

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

CAMILA ZANGEROLAME SANTOS

**ESTUDO DA TENSÃO RESIDUAL ATRAVÉS DE  
DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM AÇO INOXIDÁVEL  
DUPLEX SUBMETIDO A DIFERENTES  
TRATAMENTOS TÉRMICOS**

Vitória  
2012

CAMILA ZANGEROLAME SANTOS

**ESTUDO DA TENSÃO RESIDUAL ATRAVÉS DE  
DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM AÇO INOXIDÁVEL  
DUPLEX SUBMETIDO A DIFERENTES  
TRATAMENTOS TÉRMICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós – Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, na área de concentração de Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando.

VITÓRIA  
2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**ESTUDO DA TENSÃO RESIDUAL ATRAVÉS DE DIFRAÇÃO  
DE RAIOS X EM AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SUBMETIDO A  
DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS**

**Camila Zangerolame Santos**

COMISSÃO EXAMINADORA:

---

**Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando – Orientador**

Universidade Federal do Espírito Santo - UFES

---

**Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo – Examinador interno**

Universidade Federal do Espírito Santo - UFES

---

**Prof. Dr. Jesualdo Luiz Rossi – Examinador externo**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como parte dos requisitos necessários à obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Vitória (ES), 07 de dezembro de 2012.

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais Manoel e Zeny pelo amor, compreensão e incentivo e a minha irmã Emanuelle pela sua amizade e companheirismo.

---

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marcos Tadeu D' Azeredo Orlando por sua orientação, por compartilhar seu conhecimento, pela confiança e incentivo.

Ao Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo pelo auxílio na realização deste trabalho e por ceder as amostras utilizadas na análise das tensões.

Ao Prof. Dr. Hamilton Perez Soares Corrêa da UFMT pelas discussões sobre o método de Rietveld e pela ajuda no refinamento das amostras.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e do curso de Engenharia Mecânica da UFES.

À Maria José e Andréia Eyng.

A todos os colegas do laboratório (Preslab). Em especial à Janaína e Valdi pelas discussões sobre o tema e ensaios realizados no laboratório.

Aos meus amigos, Karla, Juliana, Janaína, Marcos Vinícius, Lucas, Anderson, Vítor, Marcelo, Eduardo, Leandro, Pablo, Igor, Christiano, Vinícius, Cecília, Poliana, "Amado", e todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

Aos meus pais Manoel e Zeny pelo amor, incentivo e compreensão.

A minha irmã Emanuelle por sua amizade e ajuda que foram indispensáveis.

A CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

A Deus, em especial, pelo seu amor e por mais esta realização.

*"A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê."*

Arthur Schopenhauer

---

## RESUMO

A evolução das tensões residuais em um aço inoxidável duplex submetido a diferentes tratamentos térmicos foi investigada por difração de raios X. Neste trabalho, amostras do aço UNS S32304 foram analisadas. Estas ligas possuem uma microestrutura composta por duas fases, austenita e ferrita, em frações volumétricas aproximadamente iguais. A fim de caracterizar detalhadamente as amostras, técnicas de difração de raios X e de susceptibilidade magnética AC foram utilizadas. Para determinar a tensão residual existente em cada fase, empregou-se a técnica do  $\sin^2\psi$ . Este método baseia-se na medição das posições dos picos de uma dada reflexão hkl para várias direções do vetor de espalhamento. Ao medir e calcular essas tensões se observou que, devido aos tratamentos térmicos, tensões residuais compressivas foram obtidas tanto para a fase ferrítica quanto para a fase austenítica.

Palavras-chave: Aço inoxidável duplex – UNS S32304 – Tensão residual – Difração de raios X.

## ABSTRACT

The evolution of residual stresses in a duplex stainless steel with different thermal treatments was investigated by X-ray diffraction. In this work, samples of steel UNS S32304 were analyzed. These materials have a two-phase microstructure of ferrite and austenite in approximately equal volume fractions. The samples were characterized in detail by X-ray diffraction and AC magnetic susceptibility. To determine the residuals stresses in the phases, the method of  $\sin^2\psi$  was used. This method is based on the measurement of peak positions for a given  $hkl$  reflection and for various directions of the scattering vector. It was observed that due to heat treatment, there is a residual compressive stresses for both the ferritic phase and for the austenitic phase.

Keywords: Duplex stainless steel - UNS S32304 - Residual stress – X- ray diffraction.

---

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Secção vertical com teor de ferro constante (60% Fe) do diagrama ternário Fe-Cr-Ni [4]. .....	18
Figura 2 - Efeito dos elementos de liga na formação de vários precipitados [6].....	19
Figura 3 - Esquema do comportamento das tensões residuais nas vizinhanças de uma união por soldagem de chapas finas [22]. .....	25
Figura 4 – Esquemas dos diferentes tipos de tensões residuais [24].....	26
Figura 5 - (a) Equipamento de jateamento, (b) Representação do efeito do impacto das esferas após o jateamento [27]. .....	27
Figura 6 - Representação dos raios X difratados pelos planos atômicos A-A' e B-B' [40]. .....	34
Figura 7 - Geometria Bragg-Brentano de um difratômetro de raios X, mostrando as diferentes fendas utilizadas [41]. .....	36
Figura 8 - Efeitos das tensões uniformes (compressiva e trativa) e não uniformes sobre a estrutura cristalina [43]. .....	38
Figura 9 - Definição dos ângulos em relação ao sistema de coordenadas da amostra DL, DN e DT [39]. .....	39
Figura 10 - Sistema de coordenadas do laboratório (Li) com relação ao sistema da amostra (Pi) [39, 44]. .....	40
Figura 11 - Distâncias interplanares de grãos com diferentes orientações de um corpo isento de tensões [18]. .....	43
Figura 12 - Estado plano de tensões [38]. .....	44
Figura 13 - Tensão compressiva em um material policristalino e isotrópico [47]. .....	45
Figura 14 – Comportamento ferromagnético padrão, curva M versus H. ....	47
Figura 15 - Esquema simplificado da medida da susceptibilidade. ....	48

---

Figura 16 – Gráfico de Rietveld. Ajuste do difratograma: comparação entre o padrão calculado (linha) e o observado (círculo) [57].	51
Figura 17 – Diagrama TTT dos aços inoxidáveis duplex baseados na metalografia óptica para as temperaturas entre 600 e 1050 °C e nas medidas de dureza para as temperaturas entre 300 e 600 °C [6].	56
Figura 18 - Forno tipo mufla, pertencente ao Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) [61].	57
Figura 19 – Difrátômetro de raios X pertencente ao Laboratório de Difração de Raios X do PPGEM - UFES.	58
Figura 20 – Interface EXPGUI [63].	58
Figura 21 – Amostras utilizadas nas medidas de susceptibilidade magnética AC.	59
Figura 22 - Microestrutura do aço UNS S32304 no estado como recebido (amostra CR). Ataque de Groesbeck [61].	61
Figura 23 – Microestrutura do aço UNS S32304 tratado a 600°C durante 8 horas (amostra A). Ataque de Groesbeck [61].	62
Figura 24 - Microestrutura do aço UNS S32304 tratado a 750°C durante 8 horas (amostra B). Ataque de Groesbeck [61].	62
Figura 25 - Microestrutura do aço UNS S32304 tratado a 900°C durante 8 horas (amostra C). Ataque de Groesbeck [61].	62
Figura 26 – Espectro de difração de raios X da amostra no estado como recebido (CR). Radiação $\text{CuK}\alpha$ , $\langle\lambda\rangle = 1.54056 \text{ \AA}$ , geometria Bragg-Brentano.	64
Figura 27 – Quadro comparativo dos espectros de difração de raios X das amostras CR (estado como recebido), A (600 °C), B (750 °C) e C (900 °C). Radiação $\text{CuK}\alpha$ , $\langle\lambda\rangle = 1.54056 \text{ \AA}$ , geometria Bragg-Brentano.	65
Figura 28 – Gráfico de Rietveld para a amostra no estado como recebido (CR), com medidas de equipamento convencional, $\lambda_{\text{Cu}} = 1.54056 \text{ \AA}$ .	66
Figura 29 - Gráfico de Rietveld para a amostra tratada termicamente a 600 °C (amostra A), com medidas de equipamento convencional, $\lambda_{\text{Cu}} = 1.54056 \text{ \AA}$ .	67

---

Figura 30 – Gráfico de Rietveld para a amostra tratada termicamente a 750 °C (amostra B), com medidas de equipamento convencional, $\lambda_{Cu} = 1.54056 \text{ \AA}$ .....	68
Figura 31 – Gráfico de Rietveld para a amostra tratada termicamente a 900 °C (amostra C), com medidas de equipamento convencional, $\lambda_{Cu} = 1.54056 \text{ \AA}$ .....	69
Figura 32 - Resumo da análise quantitativa das fases através do refinamento de Rietveld do espectro de raios X das amostras CR (como recebido), A (600 °C), B (750 °C) e C (900 °C).....	71
Figura 33 – Variação da susceptibilidade magnética AC em função da temperatura de tratamento térmico das amostras no estado como recebido (CR), amostra A (600 °C), amostra B (750 °C) e amostra C (900 °C).....	72
Figura 34 – Diagrama esquemático sobre o aumento da fase paramagnética no aço inoxidável duplex após tratamento térmico. ....	73
Figura 35 - Variação da microdureza das amostras para as fases ferrítica e austenítica à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta. Amostra CR: como recebido; amostra A: 600 °C; amostra B: 750 °C; amostra C: 900 °C. Valores de microdureza com carga de 25 gramas. ....	74
Figura 36 – Adaptação do diagrama TTT do aço inoxidável duplex UNS S32304, com superposição das retas de temperatura e tempo utilizados no tratamento térmico das amostras A, B e C [6].....	74
Figura 37 - Avaliação do deslocamento do pico 311 em função da variação do ângulo $\psi$ , para a fase austenítica da amostra no estado como recebido (CR). ....	75
Figura 38 - Avaliação do deslocamento do pico 211 em função da variação do ângulo $\psi$ , para a fase ferrítica da amostra no estado como recebido (CR).....	76
Figura 39 - Avaliação do deslocamento do pico 311 em função da variação do ângulo $\psi$ , para a fase austenítica da amostra tratada termicamente a 600 °C (amostra A).....	76
Figura 40 - Avaliação do deslocamento do pico 211 em função da variação do ângulo $\psi$ , para a fase ferrítica da amostra tratada termicamente a 600 °C (amostra A).....	77

---

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fases observadas nos aços inoxidáveis duplex [1].....	20
Tabela 2 – Aplicações dos aços inoxidáveis duplex [1].....	24
Tabela 3 - Principais características dos métodos para medição de tensões residuais [18]. ....	32
Tabela 4 – Propriedades mecânicas do aço inoxidável duplex UNS S32304 [60]. ...	55
Tabela 5 – Propriedades físicas do aço inoxidável duplex UNS S32304 [60]. ....	55
Tabela 6 – Composição química do aço inoxidável duplex UNS S32304 [61]. ....	56
Tabela 7 – Identificação das amostras de acordo com a temperatura de tratamento térmico. ....	57
Tabela 8 - Valores de módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson para a ferrita e austenita [64].....	60
Tabela 9 - Dados obtidos após o refinamento da amostra CR.....	67
Tabela 10 – Dados obtidos após o refinamento da amostra A.....	68
Tabela 11 – Dados obtidos após o refinamento da amostra B.....	69
Tabela 12 – Dados obtidos após o refinamento da amostra C.....	70
Tabela 13 – Valores de tensões residuais obtidos para as amostras CR e A.....	77

---

## LISTA DE SÍMBOLOS

$n$	Número inteiro
$\lambda$	Comprimento de onda
$\theta$	Ângulo de Bragg
$d$	Distância interplanar
$\psi$	Ângulo de giro da amostra
$\sigma_{xx}$	Tensão normal na direção xx
$\sigma_{yy}$	Tensão normal na direção yy
$\sigma_{zz}$	Tensão normal na direção zz
$\varepsilon_{\theta\psi}$	Deformação residual definida pelos ângulos $\psi$ e $\theta$
$\sigma_{\theta}$	Tensão residual na direção
$\sigma_{\theta\psi}$	Tensão residual definida pelos ângulos $\psi$ e $\theta$
$\nu$	Coefficiente de Poisson
$d_0$	Distância interplanar para amostra sem deformação
$d_{\theta\psi}$	Distância interplanar para amostra na posição $\psi$ , $\theta$
$\varepsilon_{xx}$	Deformação na direção xx
$\varepsilon_{yy}$	Deformação na direção yy
$\varepsilon_{zz}$	Deformação na direção zz
$\nu_{TD}$	Coefficiente de Poisson medido na direção transversal
$\nu_{RD}$	Coefficiente de Poisson medido na direção de laminação
$E_{RD}$	Módulo de elasticidade medido na direção de laminação
$E_{TD}$	Módulo de elasticidade medido na direção transversal

---

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b> .....	iii
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	iv
<b>RESUMO</b> .....	vi
<b>ABSTRACT</b> .....	vii
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	viii
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xi
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	xii
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	17
2.1 Aços inoxidáveis duplex .....	17
2.1.1 Produção .....	17
2.1.2 Metalurgia física dos aços inoxidáveis duplex .....	18
2.1.3 Precipitação de fases secundárias .....	20
2.1.4 Aplicações .....	23
2.2 Tensão residual .....	24
2.2.1 Mecanismos geradores de tensão residual .....	26
2.2.2 Técnicas para medição de tensão residual .....	28
<b>3 MÉTODO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X</b> .....	33
3.1 Introdução .....	33
3.2 Lei de Bragg .....	33
3.3 Difrátômetro de raios X .....	35
3.4 Uso do método .....	37
3.4.1 Tensão residual .....	37
3.5 Princípios da medida de tensão por difração de raios X .....	38
3.5.1 Cálculo da tensão residual .....	38

---

3.5.2 Técnica do $\sin^2\psi$ ou da múltipla exposição .....	45
<b>4. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>47</b>
4.1 Susceptibilidade magnética AC.....	47
4.1.1 Medida de susceptibilidade .....	48
4.2 Refinamento pelo método de Rietveld .....	50
4.2.1 Índices de refinamento .....	52
4.2.2 Fontes de desvios e erros .....	54
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>55</b>
5.1 Material .....	55
5.2 Tratamento térmico .....	56
5.3 Difração de raios X.....	57
5.4 Refinamento Rietveld .....	58
5.5 Susceptibilidade magnética AC.....	59
5.6 Microdureza .....	60
5.7 Tensão residual – método do $\sin^2\psi$ .....	60
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>61</b>
6.1 Microscopia óptica .....	61
6.2 Difração de raios X.....	64
6.3 Refinamento pelo método de Rietveld .....	65
6.3.1 Análise quantitativa de fases .....	71
6.4 Susceptibilidade magnética AC.....	72
6.5 Microdureza Vickers.....	73
6.6 Tensão residual.....	75
<b>7 CONCLUSÕES</b> .....	<b>79</b>
<b>8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>80</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>81</b>
<b>ANEXO A – RESULTADOS DO REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD</b>	<b>88</b>

# 1 INTRODUÇÃO

A presença de tensões residuais em materiais e componentes pode ter uma influência importante em seu comportamento, pois podem alterar significativamente a resistência à fratura, a vida em fadiga e a capacidade destes materiais de suportar o carregamento, uma vez que estas tensões se sobrepõem à tensão aplicada, aumentando ou reduzindo a tensão efetiva conforme a sua natureza trativa ou compressiva. Geralmente os processos que resultam na compressão da superfície são benéficos e aumentam a resistência à fratura, enquanto que aqueles que produzem tensão trativa geralmente contribuem no aparecimento de fissuras que podem levar à falha prematura.

As tensões residuais podem ser introduzidas durante a fabricação e / ou a utilização de processos tais como operações de conformação mecânica, laminação, soldagem e tratamentos térmicos, como as operações de têmpera. A têmpera é um dos tratamentos térmicos comumente utilizados para conferir as propriedades mecânicas desejadas nos metais, porém a taxa de resfriamento rápido pode resultar em alto nível de tensão residual e distorção. Logo, a determinação precisa das tensões residuais introduzidas em um material torna-se importante devido ao citado efeito conjunto destas tensões e das tensões aplicadas em um componente.

Diversos métodos estão disponíveis para medir e avaliar estas tensões, podendo ser destrutivos, como aqueles que utilizam a extensometria, ou não destrutivos, tais como a difração de raios X, a difração de nêutrons e o ultrassom. Este trabalho se concentra na determinação experimental de tensões residuais pelo método de difração de raios X, utilizando a técnica da múltipla exposição ou  $\sin^2\psi$ .

A fim de determinar a magnitude e avaliar a tensão residual, amostras de um aço inoxidável duplex UNS S32304 submetidas a diferentes tratamentos térmicos foram utilizadas. Os aços inoxidáveis duplex (AIDs) são definidos como uma família de aços contendo uma microestrutura de duas fases, austenita e ferrita, com frações volumétricas aproximadamente iguais. A presença simultânea das fases ferrítica e austenítica fornece uma combinação das melhores propriedades destas duas fases, como boa resistência à corrosão e excelentes propriedades mecânicas, o que tem justificado o seu crescente uso em ambientes altamente agressivos. A análise

quantitativa de cada fase presente no material foi realizada utilizando o refinamento pelo método de Rietveld. Além disso, as amostras foram caracterizadas detalhadamente através de técnicas de difração de raios X e de susceptibilidade magnética AC.

Quanto às tensões residuais, procurou-se medir e analisar apenas as amostras nas quais a retirada da camada de óxido não foi necessária, sendo este o objetivo principal do trabalho.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma. No capítulo 2 é apresentado um breve histórico sobre os aços inoxidáveis duplex, suas características, precipitação de fases secundárias, e suas principais aplicações. Ainda, são abordados os tipos de tensão residual, os mecanismos geradores e os métodos de medição.

No capítulo 3 é realizada uma descrição da técnica de medição utilizada na pesquisa: a difração de raios X.

No capítulo 4 encontram-se descritas as técnicas experimentais, como a análise (refinamento) pelo método de Rietveld e a susceptibilidade magnética AC.

No capítulo 5 são apresentados os materiais e os métodos utilizados na pesquisa.

Os resultados obtidos e as discussões encontram-se no capítulo 6, e no capítulo 7 são apresentadas as conclusões.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Aços inoxidáveis duplex

Os aços inoxidáveis duplex (AIDs) são definidos como uma família de aços que possuem uma microestrutura composta por duas fases: austenita e ferrita, onde cada fase está presente em quantidades significativas.

A primeira referência a tais ligas foi realizada em 1927, quando Bain e Griffith publicaram dados sobre a microestrutura duplex, porém apenas em 1930 estes aços tornaram-se disponíveis comercialmente. Ao serem comparados com os aços inoxidáveis austeníticos, inúmeras vantagens podem ser encontradas, tais como: maior resistência mecânica e superior resistência à corrosão [1], como no caso do aço inoxidável duplex UNS S32304.

#### 2.1.1 Produção

Em geral, 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-Cr-Ni, 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 balancear a proporção das duas fases [2].

### 2.1.2 Metalurgia física dos aços inoxidáveis duplex

Como dito anteriormente, o AID é basicamente composto por duas fases primárias, austenita e ferrita, de estruturas cristalinas distintas. A primeira possui uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), enquanto a segunda cúbica de corpo centrado (CCC). Em geral, quanto ao balanceamento destas fases, é aceito que as propriedades favoráveis são encontradas quando a fração volumétrica de ferrita encontra-se na faixa de 30 a 70 por cento, porém é importante salientar que a proporção ideal das fases é de 1:1 [3].

Em relação ao comportamento metalúrgico, o diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni, apresenta-se como um guia para as transformações metalúrgicas dos aços inoxidáveis duplex. A figura 1 ilustra uma secção esquemática do diagrama Fe-Cr-Ni com teor de ferro de 60%. Uma secção através desse diagrama, com aproximadamente 6% de níquel e 34% de cromo, mostra que esta liga ao ser resfriada, solidifica-se como ferrita ( $\alpha$ ) e que ao atingir a temperatura de aproximadamente 1000 °C, inicia-se uma transformação de fase com a formação de austenita ( $\gamma$ ).

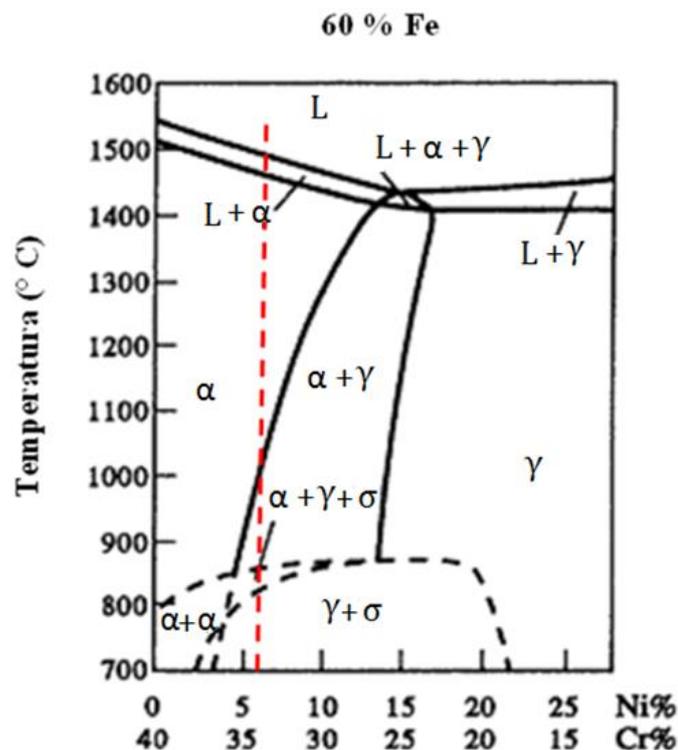


Figura 1 – Secção vertical com teor de ferro constante (60% Fe) do diagrama ternário Fe-Cr-Ni [4].

No entanto, é difícil prever a microestrutura de uma liga duplex a partir de diagramas simplificados devido aos efeitos dos outros elementos de liga, que modificam os campos de fase. Os elementos de liga, que são responsáveis por ampliar o campo austenítico no diagrama de fases Fe-C, tais como: níquel, cobre, manganês, carbono e nitrogênio são classificados como austenitizantes e os responsáveis por ampliar o campo ferrítico, como por exemplo, o cromo, molibdênio e o silício são denominados elementos ferritizantes [5].

Obtêm-se inúmeras vantagens com a adição de elementos de liga em um aço inoxidável duplex. O cromo, por exemplo, é responsável por melhorar a resistência à corrosão localizada através da formação de um filme passivo de óxido rico em cromo. Já a introdução de molibdênio, aumenta a resistência à corrosão por pite e em fresta, contudo, também eleva a precipitação de fases intermetálicas, pois amplia o campo de tais fases, por exemplo, a fase sigma no diagrama transformação-tempo-temperatura (TTT). Assim, pode-se afirmar que a composição química está altamente relacionada à precipitação de fases intermetálicas nos AIDs.

As fases secundárias normalmente são precipitados intermetálicos, não magnéticos, que tendem a reduzir as propriedades mecânicas e anticorrosivas do material. A figura 2 mostra esquematicamente o efeito dos principais elementos de liga na formação destas fases deletérias.

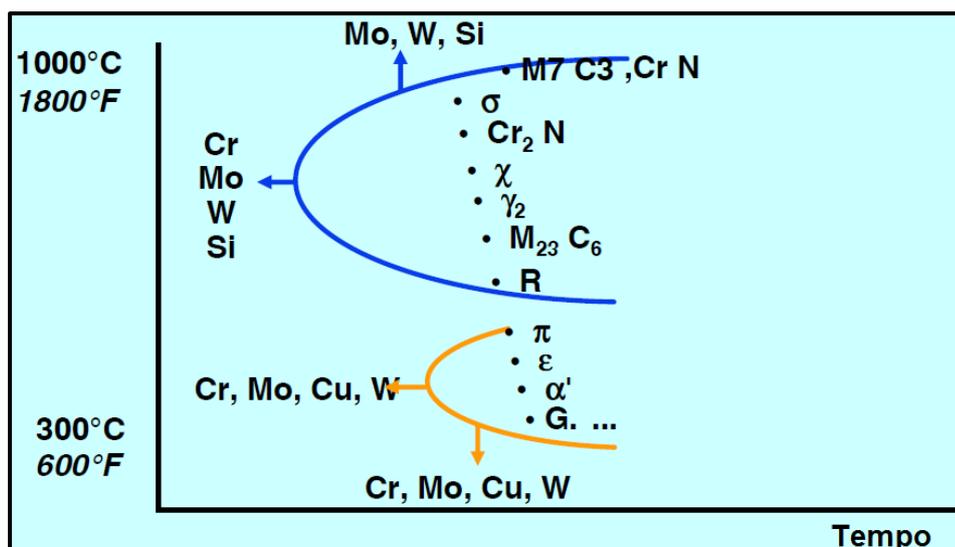


Figura 2 - Efeito dos elementos de liga na formação de vários precipitados [6].

### 2.1.3 Precipitação de fases secundárias

Uma grande variedade de fases secundárias indesejáveis pode se formar nos aços inoxidáveis duplex numa faixa de temperatura de 300 a 1000 °C durante o envelhecimento isotérmico ou tratamento térmico incorreto. Por isso, pode-se dizer que a temperatura de serviço dos AIDs não deve ultrapassar 300 °C [7]. Esta é essencialmente uma consequência da instabilidade da ferrita.

As seguintes fases têm sido observadas: fase sigma, fase chi, austenita secundária, carbonetos, entre outras. Um resumo das principais fases primárias e secundárias é apresentado na tabela 1, juntamente com informação sobre a composição química, faixa de temperatura correspondente à precipitação, grupo espacial, sistema cristalino e o parâmetro de rede.

Tabela 1 – Fases observadas nos aços inoxidáveis duplex [1].

Tipo de precipitado	Fórmula química	Intervalo de temperatura (°C)	Grupo espacial	Sistema cristalino	Parâmetro de rede (Å)
Ferrita ( $\alpha$ )	-	-	Im3m	Cúbico	a = 2,86-2,88
Austenita ( $\gamma$ )	-	-	Fm3m	Cúbico	a = 3,58-3,62
$\sigma$	Fe-Cr-Mo	600 a 1000	P4 <sub>2</sub> /mnm	Tetragonal	a = 8,79; c = 4,54
Nitreto de cromo	Cr <sub>2</sub> N	700 a 900	P31m	Trigonal	a = 4,80; c = 4,47
$\chi$	Fe <sub>36</sub> Cr <sub>12</sub> Mo <sub>10</sub>	700 a 900	I43m	Cúbico	a = 8,92
R	Fe-Cr-Mo	550 a 650	R3	Trigonal	a = 10,90; c = 19,34
$\pi$	Fe <sub>7</sub> Mo <sub>13</sub> N <sub>14</sub>	550 a 600	P4 <sub>1</sub> 32	Cúbico	a = 6,47; a = 4,52; b = 6,99; c = 12,11
M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	-	950 a 1050	Pnma	Ortorrômbico	b = 6,99; c = 12,11
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	-	600 a 950	Fm3m	Cúbico	a = 10,56-10,65

Abaixo segue uma explicação detalhada de algumas destas fases.

- Fase  $\alpha'$

A menor temperatura de decomposição em um aço inoxidável duplex corresponde à fase alfa linha ( $\alpha'$ ), que ocorre entre 300 e 525 °C, sendo a principal causa do endurecimento e do fenômeno de fragilização a 475 °C [5].

A formação desta fase pode ser atribuída à diferença de miscibilidade no sistema Fe-Cr. A ferrita após envelhecimento a temperaturas inferiores a 475 °C pode se decompor em fase  $\alpha'$  (rica em cromo e paramagnética) e em fase  $\alpha''$  (rica em ferro e sendo assim ferromagnética). O mecanismo de precipitação de  $\alpha'$  depende da composição química das ligas e da temperatura de envelhecimento, podendo ser por decomposição espinodal ou nucleação e crescimento.

A formação deste precipitado provoca o endurecimento dos aços duplex por partículas finamente dispersas de  $\alpha'$  na própria ferrita original. O surgimento da fase é indicado com o aumento da dureza com os tempos de envelhecimento na temperatura de 475 °C, assim como a diminuição da tenacidade [8]. Os *lean duplex*<sup>1</sup> são menos propensos ao fenômeno de endurecimento a baixas temperaturas, pois o tempo necessário para se obter as precipitações é de aproximadamente dez horas. Porém, grande quantidade de transformação martensítica pode acontecer quando há deformação plástica [9].

- Fase sigma ( $\sigma$ )

Esta fase deletéria que se forma em temperaturas entre 600 e 1000 °C [1], é rica em cromo e em molibdênio e está associada à redução de importantes propriedades nos aços inoxidáveis duplex [1], tais como resistência à corrosão e ainda tenacidade, pois apresenta elevada dureza e grande fragilidade. A fase sigma nos aços inoxidáveis duplex forma-se principalmente pela decomposição eutetóide  $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma$ , nucleando nos contornos de grão ferrítico e nas interfaces ferrita/austenita, e crescendo para o interior da ferrita [10, 11, 12]. Elementos estabilizadores de ferrita, como cromo e molibdênio, favorecem a formação desta fase. Durante a transformação da ferrita em austenita, um empobrecimento em cromo na ferrita adjacente pode ser observado, o que acarreta numa diminuição da resistência à corrosão, como citado anteriormente.

- Carbonetos

Em temperaturas elevadas (entre 950 °C e 1050 °C) carbonetos do tipo  $M_7C_3$  precipitam-se preferencialmente nas interfaces ferrita/austenita ( $\alpha/\gamma$ ) [1]. Entretanto,

---

<sup>1</sup> Os *lean duplex* possuem baixo teor de molibdênio, adição de níquel e complementares de quantidades de manganês, outro estabilizante da austenita. Exemplo: aço inoxidável duplex UNS S32304.

essa precipitação pode ser evitada caso o resfriamento seja conduzido nesta faixa de temperatura para tempos menores que 10 minutos [5]. Já nas séries duplex com níveis moderadamente elevados de carbono, cerca de 0,030%, carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  rapidamente se precipitam na faixa de 650 a 950 °C [1], necessitando de menos de um minuto para precipitar-se a 800 °C. Esse tipo ocorre predominantemente nas interfaces  $\alpha/\gamma$ , mas também pode ser encontrado nas interfaces  $\alpha/\alpha$ ,  $\gamma/\gamma$ , e ainda com menor incidência no interior dos grãos. Todavia, como a classe de AIDs modernos contém menos de 0,020% de carbono, carbonetos de ambas as formas são raramente observados [1].

- Nitretos de cromo –  $Cr_2N$

Nitrogênio é adicionado às ligas duplex para estabilizar a austenita e elevar a resistência à corrosão por pite [5]. Contudo, o aumento do teor de nitrogênio como elemento de liga favorece a formação de nitretos de cromo ( $Cr_2N$ ), que se precipitam no intervalo de temperaturas entre 700 a 900 °C, devido à supersaturação do nitrogênio na ferrita que ocorre durante o resfriamento. A precipitação desta fase é preferencial nos contornos de grão  $\alpha/\alpha$  ou  $\gamma/\alpha$ , mas também pode ocorrer intragranularmente [13]. Além disso, causa um empobrecimento em cromo no grão e seus contornos, o que pode resultar numa queda na resistência à corrosão.

- Fase R

A fase R ou Laves ( $Fe_2Mo$ ) precipita-se em pequenas quantidades no intervalo de temperatura entre 550 a 650 °C. Esta fase, rica em molibdênio, forma-se tanto intergranularmente como intragranularmente, reduz a resistência à corrosão por pite e ainda contribui na diminuição da tenacidade nos AIDs [14].

- Fase chi –  $\chi$

Semelhantemente à fase sigma, a fase chi forma-se entre 700 e 900 °C, no entanto em quantidades e tempos menores. Esta fase, rica em cromo e molibdênio, possui um efeito adverso sobre a dureza e propriedades de corrosão nos AIDs, porém estes efeitos são difíceis de serem separados dos da fase sigma, já que ambas frequentemente coexistem [15, 16]. Nos *lean duplex* sem molibdênio, para ocorrer a precipitação da fase chi, o tempo de exposição deve ser maior (cerca de dez horas) [9].

- Austenita secundária -  $\gamma_2$

A decomposição da ferrita em austenita pode acontecer ao longo de um amplo intervalo de temperatura como foi visto na tabela 1 [1]. A formação desta fase pode ocorrer em temperaturas entre 700 a 900 °C com a decomposição eutetóide da ferrita ( $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma$ ), que é facilitada pela rápida difusão ao longo dos contornos de grão  $\alpha/\gamma$  [8]; pela formação de fases ricas em cromo, como na precipitação de carbonetos e nitretos, e ainda, através da redução da fração volumétrica de ferrita como consequência do envelhecimento em temperaturas entre 600 e 800 °C.

#### **2.1.4 Aplicações**

Quando adequadamente tratados, os aços inoxidáveis duplex são amplamente utilizados em um grande número de aplicações, no intervalo de temperatura de 50 a 300 °C, onde uma combinação de resistência à corrosão e resistência mecânica é necessária. A composição química e a microestrutura são os fatores responsáveis pela excelente combinação de propriedades mecânicas e resistência à corrosão apresentada por estes aços. Como exemplo, pode-se citar o valor do limite de escoamento que corresponde, aproximadamente, ao dobro do valor apresentado pelos aços austeníticos, além de possuírem tenacidades muito próximas. No entanto, a microestrutura duplex, que é a chave para as propriedades únicas, também os torna inerentemente sensíveis a transformações de fase que podem levar a redução da tenacidade e /ou propriedades de corrosão [17].

A aplicação dos aços inoxidáveis duplex está concentrada em cinco setores industriais principais: indústrias de óleo e gás, químicas, papel e celulose, petroquímicas e produção de energia nuclear. As aplicações específicas em cada um destes setores estão apresentadas na tabela 2.

**Tabela 2 – Aplicações dos aços inoxidáveis duplex [1].**

Setor Industrial	23Cr-4Ni-0,1Mo PRE = 25	22Cr-5Ni-3Mo PRE = 30-36	25Cr-duplex PRE = 32-40	25Cr superduplex PRE > 40
Químico	Tubulações, instrumentação	Serpentinas para fusão de enxofre, tanques, trocadores de calor	Separadores de uréia, trocadores de calor, vasos de pressão	Tubulações para evaporação de sal e resfriamento - água do mar
Petroquímico	Reatores com carcaça de aço carbono	Unidades de dessalinização, dessulfuração	Equipamento de dessulfuração, carcaça de bombas	Tubulações para ambientes contendo Cl <sup>-</sup> e HCl
Papel e celulose	Preaquecedores dos digestores	Digestores em plantas de sulfato e sulfito, cilindros de pressão	Digestores e preaquecedores dos digestores	Equipamentos de branqueamento
Energia nuclear	Aquecedores de água de alimentação, reaquecedores	Tubulações de injeção em fontes geotérmicas	-	Trocadores de calor, fontes geotérmicas, salinas marinhas
Óleo e gás	Resfriadores, tubulações, sistemas de tensão, instrumentação	Estrutura, cabos, tubulações de gás natural, vasos de pressão	Campanas de mergulho, tubulações de gás,	Tubulações contra incêndio, vasos de pressão, válvulas, perfuração marinha,

## 2.2 Tensão residual

Tensões residuais são as tensões existentes em um corpo sólido quando não há a ação de forças externas (incluindo gravidade) ou gradientes térmicos. Todo sistema de tensões residuais está em equilíbrio e o somatório das forças resultantes e dos momentos produzidos é zero [18]. O valor máximo em módulo que as tensões residuais podem chegar é o próprio limite de escoamento do material, porém quando combinado com outras tensões provocadas por efeitos externos, pode exceder o limite de resistência do material, provocando um colapso do mesmo [19].

Este tipo de tensão pode ser muito prejudicial ao desempenho de um material ou à vida de um componente. Alternativamente, tensões residuais benéficas podem ser introduzidas de forma intencional. Tensões residuais trativas são indesejadas, pois facilitam a nucleação e a propagação de trincas, por exemplo. Já as compressivas atuam no sentido de impedir a propagação de trincas, sendo, portanto, desejadas [20]. Logo, o efeito dessas tensões sobre o material dependerá do sentido, intensidade e da distribuição das tensões residuais em relação às tensões aplicadas pelo carregamento de serviço.

A classificação mais comum das tensões residuais é quanto à área de abrangência, sendo tensões residuais [21]:

- Macroscópicas ou macrotensões;
- Microscópicas ou microtensões;

As tensões residuais macroscópicas ou do tipo I são aquelas que se estendem sobre grandes porções volumétricas quando comparadas com o tamanho de grão do material. Estas tensões podem se desenvolver a partir de processos mecânicos, tais como conformação e usinagem; processos térmicos, como soldagem e tratamentos térmicos; além de processos químicos, como a oxidação e corrosão. As deformações originadas são praticamente uniformes para a maioria dos grãos. Esta classe de tensões é mensurável por meios mecânicos, como o método da remoção de camadas, e também dá origem a deslocamento de picos de um padrão de difração de raios X. Um padrão típico de tensões residuais longitudinais macroscópicas encontrado em chapas finas soldadas está apresentado na figura 3.

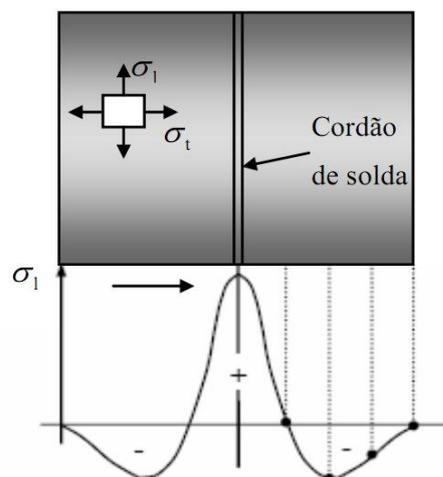


Figura 3 - Esquema do comportamento das tensões residuais nas vizinhanças de uma união por soldagem de chapas finas [22].

Analisando a figura 3, observa-se que o valor máximo de tensão trativa se dá no cordão de solda e ocorre uma redução deste valor à medida que se afasta do cordão até que a tensão se torne compressiva para manter o equilíbrio dos carregamentos internos, considerando-se que as tensões são constantes ao longo da espessura [23].

Já as microtensões podem ser classificadas como do tipo II e tipo III. As tensões residuais do tipo II são formadas pela não homogeneidade da estrutura cristalina do

material. Elas estão relacionadas ao balanço entre diferentes grãos ou fases presentes no material; enquanto as do tipo III são microtensões residuais que existem no interior do grão, essencialmente, como um resultado da presença de discordâncias e outros defeitos cristalinos [19].

Os diferentes tipos de tensões residuais são mostrados esquematicamente na figura 4.

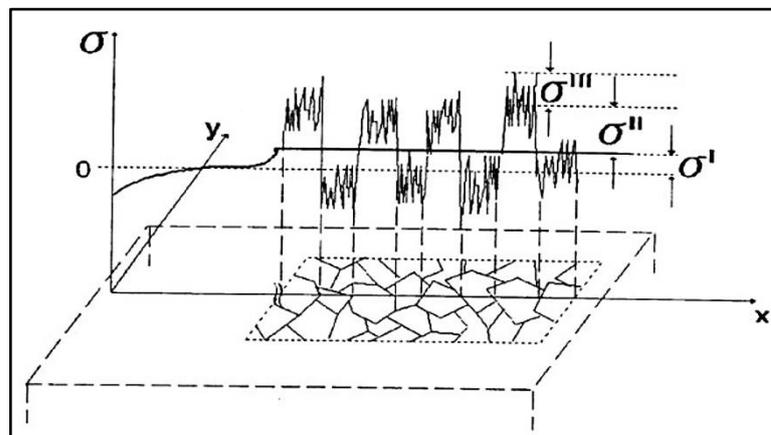


Figura 4 – Esquemas dos diferentes tipos de tensões residuais [24].

### 2.2.1 Mecanismos geradores de tensão residual

Como citado acima, praticamente todas as operações de manufatura podem provocar o aparecimento das tensões residuais. Assim, pode-se afirmar que estas podem ser provocadas devido a um ou mais motivos, que podem ser de origem [24, 25]:

- Mecânica;
- Térmica; e/ou
- Química.

Tensões residuais geradas mecanicamente são muitas vezes o resultado de processos de fabricação que produzem deformação plástica não uniforme. Elas podem se desenvolver naturalmente durante o processamento ou tratamento, ou

podem ser introduzidas intencionalmente para desenvolver um determinado perfil de tensão em um componente [26]. A usinagem (torneamento, fresamento) é um exemplo de operação que produz indesejáveis tensões superficiais de tração ou gradientes de tensões residuais. Contudo, tensões residuais de compressão normalmente são benéficas, e podem ser introduzidas por *shot peening*. Este processo consiste no jateamento de várias esferas de pequeno diâmetro contra a superfície da peça a ser tratada, como apresentado na figura 5(a). Com o impacto, a região atingida deforma-se plasticamente. A superfície é então comprimida pelas regiões do núcleo que não sofreram influência do impacto, como mostrado na figura 5(b) [27].

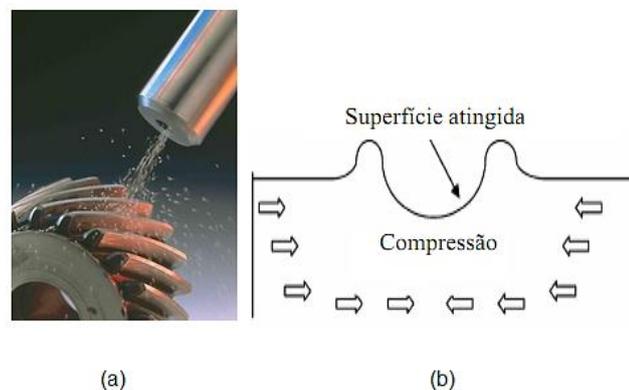


Figura 5 - (a) Equipamento de jateamento, (b) Representação do efeito do impacto das esferas após o jateamento [27].

Em nível macroscópico, as tensões residuais geradas termicamente são frequentemente uma consequência do aquecimento não uniforme ou de operações de resfriamento [24]. Um exemplo é o tratamento térmico de têmpera em ligas de aço ou de alumínio. A transformação de fase, efeitos térmicos e restrições mecânicas da região não modificada (núcleo) sobre a modificada (superfície) resultam em um estado de tensões compressivas na superfície, balanceadas com tensões trativas no interior da peça. Além disso, essas tensões também podem ser desenvolvidas a nível microscópico [24] como consequência da diferença entre os coeficientes de expansão térmica das fases ou constituintes.

Por último, as tensões quimicamente geradas desenvolvem-se devido às variações no volume associadas às reações químicas, precipitação ou de transformação de

fase. Os tratamentos químicos superficiais e revestimentos podem levar à geração de significativos gradientes de tensões residuais nas camadas superficiais dos componentes. Como exemplo pode-se citar a nitretação, que produz tensão compressiva na região de difusão devido à expansão da rede e precipitação de nitretos; e a cementação que provoca um efeito semelhante [28].

### **2.2.2 Técnicas para medição de tensão residual**

A partir do conhecimento dos efeitos da tensão residual sobre os materiais, tornou-se indispensável o seu monitoramento em inúmeros componentes. Para isso, tornou-se necessário acelerar o desenvolvimento de aparelhos e técnicas de medida que atendam as exigências dos laboratórios de pesquisa e da indústria.

Existem vários métodos disponíveis para a determinação da tensão residual nos materiais. Essas técnicas podem ser divididas em [18]:

- a) Destrutivas;
- b) Não destrutivas.

As técnicas não destrutivas podem ser utilizadas para medir tensões sem alterar o componente, enquanto que as técnicas destrutivas irão alterar o componente em algum grau. É importante ressaltar que a tensão residual é uma propriedade extrínseca, ou seja, que não é medida diretamente, portanto todos os métodos de determinação de tensão requerem medidas de algumas propriedades intrínsecas, como a deformação.

- a) As principais técnicas destrutivas incluem medidas que se baseiam na eliminação do estado de equilíbrio das tensões residuais macroscópicas no ponto ou região de medida, através de corte ou remoção por ataque químico, que promovem sua relaxação. O método envolve, inicialmente, a aplicação criteriosa de extensômetros padrões no componente em que se deseja medir as tensões residuais. É então medida a deformação macroscópica provocada pela remoção, por corte ou ataque químico, de material tensionado. A esta remoção de material, acompanha uma relaxação. A variação de tensões causada por esta relaxação é determinada através

da teoria da elasticidade, utilizando-se para tal, as equações de compatibilidade e equilíbrio para o cálculo das tensões residuais.

Muitas dessas técnicas destrutivas de extensometria e seccionamento, no entanto, são limitadas às aplicações de laboratório em corpos de prova cilíndricos ou planos e muitas vezes não são facilmente adaptáveis a equipamentos reais [29].

Os principais métodos destrutivos são: o método do seccionamento, o método de retirada das camadas e o chamado método do furo-cego. Estes métodos mecânicos medem somente as tensões residuais do tipo I, ou seja, apenas as macrotensões residuais [30].

b) Os métodos não destrutivos são capazes de medir tensões sem relaxação e os principais deles são: o método ultrassônico, método magnético, o método da difração de nêutrons e o método da difração de raios X. Estes métodos medem sem distinção as tensões residuais do tipo I, II e III existentes no componente, ou seja, as macrotensões e as microtensões residuais.

A seguir, tem-se o resumo de algumas dessas técnicas.

- Furo-cego

Em suma, a técnica consiste em usinar um pequeno furo na superfície do componente a ser analisado [31, 32, 33]. A usinagem do furo provocará o alívio das tensões existentes que atuam no volume de material removido, que por sua vez provocará mudança nos estados de deformação em pontos da região no entorno do furo. Extensômetros colocados próximos à região onde será usinado o furo medem as mudanças nas deformações provocadas pelas tensões aliviadas devido à usinagem do furo. O método é padronizado pela norma ASTM E 837 [33]. O método do furo-cego é um dos mais utilizados na determinação de tensões residuais superficiais, pois apresenta relativo baixo custo, mobilidade do equipamento, e possibilidade de aplicação a uma vasta variedade de materiais. Por outro lado, este método apresenta algumas limitações por ser considerado destrutivo. Além disso, há restrições na aplicação desta técnica, pois a magnitude das tensões máximas a serem medidas pode ser no máximo 30% da tensão de escoamento do material ( $\sigma_y$ ) [34].

- Remoção de camadas

A remoção de camadas é uma técnica aplicada em componentes planos. O método consiste nas medições das deflexões da amostra, após sucessivas retiradas de camadas do material avaliado [22]. Esse processo geralmente é químico. Ao se remover as camadas do material onde há tensões residuais, o equilíbrio estático é perturbado instantaneamente, e este equilíbrio só é restabelecido com a mudança de forma do componente [18]. Logo, a variação da deflexão pode ser relacionada à tensão que atuava naquela camada.

- Seccionamento

O seccionamento é uma técnica similar à técnica de remoção de camadas. As tensões residuais são obtidas pela medição da abertura da chapa. Através de extensômetros é possível medir tanto a deflexão quanto a deformação [18].

- Difração de raios X

A técnica de difração de raios X é aplicada com o objetivo de medir as distâncias interplanares, e com isso, calcular as tensões presentes, pois a presença de um estado de tensões provoca a deformação elástica variando o espaço entre os planos cristalinos e a orientação destes planos [18], isso é verificado através da lei de Bragg. Esta foi a técnica utilizada neste trabalho, e por isso será estudada detalhadamente na seção 3.

- Difração de nêutrons

Semelhante à difração de raios X, a técnica de difração de nêutrons utiliza o espaçamento interplanar como medida de deformação. As medições são realizadas na maior parte do material e tensões triaxiais são geralmente medidas [35, 36], e requerem uma determinação precisa de  $d_0$  (o espaçamento de rede livre de tensões) [31, 35]. Qualquer modificação na composição química irá modificar o  $d_0$ . A profundidade de penetração dos nêutrons é da ordem de milímetros a centímetros, dependendo do material.

- Ultrassom

Baseando-se nos mesmos princípios e equipamentos comerciais que são utilizados na detecção de trincas e descontinuidades, a técnica ultrassônica mede indiretamente o nível de tensões residuais através diferença de velocidades entre duas ondas cisalhantes polarizadas ortogonalmente que se propagam ao longo do material tensionado, juntamente com a obtenção da constante acustoelástica do mesmo material [18].

Não é o objetivo desse trabalho entrar em detalhes a respeito de todos os métodos disponíveis para a determinação da tensão residual. As principais características dos métodos mais utilizados podem ser comparadas através da tabela 3, e maiores detalhes sobre cada um deles pode ser obtido na referência 18.

Tabela 3 - Principais características dos métodos para medição de tensões residuais [18].

Técnica	Hipóteses básicas	Tipo de tensão residual analisado	Informação obtida na medição	Porção mínima de material analisado	Profundidade mínima	Custo do equipamento (US\$)	Portabilidade	Tempo médio para obter a primeira medição e estabelecer um perfil de tensões, respectivamente	Incerteza em situações normais	Profundidade de inspeção
<b>Furo-cego</b>	Tensões biaxiais uniformes	Tipo I	Deformação superficial ou deslocamento	0,5 mm <sup>2</sup>	20 µm	10.000 a 50.000	Sim	40 min / 2 horas	± 20 MPa	0,02 a 15 mm
<b>Deflexão</b>	-	Tipo I	Deformação ou deflexão	1000 mm <sup>2</sup> se for medida a deflexão e 100mm <sup>2</sup> se for a deformação	20 µm	1.000	Não	30 min / 8 horas	± 30 MPa	0,1 a 3 mm
<b>Seccionamento</b>	Campo tridimensional de tensões	Tipo I	Deformação superficial ou deslocamento	100 mm <sup>2</sup>	1 a 2 µm	15.000	Sim	40 min / entre 5 e 20 horas	± 10 MPa	Todas acima de 1 mm
<b>Difração de raios X</b>	Material isotrópico, homogêneo, policristalino e de granulometria fina	Tipo I e Tipo II ou Tipo III	Variação das distâncias interplanares	0,5 mm <sup>2</sup>	Até dezenas de microns	10.000 a 200.000	Sim	20 min / 8 horas	± 20 MPa	1 a 50 µm
<b>Difração de nêutrons</b>	Material homogêneo e policristalino	Tipo I e Tipo II	Variação das distâncias interplanares	4 mm <sup>2</sup>	1 mm	Algumas centenas de milhões	Não	2 horas / uma semana	± 30 MPa	2 a 50 mm
<b>Ultrassom</b>	Material isotrópico, homogêneo, policristalino e de granulometria fina	Tipo I + Tipo II + Tipo III	Variação na velocidade de propagação de ondas ultrassônicas	De 0,1 mm <sup>2</sup> para a técnica das frequências altas e 30 mm <sup>2</sup> para a técnica convencional	15 µm até 300 µm	40.000 a 200.000	Sim	Alguns minutos / 20 minutos	10 a 20 MPa	0,015 a 3 mm
<b>Magnética</b>	-	Tipo I + Tipo II + Tipo III	Amplitude do ruído de Barkhausen ou Permeabilidade magnética	1 mm <sup>2</sup> para o método do ruído de Barkhausen e 100 mm <sup>2</sup> para o método de permeabilidade magnética	100 µm	40.000 a 200.000	Sim	Instantaneamente e 10 min.	10 a 20 MPa	0,1 a 1 mm

## 3 MÉTODO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X

### 3.1 Introdução

A partir de 1950, a medição da tensão por difratometria de raios X (DRX) em problemas práticos de engenharia passou a ser aplicada. O advento dos difratômetros de raios X e o desenvolvimento dos modelos de estado plano de tensão para tensão residual permitiram seu uso em aços temperados. Por volta de 1970, sua utilização tornou-se comum nas indústrias nuclear e aeronáutica, envolvendo fadiga e corrosão sob tensão das ligas de níquel, titânio, bem como alumínio e aços. Atualmente, as medições são executadas rotineiramente em materiais cerâmicos, compósitos intermetálicos e, praticamente, qualquer material cristalino de grão fino [37].

Nesta técnica, o espaçamento entre planos da rede cristalina dos materiais é medido através do uso de feixes estreitos de raios X. A deformação causada na superfície é obtida pela razão entre a variação da distância interplanar e a distância interplanar livre de tensão, que em seguida é convertida em tensão, segundo as equações derivadas da teoria da elasticidade [38, 39]. Este procedimento baseia-se na lei de Bragg e as tensões são calculadas assumindo-se que a distorção ocorre no regime linear elástico.

### 3.2 Lei de Bragg

Os raios X são uma fonte de energia eletromagnética que possui altas energias e comprimentos de ondas curtos, ou seja, da ordem dos espaçamentos atômicos nos sólidos. Quando um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma fração desse feixe será dispersa em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória desse feixe. Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou numa mesma fase) irão depender da

diferença de caminhos percorridos por estes raios e do comprimento de onda incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, que será detalhada a seguir.

Esta lei é facilmente demonstrada da seguinte forma. Suponha que um feixe de raios X paralelo, monocromático e coerente, com um comprimento de onda  $\lambda$ , incide com um ângulo  $\theta$  em dois planos de átomos paralelos (A-A' e B-B'), que possuem os mesmos índices de Miller  $h, k, l$ , e que estão separados por uma distância interplanar  $d_{hkl}$ , como mostrado na figura 6. Dois raios neste feixe, identificados por 1 e 2, são espalhados pelos átomos P e Q. Se a diferença entre os caminhos percorridos por 1-P-1' e 2-Q-2', isto é, SQ e QT, for igual a um valor inteiro  $n$  de comprimento de onda, uma interferência construtiva dos raios dispersos 1' e 2' também irá ocorrer, de acordo com um ângulo  $\theta$  em relação aos planos [40].

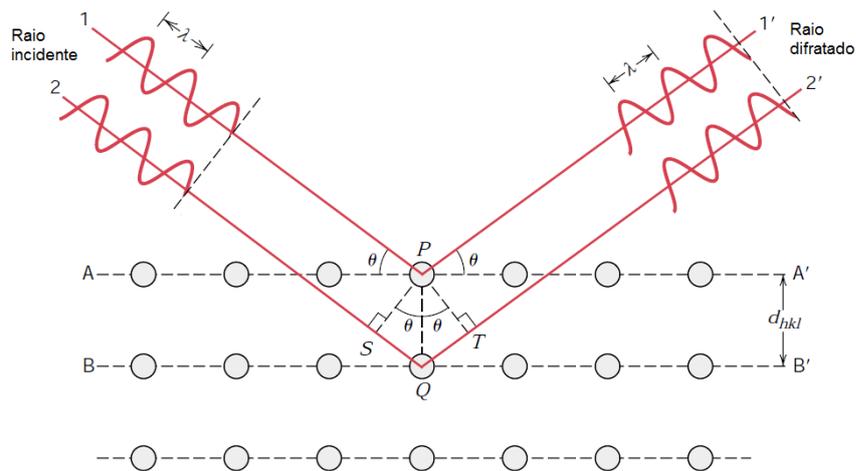


Figura 6 - Representação dos raios X difratados pelos planos atômicos A-A' e B-B' [40].

$$n \lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (1)$$

Como

$$\overline{SQ} = \overline{QT} \quad (2)$$

$$\overline{SQ} = d_{hkl} \sin \theta \quad (3)$$

Então:

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

Onde:

$n$  = número inteiro

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação difratada.

$d_{hkl}$  = espaçamento dos planos atômicos

$\theta$  = ângulo de Bragg

Nesta equação,  $n$  é a ordem de reflexão, a qual deverá ser um número inteiro consistente com o  $\sin \theta$ . Assim, tem-se uma expressão simples relacionando o comprimento de onda dos raios X com a distância interplanar e o ângulo do feixe difratado. Para que a lei de Bragg seja satisfeita, pode-se variar tanto  $\lambda$  quanto  $\theta$  durante o experimento.

É importante lembrar que a magnitude do espaçamento interplanar  $d_{hkl}$  é uma função dos índices de Miller ( $h$ ,  $k$  e  $l$ ), assim como dos parâmetros da rede cristalina. Por exemplo, para as estruturas com simetria cúbica,

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

onde  $a$  é o parâmetro da rede cristalina (comprimento da aresta da célula unitária).

### 3.3 Difratorômetro de raios X

Os difratômetros de raios X disponíveis no mercado são dominados pela geometria parafocal Bragg-Brentano; seu arranjo geométrico básico pode constituir-se de um goniômetro horizontal ( $\theta$ - $2\theta$ ) ou vertical ( $\theta$ - $2\theta$  ou  $\theta$ - $\theta$ ). Outras configurações mais sofisticadas e específicas para estudos na área de ciências de materiais e de monocristais também podem ser encontradas.

Para a geometria  $\theta$ - $2\theta$  (figura 7), o goniômetro, acoplado aos acessórios de recepção do feixe difratado, move-se (H) com velocidade angular ( $2\theta$ /passo) sobre o eixo P e rotaciona a amostra (P) com metade desta velocidade angular ( $\theta$ /passo). O raio do círculo do goniômetro é fixo, apresentando iguais distâncias do tubo gerador de raios X à amostra e da amostra à fenda de recepção "D" ( $LP = PD$ ). O plano do círculo focal contém os raios incidente e difratado, isto é, a fonte, a amostra e a fenda de recepção [41].

A partir da fonte, os raios X atravessam a fenda Soller ou colimadores paralelos (G), a fenda de divergência (B) e irradiam a superfície da amostra (C). Os raios difratados em determinado ângulo  $2\theta$  convergem para a fenda de recepção (D). Antes ou depois da fenda de recepção pode ser colocado um segundo conjunto de colimadores (E) e uma fenda de espalhamento (F). Um monocromador do feixe difratado pode ser colocado após a fenda de recepção, na posição da fenda de espalhamento [41].

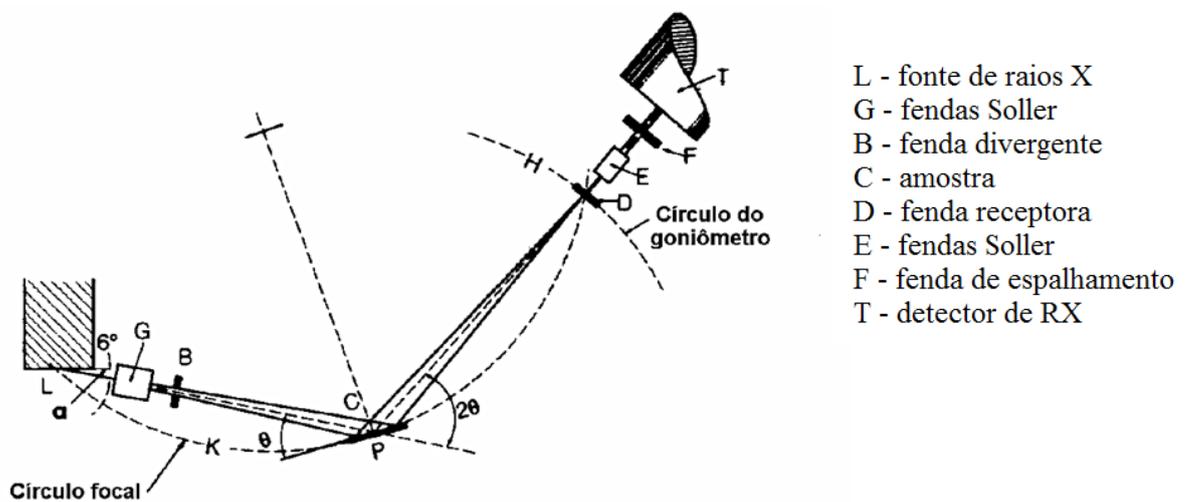


Figura 7 - Geometria Bragg-Brentano de um difratômetro de raios X, mostrando as diferentes fendas utilizadas [41].

### 3.4 Uso do método

Abaixo estão listados alguns usos específicos do método [42]:

- Identificação de fases em materiais minerais, químicos, cerâmicos ou outros materiais de engenharia;
- Identificação de múltiplas fases em misturas cristalinas;
- Determinação da estrutura cristalina de materiais;
- Identificação e análise estrutural de minerais;
- Reconhecimento de materiais amorfos em misturas cristalinas;
- Análise da estrutura cristalográfica e cálculo da célula unitária em materiais cristalinos;
- Determinação quantitativa da soma de diferentes fases em misturas pelo cálculo das proporções dos picos;
- Determinação quantitativa de fases por métodos de refinamento;
- Determinação do tamanho do cristalito pela análise da largura dos picos;
- Determinação da forma do cristalito pelo estudo da simetria dos picos.

#### 3.4.1 *Tensão residual*

Anteriormente, apresentaram-se os tipos de tensões residuais. Agora, serão abordados o seu comportamento sobre o difratograma.

A tensão em um material pode causar dois efeitos distintos. Se a tensão corresponder a um esforço uniforme, compressivo ou trativo, também chamado de macrotensão, as distâncias da célula unitária dos cristais irão, respectivamente, diminuir ou aumentar, ocasionando um deslocamento na posição dos picos difratados [18], conforme exposto na figura 8.

Esforços não uniformes estão relacionados a tensões de tração e compressão simultâneas, as quais resultam em alargamento dos picos difratados em sua posição original (sem deslocamento, ver figura 8). Este fenômeno, chamado de microtensão em cristalitos, pode estar relacionado a diferentes causas: discordâncias (o mais frequente), lacunas, defeitos, planos de cisalhamento, expansões e contrações térmicas, entre outras. O alargamento de picos relacionado à microtensão pode ser observado tanto para amostras sólidas, como em pós pulverizados, sendo que nestes últimos este fenômeno é idêntico ao do alargamento de picos, face à diminuição do tamanho de partículas (dimensões inferiores a 1  $\mu\text{m}$ ), sendo praticamente impossível a distinção entre estes. [18]

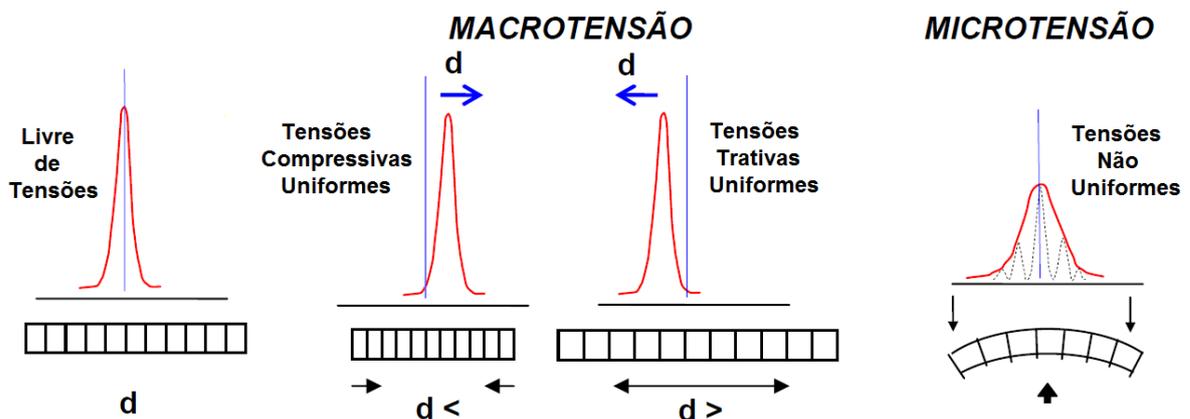


Figura 8 - Efeitos das tensões uniformes (compressiva e trativa) e não uniformes sobre a estrutura cristalina [43].

### 3.5 Princípios da medida de tensão por difração de raios X

#### 3.5.1 Cálculo da tensão residual

O cálculo da tensão residual utilizando difratometria de raios X baseia-se na medida da distância interplanar média  $\langle d_{hkl} \rangle$  para vários ângulos em relação ao feixe incidente de raios X, como mostra a figura 9. O valor da tensão é calculado

indiretamente pela medida da deformação de um conjunto particular de planos cristalográficos  $\{hkl\}$  [39].

Partindo da equação que relaciona o tensor deformação com tensor tensão para um material isotrópico, têm-se:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma_{ij} - \frac{\nu}{E} \sigma_{kk} \delta_{ij} \quad (6)$$

Logo, as deformações,  $\varepsilon_{xx}$ ,  $\varepsilon_{yy}$  e  $\varepsilon_{zz}$  são:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{1}{E} [\sigma_{xx} - \nu(\sigma_{yy} + \sigma_{zz})] \quad (a)$$

$$\varepsilon_{yy} = \frac{1}{E} [\sigma_{yy} - \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{zz})] \quad (b)$$

(7)

$$\varepsilon_{zz} = \frac{1}{E} [\sigma_{zz} - \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})] \quad (c)$$

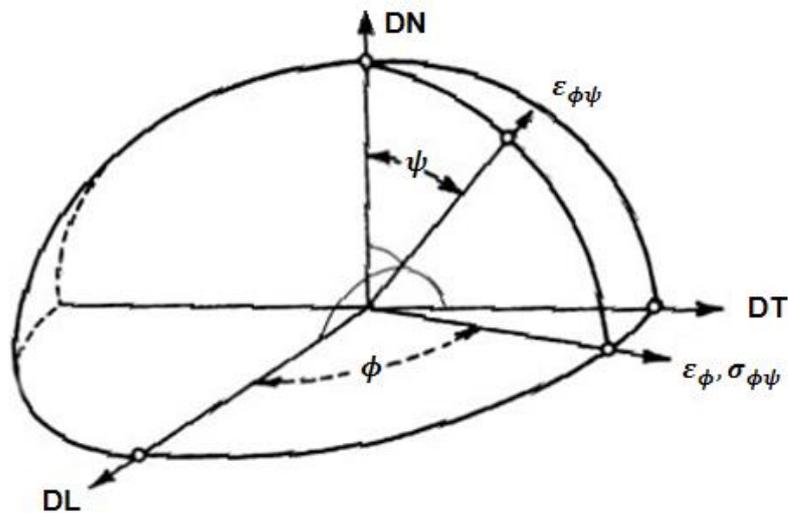


Figura 9 - Definição dos ângulos em relação ao sistema de coordenadas da amostra DL, DN e DT [39].

Para desenvolver a equação básica que relaciona deformação e tensão, é preciso escrever as tensões em função de um sistema de coordenadas. O sistema escolhido, geralmente, é o de coordenadas ortonormais coincidentes com os eixos principais da amostra, ou seja, direção deformação (eixo  $P_1$ ), direção transversal (eixo  $P_2$ ) e direção normal (eixo  $P_3$ ). Quando a medida é efetivada, utiliza-se um sistema de eixos que é o de laboratório, isto é, os eixos  $L_1$ ,  $L_2$  e  $L_3$ , como mostrado na figura 10.

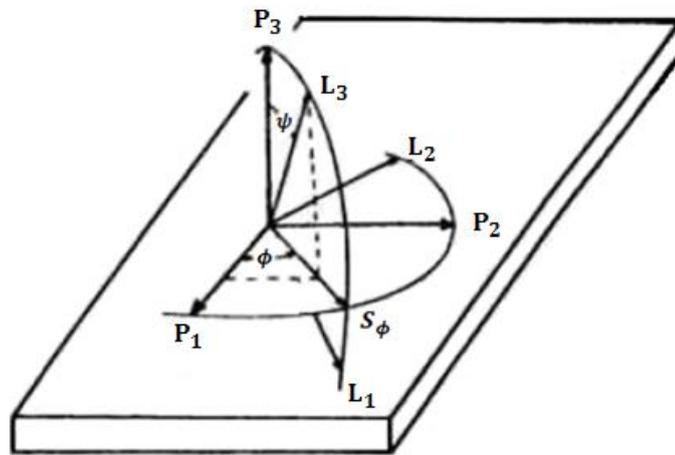


Figura 10 - Sistema de coordenadas do laboratório ( $L_i$ ) com relação ao sistema da amostra ( $P_i$ ) [39, 44].

De modo que [39]:

$$\varepsilon'_{ij} = w_{ik}w_{jl}\varepsilon_{kl} \quad (8)$$

Onde  $\varepsilon_{ij}$  é o tensor de deformação no sistema  $P_i$ ,  $\varepsilon'_{ij}$  é o tensor de deformação no sistema  $L_i$  e  $w$  é a matriz de transformação de coordenadas  $P_i$  em  $L_i$  obtida a partir de:

$$w_{ik} = a_{ij}a_{jk} \quad (9)$$

Sendo que:

$$a_{ij} = \begin{pmatrix} \cos\phi & 0 & -\sin\phi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\phi & 0 & \cos\phi \end{pmatrix}$$

e (10)

$$a_{jk} = \begin{pmatrix} \cos\psi & \sin\psi & 0 \\ -\sin\psi & \cos\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Tendo como resultado:

$$w = \begin{pmatrix} \cos\phi\cos\psi & \sin\phi\cos\psi & -\sin\psi \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ \cos\phi\sin\psi & \sin\phi\sin\psi & \cos\psi \end{pmatrix} \quad (11)$$

Então a relação de transformação dos tensores fica:

$$\varepsilon'_{ij} = w_{ik}w_{jl}\varepsilon_{kl} \quad (12)$$

Na representação das matrizes:

$$\varepsilon'_{ij} = w_{ik}\varepsilon_{kl}w_{jl}^T \quad (13)$$

Sendo que na direção principal, ou seja, na direção em que ocorreu a deformação:

$$\begin{aligned} \varepsilon'_{zz} = & \cos^2\phi\sin^2\psi\varepsilon_{xx} + \sin 2\phi\sin^2\psi\varepsilon_{xy} + \cos\phi\sin 2\psi\varepsilon_{xz} + \\ & + \sin^2\phi\sin^2\psi\varepsilon_{yy} + \sin 2\psi\sin\phi\varepsilon_{yz} + \cos^2\psi\varepsilon_{zz} \end{aligned} \quad (14)$$

Substituindo as equações 7 na equação acima:

$$\begin{aligned} \varepsilon'_{zz} = & \frac{1}{E}\cos^2\phi\sin^2\psi[\sigma_{xx} - \nu(\sigma_{yy} + \sigma_{zz})] + \frac{1}{G}\sin^2\phi\sin^2\psi\sigma_{xy} \\ & + \frac{1}{G}\cos\phi\sin^2\psi\sigma_{xz} + \frac{1}{E}\sin^2\phi\sin^2\psi[\sigma_{yy} - \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{zz})] \\ & + \frac{1}{G}\sin\phi\sin 2\psi\sigma_{yz} + \frac{1}{E}\cos^2\psi[\sigma_{zz} - \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})] \end{aligned} \quad (15)$$

Analisando do ponto de vista das tensões superficiais, ou seja, um corpo sujeito somente às tensões planares, então,  $\sigma_{zz} = \sigma_{yz} = \sigma_{xz} = \sigma_{xy} = 0$ , livre das componentes de cisalhamento, a equação anterior torna-se:

$$\begin{aligned} \varepsilon'_{zz} = & \frac{1}{E} [\sigma_{xx} - \nu\sigma_{yy}] \cos^2\phi \sin^2\psi + \frac{1}{E} [\sigma_{yy} \\ & - \nu\sigma_{xx}] \sin^2\phi \sin^2\psi - \frac{\nu}{E} [\sigma_{xx} + \sigma_{yy}] \cos^2\psi \end{aligned} \quad (16)$$

Usando a identidade matemática

$$\cos^2\psi = 1 - \sin^2\psi \quad (17)$$

e fazendo manipulações algébricas, obtém-se a seguinte relação:

$$\varepsilon'_{zz} = \left[ \left( \frac{1+\nu}{E} \right) \sin^2\psi (\sigma_{xx} \cos^2\phi + \sigma_{yy} \sin^2\phi) \right] - \left[ \frac{\nu}{E} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \right] \quad (18)$$

Fazendo uso da equação que relaciona a tensão em uma superfície oblíqua, transcrita abaixo:

$$\sigma_{\phi} = (\sigma_{xx} \cos^2\phi + \sigma_{yy} \sin^2\phi) \quad (19)$$

e substituindo a mesma na equação anterior, encontra-se a deformação na superfície da amostra em um ângulo  $\phi$  em função da tensão superficial.

$$\varepsilon'_{zz} = \left[ \left( \frac{1+\nu}{E} \right) \sigma_{\phi} \sin^2\psi \right] - \left[ \frac{\nu}{E} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \right] \quad (20)$$

A equação acima relaciona a tensão superficial  $\sigma_{\phi}$  em uma dada direção definida pelo ângulo  $\psi$  da deformação, na direção  $(\phi, \psi)$  com a tensão superficial.

Se  $d_{\phi\psi}$  é o espaço entre os planos da rede medida na direção definida por  $\phi$  e  $\psi$ , a deformação será expressa em termos da variação das dimensões lineares da rede cristalina. Assim:

$$\varepsilon'_{zz} = \varepsilon_{\phi\psi} = \frac{\Delta d}{d_0} = \frac{d_{\phi\psi} - d_0}{d_0} \quad (21)$$

onde  $d_0$  é o espaçamento da rede livre de tensão, como mostra a figura 11.

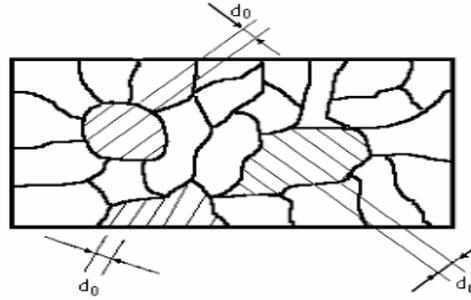


Figura 11 - Distâncias interplanares de grãos com diferentes orientações de um corpo isento de tensões [18].

Substituindo a equação 21 na equação 20, obtém-se:

$$\frac{d_{\phi\psi} - d_0}{d_0} = \left[ \left( \frac{1+\nu}{E} \right)_{hkl} \sigma_{\phi} \sin^2 \psi \right] - \left[ \left( \frac{\nu}{E} \right)_{hkl} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \right] \quad (22)$$

onde as constantes elásticas  $\left( \frac{1+\nu}{E} \right)_{hkl}$  e  $\left( \frac{\nu}{E} \right)_{hkl}$  não são os valores obtidos mecanicamente, mas os valores para as direções cristalográficas normais dos planos da rede na qual a deformação é medida especificada pelo índice de Miller [39].

Devido à anisotropia elástica, a constante elástica na direção (hkl), normalmente varia significativamente em comparação com os valores obtidos por ensaios mecânicos.

O espaçamento da rede para uma dada direção é dado por [45]:

$$d_{\phi\psi} = \left[ \left( \frac{1+\nu}{E} \right)_{hkl} \sigma_{\phi} d_0 \sin^2 \psi \right] - \left[ \left( \frac{\nu}{E} \right)_{hkl} d_0 (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \right] + d_0 \quad (23)$$

A equação acima descreve a relação fundamental entre o espaçamento da rede e a tensão na superfície da amostra [18, 31, 38]. O espaçamento  $d_{\phi\psi}$  é uma função linear de  $\sin^2 \psi$ . Fazendo  $\psi=0$ , então:

$$d_{\phi 0} = d_0 [1 - \left[ \left( \frac{\nu}{E} \right)_{hkl} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \right]] \quad (24)$$

é igual ao espaçamento sem a tensão,  $d_0$ , menos a contração causada pela razão de Poisson,  $\nu$ , e a soma da tensão principal. As respectivas distâncias estão esquematizadas na figura abaixo para um estado plano de tensões (figura 12).

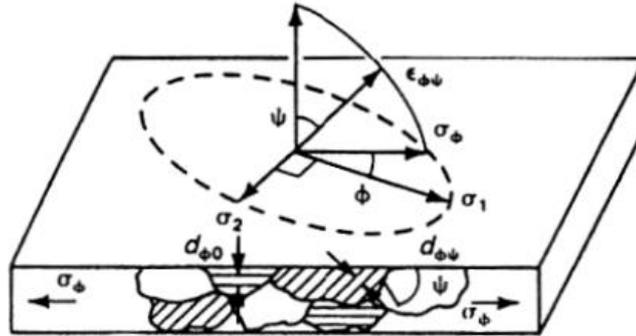


Figura 12 - Estado plano de tensões [38].

Voltando a equação 23 e derivando com relação a  $\sin^2\psi$ , tem-se:

$$\frac{\partial d_{\phi\psi}}{\partial \sin^2\psi} = \left(\frac{1+\nu}{E}\right)_{hkl} \sigma_{\phi} d_0 \quad (25)$$

Obtendo o valor de  $\sigma_{\phi}$ :

$$\sigma_{\phi} = \frac{1}{d_0} \left(\frac{E}{1+\nu}\right)_{hkl} \left(\frac{\partial d_{\phi\psi}}{\partial \sin^2\psi}\right) \quad (26)$$

As constantes elásticas obtidas por difração de raios X podem ser determinadas empiricamente, mas o espaçamento da rede,  $d_0$ , é geralmente conhecido. Entretanto,  $E \gg \sigma_{xx} + \sigma_{yy}$ , logo o valor de  $d_{\phi 0}$  na equação difere de  $d_0$  não mais que 1%. Deste modo, a equação fica:

$$\sigma_{\phi} = \left(\frac{E}{1+\nu}\right)_{hkl} \frac{1}{d_{\phi 0}} \left(\frac{\partial d_{\phi\psi}}{\partial \sin^2\psi}\right) \quad (27)$$

O método torna-se então uma técnica diferencial, e nenhuma amostra de referência livre de tensão é necessária para determinar  $d_0$  para o modelo de estado plano de tensão [18, 31, 38].

Esta equação relaciona a tensão superficial em função do ângulo  $\psi$ . Os três métodos mais comuns do cálculo da tensão residual por difração de raios X são: um ângulo, dois ângulos e a técnica de  $\sin^2\psi$ . Devido às aplicações (materiais policristalinos), será dada ênfase à técnica do  $\sin^2\psi$ .

### 3.5.2 Técnica do $\sin^2\psi$ ou da múltipla exposição

Atualmente a técnica mais empregada na determinação da tensão residual por difração de raios X é a técnica do  $\sin^2\psi$ , também chamado de método da múltipla exposição. Neste método, uma série de medidas são feitas para diferentes inclinações de  $\psi$  (figura 13). O espaçamento interplanar, ou posição do pico  $2\theta$ , é medido e representado como uma curva [46].

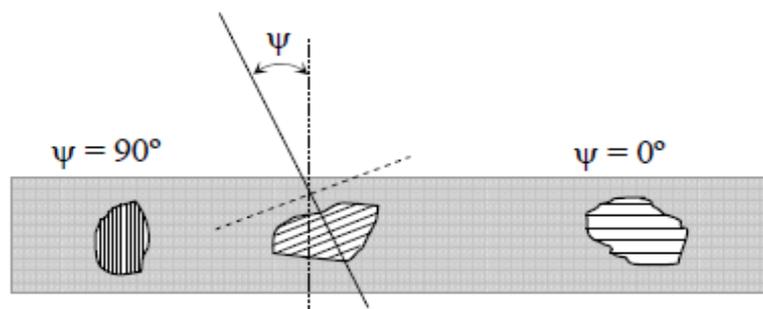


Figura 13 - Tensão compressiva em um material policristalino e isotrópico [47].

Essa técnica é recomendada quando se deseja grande precisão nas medidas e também quando a amostra apresenta certo grau de textura.

A equação:

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \left[ \left( \frac{1+\nu}{E} \right) \sigma_{\phi} \sin^2\psi \right] - \left[ \frac{\nu}{E} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \right] \quad (28)$$

vista anteriormente, mostra uma relação linear entre  $\varepsilon_{\phi\psi}$  e o  $\sin^2\psi$ , logo, plotando esses valores, deve-se encontrar uma reta cujo coeficiente angular ( $m$ ) será:

$$m = \sigma_{\phi} \frac{(1 + \nu)}{E} \quad (29)$$

Sendo assim, a tensão  $\sigma_{\phi}$  será obtida pelo cálculo do coeficiente angular da reta gerada plotando os valores da deformação medida versus o  $\sin^2\psi$ , pela equação:

$$\sigma_{\phi} = m \frac{E}{(1 + \nu)} \quad (30)$$

O procedimento básico para a determinação da tensão residual utilizando a técnica do  $\sin^2\psi$  é o seguinte [46]:

- a) Determinar a posição  $2\theta$  do pico de difração de um determinado conjunto de planos (h, k, l) nas várias orientações (inclinações)  $\psi$  da amostra escolhidas para a medida;
- b) Converter os valores de  $2\theta$  obtidos, nos correspondentes valores dos espaços interplanares, por meio da lei de Bragg;
- c) Representar graficamente a deformação  $\Delta d/d$  versus  $\sin^2\psi$ ;
- d) Determinar a inclinação  $m$  da reta obtida;
- e) Utilizar a equação 30 para obtenção da tensão.

A principal vantagem da técnica  $\sin^2\psi$ , considerando o tempo adicional requerido para a coleta de dados, está no estabelecimento da linearidade de  $d$  como uma função de  $\sin^2\psi$  para demonstrar que a medida de tensão residual por difração de raios X é possível na amostra de interesse.

## 4. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

### 4.1 Susceptibilidade magnética AC

As propriedades magnéticas dos aços inoxidáveis duplex têm sido amplamente estudadas [48]. Contudo, a maior parte das pesquisas concentra-se em histerese magnética e ruído de Barkhausen, enquanto que a susceptibilidade AC tem recebido menos atenção. Por esse motivo, neste trabalho será investigada a influência dos diferentes tratamentos térmicos nas medidas de susceptibilidade magnética AC.

A susceptibilidade magnética é a propriedade que relaciona a quantidade de campo aplicado ( $H$ ) em um material com a magnetização ( $M$ ) do mesmo [49]. Em diversas classes de materiais, essa relação é linear (figura 14):

$$M = \chi H \quad (31)$$

É importante saber que a equação anterior pode ser utilizada como aproximação em materiais cuja relação é mais complexa.

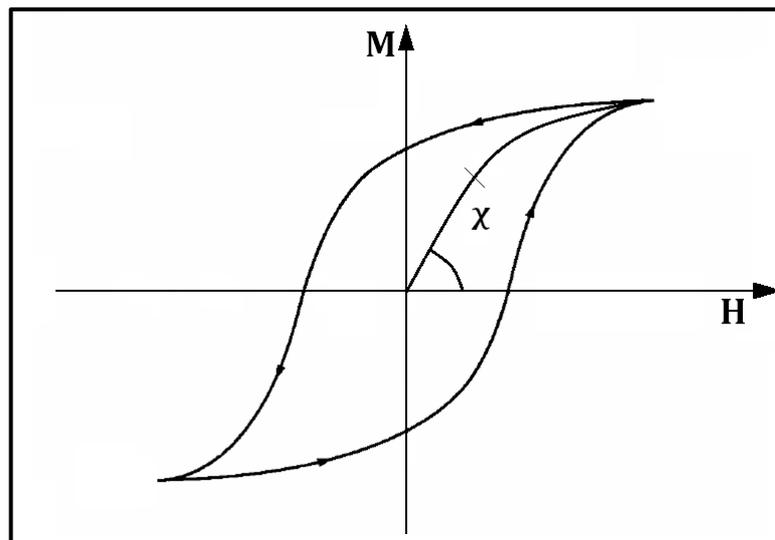


Figura 14 – Comportamento ferromagnético padrão, curva M versus H.

#### 4.1.1 Medida de susceptibilidade

As medidas de susceptibilidade realizadas utilizam um método de avaliação de tensões em bobinas [50].

A bobina externa na figura 15 gera um campo magnético alternado nas duas bobinas internas. Estas bobinas internas são idênticas, entretanto os sentidos de enrolamento são opostos, de modo que suas diferenças de potencial sejam iguais em módulo, mas com sinais opostos. Logo, o valor resultante lido em numeração será nulo. Caso um material magnético seja colocado dentro de uma das bobinas, a soma de suas diferenças de potencial será diferente de zero, pois o material alternaria uma das tensões.

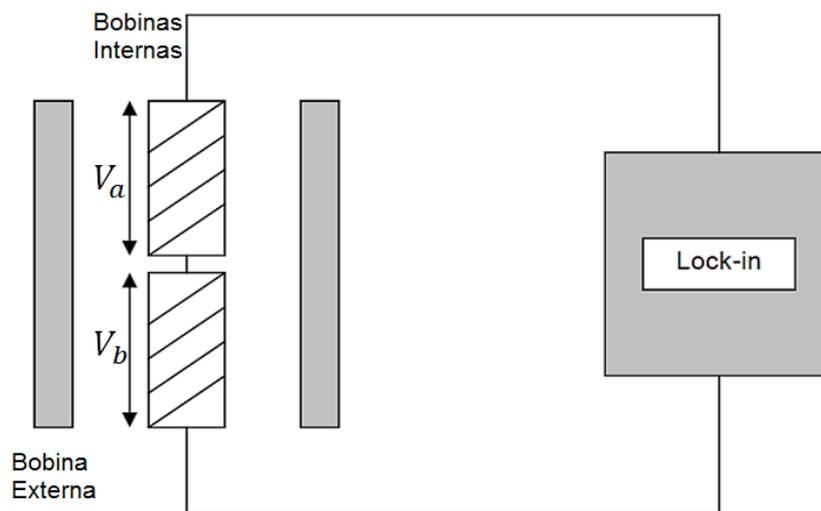


Figura 15 - Esquema simplificado da medida da susceptibilidade.

Os dados sobre a susceptibilidade magnética são fornecidos da seguinte forma: a bobina externa gera o seguinte campo magnético alternado

$$B = B_0 \cos \omega t \quad (32)$$

Pela lei de indução de Faraday,

$$V = - \frac{(d\Phi)}{dt} \quad (33)$$

$$\Phi = \int B \hat{n} dA \quad (34)$$

$$\Phi = BA \quad (35)$$

$$V = -\frac{d}{dt}(BA) \quad (36)$$

$$V = -A \frac{dB}{dt} \Rightarrow V = -A \frac{d(B_0 \cos \omega t)}{dt} \quad (37)$$

$$V = A B_0 \omega \sin \omega t \quad (38)$$

onde A é uma constante.

Analogamente para as bobinas internas,

$$V_a = A B_{0a} \omega \sin \omega t \quad e \quad V_b = A B_{0b} \omega \sin \omega t \quad (39)$$

A diferença de potencial entre as bobinas internas será dada por:

$$V_a - V_b = [B_{0a} - B_{0b}] A \omega \sin(\omega t) = \Delta V \quad (40)$$

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{[B_{0a} - B_{0b}] A \omega \sin(\omega t)}{B_{0b} A \omega \sin(\omega t)} \quad (41)$$

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{B_{0a} - B_{0b}}{B_{0b}} \quad (42)$$

Supondo que há material na bobina interna  $a$ ,

$B_{0a} = \mu H$ ,  $\mu \rightarrow$  permeabilidade do meio da amostra.

$B_{0a} = \mu_0 H$ ,  $\mu_0 \rightarrow$  permeabilidade do meio sem amostra.

Assim:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\mu H - \mu_0 H}{\mu_0 H} \Rightarrow \frac{\Delta V}{V} = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} \quad (43)$$

Por definição:

$$\mu_0(1 + \chi) = \mu \Rightarrow \chi = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} \quad (44)$$

Igualando as equações 43 e 44:

$$\chi = \frac{\Delta V}{V} \Rightarrow \chi = \frac{V_a - V_b}{V} \quad (45)$$

Apesar de a susceptibilidade ser calculada apenas a partir das medidas de tensões que foram mostradas, a mesma depende de vários fatores como frequência e temperatura. Por isso, o dispositivo de medida (susceptômetro) deve aferir várias grandezas simultaneamente.

## 4.2 Refinamento pelo método de Rietveld

Em 1969, Rietveld [51] apresentou um método de refinamento de estrutura cristalina (método de Rietveld – MR) que permite realizar, simultaneamente, refinamento de célula unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases, e determinação de orientação preferencial [52].

Esse método é baseado na comparação do padrão de difração de raios X observado, com um padrão calculado dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos) das fases existentes, como ilustrado na figura 16. Para isto, parâmetros da estrutura cristalina, assim como outros parâmetros relacionados com as características físicas da amostra e com o alargamento instrumental, são refinados de modo que o difratograma calculado se aproxime o melhor possível do difratograma observado [53].

O padrão calculado é obtido pela introdução direta das informações sobre simetria do grupo espacial, parâmetros de rede, posições atômicas e posições de ocupação dos átomos. Estes dados geralmente são fornecidos pelas bases de dados como as fichas CIF (*Crystallographic Information File*) [54] e PDF (*Powder Diffraction Files*) [55]. Já o padrão observado é definido pela intensidade dos pontos medidos ( $y_{oi}$ )

num processo de varredura passo-a-passo com incremento  $\Delta 2\theta$  constante. O difratograma calculado é definido pelos  $n$  pontos calculados ( $y_i$ ), nas mesmas posições dos pontos observados.

A intensidade calculada é dada pela equação 46 [56].

$$y_i = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h\phi} J_{h\phi} L_{p_{h\phi}} |F_{(hkl)\phi}|^2 G_{h\phi i} a_{h\phi i} P_{h\phi} + y_{bi} \quad (46)$$

onde  $\phi_{rsi}$  é a correção da rugosidade superficial no ponto  $i$ ,  $S$  é o fator de escala,  $J_h$  é a multiplicidade da reflexão  $h$ ,  $L_{ph}$  é o fator de Lorentz e de polarização,  $F_h$  é o fator de estrutura,  $G_{hi}$  e  $a_{hi}$  são respectivamente os valores da função de perfil e da função assimetria no  $i^{\circ}$  ponto,  $P_h$  é a função para corrigir a orientação preferencial, e  $y_{bi}$  a intensidade da radiação de fundo no  $i^{\circ}$  ponto. Nessa equação, é considerado que apenas um pico de Bragg está contribuindo para a intensidade nesse ponto. A somatória em “ $\phi$ ” leva em consideração todas as fases presentes na amostra e a somatória em “ $h\phi$ ” leva em consideração a superposição de picos de todas as fases.

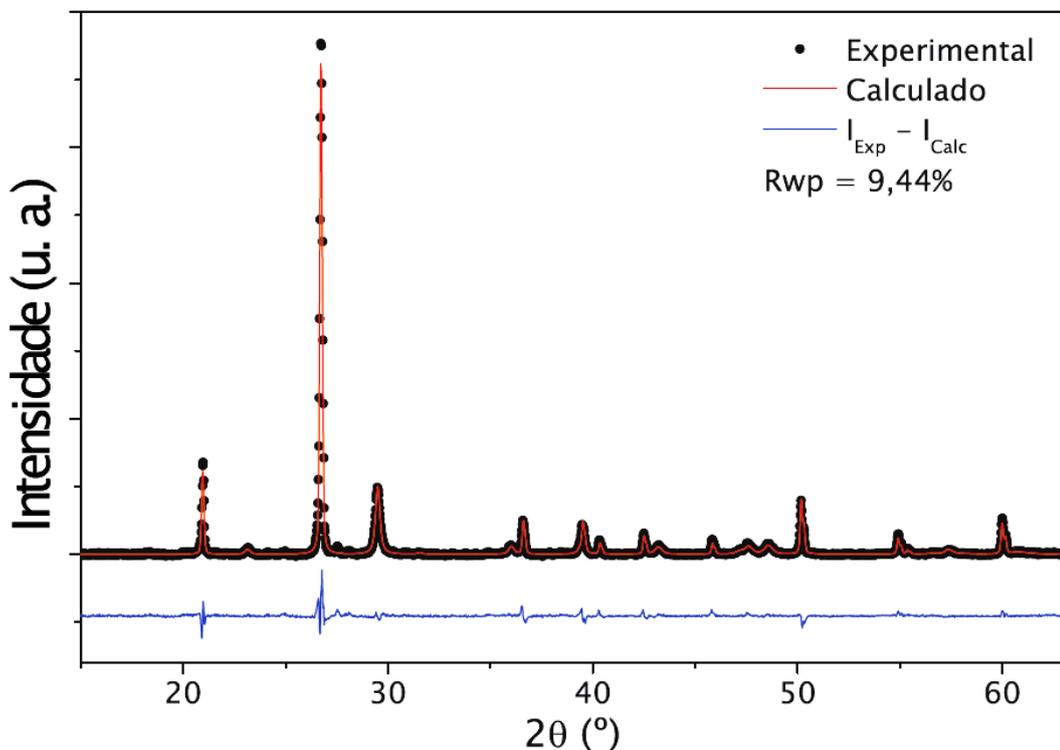


Figura 16 – Gráfico de Rietveld. Ajuste do difratograma: comparação entre o padrão calculado (linha) e o observado (círculo) [57].

O conjunto de parâmetros, P, envolve todos os termos para se calcular a equação 46. Assim, para cada um dos n pontos do difratograma é calculada uma intensidade  $y_i$ , a qual é comparada com a intensidade observada  $y_{oi}$ . Variações nos parâmetros podem causar variações tanto na forma quanto na intensidade dos picos.

O método aplicado no ajuste do padrão de difração calculado ao observado é o método dos mínimos quadrados, que dentre suas vantagens, pode-se citar a rapidez na resolução e determinação dos erros em cada ciclo do refinamento. Porém, como as variáveis envolvidas geralmente estão correlacionadas, o método pode levar a divergência dos valores durante os ciclos do refinamento.

A quantidade a ser minimizada é dada pela equação M abaixo (equação 47), chamada função minimização.

$$M = \sum_j w_j (y_{oi} - y_i)^2 = \sum_j w_j (\varepsilon_i)^2 \quad (47)$$

com o peso  $w_i = 1/y_{oi}$ .

Uma equação será criada para cada parâmetro refinado e então será montado um sistema de m equações e m parâmetros. Resolve-se o sistema e novos valores para os parâmetros do conjunto P serão gerados. Esse novo conjunto de parâmetros é usado como conjunto inicial para um novo ciclo de refinamentos. Assim, de ciclo em ciclo, os parâmetros são refinados até que a convergência dos parâmetros seja obtida. O padrão calculado, ao se ajustar ao padrão observado, fornece dados dos parâmetros de estrutura do material e parâmetros do perfil de difração.

#### 4.2.1 Índices de refinamento

A qualidade do refinamento é verificada através dos índices [52, 56]:

$$R_{wp} = 100 \cdot \left( \frac{\sum_j w_j (y_{oj} - y_j)^2}{\sum_j w_j y_{oj}^2} \right) \quad (48)$$

O denominador dessa equação é a função minimização (equação 47). Esse é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo. Se

Rwp está diminuindo, então o refinamento está sendo bem sucedido. No final do refinamento ele não deve estar variando, significando que o mínimo já foi atingido.

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (49)$$

Onde  $R_{exp}$  é o valor estatisticamente esperado para o  $R_{wp}$ .  $S$  é chamado de “goodness of fit” e deve estar próximo de 1,0 ao final do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois o  $R_{wp}$  já atingiu o limite que se pode esperar para aqueles dados de difração medidos. O  $R_{exp}$  é dado por

$$R_{exp} = 100 \cdot \left[ \frac{(N - P)}{\sum w_j (y_{oj})^2} \right]^{1/2} \quad (50)$$

Onde  $N$  é o número de pontos efetivamente utilizados no refinamento, e  $P$  o número de parâmetros refinados.

Embora todos esses índices forneçam subsídios para julgar a qualidade do refinamento, nenhum deles está relacionado com a estrutura cristalina e sim apenas com o perfil do difratograma. Para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado, deve-se calcular o  $R_{Bragg}$ , que é descrito como uma função das intensidades integradas dos picos.

$$R_{Bragg} = 100 \cdot \left[ \frac{(\sum |I_o - I_c|)}{(\sum I_o)} \right] \quad (51)$$

Ou para o *General Structure Analysis System* (GSAS)

$$R_F = \left[ \frac{(\sum_{hkl} |F_{hkl}(obs) - F_{hkl}(calc)|)}{\sum_{hkl} F_{hkl}(obs)} \right] \quad (52)$$

Como a intensidade integrada está relacionada com a estrutura cristalina (tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos), este é o índice de interesse para se avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina.

#### **4.2.2 Fontes de desvios e erros**

Com o objetivo de mostrar ao usuário a importância de realizar uma coleta de dados bem feita, abaixo estão listadas as principais fontes de desvios e erros que poderão acarretar num refinamento inadequado ou fisicamente impossível. Estas fontes podem ser [58]:

##### Instrumentais:

- Desalinhamento do equipamento;
- Uso de fendas inadequadas;
- Comprimento de onda errado.

##### Preparação de amostras:

- Deslocamento/transparência da amostra;
- Orientação preferencial;
- Amostragem.

##### Amostras:

- Anisotropia;
- Tamanho do grão;
- Micro absorção (AQF).

##### Coleta de dados inadequada

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Material

O aço utilizado nesse trabalho foi um inoxidável duplex de baixa liga: UNS S32304. Este aço possui boas propriedades mecânicas e físicas, excelente resistência à corrosão sob tensão e outras formas de corrosão, bem como boa soldabilidade. Estas propriedades o tornam uma alternativa, tanto do ponto de vista técnico como do econômico, superior a outros tipos de aços inoxidáveis, como os aços austeníticos AISI 304, 304L, 316, 316L, 321 e 347, os aços ferríticos AISI 430 e 444 e os aços martensíticos AISI 410 e 420 [59].

Atualmente este material é largamente utilizado na indústria petrolífera, principalmente na fabricação de camadas internas de tubos flexíveis que são usados como condutores de petróleo nas plataformas marítimas.

Algumas das propriedades mecânicas e físicas deste material encontram-se listadas nas tabelas 4 e 5, bem como o diagrama TTT (transformação-tempo-temperatura) na figura 17.

Tabela 4 – Propriedades mecânicas do aço inoxidável duplex UNS S32304 [60].

Propriedades mecânicas a 20 °C		Valores mínimos			Valores típicos		
		P	H	C	P (15 mm)	H (4 mm)	C (1 mm)
Limite de escoamento a 0,2 % (MPa)	Rp0.2	400	400	420	450	520	545
Limite de resistência à tração (MPa)	Rm	630	600	600	670	685	745
Alongamento (%)	A5	25	20	20	40	35	35
Dureza	HB	-	-	-	210	220	225

P = chapa grossa laminada a quente. H = bobina laminada a quente. C = chapa fina laminada a frio.

Tabela 5 – Propriedades físicas do aço inoxidável duplex UNS S32304 [60].

Propriedades físicas	Valores a 20 °C
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	7,8
Módulo de elasticidade (GPa)	200
Expansão térmica (10 <sup>-6</sup> /K)	12,0
Condutividade térmica (W/m °C)	16
Magnética	Sim

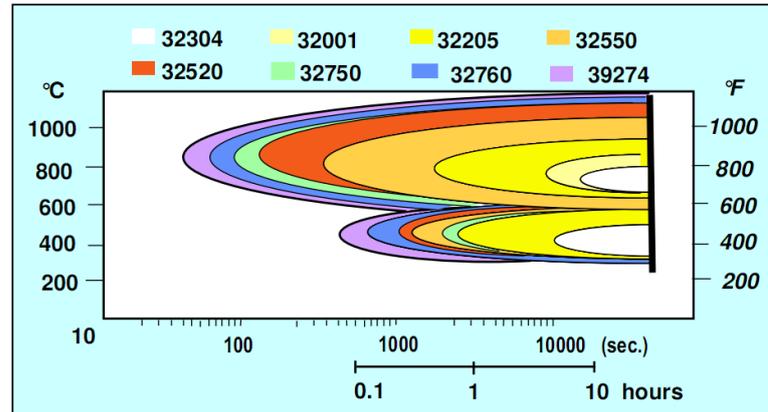


Figura 17 – Diagrama TTT dos aços inoxidáveis duplex baseados na metalografia óptica para as temperaturas entre 600 e 1050 °C e nas medidas de dureza para as temperaturas entre 300 e 600 °C [6].

O material foi recebido em forma de fita com dimensões de 72,0 mm de largura por 1,8 mm de espessura, sendo que no processo de fabricação foi laminado a quente, com posterior tratamento a 1050 °C, seguido de resfriamento ao ar, conforme especificações do fabricante [61]. A tabela 6 apresenta a composição química da liga estudada.

Tabela 6 – Composição química do aço inoxidável duplex UNS S32304 [61].

%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Mo	%Ni	%Ti	%N	%Cu	PRE
0,02	0,27	1,36	0,03	0,001	22,15	0,13	3,55	0,011	0,113	0,4	24,39

## 5.2 Tratamento térmico

As amostras avaliadas foram submetidas a três tratamentos térmicos que se diferiram pela mudança na temperatura de tratamento. Para isso, utilizou-se um forno tipo mufla em atmosfera ambiente, pertencente ao Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), como mostra a figura 18. O tempo de exposição das amostras no forno foi idêntico: oito horas. Após o tratamento, as amostras foram resfriadas rapidamente em água [61].

As amostras foram identificadas de acordo com a temperatura de tratamento térmico da seguinte forma (tabela 7):

Tabela 7 – Identificação das amostras de acordo com a temperatura de tratamento térmico.

Temperatura (°C)	Amostras
-	CR (Como Recebido)
600	A
750	B
900	C



Figura 18 - Forno tipo mufla, pertencente ao Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) [61].

### 5.3 Difração de raios X

Todos os difratogramas foram obtidos a partir de um difratômetro da marca Rigaku, pertencente ao Laboratório de Difração de Raios X do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM) da UFES, apresentado na figura 19, com uma fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) numa geometria Bragg-Brentano [42]. O intervalo angular em  $2\theta$  usado para todas as amostras foi de  $5,00$  a  $145,00^\circ$  o que possibilitou observar todos os picos da fase austenítica e ferrítica. As medidas foram feitas em modo passo-a-passo (*step scan*) com tempo de  $2 \text{ s}$ , *divergente slits* de  $1/2^\circ$ , *detector slit* de  $3 \text{ mm}$  e passos angulares de  $0,02^\circ$ .

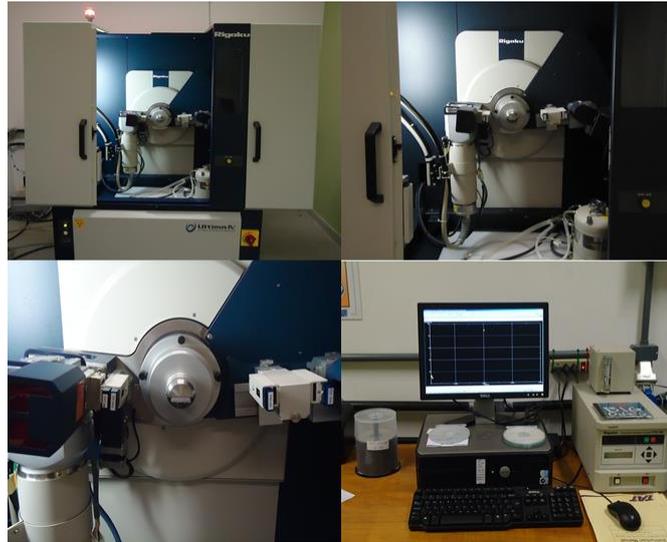


Figura 19 – Difratorômetro de raios X pertencente ao Laboratório de Difração de Raios X do PPGEM - UFES.

#### 5.4 Refinamento Rietveld

Primeiramente foi necessário identificar as possíveis fases presentes. Para essa finalidade, utilizou-se o programa *Search Match*, e a seguir, as fichas cristalográficas foram obtidas a partir do banco de dados, como dito anteriormente [54, 55]. A partir da obtenção desses dados, o pacote General Structure Analysis System (GSAS) [62] com a interface EXPGUI [63] como mostrado na figura 20, foi utilizado na realização do refinamento pelo método de Rietveld.

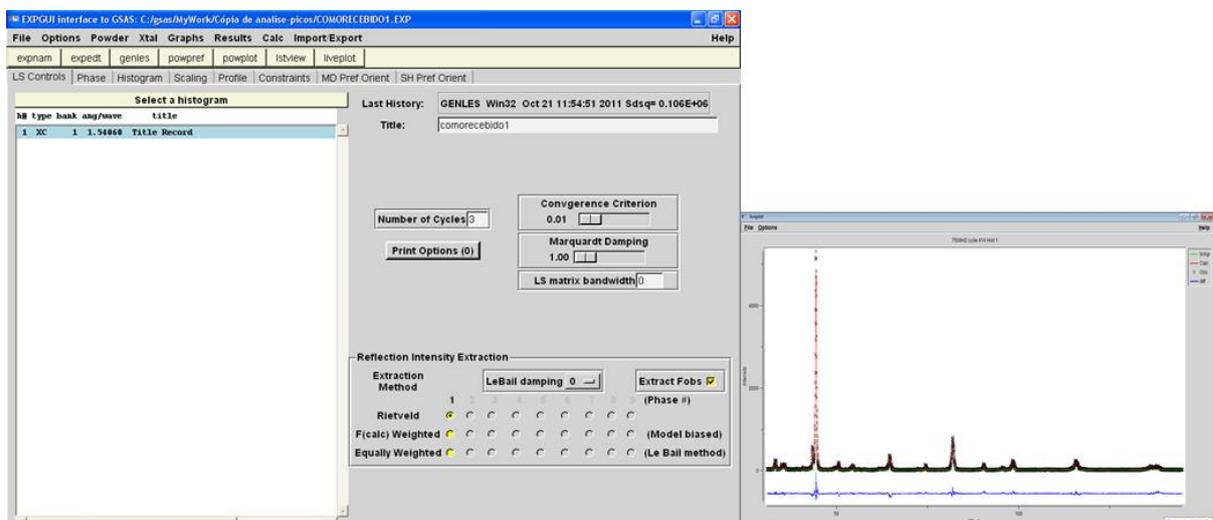


Figura 20 – Interface EXPGUI [63].

Acessando o *Istview* da interface EXPGUI, é possível retirar os valores obtidos durante o refinamento, tais como: posições atômicas, parâmetros de rede, além dos índices de refinamento descritos na seção 4.2.1. Dentre esses valores que indicam a qualidade do refinamento, dá-se ênfase ao  $\chi^2$  e ao  $R(F^2)$  os quais devem ser aproximadamente 1,0 e 0,05 respectivamente.

## 5.5 Susceptibilidade magnética AC

As curvas de susceptibilidade magnética AC em função da temperatura de tratamento térmico foram obtidas através do aparato experimental que foi descrito anteriormente na seção 4.1.

O dispositivo de medida (Susceptômetro) utilizado na aferição das medidas pertence ao Laboratório de Altas Pressões (PRESLAB) do Departamento de Física da UFES. Dentre os componentes, inclui um amplificador *Lock-in* (EG&G Princeton 5210) e multímetros (Kheitley 196 DMM e HP 34401<sup>A</sup>) para medida de temperatura, caso necessário, e corrente na bobina geradora de campo.

Devido à influência da geometria da amostra no valor da susceptibilidade magnética, fator geométrico [50], as amostras foram cortadas em tamanhos semelhantes, com dimensões de 2,0 mm de largura por 2,0 mm de espessura, como mostra a figura 21. Além disso, a camada superficial de óxido foi retirada com a utilização de lixas com granulometria de 100 e 320.

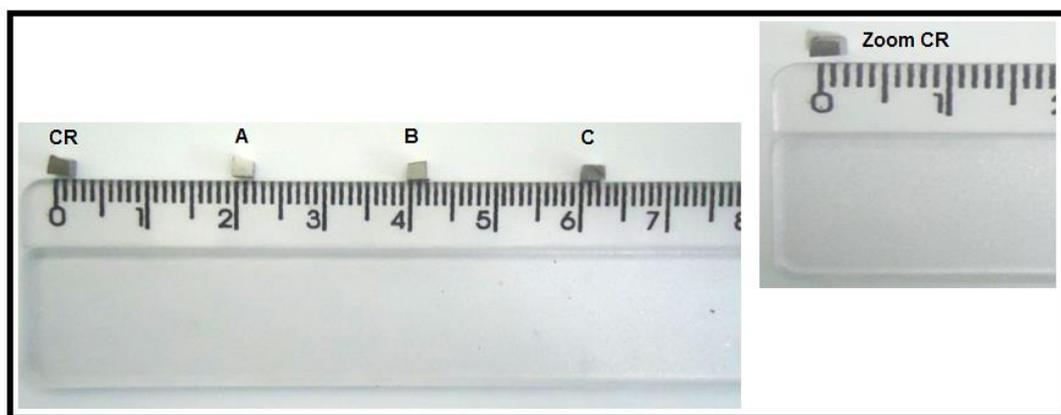


Figura 21 – Amostras utilizadas nas medidas de susceptibilidade magnética AC.

## 5.6 Microdureza

A fim de avaliar a microdureza das principais fases (austenita e ferrita), utilizou-se para tal ensaio um durômetro da marca Pantec modelo HXD – 1000TM. (Laboratório TRICORRMAT - UFES), com uma carga de 25 gramas. Vale mencionar que para cada amostra foram realizadas sete medições.

## 5.7 Tensão residual – método do $\sin^2\psi$

Devido à grande quantidade de óxido encontrado nas amostras a 750 °C (amostra B) e 900 °C (amostra C), para esse trabalho, decidiu-se utilizar apenas as amostras como recebido (amostra CR) e a 600 °C (amostra A), dado que o estudo deseja verificar a tensão residual em amostras nas quais a retirada de óxido não seja necessária.

A fim de medir a tensão residual, a técnica do  $\sin^2\psi$  foi utilizada. Os detalhes dessa técnica foram descritos na seção 3.5.2. Vale ressaltar que os picos mais intensos não foram usados, pois a possibilidade de sobreposição era grande e, além disso, apresentaram forte grau de textura. A técnica apresentou as seguintes considerações:

- Variação de  $\psi$ :  $-30 \leq \psi \leq +30$  (com passo +10)
- Plano de medida da fase ferrítica – 211
- Plano de medida da fase austenítica – 311
- Os valores do módulo de elasticidade (E) e do coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) foram retirados com base na literatura [64], conforme a tabela 8.

Tabela 8 - Valores de módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson para a ferrita e austenita [64].

Ferrita				Austenita			
$E_{RD}$ (GPa)	$E_{TD}$ (GPa)	$\nu_{RD}$	$\nu_{TD}$	$E_{RD}$ (GPa)	$E_{TD}$ (GPa)	$\nu_{RD}$	$\nu_{TD}$
201	226	0,186	0,333	190	186	0,305	0,281

As medidas para cada ângulo  $\psi$  foram feitas em modo passo-a-passo (*step scan*) com tempo de 16 s, *divergent slits* de  $1/2^\circ$ , *detector slit* de 3 mm e passos angulares de  $0,02^\circ$ .

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa seção, serão apresentados os resultados da caracterização do aço inoxidável duplex UNS S32304, submetido a vários tratamentos térmicos. Sua composição química foi apresentada na seção 5.1. Os principais resultados obtidos foram: microestrutura após tratamento térmico, variação da susceptibilidade magnética AC com a temperatura de tratamento térmico, microdureza das fases austenítica e ferrítica e a tensão residual. Outro importante resultado foi a quantificação das fases presentes no aço. Os métodos para a obtenção desses resultados foram descritos detalhadamente nas seções 4 e 5.

### 6.1 Microscopia óptica

As figuras 22, 23, 24 e 25 apresentam as imagens ampliadas da superfície de cada amostra após estas terem sido submetidas aos tratamentos térmicos e ataques eletrolíticos como descrito por Tamiasso e Anschau [61].

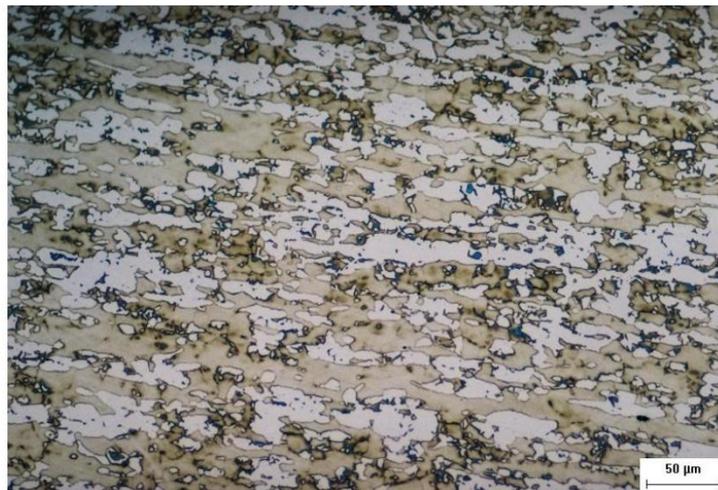


Figura 22 - Microestrutura do aço UNS S32304 no estado como recebido (amostra CR). Ataque de Groesbeck [61].



Figura 23 – Microestrutura do aço UNS S32304 tratado a 600°C durante 8 horas (amostra A). Ataque de Groesbeck [61].



Figura 24 - Microestrutura do aço UNS S32304 tratado a 750°C durante 8 horas (amostra B). Ataque de Groesbeck [61].



Figura 25 - Microestrutura do aço UNS S32304 tratado a 900°C durante 8 horas (amostra C). Ataque de Groesbeck [61].

Nas imagens anteriores, a região clara representa a austenita, enquanto a escura representa a ferrita.

Analisando as figuras 22, 23, 24 e 25, é possível perceber que em todas as amostras os grãos encontram-se alongados. Este fato se deve, em especial, ao processo de laminação a quente que ocorreu durante o processo de fabricação da amostra. Porém, observa-se que à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, esse efeito é minimizado. Além disso, observando as imagens, verifica-se a existência de orientação cristalográfica preferencial (textura). A textura pode se desenvolver em um metal ou liga durante uma ou mais operações de processamento, tais como laminação, conformação mecânica e recozimento. Contudo, a presença ou ausência de orientação preferencial não pode ser inferida apenas a partir da forma dos grãos, logo, neste trabalho, a presença de orientação preferencial nas amostras será comprovada a partir do refinamento pelo método de Rietveld que será detalhado na seção 6.3.

Neste trabalho a quantificação das fases foi realizada por meio do refinamento Rietveld, e será apresentada na seção 6.3.1.

## 6.2 Difração de raios X

Nos difratogramas das amostras submetidas ao ensaio de difração de raios X, observou-se que:

- Na amostra CR (como recebido), encontraram-se reflexões bem definidas das fases ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ), conforme ilustra a figura 26.

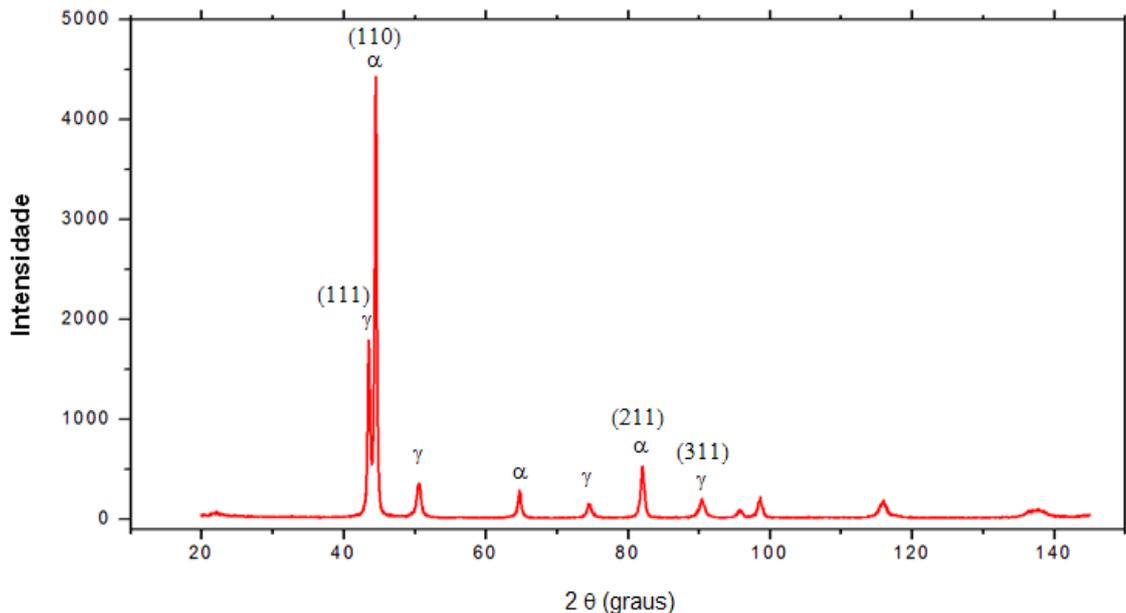


Figura 26 – Espectro de difração de raios X da amostra no estado como recebido (CR). Radiação  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\langle\lambda\rangle = 1.54056 \text{ \AA}$ , geometria Bragg-Brentano.

Nesta figura, também estão representados os planos que apresentaram os picos de difração mais intensos, sendo (111) para a fase  $\gamma$  e (110) para a fase  $\alpha$ ; além daqueles aos quais foram feitas as medidas de tensão residual, sendo os planos (211) e (311) para as fases ferrítica e austenítica respectivamente.

- Nas amostras submetidas a tratamentos térmicos, também pode ser visto reflexões bem definidas das fases ferrita e austenita, como ilustrado no quadro comparativo pela figura 27. Porém, ao analisar os espectros de difração, é possível verificar a presença de diferentes óxidos nas amostras B (750 °C) e C (900 °C), sendo o pico mais intenso referente à ferrita. Quanto à amostra A (600 °C), é

possível perceber a ausência de outras fases além da ferrita e austenita, sendo o seu padrão de difração semelhante ao da amostra CR.

Estas fases também foram quantificadas através do refinamento pelo método de Rietveld.

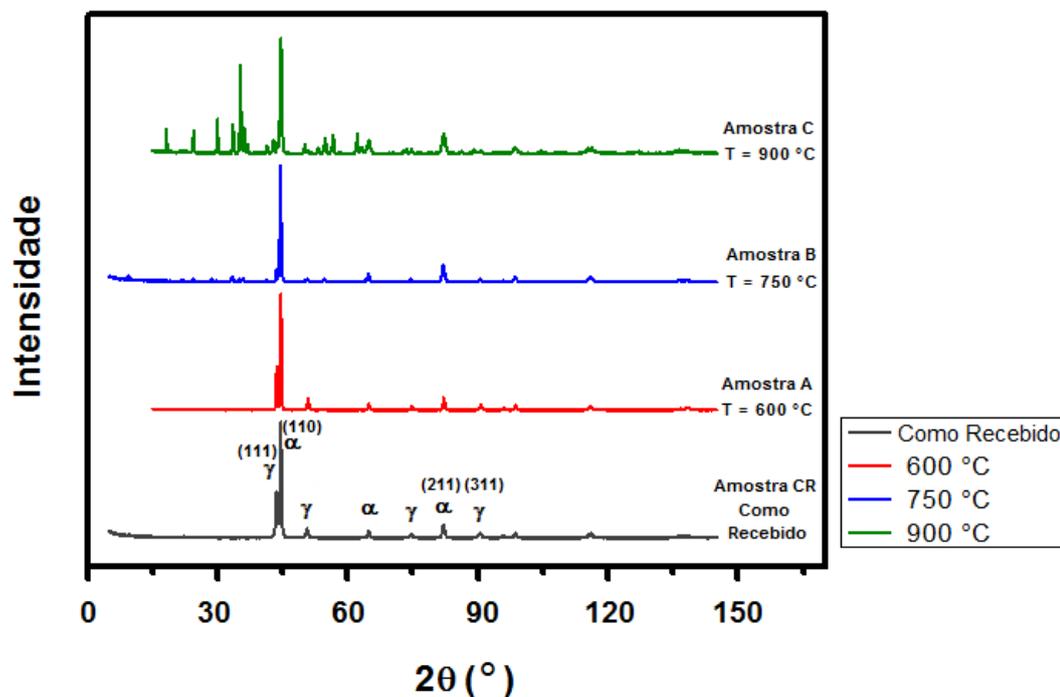


Figura 27 – Quadro comparativo dos espectros de difração de raios X das amostras CR (estado como recebido), A (600 °C), B (750 °C) e C (900 °C). Radiação  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\langle\lambda\rangle = 1.54056 \text{ \AA}$ , geometria Bragg-Brentano.

### 6.3 Refinamento pelo método de Rietveld

Como dito anteriormente, esse método é baseado na comparação do padrão de difração de raios X observado, com um padrão calculado dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos) das fases existentes. A partir deste refinamento foi possível obter informações muito importantes, como a quantidade de fases presentes em cada amostra e a existência de orientação preferencial (textura) nas amostras.

É importante salientar que a orientação preferencial produz erros sistemáticos, alterando as intensidades relativas das reflexões. A fim de corrigir este efeito, a função March-Dollase disponível no GSAS pode ser empregada. Sua principal

vantagem é compensar corretamente o aumento da intensidade de uma reflexão com a redução das outras intensidades.

Os resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld estão descritos a seguir.

- Amostra CR (Como recebido)

A figura 28 apresenta o gráfico de Rietveld para a amostra no estado como recebido.

A partir do refinamento, as fases presentes na amostra são: ferrita e austenita.

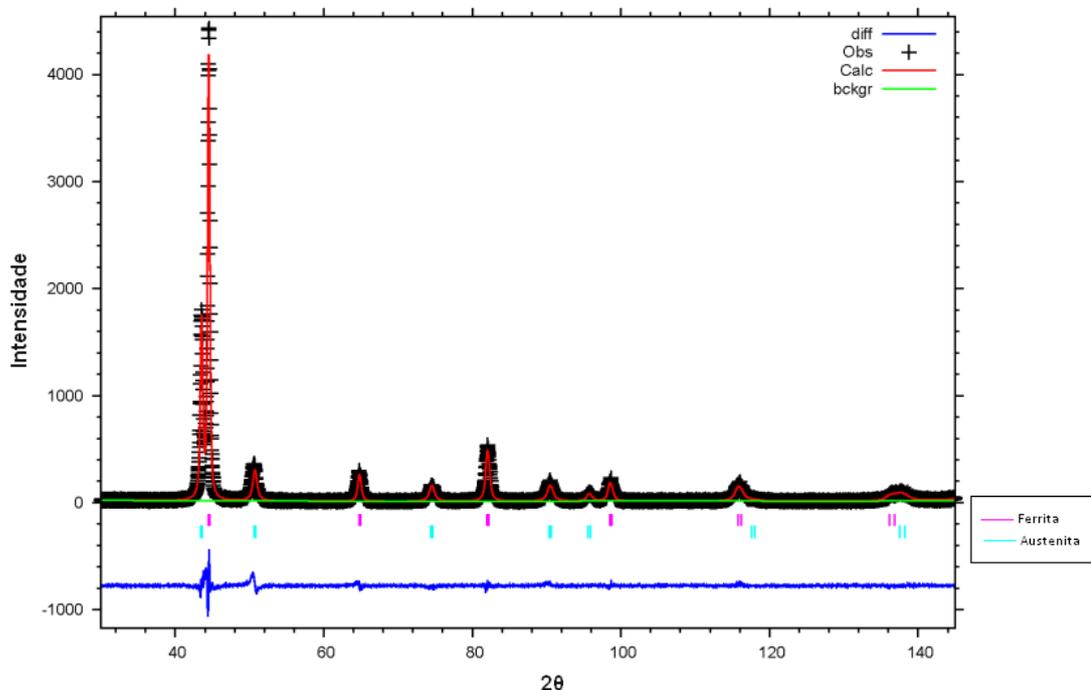


Figura 28 – Gráfico de Rietveld para a amostra no estado como recebido (CR), com medidas de equipamento convencional,  $\lambda_{Cu} = 1.54056 \text{ \AA}$ .

Inicialmente, o refinamento apresentou uma grande discordância entre as intensidades calculadas e observadas, o que indicou uma forte evidência de textura. A fim de corrigir a orientação preferencial que foi observada, empregou-se a função March-Dollase (presente no GSAS). Logo, a partir do refinamento, verificou-se a existência de orientação cristalográfica preferencial (textura) nos planos (111) e (110) para a fase austenítica e ferrítica respectivamente.

É importante afirmar que a correção da textura torna viável a quantificação das fases pelo método de Rietveld que será abordada na seção 6.3.1. Na tabela 9 encontram-se os dados obtidos após o refinamento.

Tabela 9 - Dados obtidos após o refinamento da amostra CR.

Fase	Análise quantitativa de fases (Fração mássica)	Orientação preferencial		Indicadores do refinamento
		Planos	Razão	
Ferrita	0,602 ± 0,001	(110)	0,626	S <sup>2</sup> =Chi**2 = 1,694 R(F**2) = 0,0589
Austenita	0,398 ± 0,001	(111)	0,693	

- Amostra A (600 °C)

A figura 29 apresenta o gráfico de Rietveld para a amostra tratada termicamente a 600 °C (amostra A). Semelhante à amostra CR, a partir do refinamento, as fases presentes na amostra são: ferrita e austenita.

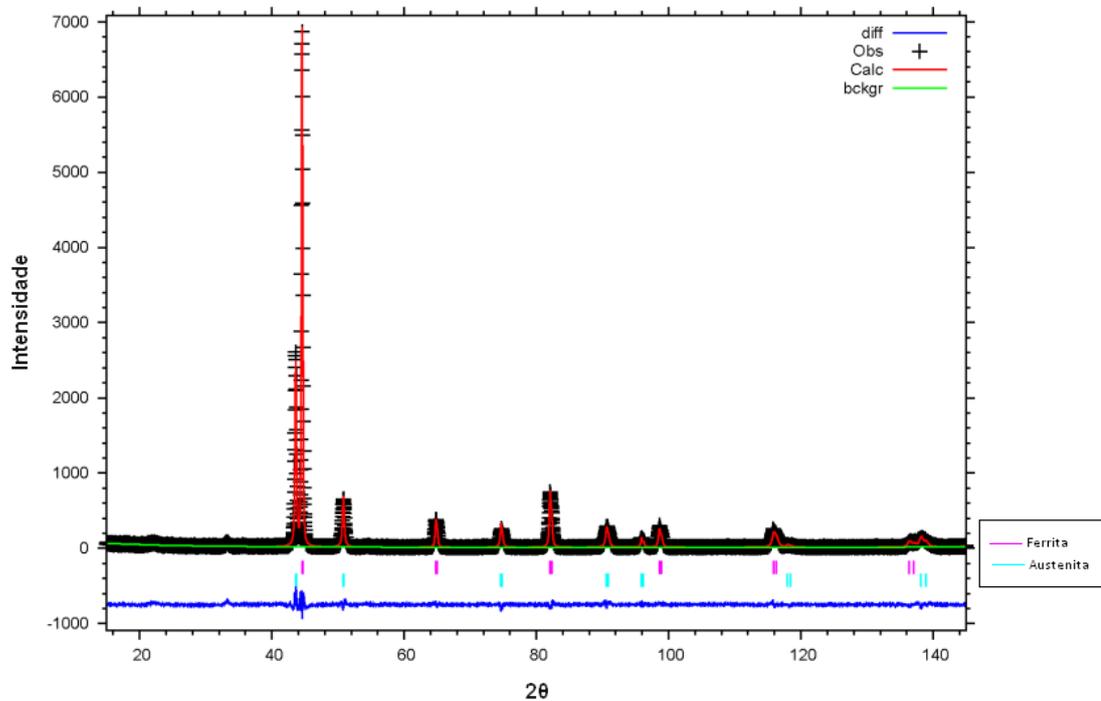


Figura 29 - Gráfico de Rietveld para a amostra tratada termicamente a 600 °C (amostra A), com medidas de equipamento convencional,  $\lambda_{Cu} = 1.54056 \text{ \AA}$ .

Como visto anteriormente na amostra CR, a amostra A também apresentou orientação cristalográfica preferencial para a fase ferrítica e austenítica. De igual modo, a função March-Dollase foi utilizada para corrigir a textura observada durante o refinamento.

Na tabela 10 encontram-se os dados obtidos após o refinamento.

Tabela 10 – Dados obtidos após o refinamento da amostra A.

Fase	Análise quantitativa de fases (Fração mássica)	Orientação preferencial		Indicadores do refinamento
		Planos	Razão	
Ferrita	0,597 ± 0,001	(110)	0,607	S <sup>2</sup> =Chi**2 = 1,916 R(F**2) = 0,0546
Austenita	0,403 ± 0,001	(111)	0,352	
		(201)	0,686	

- Amostra B (750°C)

A figura 30 apresenta o gráfico de Rietveld para a amostra tratada termicamente a 750 °C (amostra B). A partir do refinamento, além das fases ferrítica e austenítica, também se pode observar a presença de dois tipos óxidos: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

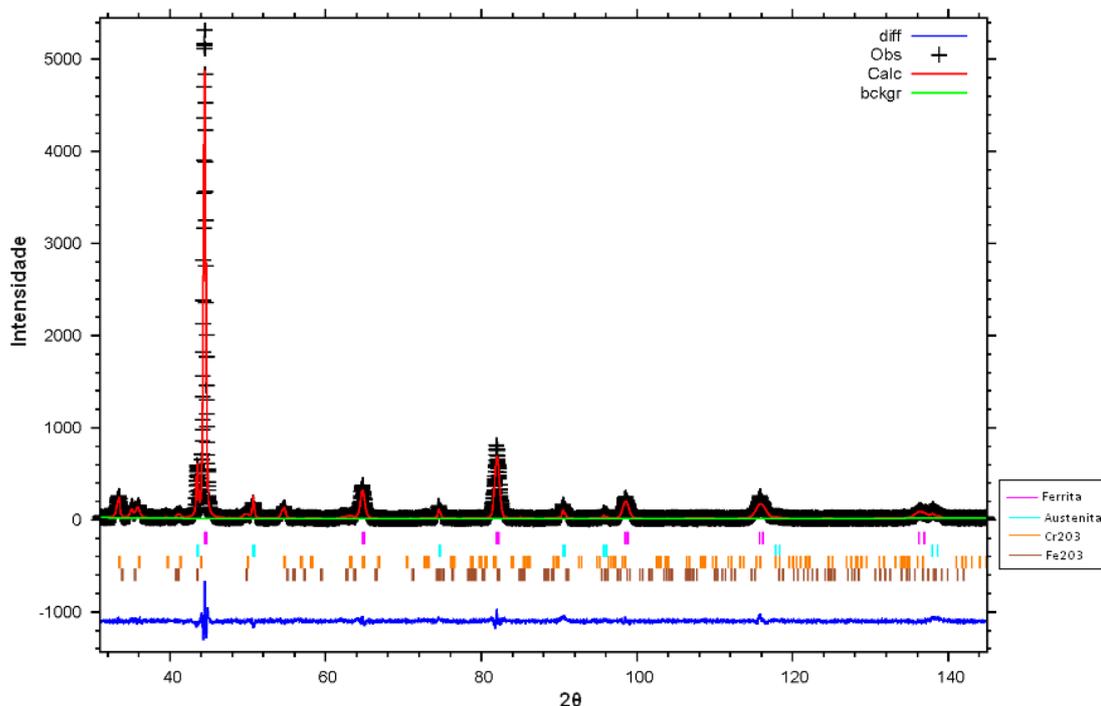


Figura 30 – Gráfico de Rietveld para a amostra tratada termicamente a 750 °C (amostra B), com medidas de equipamento convencional, λ<sub>Cu</sub>= 1.54056 Å.

Como as amostras anteriores, a amostra B também apresentou orientação cristalográfica preferencial. De igual maneira, a opção March-Dollase (presente no GSAS) foi utilizada para corrigir a textura observada durante o refinamento.

Na tabela 11 encontram-se os dados obtidos após o refinamento.

Tabela 11 – Dados obtidos após o refinamento da amostra B.

Fase	Análise quantitativa de fases (Fração mássica)	Orientação preferencial		Indicadores do refinamento
		Planos	Razão	
Ferrita	0,629 ± 0,001	(110) (211)	0,648 0,357	S <sup>2</sup> =Chi**2 = 2,003 R(F**2) = 0,1765
Austenita	0,101 ± 0,001	-	-	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,212 ± 0,003	-	-	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,058 ± 0,002	-	-	

- Amostra C (900 °C)

A figura 31 apresenta o gráfico de Rietveld para a amostra tratada termicamente a 900 °C (amostra C). A partir do refinamento, além das fases ferrítica e austenítica, também se pode observar a presença de dois tipos óxidos: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

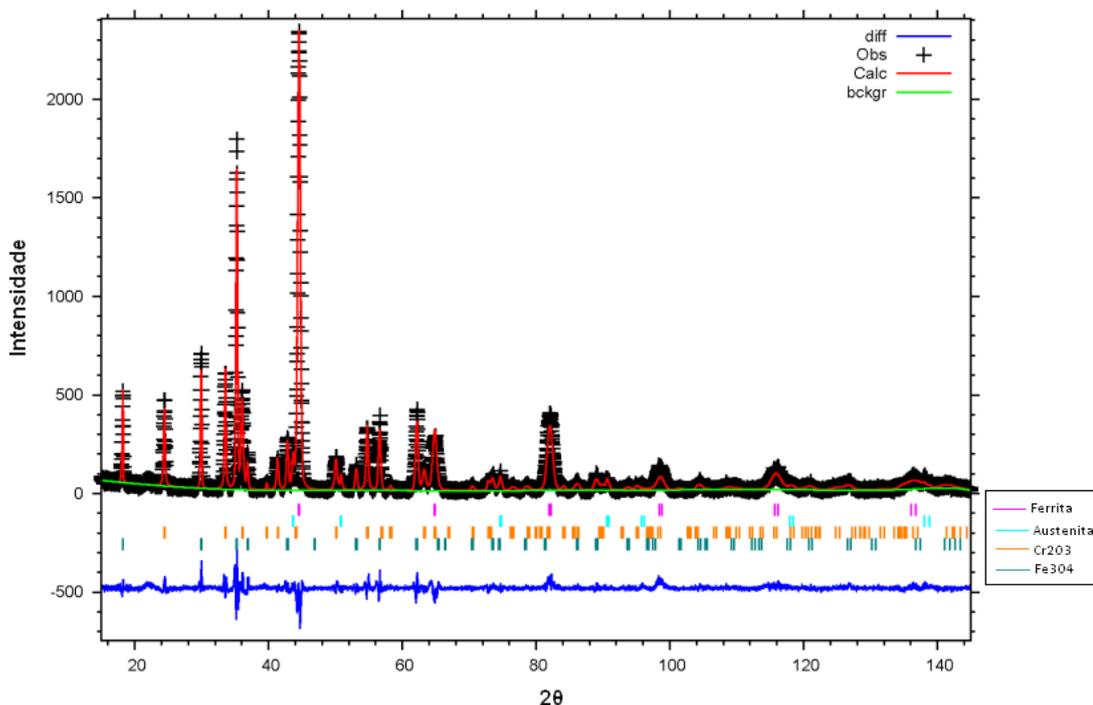


Figura 31 – Gráfico de Rietveld para a amostra tratada termicamente a 900 °C (amostra C), com medidas de equipamento convencional, λ<sub>CU</sub>= 1.54056 Å.

Como as amostras anteriores, a amostra C também apresentou orientação cristalográfica preferencial. Contudo, além das fases ferrítica e austenítica, a fase Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também apresentou textura. De igual forma, a fim de corrigir a orientação

preferencial observada durante o refinamento, utilizou-se a opção March-Dollase (presente no GSAS).

Na tabela 12 encontram-se os dados obtidos após o refinamento.

Tabela 12 – Dados obtidos após o refinamento da amostra C.

Fase	Análise quantitativa de fases (Fração mássica)	Orientação preferencial		Indicadores do refinamento
		Planos	Razão	
Ferrita	0,346 ± 0,001	(110)	1,839	S <sup>2</sup> =Chi**2 = 1,951 R(F**2) = 0,0745
Austenita	0,037 ± 0,001	(220)	0,440	
		(311)	0,359	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,301 ± 0,001	(104)	3,085	
		(312)	1,255	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,316 ± 0,001	-	-	

Em suma, a partir dos refinamentos, observou-se que em todas as amostras houve discordância entre as intensidades calculadas e ajustadas (ajuste inicial), o que é uma forte evidência de textura. Todavia, com base nos indicadores do refinamento e no aspecto visual, pode-se afirmar que se obteve êxito no ajuste de todas as amostras, apesar da orientação preferencial.

Os resultados completos dos refinamentos para cada amostra encontram-se disponíveis no Anexo A.

### 6.3.1 Análise quantitativa de fases

A figura 32 mostra o resultado da quantificação das fases obtidas após o refinamento para as amostras CR, A, B e C. Dentre outros, foram refinados: o parâmetro de rede, deslocamento da amostra, fator de escala, largura a meia altura, radiação de fundo (*background*) e as funções de perfil.

Como dito anteriormente, há uma forte evidência de textura nessas amostras, porém, esse fato não torna inviável a quantificação das fases por este método, visto que a presença de orientação preferencial foi considerada durante o refinamento.

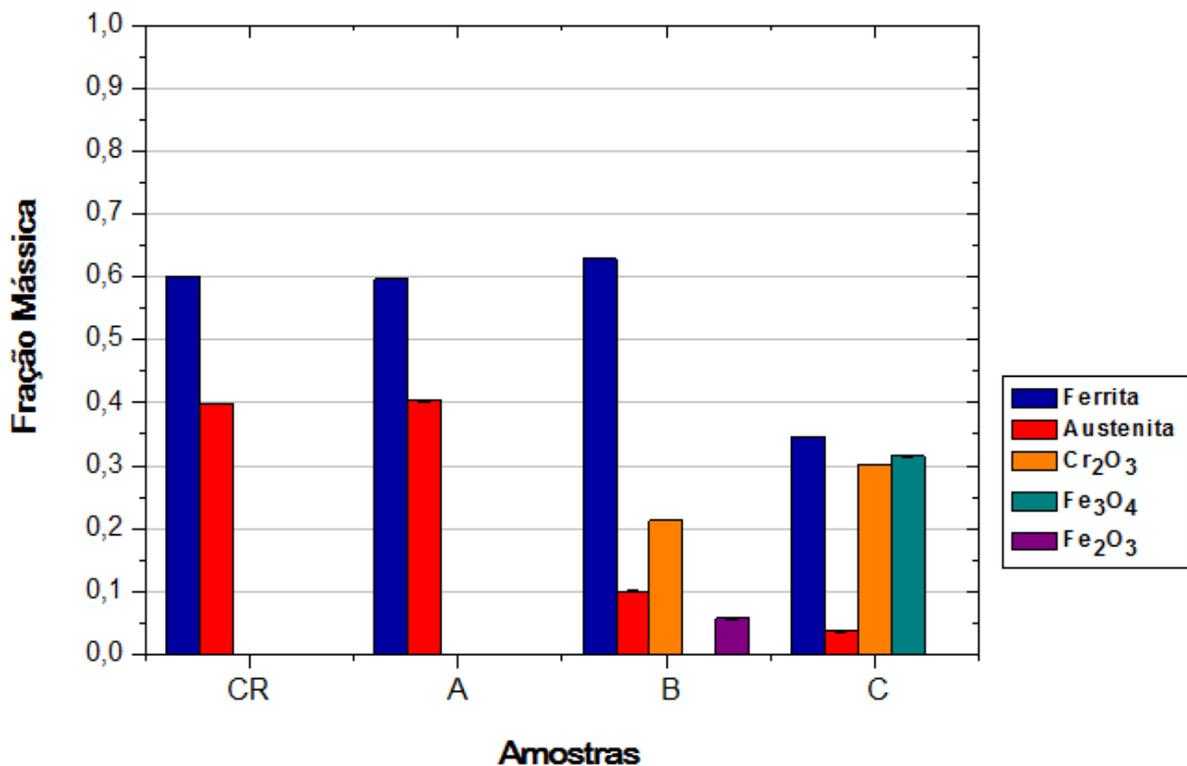


Figura 32 - Resumo da análise quantitativa das fases através do refinamento de Rietveld do espectro de raios X das amostras CR (como recebido), A (600 °C), B (750 °C) e C (900 °C).

Ao analisar a figura 32, verifica-se que:

- Nas amostras CR e A não houve mudanças significativas na quantidade de fases, tanto para a ferrita como para a austenita;
- Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, amostras B e C, ocorreram a formação de três tipos de óxidos. Em ambas as amostras, obtiveram-se

a formação de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Além deste, houve a formação dos óxidos de ferro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nas amostras B e C respectivamente.

Em seu trabalho, Silva [65] determinou por metalografia quantitativa que a porcentagem em volume de ferrita, para a amostra CR, foi de  $62,0 \pm 4,0$  %. Cabe observar que as porcentagens volumétricas podem ser consideradas iguais às porcentagens em massa, uma vez que as fases ferrita e austenita possuem densidades praticamente iguais [65]. Assim, para comparação em fração mássica, esse valor pode ser dado por:  $0,62 \pm 0,04$ . Comparando com o resultado obtido para a amostra CR através do refinamento ( $0,602 \pm 0,001$ ), verifica-se que há uma diferença de aproximadamente 3%. Portanto, a análise pelo refinamento pode ser considerada satisfatória para a amostra CR, tendo em vista a forte orientação preferencial que apresenta.

#### 6.4 Susceptibilidade magnética AC

A variação da susceptibilidade magnética com a temperatura de tratamento térmico também foi estudada. A figura 33 mostra esse comportamento.

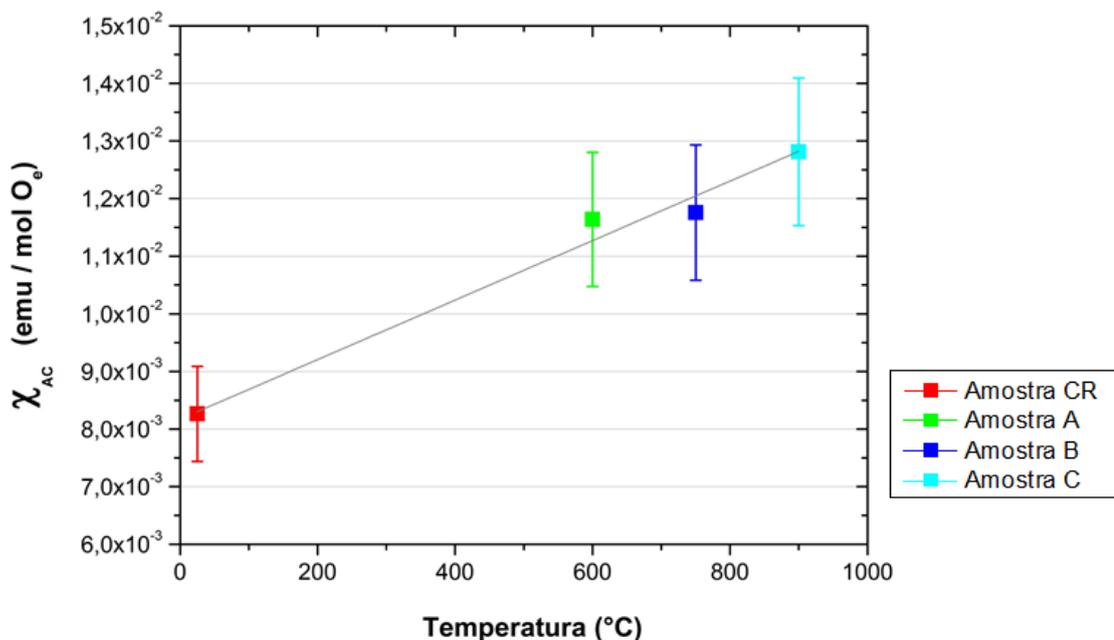


Figura 33 – Variação da susceptibilidade magnética AC em função da temperatura de tratamento térmico das amostras no estado como recebido (CR), amostra A (600 °C), amostra B (750 °C) e amostra C (900 °C).

Ao analisar a figura 33, verifica-se um aumento linear da susceptibilidade com o aumento da temperatura. Esse comportamento é atribuído ao aumento da fração mássica de ferrita com o aumento da temperatura, como pôde ser visto na seção anterior, visto que a ferrita é uma fase paramagnética. Os materiais paramagnéticos são aqueles que, quando colocados na presença de um campo magnético externo, os momentos magnéticos do material alinham-se com o campo externo, e o fluxo de campo magnético dentro do material é aumentado. Estes tipos de materiais são ligeiramente alinhados magneticamente a campos magnéticos externos. Além disso, o valor da susceptibilidade magnética é  $\chi_m > 0$ . O aumento da fase paramagnética após tratamento térmico está representado na figura 34.

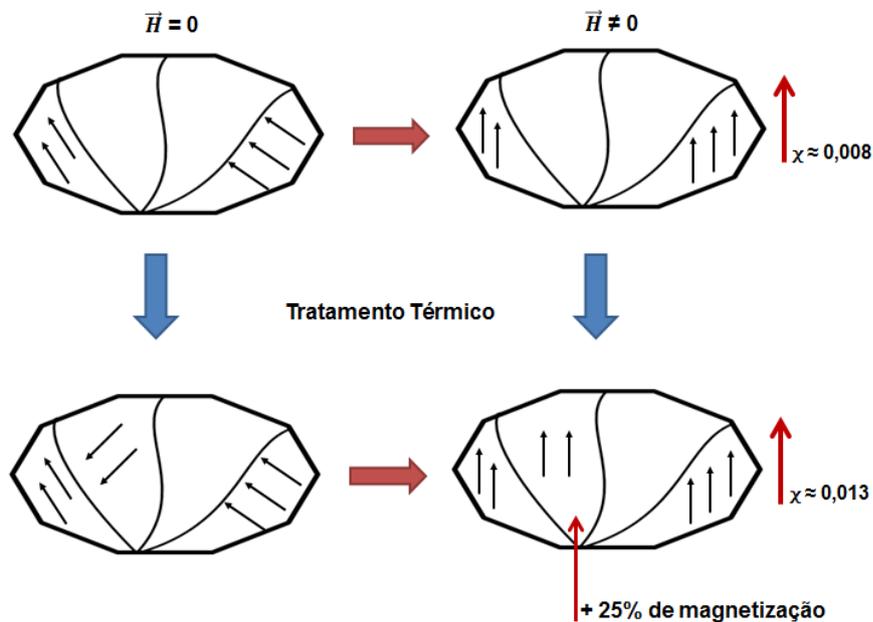


Figura 34 – Diagrama esquemático sobre o aumento da fase paramagnética no aço inoxidável duplex após tratamento térmico.

## 6.5 Microdureza Vickers

Avaliando a influência dos tratamentos térmicos na microdureza das amostras, tem-se (figura 35):

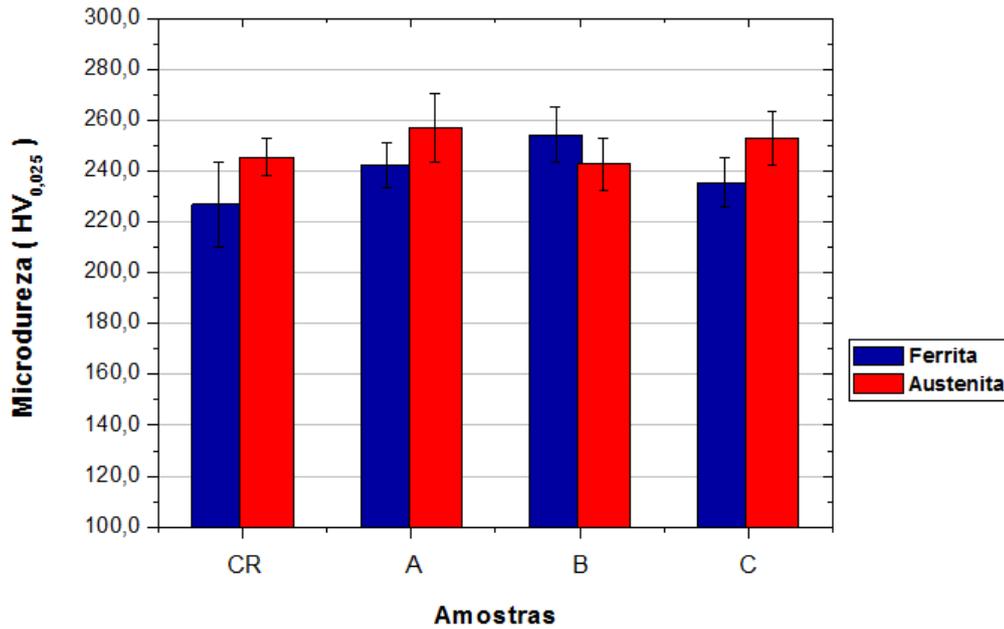


Figura 35 - Variação da microdureza das amostras para as fases ferrítica e austenítica à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta. Amostra CR: como recebido; amostra A: 600 °C; amostra B: 750 °C; amostra C: 900 °C. Valores de microdureza com carga de 25 gramas.

Ao observar o gráfico (figura 35) verifica-se que, respeitadas as incertezas, não se pode inferir se ocorreram variações no valor da microdureza com o aumento da temperatura, tanto para a austenita quanto para a ferrita nas amostras CR, A e C. Este comportamento pode ser atribuído à ausência ou quantidades bastante reduzidas de carbonetos e/ou fase sigma nessas amostras. Porém, vale ressaltar que a amostra B, diferentemente das demais, apresentou um valor de microdureza na fase ferrítica superior a austenítica. Este fato pode estar relacionado à precipitação de fases intermetálicas, como pode ser visto no diagrama TTT na figura 36 [6].

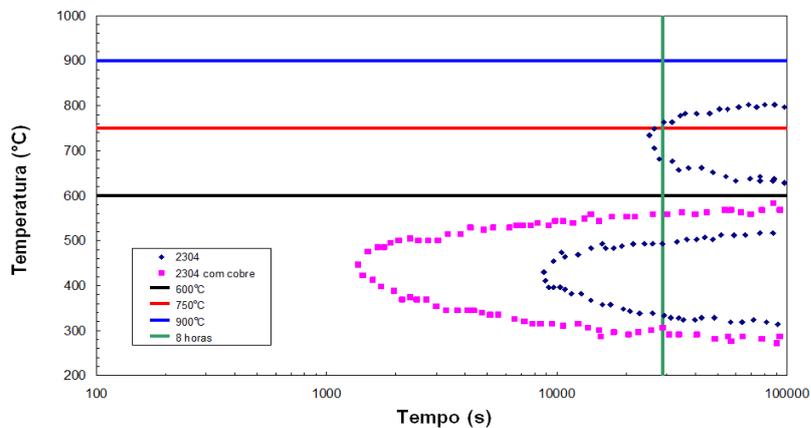


Figura 36 – Adaptação do diagrama TTT do aço inoxidável duplex UNS S32304, com superposição das retas de temperatura e tempo utilizados no tratamento térmico das amostras A, B e C [6].

## 6.6 Tensão residual

Como dito anteriormente, apenas as amostras como recebido (amostra CR) e a 600 °C (amostra A) foram analisadas, dado que o estudo deseja verificar a tensão residual em amostras nas quais a retirada de óxido não seja necessária. As tensões residuais foram medidas nos planos 211 e 311 para a ferrita e para a austenita respectivamente.

- Amostra CR – Estado como recebido
- Fase: Austenita – plano 311

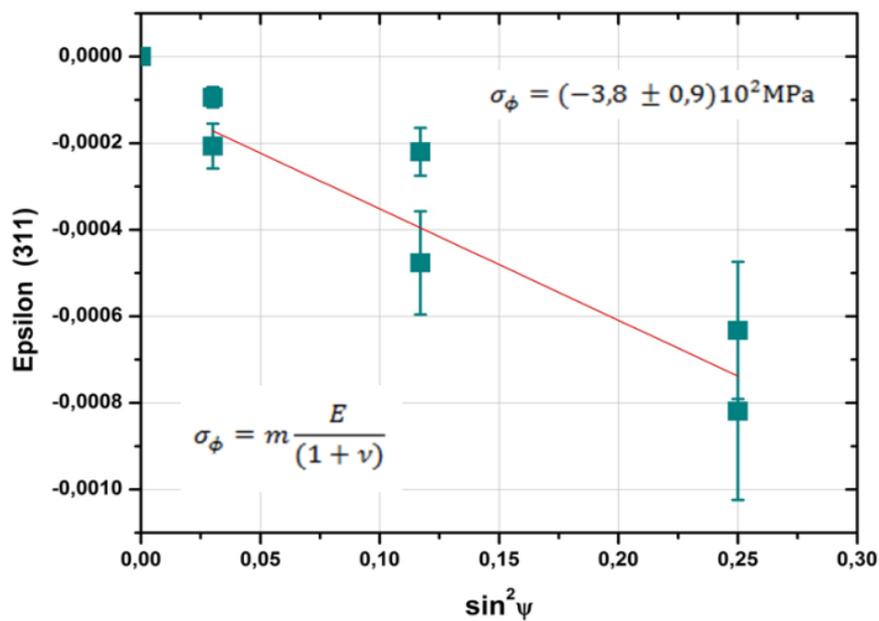


Figura 37 - Avaliação do deslocamento do pico 311 em função da variação do ângulo  $\psi$ , para a fase austenítica da amostra no estado como recebido (CR).

- Fase: Ferrita – Plano 211

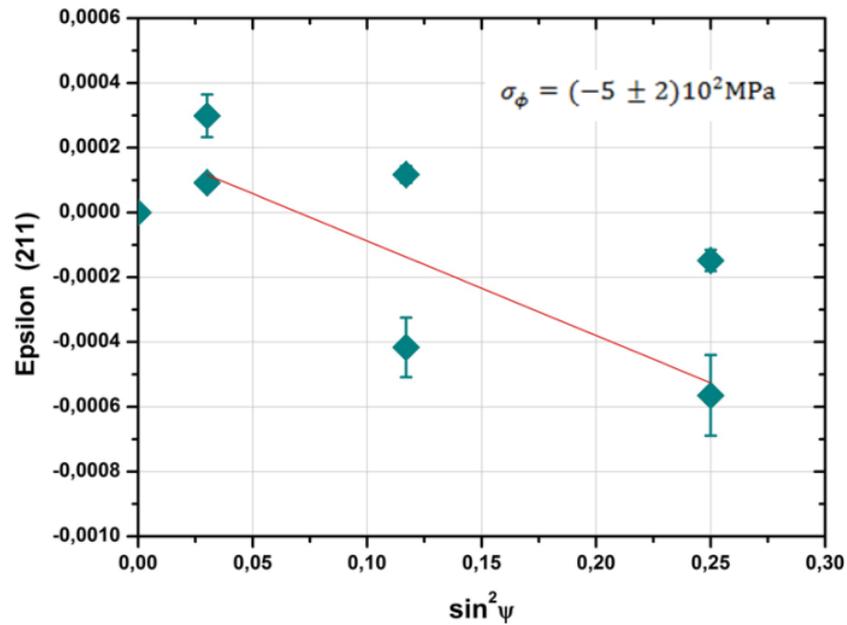


Figura 38 - Avaliação do deslocamento do pico 211 em função da variação do ângulo  $\psi$ , para a fase ferrítica da amostra no estado como recebido (CR).

- Amostra A – 600 °C
- Fase: Austenita – plano 311

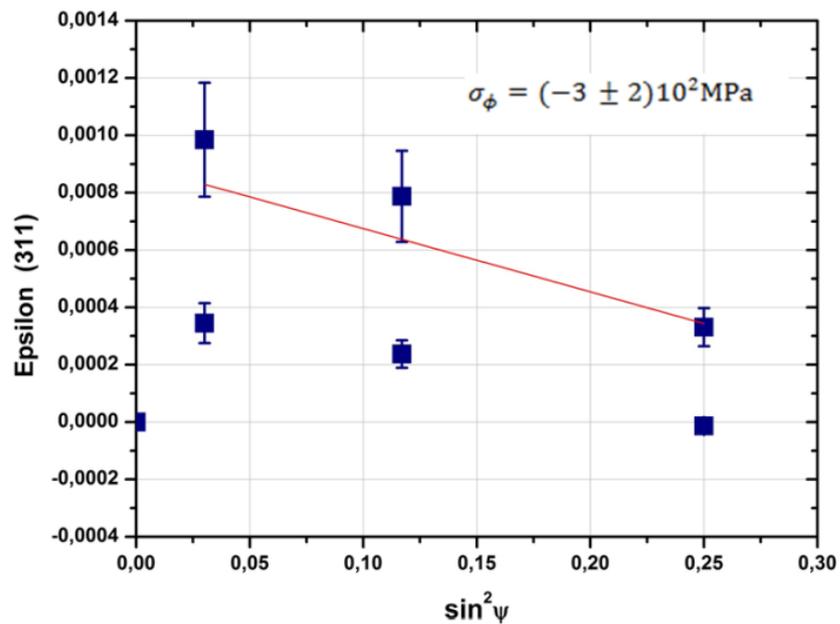


Figura 39 - Avaliação do deslocamento do pico 311 em função da variação do ângulo  $\psi$ , para a fase austenítica da amostra tratada termicamente a 600 °C (amostra A).

- Fase: ferrita – plano 211

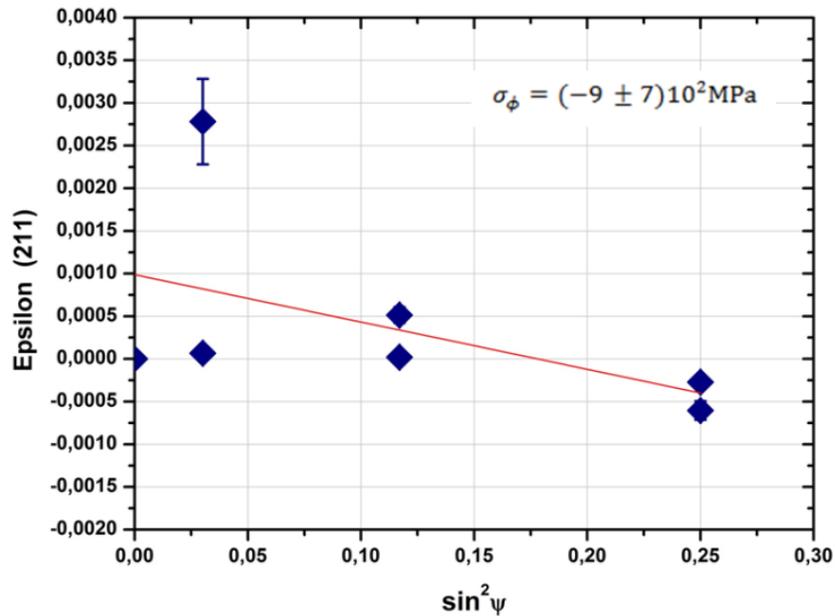


Figura 40 - Avaliação do deslocamento do pico 211 em função da variação do ângulo  $\psi$ , para a fase ferrítica da amostra tratada termicamente a 600 °C (amostra A).

Ao analisar as figuras 37, 38, 39 e 40, constatou-se que tanto a fase ferrítica quanto a fase austenítica apresentaram tensões residuais compressivas, conforme descrito na tabela 13.

Tabela 13 – Valores de tensões residuais obtidos para as amostras CR e A.

Tensões Residuais (MPa)				
<b>Amostra CR (como recebido)</b>	<b>Ferrita</b>	$\sigma_{\phi} = (-5 \pm 2)10^2$	<b>Austenita</b>	$\sigma_{\phi} = (-3,8 \pm 0,9)10^2$
<b>Amostra A (600°C)</b>	<b>Ferrita</b>	$\sigma_{\phi} = (-9 \pm 7)10^2$	<b>Austenita</b>	$\sigma_{\phi} = (-3 \pm 2)10^2$

Uma das possíveis causas é o próprio tratamento térmico de têmpera que é responsável por inserir tensões compressivas na superfície, e tensões trativas no núcleo do material. É importante salientar que os valores de tensão residual apresentaram alta incerteza, cerca de 60%, devido à utilização de radiação CuK $\alpha$ .

Não foram encontrados valores tabelados na literatura para verificar a qualidade do valor obtido para as tensões analisadas através da difração de raios X no aço UNS

S32304. Porém, os valores tabelados para aços similares apresentam um intervalo que abrange os valores encontrados neste trabalho.

## 7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste estudo pode-se concluir que:

- Os resultados obtidos após o refinamento foram satisfatórios, apesar das amostras apresentarem textura;
- Com o aumento da temperatura de tratamento térmico houve a formação de três diferentes tipos de óxidos. Na amostra tratada termicamente a 750 °C (amostra B) observou-se a formação dos óxidos  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . No entanto, na amostra a 900 °C (amostra C), além do óxido de cromo, houve a formação do óxido  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . A fração mássica destes pôde ser quantificada através do refinamento pelo método de Rietveld. Também, observou-se um aumento na fase ferrítica com o aumento da temperatura de tratamento térmico, além da sobreposição dos picos dos óxidos e dos picos da austenita.
- Quanto à variação da susceptibilidade magnética AC com a temperatura, um comportamento linear pôde ser observado. À medida que a temperatura do tratamento térmico aumentou, também houve um acréscimo no valor da susceptibilidade. Este comportamento foi creditado ao aumento da fração mássica da fase ferrítica com a temperatura.
- Em relação à microdureza, não existiram grandes variações, já que outras fases como a sigma e carbonetos não foram identificados ou encontram-se em quantidades bastante reduzidas, para a maior parte das amostras. Vale ressaltar que para a amostra B (750°C), uma possível precipitação de fases deletérias pôde ser identificada, o que pode justificar a mudança no perfil de microdureza para essa temperatura.
- Finalmente, quanto às tensões residuais, tensões compressivas foram obtidas tanto para a fase ferrítica quanto para a fase austenítica. Isto se deve, dentre outros aspectos, ao tipo de tratamento térmico (têmpera) que por sua vez resulta em materiais com superfície sob tensões compressivas e núcleo sob tensões trativas.

## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Diminuir as incertezas nos valores encontrados para as tensões residuais para entender melhor o efeito produzido pelo tratamento térmico. Para isso, sugere-se a utilização de radiação  $\text{CrK}\alpha$ .
- Utilizar um método mecânico de medição da tensão residual, como o método do furo-cego, para calcular as tensões residuais nas mesmas condições aplicadas neste trabalho e comparar os valores obtidos a partir do método de difração de raios X.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NILSSON, J.O. Super duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**. v. 8, p. 685-700, 1992.
- [2] CHARLES, J. Duplex stainless steels from the theory to the practice. **La Metallurgia Italiana**, v. 87, p. 83-91, 1995.
- [3] PRACTICAL GUIDELINES FOR THE FABRICATION OF DUPLEX STAINLESS STEELS. **International Molybdenum Association (IMOA)**, 2nd ed, 2009.
- [4] NASSAU, L.Van.; MEELKER, H.; HILKES, J. Welding duplex and super duplex stainless steels. **Welding in the World**, v.31, n.5, p. 322-343, 1993.
- [5] GUNN, R.N. **Duplex stainless steel: microstructure, properties and application**. Abington, England: Woodhead Publishing Ltd, 1997.
- [6] CHARLES, J. Past, present and future of duplex stainless steels. In: INTERNATIONAL DUPLEX STAINLESS STEEL CONFERENCE, 2007, Grado, Italy. **Proceedings**. Grado: AIM, 2007.
- [7] TAVARES, S.S.M. 475°C Embrittlement in a duplex stainless steel UNS S31803. **Materials Research**, p. 237-240, 2001.
- [8] SOLOMON, H.D.; DEVINE, M.T. Jr. Duplex stainless steels – a tale of two phases. In: DUPLEX STAINLESS STEELS CONFERENCE, 1984, Ohio. **Proceedings**. Ohio: ASM Metals Park, 1984, p. 693-757.
- [9] CALLIARI I.; ZANESCO M.; RAMOUS E.; BERTEELLI R. Microstructure and properties modifications after isothermal aging of a low nickel DSS. In: INTERNATIONAL DUPLEX STAINLESS STEEL CONFERENCE, 2007, Grado, Italy. **Proceedings**. Grado: AIM, 2007.
- [10] BARBOSA, C.A. Formação de fase sigma em aço inoxidável austenítico-ferrítico. **Metalurgia & Materiais**, v.32, p. 669-673, 1975.

- [11] BRANDI, S.D. **Estudo da soldabilidade do aço inoxidável duplex UNS S31803**. 1992. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Metalúrgica, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [12] KOBAYASHI, D.Y.; WOLYNEC, S. Efeito da fase sigma na resistência a corrosão de aços inoxidáveis duplex. In: CONGRESSO DA ABM, 51, 1996, Porto Alegre. **Anais**. Porto Alegre: ABM, 1996. v. 3, p. 581-599.
- [13] JOSEFSSON, et al. Phase transformation in duplex steels and the relation between continuous cooling and isothermal heat treatment. In: CONFERENCE DUPLEX STAINLESS STEELS'91, 1991, Beaune Bourgogne. **Proceedings**. France, 1991. p. 67-78.
- [14] KARLSSON, L; RYEN, N; PAK, S. Precipitation of intermetallic phase in 22%Cr duplex stainless steels weld metals. **Welding Journal**. v. 74, n. 1, p. 28-40, 1995.
- [15] NILSSON, J.O. The physical metallurgy of duplex stainless steel. In: DUPLEX STAINLESS STEEL CONFERENCE 97, 1997. **Proceedings**. The Netherlands, 1997. p. 43-71.
- [16] KARLSSON, L. Duplex stainless steel weld metal-effects of secondary phases. In: DUPLEX STAINLESS STEEL CONFERENCE 97, 1997. **Proceedings**. The Netherlands, 1997. p. 73-82.
- [17] MIRANDA, M.A.R. **Quantificação das fases austenítica e ferrítica no aço inoxidável duplex submetido a vários tratamentos térmicos**. 2004. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
- [18] LU, J. **Handbook of measurement of residual stresses**. NJ: Fairmont Press, 1996.
- [19] DO CARMO, D.C. **Análise de tensão por ultrassom em uma barra de aço estrutural sob flexão**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

- [20] OLIVEIRA, T.L.L.; NEVES, F.O.; BRAGA, D.U.; REZENDE A.C. Efeito do tratamento térmico sobre tensões residuais em produtos de aço forjados a frio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO, 6, 2001, Caxias do Sul. **Anais**. Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, 2011.
- [21] SILVA, P.S. **Comportamento mecânico de materiais metálicos**. UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, 1999.
- [22] RODRIGUES, L.D. **Medição de tensões residuais em tubos visando a determinação de esforços em dutos enterrados**. Dissertação (Mestrado). Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2010.
- [23] LU, J. **Handbook of measurements of residual stress**. 2nd ed. NJ: Fairmont Press, 2005.
- [24] KANDIL, F.A.; LORD, J.D.; FRY, A.T.; GRANT, P.V. A review of residual stress measurement method - A guide to technique selection. **NPL Report MATC(A)04**, Teddington, UK, 2001.
- [25] FERNANDES, J.L., **Análise e modelagem de tensões residuais em juntas soldadas**. 2002. Tese (Doutorado) - Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro.
- [26] BRIEN, E.O. Residual stress - friend and foe: a civil aircraft perspective. **ICRS-6**. Oxford, UK, 2000.
- [27] **METAL improvement company**. Disponível em: <<http://www.metalimprovement.com>>. Acessado em: Janeiro de 2007.
- [28] LITTMANN, W.E. Measurement and significance of residual macrostress in steel SAE 793A. In: PROC. OF THE AUTOMATIC ENG. CONG, 1964, Detroit. **Proceedings**. Detroit, MI, 1964. p. 13-17.
- [29] VISHAY Measurements Group - Measurement of residual stresses by the hole drilling strain gauge method. **Tech Note TN 503-4**, Raleigh, N.Carolina, USA, 1993.

- [30] MACHERAUCH, E., KLOSS, K.H., Origin measurements and evaluation of residual stress. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON RESIDUAL STRESS. **Proceedings**. Germany: Garmisch, Partenkirchen, 1986, p.3-26.
- [31] HAUKE V. **Structural and residual stress analysis by nondestructive methods**. Elsevier, Amsterdam, 1997.
- [32] GRANT, P.V. et al. **Measurement good practice guide No. 53**. National Physical Laboratory, UK, p.53, 2002.
- [33] American Society for Testing and Materials. **ASTM E 837-99**: Standard test method for determining residual stresses by the hole-drilling strain-gage method.
- [34] SCHAJER, G. **Encyclopedia of materials science and technology**. Pergamon. Oxford, 2001.
- [35] NOYAN, I.C.; COHEN, J.B. **Residual stress** - Measurement by diffraction and interpretation. New York: Springer-Verlag, 1987.
- [36] ROOT, J. H.; KATSARAS J.; PORTER J.; LEITCH. B.W. Neutron diffraction maps of stress concentration near notches under load at temperature. **Journal of Pressure Vessel Technology**, p. 366-370, 2002.
- [37] Prevéy, P.S. Current applications of X-ray diffraction residual stress measurement. **Developments in Materials Characterization Technologies ASM International**. OH, p. 103-110, 1996.
- [38] Prevéy, P.S. X-ray diffraction residual stress techniques. **Metals Handbook**. US, p. 380-392, 1986.
- [39] LIMA, N.B. **Influência da textura em medidas da tensão residual**. 1991. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [40] CALLISTER, W.D. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. 5.ed., São Paulo: LTC, 2002.

- [41] JENKIS, R. **Instrumentation - modern powder diffraction**. Washington: Mineralogy Society of America, 1989.
- [42] CONNOLLY, J. R. **Introduction to X-ray powder diffraction**. Spring, 2005.
- [43] KAHM, H. **Notas de aula de difração de raios X**. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [44] WINHOLTZ, R.A.; COHEN, J.B. **Generalized least-squares determination of triaxial stress states by X-ray diffraction and the associated errors**. Department of Materials Science and Engineering, Northwestern University, Easton, USA, p. 189-199, 1988.
- [45] LODINI, A.; **Analysis of residual stress by diffraction using neutron and synchrotron radiation**. Taylor & Francis, p.19, 2003.
- [46] GUIMARÃES, L.R. **Estudo de parâmetros experimentais envolvidos na determinação de macrotensões residuais, em tubos de aço inoxidável, pelo método da difração de raios X**. 1990. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [47] EIGENMANN, B.; MACHERAUCH, E. **Röntgenographische untersuchung von spannungszuständen in werkstoffen**. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, p. 426-437, 1996.
- [48] LO, K.H.; LAI, J.K.L.; SHEK, C.H.; LI, D.J. Effects of pre-treatment on the AC magnetic susceptibility and ageing behavior of duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering A**, Elsevier, 2006.
- [49] CULLITY, B.D.; GRAHAM, C.D. **Introduction to magnetic materials**. 2nd ed. Wiley-IEEE, 2009.
- [50] PEREIRA, R.D. **Notas de aula - Susceptibilidade magnética**. Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo.

- [51] RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65 -71, 1969.
- [52] ANTONIO, S.G. **Aplicação da difração de raios X por policristais e do método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas no estudo de polimorfos cristalinos de fármacos**. 2010. Tese (Doutorado). Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, São Paulo.
- [53] McCUSKER, L.B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUËR, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n.1, p. 36-50, 1999.
- [54] TOBY, B.H. CIF applications. XII. Inspecting Rietveld fits from pdCIF: pdCIFplot. **Journal of Applied Crystallography**, p. 1285-1287, 2003.
- [55] BORIS, N.E. About this issue including the latest diffraction data, techniques, meeting reports and upcoming subscription changes. **Powder Diffraction**, v. 27, n. 3, p.171-171, 2012.
- [56] PAIVA-SANTOS, C.O. **Aplicações do método de Rietveld**. Instituto de Química. UNESP, São Paulo, 2009.
- [57] CALLIGARIS, G.A.; SANTOS, A.O.; TOGNON, M; CARDOSO, L.P. **Caracterização de argamassas em edifícios históricos utilizando a difração de raios X**. Unicamp, São Paulo.
- [58] PAIVA-SANTOS, C.O. **Fontes mais comuns de problemas durante aplicação do método de Rietveld**. Instituto de Química. UNESP, São Paulo.
- [59] **CATÁLOGO Sandvick** – Disponível em: <<http://www.sandvik.com.br>>. Acesso em 29 de outubro de 2012.
- [60] **OUTOKUMPU Corrosion handbook**. 2304 - High Strength Duplex Welded Stainless Tubular Products. Disponível em: <<http://www.outokumpu.com>>. Acesso em 17 de janeiro de 2011.

- [61] TAMIASSO, M.C.; ANSCHAU, L.S.N. **Avaliação quantitativa das fases presentes no aço inoxidável duplex UNS S32304**. 2009. Projeto de Graduação (Graduação em Engenharia Mecânica) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.
- [62] LARSON, A. C.; VON DREELE, R.B. **Los Alamos National Laboratory: Los Alamos**, p. 224, 2004.
- [63] TOBY, B.H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal Applied Crystallography**. v.34, p. 210-213, 2001.
- [64] JOHANSSON, J; ODÉN, M; ZENG, X.H. **Acta Mater**, v. 47, p. 2669 -2684, 1999.
- [65] SILVA, S.D. **Efeito do tratamento térmico pós-soldagem no comportamento em corrosão e nas propriedades mecânicas do aço inoxidável duplex UNS S32304**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2010.

## ANEXO A – RESULTADOS DO REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD

Códigos das fichas cristalográficas (CIF) utilizadas				
Fases				
Ferrita	Austenita	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
ICSD_64795	ICSD_108132	ICSD_167268	ICSD_15840	ICSD_26410

- **Amostra CR**

Ferrita:

### DADOS DA FASE

Fórmula geral	<b>Fe</b>
Massa molar	<b>55.85 g/mol</b>
Estrutura cristalina	<b>cúbica</b>
Grupo espacial	<b>I m -3 m (229)</b>
Parâmetro de rede	<b>a=2.8767(0) Å</b>
Razão	<b>a/b=1.0000 b/c=1.0000 c/a=1.0000</b>
Volume da célula	<b>23.81(0) Å<sup>3</sup></b>
Z	<b>2</b>
Densidade calculada	<b>7.79099 g/cm<sup>3</sup></b>

### PARÂMETROS ATÔMICOS

Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å <sup>2</sup> ]
<b>Fe1</b>		<b>2a</b>	<b>m-3m</b>		<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.0032(2)</b>

Austenita:

### DADOS DA FASE

Fórmula geral	<b>C<sub>0.08</sub> Fe<sub>3.92</sub></b>
Massa molar	<b>220.01 g/mol</b>
Estrutura cristalina	<b>cúbica</b>
Grupo espacial	<b>F m -3 m (225)</b>
Parâmetro de rede	<b>a=3.6024(1) Å</b>
Razão	<b>a/b=1.0000 b/c=1.0000 c/a=1.0000</b>
Volume da célula	<b>46.75(0) Å<sup>3</sup></b>
Z	<b>1</b>
Densidade calculada	<b>7.81436 g/cm<sup>3</sup></b>

### PARÂMETROS ATÔMICOS

Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å <sup>2</sup> ]
Fe1		4a	m-3m	0.98071	0	0	0	0.0054(2)
C1		4a	m-3m	0.0193	0	0	0	0.0094(2)

- **Amostra A**

Ferrita:

### DADOS DA FASE

Fórmula geral	Fe
Massa molar	55.85 g/mol
Estrutura cristalina	cúbica
Grupo espacial	I m -3 m (229)
Parâmetro de rede	a=2.8746(0) Å
Razão	a/b=1.0000 b/c=1.0000 c/a=1.0000
Volume da célula	23.75(0) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidade calculada	7.80804 g/cm <sup>3</sup>

### PARÂMETROS ATÔMICOS

Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å <sup>2</sup> ]
Fe1		2a	m-3m		0	0	0	0.0018(2)

Austenita:

### DADOS DA FASE

Fórmula geral	C <sub>0.24</sub> Fe <sub>3.76</sub>
Massa molar	212.87 g/mol
Estrutura cristalina	cúbica
Grupo espacial	F m -3 m (225)
Parâmetro de rede	a=3.5951(1) Å
Razão	a/b=1.0000 b/c=1.0000 c/a=1.0000
Volume da célula	46.47(0) Å <sup>3</sup>
Z	1
Densidade calculada	7.60672 g/cm <sup>3</sup>

### PARÂMETROS ATÔMICOS

Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å <sup>2</sup> ]
Fe1		4a	m-3m	0.94	0	0	0	0.0035(3)
C1		4a	m-3m	0.06	0	0	0	0.012(31)

- **Amostra B**

Ferrita:

**DADOS DA FASE**

Fórmula geral	<b>Fe</b>
Massa molar	<b>55.85 g/mol</b>
Estrutura cristalina	<b>cúbica</b>
Grupo espacial	<b>I m -3 m (229)</b>
Parâmetro de rede	<b>a=2.876( ) Å</b>
Razão	<b>a/b=1.0000 b/c=1.0000 c/a=1.0000</b>
Volume da célula	<b>23.79(0) Å<sup>3</sup></b>
Z	<b>2</b>
Densidade calculada	<b>7.79684 g/cm<sup>3</sup></b>

**PARÂMETROS ATÔMICOS**

Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å <sup>2</sup> ]
<b>Fe1</b>		<b>2a</b>	<b>m-3m</b>		<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.0017(2)</b>

Austenita:

**DADOS DA FASE**

Fórmula geral	<b>C<sub>0.24</sub> Fe<sub>3.76</sub></b>
Massa molar	<b>212.87 g/mol</b>
Estrutura cristalina	<b>cúbica</b>
Grupo espacial	<b>F m -3 m (225)</b>
Parâmetro de rede	<b>a=3.5975(1) Å</b>
Razão	<b>a/b=1.0000 b/c=1.0000 c/a=1.0000</b>
Volume da célula	<b>46.56(0) Å<sup>3</sup></b>
Z	<b>1</b>
Densidade calculada	<b>7.59132 g/cm<sup>3</sup></b>

**PARÂMETROS ATÔMICOS**

Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å <sup>2</sup> ]
<b>Fe1</b>		<b>4a</b>	<b>m-3m</b>	<b>0.94</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.0080</b>
<b>C1</b>		<b>4a</b>	<b>m-3m</b>	<b>0.06</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.0120</b>

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:**DADOS DA FASE**

Fórmula geral	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Massa molar	151.99 g/mol
Estrutura cristalina	trigonal
Grupo espacial	R -3 c (167)
Parâmetro de rede	a=4.9838(9) Å c=13.6291(32) Å
Razão	a/b=1.0000 b/c=0.3657 c/a=2.7347
Volume da célula	293.17(11) Å <sup>3</sup>
Z	6
Densidade calculada	5.165 g/cm <sup>3</sup>

**PARÂMETROS ATÔMICOS**

Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å <sup>2</sup> ]
Cr1		12c	3.		0	0	0.3477(4)	0.0299(13)
O1		18e	.2		0.320(4)	0	1/4	0.050(5)

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:**DADOS DA FASE**

Fórmula geral	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Massa molar	159.69 g/mol
Estrutura cristalina	trigonal
Grupo espacial	R -3 c (167)
Parâmetro de rede	a=5.0613(13) Å c=13.2998(26) Å
Razão	a/b=1.0000 b/c=0.3806 c/a=2.6277
Volume da célula	295.05(13) Å <sup>3</sup>
Z	6
Densidade calculada	5.39203 g/cm <sup>3</sup>

**PARÂMETROS ATÔMICOS**

Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å <sup>2</sup> ]
Fe1		12c	3.		0	0	0.3521(8)	0.0080
O1		18e	.2		0.170(5)	0	1/4	0.0120

- **Amostra C**

Ferrita:

**DADOS DA FASE**

Fórmula geral	<b>Fe</b>
Massa molar	<b>55.85 g/mol</b>
Estrutura cristalina	<b>cúbica</b>
Grupo espacial	<b>I m -3 m (229)</b>
Parâmetro de rede	<b>a=2.8773(1) Å</b>
Razão	<b>a/b=1.0000 b/c=1.0000 c/a=1.0000</b>
Volume da célula	<b>23.82(0) Å<sup>3</sup></b>
Z	<b>2</b>
Densidade calculada	<b>7.78636 g/cm<sup>3</sup></b>

**PARÂMETROS ATÔMICOS**

Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å <sup>2</sup> ]
<b>Fe1</b>		<b>2a</b>	<b>m-3m</b>		<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.0080</b>

Austenita:

**DADOS DA FASE**

Fórmula geral	<b>C<sub>0.24</sub> Fe<sub>3.76</sub></b>
Massa molar	<b>212.87 g/mol</b>
Estrutura cristalina	<b>cúbica</b>
Grupo espacial	<b>F m -3 m (225)</b>
Parâmetro de rede	<b>a=3.5962(3) Å</b>
Razão	<b>a/b=1.0000 b/c=1.0000 c/a=1.0000</b>
Volume da célula	<b>46.51(1) Å<sup>3</sup></b>
Z	<b>1</b>
Densidade calculada	<b>7.60006 g/cm<sup>3</sup></b>

**PARÂMETROS ATÔMICOS**

Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å <sup>2</sup> ]
<b>Fe1</b>		<b>4a</b>	<b>m-3m</b>	<b>0.94</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.0080</b>
<b>C1</b>		<b>4a</b>	<b>m-3m</b>	<b>0.06</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.0120</b>

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:**DADOS DA FASE**

Fórmula geral	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Massa molar	151.99 g/mol
Estrutura cristalina	trigonal
Grupo espacial	R -3 c (167)
Parâmetro de rede	a=4.9781(3) Å c=13.6147(9) Å
Razão	a/b=1.0000 b/c=0.3656 c/a=2.7349
Volume da célula	292.20(3) Å <sup>3</sup>
Z	6
Densidade calculada	5.18223 g/cm <sup>3</sup>

**ATOMIC PARAMETERS**

Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å <sup>2</sup> ]
Cr1		12c	3.	0	0	0	0.34881(17)	0.0146(4)
O1		18e	.2	0.3124(12)	0	1/4		0.0288(22)

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:**DADOS DA FASE**

Fórmula geral	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Massa molar	231.54 g/mol
Estrutura cristalina	cúbica
Grupo espacial	F d -3 m (227)
Parâmetro de rede	a=8.4509(2) Å
Razão	a/b=1.0000 b/c=1.0000 c/a=1.0000
Volume da célula	603.54(4) Å <sup>3</sup>
Z	8
Densidade calculada	5.09607 g/cm <sup>3</sup>

**PARÂMETROS ATÔMICOS**

Atom	Ox.	Wyc.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å <sup>2</sup> ]
Fe1		8a	-43m	1/8	1/8	1/8	1/8	0.0152(8)
Fe2		16d	-.3m	1/2	1/2	1/2	1/2	0.0288(7)
O1		32e	.3m	0.26394(33)	0.26394(33)	0.26394(33)	0.26394(33)	0.0211(20)