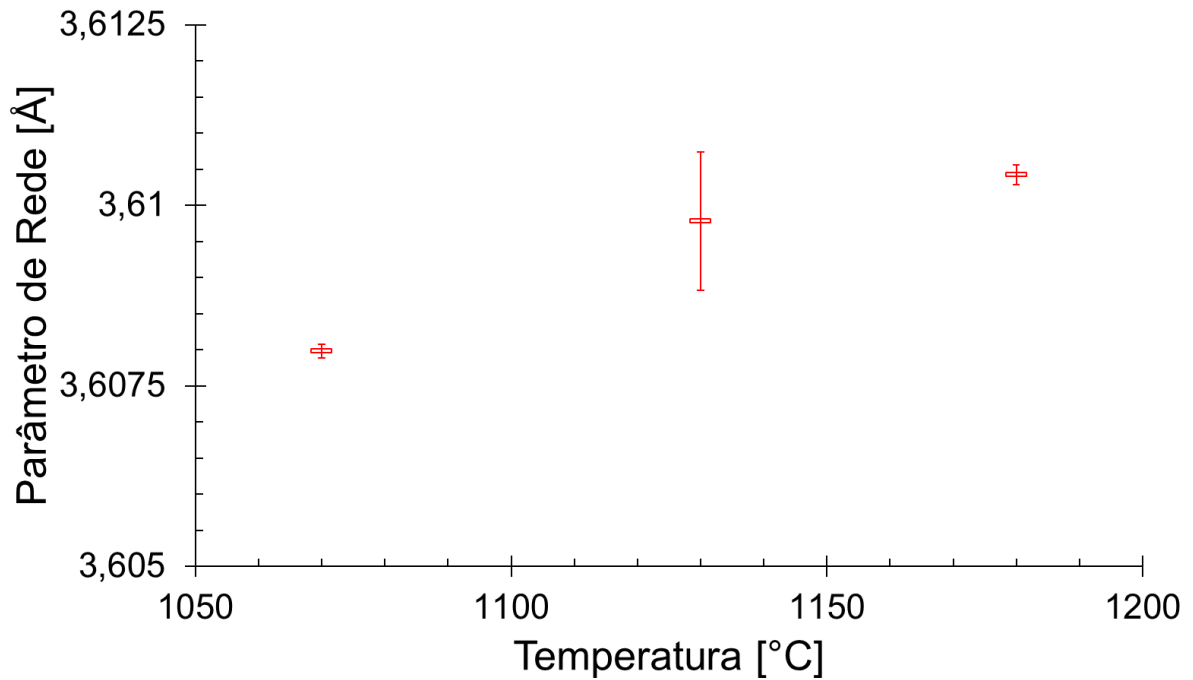
O cálculo do parâmetro de rede a foi realizado através da extrapolação de Nelson-Riley, representado pela Equação 6, através da relação entre a distância interplanar e planos difratados. Na Tabela 14 são apresentadas as variações da média dos parâmetros de rede e o desvio padrão em função da temperatura de solubilização para as fases ferrita e austenita. Nas Figuras 25 e 26 é possível observar a representação gráfica da variação média dos parâmetros de rede e desvio padrão em função da temperatura de solubilização para as fases austenita e ferrita.

Tabela 14 - Parâmetros de rede a [Å] da ferrita e austenita em função das temperaturas de solubilização, obtidos através da radiação de Cr K α 1.

	Austenita (γ)	Ferrita (α)
1070 °C	3,608 ($\pm 0,001$)	2,883 ($\pm 0,001$)
1130 °C	3,610 ($\pm 0,001$)	2,883 ($\pm 0,001$)
1180 °C	3,610 ($\pm 0,001$)	2,882 ($\pm 0,001$)

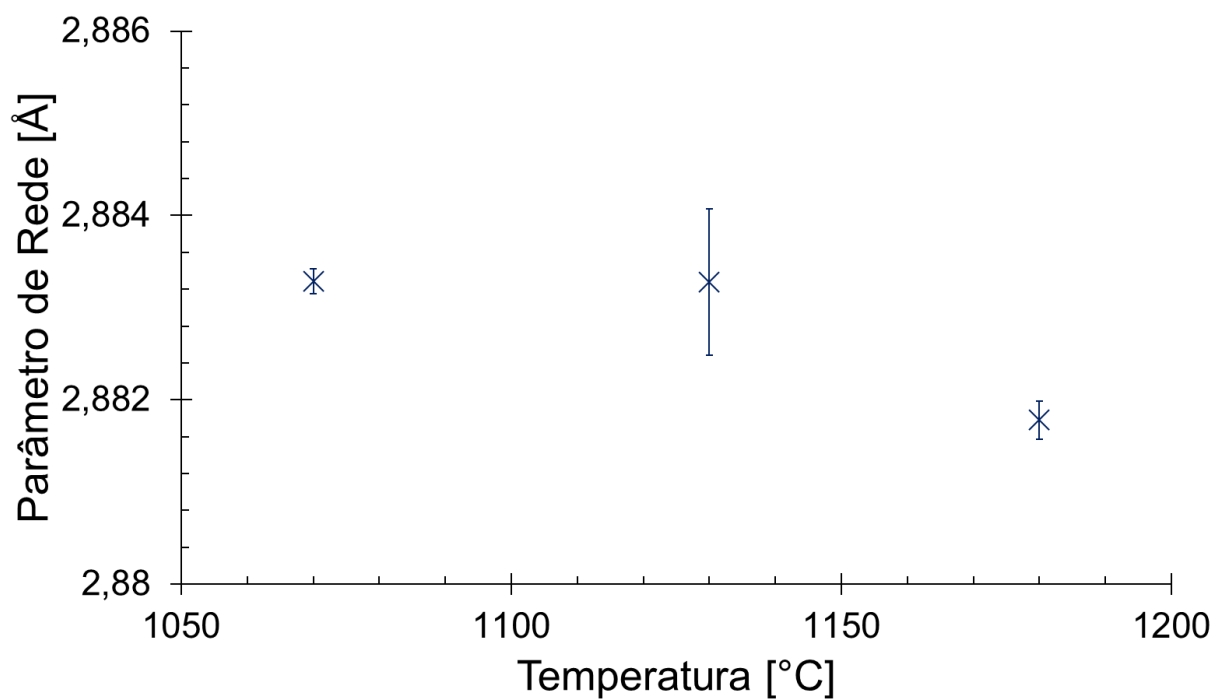
Fonte: autora.

Figura 25 - Parâmetros de rede a [Å] da austenita em função das temperaturas de solubilização, obtidos através da radiação de Cr $K\alpha 1$.



Fonte: autora.

Figura 26 - Parâmetros de rede a [Å] da ferrita em função das temperaturas de solubilização, obtidos através da radiação de Cr $K\alpha 1$.



Fonte: autora.

Através da análise estatística de ANOVA, representados nas Tabelas de 15 a 20 para os parâmetros de rede das fases austenita e ferrita nas temperaturas de solubilização em estudo, foi possível observar que as médias obtidas entre as temperaturas 1070 e 1130 °C e 1130 e 1180 °C, para a fase austenita, que podem ser observados nas Tabelas 15 e 16 respectivamente, se mostraram diferentes, pois $F > F$ crítico, e $p < 0,05$, evidenciando uma variação significativa, enquanto que, ao se comparar as temperaturas 1070 e 1180 °C, representados no teste de ANOVA da tabela 17, é possível notar que não houve uma variação significativa entre as médias, pois $F < F$ críticos e $p > 0,05$. Já para a fase ferrita, os testes de ANOVA entre as médias das temperaturas de solubilização de 1070 e 1130 °C e 1130 e 1180 °C, representados pelas Tabelas 18 e 19, se mostraram iguais, ou seja, $F < F$ crítico, com $p > 0,05$, evidenciando que não houve uma variação significativa entre os parâmetros de rede estudados, porém no teste de ANOVA da Tabela 20, referente às temperaturas 1070 e 1180 °C, tem-se que $F > F$ crítico, com $p < 0,05$, mostrando que as médias se mostraram diferentes, ou seja, houve uma variação significativa entre os parâmetros de rede das temperaturas em estudo.

Tabela 15 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para os parâmetros de rede da fase austenita solubilizadas a 1070 e 1130 °C, para a radiação de Cr K α 1.

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
1070 °C	10	36,0797	3,60797	9E-09
1130 °C	10	36,0978	3,60978	1,02E-06

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	1,64E-05	1	1,64E-05	31,98969	2,3E-05	4,413873
Dentro dos grupos	9,22E-06	18	5,12E-07			
Total	2,56E-05	19				

Fonte: autora.

Tabela 16 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para os parâmetros de rede da fase austenita solubilizadas a 1130 e 1180 °C, para a radiação de Cr K α 1.

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
1130 °C	10	36,0978	3,60978	1,02E-06
1180 °C	10	36,1042	3,61042	2,18E-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	2,05E-06	1	2,05E-06	3,950279	0,062295	4,413873
Dentro dos grupos	9,33E-06	18	5,18E-07			
Total	1,14E-05	19				

Fonte: autora.

Tabela 17 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para os parâmetros de rede da fase austenita solubilizadas a 1070 e 1180 °C, para a radiação de Cr K α 1.

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
1070 °C	10	36,0797	3,60797	9E-09
1180 °C	10	36,1042	3,61042	2,18E-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	3E-05	1	3E-05	1950,271	8,33E-20	4,413873
Dentro dos grupos	2,77E-07	18	1,54E-08			
Total	3,03E-05	19				

Fonte: autora.

Tabela 18 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para os parâmetros de rede da fase ferrita solubilizadas a 1070 e 1130 °C, para a radiação de Cr K α 1.

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
1070 °C	10	28,8217	2,88217	9,42E-06
1130 °C	10	28,8328	2,88328	6,31E-07

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	6,16E-06	1	6,16E-06	1,225333	0,282891	4,413873
Dentro dos grupos	9,05E-05	18	5,03E-06			
Total	9,67E-05	19				

Fonte: autora.

Tabela 19 – Análise de Variância Estatística (ANOVA) para os parâmetros de rede da fase ferrita solubilizadas a 1130 e 1180 °C, para a radiação de Cr K α 1.

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
1130 °C	10	28,8328	2,88328	6,31E-07
1180 °C	10	28,8178	2,88178	4,18E-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	1,13E-05	1	1,13E-05	33,46001	1,76E-05	4,413873
Dentro dos grupos	6,05E-06	18	3,36E-07			
Total	1,73E-05	19				

Fonte: autora.

Tabela 20 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para os parâmetros de rede da fase ferrita solubilizadas a 1070 e 1180 °C, para a radiação de Cr K α 1.

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
1070 °C	10	36,0797	3,60797	9E-09
1180 °C	10	36,1042	3,61042	2,18E-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	3E-05	1	3E-05	1950,271	8,33E-20	4,413873
Dentro dos grupos	2,77E-07	18	1,54E-08			
Total	3,03E-05	19				

Fonte: autora.

4.2.2 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 11, calculada através do fator de espalhamento (R), que depende do parâmetro de rede a apresentado no tópico 2.3.1, 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 21.

Tabela 21 - Fração volumétrica das fases ferrita e austenita obtidas por DRX Cr K α 1 em função da temperatura de solubilização.

	Austenita, γ [%]	Ferrita, α [%]
1070 °C	40,1 (\pm 3,4)	59,9 (\pm 3,6)
1130 °C	40,3 (\pm 1,7)	59,7 (\pm 1,8)
1180 °C	39,1 (\pm 2,5)	60,9(\pm 2,7)

Fonte: autora.

Através dos resultados de fração volumétrica das fases presentes nos materiais em estudo obtido através da difratometria de raios-X utilizando radiação de Cr K α 1 e de testes de

análise estatística ANOVA, que podem ser observados nas Tabelas 22 e 23 para as fases austenita e ferrita, é possível notar que não houve uma variação significativa das frações volumétricas das fases presentes com o aumento da temperatura de solubilização, pois os resultados dos testes para as temperaturas de 1070, 1130 e 1180 °C mostram que as frações volumétricas se mantiveram constantes pois $F < F$ crítico e $p > 0,05$. A comparação dos resultados de fração volumétrica obtidos por DRX Cr K α 1 podem ser observados através do gráfico representado na Figura 27, no qual é possível observar que não houve uma variação significativa na fração volumétrica das fases austenita e ferrita para as temperaturas de solubilização em estudo.

Tabela 22 – Análise de Variância Estatística (ANOVA) para as frações volumétricas da fase austenita solubilizadas a 1070, 1130 e 1180 °C, para a radiação de Cr K α 1.

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
1070 °C	10	4,008	0,4008	0,001184
1130 °C	10	4,031	0,4031	0,00033
1180 °C	10	3,908	0,3908	0,000721

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	0,000855	2	0,000428	0,573916	0,570038	3,354131
Dentro dos grupos	0,020118	27	0,000745			
Total	0,020973	29				

Fonte: autora.

Tabela 23 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para as frações volumétricas da fase ferrita solubilizadas a 1070, 1130 e 1180 °C, para a radiação de Cr K α 1.

Anova: fator único

RESUMO

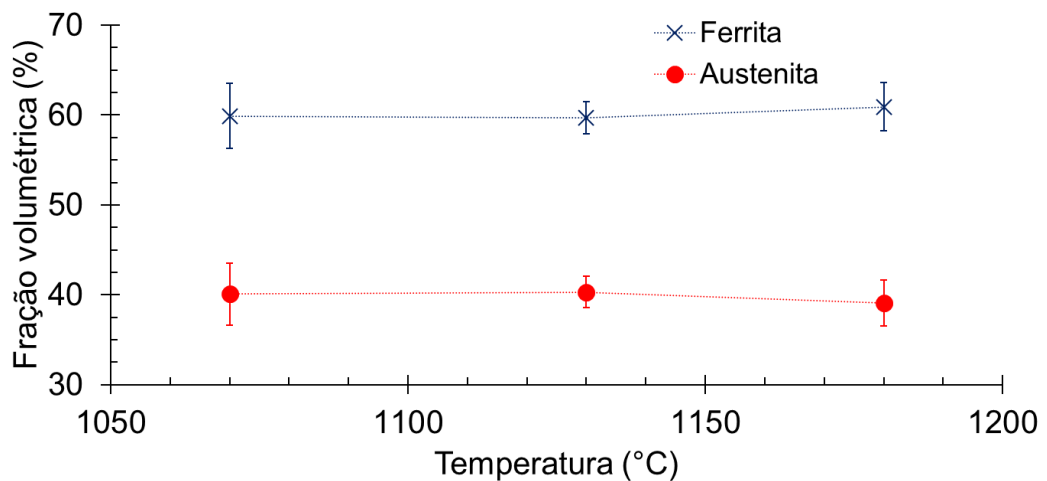
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
1070 °C	10	5,992	0,5992	0,001184
1130 °C	10	5,969	0,5969	0,00033
1180 °C	10	6,093	0,6093	0,000718

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	0,00087	2	0,000435	0,584911	0,56406	3,354131
Dentro dos grupos	0,020085	27	0,000744			
Total	0,020955	29				

Fonte: autora.

Figura 27 – Fração volumétrica das fases ferrita a e austenita g obtida por DRX Cr K α 1 em função da temperatura de solubilização.



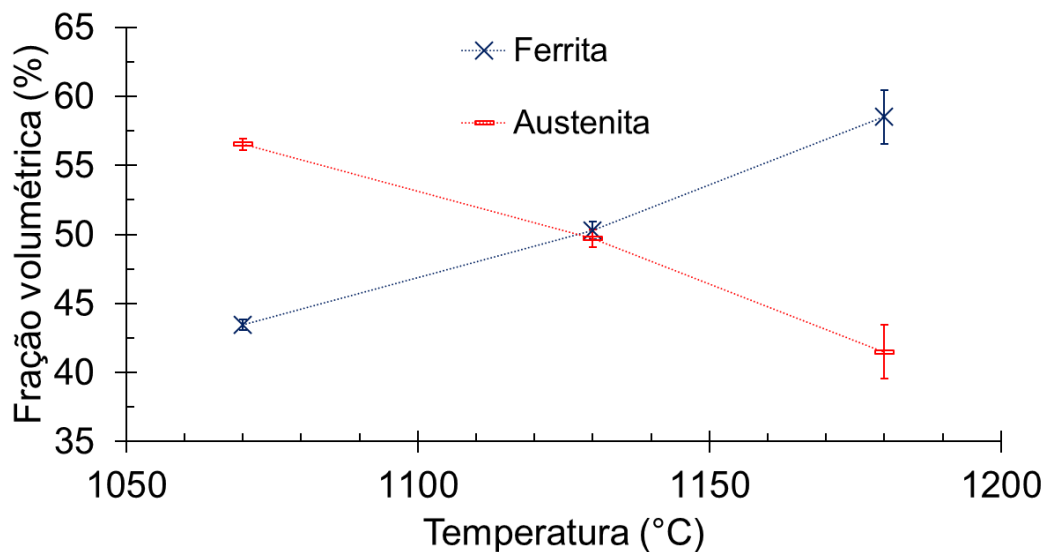
Fonte: autora.

4.3 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 28 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 28 - Fração volumétrica das fases ferrita (α) e austenita (γ) em função da temperatura de solubilização obtida através de medições magnéticas utilizando-se o ferritoscópio.



Fonte: autora.

4.4 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. Na figura 29 é possível observar micrografias obtidas por microscopia óptica das amostras solubilizada a 1070, 1130 e 1180 °C por 30 minutos após ataque com Beraha Modificado, onde 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 30, onde pode-se notar o aumento da fração volumétrica da fase ferrita com o aumento da temperatura de solubilização. Nota-se também que a amostra tratada por 30 min a 1070 °C (Figura 30 A) tem tamanho de grão inferior aos obtidos nas demais temperaturas, enquanto a amostra tratada por 1180 °C possui grãos equiaxiais.

Figura 29 - Micrografias obtidas por microscopia óptica das amostras solubilizadas a 1070 °C (A), 1130 °C (B) e 1180 °C (C) por 30 minutos, após ataque com Beraha Modificado (aumento de 200 vezes).

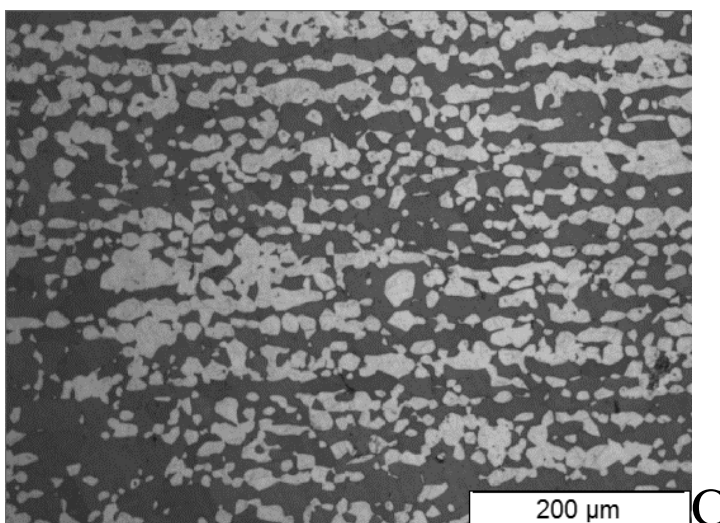
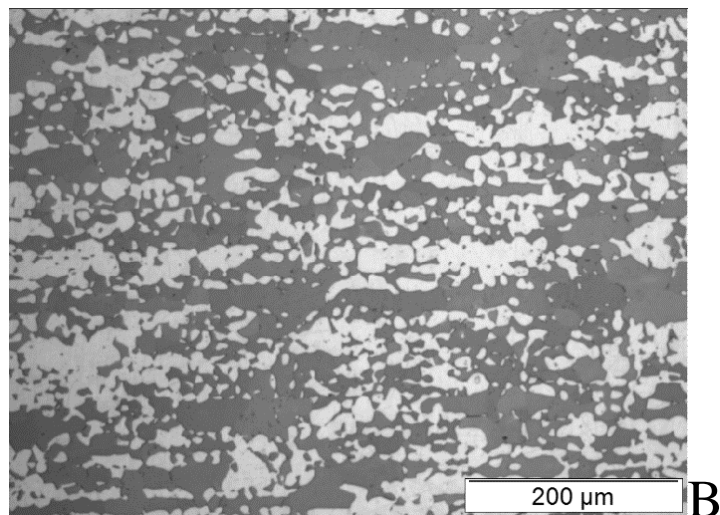
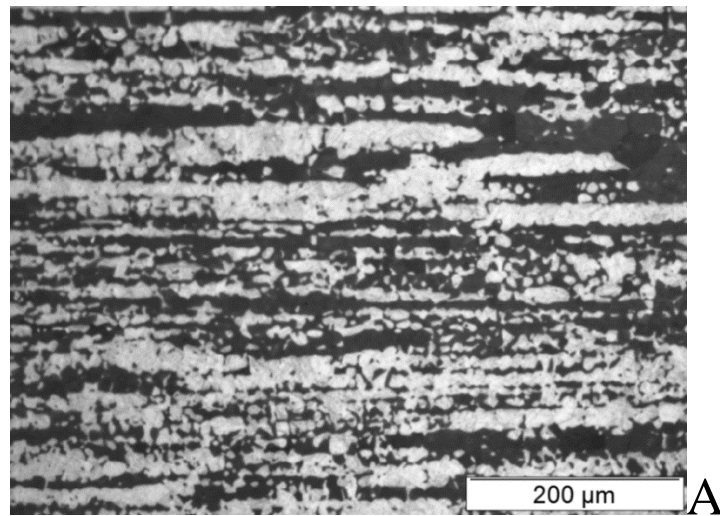
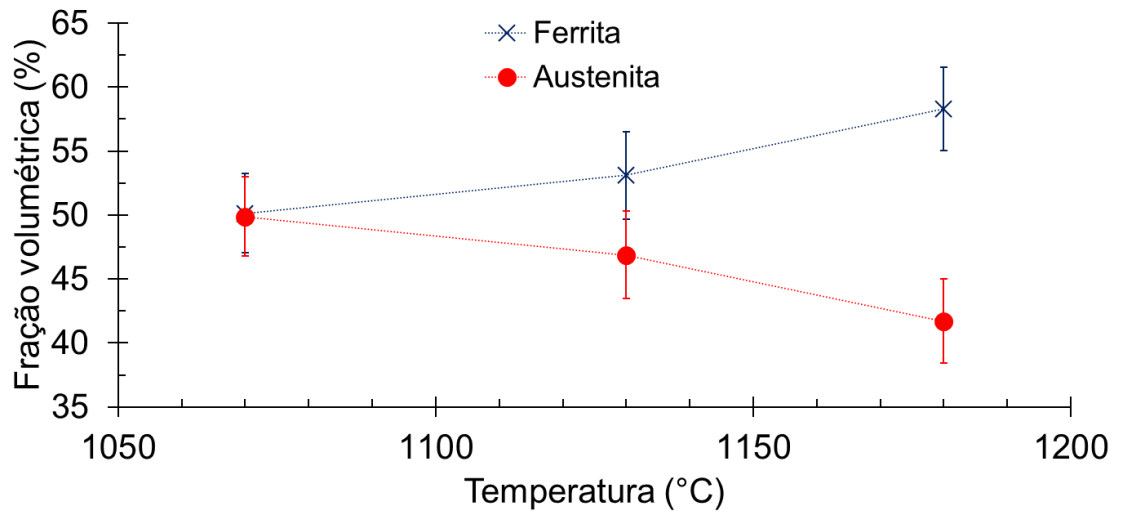


Figura 30 - Fração volumétrica das fases ferrita (α) e austenita (γ) em função da temperatura de solubilização obtida através da estereologia quantitativa.

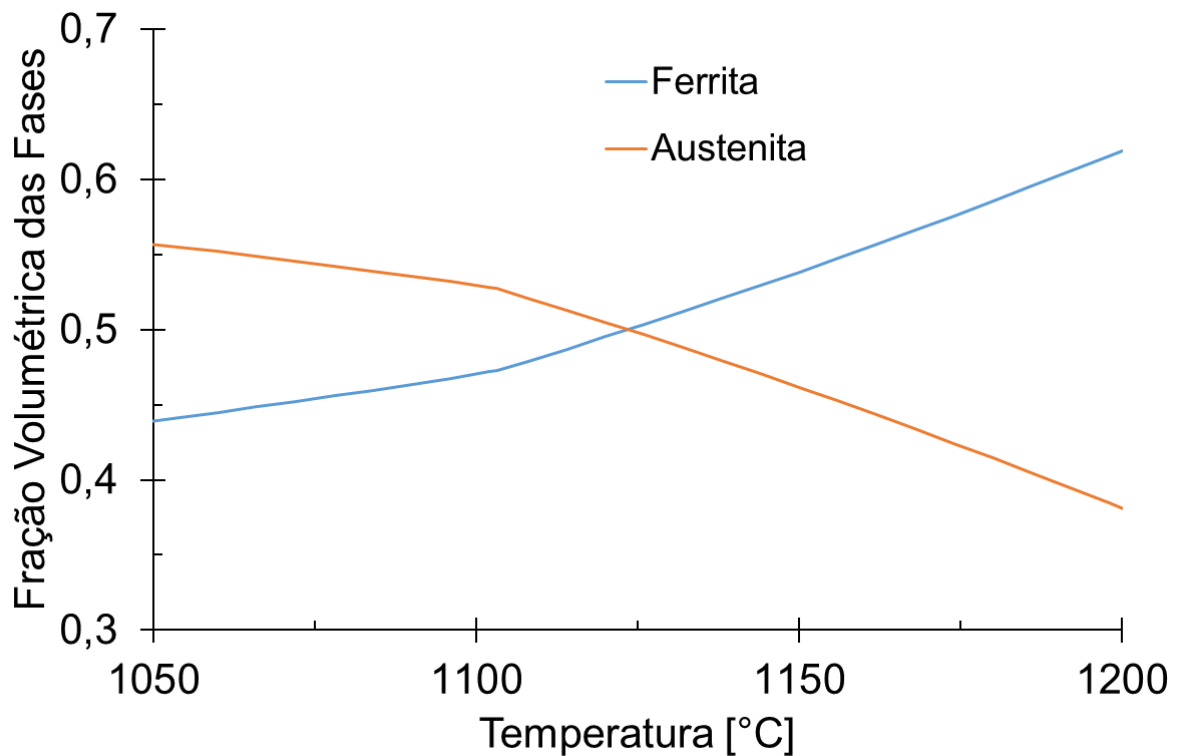


Fonte: autora.

4.5 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 31.

Figura 31 - 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, como esperado pela revisão da literatura realizada.

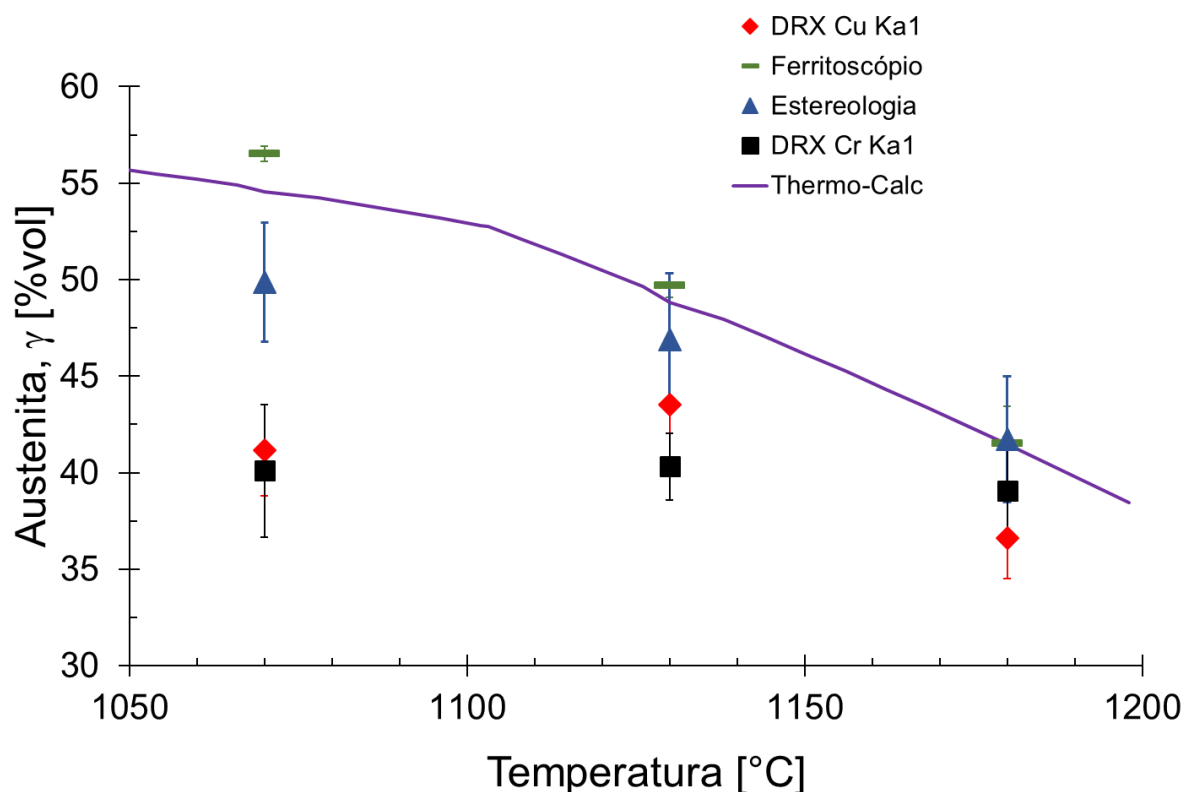
4.6 COMPARAÇÃO DAS TÉCNICAS DE QUANTIFICAÇÃO E EQUILÍBRIO SIMULADO

A partir dos testes de ANOVA representados nas Tabelas de 5 a 10, realizados para as frações volumétricas das fases ferrita e austenita obtidas pela DRX utilizando radiação de $\text{Cu K}\alpha 1$ nas temperaturas de solubilização estudadas, pode-se observar 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.

Já os testes de ANOVA representados nas Tabelas 15 e 16, referentes às frações volumétricas das fases ferrita e austenita obtidas pela DRX utilizando a radiação de Cr $K\alpha 1$ nas temperaturas de solubilização estudadas, mostram que não houve uma variação significativa das frações volumétricas das fases com o aumento da temperatura de solubilização.

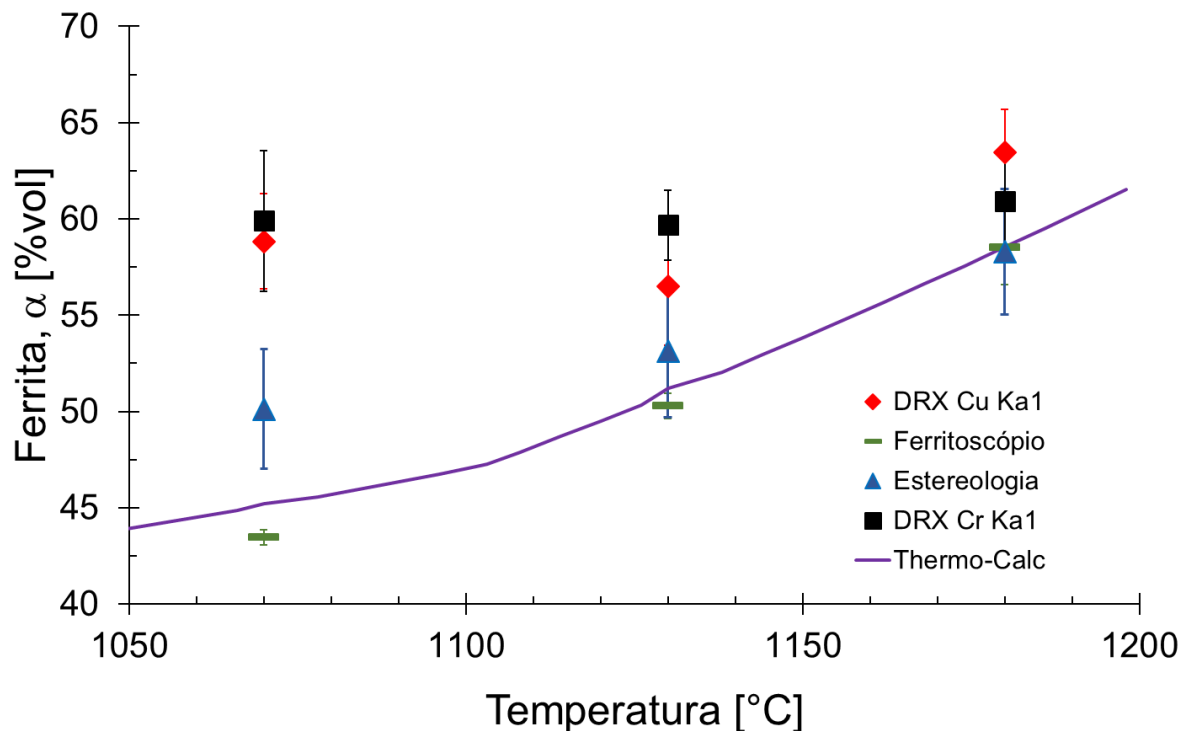
Os valores obtidos através da DRX com radiação de Cu $K\alpha 1$ e Cr $K\alpha 1$ foram bastante divergentes aos obtidos através do Thermo-Calc, apesar da DRX Cu $K\alpha 1$ seguir a tendência obtida pelas demais técnicas de quantificação em estudo, como pode-se observar nos gráficos representados pelas Figuras 32 e 33, onde tem-se uma comparação dos valores obtidos através da simulação computacional, DRX Cu $K\alpha 1$, ferritoscopia e estereologia quantitativa.

Figura 32 - Comparação da fração volumétrica da fase austenita γ em função da temperatura de solubilização obtido através de DRX Cu $K\alpha 1$, Thermo-Calc, ferritoscópio e estereologia quantitativa.



Fonte: autora.

Figura 33 - Comparação da fração volumétrica da fase ferrita α em função da temperatura de solubilização obtido através de DRX Cu $K\alpha_1$, Thermo-Calc, ferritoscópico e estereologia quantitativa.



Fonte: autora.

Nos gráficos representados pelas Figuras 32 e 33, é possível observar que os resultados obtidos através das técnicas de ferritoscopia e estereologia quantitativa são bastante próximos, especialmente nas temperaturas de 1130 e 1180 °C, além de seguirem a tendência dos resultados obtidos pela simulação computacional utilizando o software Thermo-Calc®, comprovando o aumento da fração volumétrica da fase ferrita e consequente diminuição da fração volumétrica com o aumento da temperatura de solubilização, apesar dos valores não se coincidirem totalmente.

Apesar da técnica de ferritoscopia sofrer influências da textura e distribuição de fases do material, não foi possível observar o efeito dessa influência nas medições realizadas, como pode ser observado através dos pequenos desvios-padrão obtidos.

Mediante os resultados obtidos através da difratometria de raios-X utilizando-se a radiação de cromo $K\alpha_1$, é possível observar que a técnica não é eficaz para a realização da quantificação da fração volumétrica de aços inoxidáveis dúplex pois ela falha em qualquer temperatura, devido à grande diferença entre os resultados obtidos pelas demais técnicas, além

do método não ter quantificado uma variação na fração volumétrica do material com o aumento da temperatura de solubilização, como deveria ter ocorrido.

Já os resultados obtidos por difratometria de raio-X utilizando a radiação de cobre $K\alpha_1$ 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.

Analisando-se as duas fontes utilizadas na difratometria de raios-X, tem-se que a radiação de Cu é melhor para a caracterização e quantificação de fases em relação à radiação de Cr. Isso possivelmente ocorreu pois, ao se realizar a DRX usando fonte de Cu $K\alpha_1$, utilizou-se o cristal monocromador, que atua como um divisor e focalizador de feixes, e que é colocado próximo ao detector de raios-X. Ao se realizar a DRX usando fonte de Cr $K\alpha_1$, utilizou-se um filtro de vanádio, que é posicionado próximo ao tubo de emissão de raios-X, não sendo capaz de filtrar, por exemplo, a contaminação harmônica gerada pela difração no material, permitindo assim a influência da fluorescência dos raios-X na medição das fases presentes no material, provocando problemas de contaminação no difratograma, como intensidade maior e ruídos de fundo. Influência essa que pode ser observada nos difratogramas obtidos para a radiação de Cr $K\alpha_1$, representados nas Figuras de 22 a 24, onde tem-se que os picos difratados nos ângulos maiores possuem uma intensidade muito maior em relação aos demais, além de se notar a presença do ruído de fundo, quando comparado aos difratogramas obtidos para a radiação de Cu $K\alpha_1$, representados nas Figuras de 16 a 18.

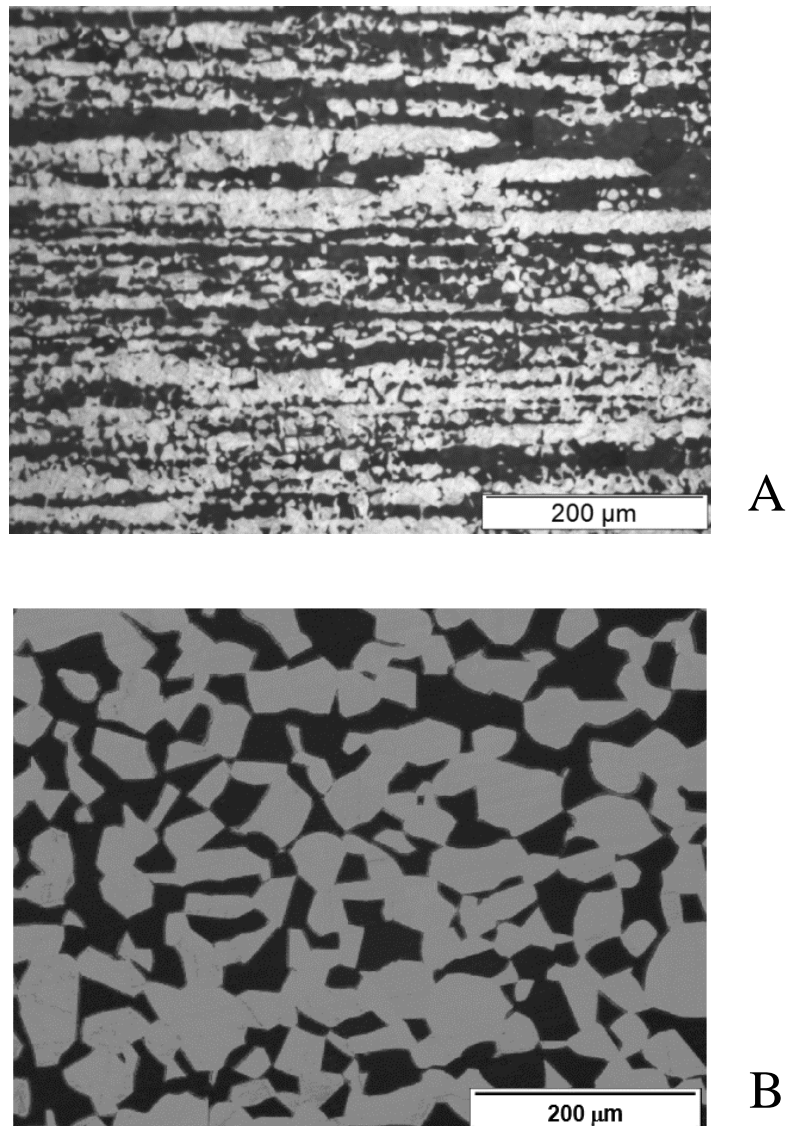
Outro fator que dificulta a análise de DRX utilizando a radiação de Cr $K\alpha_1$ é o seu comprimento de onda ($\lambda_{Cr} = 0,22897$ nm) que é inferior ao comprimento de onda do Cu $K\alpha_1$ ($\lambda_{Cu} = 0,154056$ nm), gerando uma necessidade de se realizar a varredura de ângulos de difração com uma maior amplitude em relação à radiação de cobre. Como o limite para se realizar a difração é $2\theta = 180^\circ$ devido à aspectos geométricos da análise, a utilização da fonte de cromo passa a ser limitada, pois menos picos são difratados gerando assim menos informações para se

realizar a caracterização do material, obtendo também maior dispersão nos resultados e menor poder de discriminação.

4.7 TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO A 1070 °C POR 168 HORAS

A fim de se estudar a influência da distribuição de fases e textura do material na difratometria de raios-X e promover uma redução dos efeitos gerados pela microestrutura presente na chapa laminada a 1070 °C, foi realizado o tratamento térmico de solubilização pelo período de 168 horas na mesma temperatura, para que houvesse o crescimento de grão e consequentemente diminuição do bandeamento da microestrutura. Na Figura 34 é possível observar as micrografias das amostras tratadas termicamente a 1070 °C por 30 minutos e por 168 horas, onde nota-se a diferença entre as microestruturas, na qual tem-se uma microestrutura bandeada na micrografia A, solubilizada por 30 minutos, e uma microestrutura com grãos equiaxiais na micrografia B, solubilizada por 168 horas.

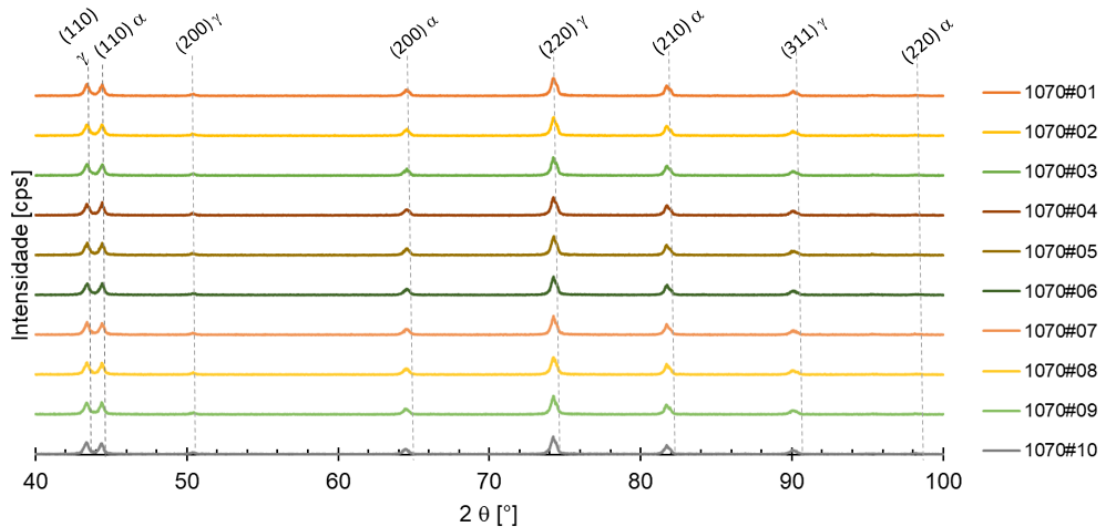
Figura 34 - Micrografias obtidas por microscopia óptica das amostras solubilizadas a 1070 °C por 30 minutos (A) e por 168 horas (B), após ataque com Beraha Modificado (aumento de 200 vezes).



Fonte: autora.

Para a amostra tratada termicamente por 168 horas, realizou-se DRX utilizando fonte de Cu K α 1, ferritoscopia e estereologia quantitativa. Os difratogramas podem ser observados na Figura 35, onde é possível observar apenas picos das fases austenita (γ) e ferrita (α).

Figura 35 – Difratogramas do aço UNS S31803 solubilizado a 1070 °C por 168 horas, obtido através de radiação de Cu K α 1.



Fonte: autora.

Através dos difratogramas obtidos, foi possível a obtenção das frações volumétricas das fases presentes, que podem ser observadas na Tabela 24, onde tem-se a comparação entre as frações volumétricas das amostras solubilizadas a 1070 °C nos períodos de 30 minutos e 168 horas, além dos resultados obtidos por ferritoscopia e estereologia quantitativa.

Tabela 24 – Fração volumétrica das fases ferrita e austenita obtidas por DRX Cu K α 1, ferritoscopia e estereologia quantitativa para a temperatura de 1070 °C nos períodos de 30 minutos e 168 horas.

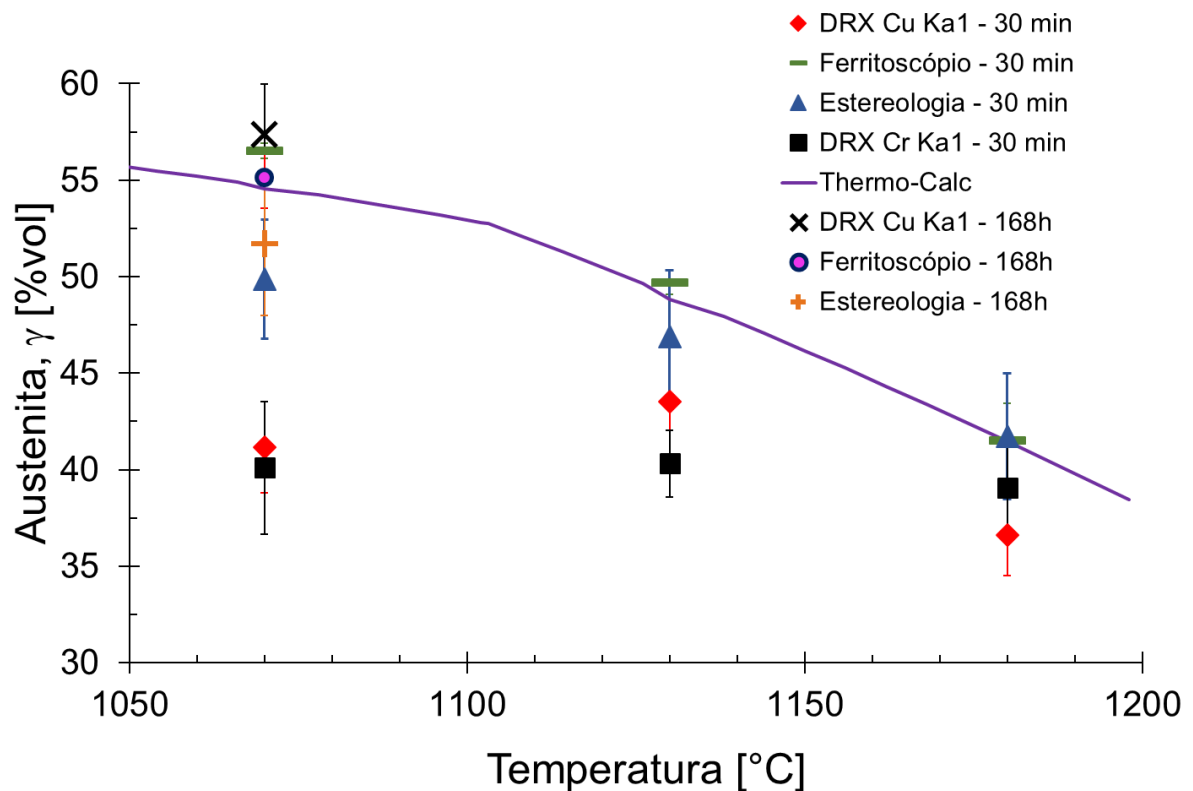
Temperatura (°C)	Austenita, γ		Ferrita, α	
	1070 30 min	1070 168 horas	1070 30 min	1070 168 horas
DRX Cu Kα1 (%)	41,16 (\pm 2,37)	57,36 (\pm 2,32)	58,84 (\pm 2,49)	43,21 (\pm 2,29)
Ferritoscópio (%)	56,53 (\pm 0,40)	55,13 (\pm 1,57)	43,47 (\pm 0,40)	44,87 (\pm 1,57)
Estereologia Quantitativa (%)	49,87 (\pm 3,10)	51,7 (\pm 3,72)	50,13 (\pm 3,10)	48,30 (\pm 3,72)

Fonte: autora.

Através dos resultados representados na Tabela 24 é possível observar que não houve alterações significativas nos valores obtidos através das técnicas de ferritoscopia e estereologia quantitativa para as amostras solubilizadas por 30 minutos e por 168 horas, evidenciando que o aumento do tempo de solubilização não afetou a fração volumétrica das fases presentes, porém nota-se uma variação bastante significativa entre os valores obtidos através da difratometria de raios-X, evidenciando a influência da distribuição de fases e textura para a técnica em estudo.

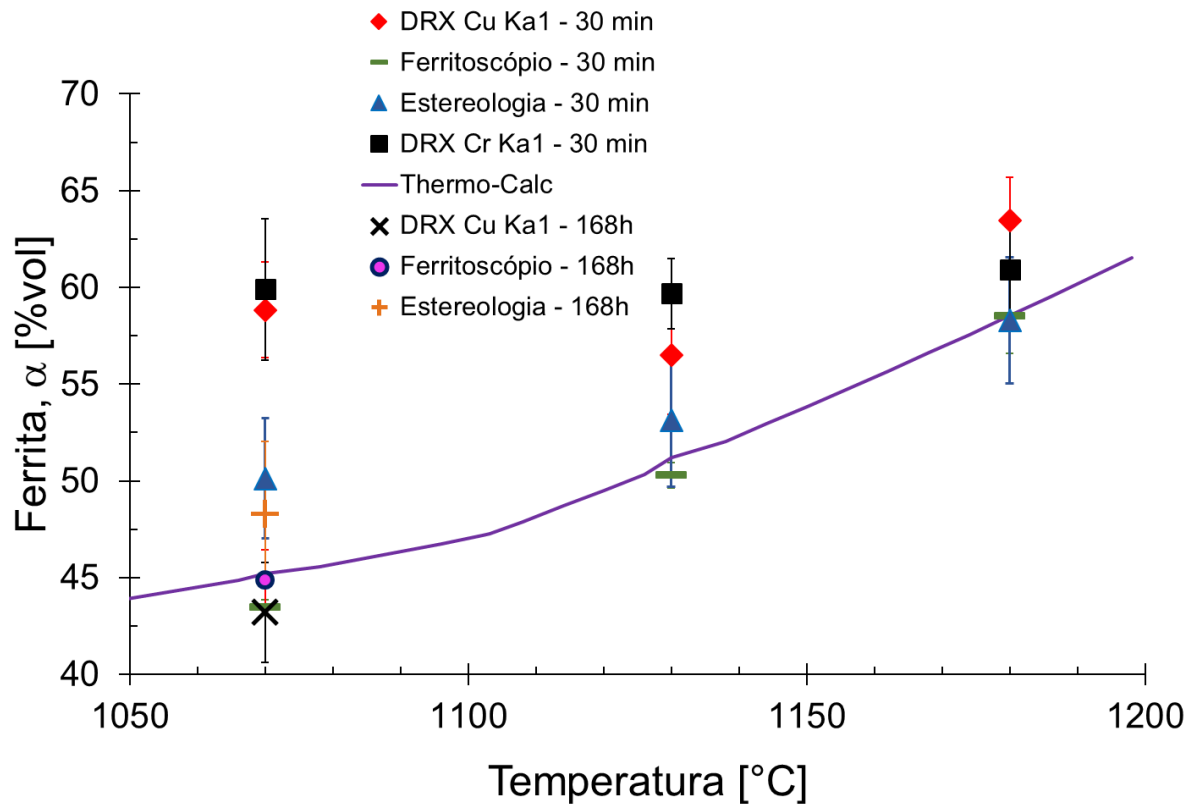
Mediante ao ajuste realizado para o método de difratometria de raios-X através do aumento do tempo de solubilização, pode-se observar, nas Figuras 36 e 37, para as fases austenita e ferrita, a nova comparação de frações volumétricas obtidas para as temperaturas em estudo.

Figura 36 - Comparação da fração volumétrica da fase austenita γ em função da temperatura de solubilização obtido através de DRX Cu K α 1, Thermo-Calc, ferritoscópio e estereologia quantitativa.



Fonte: autora.

Figura 37 – Comparação da fração volumétrica da fase ferrita α em função da temperatura de solubilização obtido através de DRX Cu K α 1, Thermo-Calc, ferritoscópio e estereologia quantitativa.



Fonte: autora.

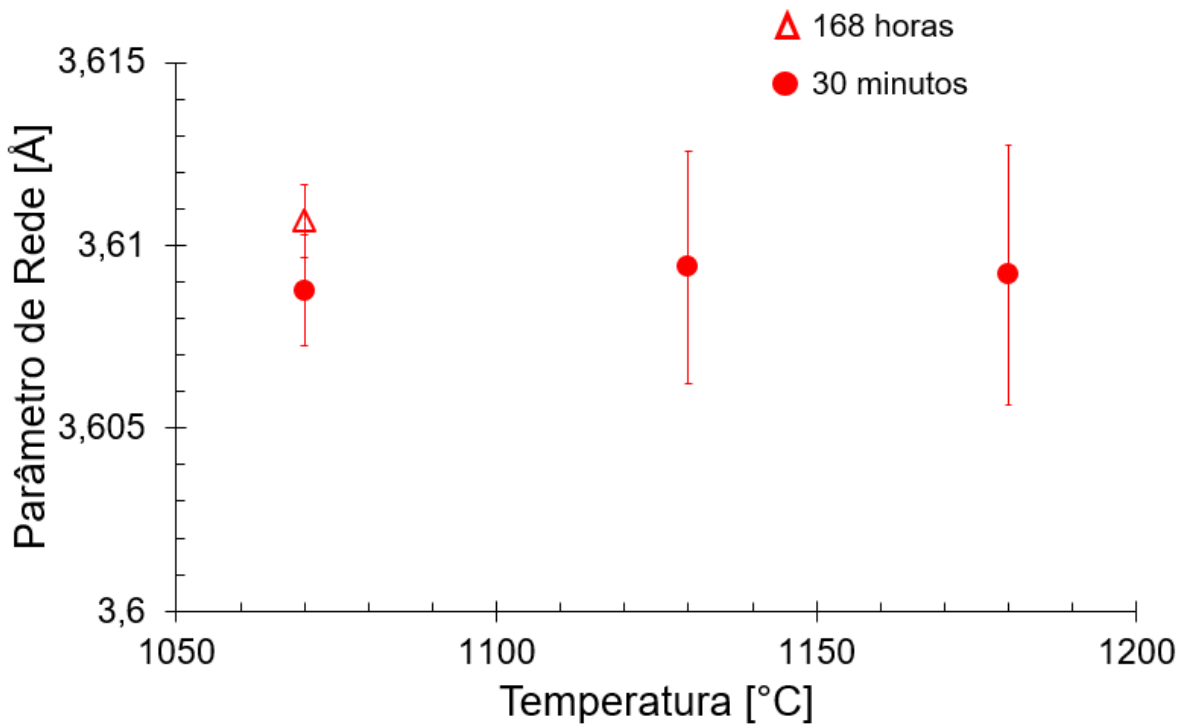
Na Tabela 25 são apresentadas as variações da média dos parâmetros de rede e desvio padrão para as amostras solubilizadas a 1070 °C pelos períodos de 30 minutos e de 168 horas para as fases ferrita e austenita. Nas Figuras 38 e 39 é possível observar a representação gráfica da variação média dos parâmetros de rede e desvio padrão em função da temperatura de solubilização para as fases presentes.

Tabela 25 - Parâmetros de Rede obtidos por difratometria de raios-X utilizando radiação de Cu K α 1 das amostras solubilizadas a 1070 °C pelos períodos de 30 minutos e 168 horas.

	Austenita (γ)	Ferrita (α)
1070 °C – 30 minutos	3,609 ($\pm 0,002$)	2,882 ($\pm 0,002$)
1070 °C – 168 horas	3,611 ($\pm 0,001$)	2,895 ($\pm 0,019$)

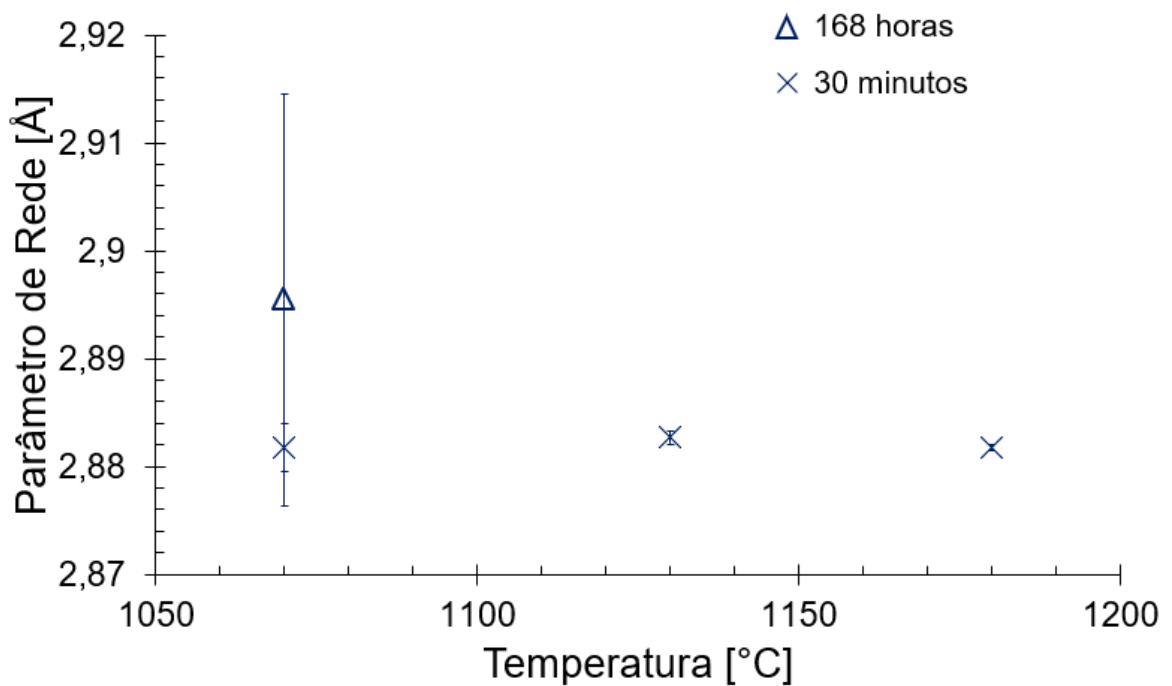
Fonte: autora.

Figura 38 - 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 39 - Parâmetros de rede a [Å] da austenita em função das temperaturas de solubilização, obtidos através da radiação de Cu $K\alpha 1$.



Fonte: autora.

Os testes de análise de variância estatística (ANOVA) realizados para os resultados de parâmetro de rede obtidos através da técnica de difratometria de raios-X para as fases ferrita e austenita podem ser observados nas Tabelas de 26 a 29. Através dos resultados obtidos, tem-se que tanto para a fase ferrita quanto para a fase austenita, ao se comparar as amostras solubilizadas a 1070 °C nos períodos de 30 minutos e de 168 horas, $F > F_{\text{crítico}}$ e $p < 0,05$, evidenciando que o aumento do período do tratamento térmico provocou um aumento no parâmetro de rede das fases, porém, no caso da fase austenita, ao se comparar com as demais temperaturas de solubilização, o aumento do parâmetro de rede para a amostra solubilizada a 1070 °C por 168 horas não foi o suficiente para apresentar uma variação significativa em relação às amostras solubilizadas a 1130 e 1180 °C. Já para a fase ferrita, a alteração do parâmetro de rede com o aumento do tempo de tratamento térmico para a amostra solubilizada a 1070 °C foi suficiente para apresentar uma variação significativa entre as médias em função da temperatura de solubilização.

Essa alteração observada no parâmetro de rede da fase ferrita pode ser um indicativo de que a amostra solubilizada a 1070 °C por 30 minutos, além de apresentar uma microestrutura bandeada devido ao processo de laminação, que afeta a caracterização através da difratometria, também não estava com uma homogeneidade química. Ao aumentar o tempo do tratamento térmico de solubilização de 30 minutos para 168 horas, deu-se energia suficiente ao material para que se produzisse um movimento difusivo de átomos, provocando assim uma maior homogeneidade química no material, e com isso alterando seu parâmetro de rede.

Tabela 26 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para os parâmetros de rede da fase austenita solubilizadas a 1070 °C por 30 minutos e por 168 horas, para a radiação de Cu K α 1.

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
1070 °C 30 min	10	36,0877	3,60877	2,27E-06
1070 °C 168 h	10	36,10663	3,610663	1,35E-07

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	1,79E-05	1	1,79E-05	14,88356	0,001153	4,413873
Dentro dos grupos	2,17E-05	18	1,2E-06			
Total	3,96E-05	19				

Fonte: autora.

Tabela 27 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para os parâmetros de rede da fase austenita solubilizadas a 1070 °C por 168 horas e a 1130 e 1180 °C por 30 minutos, para a radiação de Cu K α 1.

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
1070 °C 168 h	10	36,10663	3,610663	1,35E-07
1130 °C 30 min	10	36,0941	3,60941	1,12E-05
1180 °C 30 min	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	1,26E-05	2	6,31E-06	0,745539	0,483995	3,354131
Dentro dos grupos	0,000229	27	8,46E-06			
Total	0,000241	29				

Fonte: autora.

Tabela 28 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para os parâmetros de rede da fase ferrita solubilizadas a 1070 °C por 30 minutos e por 168 horas, para a radiação de Cu K α 1.

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
1070 °C 30 min	10	28,8177	2,88177	4,77E-06
1070 °C 168 h	10	28,95463	2,895463	0,000406

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	0,000937	1	0,000937	4,566204	0,046589	4,413873
Dentro dos grupos	0,003695	18	0,000205			
Total	0,004633	19				

Fonte: autora.

Tabela 29 - Análise de Variância Estatística (ANOVA) para os parâmetros de rede da fase ferrita solubilizadas a 1070 °C por 168 horas e a 1130 e 1180 °C por 30 minutos, para a radiação de Cu K α 1.

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
1070 °C 168 h	10	28,95463	2,895463	0,000406
1130 °C 30 min	10	28,8271	2,88271	3,97E-07
1180 °C 30 min	10	28,818	2,8818	6,67E-08

ANOVA

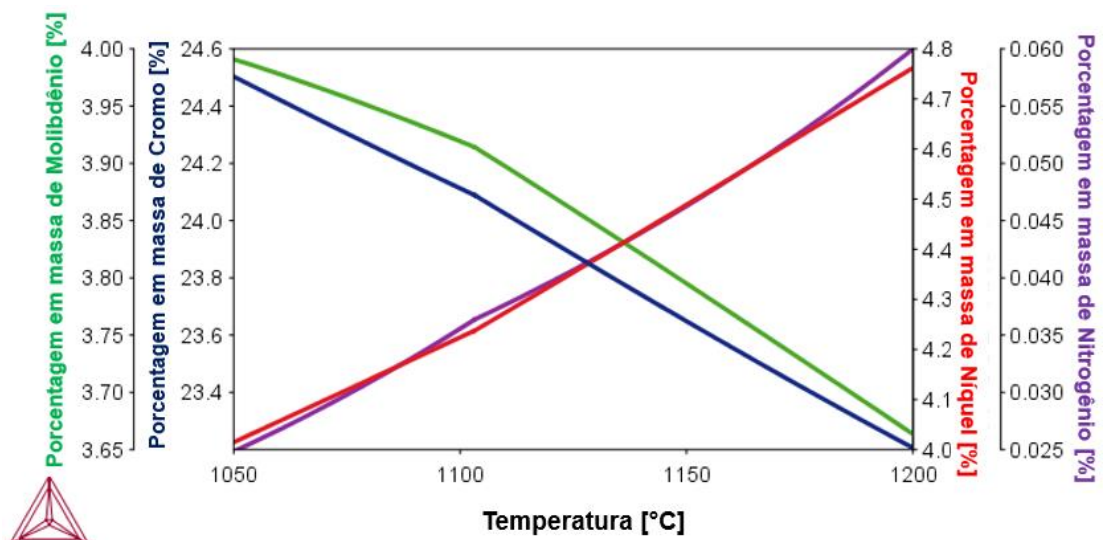
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,001167	2	0,000584	4,308815	0,023765	3,354131
Dentro dos grupos	0,003657	27	0,000135			
Total	0,004824	29				

Fonte: autora.

4.8 AVALIAÇÃO DAS ALTERAÇÕES DE PARÂMETRO DE REDE

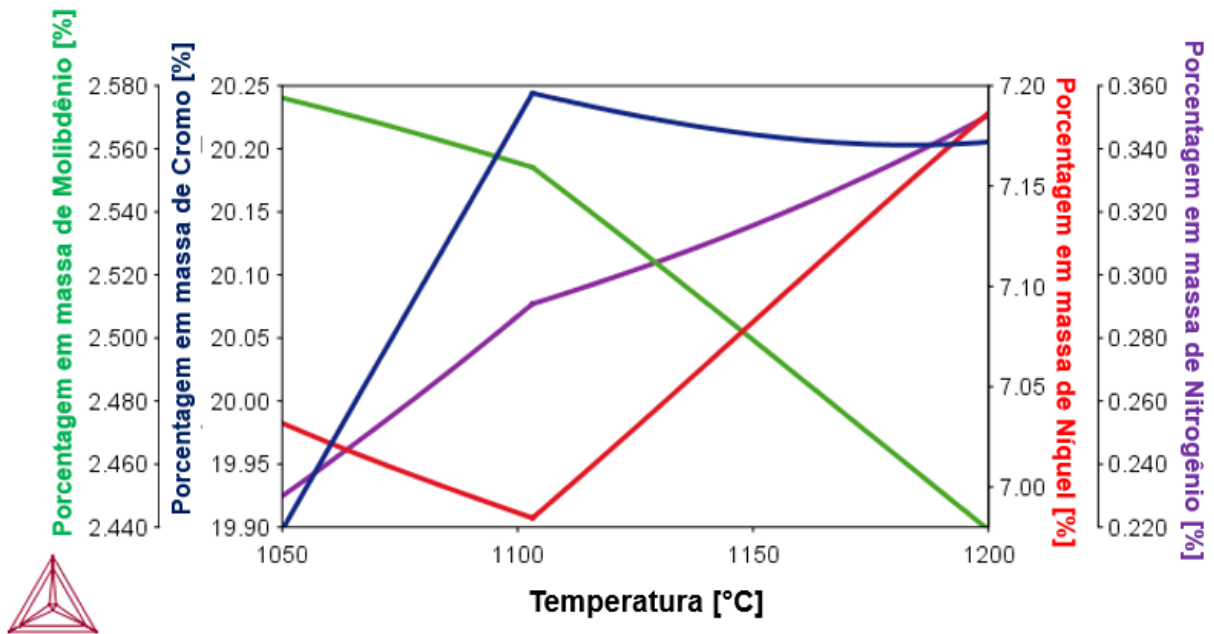
Com a utilização do software Thermo-Calc, foi possível também a obtenção da simulação da variação da composição química nas fases austenita e ferrita com o aumento da temperatura de solubilização. As simulações podem ser observadas nas Figuras 40 e 41 para as fases ferrita e austenita, respectivamente.

Figura 40 - Simulação de Thermo-Calc da variação da composição química da fase ferrita (α) com o aumento da temperatura de solubilização.



Fonte: autora.

Figura 41 - Simulação de Thermo-Calc da variação da composição química da fase austenita (γ) 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 12 e 13, 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 significativamente seu parâmetro de rede, provavelmente 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

O presente trabalho avaliou a possibilidade da utilização da difração de raios-X utilizando fontes de cobre e cromo tanto na caracterização quanto na quantificação da fração volumétrica das fases presentes no aço inoxidável dúplex UNS S31803 solubilizado em três temperaturas diferentes, sendo elas 1070, 1130 e 1180 °C, e comparou-se os resultados obtidos aos resultados de simulação computacional com o software Thermo-Calc, além das técnicas de ferritoscopia e estereologia quantitativa. Através dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- 1) A caracterização e quantificação de fases através da difração de raios-X utilizando a radiação de cobre $K\alpha_1$ é possível, apesar da técnica sofrer influências da distribuição de fases, textura e da homogeneidade de composição do material em estudo.
- 2) Os resultados obtidos através da DRX utilizando radiação de Cu $K\alpha_1$ para as amostras solubilizadas a 1130 e 1180 °C por 30 minutos seguiram a tendência esperada simulada pelo software Thermo-Calc, que simula a condição de equilíbrio, porém os resultados obtidos para a amostra solubilizada a 1070 °C por 30 minutos foram bastante divergentes aos obtidos pelas demais técnicas em estudo provavelmente devido a efeitos de textura da amostra ou heterogeneidades de composição.
- 3) Ao realizar o tratamento térmico de solubilização da amostra a 1070 °C pelo período de 168 horas, os resultados obtidos por DRX utilizando radiação de cobre $K\alpha_1$ se aproximaram aos resultados de simulação computacional e demais técnicas devido a alteração de sua microestrutura, já que o material que inicialmente apresentava uma microestrutura bandeada passou a ter uma microestrutura composta por menos grãos e grãos equiaxiais, provavelmente com menor textura.
- 4) Os resultados obtidos através da ferritoscopia e estereologia quantitativa foram bastante próximos aos valores simulados pelo Thermo-Calc, e não houve grande variação entre os resultados obtidos para as amostras solubilizadas a 1070 °C por 30 minutos e por 168 horas, evidenciando que o aumento do tempo de tratamento não afetou a fração volumétrica das fases presentes, apesar de modificar a microestrutura e com isso melhorar a análise pela DRX usando fonte de Cu $K\alpha_1$.
- 5) A radiação de cromo $K\alpha_1$ na difratometria de raios-X é inadequada para quantificação de fases de aços inoxidáveis dúplex pois os resultados obtidos foram bastante divergentes dos resultados obtidos pelas demais técnicas, além de que o método não

quantificou nenhuma variação da fração volumétrica com o aumento da temperatura de solubilização.

- 6) As alterações na composição química das fases presentes não foram suficientes para alterar o parâmetro de rede das fases ferrita e austenita.

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.
- LOPES, T.A. **Uso de difratometria de raios-X na quantificação da fração volumétrica de fases em aço inoxidável superdúplex solubilizado**. Trabalho de Iniciação Científica. Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo – SP, Brasil, 2017.
- 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.

Procurando Nemo. Direção de Andrew Stanton. Estados Unidos: Disney Pixar, 2003.

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.

ROMANA, R., **Cinética de formação de fase sigma entre 700 e 900 °C no aço inoxidável superdúplex UNS S32750 (SAF 2507)**. Dissertação de Mestrado. Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo – SP, Brasil, 2009.

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 α : 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: 46.31Å³] Dcalc: 11.623g/cm³
 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: 46.31Å³]
 Reduced Cell [RedCell-a: 2.539Å RedCell-b: 2.539Å RedCell-c: 2.539Å RedCell.: 60.00°
 RedCell.: 60.00° RedCell.: 60.00° RedCellVol: 11.58Å³]

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

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	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 α : 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: 23.65Å³] Dcalc: 7.783g/cm³
 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: 23.65Å³]
 Reduced Cell [RedCell-a: 2.486Å RedCell-b: 2.486Å RedCell-c: 2.486Å RedCell.: 109.47°
 RedCell.: 109.47° RedCell.: 109.47° RedCellVol: 11.83Å³]

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

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

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

00-033-0397

Dec 15, 2017 10:11 AM (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 α **λ :** 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: 46.31Å³] Dcalc: 11.623g/cm³
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.a: 90.00° XtlCell.b: 90.00° XtlCell.y: 90.00° XtlCellVol: 46.31Å³]
Reduced Cell [RedCell-a: 2.539Å RedCell-b: 2.539Å RedCell-c: 2.539Å RedCell.a: 60.00° RedCell.b: 60.00° RedCell.y: 60.00° RedCellVol: 11.58Å³]

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) - Cr Ka1 2.2897Å

2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*
66.9730	2.075000	100	1	1	1		79.2000	1.796100	45	2	0	0		128.7600	1.269700	26	2	2	0	

**ANEXO D – CARTÃO – REFERÊNCIA DO ICDD PARA FERRITA UTILIZANDO A
RADIÇÃO DE CROMO**

00-054-0331

Dec 15, 2017 10:09 AM (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 α **λ :** 1.5418Å **d-Spacing:** Diff. **Intensity:** Diffractometer **I/c:** 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: 23.65Å³] Dcalc: 7.783g/cm³
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. α : 90.00° XtlCell. β : 90.00° XtlCell. γ : 90.00° XtlCellVol: 23.65Å³]
Reduced Cell [RedCell-a: 2.486Å RedCell-b: 2.486Å RedCell-c: 2.486Å RedCell. α : 109.47° RedCell. β : 109.47° RedCell. γ : 109.47° RedCellVol: 11.83Å³]

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) - Cr K α 2.2897Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*
68.6980	2.029000	100	1	1	0		105.8200	1.435200	20	2	0	0		155.2900	1.172000	50	2	1	1	