

DETERMINAÇÃO DE FERRITA  $\delta$  EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENITICOS MEDIANTE MICROSCOPIA QUANTITATIVA.

Robson Guimarães Lopes (1)

Juan Alberto Giosa (2)

RESUMO:

O método de cálculo da fração pontual para determinação da fração volumétrica de um determinado constituinte é apresentado. Uma avaliação dos erros estatísticos introduzidos utilizando o método de contagem sistemática de ponto é realizada seguindo as considerações de Hilliard-Cahn e Gladman-Woodhead. São testados diferentes métodos de ataque metalográfico a fim de revelar a presença de ferrita  $\delta$  para posteriormente ser feita a determinação da fração volumétrica presente. O método utilizado parece adequado para determinar frações volumétricas de ferrita  $\delta$  em aços inoxidáveis austeníticos.

---

(1) Membro da ABM, Técnico em Metalurgia, Metalógrafo do Laboratório de Produtos Planos da ACESITA, Timóteo, MG.

(2) Membro da ABM, Engenheiro Mecânico, M.Sc., Chefe de Divisão de Laboratórios da ACESITA, Timóteo, MG.

## 1. INTRODUÇÃO

A existência de ferrita  $\delta$  em aços inoxidáveis austeníticos em quantidades determinadas é benéfica nos processos de soldagem, já que a mesma ajuda no alívio de tensões minimizando a aparição de trincas devido a corrosão sob tensão. Ao mesmo tempo ajuda a dissolver impurezas (p. ex. fósforo e enxofre). Por outro lado se as quantidades são elevadas poderão ser facilitados processos tais como corrosão diferenciada em fases distintas da matriz. Pelo exposto pode-se ver então a importância de quantificar a presença de ferrita  $\delta$ .

## 2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Todos os métodos utilizados para estimar frações volumétricas em seções bi-dimensionais dependem da equivalência entre essa fração volumétrica e a fração de área, fração linear ou fração pontual.

### 2.1 Relações Fundamentais no Cálculo da Fração Pontual.

Na microscopia ótica a observação é feita numa seção plana aleatória. Considerar-se-á que essa seção encontra-se dentro de um cubo de aresta  $L$ , paralelo ao Plano  $XY$  (figura 1). Sobre esse plano é superposto então um arranjo regular de pontos de forma tal que alguns deles cairão sobre algumas partículas de, por exemplo, uma fase  $\alpha$  na estrutura. A fração de pontos que se encontram sobre a fase  $\alpha$  será então  $P_p(x,y,z)$ .

O valor esperado de  $P_p(x,y,z)$  considerado em todo o domínio (isto

é, todas as posições dos pontos exploradores dentro da estrutura) é

$$E(P_p) = \int_0^L \int_0^L \int_0^L P_p(x,y,z) F(x,y,z) dx dy dz$$

Eq. 2.1.1

Onde  $P_p(x,y,z)$  é a fração pontual ocupada pela fase  $\alpha$  e  $F(x,y,z)$   $dx dy dz$  a probabilidade de encontrar um ponto na faixa  $x + dx$ ,  $y + dy$ ,  $z + dz$ : Pode-se ver considerando a teoria estatística, que o "valor esperado" de  $P_p(x,y,z)$ , função das variáveis aleatórias  $x$ ,  $y$  e  $z$ , é simplesmente a média da função considerada no domínio  $0 \leq x \leq L$ ,  $0 \leq y \leq L$ ,  $0 \leq z \leq L$ , isto é

$$E(P_p) = \overline{P_p}$$

Eq. 2.1.2

Devido ao fato que a probabilidade total deve ser a unidade ( $\int_0^L \int_0^L \int_0^L F(x,y,z) dx dy dz = 1$ ),  $F(x,y,z)$  deverá ser

$$F(x,y,z) = \frac{1}{L^3}$$

Substituindo em 2.1.1.

$$\overline{P_p} = \int_0^L \int_0^L \int_0^L P_p(x,y,z) \frac{1}{L^3} dx dy dz$$

Eq. 2.1.3

Onde o  $P_p(x,y,z) dx dy dz$  é o volume da fase  $\alpha$  contido na região delimitada por  $x + dx$ ,  $y + dy$ ,  $z + dz$ .

Logo

$$\int_0^L \int_0^L \int_0^L P(x,y,z) dx dy dz = V_\alpha$$

Eq. 2.1.4

É o volume total da fase  $\alpha$  na amostra cúbica. Substituindo em 2.1.3

$$\frac{\bar{p}}{p} = \frac{V_\alpha}{L^3} = V_v$$

Eq. 2.1.5

É importante frisar que devido ao fato de terem sido utilizadas três coordenadas para localizar o ponto explorador, a Equação 2.1.5 é invariante com referência a mudança da orientação entre o plano analisado e a estrutura tridimensional, razão pela qual não é necessário aleatorizar este plano na análise de fração volumétrica.

## 2.2 Análise dos Erros da determinação das frações volumétricas

Antes de tratar os erros estatísticos serão mencionadas outras fontes de erros presentes na análise da fração volumétrica. A palavra "BIAS" será utilizada para indicar um erro residual impossível de eliminar independentemente do número de observações realizadas.

### 2.2.1. "BIAS" Estatístico

Este erro é introduzido devido a escolha errada do parâmetro que determina a duração da análise. Por exemplo, na contagem de pontos o parâmetro pode ser escolhido entre:

- a) Aplicação de um determinado número de pontos.
- b) Continuar a análise até que um determinado número de pontos tenham caído dentro das fronteiras do constituinte cuja fração volumétrica pretende-se estimar.

Neste caso a escolha do segundo critério fornecerá resultados consistentes, porém irreais<sup>(1)</sup>. Em geral quando a propriedade a ser medida pode-se expressar como o quociente entre duas variáveis experimentais (no caso de determinações da fração volumétrica através da contagem de pontos  $V_v = \frac{P_\alpha}{P}$  com  $P_\alpha$  pontos na fase  $\alpha$  e  $P$  total de pontos aplicados) a variável no denominador é a que deve ser predeterminada<sup>(1)</sup>.

#### 2.2.2. "BIAS" devido a falhas na observação da seção real

Toda análise realizada relacionando fração pontual com fração volumétrica só é válida quando as medições são realizadas numa seção bidimensional. Em metalografia ótica esta condição não é satisfeita quando um constituinte está em relevo devido a ataque ou polimento diferencial.

#### 2.2.3. Erros devido à falta de resolução

Este erro é provocado pela falta de definição das fronteiras do constituinte. Esta falta de definição é devida à resolução limitada do microscópio ou ataque metalográfico inadequado.

#### 2.2.4. Erros Estatísticos

Os erros estatísticos envolvidos nos diferentes procedimentos utilizados na determinação da fração volumétrica de um determinado constituinte foram testados teoricamente por Hilliard e Cahn<sup>(2)</sup>. O desvio padrão  $\sigma(V_v)$  pode ser utilizado como uma medida da reprodutibilidade da análise. Usualmente o erro relativo é mais importante que o absoluto. Este erro é representado por um coeficiente de variação definido como  $CV = \frac{\sigma(V_v)}{V_v}$ . No caso da determinação da fração volumétrica através da contagem sistemática de pontos, onde os pontos aplicados encontram-se distribuídos em forma regular, o cálculo de variância pode ser realizado sob determinadas condições<sup>(2)</sup>. Será considerado o caso no qual pode ser aceitas as seguintes condições:

- a) A distância entre pontos aplicados é tal que exclui a possibilidade de que dois ou mais pontos caiam numa área da fase cuja fração volumétrica está sendo determinada. (condição de Hilliard<sup>(1)</sup>)
- b) Que dita fase esteja distribuída aleatoriamente no plano de polimento. Neste caso a variância tanto para contagem uni ou bidimensional está dada por <sup>(2)</sup>.

$$\sigma^2 (V_v) = \sigma^2 (P_p) = \frac{V_v}{p} = \frac{P_p}{p}$$

Eq. 2.2.1

Então

$$\frac{\sigma^2 (V_v)}{V_v^2} = \frac{1}{PV_v} = \frac{1}{P_\alpha}$$

Eq. 2.2.2

Estas equações foram derivadas na suposição que as áreas de fase em estudo estão distribuídas aleatoriamente. Esta condição é cumprida estritamente no limite quando  $V_v \rightarrow 0$ . Além disso fica claro que a equação 2.2.1 não é aplicável para grandes frações volumétricas já que  $\sigma^2 (P_p) \rightarrow 1/P$  com  $V_v \rightarrow 1$  quando na realidade a variância deveria tender a zero nesse limite. A expressão para a variância deverá satisfazer duas condições para que seja válida em toda a faixa de frações volumétricas.

- 1) Deverá ser simétrica em  $V_v$  e  $(1 - V_v)$  para que seja independente do constituinte sobre o qual esta sendo feita a contagem.
- 2) Deverá ser satisfeita para o limite  $V_v \rightarrow 0$

A expressão mais simples que preenche estes requisitos é <sup>(3)</sup>.

$$\sigma^2 (V_v) = \sigma^2 (P_p) = \frac{1}{P} V_v(1 - V_v)$$

Eq. 2.2.3

Que leva a

$$\frac{\sigma^2 (V_v)}{V_v^2} = \frac{\sigma^2 (P_p)}{P_p^2} = \frac{1 - V_v}{P_\alpha}$$

Eq. 2.2.4

Finalmente é importante frisar que o desvio padrão de amostras sistemáticas pode-se comportar erraticamente se o grau de correlação entre o procedimento de amostragem e a população é muito elevada.

### 3. MÉTODO DA CONTAGEM SISTEMÁTICA DE PONTOS

#### 3.1. Considerações gerais

Uma avaliação de erros estatísticos revela que a exatidão de uma análise está determinada principalmente pelo número de observações. Esta conclusão só é válida porém, se a densidade de observações no plano de polimento não é muito grande. Para o caso da contagem sistemática de pontos a densidade ótima corresponde, no máximo, a um ponto por partícula do constituinte sendo analisado (denominado  $\alpha$ ). Se esta condição é satisfeita, a contagem sistemática de pontos é a que apresenta menores desvios para o mesmo número de observações. Falta então definir como a contagem de pontos deverá ser realizada para obter os melhores resultados.

O primeiro passo é determinar o ataque metalográfico mais adequado. Este além de revelar no plano de polimento todo o constituinte a ser analisado, deverá permitir sua perfeita diferenciação com referência a outros constituintes presentes.

O segundo passo é decidir qual é o máximo erro a ser tolerado. Fixado este valor se faz uma estimativa grosseira da fração volumétrica aplicando alguns pontos à amostra. De posse desse dado poderá ser determinado, de forma provisória, o número total de pontos a aplicar a fim de obter a exatidão desejada. No próximo ítem será explicada em detalhe como é feita esta determinação.

O próximo passo é a escolha do retículo. Este deverá permitir o menor tempo de contagem, isto é o escolhido deverá ser aquele de maior número de pontos compatível com a condição de Hilliard<sup>(2)</sup>.

Outro fato a ser levado em conta são os pontos que caem muito perto das fronteiras entre constituintes, resultando difícil determinar a qual pertencem. Esses deverão ser contados como 1/2. Existem duas razões para fazer isto.

- a) Se um ponto duvidoso é definido como pertencendo a um determinado constituinte, corre-se o risco de introduzir um "BIAS" subjetivo.
- b) O registro do número de pontos duvidosos fornece uma ideia da magnitude do erro experimental.

### 3.1.1. Determinação do número total de pontos a aplicar.

Como já foi colocada no ítem anterior, primeiramente resulta necessário fixar o valor do erro aceitável.

Fixado esse erro pode-se optar por duas formas de calcular o número total de pontos que devem ser aplicados:

- a) Segundo a Norma ASTM E 562<sup>(5)</sup> que baseia o cálculo na hipótese de que o material é uma "mistura de Poisson", e portanto segue essa estatística.
- b) Utilizando a expressão derivada por Gladman e Woodhead<sup>(4)</sup> para a variância.



O primeiro método baseia-se na equação 2.2.2 mediante a qual pode-se calcular a quantidade de pontos que devem ser aplicados para se obter um determinado erro através de

$$P = \left( \frac{\sigma(V_V)}{V_V} \right)^{-2} \frac{1}{V_V} = CV^{-2} \frac{1}{V_V}$$

Eq. 3.1.1

A utilização desta expressão deverá ser realizada levando em conta as considerações feitas em 2.2.4.

O segundo método utilizado para determinar a quantidade de pontos a ser aplicada baseia-se na equação 2.2.3. Então

$$P = \left( \frac{\sigma(V_V)}{V_V} \right)^{-2} \frac{1 - V_V}{V_V} = CV^{-2} \frac{1 - V_V}{V_V}$$

Eq. 3.1.2

### 3.2. Tratamento Matemático dos Resultados das Medições

Devido ao fato que a variável em estudo ( $P\alpha$ ) segue uma distribuição diferente da normal, para aplicar essa distribuição, a fim de facilitar o tratamento estatístico dos resultados, será necessária a utilização do "Teorema do Limite Central". Este teorema postula que a distribuição das médias de amostras aleatórias de tamanho  $M$  extraídas de uma população arbitrária aproxima-se da distribuição normal a medida que  $M$  aumenta independente do tipo de distribuição seguida pela variável aleatória.

Para utilizar este teorema a totalidade dos pontos aplicados será dividida em subgrupos contendo a mesma quantidade de pontos cada um. Terá-se então, supondo  $n$  subgrupos,  $n$  valores de  $P_T$  (total de pontos aplicados por subgrupos) e  $n$  valores de  $P_\alpha$  (quantidade de pontos dentro de  $\alpha$  por subgrupos). Calcula-se a seguir:

$$\overline{P_{\alpha}} = \frac{\sum^n P_{\alpha}}{n}$$

Eq. 3.2.1

e

$$\overline{V_V} = \frac{\overline{P_{\alpha}}}{P_T}$$

Eq. 3.2.2

Para analisar estatisticamente os resultados, calcula-se a variância.

$$\sigma^2_{P_{\alpha}} = \frac{\sum^n (P_{\alpha} - \overline{P_{\alpha}})^2}{n - 1}$$

Eq. 3.2.3

e o desvio padrão

$$\sigma_{P_{\alpha}} = \sqrt{\sigma^2_{P_{\alpha}}}$$

Eq. 3.2.4

Com este valor é determinado o erro padrão da média como

$$\Delta = \frac{\sigma_{P_{\alpha}}}{\sqrt{n-1}}$$

Eq. 3.2.5

O qual multiplicado por 2 permite obter o limite de confiança a 95%

$$LC = 2 \frac{\sigma P_{\alpha}}{\sqrt{n-1}}$$

Eq. 3.2.6

Com este valor é possível calcular o limite de confiança relativo de  $P_{\alpha}$ .

$$LCR = \frac{LC}{P_{\alpha}}$$

Eq. 3.2.7

Que também será o limite de confiança relativo da fração volumétrica de  $\alpha$ .

#### 4. TÉCNICAS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

##### 4.1 Determinação do tipo de Ataque Metalográfico.

Para uma contagem bem sucedida é primordial a clara identificação da fase a ser quantificada. Assim é ideal que somente esta seja revelada sob ação de soluções reativas. Dentre os vários tipos testados o ataque eletrolítico com uma solução de 8 g. de NaOH e 92 ml de  $H_2O$  foi que apresentou os melhores resultados. Este ataque apresentou como vantagens:

- . Facilidade de preparação da solução
- . Não toxicidade
- . Rapidez de ataque
- . Permite variações na intensidade de corrente e no tempo de ataque.

. Apresenta uma superfície de amostra com baixa incidência de manchas e a ferrita  $\delta$  é claramente destacada.

#### 4.2. Determinação das Condições de Observação e Contagem

As medições foram realizadas num microscópio com imagem projetada em tela de observação. Construiu-se por processo fotográfico uma rede de 25 interceptos, utilizando-se como material de fabricação filme gráfico. A escolha do número de interceptos é realizada de forma tal que a rede permita o menor tempo de contagem, ou seja, tenha o maior número de interceptos, e ainda seja compatível com a condição de Hilliard na magnificação escolhida para realizar a contagem. Para isso foram feitos testes em diferentes amostras a fim de determinar o aumento adequado para obter uma boa definição das colônias de ferrita  $\delta$  e em função do aumento obtido foi escolhida a rede. Os desvios da condição de Hilliard de amostra para amostra foram corrigidos mediante pequenas variações na magnificação utilizada para a observação sem que isto afetasse a boa resolução obtida nos testes prévios. Assim não há uma magnificação pré-definida, sendo a mesma escolhida em função das características do constituinte que deseja-se quantificar, devendo porém a mesma ser mantida ao longo de toda a análise.

Faz-se importante ressaltar que um posicionamento apropriado da amostra, e conseqüentemente das colônias de ferrita, com referência à rede de contagem contribui para se obedecer a condição de Hilliard e também evitar um alto grau de correlação entre a população e o procedimento de amostragem, o que poderia originar um comportamento errático do desvio padrão utilizado para avaliar os erros estatísticos. Na figura 2 mostra-se uma situação onde, através de uma inclinação da amostra, torna-se possível executar a estimativa correta.

Uma vez tendo-se amostra posicionada corretamente, inicia-se a sistemática de contagem, seleciona-se o campo de leitura e através de posteriores deslocamentos da amostra nos eixos x ou y em uma quantidade pré-definida, medida no próprio microscópio, obtêm-se os dados necessários para os cálculos.

Discutir-se-iam a continuação algumas considerações que devem ser levados em conta a fim de realizar a contagem de forma tal de introduzir o menor número de erros possíveis.

No presente trabalho as medições foram embasadas na Norma ASTM E 562-76, onde ressalta-se a importância de usar-se um contador mecânico a fim de evitar a introdução de erros subjetivos no processo. Foi utilizando então como instrumento de contagem uma calculadora programável com impressora, instrumentada com um programa contador<sup>(6)</sup>.

Por outra parte durante uma observação ao microscópio, existem 3 possibilidades de se apresentar o par ponto explorador-colônia de ferrita  $\delta$ , como é mostrado na figura 3.

Discutir-se-iam a continuação os três casos possíveis.

Caso A: Quando o ponto explorador está claramente posicionado sobre a colônia de ferrita  $\delta$ , considera-se um intercepto (1)

Caso B: Quando o ponto explorador está claramente posicionado fora da colônia de ferrita  $\delta$ , considera-se zero (0).

Caso C: Quando o ponto explorador está na interfase entre os dois constituintes, considera-se meio intercepto, pelas razões expostas no item 3.1.

Pelo exposto, resulta evidente que o programa contador deverá aceitar estas 3 situações. Além disso no mesmo programa está introduzida toda análise estatística dos resultados tal como desenvolvido no item 3.2.

#### 4.3. Determinação da Fração Volumétrica

O primeiro passo consiste em determinar de forma aproximada a fração volumétrica de ferrita  $\delta$ . Para isso foram aplicados em cada amostra um número reduzido de pontos, por exemplo 2.000, e a fração calculada através de  $V_v = P_\alpha / P$  com  $P_\alpha$  pontos na fase  $\alpha$  e  $P$  total

de pontos aplicados. De posse desse valor provisório foi fixado um erro máximo admissível para análise (em torno de 10% neste trabalho). A seguir, utilizando a Equação 3.1.1. determinou-se o número total de pontos a aplicar, a fim de manter o resultado dentro dos limites dos erros pré-fixados.

Repete-se o primeiro passo agora com o número de pontos calculado para determinar então o valor de  $V_v$  e fazer o tratamento estatístico dos resultados como foi exposto no item 3.2. Um resumo dos resultados obtidos para diferentes amostras encontra-se na tabela 4.1.

AMOSTRA	AÇO (AISI)	$V_v$ [%]	LCR	RESULTADOS
1	316 L	3,12	13,3	$3,1 \pm 0,4$
2	316 L	3,43	14,3	$3,4 \pm 0,5$
3	316 L	1,78	11,2	$1,8 \pm 0,2$
4	316 L	4,40	12,7	$4,4 \pm 0,6$
5	304 L	1,05	10,7	$1,0 \pm 0,1$
6	304 L	4,20	12,5	$4,2 \pm 0,5$
7	304 L	1,27	10,5	$1,3 \pm 0,1$

TABELA 4.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

## 5. CONCLUSÕES

1. O método de contagem sistemática de pontos, embora lento e trabalhoso, parece satisfatório para determinar frações volumétricas de ferrita  $\delta$  em aços inoxidáveis austeníticos. Todavia, devido ao relativo alto grau de correlação existente entre o método

do de amostragem e a forma que se apresenta distribuída a ferrita  $\delta$  em algumas amostras, ensaios adicionais deverão ser realizados visando à determinação de repetibilidade dos resultados obtidos e comparar os valores das variâncias determinadas experimentalmente com aquelas derivadas teoricamente por Hilliard<sup>(2)</sup> e Gladman-Woodhead<sup>(4)</sup>.

2. A fim de garantir a repetibilidade nos resultados, e evitar a introdução de erros deverão ser respeitadas as seguintes premissas básicas:
  - a) O ponto explorador deverá ser o menor tamanho possível.
  - b) O ataque metalográfico além de permitir diferenciar inequivocamente o constituinte em estudo, deverá fornecer uma imagem clara e bem definida quando observado ao microscópio na magnificação escolhida para a análise.
3. Para a identificação de ferrita  $\delta$  o reativo metalográfico que mostrou-se mais adequado, tanto para o aço 304L como para o 316L, foi o constituído por NaOH em água utilizado eletroliticamente com uma densidade de corrente de 1A/cm<sup>2</sup> durante um tempo que pode variar entre 10 a 40 segundos a temperatura ambiente.
4. O programa contador instrumentado na calculadora permitiu diminuir o tempo de contagem como também eliminou praticamente a possibilidade de introduzir erros subjetivos.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. R. T. De HOFF, F. M. RHINES (editors), Quantitative Microscopy, Mc Graw-Hill Book Company, New York, Cap. 3
2. J. E. HILLIARD, and J. W. CAHN, An Evaluation of Procedures in Quantitative Metallography for Volume-Fraction Analysis, Trans.

Metals Soc. AIME, 221, 344, (1961).

3. C. M. SELLARS, Quantitative Metallography, University of Sheffield, (1980).
4. T. GLADMAN, and J. H. WOODHEAD, The Accuracy of Point Counting in Metallographic Investigations, J. Iron Steel Inst., 194, 189, (1960).
5. ASTM E 562-76, Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count, (1976).
6. R. G. LOPES, J. A. GIOSA, Determinação da Fração Volumétrica de Ferrita  $\delta$  em Aços Inoxidáveis Tipo AISI 304L e 316L, Relatório Técnico IQ-IQL-379-986, Acesita, (1986).

#### ABSTRACT

The point fraction method to determine a volume fraction of a determined constituent is presented. An evaluation of the statistical errors introduced using the systematic manual point count method is realized following Hilliard-Cahn's and Gladman-Woodhead's considerations. Different metallographic etch methods are tested in order to reveal the presence of  $\delta$  ferrite for latter determination of the volumetric fraction. The method used seems to be adequate to determine volumetric fractions of  $\delta$  ferrite contained in austenitic stainless steel.



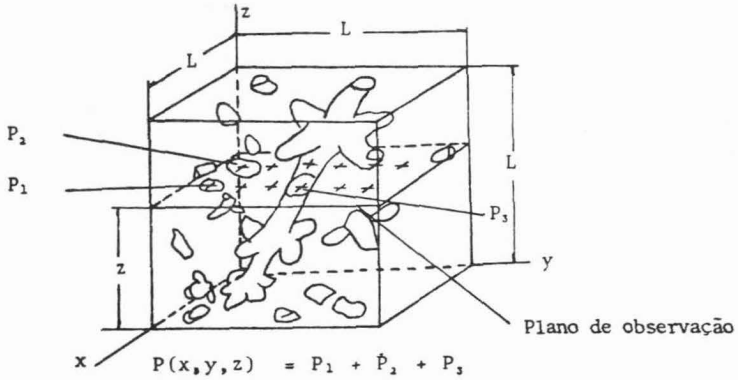


Fig. 1. Interseção do plano de teste com uma amostra

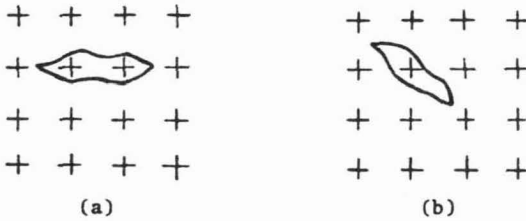


Fig. 2. a) Condição incorreta para estimativa (não cumpre Hilliard)  
b) Condição correta após inclinação da amostra

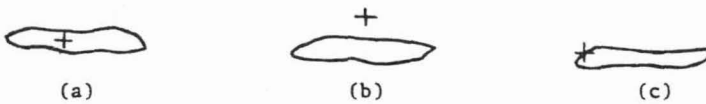


Fig. 3. Possíveis posições do ponto explorador.

