

QUANTIFICAÇÃO DAS FASES AUSTENÍTICA E
FERRÍTICA NO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX
SUBMETIDO A VÁRIOS TRATAMENTOS TÉRMICOS

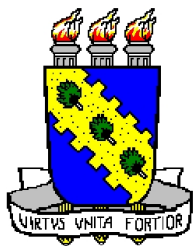
Por

Marcus Aurélio Ribeiro Miranda

Orientador : Prof. Dr. José Marcos Sasaki

Co-orientador : Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO DEPARTAMENTO DE FÍSICA
NA UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM FÍSICA
FORTALEZA, BRASIL
JANEIRO 2004



Universidade Federal do Ceará
Centro de Ciências
Curso de Pós-Graduação em Física

”Quantificação das fases austenítica e ferrítica no aço inoxidável duplex submetido a vários tratamentos térmicos”

Marcus Aurélio Ribeiro Miranda

Dissertação submetida ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Banca examinadora:

Orientador - Prof. Dr. José Marcos Sasaki - UFC

Co-orientador - Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares - UFF

Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu - UFC

DEDICO: *Aos meus pais e a minha
irmã.*

Nada tenho a oferecer senão sangue,
trabalho, suor e lágrimas.
Wiston Churchill

Este trabalho foi financiado pela Agência Nacional do Petróleo - ANP, FINEP e Petrobrás.

Índice

Índice	vi
Lista de Tabelas	viii
Lista de Figuras	x
Resumo	xiv
Abstract	xvi
Agradecimentos	xviii
1 Introdução	1
2 Aços inoxidáveis duplex	4
2.1 Aços inoxidáveis	4
2.2 Aços inoxidáveis duplex	5
2.2.1 Produção	6
2.2.2 Características	6
2.2.3 Aplicações	8
2.2.4 Microestrutura ideal	10
3 Métodos Experimentais	12
3.1 Difração de raios-x	12
3.1.1 Difração de raios-x por materiais policristalinos	12
3.1.2 Medição precisa dos parâmetros de rede	20
3.1.3 Determinação do tamanho de grão e microdeformação	22
3.1.4 Análise Quantitativa	26
3.2 Análise metalográfica	30
3.3 Saturação magnética	32

4	Experimental	35
4.1	Tratamentos térmicos	35
4.2	Difração de Raios-x	36
4.3	Saturação magnética	37
5	Resultados e Discussão	38
5.1	Difratogramas	41
5.2	Parâmetro de rede	41
5.3	Tamanho de grão e microdeformação	55
5.4	Análise Quantitativa por difração de raios-x	70
5.4.1	Análise quantitativa utilizando refinamento Rietveld	72
5.5	Análise Quantitativa por Metalografia	72
5.6	Análise Quantitativa por Saturação Magnética	80
5.7	Comparação dos resultados	81
6	Conclusões	86
	Futuros Trabalhos	88
	Produção bibliográfica desta dissertação	89
	Minha produção bibliográfica	90
	Referências	93

Lista de Tabelas

2.1	Elementos de liga usados para melhorar as características dos aços inoxidáveis [Reick et al., 1992]	7
2.2	Composição de alguns aços inoxidáveis duplex trabalhados [Tavares, 1997]	8
2.3	Composição de alguns aços inoxidáveis duplex fundidos [Tavares, 1997]	8
2.4	Comparação das propriedades típicas dos aços inoxidáveis austenítico, ferrítico e duplex no estado recozido [Tavares, 1997]	9
4.1	Identificação das amostras usadas nessa dissertação, as amostras B1, C1, D1, E1 e F1 serão referidas como pertencentes a série 1, já as amostras B2, C2, D2, E2 e F2 como série 2	36
5.1	Composição química do aço UNS S31803	38
5.2	Parâmetro de rede usando a extrapolação da reta $a \times \cos \theta \cot \theta$. . .	42
5.3	Resultados do ajuste de curva, usando uma pseudo-Voigt, das primeiras três reflexões das fases austenítica e ferrítica.	67
5.4	Microdeformação($\frac{\Delta a}{a}$), (%)	69
5.5	Tamanho de grão ($\text{\AA}$)	70
5.6	Fator de estrutura para as algumas reflexões da austenita e da ferrita	71
5.7	Resultados de cálculo da fração volumétrica da austenita picos $\psi = 0$	73
5.8	Resultados da quantificação da fração volumétrica da austenita por metalografia quantitativa	81
5.9	Resultados da medida de saturação magnética, $V_a = 1 - \frac{emu/g}{133}$	84

5.10 Comparação da quantificação usando difração de raios-x, metalografia quantitativa e saturação magnética	84
---	----

Lista de Figuras

3.1	Difração de raios-x por um cristal	14
3.2	Difração por uma placa plana: os feixes incidente e difratados têm uma espessura de 1cm na direção normal ao plano da figura.	16
3.3	Ilustração da quantificação de fases usando metalografia quantitativa	31
3.4	Curva de magnetização para uma amostra de aço inoxidável duplex transformada totalmente em ferrita e o valor da saturação de magnetização	33
3.5	Curva de magnetização para uma amostra de aço inoxidável duplex e o valor da magnetização de saturação	34
5.1	Difratogramas das amostras de duplex pertencentes a série 1	39
5.2	Difratogramas das amostras de duplex pertencentes a série 2	40
5.3	Extrapolação dos parâmetros de rede medido para cada reflexão contra $\cot \theta \sin \theta$ para a ferrita e austenita na amostra B1.	43
5.4	Extrapolação dos parâmetros de rede medido para cada reflexão contra $\cot \theta \sin \theta$ para a ferrita e austenita na amostra B2.	44
5.5	Extrapolação dos parâmetros de rede medido para cada reflexão contra $\cot \theta \sin \theta$ para a ferrita e austenita na amostra C1.	45
5.6	Extrapolação dos parâmetros de rede medido para cada reflexão contra $\cot \theta \sin \theta$ para a ferrita e austenita na amostra C2.	46
5.7	Extrapolação dos parâmetros de rede medido para cada reflexão contra $\cot \theta \sin \theta$ para a ferrita e austenita na amostra D1.	47

5.8	Extrapolação dos parâmetros de rede medido para cada reflexão contra $\cot \theta \sin \theta$ para a ferrita e austenita na amostra D2.	48
5.9	Extrapolação dos parâmetros de rede medido para cada reflexão contra $\cot \theta \sin \theta$ para a ferrita e austenita na amostra E1.	49
5.10	Extrapolação dos parâmetros de rede medido para cada reflexão contra $\cot \theta \sin \theta$ para a ferrita e austenita na amostra E2.	50
5.11	Extrapolação dos parâmetros de rede medido para cada reflexão contra $\cot \theta \sin \theta$ para a ferrita e austenita na amostra F1.	51
5.12	Extrapolação dos parâmetros de rede medido para cada reflexão contra $\cot \theta \sin \theta$ para a ferrita e austenita na amostra F2.	52
5.13	Evolução do parâmetro de rede da austenita no aço inoxidável duplex em função do regime de resfriamento. O símbolo 'o' identifica as amostras da série 1 e 'Δ' as amostras da série 2.	53
5.14	Evolução do parâmetro de rede da ferrita no aço inoxidável duplex em função do regime de resfriamento. O símbolo 'o' identifica as amostras da série 1 e 'Δ' as amostras da série 2.	54
5.15	Gráficos de Williamson & Hall para a amostra B1. Não há um comportamento linear o que sugere uma grande anisotropia na distribuição de microdeformação na amostra.	56
5.16	Gráficos de Williamson & Hall para a amostra B2. Não há um comportamento linear o que sugere uma grande anisotropia na distribuição de microdeformação na amostra.	57
5.17	Gráficos de Williamson & Hall para a amostra C1. Não há um comportamento linear o que sugere uma grande anisotropia na distribuição de microdeformação na amostra.	58
5.18	Gráficos de Williamson & Hall para a amostra C2. Não há um comportamento linear o que sugere uma grande anisotropia na distribuição de microdeformação na amostra.	59

5.19	Gráficos de Williamson & Hall para a amostra D1. Não há um comportamento linear o que sugere uma grande anisotropia na distribuição de microdeformação na amostra.	60
5.20	Gráficos de Williamson & Hall para a amostra D2. Não há um comportamento linear o que sugere uma grande anisotropia na distribuição de microdeformação na amostra.	61
5.21	Gráficos de Williamson & Hall para a amostra E1. Não há um comportamento linear o que sugere uma grande anisotropia na distribuição de microdeformação na amostra.	62
5.22	Gráficos de Williamson & Hall para a amostra E2. Não há um comportamento linear o que sugere uma grande anisotropia na distribuição de microdeformação na amostra.	63
5.23	Gráficos de Williamson & Hall para a amostra F1. Não há um comportamento linear o que sugere uma grande anisotropia na distribuição de microdeformação na amostra.	64
5.24	Gráficos de Williamson & Hall para a amostra F2. Não há um comportamento linear o que sugere uma grande anisotropia na distribuição de microdeformação na amostra.	65
5.25	Resultado do refinamento Rietveld para a amostra B1. A diferença entre as intensidades experimental e ajustada é um forte indicio de textura.	74
5.26	Microestrutura da amostra B1 (resfriada em água)	75
5.27	Microestrutura da amostra C1 (resfriada em óleo)	76
5.28	Microestrutura da amostra D1 (resfriada ao ar)	76
5.29	Microestrutura da amostra E1 (resfriada no forno até 1000 ⁰ C e depois no ar)	77
5.30	Microestrutura da amostra F1 (resfriada no forno)	77
5.31	Microestrutura da amostra B2(resfriada em água + solubilização) . .	78
5.32	Microestrutura da amostra C2 (resfriada em óleo + solubilização) . .	78

5.33	Microestrutura da amostra D2 (resfriada ao ar + solubilização) . . .	79
5.34	Microestrutura da amostra E2 (resfriada no forno até 1000 ⁰ C e depois no ar + solubilização)	79
5.35	Microestrutura da amostra F2 (resfriada no forno + solubilização) . .	80
5.36	Curvas de saturação magnética das amostras da série 1. A ferrita é ferromagnética, logo quanto maior a quantidade de ferrita maior a saturação magnética.	82
5.37	Curvas de saturação magnética das amostras da série 2. A ferrita é ferromagnética, logo quanto maior a quantidade de ferrita maior a saturação magnética.	83
5.38	Variação do parâmetro de rede da austenita nas amostras da série 1 em função da fração volumétrica de austenita.	85

Resumo

Os aços inoxidáveis duplex são conhecidos por possuírem características superiores aos aços ferríticos e austeníticos, ou seja, elevada resistência mecânica e resistência a corrosão. Essas propriedades são em grande parte devido a presença na microestrutura de duas fases cristalinas, a ferrita e a austenita. A melhor relação de volume entre essas fases é 1:1. Processos com temperaturas extremas, como soldagem, podem modificar a proporção ideal das fases, daí a necessidade de se estudar três técnicas diferentes de quantificação para saber qual é a que melhor se aplica para fazer a quantificação nos aços inoxidáveis duplex.

Neste trabalho foram realizados diversos tratamentos térmicos no aço inoxidável duplex UNS S31803 com o intuito de mudar sua microestrutura, totalizando 10 (dez) amostras com diferentes frações de ferrita e austenita. Três técnicas diferentes foram utilizadas para quantificar as fases; difração de raios-x, metalografia quantitativa e saturação magnética.

Os resultados da quantificação da fração volumétrica das fases obtidos por metalografia quantitativa e por saturação magnética foram muito próximas o que sugere

que as duas técnicas são apropriadas para a quantificação das fases. A técnica de difração de raios-x forneceu valores divergentes das duas outras técnicas embora se observe a mesma variação com os tratamentos térmicos. Resultados de microdeformação e tamanho de grão obtidos por difração de raios-x também são apresentados. Um método alternativo de quantificação das fases a partir da medida precisa do parâmetro de rede (por difração de raios-x) é proposto nesse trabalho.

Abstract

The duplex stainless steels are known by their better characteristics when compared to the ferritic and austenitic stainless steels, i.e., high mechanical and corrosion resistance. These properties are, in great part, due to the presence, of the ferrite and austenite in the microstructure. The best proportion of these two phases is 1:1. Process with elevated temperatures, like welding, can modify that ideal proportion, so it is necessary to study three different techniques to know which is the best to apply to quantify the austenite and ferrite in the duplex stainless steel.

In this work, several heat treatments were done in the duplex stainless steel UNS S31803 with the intention to change its microstructure, totalizing 10 (ten) samples with different volume fractions of austenite and ferrite. Three different techniques were used to quantify the phases; x-ray diffraction, quantitative metallography and magnetic saturation.

The results of the quantification of the phases obtained using metallography and magnetic saturation are very close, which suggests that these two techniques are appropriated to the quantification of the phases. The x-ray diffraction gave different

values of volumetric fraction from the ones obtained by the other two techniques, even so the values have like variation with the heat treatments. Results of microstrain and grain size obtained by x-ray diffraction are also presented. An alternative method to quantify the phases by the precise measurement of the lattice parameter (x-ray diffraction) is proposed in this work.

Agradecimentos

Eu gostaria de agradecer acima de tudo ao professor José Marcos Sasaki, meu orientador, pela amizade, companheirismo e atenção durante a elaboração deste trabalho e também durante a minha iniciação científica. Realmente posso chamá-lo de orientador, não apenas em assuntos técnicos mas em conduta profissional, sempre agindo de forma correta e ética é o grande exemplo de profissional no qual me espelho.

Ao professor Sérgio Souto Maior Tavares, meu co-orientador, pela atenção, apoio e dedicação. Principalmente pela proposta do tema desta dissertação E também por me indicar caminhos seguros no Rio de Janeiro.

Ao professor Hamilton Ferreira Gomes de Abreu pela amizade, participação na banca examinadora deste trabalho e ao apoio que me deu para conseguir a bolsa da ANP.

Ao professor Julio Maria Neto por me ajudar com as medidas de saturação magnética.

Ao Juan pela ajuda com a quantificação por metalografia.

Aos grandes amigos que se formaram comigo; Eduardo, Emmanuel, Luis (O Pilantra, vulgo araras), Mylene e Talita pelos bons e maus momentos que nós tivemos juntos.

À Angela Maria de Lemos Medeiros que sempre me apoiou e encorajou nos momentos

díficeis.

Aos amigos do Laboratório de Difração de Raios-x, Cristiano, Maxwell, Girão, Núbia, Cláudio e Alan

À Juliana, pela grande amizade, carinho e respeito.

Aos colegas, Jean, Ricardo, Daniele, Valdeci, Joelma, Felipe, Franciné, Marília,...

Aos companheiros do LAME; Nélío, Waydson, Adailson, Rodrigo, Marley, Daércio e Marcelo pela cerveja, amizade e ajuda.

Em especial

Aos meus pais, Raimundo Lopes Miranda e Maria Ribeiro Miranda pelo amor, compreensão, ajuda e me aguentarem por tanto tempo. Sem eles literalmente eu não teria realizado este trabalho.

À minha irmã e amiga Risolene, por me apoiar incondicionalmente e estar sempre presente para me ajudar no que eu precisasse.

À minha namorada Mylene, que aguentou a minha loucura no período final de conclusão desta dissertação e por ser louca o bastante para gostar de mim. Te adoro.

Fortaleza, Ceará

Marcus Aurélio Ribeiro Miranda

Janeiro 12, 2004

Capítulo 1

Introdução

Neste trabalho foram analisadas amostras de aço inoxidável duplex com diferentes frações volumétricas de austenita e ferrita. Dez amostras foram estudadas utilizando tratamento térmico com diferentes regimes de resfriamento (água, óleo, forno, ar até 1000°C e ar). Três técnicas diferentes de medida das frações volumétricas da austenita e ferrita em cada amostra foram aplicadas: difração de raios-x, análise metalográfica e saturação magnética.

No capítulo 2 é feita uma breve introdução sobre os aços inoxidáveis, dando ênfase aos aços inoxidáveis duplex. É apresentado um breve histórico e como são produzidos. Algumas das suas principais características são apresentadas juntamente com algumas composições químicas típicas. Suas vantagens e desvantagens em relação aos seus concorrentes diretos, os aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, também são mostradas. E por fim são mostradas suas aplicações tanto na indústria do Petróleo e Gás como em outros segmentos industriais.

No capítulo 3 é feita uma descrição das técnicas utilizadas nas análises quantitativa e outras caracterizações. Também é introduzido a teoria básica da difração de raios-x, mostrando os principais resultados que podem ser obtidos com a referida técnica, como medição precisa do parâmetro de rede, microdeformação, tamanho de domínio cristalino e fração volumétrica de fases. A técnica de análise quantitativa por metalografia e o método de análise quantitativa por saturação magnética também são mostrados neste capítulo

No capítulo 4 faz-se uma descrição dos tratamentos térmicos utilizados nas 10 amostras e de como as mesmas são identificadas. Também são mostrados os parâmetros utilizados nos experimentos de difração de raios-x juntamente com os parâmetros utilizados nos experimentos de saturação magnética.

No capítulo 5 são mostrados os resultados e feitas as discussões. Primeiro são apresentados os resultados obtidos por de raios-x, onde são primeiramente mostrados os difratogramas e feita uma análise qualitativa dos mesmos. Em seguida são mostrados resultados dos parâmetros de rede e é sugerida uma relação da variação dos mesmos com a concentração das fases austenítica e ferrítica. Segue a obtenção do tamanho de grão com a microdeformação onde pode-se explicar o comportamento da última pelo tratamento térmico e finalizando com a análise quantitativa.

Ainda neste capítulo são apresentados os resultados de análise quantitativa por metalografia quantitativa e saturação magnética.

No capítulo 6 são apresentadas as conclusões.

Capítulo 2

Aços inoxidáveis duplex

Neste capítulo será apresentada uma descrição sucinta dos aços inoxidáveis duplex e como as suas características os levam a serem fortemente usados em vários setores industriais e também na indústria do petróleo e gás. Na referência [Reick et al., 1992] encontra-se um bom histórico do uso e desenvolvimento dos aços inoxidáveis.

2.1 Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis duplex são apenas uma categoria de uma família chamada de aços inoxidáveis que também inclui os aços inoxidáveis austeníticos (ricos em níquel), ferríticos, martensíticos e os endurecidos por precipitação. Cada membro desta família tem aplicação específica. Um aço é considerado como inoxidável quando contém pelo menos 12% de cromo em peso, o que proporciona resistência a corrosão adequada devido à formação de uma camada muito fina de óxido de cromo que é aderente

e protetora. O teor de carbono nesses aços é limitada para evitar a formação de carbonetos de cromo. Quanto maior a concentração de cromo melhor é a resistência à corrosão. Existe porém, um limite de concentração de cromo que uma estrutura de ferro pode suportar.

O uso dos aços inoxidáveis teve início após 1910 [Krainer, 1962] com o desenvolvimento dos aços austeníticos (por exemplo o V2A com 0,27%C-22,5%Cr-9%Ni), martensíticos (V1M com 0,15%C-14%Cr-1,8%Ni) e ferríticos (0,007-0,015%C e 14-16%Cr). Esses aços rapidamente tiveram seu uso popularizado devido a sua melhor resistência à corrosão e à oxidação.

2.2 Aços inoxidáveis duplex

Os aços inoxidáveis duplex possuem uma microestrutura composta por duas fases: austenita e ferrita. Bain e Griffiths [Bain and Griffiths, 1927] foram os primeiros a mencionar, em suas pesquisas, a existência de um campo bifásico de austenita e ferrita. Provavelmente, essa foi a primeira menção aos aços inoxidáveis duplex. Em 1930 a empresa sueca, Avesta, iniciou o desenvolvimento de duas ligas duplex, 453E (25%Cr-5%Ni) e 453S (25%Cr-5%Ni-1,5%Mo).

2.2.1 Produção

Uma microestrutura completamente ferrítica é formada durante a solidificação. A transformação parcial para austenita ocorre durante o resfriamento, com a precipitação da austenita na matriz ferrítica. Durante a laminação a quente e com posterior recozimento, a microestrutura conserva-se dentro do campo bifásico do diagrama de fases Fe-Ni-Cr, constituindo-se de lamelas alternadas de ferrita e austenita. Os aços inoxidáveis duplex são processados por laminação a quente ou forjamento e laminação a frio seguido por um recozimento de recristalização conveniente, e têmpera para equalizar a proporção das duas fases [Charles, 1995].

2.2.2 Características

Os aços inoxidáveis duplex são ligas de Fe-Cr-Ni que apresentam em sua microestrutura grãos de ferrita e austenita. Eles são diferenciados pela existência de uma pequena concentração de níquel 2-8% nas suas composições. As propriedades específicas podem ser obtidas pela adição de uma série de elementos de liga. A tabela 2.1 mostra os principais elementos de liga, suas concentrações e propriedades obtidas .

Há dois grupos de aços inoxidáveis duplex: as ligas trabalhadas e as ligas fundidas. As tabelas 2.3 e 2.2 mostram a composição típica de algumas ligas de aço inoxidável duplex trabalhadas e fundidas.

Como principais características, os aços inoxidáveis duplex apresentam:

Tabela 2.1: Elementos de liga usados para melhorar as características dos aços inoxidáveis [Reick et al., 1992]

Elemento	Concentração (%)	Propriedade específica
C	0,01 a 0,5	resistência mecânica e ao desgaste
N	0,1 a 0,35	resistência mecânica e à corrosão
Si	0,5 a 5,0	resistência à corrosão, ao calor e ao desgaste
Mn	0,5 a 5,0	resistência à corrosão e ao desgaste abrasivo
Mo	0,2 a 5,0	resistência à corrosão por pites, generalizada e em frestas
Co	até 12	soldabilidade e resistência ao desgaste
Nb	até 1,5	resistência à corrosão e ao desgaste
Cu	até 4,0	resistência à corrosão e endurecimento por precipitação
W	até 1,2	resistência à corrosão
Ti	até 0,5	endurecimento por precipitação
Al	até 0,1	endurecimento por precipitação

1. Excelente resistência à corrosão por pites (pontos onde a camada passivadora de óxido de cromo é destruída), conferida pela adição de Mo, N e o elevado teor de Cr. Além disso, por conter cerca de 50% de ferrita, esses aços possuem melhor resistência à corrosão sob tensão que os aços inoxidáveis austeníticos.
2. Resistência mecânica superior a dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, isto devido ao efeito de refino de grão e ao endurecimento por solução sólida proporcionado por uma estrutura bifásica. A tabela 2.4 apresenta uma comparação entre as propriedades em tração dos aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e duplex.
3. Melhor ductilidade e tenacidade e soldabilidade que os aços inoxidáveis ferríticos.

Tabela 2.2: Composição de alguns aços inoxidáveis duplex trabalhados [Tavares, 1997]

Norma	C (máx)	% em peso (valores médios)				
		N	Cr	Ni	Mo	outros
UNS S32900	0,06	-	23-28	2,5-5,0	1-2	-
UNS S31200	0,03	0,14-0,20	24-26	5,5-6,5	1,2-2,0	-
UNS S23304	0,03	0,05-0,20	21,5-24,5	3,0-5,5	0,6 máx	-
UNS S31803	0,03	0,08-0,20	21-23	4,5-6,5	2,5-3,5	-
UNS S32550	0,03	0,10-0,25	24-27	4,5-6,5	2,9-3,9	-
UNS S32750	0,03	0,24-0,32	24-26	6-8	3-5	-
UNS S32760	0,03	0,30 min	24-26	6-8	3-4	0,7 Cu;0,7 W

Tabela 2.3: Composição de alguns aços inoxidáveis duplex fundidos [Tavares, 1997]

Norma	C (máx)	% em peso (valores médios)						
		N	Mn	Cr	Ni	Mo	outros	
GX3 CrNiMoN 26 6 3	0,03	0,18	< 2,0	25,5	6	3	Si < 1,0	
GX3 CrNiMoN 26 6 3	0,03	0,18	< 1,0	25	7	4,5	Si < 1,0	
GX3 CrNiMoCuN 26 6 3	0,03	0,18	< 2,0	25,5	6	3	Cu - 3,0	
GX40 CrNiMo 37 5	0,3-0,4	-	< 1,5	27	5	2,0-2,5	Si < 2,0	
GX40 CrNi 24 5	0,3-0,4	-	< 1,5	24	5	-	Si 1 a 2	
GX40 CrNiSi 27 4	0,3-0,4	-	< 0,5-1,5	26,5	4	-	Si 1 a 2	

2.2.3 Aplicações

Como já foi exposto na seção anterior, os aços inoxidáveis duplex apresentam resistência mecânica superior além da elevada resistência à corrosão. Essas características tornam os aços duplex amplamente usados.

Algumas aplicações dos aços inoxidáveis duplex nos segmentos industriais [Fruytier, 1991] são listadas logo abaixo:

Tabela 2.4: Comparação das propriedades típicas dos aços inoxidáveis austenítico, ferrítico e duplex no estado recozido [Tavares, 1997]

Aço inoxidável	Limite de Escoamento (MPa)	Limite de Resistência (MPa)	Alongamento (%)
Austenítico	≈ 250	≈ 550	> 50
Ferrítico	≈ 350	≈ 550	$25 - 30$
Duplex	$500 - 550$	$700 - 800$	≈ 40

1. **Processamento Químico** - Tubulações, bombas, tanques de produtos químicos, serpentinas para fusão de enxofre, centrifugadores, extratores de uréia, reatores, agitadores, trocadores de calor, evaporação salina, sistemas de refrigeração de água do mar, etc.
2. **Polpa e Papel** - Digestores, pré-aquecedores, evaporadores, digestores contendo sulfato e sulfito, equipamento de branqueamento contendo cloretos, etc.
3. **Geração de Energia (fóssil e nuclear)** - reauecedores, aquecedores de água de alimentação, tubos de injeção de alta velocidade em poços geotérmicos, trocadores de calor
4. **Petroquímico** - reatores tubulares com revestimento de aço carbono, unidades de dessalinização e destilação, carcaças de bombas de dessulfuração, tubulações para meios contendo Cl e HCl, etc.
5. **Extração de petróleo e gás (on- e off-shore)** - resfriadores, tubulações e

linhas de distensão, estruturas e revestimentos ($\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$), transporte de gás sulfuroso, bombas de injeção de água salgada, separadores, vasos de pressão e blocos de válvulas.

Outro fator que beneficia o amplo uso dos aços inoxidáveis duplex é o custo total de seus componentes metálicos que é baixo em comparação com os aços inoxidáveis austeníticos, principalmente para baixos teores de níquel. Também vale salientar que a tecnologia usada na produção dos aços inoxidáveis duplex é relativamente nova. A introdução dos processos AOD (Argon Oxygen Desoxidation) e VOD (Vacuum Oxygen Desoxidation) nos anos 70 foi decisiva para a fabricação de aços inoxidáveis duplex com baixos teores de elementos residuais.

2.2.4 Microestrutura ideal

Sabe-se que as características superiores de resistência mecânica e a corrosão dos aços duplex devem-se a formação da estrutura fina de austenita e ferrita. Também é sabido que a microestrutura contendo cerca de 50 ± 10 de cada fase é considerada ideal tanto no que se diz respeito a resistência mecânica quanto em relação a resistência à corrosão.

Em um processo que se usa temperaturas extremas como a soldagem, por exemplo, em que o resfriamento é bastante rápido, a proporção das fases de 1:1 dificilmente se mantém. Com a maior presença de ferrita a resistência à corrosão do aço diminui.

Processos de fragilização também ocorrem porque pouca austenita é incapaz de dissolver o nitrogênio fazendo com que o mesmo se precipite em forma de nitretos de cromo (Cr_2N).

Capítulo 3

Métodos Experimentais

3.1 Difração de raios-x

A difração de raios-x é um dos métodos mais utilizados para estudar a estrutura interna de materiais cristalinos por ser uma radiação com comprimento de onda da ordem do tamanho do espaçamento entre os átomos numa estrutura cristalina. Neste capítulo serão apresentados os conceitos básicos da teoria da difração de raios-x em materiais policristalinos, enfatizando a determinação precisa dos parâmetros de rede, tamanho de grão, microdeformação e quantificação de fases.

3.1.1 Difração de raios-x por materiais policristalinos

Como já foi mencionado no início deste capítulo o fenômeno da difração de raios-x em materiais cristalinos ocorre graças ao fato do comprimento de onda dos raios-x ser da mesma ordem de grandeza da distância entre os átomos em um cristal. A lei fundamental que descreve o fenômeno da difração de raios-x, ou seja, que relaciona o

comprimento de onda incidente, a distância entre os átomos e o ângulo de desvio do feixe incidente, é a lei de Bragg.

A técnica de difração de raios-x tem a grande vantagem de ser uma técnica não destrutiva, ou seja, não seria necessário retirar uma amostra da estrutura ou peça para fazer a quantificação. Além disso, por ser uma técnica simples seria possível construir um aparelho portátil para fazer as medidas *in loco*. A desvantagem desta técnica é a baixa penetração do feixe de raios-x em um metal (cerca de $10\mu m$), portanto não é possível fazer medidas em camadas mais internas do material, a não ser pela remoção das camadas superficiais.

Um cristal é definido como um arranjo periódico de átomos em três dimensões, sendo assim podemos imaginar que um plano cristalino é formado por um determinado grupo de átomos. A figura 3.1 mostra a seção transversal de um cristal onde, para simplificar, aparecem apenas dois desses planos. Os pontos pretos representam os átomos no cristal.

A lei de Bragg está baseada no fato de que os raios-x se comportam como uma frente de onda, assim raios-x espalhados por dois átomos localizados nos pontos **A** e **C** sofrerão interferência construtiva se nos pontos **A** e **D** a diferença de caminho percorrido **BC** + **CD** por eles for um número inteiro de comprimento de onda. Assim, o feixe espalhado só terá intensidade para determinados ângulos de incidência θ e que satisfaçam a seguinte lei de Bragg.

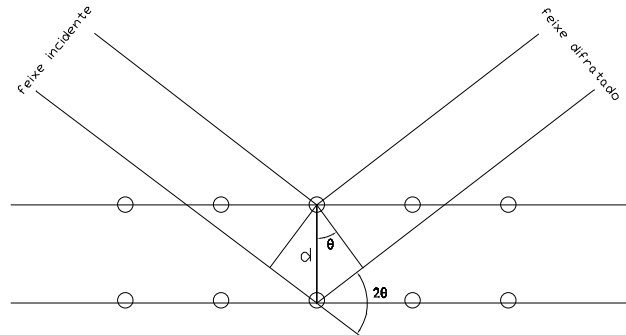


Figura 3.1: Difração de raios-x por um cristal

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (3.1.1)$$

onde n é a ordem da reflexão, d é a distância entre os planos.

Um material policristalino consiste de um conjunto de regiões monocristalinas, chamadas de grãos. Grãos adjacentes não tem a mesma orientação cristalográfica, assim em uma determinada direção do material há várias direções cristalográficas. De fato, considera-se um material policristalino perfeito aquele onde a distribuição dos grãos com relação a orientação cristalográfica seja a mais aleatória possível.

Até o momento, foi apresentado como podemos relacionar o ângulo de espalhamento θ do feixe de raios-x com a distância entre os planos atômicos de um cristal d . O próximo passo é relacionar a intensidade do feixe espalhado com as características estruturais de um material policristalino. Isso será necessário porque um dos usos da difração de raios-x nessa dissertação será a quantificação de duas fases em um

material policristalino.

A intensidade integrada (I) de uma reflexão de um material policristalino num experimento com um difratômetro é dada pela equação [Cullity, 1959, Warren, 1969].

$$I = \left(\frac{I_0 e^4}{m_e^2 c^4} \right) \left(\frac{\lambda^3 A}{32\pi r} \right) \frac{1}{v^2} \left[|F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] \left(\frac{e^{-2M}}{2\mu} \right) \quad (3.1.2)$$

onde θ_M é o ângulo de espalhamento do monocromador, I_0 a intensidade do feixe incidente, e e m_e são a carga e a massa do elétron respectivamente, c é a velocidade da luz, λ o comprimento de onda da radiação incidente, r o raio do círculo do difratômetro, A a área da seção transversal do feixe incidente, v o volume da célula unitária e θ o ângulo de Bragg. O termo $\frac{1}{2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)$ é o fator de Lorentz-Polarização. Os termos restantes desta expressão merecem uma descrição mais detalhada.

multiplicidade (p)

Para dar um idéia mais clara do que vem a ser a multiplicidade, será apresentado um exemplo de uma rede cúbica. Considere que a reflexão de um plano (100), em um material policristalino (ou um cristal que foi feito pó), se encontra em condição de difração. Como estamos tratando de um material policristalino, outros planos com o mesmo espaçamento interplanar também irão satisfazer a condição de difração, são eles (010), (001), ($\bar{1}00$), ($0\bar{1}0$) e ($00\bar{1}$). Já no caso da família de planos $\{111\}$, também estarão em condição de difração as reflexões (111), ($\bar{1}11$), ($1\bar{1}1$), ($11\bar{1}$), ($\bar{1}\bar{1}1$), ($\bar{1}1\bar{1}$),

$(1\bar{1}\bar{1})$, e $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. É importante notar que, no caso apresentado acima o plano (100) terá intensidade $\frac{3}{4}$ da do plano (111) se levarmos em consideração apenas a multiplicidade.

Está claro nesse exemplo que o fator de multiplicidade depende essencialmente do sistema cristalográfico, enquanto para um sistema tetragonal as reflexões (100) e (001) não tem o mesmo espaçamento interplanar. Uma tabela com a multiplicidade de todas as reflexões em cada sistema cristalino pode ser encontrada na Tabela internacional de cristalografia.

Absorção ($\frac{1}{2\mu}$)

O fator de absorção depende essencialmente do aparato utilizado para a realização do experimento. Nesta seção será discutido apenas o caso do difratômetro, que nos tempos atuais é provavelmente o equipamento mais utilizado para se obter um difratograma.

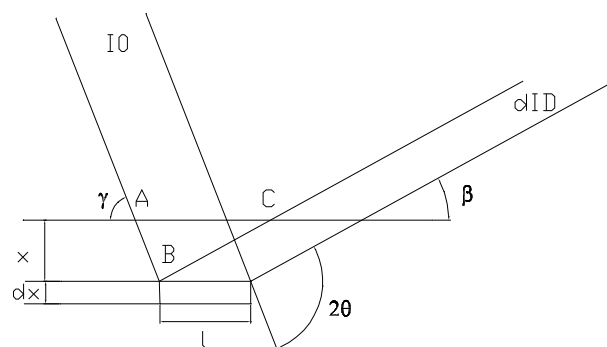


Figura 3.2: Difração por uma placa plana: os feixes incidente e difratados têm uma espessura de 1cm na direção normal ao plano da figura.

Considere-se um feixe de raios-x paralelo incidindo em um material que se apresenta na forma de uma placa plana como mostrado na figura 3.2. O efeito da absorção na intensidade integrada do feixe de raios-x difratado pode ser calculado da seguinte forma: a intensidade do feixe incidente I_0 (erg/cm²/s), com uma seção transversal de 1cm² incide na placa com um determinado ângulo γ . Consideremos agora que uma camada desta placa possui comprimento l , espessura dx e está localizada a uma profundidade x da superfície. A intensidade difratada sofre um decréscimo devido a absorção no material no caminho $AB + BC$. Logo pode-se escrever:

$$dI_D = cblI_0 e^{-\mu(AB+BC)} dx, \quad (3.1.3)$$

onde c é a fração volumétrica da amostra que contém grãos satisfazendo o ângulo de Bragg, μ é o coeficiente de absorção linear e b é a fração da energia incidente difratado por um volume unitário. Pela figura pode-se também retirar as seguinte relações:

$$l = \frac{1}{\sin \gamma}, \quad AB = \frac{x}{\sin \gamma}, \quad BC = \frac{x}{\sin \beta}. \quad (3.1.4)$$

Substituindo a equação 3.1.4 na equação 3.1.3 chega-se a:

$$dI_D = \frac{cbI_0}{\sin \gamma} e^{-x\mu(\frac{1}{\sin \gamma} + \frac{1}{\sin \beta})} dx, \quad (3.1.5)$$

e para o caso de uma reflexão simétrica, caso comum em difratômetros, temos $\gamma = \beta = \theta$, o que leva a escrever a equação 3.1.5 da seguinte forma,

$$dI_D = \frac{cbI_0}{\sin \theta} e^{\frac{-2x\mu}{\sin \theta}} dx \quad (3.1.6)$$

A intensidade difratada é calculada a partir da integração sobre toda a espessura do cristal.

$$I_D = \int_{x=0}^{x=\infty} dI_D = \frac{I_0 cb}{2\mu} \quad (3.1.7)$$

Conclui-se que a intensidade do feixe incidente é atenuada pelo fator $\frac{1}{2\mu}$ devido a absorção.

Fator de estrutura

O fator de estrutura para uma determinada reflexão de uma estrutura cristalina é dado pela seguinte equação:

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)}, \quad (3.1.8)$$

onde h , k e l são os índices de Miller, f_n o fator de espalhamento atômico para o n -ésimo átomo e u_n, v_n e w_n são as coordenadas do n -ésimo átomo na célula unitária.

Essa soma estende-se por todos os átomos presentes na célula unitária.

O fator de estrutura F representa a amplitude e a fase da onda de raios-x espalhada resultante e é geralmente um número complexo. O valor absoluto do fator de estrutura $|F|$ é a razão entre a amplitude onda de raios-x resultante e a amplitude da onda

espalhada por um único elétron, ou seja

$$|F| = \frac{\text{amplitude da onda espalhada por todos os átomos na célula unitária}}{\text{amplitude da onda espalhada por um elétron}} \quad (3.1.9)$$

A intensidade do feixe de raios-x espalhado por todos os átomos de uma célula unitária é proporcional a $|F|^2$, ou seja, o produto de F por seu complexo conjugado. A equação 3.1.8 tem uma grande importância na intensidade porque leva dentro de si o plano (hkl) em questão, o poder de espalhamento (f_n) dos elementos que compõem os planos e as posições onde se encontram dentro da célula unitária.

Como exemplo, será feito o cálculo do fator de estrutura para uma célula unitária de corpo centrado e uma de face centrada, que são exatamente os casos da austenita e da ferrita no aço inoxidável duplex respectivamente.

1. Considere uma célula de corpo centrado. Essa célula tem dois átomos do mesmo tipo localizados nas coordenadas 000 e $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. O valor de F será:

$$F = fe^{2\pi i(0)} + fe^{2\pi i(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2})}$$

$$F = f[1 + e^{\pi i(h+k+l)}] \quad (3.1.10)$$

O fator de estrutura é diferente de zero apenas para reflexões que tenham $h+k+l$ par,

$$F^2 = 4f^2 \quad (3.1.11)$$

2. Considere uma célula de face centrada. Essa célula tem quatro átomos do mesmo tipo localizados nas coordenadas 000 , $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ e $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. O valor de F será:

$$F = fe^{2\pi i(0)} + fe^{2\pi i(\frac{h}{2} + \frac{k}{2})} + fe^{2\pi i(\frac{h}{2} + \frac{l}{2})} + fe^{2\pi i(\frac{k}{2} + \frac{l}{2})} \quad (3.1.12)$$

O fator de estrutura é diferente de zero apenas para reflexões que tenham h , k e l todos pares ou ímpares.

$$F^2 = 16f^2 \quad (3.1.13)$$

3.1.2 Medição precisa dos parâmetros de rede

O conhecimento dos parâmetros de rede com precisão é necessário para muitas aplicações da difração de raios-x. Principalmente aquelas que envolvem solução sólida; já que o parâmetro de rede de uma solução sólida varia com a concentração de soluto, a composição de uma dada solução pode ser determinada por uma medida do seu parâmetro de rede. Outra aplicação é a medida dos coeficientes de expansão térmica, que nos fornece as características elásticas de um determinado material.

O processo de medição dos parâmetros de rede é indireto, contudo é relativamente simples conseguir alta precisão [Barrett and Massalski, 1966], [Klug and Alexander, 1974], [Parrish and Wilson, 1959], [Azaroff and Buerger, 1958], [Lipson and Steeple, 1970]. O parâmetro de rede a de um cristal cúbico é diretamente proporcional ao espaçamento d de uma determinada reflexão. O primeiro passo é medir o ângulo de Bragg (θ) desta reflexão e pela lei de Bragg determina-se d . Pela lei de Bragg a dependência de d é somente com a função seno aplicada em θ e não somente com o ângulo θ , conseqüentemente a precisão em a depende da precisão no cálculo do $\text{sen}\theta$. Isto é uma vantagem pois o valor de $\text{sen}\theta$ varia muito lentamente quando θ aproxima-se de 90° , o que implica que mesmo não tendo uma boa precisão na medição de θ (valor perto de 90°) o valor de $\text{sen}\theta$ terá precisão razoável.

Pode-se achar uma relação entre a precisão no ângulo de Bragg e a precisão no parâmetro de rede, para isso basta derivar a lei de Bragg 3.1.1 obtendo assim

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot \theta \Delta \theta. \quad (3.1.14)$$

Quando tratamos de um cristal cúbico, a relação entre o espaçamento interplanar (d) de uma determinada reflexão (hkl) e o parâmetro de rede (a) pode ser escrito da seguinte forma:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (3.1.15)$$

Substituindo 3.1.15 em 3.1.14 obtemos a seguinte relação:

$$\frac{\Delta a}{a} = -\cot \theta \Delta \theta, \quad (3.1.16)$$

Supondo-se que $\theta = 85^\circ$ e que o erro em sua medida seja de 1%, o erro em a será, portanto, de 0,1%. Para um cristal que tenha $a = 4\text{\AA}$ então o erro no seu parâmetro de rede será de 0,004\AA.

Todavia a obtenção do parâmetro de rede através do pico de mais alto ângulo não é de todo satisfatória porque existem alguns erros instrumentais que podem afetar a posição do pico de difração. Dentre esses erros o mais presente é o deslocamento da amostra em relação ao eixo do difratômetro. O método mais utilizado para a determinação precisa dos parâmetros de rede nesse caso é o da extrapolação. O procedimento é obter o valor do parâmetro de rede para cada pico individualmente e fazer um gráfico desse valor contra $\cos \theta \cot \theta$. Faz-se então um ajuste de uma reta e valor do parâmetro de rede mais apropriado do real é obtido para $\theta = 0$.

3.1.3 Determinação do tamanho de grão e microdeformação

Sabe-se que se a periodicidade tridimensional de um cristal infinito for perdida devido a algum defeito em sua estrutura os picos de difração serão consequentemente

modificados [Guinier, 1963]. Na literatura sobre difração de raios-x em amostras policristalinas, os defeitos são classificados de acordo com os seus efeitos nos padrões de difração. Em particular, os defeitos de tamanho de grão e variação nos parâmetros de rede em um grão (microdeformação), provocam o alargamento dos picos de difração.

O alargamento dos picos de difração devido ao tamanho de grão (D) pode ser calculado usando-se a fórmula de Scherrer [Azaroff and Buerger, 1958],

$$\beta_D = \frac{k\lambda}{D \cos \theta}, \quad (3.1.17)$$

onde k é uma constante, β_D é a largura do pico de difração.

A microdeformação pode ser obtida diretamente da diferenciação da lei de Bragg 3.1.1.

$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| = \epsilon = \cot \theta \delta \theta, \quad (3.1.18)$$

$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| = \epsilon = \frac{1}{2} \cot \theta \delta(2\theta), \quad (3.1.19)$$

fazendo $2\delta\theta = \delta(2\theta) = \beta$ chega-se a,

$$\epsilon = \frac{\beta}{2} \cot \theta \quad (3.1.20)$$

Um simples método usado para obter microdeformação e o tamanho de grão foi sugerido por Williamson and Hall [Williamson and Hall, 1953]. O método parte do

pressuposto que a largura dos picos de difração é a soma das larguras devido ao efeito do tamanho de grão e microdeformação. Assim pode-se somar as equações 3.1.17 e 3.1.20 e assumindo $k = 1$ obtem-se:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{2\epsilon}{\lambda} \sin \theta \quad (3.1.21)$$

Partindo então da equação 3.1.21 com o gráfico de $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ versus $\sin \theta$, obtem-se o tamanho de grão (D) que será o inverso do valor onde a reta intercepta o eixo 'y' e a microdeformação que é proporcional a inclinação.

Sabe-se que os perfis de picos de difração são geralmente aproximados por funções do tipo Gaussiana ou Lorentziana [Klug and Alexander, 1974]. Um outro modelo usado para a determinar o tamanho de grão e a microdeformação é assumir uma função distribuição dos picos de difração de Lorentz, para o efeito de tamanho e uma função Gaussiana para o efeito de microdeformação. [Keijser et al., 1982], [Nandi and Gupta, 1978], [Halder and Wagner, 1966].

O resultado da convolução dessas duas funções é a conhecida função de Voigt [Voigt, 1912], cuja aplicação no campo de difração de raios-x foi descrita por Langford [Langford, 1978]. A forma da função de Voigt é apresentada na seguinte equação 3.1.22.

$$V(x) = I_0 \left(\frac{\beta}{\beta_L \beta_G} \right) \int L^v(z) G^v(x - z) dz \quad (3.1.22)$$

com,

$$L^v(x) = \frac{1}{1 + \frac{\pi^2 x^2}{\beta_L^2}} \quad (3.1.23)$$

$$G^v(x) = \exp \left[-\frac{\pi^2 x^2}{\beta_G^2} \right] \quad (3.1.24)$$

onde $L^v(x)$ e $G^v(x)$ representam as componentes da função de Lorentz e da função Gaussiana da função de Voigt com larguras integradas β_L e β_G respectivamente. I_0 é a intensidade máxima ($x = 0$) e β é a largura integrada da Voigt.

A função de Voigt tem a desvantagem de ser complicada para ser implementada em uma rotina de refinamento de estrutura, e uma aproximação muito boa dessa função é a chamada pseudo-Voigt (utilizada na difração de raios-x por [Hindeleh and Johnson, 1972]). A forma dessa função é apresentada na equação seguinte.

$$pV(x) = I_0(\eta L(x) + (1 - \eta)G(x)), \quad (3.1.25)$$

onde $0 \leq \eta \leq 1$, e considerando nas equações 3.1.23 e 3.1.24 $\beta_L = \beta_G = \beta$. Keijser [Keijser et al., 1983] mostrou que é possível a partir da largura do pico de uma pseudo-Voigt obter os valores das larguras da função de Gauss e de Lorentz de uma função de Voigt a partir das seguintes equações, com um erro reduzido,

$$\frac{\beta_L}{\beta} = b_0 + b_1\eta + b_2\eta^2 \quad (3.1.26)$$

$$\frac{\beta_G}{\beta} = c_0 + c_{1/2}(1 + c\eta)^2 + c_1\eta + c_2\eta^2, \quad (3.1.27)$$

onde $b_0 = 0.017475$, $b_1 = 0,500484$, $b_2 = -0.534156$, $c_0 = 0.184446$, $c_{1/2} = 0.812692$, $c_1 = -0.659603$, $c_2 = 0.445542$ e $c = -0.998497$, e β é a largura da pseudo-Voigt.

Uma vez obtido os valores das larguras para β_L e β_G , basta substituí-los nas equações 3.1.17 e 3.1.20 para obter o tamanho de grão e a microdeformação respectivamente.

3.1.4 Análise Quantitativa

A análise quantitativa por difração de raios-x usa o fato de que a intensidade de um padrão de difração de uma determinada fase em uma mistura tem uma dependência da concentração desta fase. No entanto, essa relação não é linear pois dependerá também da absorção da amostra.

Para achar uma relação entre a intensidade integrada e a concentração é preciso partir da expressão da intensidade integrada 3.1.2 de um pico de difração.

Considerando que a amostra apresenta uma mistura de duas fases, α e β , pode-se escrever a equação 3.1.2 para uma reflexão da fase α como:

$$I_\alpha = \frac{K_1 c_\alpha}{\mu_m} \quad (3.1.28)$$

onde c_α é a fração volumétrica da fase α , K_1 é uma constante que contém μ_m , o coeficiente de absorção linear da mistura que é dado por:

$$\frac{\mu_m}{\rho_m} = \omega_\alpha \left(\frac{\mu_\alpha}{\rho_\alpha} \right) + \omega_\beta \left(\frac{\mu_\beta}{\rho_\beta} \right) \quad (3.1.29)$$

onde ω é a fração em massa e ρ é a densidade.

Substituindo 3.1.28 em 3.1.29 chega-se a seguinte equação

$$I_\alpha = \frac{K_1 c_\alpha}{c_\alpha(\mu_\alpha - \mu_\beta) + \mu_\beta} \quad (3.1.30)$$

A razão das intensidades de uma reflexão da fase α e uma reflexão da fase β obtém-se

$$\frac{I_\alpha}{I_\beta} = \frac{K_1 c_\alpha c_\alpha(\mu_\alpha - \mu_\beta) + \mu_\beta}{K_2 c_\beta c_\beta(\mu_\beta - \mu_\alpha) + \mu_\alpha} \quad (3.1.31)$$

Para misturas que contenham fases com composição semelhantes, como é o caso da austenita e da ferrita no aço inoxidável duplex, podemos considerar que os coeficientes de absorção sejam iguais ($\mu_\alpha = \mu_\beta$) o que leva a equação:

$$\frac{I_\alpha}{I_\beta} = \frac{K_1 c_\alpha}{K_2 c_\beta} \quad (3.1.32)$$

Portanto, basta medir a intensidade integrada de uma reflexão de cada fase na amostra e usar a equação 3.1.32 e $c_\alpha + c_\beta = 1$ para obter as frações volumétricas. Esse método é conhecido como comparação direta [Averbach and Cohen, 1948].

Refinamento Rietveld

Provavelmente um dos métodos mais utilizados para extrair informações cristalográficas de um difratograma é o método Rietveld [Rietveld, 1967]. Esse método tem como principal característica o ajuste dos parâmetros estruturais de um modelo da estrutura e parâmetros instrumentais. O ajuste desses parâmetros é feito a partir de uma rotina matemática chamada de mínimos quadrados. Esses parâmetros atingem valores realísticos pela concordância do difratograma calculado com o difratograma experimental. A intensidade em cada ponto i do padrão de difração é dada pela expressão 3.1.33. Essa intensidade pode ser traduzida como a contribuição das intensidades de todas as reflexões de Bragg no ponto i somadas com o "background".

$$y_{ci} = s \sum_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{bi} \quad (3.1.33)$$

onde s é o fator de escala, h k e l representa os índices de Miller para cada reflexão, L_{hkl} contém os fatores de Lorentz, polarização e a multiplicidade, e ϕ representa a função distribuição centrada em $2\theta_{hkl}$. P_{hkl} é uma função que descreve direção preferencial, A é o fator de absorção, F_{hkl} é o fator de estrutura da K -ésima reflexão e y_{bi} é o valor do "background" no i -ésimo ponto.

Vários programas foram desenvolvidos para executar o refinamento Rietveld, entre os mais conhecidos estão o GSAS [Larson and Dreele, 2000] e o DBWS [Young, 1995], sendo este último o utilizado neste trabalho. O procedimento utilizado por este programa para realizar a análise quantitativa é descrito a seguir.

Considerando que não seja utilizado um padrão interno e a fração amorfa do material seja desprezível, o programa calcula a fração em massa de cada fase refinada, pressupondo que a "soma" de cada fase refinada represente 100% da amostra, de acordo com a seguinte relação [Hill and Howard, 1987]:

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_{t=1}^N S_t(ZMV)_t} \quad (3.1.34)$$

onde os índices p e t representam cada fase presente na amostra, S é o valor refinado do fator de escala, ZM é a massa da célula unitária (Z - número de fórmulas por célula unitária; M - massa atômica de cada fórmula) e V é o volume da célula unitária. Ao final de cada série de cálculos, os valores da concentração são obtidos usando valores tabelados de massa atômica, os valores refinados dos parâmetros de rede e os fatores de escala.

3.2 Análise metalográfica

A técnica de quantificação por metalografia tem a vantagem de ser bastante simples de ser aplicada, porém bastante demorada devido ao ataque químico que é preciso ser feito para revelar as fases ferrítica e austenítica e ao número elevado de fotos necessárias para que se obtenha uma boa estatística. Outra característica desta técnica é que ela é superficial, ou seja, apenas a superfície da amostra é analisada, logo para acessar as camadas mais internas seria necessário um tratamento de remoção de camadas o que adicionaria mais tempo na obtenção dos resultados. Outra alternativa seria fazer a análise metalográfica na seção transversal da amostra.

Para fazer análise quantitativa por metalografia foi necessário primeiramente realizar um ataque químico que proporcione um contraste entre as diferentes fases presentes na amostra. No caso do aço inoxidável duplex o ataque Murakami (10g de ferricianeto de potássio + 10g de hidróxido de potássio + 100ml de água quente 90°C) foi utilizado.

O método tradicional de quantificação consiste em colocar uma grade sobre as fotos retiradas no microscópio e contar os pontos (intersecção das linhas e colunas) que estão sobre a região de uma fase e da outra, como é mostrado na figura 3.3. Nesse exemplo conta-se 19 pontos na região escura(ferrita) e 6 pontos na região clara(austenita). Dessa forma tem-se como resultado :

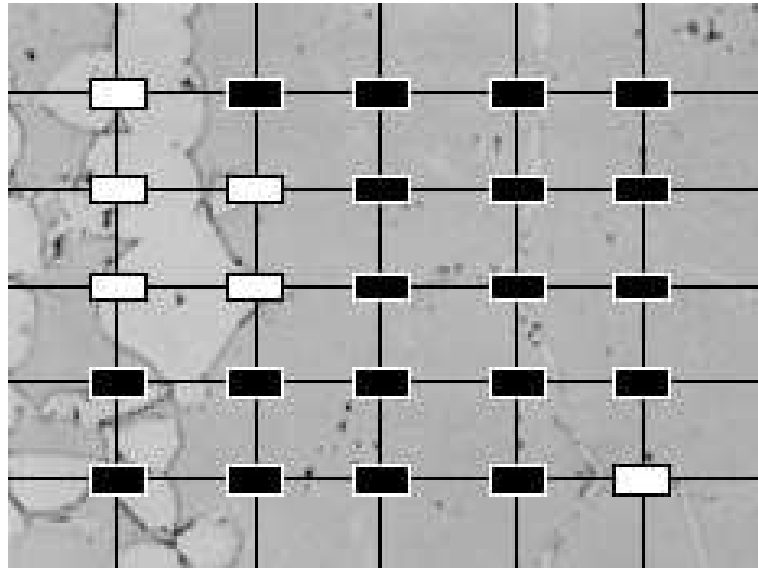


Figura 3.3: Ilustração da quantificação de fases usando metalografia quantitativa

$$V_a(\%) = 100 * 6 / (19 + 6)$$

$$V_a = 24\%$$

Fazendo isso para um considerável número de fotos pode-se obter um resultado razoável. Atualmente existem aplicativos de computador que fazem a análise da imagem digitalizada, tornando o trabalho um pouco mais fácil.

3.3 Saturação magnética

A técnica de saturação magnética tem a desvantagem de ser uma técnica destrutiva, ou seja, uma amostra do material tem que ser retirada da peça ou estrutura para que a análise seja feita. A grande vantagem é que ela é uma técnica que analisa o volume do material, utilizando amostras com cerca de 8mm^3 . A magnetização de saturação depende exclusivamente do volume de fase ferromagnética presente, e também tem uma precisão muito boa. Em um trabalho semelhante foi mostrado que é possível medir até 0,2% [Mangonon and Thomas, 1970].

Os aços inoxidáveis duplex são caracterizados por apresentarem em sua microestrutura grãos de ferrita e austenita. É sabido que a austenita é paramagnética e a ferrita é ferromagnética. Sabe-se também que a saturação magnética, B_s , não depende da estrutura e sim apenas da quantidade da fase ferromagnética [Hoselitz, 1952], no presente caso a ferrita.

O procedimento para a quantificação de fases no aço inoxidável duplex é primeiro obter uma curva de magnetização para uma amostra completamente ferrítica (ver figura 3.4). Faz-se então um ajuste de uma reta para a região do gráfico que tenha campo magnético aplicado bem intenso (acima de 9000 Oe), em seguida extrapola-se essa reta até o valor de campo magnético aplicado zero, obtendo assim o valor da magnetização de saturação. Repete-se esse procedimento para a amostra que deseja-se medir a fração volumétrica das fases (ver figura 3.5) e então faz-se uma regra de

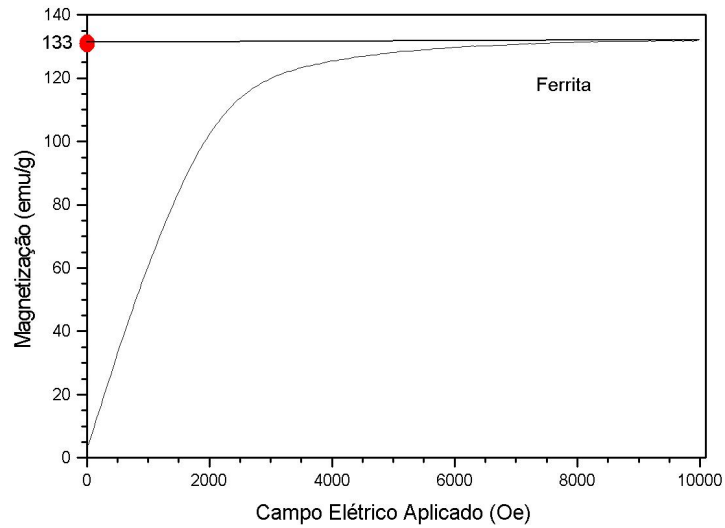


Figura 3.4: Curva de magnetização para uma amostra de aço inoxidável duplex transformada totalmente em ferrita e o valor da saturação de magnetização

três simples. No caso dos valores de magnetização de saturação obtidos nas figuras 3.4 e 3.5, tem-se:

$$V_a(\%) = 1 - 100 * 53/133$$

$$V_a = 60\%$$

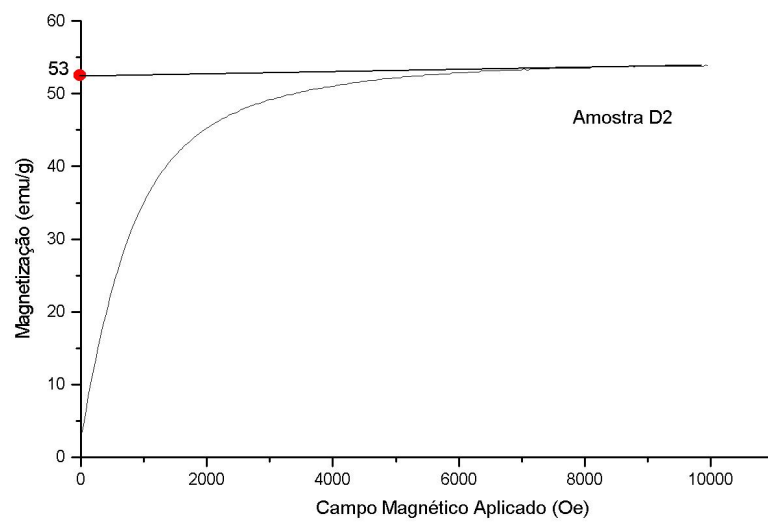


Figura 3.5: Curva de magnetização para uma amostra de aço inoxidável duplex e o valor da magnetização de saturação

Capítulo 4

Experimental

4.1 Tratamentos térmicos

Com o intuito de mudar a microestrutura das amostras de duplex UNS S31803, as mesmas foram submetidas a 5(cinco) tratamentos térmicos tendo como principal diferença o regime de resfriamento. Na preparação as amostras foram aquecidas primeiramente a 1300°C e resfriadas de cinco maneiras diferentes: B1 - água; C1 - óleo; D1 - ar; E1 - forno até 1000°C e ar até a temperatura ambiente; F1 - forno até a temperatura ambiente

Outras 5(cinco) amostras foram preparadas a partir das cinco condições obtidas nos tratamentos térmicos a 1300°C , realizando-se após estes um tratamento de solubilização a 1000°C seguido de resfriamento rápido em água. A tabela 4.1 mostra a identificação das 10 amostras.

Tabela 4.1: Identificação das amostras usadas nessa dissertação, as amostras B1, C1, D1, E1 e F1 serão referidas como pertencentes a série 1, já as amostras B2, C2, D2, E2 e F2 como série 2

Amostra	Tratamento térmico
B1	resfriado em água
B2	B1 + Solubilização
C1	resfriado em óleo
C2	C1 + Solubilização
D1	resfriada ao ar
D2	D1 + Solubilização
E1	resfriada no forno até 1000 ⁰ C + ar até temperatura ambiente
E2	E1 + Solubilização
F1	resfriada no forno até T _{amb}
F2	F1 + Solubilização

4.2 Difração de Raios-x

Todos os difratogramas foram obtidos em um difratômetro da marca Philips modelo X'Pert Pro, com uma fonte de radiação CuK α ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$) numa geometria Bragg-Brentano [Jenkis and Snyder, 1996]. O intervalo angular em 2θ usado para todas as amostras foi de 40 - 160⁰ o que possibilitou observar todos os picos da fase austenita e da ferrita. As medidas foram feitas em modo contínuo com velocidade de varredura de 0,5⁰/min e passos angulares de 0,02⁰. As medidas foram feitas a temperatura ambiente (25⁰C). Foi usado "spinner" para minimizar o efeito de direção preferencial.

4.3 Saturação magnética

O equipamento utilizado para as medidas de saturação magnética foi um VSM (Vibrating Sample Magnetometer). Se um material é colocado em um campo magnético uniforme H , um momento magnético m será induzido na amostra. Em um VSM, a amostra é colocada entre bobinas detetoras e faz um movimento senoidal, i. é., é vibrada mecanicamente. O resultado das mudanças no fluxo magnético é induzir uma diferença de potencial nas bobinas detetoras que é proporcional ao momento magnético da amostra [Dodrill,].

Capítulo 5

Resultados e Discussão

Nesse capítulo serão apresentados os resultados da caracterização do aço inoxidável duplex UNS S31803, também conhecido como 2205, submetido a vários tratamentos térmicos. A composição química nominal é apresentada na tabela 5.1. Os principais resultados obtidos foram o parâmetro de rede, o tamanho de grão e a microdeformação das fases austenítica e ferrítica. Outro importante resultado foi a quantificação das fases austenita e ferrita no aço inoxidável duplex. Os métodos para a obtenção desses resultados foram: difração de raios-x, metalografia quantitativa e saturação magnética.

Tabela 5.1: Composição química do aço UNS S31803

%Cr	%Ni	%N	%C	%Mo
22,3	5,44	0,16	0,02	2,44

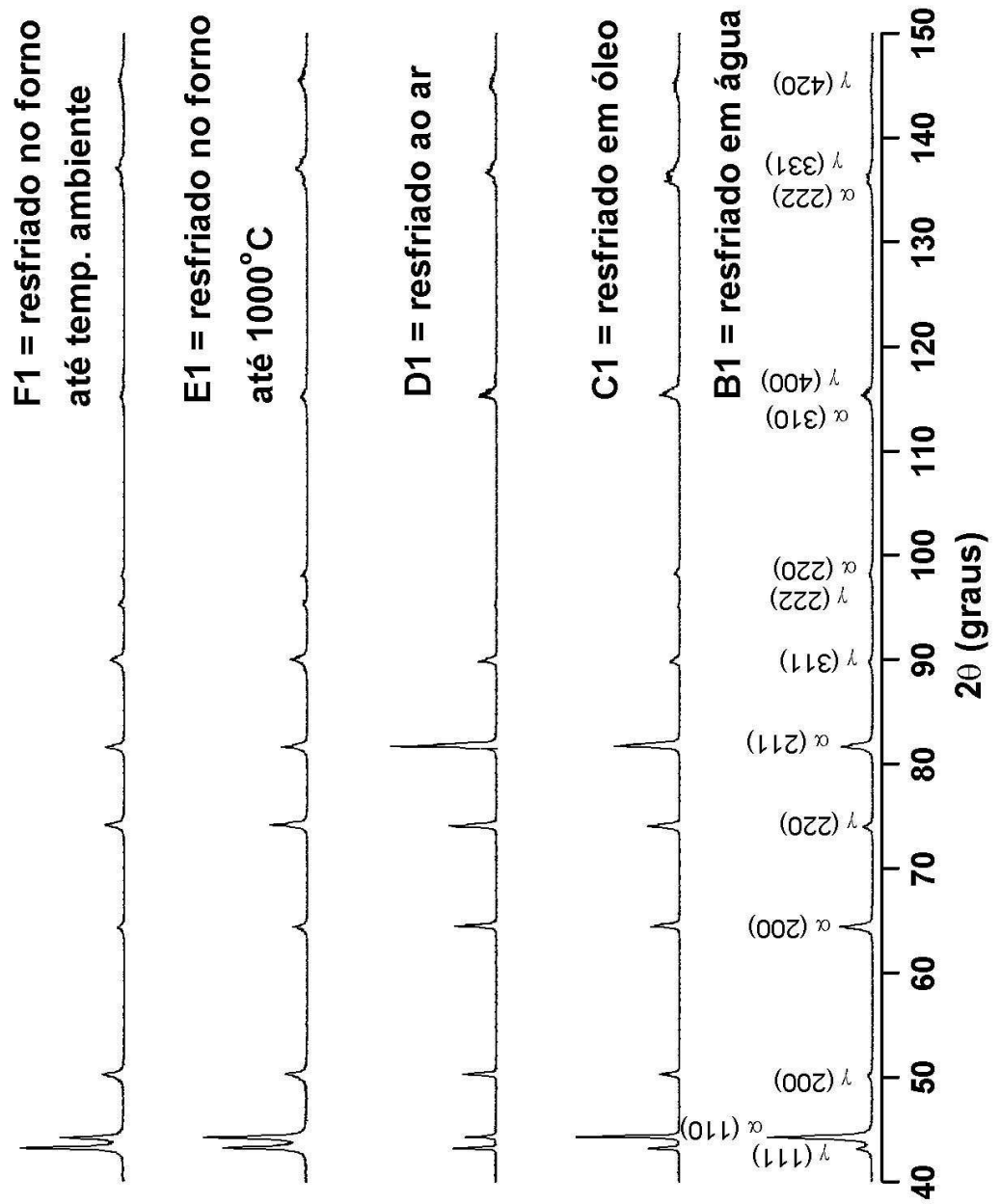


Figura 5.1: Difratomogramas das amostras de duplex pertencentes a série 1

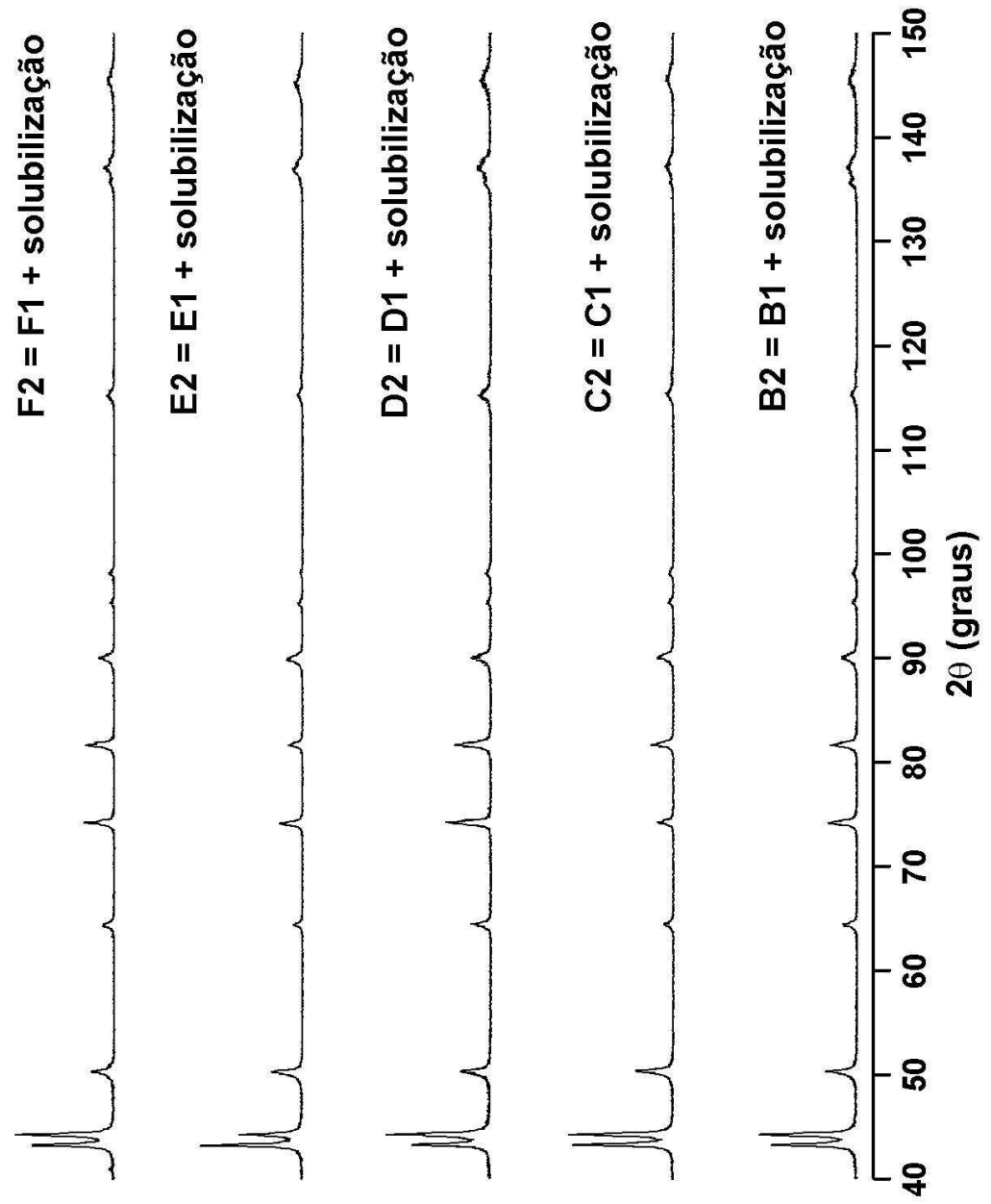


Figura 5.2: Difratomogramas das amostras de duplex pertencentes a série 2

5.1 Difratomogramas

Os difratogramas das amostras das série 1 e 2 são mostrados nas figuras 5.1 e 5.2 respectivamente.

A principal característica desses difratogramas é a relação entre as intensidades das fases austenítica e ferrítica. Como exemplo, podemos comparar a relação de intensidade entre as reflexões $\gamma(111)$ e $\alpha(110)$ e percebe-se que quando a taxa de resfriamento se torna mais lenta a razão $\frac{I_{\alpha(111)}}{I_{\gamma(110)}}$ aumenta, o que sugere um aumento na fração volumétrica da austenita. Já nas amostras da série 2, solubilizadas a 1000°C, essa relação não muda de maneira apreciável, o que sugere uma fração volumétrica de austenita aproximadamente constante. Essas suposições, por ora qualitativas, serão confirmadas na seções 5.4, 5.5 e 5.6, onde serão mostrados os resultados da quantificação por difração de raios-x, metalografia e saturação magnética.

5.2 Parâmetro de rede

O método utilizado para obter os parâmetros de rede da ferrita e austenita no aço inoxidável duplex com precisão foi descrito na seção 3.1.2. Foram feitos gráficos para extrapolação tanto de $a \times \cos^2 \theta$ quanto de $a \times \cos \theta \cot \theta$. Observou-se que os melhores resultados, ou seja, onde se conseguiu o melhor ajuste para uma reta foi para a extrapolação de a contra $\cos \theta \cot \theta$, o que revela que a maior fonte de erro é o posicionamento vertical da amostra. As figuras 5.3-5.12 mostram os gráficos onde

foram extraídos os parâmetros de rede para todas as 10 (dez) amostras analisadas.

O resumo dos resultados do parâmetro de rede é mostrado na tabela 5.2 e nos gráficos das figuras 5.13 e 5.14.

Tabela 5.2: Parâmetro de rede usando a extrapolação da reta $a \times \cos \theta \cot \theta$

Amostra	a [austenita] ($\text{\AA}$)	a [ferrita] ($\text{\AA}$)
B1	3,616(3)	2,881(1)
B2	3,608(2)	2,882(1)
C1	3,6142(8)	2,8798(8)
C2	3,607(2)	2,881(1)
D1	3,6117(8)	2,8802(8)
D2	3,608(2)	2,882(1)
E1	3,609(2)	2,882(2)
E2	3,611(2)	2,882(2)
F1	3,608(2)	2,883(1)
F2	3,608(2)	2,883(2)

É interessante notar que a variação do parâmetro de rede da fase ferrítica com todos os tratamentos térmicos é muito pequena, $0,001\text{\AA}$ que está dentro do erro experimental. Outro resultado interessante é que após a solubilização o parâmetro de rede da fase austenítica não se altera (em torno de $3,608\text{\AA}$), com exceção apenas da amostra E2, onde houve um aumento do parâmetro de rede.

Todavia, o resultado mais interessante que pode ser destacado é o fato de que com a diminuição da velocidade de resfriamento, $B1 \longrightarrow F1$ o parâmetro de rede da fase austenítica decresce.

Possivelmente a principal causa do aumento do parâmetro de rede da austenita

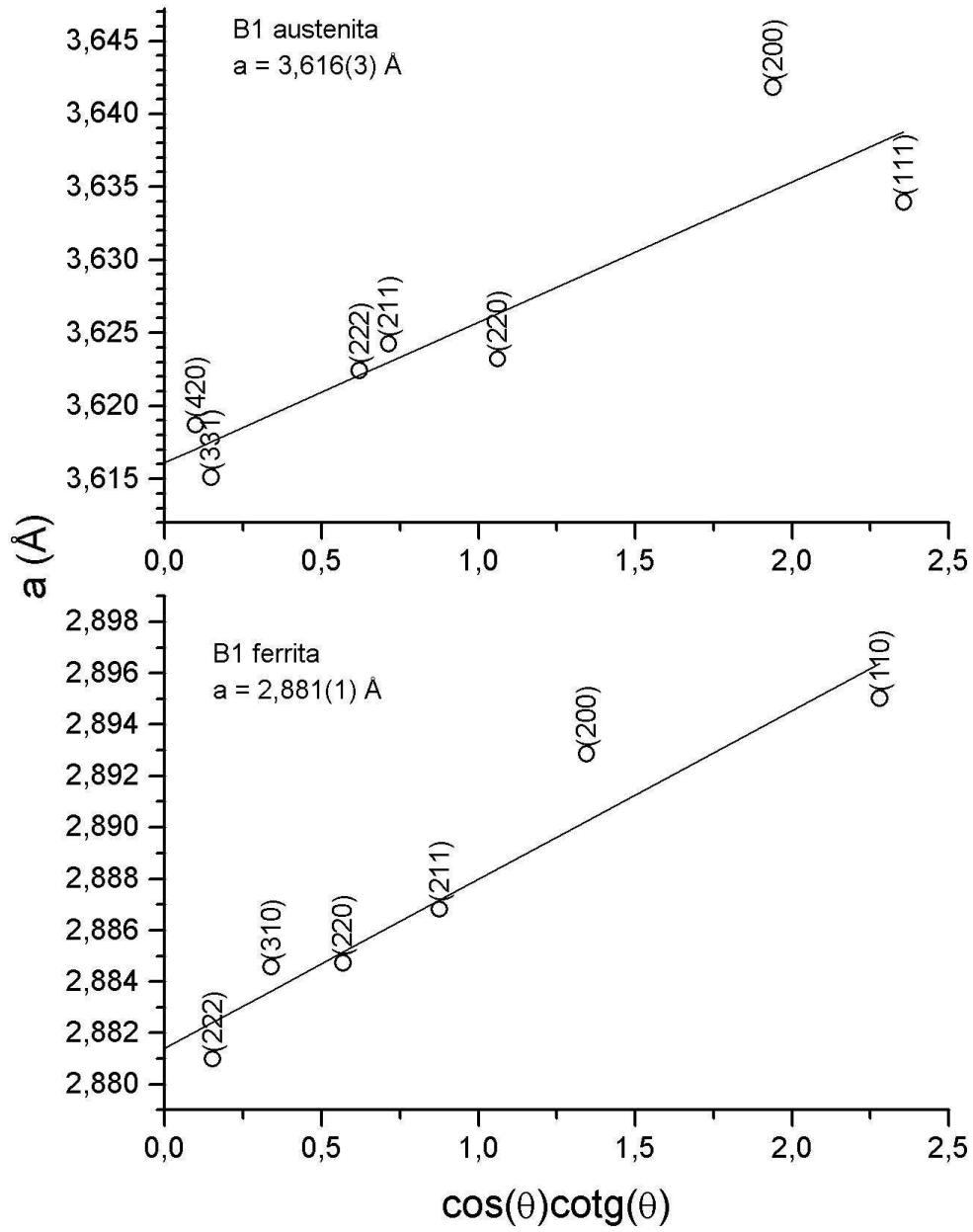


Figura 5.3: Extrapolação dos parâmetros de rede medido para cada reflexão contra $\cot \theta \sin \theta$ para a ferrita e austenita na amostra B1.

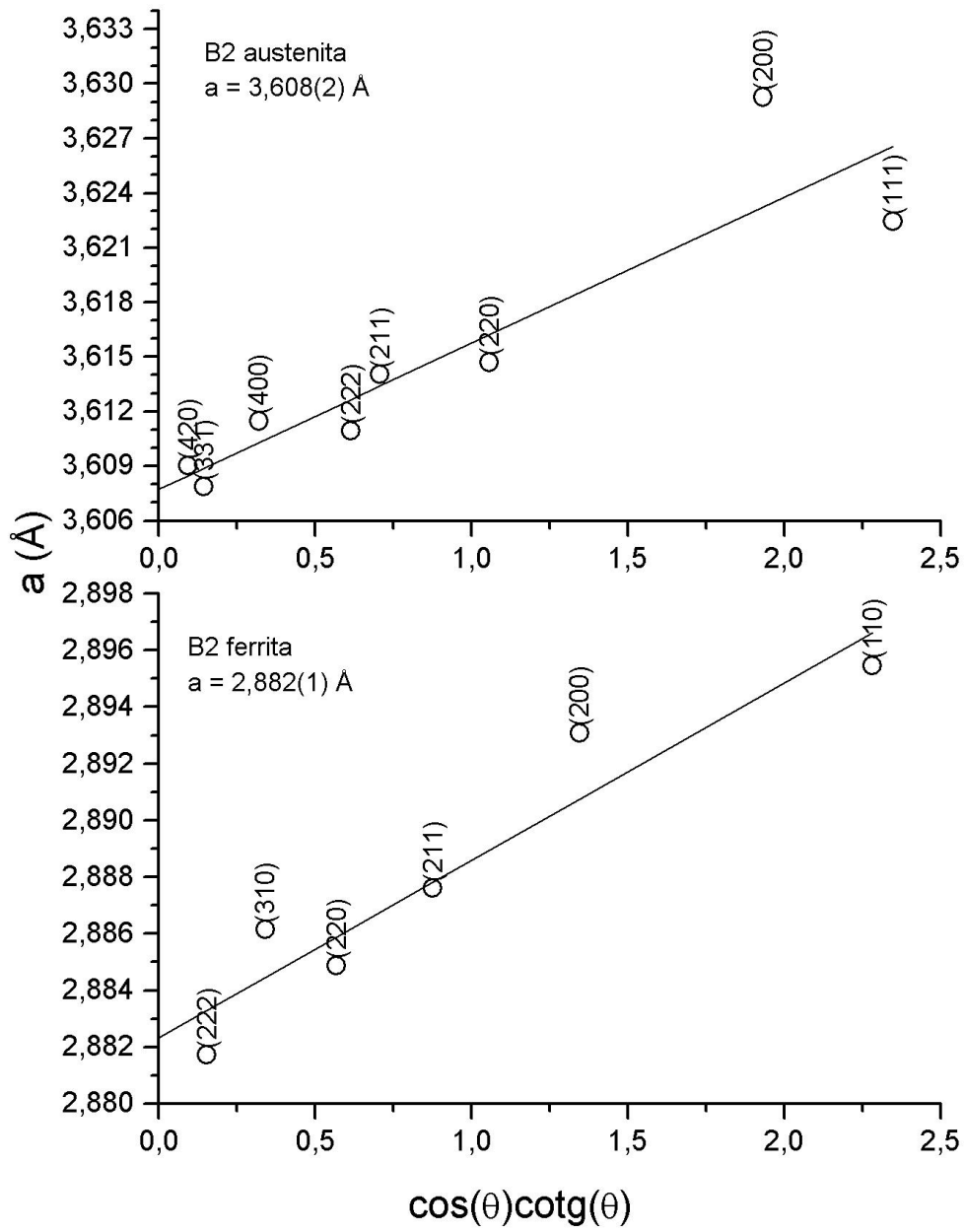


Figura 5.4: Extrapolação dos parâmetros de rede medido para cada reflexão contra $\cot \theta \sin \theta$ para a ferrita e austenita na amostra B2.

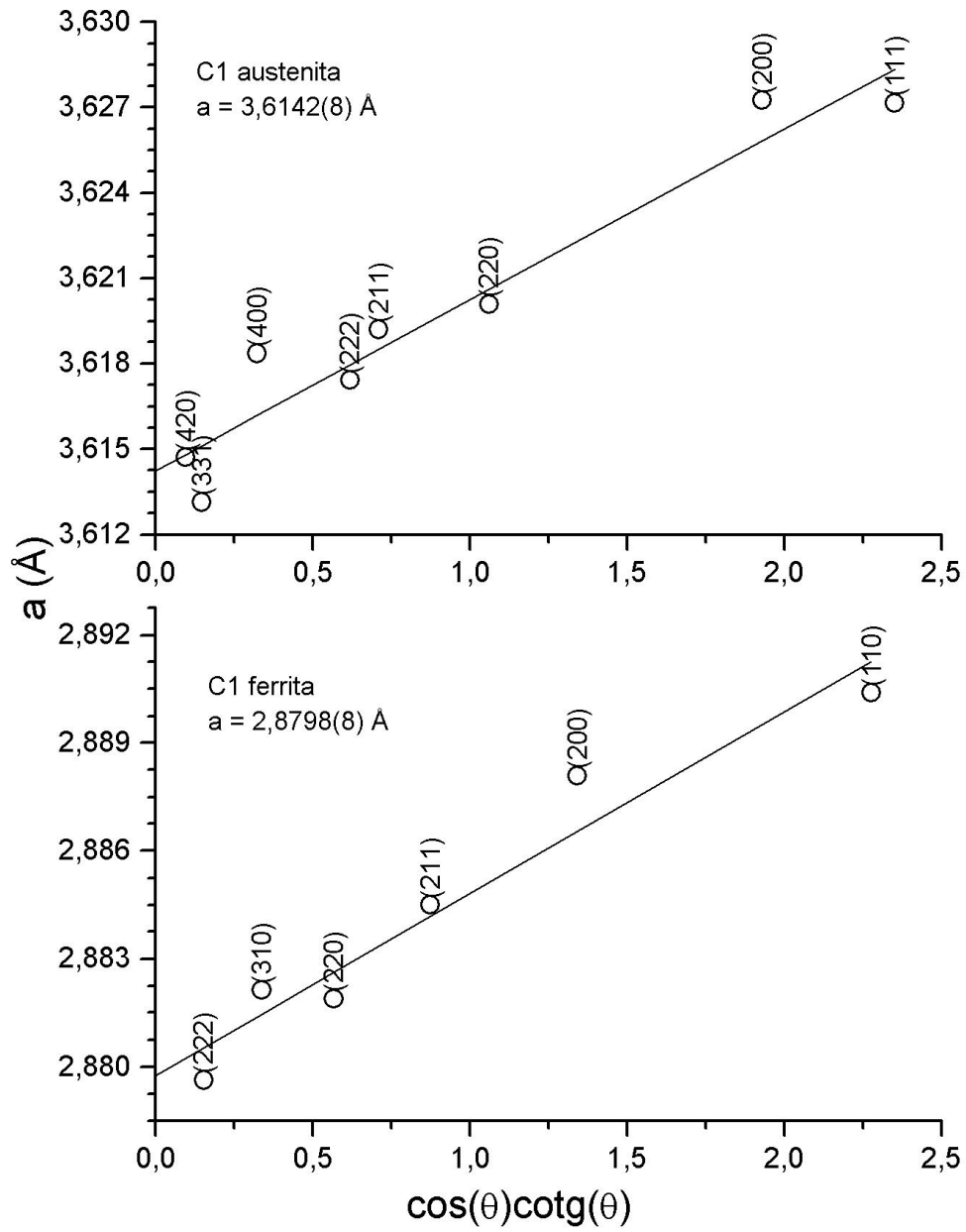


Figura 5.5: Extrapolação dos parâmetros de rede medido para cada reflexão contra $\cot \theta \sin \theta$ para a ferrita e austenita na amostra C1.

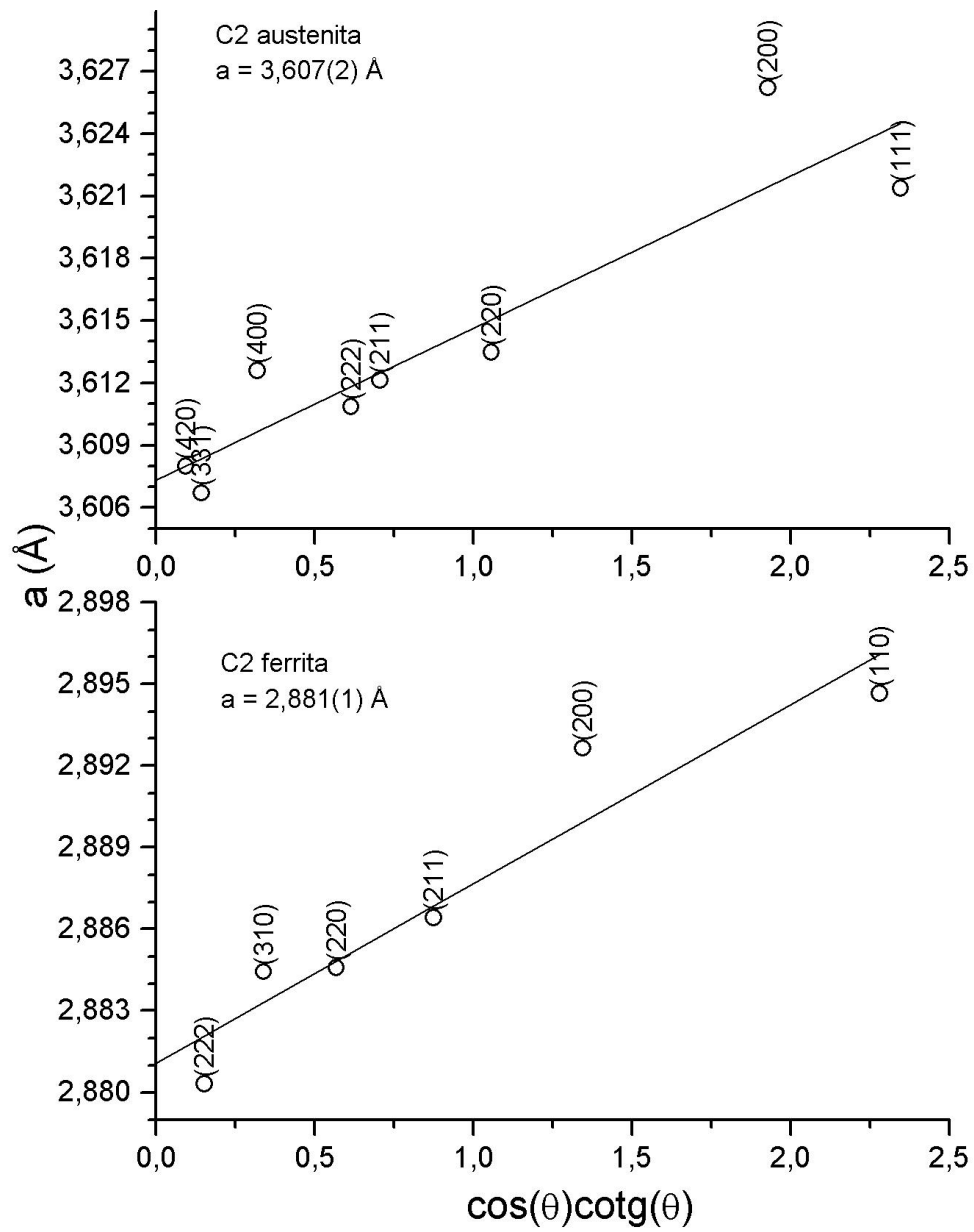


Figura 5.6: Extrapolação dos parâmetros de rede medido para cada reflexão contra $\cot \theta \sin \theta$ para a ferrita e austenita na amostra C2.

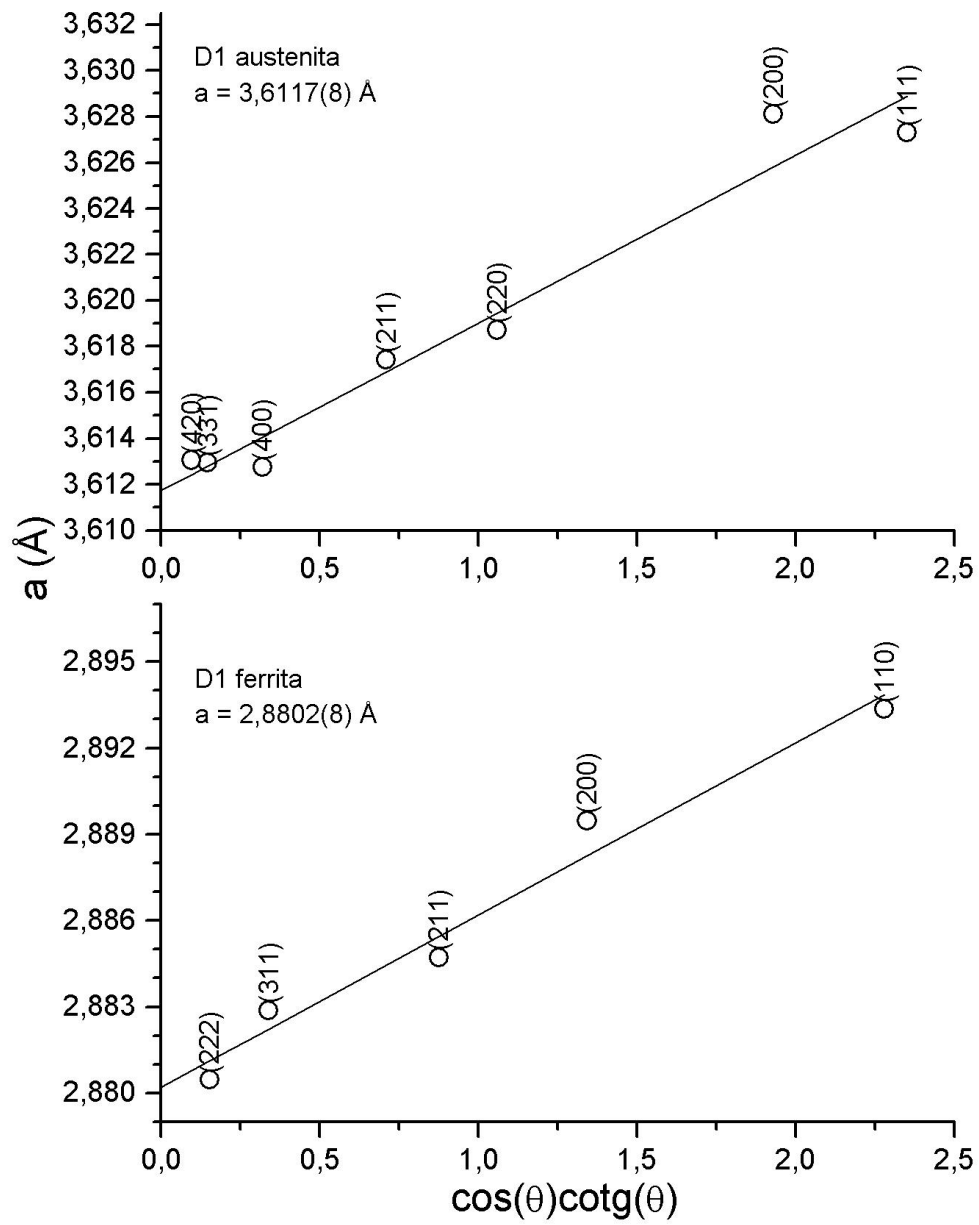


Figura 5.7: Extrapolação dos parâmetros de rede medido para cada reflexão contra $\cot \theta \sin \theta$ para a ferrita e austenita na amostra D1.

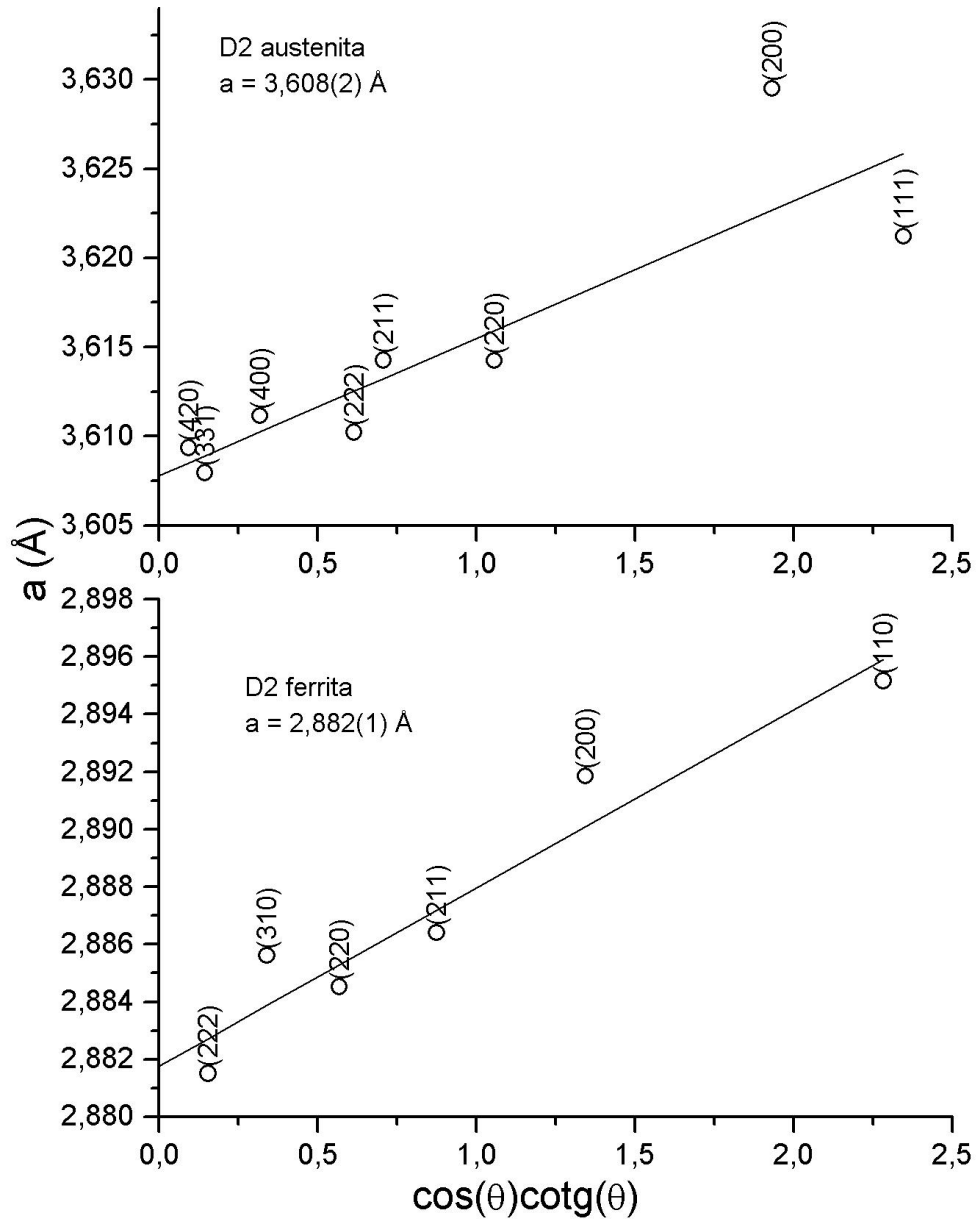


Figura 5.8: Extrapolação dos parâmetros de rede medido para cada reflexão contra $\cot \theta \sin \theta$ para a ferrita e austenita na amostra D2.

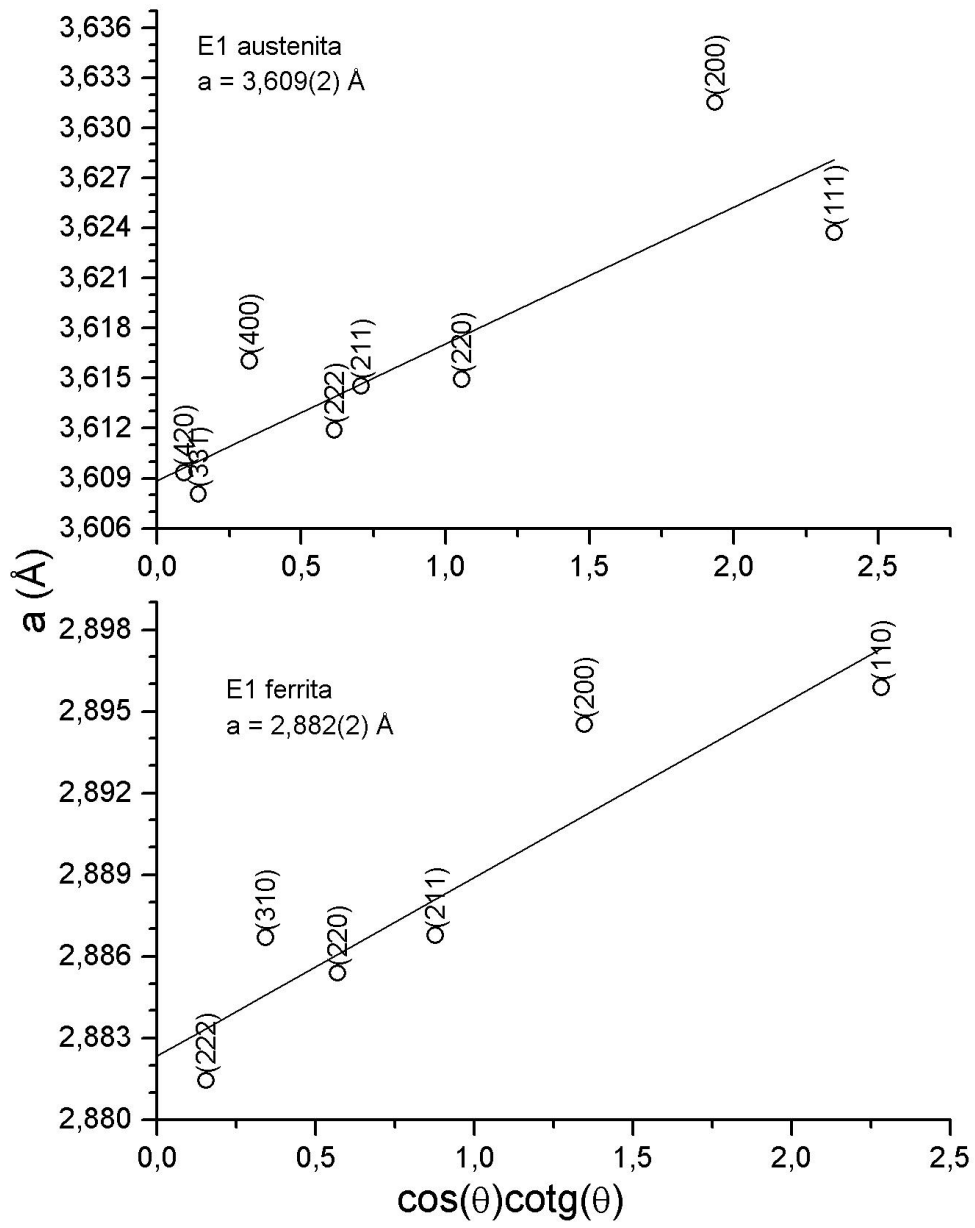


Figura 5.9: Extrapolação dos parâmetros de rede medido para cada reflexão contra $\cot \theta \sin \theta$ para a ferrita e austenita na amostra E1.

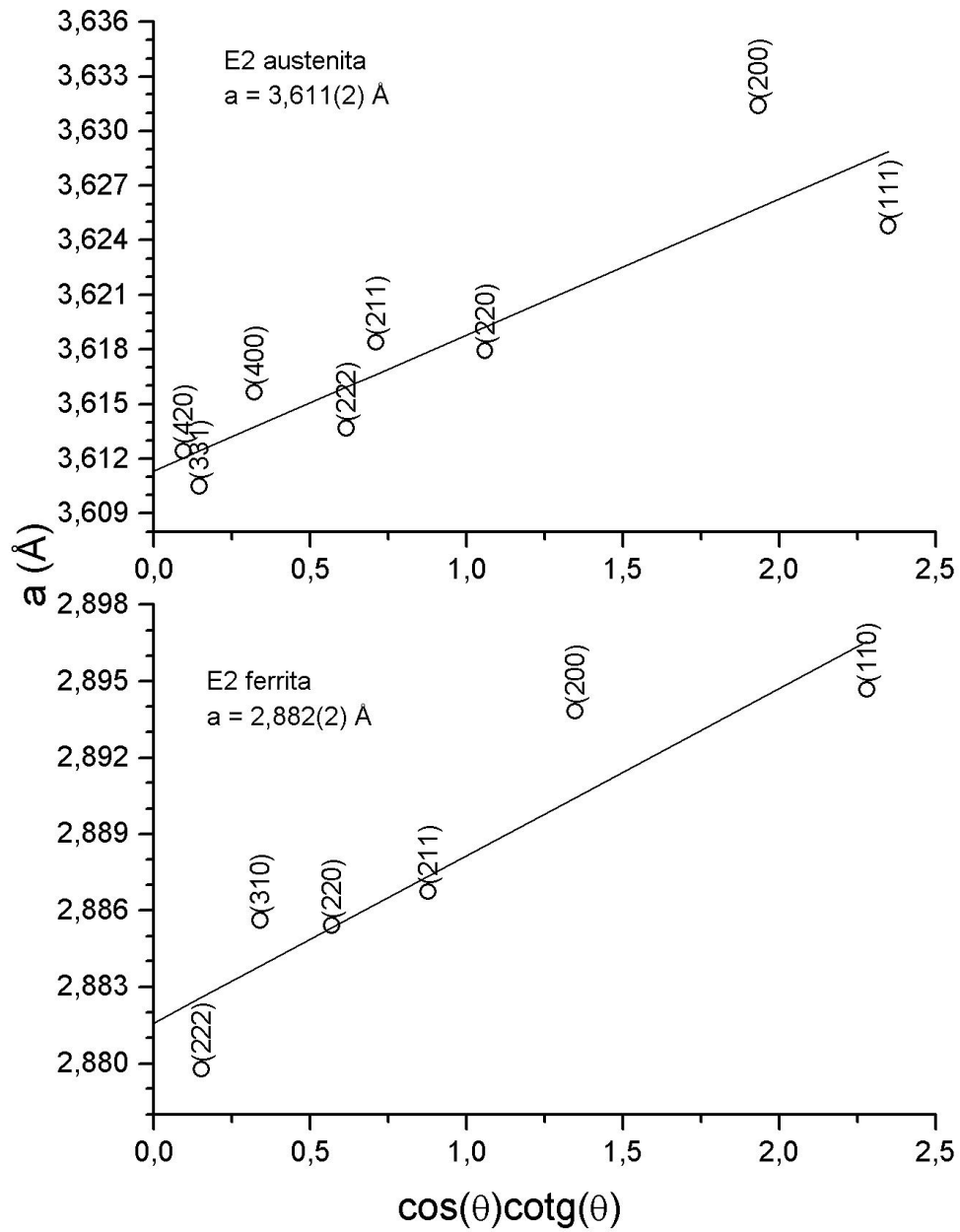


Figura 5.10: Extrapolação dos parâmetros de rede medido para cada reflexão contra $\cot \theta \sin \theta$ para a ferrita e austenita na amostra E2.

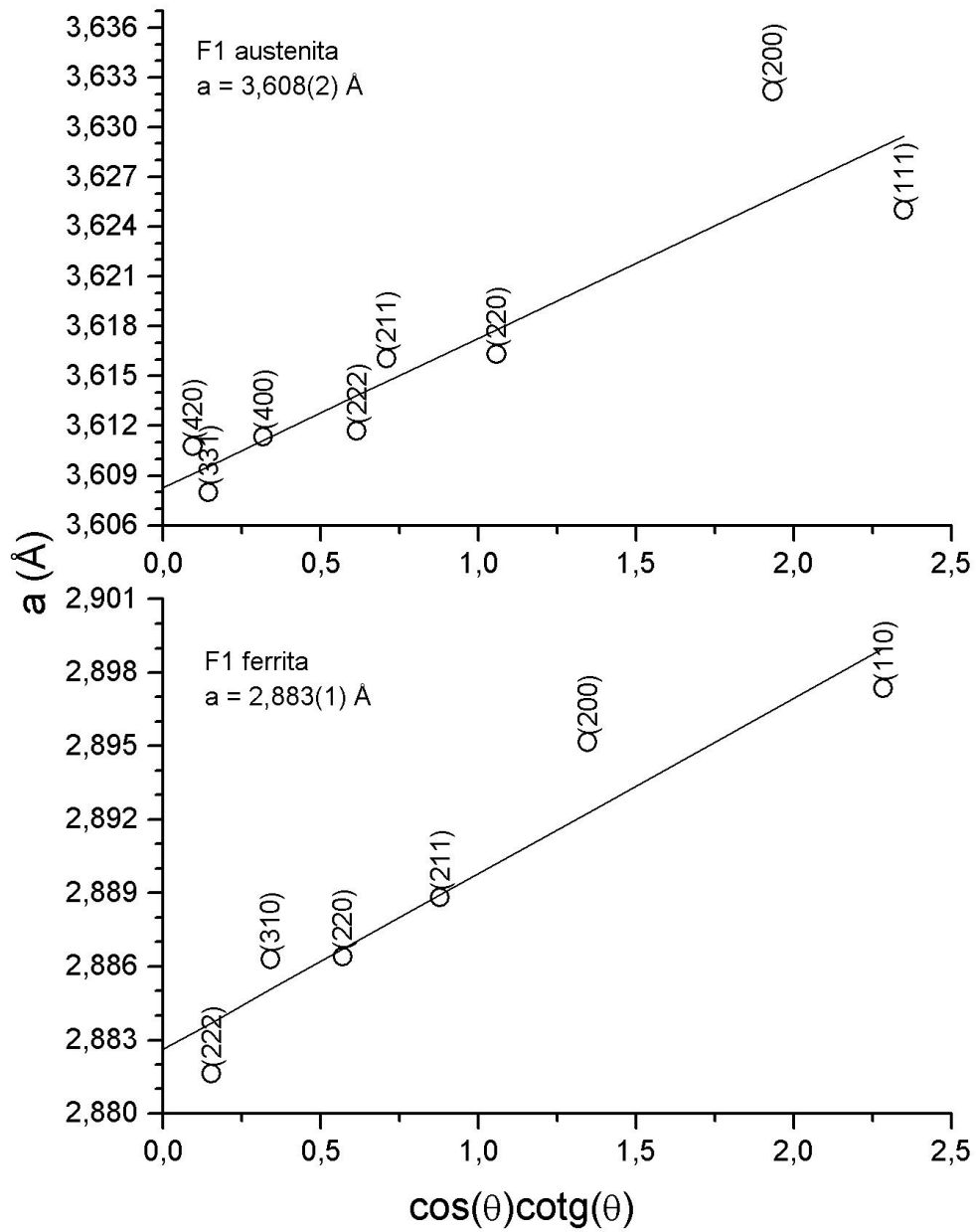


Figura 5.11: Extrapolação dos parâmetros de rede medido para cada reflexão contra $\cot \theta \sin \theta$ para a ferrita e austenita na amostra F1.

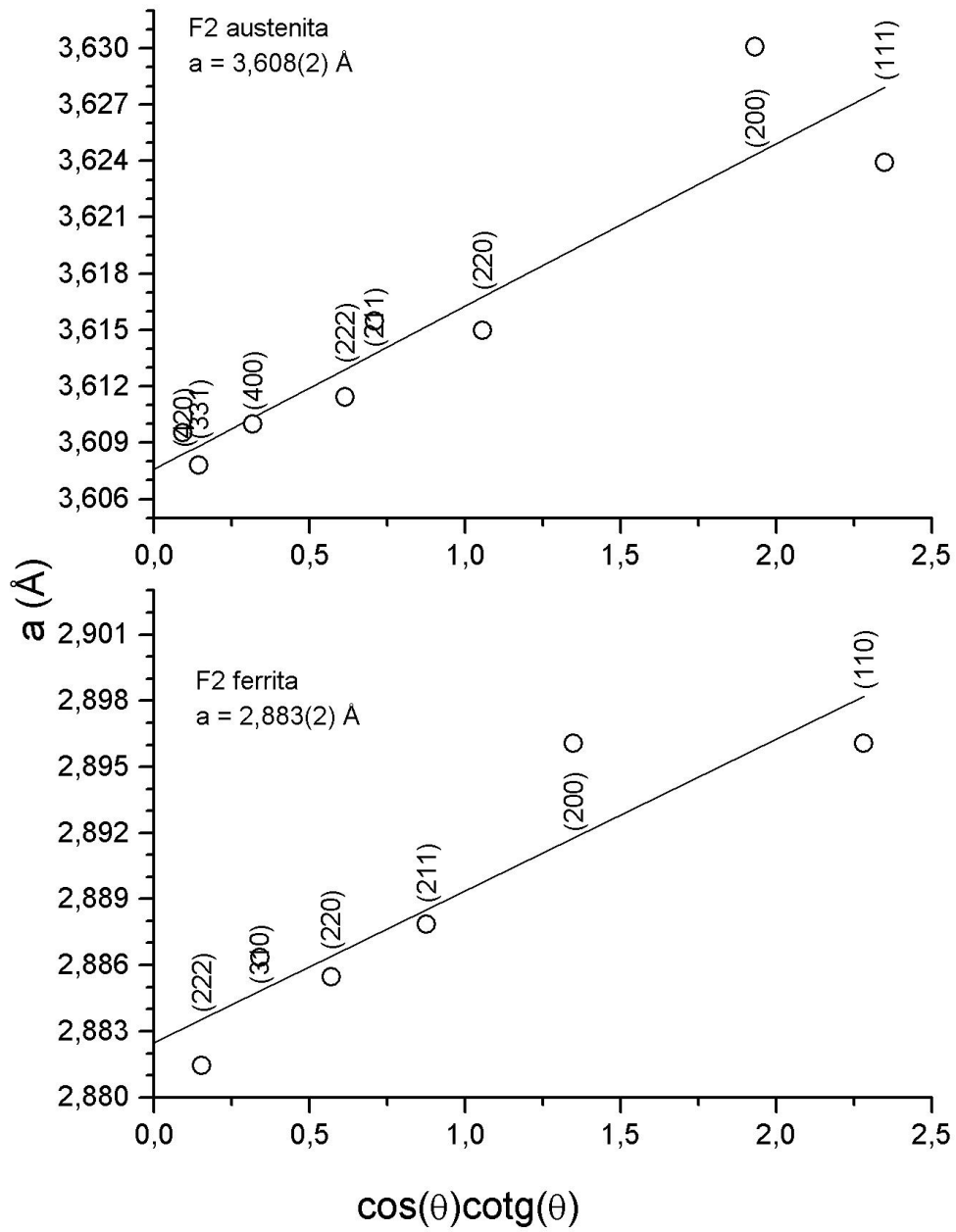


Figura 5.12: Extrapolação dos parâmetros de rede medido para cada reflexão contra $\cot \theta \sin \theta$ para a ferrita e austenita na amostra F2.

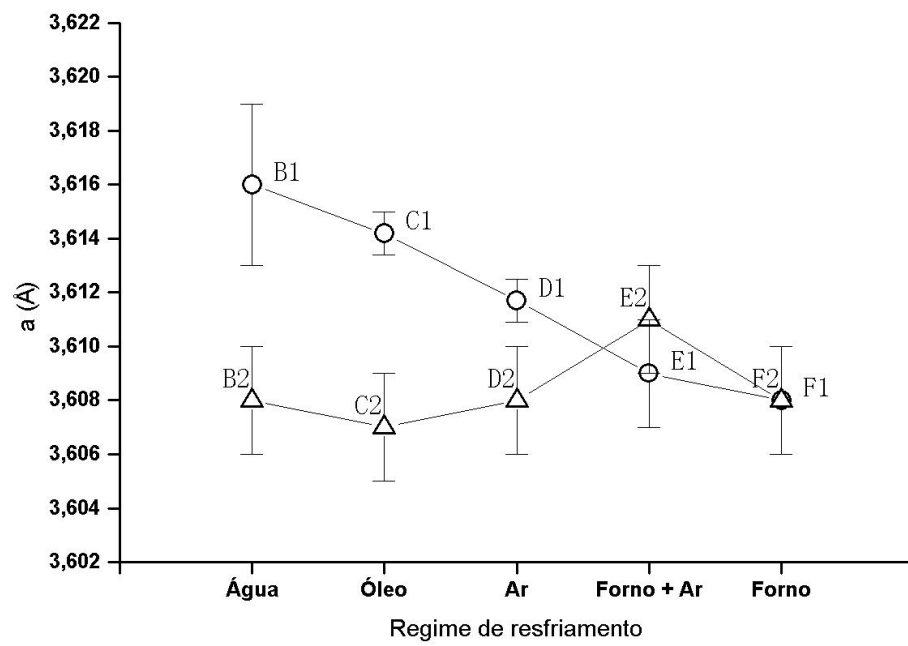


Figura 5.13: Evolução do parâmetro de rede da austenita no aço inoxidável duplex em função do regime de resfriamento. O símbolo 'o' identifica as amostras da série 1 e 'Δ' as amostras da série 2.

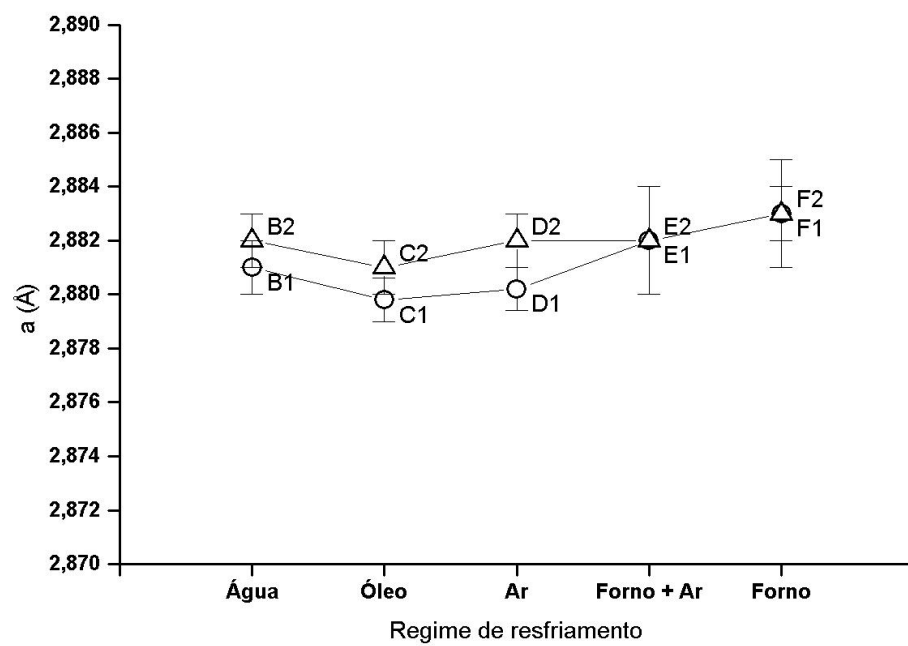


Figura 5.14: Evolução do parâmetro de rede da ferrita no aço inoxidável duplex em função do regime de resfriamento. O símbolo 'o' identifica as amostras da série 1 e 'Δ' as amostras da série 2.

seja o aumento do teor de nitrogênio intersticial nessa fase. Sendo este um átomo intersticial a sua presença provoca a expansão do parâmetro de rede da austenita. Como é mostrado nas seções 5.4, 5.5 e 5.6 a fração volumétrica diminui com o aumento da velocidade de resfriamento. Dessa forma, amostras resfriadas mais rapidamente terão menor fração volumétrica de austenita, consequentemente, maior concentração de nitrogênio. Pode-se concluir que, uma menor velocidade de resfriamento implica numa maior fração volumétrica de austenita, o que leva a uma melhor distribuição do nitrogênio nesta fase e, consequentemente, parâmetro de rede menor.

5.3 Tamanho de grão e microdeformação

Williamson & Hall formularam um método, discutido na seção 3.1.3 para determinar o tamanho de grão e a microdeformação simultaneamente [Williamson and Hall, 1953]. Os gráficos de $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} \times \sin \theta$ são mostrados nas figuras 5.15 - 5.24. Como pode-se notar, em nenhuma das amostras os pontos tendem a formar uma reta, o que torna impossível utilizar o método descrito na referência [Williamson and Hall, 1953]. Uma provável explicação para este fato é que tanto o tamanho de grão como a microdeformação são propriedades que dependem da direção cristalográfica. Assim sendo, é necessário analisar cada direção cristalográfica independentemente, o que é razoável já que o material apresenta evidência de textura como foi discutido na seção 5.1 .

Para fazer a análise de tamanho de grão em cada direção cristalográfica, foi

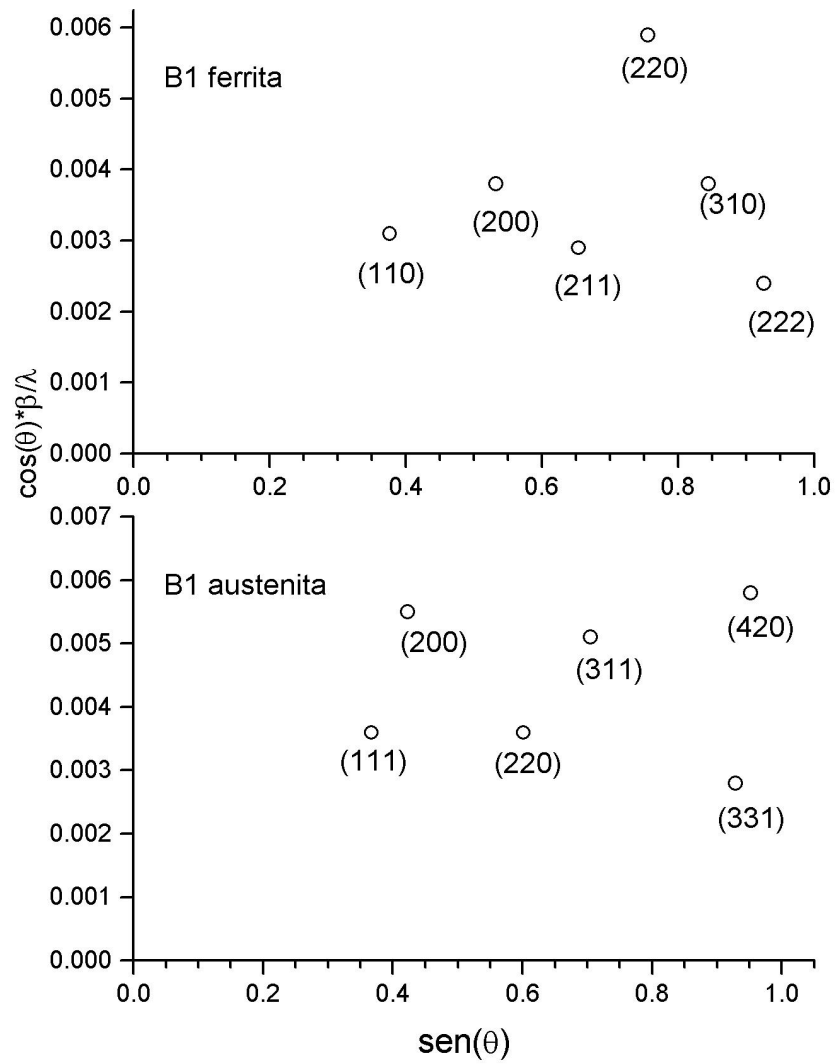


Figura 5.15: Gráficos de Williamson & Hall para a amostra B1. Não há um comportamento linear o que sugere uma grande anisotropia na distribuição de microdeformação na amostra.

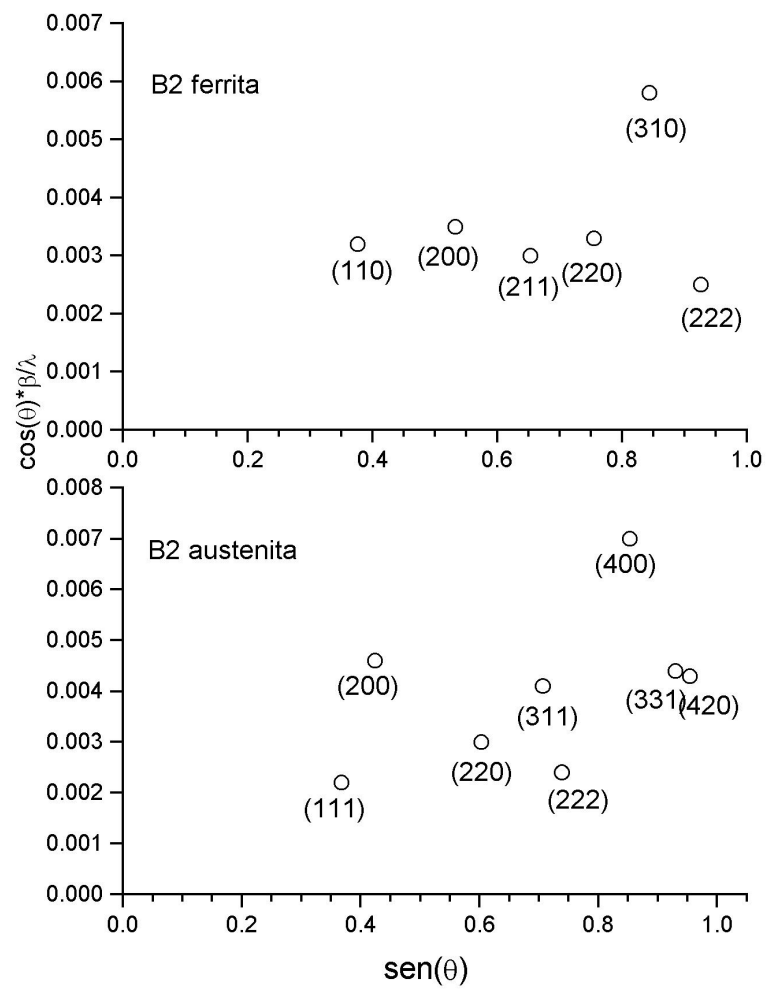


Figura 5.16: Gráficos de Williamson & Hall para a amostra B2. Não há um comportamento linear o que sugere uma grande anisotropia na distribuição de microdeformação na amostra.

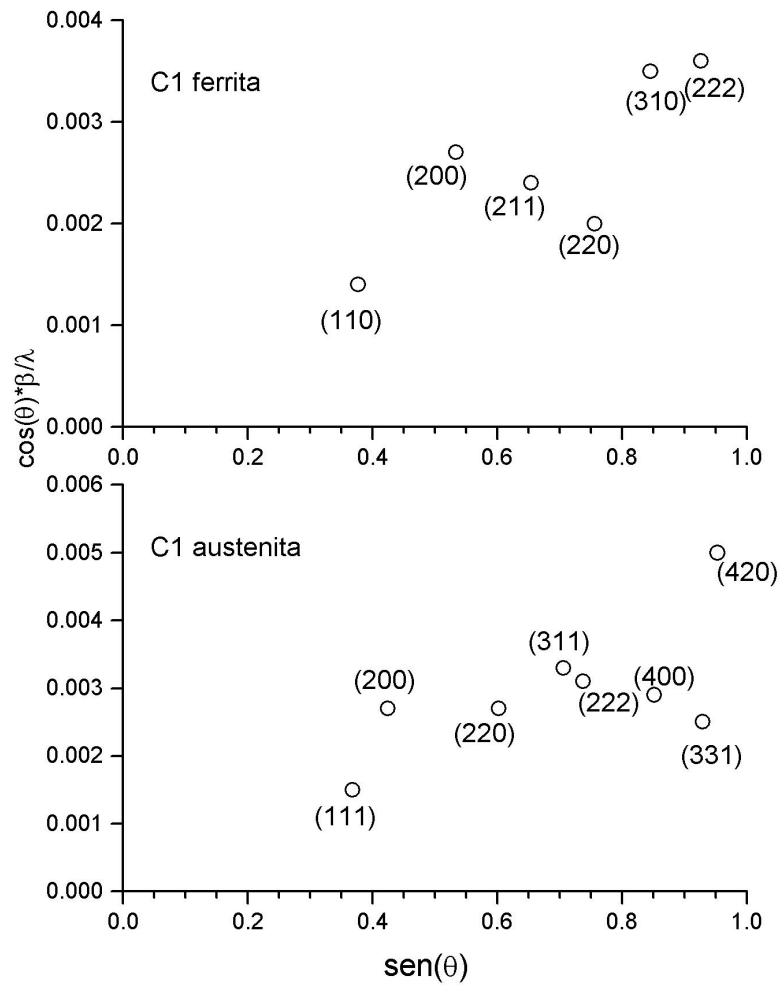


Figura 5.17: Gráficos de Williamson & Hall para a amostra C1. Não há um comportamento linear o que sugere uma grande anisotropia na distribuição de microdeformação na amostra.

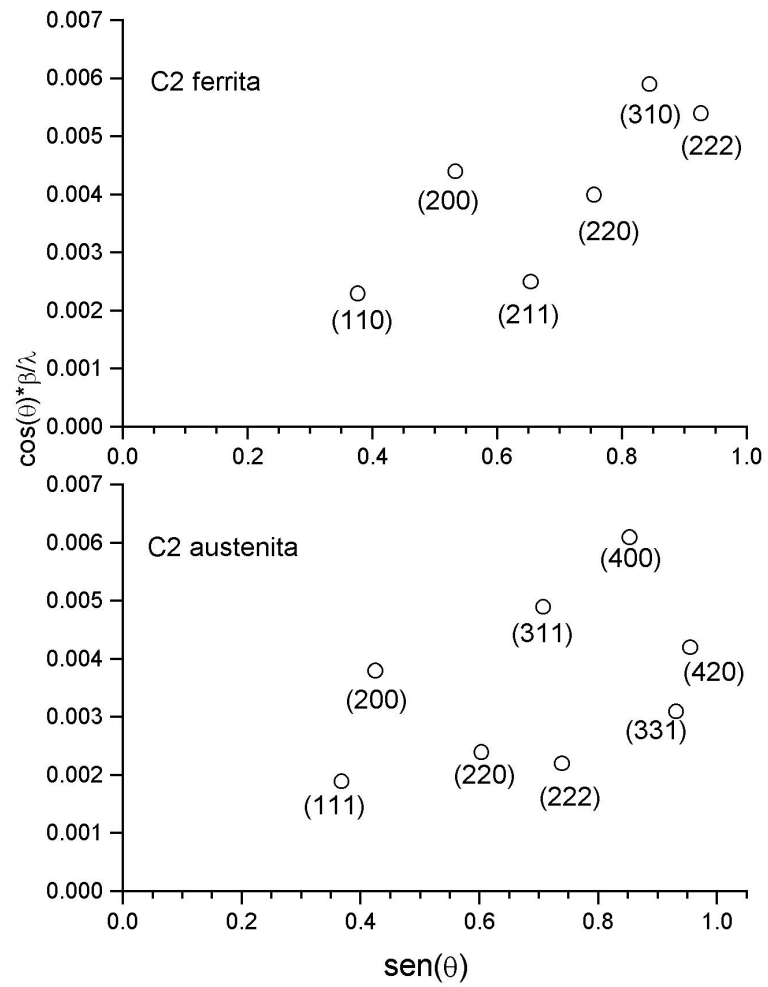


Figura 5.18: Gráficos de Williamson & Hall para a amostra C2. Não há um comportamento linear o que sugere uma grande anisotropia na distribuição de microdeformação na amostra.

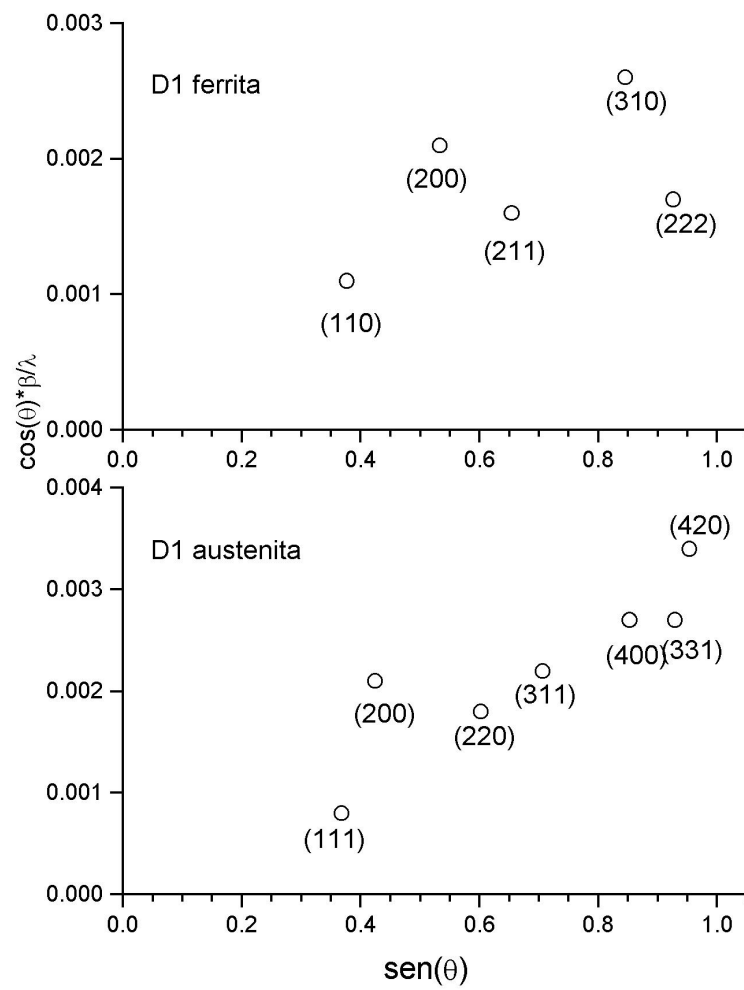


Figura 5.19: Gráficos de Williamson & Hall para a amostra D1. Não há um comportamento linear o que sugere uma grande anisotropia na distribuição de microdeformação na amostra.

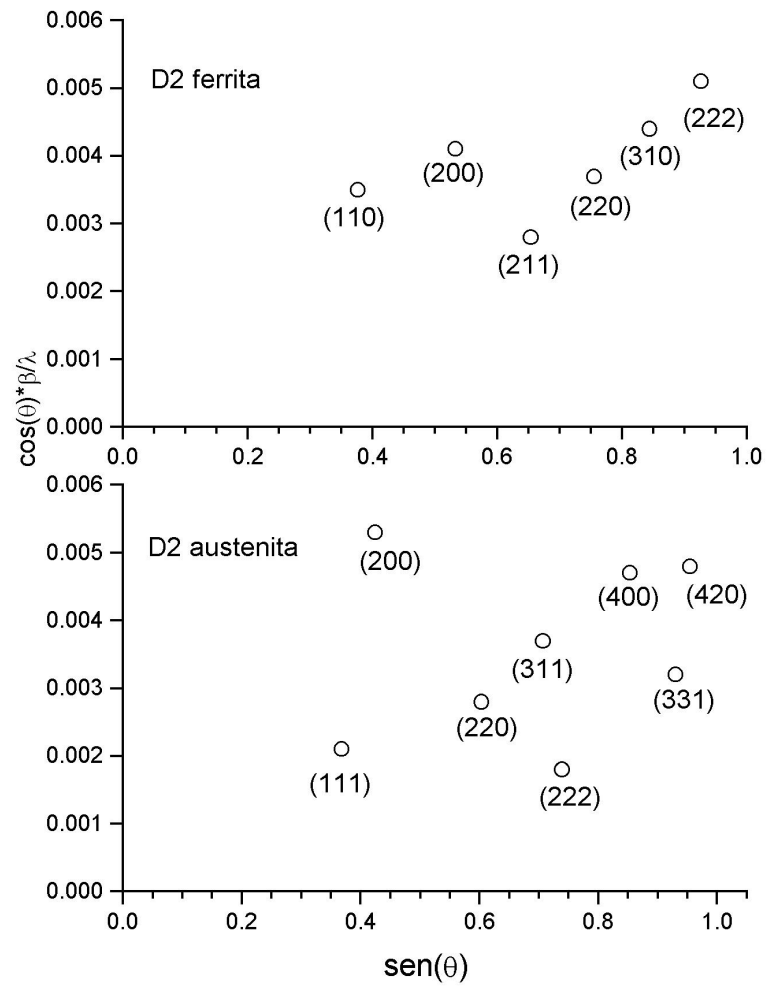


Figura 5.20: Gráficos de Williamson & Hall para a amostra D2. Não há um comportamento linear o que sugere uma grande anisotropia na distribuição de microdeformação na amostra.

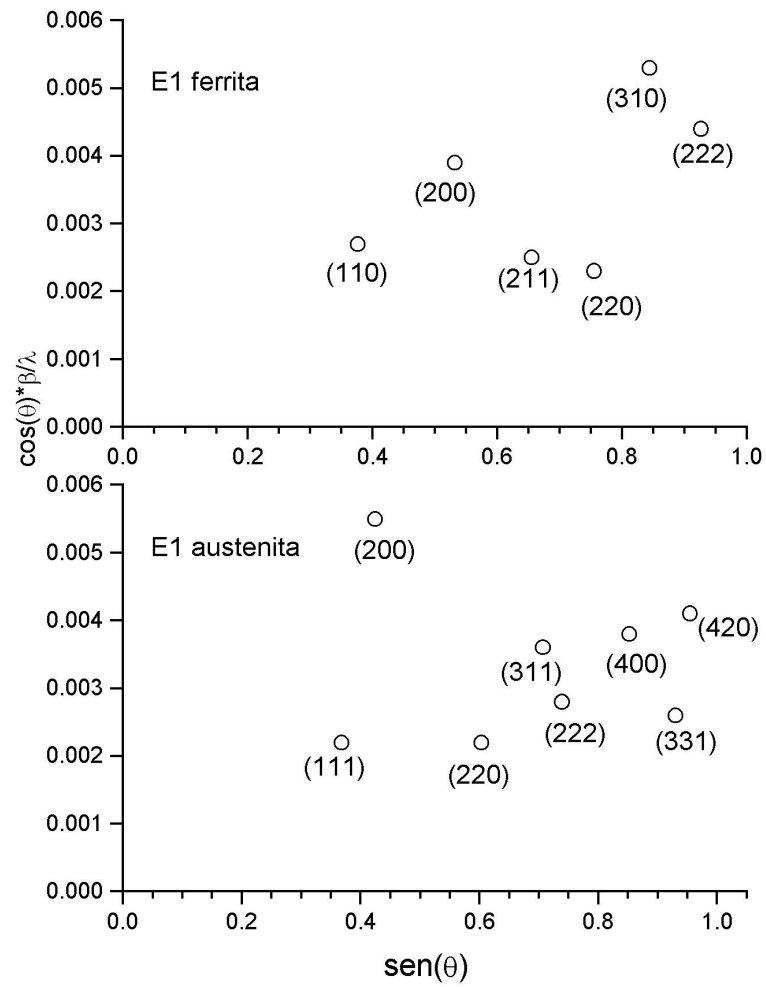


Figura 5.21: Gráficos de Williamson & Hall para a amostra E1. Não há um comportamento linear o que sugere uma grande anisotropia na distribuição de microdeformação na amostra.

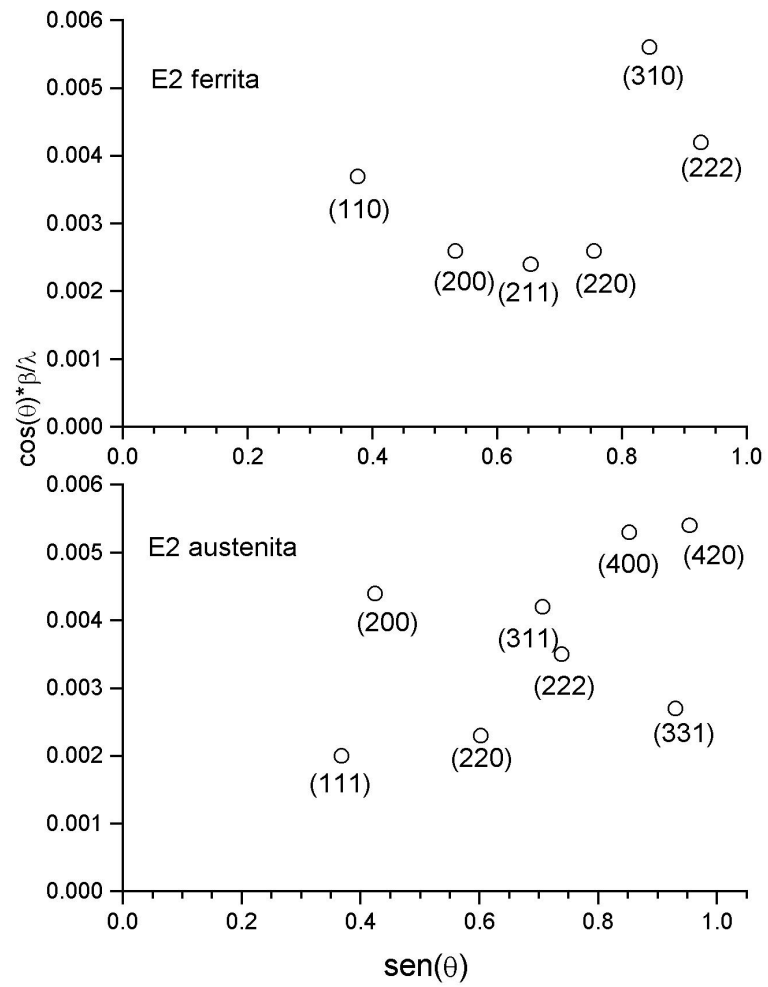


Figura 5.22: Gráficos de Williamson & Hall para a amostra E2. Não há um comportamento linear o que sugere uma grande anisotropia na distribuição de microdeformação na amostra.

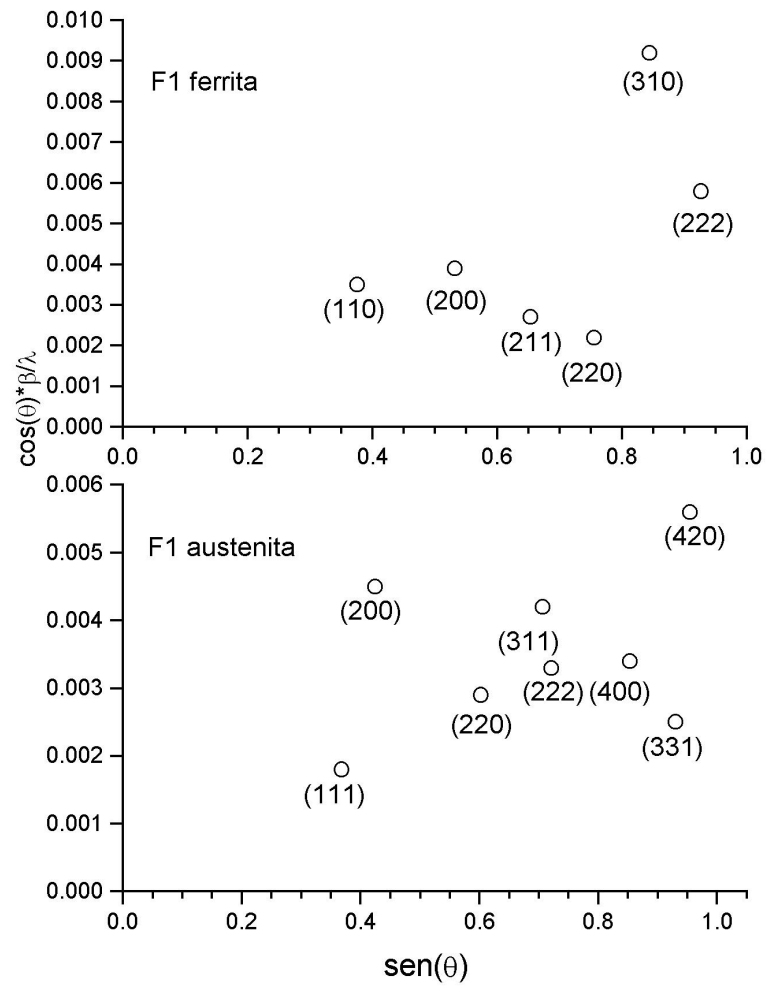


Figura 5.23: Gráficos de Williamson & Hall para a amostra F1. Não há um comportamento linear o que sugere uma grande anisotropia na distribuição de microdeformação na amostra.

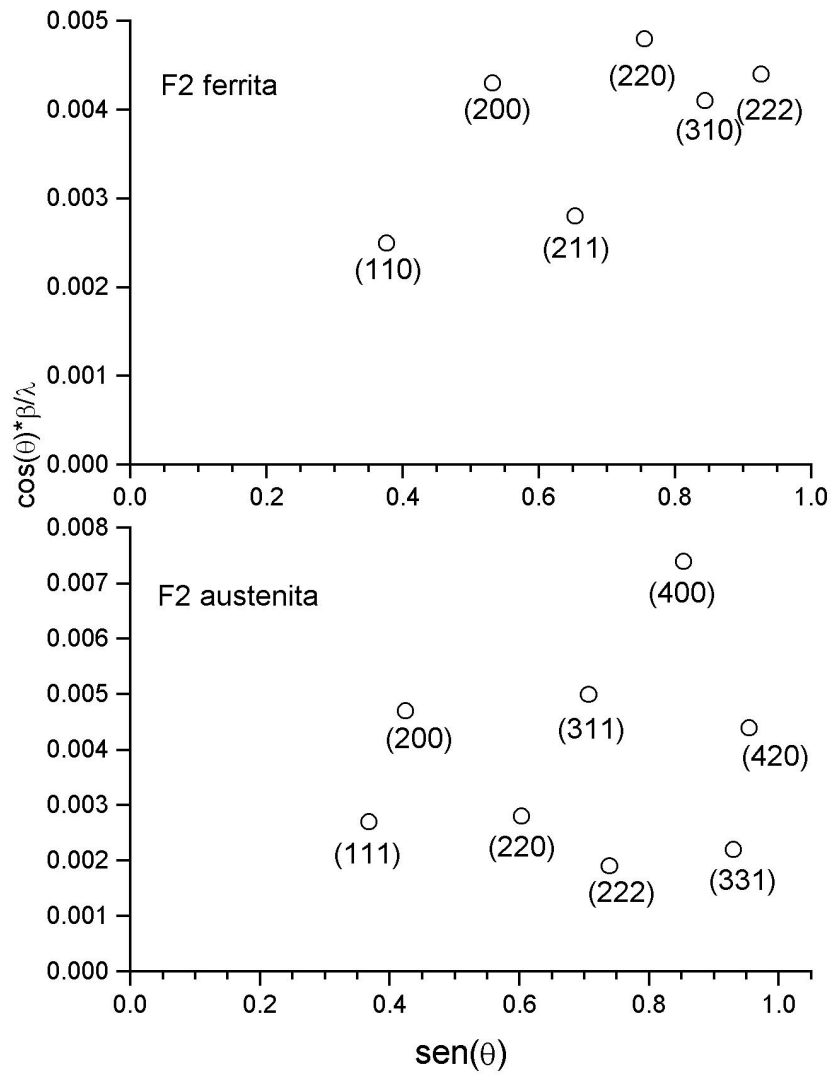


Figura 5.24: Gráficos de Williamson & Hall para a amostra F2. Não há um comportamento linear o que sugere uma grande anisotropia na distribuição de microdeformação na amostra.

necessário fazer um ajuste de curva (usando uma pseudo-Voigt [Hindeleh and Johnson, 1972]) para cada pico de difração das duas fases em separado. Os picos utilizados foram $\gamma[111]$, $\gamma[200]$, $\gamma[220]$, $\alpha[110]$, $\alpha[200]$ e $\alpha[211]$. Os resultados desse ajuste são apresentados na tabela 5.3.

Tabela 5.3: Resultados do ajuste de curva, usando uma pseudo-Voigt, das primeiras três reflexões das fases austenítica e ferrítica.

Amostra	Reflexão	η	fwhm (Gaussiana)	fwhm (Lorentziana)
B1	$\gamma[111]$	0,841	0,080	0,276
	$\gamma[200]$	0,716	0,196	0,404
	$\gamma[220]$	0,803	0,107	0,308
	$\alpha[110]$	0,841	0,067	0,241
	$\alpha[100]$	0,668	0,160	0,278
	$\alpha[211]$	0,970	-	0,295
B2	$\gamma[111]$	1,000	-	0,180
	$\gamma[200]$	1,000	-	0,409
	$\gamma[220]$	0,776	0,097	0,254
	$\alpha[110]$	1,000	-	0,272
	$\alpha[100]$	1,000	-	0,330
	$\alpha[211]$	0,901	0,044	0,294
C1	$\gamma[111]$	0,450	0,078	0,056
	$\gamma[200]$	0,476	0,148	0,131
	$\gamma[220]$	0,585	0,135	0,175
	$\alpha[110]$	0,450	0,073	0,051
	$\alpha[100]$	0,526	0,142	0,150
	$\alpha[211]$	0,482	0,152	0,133
C2	$\gamma[111]$	1,000	-	0,157
	$\gamma[200]$	1,000	-	0,338
	$\gamma[220]$	1,000	-	0,227
	$\alpha[110]$	1,000	-	0,193
	$\alpha[100]$	1,000	-	0,416
	$\alpha[211]$	1,000	-	0,255

Amostra	Reflexão	η	fwhm (Gaussiana)	fwhm (Lorentziana)
D1	$\gamma[111]$	0,690	-	0,048
	$\gamma[200]$	0,199	0,164	0,024
	$\gamma[220]$	0,442	0,112	0,078
	$\alpha[110]$	0,690	0,018	0,068
	$\alpha[100]$	0,495	0,114	0,103
	$\alpha[211]$	0,649	0,063	0,111
D2	$\gamma[111]$	1,000	-	0,156
	$\gamma[200]$	0,779	0,162	0,414
	$\gamma[220]$	0,616	0,133	0,192
	$\alpha[110]$	1,000	-	0,296
	$\alpha[100]$	0,757	0,138	0,326
	$\alpha[211]$	0,923	-	0,273
E1	$\gamma[111]$	1,000	-	0,178
	$\gamma[200]$	1,000	-	0,490
	$\gamma[220]$	0,914	-	0,199
	$\alpha[110]$	1,000	-	0,224
	$\alpha[100]$	0,865	0,088	0,341
	$\alpha[211]$	1,000	-	0,256
E2	$\gamma[111]$	1,000	-	0,160
	$\gamma[200]$	0,909	0,071	0,374
	$\gamma[220]$	0,921	-	0,210
	$\alpha[110]$	1,000	-	0,321
	$\alpha[100]$	1,000	-	0,242
	$\alpha[211]$	0,982	-	0,235
F1	$\gamma[111]$	1,000	-	0,150
	$\gamma[200]$	0,839	0,109	0,359
	$\gamma[220]$	1,000	-	0,283
	$\alpha[110]$	1,000	-	0,300
	$\alpha[100]$	1,000	-	0,363
	$\alpha[211]$	0,835	0,065	0,244

Amostra	Reflexão	η	fwhm (Gaussiana)	fwhm (Lorentziana)
F2	$\gamma[111]$	1,000	-	0,224
	$\gamma[200]$	1,000	-	0,417
	$\gamma[220]$	1,000	-	0,275
	$\alpha[110]$	1,000	-	0,207
	$\alpha[100]$	1,000	-	0,408
	$\alpha[211]$	1,000	-	0,287

Os resultados da microdeformação são mostrados na tabela 5.4 e para o tamanho de grão na tabela 5.5.

Tabela 5.4: Microdeformação($\frac{\Delta a}{a}$), (%)

Amostra	γ [111]	γ [200]	γ [220]	α [110]	α [200]	α [211]
B1	0,09	0,18	0,06	0,07	0,11	-
B2	-	-	0,06	-	-	0,02
C1	0,09	0,14	0,08	0,08	0,10	0,08
C2	-	-	-	-	-	-
D1	-	0,15	0,06	0,02	0,08	0,03
D2	-	0,15	0,08	-	0,10	-
E1	-	-	-	-	0,06	-
E2	-	0,07	-	-	-	-
F1	-	0,10	-	-	-	0,03
F2	-	-	-	-	-	-

Uma característica interessante desses resultados de microdeformação é que, com exceção da amostra D2, todas as amostras que sofreram o tratamento térmico de solubilização não apresentam microdeformação (amostras C2 e F2) ou apresentam em apenas uma direção cristalográfica (amostras B2 e E2). O aparecimento ou não da microdeformação é melhor explicado pelo valor do η extraído pelo ajuste de curva

Tabela 5.5: Tamanho de grão ($\text{\AA}$)

Amostra	γ [111]	γ [200]	γ [220]	α [110]	α [200]	α [211]
B1	344	241	358	396	376	395
B2	527	239	435	350	316	397
C1	1710	744	630	1884	696	876
C2	605	289	488	494	251	457
D1	1969	4011	1419	1392	1014	1056
D2	540	236	576	321	320	427
E1	534	199	555	426	306	456
E2	595	261	526	297	432	496
F1	633	272	391	317	287	478
F2	424	234	402	461	256	406

apresentado na tabela 5.3, para os picos de difração onde $\eta = 1$, predomina a função lorentziana. Como já foi mencionado na seção 3.1.3, isto implica que o alargamento dos picos de difração é devido somente ao efeito de tamanho de grão. Esse resultado nos leva a concluir que o tratamento de solubilização tem a característica de aliviar as tensões dentro dos grãos tanto das fases austenítica como ferrítica. Por outro lado, as amostras mais bruscamente resfriadas (pela ordem B1, C1 e D1) apresentam microdeformações nas fases ferrita e austenita.

5.4 Análise Quantitativa por difração de raios-x

A análise quantitativa foi feita usando o método de comparação direta descrito na seção 3.1.4. As reflexões usadas foram as três primeiras da austenita ([111], [200] e [220]) e da ferrita ([110], [100] e [211]). Para o cálculo da fração volumétrica é

necessário que sejam calculados *a priori* os valores dos fatores de estrutura dessas reflexões. Os fatores de estrutura foram calculados na seção 3.1.1 para as reflexões da ferrita e da austenita e são mostrados na tabela 5.6.

Tabela 5.6: Fator de estrutura para as algumas reflexões da austenita e da ferrita

austenita			ferrita		
111	200	220	110	100	211
$16f_a^2$	$16f_a^2$	$16f_a^2$	$4f_f^2$	$4f_f^2$	$4f_f^2$

Foi considerado que os elementos das ligas apresentam uma distribuição aleatoria na estrutura, assim o fator de espalhamento atômico pode ser escrito como uma combinação das funções de cada elemento presente no aço inoxidável duplex, ou seja:

$$f_f = 0.66f_{Fe} + 0.23f_{Cr} + 0.05f_{Ni} + 0.06f_{Mo} \quad (5.4.1)$$

$$f_a = 0.69f_{Fe} + 0.21f_{Cr} + 0.07f_{Ni} + 0.03f_{Mo} \quad (5.4.2)$$

onde f_{Fe} , f_{Cr} , f_{Ni} e f_{Mo} são os fatores de espalhamento atômico. Os coeficientes foram obtidos por EDX em uma amostra de duplex UNS S31803 antes de qualquer tratamento térmico.

Na análise quantitativa é necessário apenas calcular a intensidade integrada de uma determinada reflexão de cada fase para obter a fração volumétrica. Todavia, notou-se pelos difratogramas que as amostras apresentam forte evidência de textura.

Neste caso foram medidas três reflexões, para cada par de reflexões foi calculada a fração volumétrica da fase austenita totalizando portanto 9 valores para as frações medidas. Para ter-se um valor mais confiável fez-se uma média aritmética dos valores da fração volumétrica. Os resultados são apresentados na tabela 5.7.

5.4.1 Análise quantitativa utilizando refinamento Rietveld

Também foi utilizado refinamento Rietveld para obter a quantificação de fases. A figura 5.25 mostra o resultado do refinamento de uma das amostras da série 1, a amostra B1. Foram refinados parâmetro de rede, deslocamento da amostra, fator de escala, largura a meia altura e dois termos na polinomial do "background".

A principal característica deste refinamento é a discordância entre as intensidades calculadas e ajustadas, o que é uma forte evidência de textura nessas amostras. Esse fato torna inviável a quantificação por este método já que todas as amostras apresentaram comportamento semelhante.

5.5 Análise Quantitativa por Metalografia

Para obter as frações volumétricas da austenita e ferrita nas amostras de aço duplex submetidas a tratamento térmico também foi usada análise metalográfica. Após o ataque químico Murakami (10g de ferrocianeto de potássio + 10g de hidróxido de potássio + 100ml de água a 90°C), quando analisadas no microscópio ótico, revela-se

Tabela 5.7: Resultados de cálculo da fração volumétrica da austenita picos $\psi = 0$

Amostra	220 e 211	111 e 110	111 e 211	220 e 110	111 e 200	200 e 110	200 e 211	220 e 200	200 e 200	média
B1	33	27	31	34	10	14	29	52	09	26,6
B2	59	65	68	56	54	50	69	86	55	62,4
C1	50	47	24	74	17	43	35	64	26	42,2
C2	55	72	75	51	64	58	76	85	66	66,9
D1	49	79	23	92	17	79	38	82	30	54,3
D2	63	63	59	64	50	49	63	87	54	61,3
E1	66	69	74	60	60	48	71	88	56	65,8
E2	70	76	81	63	70	64	83	91	72	74,4
F1	63	80	79	64	73	61	75	90	68	64,6
F2	60	68	70	57	54	48	67	85	52	62,3

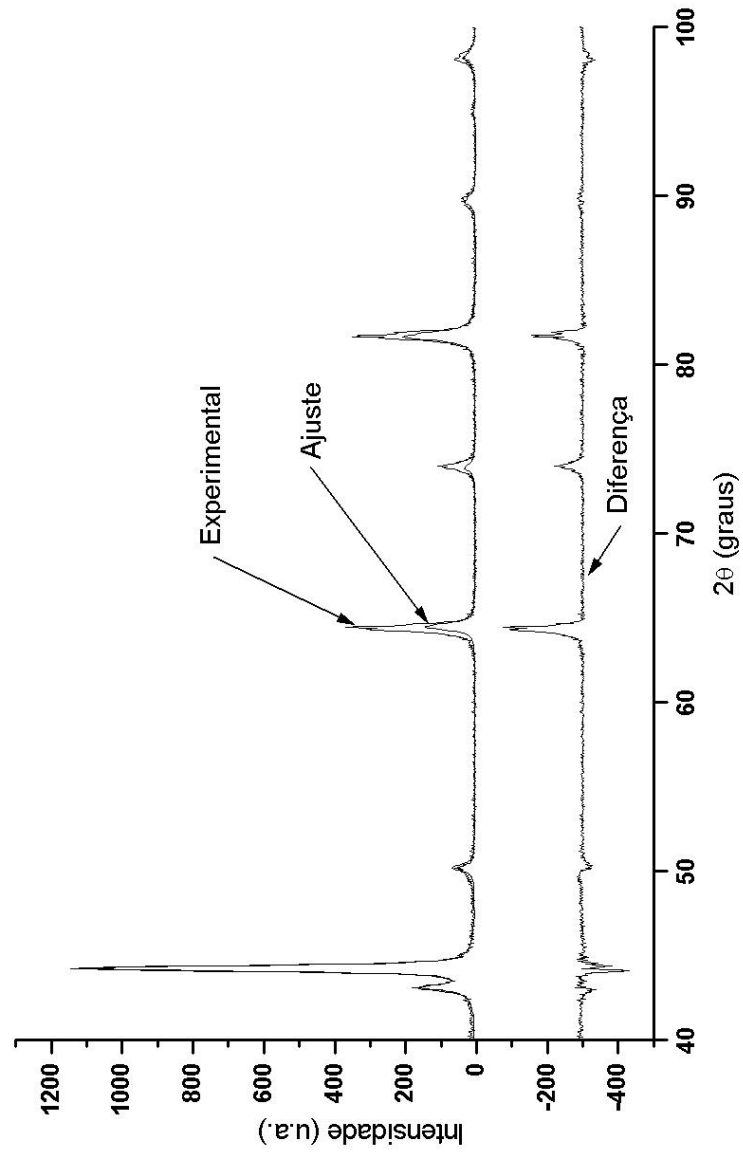


Figura 5.25: Resultado do refinamento Rietveld para a amostra B1. A diferença entre as intensidades experimental e ajustada é um forte indicio de textura.

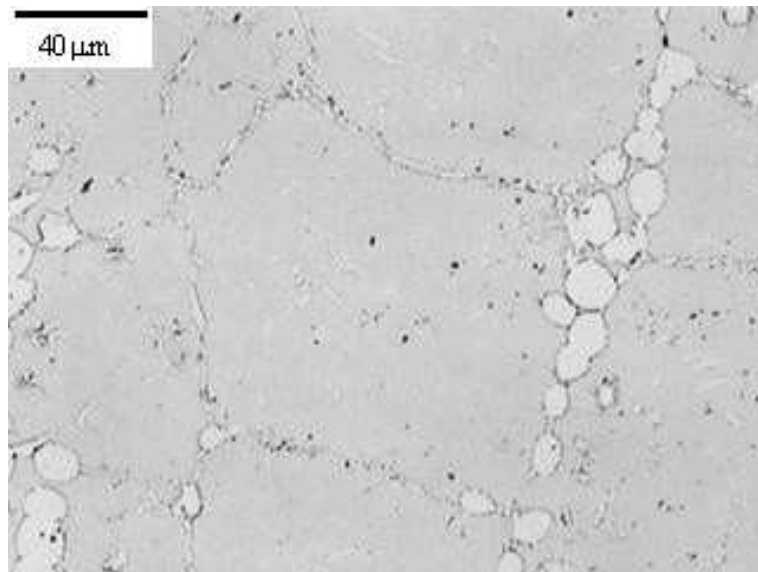


Figura 5.26: Microestrutura da amostra B1 (resfriada em água)

um contraste entre as regiões ferríticas (escuras) e austeníticas (claras).

Foram tiradas várias fotos para cada amostra. As figuras de 5.26 a 5.30 mostram uma das fotos das amostras da série 1.

Apenas por inspeção visual pode-se notar o aumento da fração volumétrica da austenita (regiões claras) com a diminuição da velocidade de resfriamento. As figuras de 5.31 a 5.35 mostram uma das fotos das amostras da série 2.

Os resultados da quantificação por metalografia são apresentados na tabela 5.8.

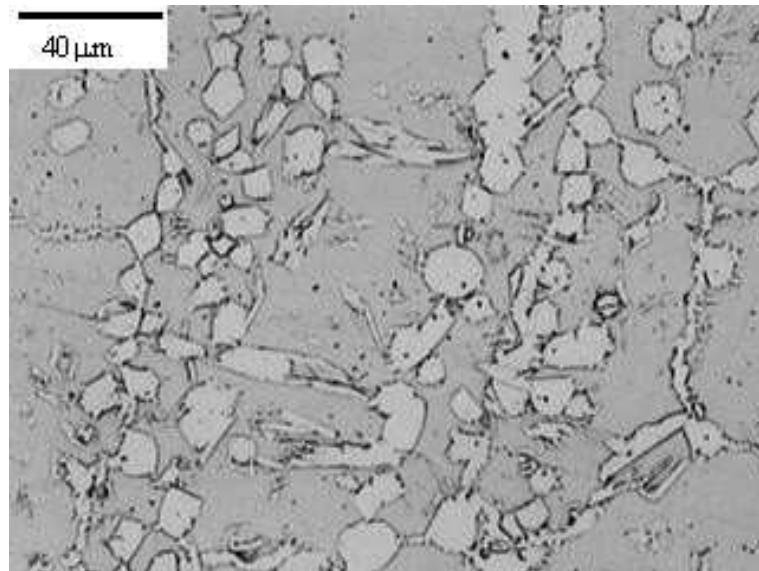


Figura 5.27: Microestrutura da amostra C1 (resfriada em óleo)

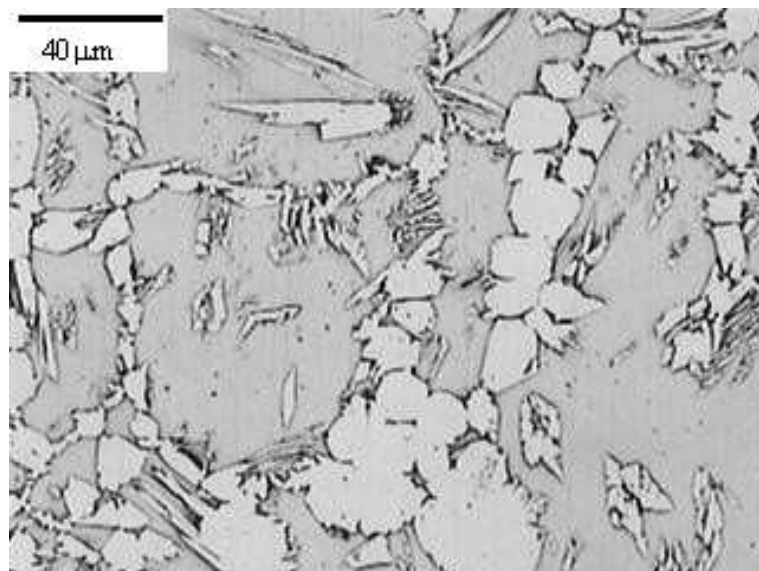


Figura 5.28: Microestrutura da amostra D1 (resfriada ao ar)

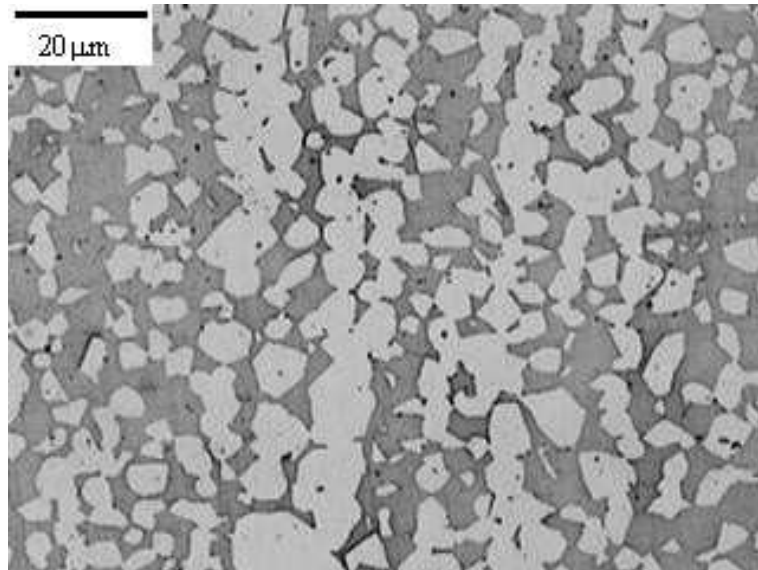


Figura 5.29: Microestrutura da amostra E1 (resfriada no forno até 1000°C e depois no ar)

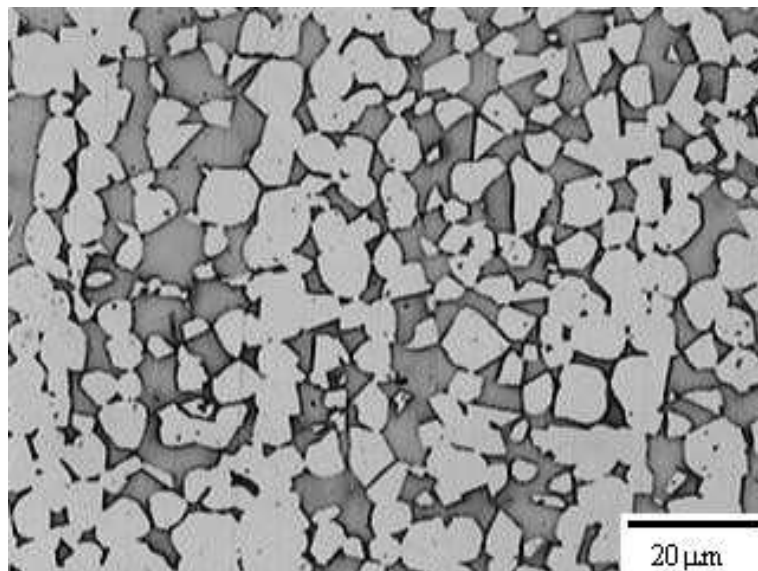


Figura 5.30: Microestrutura da amostra F1 (resfriada no forno)

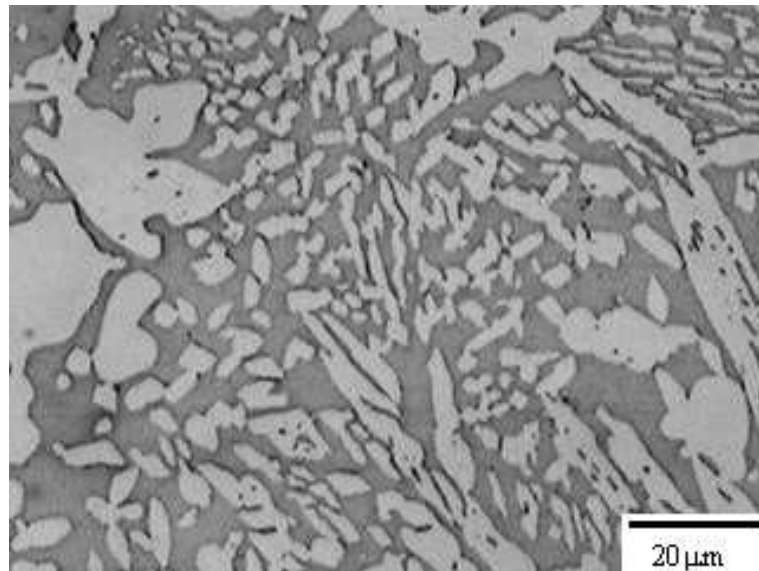


Figura 5.31: Microestrutura da amostra B2(resfriada em água + solubilização)

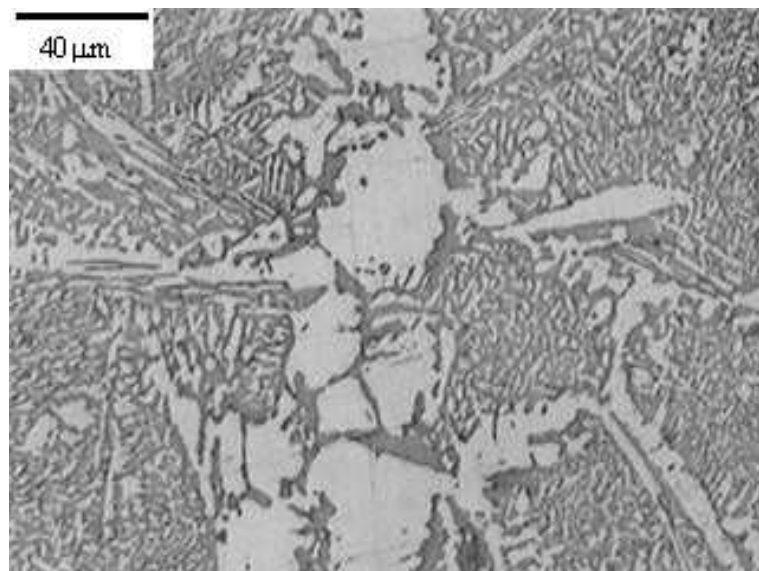


Figura 5.32: Microestrutura da amostra C2 (resfriada em óleo + solubilização)

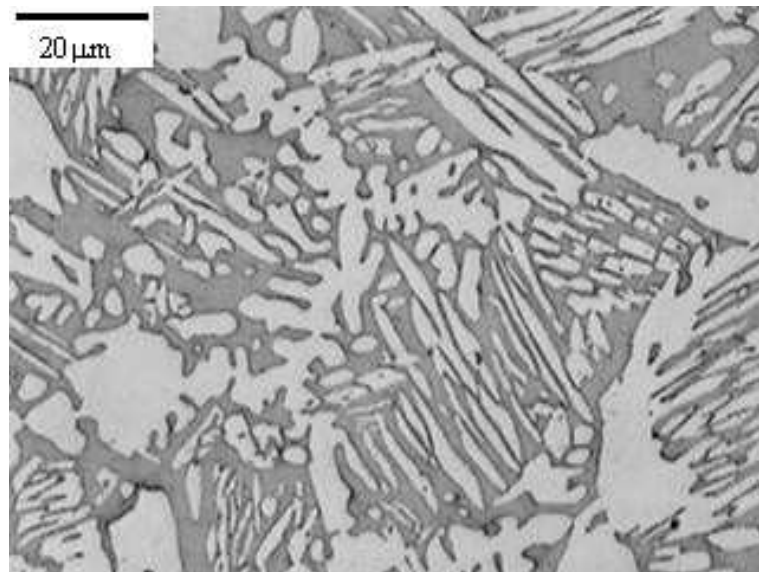


Figura 5.33: Microestrutura da amostra D2 (resfriada ao ar + solubilização)

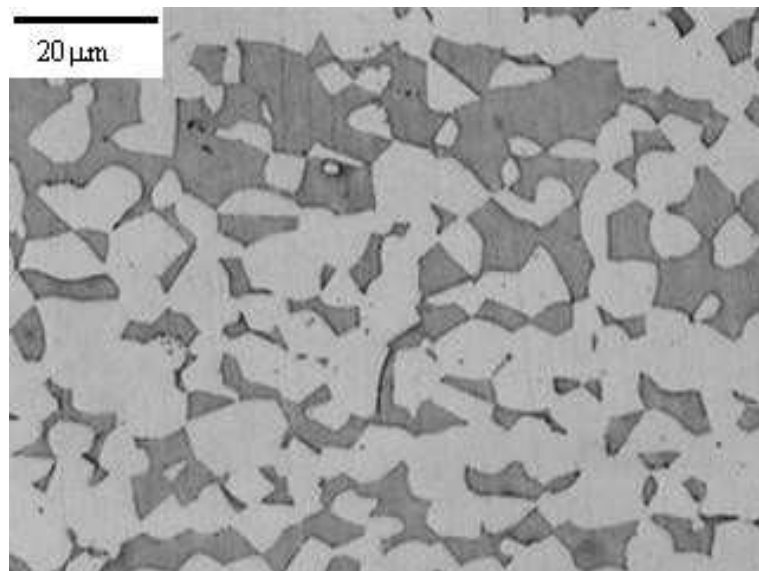


Figura 5.34: Microestrutura da amostra E2 (resfriada no forno até 1000⁰C e depois no ar + solubilização)

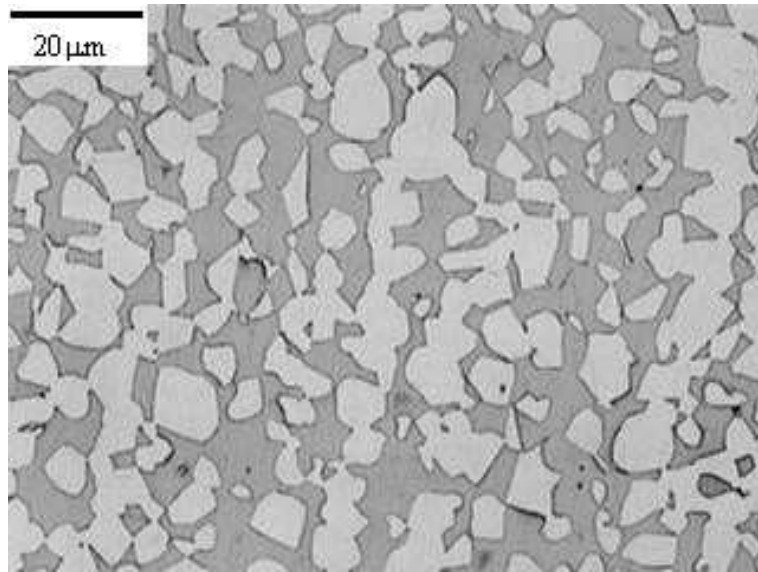


Figura 5.35: Microestrutura da amostra F2 (resfriada no forno + solubilização)

5.6 Análise Quantitativa por Saturação Magnética

As curvas de saturação magnética para as amostras são mostradas nas figuras 5.36 e 5.37 para as amostras da série 1 e 2 respectivamente.

Recentemente Tavares et al [Tavares et al., 2003], partindo do mesmo aço inoxidável duplex utilizado nesta dissertação (UNS S31803) conseguiu obter uma estrutura quase que completamente ferrítica e obtiveram resultado de saturação magnética de 133,0 emu/g. Esse resultado será utilizado como saturação magnética da fase ferrítica. A fração volumétrica de austenita é dada por [Mangonon and Thomas, 1970]

$$V_a = 1 - \frac{\sigma_s}{133}. \quad (5.6.1)$$

Tabela 5.8: Resultados da quantificação da fração volumétrica da austenita por metalografia quantitativa

Amostra	Va (%)
B1	17,1
C1	27,6
D1	39,7
E1	55,4
F1	60,5
B2	59,4
C2	58,6
D2	58,0
E2	59,8
F2	56,3

onde σ_s é a saturação magnética da fase ferrítica presente na amostra e V_a é a fração volumétrica da fase austenítica.

A tabela 5.9 resume os resultados do cálculo da fração volumétrica de austenita nas amostras utilizadas nesta dissertação.

5.7 Comparação dos resultados

A comparação dos resultados da quantificação utilizando as três técnicas é mostrada na tabela 5.10.

Foi montado um gráfico do parâmetro de rede da austenita obtido por difração de raios-x e a fração volumétrica obtida pela média aritmética dos valores obtidos por saturação magnética e metalografia para os diversos processos de resfriamento. O

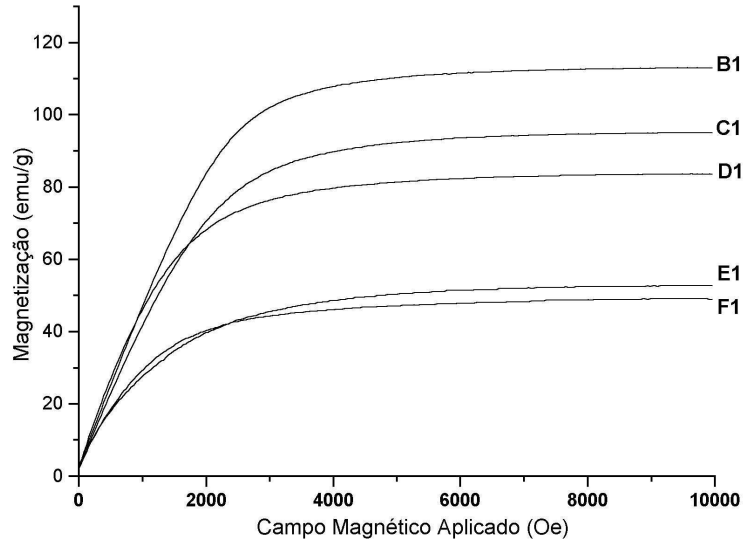


Figura 5.36: Curvas de saturação magnética das amostras da série 1. A ferrita é ferromagnética, logo quanto maior a quantidade de ferrita maior a saturação magnética.

resultado é mostrado no gráfico da figura 5.38. Percebe-se um comportamento quase linear, as possíveis razões para essa variação foram discutidas na seção 5.2.

Devido ao comportamento quase linear do gráfico do parâmetro de rede da austenita versus fração volumétrica de austenita foi feito um ajuste de uma reta para o mesmo e obteve-se a equação 5.7.1

$$a(\text{\AA}) = 3,6191 - 1,8 \times 10^{-4} \times V_a(\%). \quad (5.7.1)$$

Deve-se lembrar que essa equação tem limites entre 5–60% de V_a . O limite inferior

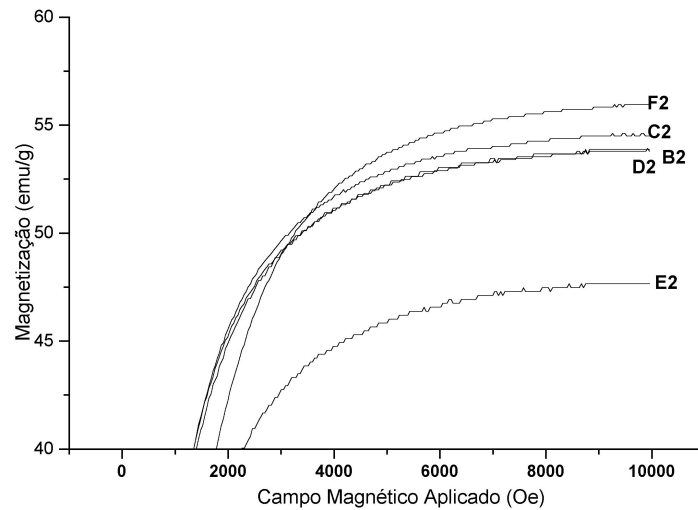


Figura 5.37: Curvas de saturação magnética das amostras da série 2. A ferrita é ferromagnética, logo quanto maior a quantidade de ferrita maior a saturação magnética.

é devido ao fato de que estamos medindo o parâmetro de rede da austenita e para concentrações inferiores a 5% os picos da austenita não aparecem no difratograma. O limite superior está relacionado com a concentração de equilíbrio do aço inoxidável duplex. Um resfriamento mais lento não aumentaria o volume de austenita pois a proporção das fases já estaria em equilíbrio.

Tabela 5.9: Resultados da medida de saturação magnética, $V_a = 1 - \frac{emu/g}{133}$

Amostra	Bs	Massa (g)	emu/g	V_a (%)
B1	9,16	0,0810	113	15
C1	6,94	0,0730	95	29
D1	5,45	0,0651	84	37
E1	1,89	0,0358	53	60
F1	2,60	0,0530	49	63
B2	2,57	0,0477	54	59
C2	4,62	0,0846	55	59
D2	4,06	0,0766	53	60
E2	2,63	0,0552	48	64
F2	5,01	0,0908	55	59

Tabela 5.10: Comparação da quantificação usando difração de raios-x, metalografia quantitativa e saturação magnética

Fração volumétrica de austenita (%)			
Amostra	Raios-x	Saturação Magnética	Metalografia
B1	26,6	15	17,1
C1	42,2	29	27,6
D1	54,3	37	39,7
E1	65,8	60	55,4
F1	64,6	63	60,5
B2	62,4	59	59,4
C2	66,9	59	58,6
D2	61,3	60	58,0
E2	74,4	64	59,8
F2	62,3	59	56,3

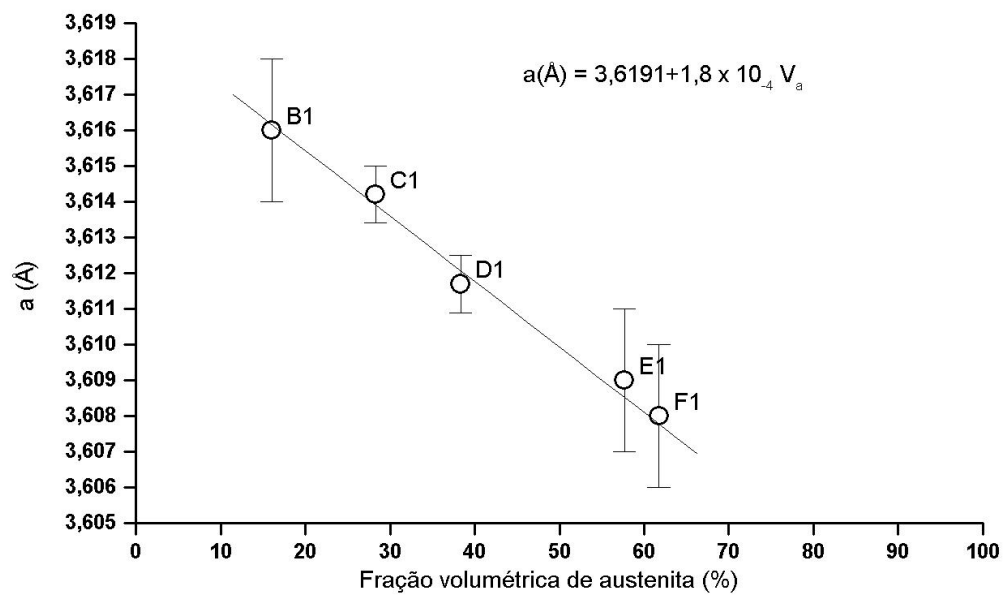


Figura 5.38: Variação do parâmetro de rede da austenita nas amostras da série 1 em função da fração volumétrica de austenita.

Capítulo 6

Conclusões

Percebe-se que os resultados utilizando saturação magnética e metalografia são bastante próximos, o que é muito interessante devido a natureza das duas técnicas, principalmente no que diz respeito a que elas analisam o volume e a superfície respectivamente. Por outro lado os resultados utilizando difração de raios-x diferem consideravelmente.

Pode-se concluir que para este tipo de análise que a difração de raios-x não é satisfatória. Isto pode ser explicado por algumas razões. Primeiro os aços inoxidáveis duplex, tanto a fase austenítica como a ferrítica possuem uma considerável quantidade de átomos intersticiais. A método utilizado de difração de raios-x não leva em conta esses átomos, que podem modificar significativamente as intensidades dos picos, as quais foram utilizadas para o cálculo. Outro ponto é mostrado quando foi feito o refinamento notou-se uma forte evidência de textura, ou seja, direções cristalográficas preferenciais em que as intensidades dos picos de raios-x são bastante favorecidas, o

que novamente afeta as intensidades que foram utilizadas para a quantificação.

Todavia a difração de raios-x pode ser usada para quantificar as fases a partir da medida precisa do parâmetro de rede. Mostrou-se neste trabalho que o parâmetro de rede da austenita varia consideravelmente com a quantidade de austenita na amostra. Deve-se notar que os problemas mencionados no parágrafo anterior que possivelmente impossibilitaram a quantificação por difração de raios-x usando o método de comparação direta não afetam de forma alguma a medição dos parâmetros de rede. Pode-se então fazer uso das vantagens da técnica de difração de raios-x medindo indiretamente a fração volumétrica das fases pela medição precisa do parâmetro de rede.

A difração de raios-x também pode ser utilizada para determinar microdeformação. Como foi mostrado as amostras resfriadas mais rapidamente apresentaram valores mais altos de microdeformação que as amostras resfriadas mais lentamente. As amostras solubilizadas praticamente não apresentaram microdeformação.

Futuros Trabalhos

1. Desenvolver uma rotina dentro do método Rietveld que possa ajustar a textura e as posições dos picos de difração.
2. Uma análise por microscopia para estudar a formação de outras fases, com baixa concentração, que possam estar se formando durante o tratamento térmico.
3. Utilizar a técnica da metalografia por réplicas para comparar com os resultados obtidos nesse trabalho. Esta técnica tem a vantagem de ser não destrutiva em comparação com a metalografia convencional.
4. Com o surgimento dos aços inoxidáveis superduplex (aço semelhante ao duplex porém com maior resistência a corrosão), seria interessante fazer o trabalho apresentado nessa dissertação para esses aços.

Produção bibliográfica desta dissertação

1. Miranda, M.A.R., Sasaki, J.M., Abreu, H.F.G., Fonseca, M.C., Tavares, S.S.M.
Análise das proporções das fases austenítica e ferrítica em aços inoxidáveis duplex submetido a vários tratamentos térmicos. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. Natal 2002
2. Miranda, M.A.R., Sasaki, J.M., Abreu, H.F.G., Neto, J.M., Pardal, J.M., Tavares, S.S.M. The use of X-ray diffraction, microscopy and magnetic measurements for analysing duplex stainless steels. *Em preparação*.

Minha produção bibliográfica

1. Almeida, J.M.A., **Miranda, M.A.R.**, Remedios, C.M.R., Melo, F.E.A., Freire, P.T.C., Sasaki, J.M., Cardoso, L.P., dos Santos, A.O., Kycia, S. (2003). Piezo-electric coefficients of L-arginine hydrochloride monohydrate obtained by X-ray multiple diffraction using synchrotron radiation. *Journal of Applied Crystallography*, 36(6): 1348-1351.
2. dos Santos, A.O., Cardoso, L.P., Sasaki, J.M., **Miranda, M.A.R.** and Melo, F.E.A. (2003). X-ray multiple diffraction as a probe to determine all the piezo-electric coefficients of a crystal: Rochelle salt case. *Journal of Physics - Condensed matter* 15:7835-7842.
3. Silva, C.C., Pinheiro, A.G., **Miranda, M.A.R.**, Goes, J.C., Sombra, A.S.B. (2003). Structural properties of hydroxyapatite obtained by mechanosynthesis. *Solid State Sciences* 5(4): 553-558.

4. Silva, C.C., Pinheiro, A.G., Figueiro, S.D., Goes, J.C., Sasaki, J.M., **Miranda, M.A.R.**, Sombra, A.S.B. (2002) Piezoelectric properties of collagen-nanocrystalline hydroxyapatite composites. *Journal of Materials Science* 37(10): 2061-2070.

5. dos Santos, A.O., Yaegashi, W.H., Marcon, R., Li, B.B., Gelamo, R.V., Cardoso, L.P., Sasaki, J.M., **Miranda, M.A.R.**, Mello, F.E.A. (2001). Rochelle salt piezoelectric coefficients obtained by x-ray multiple diffraction. *Journal of Physics - Condensed matter* 13(46): 10497-10505.

6. Santos, A.O., Gelamo, R.V., Li, B.B., Cardoso, L.P., **Miranda, M.A.R.**, Nogueira, M.A.M., Remédios, C.M.R., Melo, F.E.A., Sasaki, J.M., Avanci, L.H. and Morelhão, S.L.(2001) Synchrotron radiation X-ray multiple diffraction in the study of KDP phase transition induced by electric field. *Materials Research*. 4(1):43-46.

7. Remédios, C.M.R., **Miranda, M.A.R.**, Sasaki, J.M., Mendes- Filho, J., Freire, P.T.C. and Melo, F.E.A. X-ray scattering studies of the metastable ferroelectric phase in KDP induced by static electric field. *Materials Research (in press)*.

8. **Miranda, M.A.R.**, Sasaki, J.M., Sombra, A.S.B., Silva, C.C., Remédios, C.M.R. Characterization by X-ray Diffraction of Mechanical Alloying Tripotassium Sodium Sulfate. *Materials Research (in press)*.

9. Moreno, A.J.D., Freire, P.T.C., Melo, F.E.A., Mendes-Filho, J., Nogueira, M.A.M., Almeida, J.M.A., **Miranda, M.A.R.**, Remédios, C.M.R., Sasaki, J.M. Low Temperature Raman Spectra of Monohydrated L-Asparagine crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*. (*in press*)
10. Feitosa, A.V., **Miranda, M.A.R.**, Sasaki, J.M., Araújo-Silva M.A. New route to prepare CdS thin films by chemical bath deposition using EDTA ligand. *Brazilian Journal of Physics* (*in press*).
11. Almeida, A.F.L., Fachine, P.B.A., Pinheiro, A.G., de Oliveira, R.S., **Miranda, M.A.R.**, Góes, J.C., Margulis, W., Sombra A.S.B. Optical And Electrical Properties Of Barium Titanate-Hydroxyapatite Composite Screen-Printed Thick Films. *Materials Science and Engineering B* (*in press*).
12. de Menezes, A.S., **Miranda, M.A.R.**, Remédios, C.M.R., Sasaki, J.M., da Silva, L.R.D., Góes, J.C., Jardim, P.M. Sintering of nanoparticles of α -Fe₂O₃ by gelatin. Submetido (28/04/2003) para *Journal of Colloids and Interface Science*.
13. Medeiros, A.M.L., **Miranda, M.A.R.**, de Menezes, A.S., Jardim, P.M., da Silva, L.R.D., Gouveia, S.T., Sasaki, J. M. Synthesis and Characterization of Cr₂O₃ nanoparticles obtained by gelatin. Submetido para *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*.

Referências

- [Averbach and Cohen, 1948] Averbach, B. L. and Cohen, M. (1948). *Trans. AIME*, 176:401.
- [Azaroff and Buerger, 1958] Azaroff, L. and Buerger, M. J. (1958). *The Powder Method in X-Ray Crystallography*. McGraw-Hill.
- [Bain and Griffiths, 1927] Bain, E. C. and Griffiths, W. E. (1927). *Trans. AIME*, 75:166–213.
- [Barrett and Massalski, 1966] Barrett, C. S. and Massalski, T. B. (1966). *Structure of Metals*. McGraw-Hill, 3rd edition.
- [Charles, 1995] Charles, J. (1995). *La Metallurgia Italiana*, 87:83–91.
- [Cullity, 1959] Cullity, D. B. (1959). *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company Inc.
- [Dodrill,] Dodrill, B. C. *Magnetic Media - Measurement with a VSM*. Lake Shore Cryotronics, Inc, 575 McCorkle Blvd, Westerville, Ohio 43082.

- [Fruytier, 1991] Fruytier, D. (1991). *Stainless Steel Europe*, 3:28–39.
- [Guinier, 1963] Guinier, A. (1963). *X-ray Diffraction*. W. H. Freeman.
- [Halder and Wagner, 1966] Halder, N. C. and Wagner, C. N. J. (1966). *Advances in X-ray Analysis*, 9:91–102.
- [Hill and Howard, 1987] Hill, R. J. and Howard, C. J. (1987). *Journal of Applied Crystallography*, 20:467–474.
- [Hindeleh and Johnson, 1972] Hindeleh, A. M. and Johnson, D. J. (1972). *Polymer*, 13:423–430.
- [Hoselitz, 1952] Hoselitz, K. (1952). *Ferromagnetic Properties of Metals and Alloys*. Oxford Clarendon Press.
- [Jenkins and Snyder, 1996] Jenkins, R. and Snyder, R. L. (1996). *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. Wiley-Interscience.
- [Keijser et al., 1982] Keijser, T. H. D., Langford, J. I., Mittemeijer, E. J., and Vogels, A. B. P. (1982). *Journal of Applied Crystallography*, 15:308–314.
- [Keijser et al., 1983] Keijser, T. H. D., Mittemeijer, E. J., and Rozendaal, H. C. F. (1983). *Journal of Applied Crystallography*, 16:309–316.
- [Klug and Alexander, 1974] Klug, H. P. and Alexander, L. E. (1974). *X-ray Diffraction Procedures*. Wiley.

- [Krainer, 1962] Krainer, H. (1962). *50 Jahre nichtoestender Stahl, Technische Mitteilungen, Krupp*, 20:165–179.
- [Langford, 1978] Langford, J. I. (1978). *Journal of Applied Crystallography*, 11:10–14.
- [Larson and Dreele, 2000] Larson, A. and Dreele, R. V. (2000). General structure analysis system (gsas). *Los Alamos National Laboratory Report LAUR*, 176:86–748.
- [Lipson and Steeple, 1970] Lipson, H. and Steeple, H. (1970). *Interpretation of X-ray Powder Diffraction Patterns*. Macmillan.
- [Mangonon and Thomas, 1970] Mangonon, P. L. and Thomas, G. (1970). *Metallurgical Transactions*, 1:1587.
- [Nandi and Gupta, 1978] Nandi, R. K. and Gupta, S. P. S. (1978). *Journal of Applied Crystallography*, 11:6–9.
- [Parrish and Wilson, 1959] Parrish, W. and Wilson, A. J. C. (1959). *International Tables for X-ray Crystallography*, volume II, chapter Precision Measurement of Lattice Parameters of Polycrystalline Specimens, page 216. Kynoch Press.
- [Reick et al., 1992] Reick, W., Pohl, M., and Padilha, A. F. (1992). *Metalurgia & Materiais - ABM*, 48:551–563.
- [Rietveld, 1967] Rietveld, H. M. (1967). *Acta Crystallographica*, 22:151.

- [Tavares, 1997] Tavares, S. S. M. (1997). O maravilhoso mundo dos aços inoxidáveis. Apostila do departamento de Engenharia Mecânica UFFR.
- [Tavares et al., 2003] Tavares, S. S. M., Pedrosa, P. D. S., Teodósio, J. R., da Silva, M. R., Neto, J. M., and Pairis, S. (2003). *Journal of Alloys and Compounds*, 351:283–288.
- [Voigt, 1912] Voigt, W. (1912). *Sitzungsber. K. Bayer. Akad. Wiss.*, 42:603–620.
- [Warren, 1969] Warren, B. E. (1969). *X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley.
- [Williamson and Hall, 1953] Williamson, G. K. and Hall, W. H. (1953). *Acta Crystallographica*, 1:22.
- [Young, 1995] Young, R. A. (1995). *Journal of Applied Crystallography*, 28:366–367.