

# ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE MÉTODOS DE QUANTIFICAÇÃO DE FASES EM AÇOS UTILIZANDO DRX\*

Mariane Gonçalves de Miranda<sup>1</sup>  
Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando<sup>2</sup>  
João Batista Ribeiro Martins<sup>3</sup>  
Érica Simões Rodrigues<sup>4</sup>  
Luciana Xavier da Cruz Lima<sup>5</sup>

## Resumo

No âmbito industrial, a determinação de fases cristalográficas presentes nos aços deve ser executada de forma rápida e precisa. A Difração de Raios-X (DRX) é a técnica empregada que permite a análise de quantificação de fase. Neste trabalho, amostras de um dado aço laminado, contendo duas fases (austenita e ferrita) foram medidas utilizando a Difração de Raios-X por meio de quatro metodologias distintas, sendo elas as de Intensidade Relativa, Área Integrada, Refinamento de Rietveld Automático e Refinamento de Rietveld Manual. As três primeiras foram executadas no software HighScore Plus e a última foi realizada no software FullProf 2.05. Após avaliação comparativa dos parâmetros de qualidade estatística associada aos resultados de quantificação, utilizando as quatro metodologias, observou-se que a qualidade do ajuste do método de Rietveld Automático via HighScore é similar ao do FullProf, entretanto a primeira opção é a mais adequada para obtenção de resultados rápidos e eficientes, não necessitando de um conhecimento profundo do operador.

**Palavras-chave:** Difração de Raios-X; Refinamento de Rietveld; Quantificação de Fases.

## COMPARATIVE ANALYSIS BETWEEN PHASE QUANTIFICATION METHODS IN STEELS USING XRD

### Abstract

In the industrial sphere, the determination of crystallographic phases present in steels must be executed quickly and accurately. X-ray diffraction (XRD) is the technique employed to allow phase-quantization analysis. In this work, samples from rolled steel containing two phases (austenite and ferrite) were measured using by X-ray diffraction with four different methodologies: Relative Intensity, Integrated Area, Automatic Rietveld Refinement and Manual Rietveld Refinement. The first three were measured by HighScore Plus software and the last one was performed in the FullProf 2.05 software. After comparing the statistical quality parameters associated with the quantification results, using the four methodologies, it was observed that the quality of the adjustment of the Rietveld Automatic method by HighScore is similar to FullProf, however the first option is the most appropriated for obtaining fast and efficient results, not requiring a thorough knowledge of the technician.

**Keywords:** X-Ray Diffraction; Rietveld Refinement; Phase quantification.

<sup>1</sup> Mestranda em Engenharia Mecânica, PPGEM, UFES, Vitória, ES, Brasil.

<sup>2</sup> Doutor em Física Nuclear, PPGEM, UFES, Vitória, ES, Brasil.

<sup>3</sup> M.Sc. Metalurgia e Materiais, ArcelorMittal Tubarão Brazil R&D/UFES, Vitória, ES, Brasil.

<sup>4</sup> Mestranda em Eng. Metalúrgica de Materiais, PROPEMM, IFES, Vitória, ES, Brasil.

<sup>5</sup> Técnica em Metalurgia e Materiais, ArcelorMittal Tubarão, Vitória, ES, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

A difração de raios X - DRX tem sido uma técnica correntemente aplicada a análises de quantificação de fase, seja em controle de processo, análises de rotina ou em pesquisas científicas. No decorrer de uma análise, os raios X incidem sobre uma amostra a diferentes ângulos. Após a interação da radiação com o material analisado, parte desta se espalha de forma conservativa, conforme a Lei de Bragg, evidenciando a difração para diferentes planos  $hkl$  das redes cristalinas pertencentes às fases presentes. Como resultado, obtém-se um difratograma, o qual relaciona as posições de picos de difração com suas respectivas intensidades. [1]

A partir do espectro de difração, é possível empregar-se diferentes métodos de quantificação, os quais se ajustem melhor às condições do material a ser analisado, como, por exemplo, os métodos de Intensidade Relativa, Área Integrada e Refinamento de Rietveld. [2]

Majoritariamente, a quantificação de fases por difração baseia-se na intensidade dos picos difratados, uma vez que as intensidades integradas são diretamente proporcionais à quantidade volumétrica de uma dada fase presente na área irradiada da amostra. No entanto, diversos fatores podem alterar as intensidades, posição e perfil dos picos do difratograma, acarretando assim ao mascaramento dos resultados obtidos. No que diz respeito a amostras de aços, a precisão de obtenção dos valores das intensidades integradas é dificultada por fatores de absorção, fluorescência, tensões residuais, rugosidade superficial e presença de textura. [3]

O refinamento de Rietveld, diferentemente da maioria dos métodos de quantificação, não se baseia na integração das intensidades, mas sim nas características da medida e do material. Ele executa um refinamento simultâneo de parâmetros de fatores instrumentais do equipamento, efeitos óticos e de estrutura cristalina, como textura, tensões e tamanho do cristalito. Consequentemente, é possível alcançar resultados mais precisos e mais representativos, quando se analisa um material com uma estrutura muito distinta da randômica, normalmente utilizada em difração de pó. No entanto, este é um método que pode se tornar muito moroso e menos atrativo, quando o tempo passa a ser um ponto chave. [2]

No âmbito industrial, as análises de rotina e controle de processo requerem rapidez e agilidade. Alternativamente, com o avanço da informática, desenvolveram-se métodos automáticos de quantificação de fase para atender esse tipo específico de demanda. [2]

Dentro desse contexto, o objetivo deste trabalho é avaliar métodos de ajuste automático, que sejam mais representativos para quantificação de fases, aplicados a uma amostra de aço laminado. A caracterização de ajuste pertencente a cada método foi balizada em parâmetros de referência da qualidade a serem descritos neste trabalho.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 Materiais e Métodos

Amostras de um dado aço laminado, contendo duas fases (austenita e ferrita), foram preparadas por meio dos processos convencionais de lixamento (até 1200 mesh), polimento em pasta de diamante de 3 e 1 micra e finalizadas em sílica coloidal 0.05 micra.

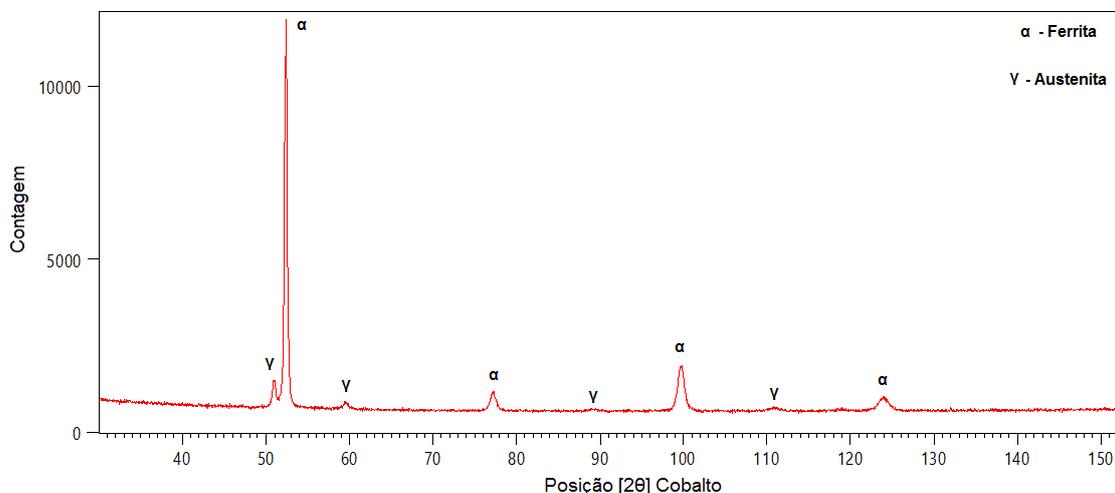
Para análise de fases, as amostras foram submetidas ao ensaio de difração utilizando o difratômetro de raios X modelo *Empyrean – PANalytical*, operando a 40kV e corrente de 40mA. A varredura foi de 5° a 150° graus, com passo de 0.02 e tempo de 10 s. Foi utilizado um conjunto de fendas fixas (DS1=1/4° e DS2=1°), filtro de ferro e detector Pixel 3D. O sinal-ruído alcançado foi de 0.8% e a radiação usada foi de cobalto ( $\lambda=1,7890 \text{ \AA}$ ), com o intuito de se evitar a fluorescência do ferro. Foi realizada uma medida de confirmação sobre a presença das fases (austenita e ferrita) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, na linha XTMS, utilizando comprimento de onda  $\lambda= 2,03497 \text{ \AA}$ .

Devido ao histórico de processamento do aço, fez-se uma análise de textura do material fazendo o uso do mesmo difratômetro descrito acima, porém com goniômetro de textura. Antes do ensaio, a superfície da amostra foi atacada com Nital 2%, a fim de eliminar qualquer tipo de textura oriunda do lixamento.

O procedimento de análise quantitativa de fases foi feito por meio de 4 métodos distintos. Os de Intensidade Relativa, Área Integrada e Refinamento de Rietveld Automático foram executados no software HighScore Plus. Já o Refinamento de Rietveld manual foi feito com o software FullProf 2.05.

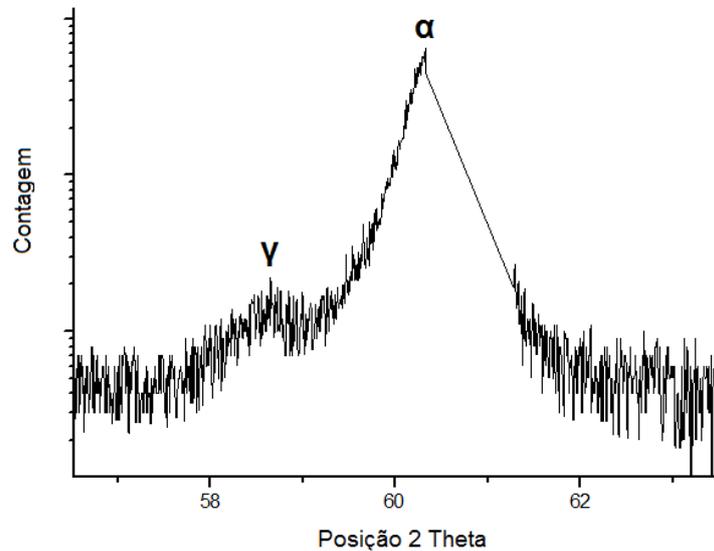
### 2.2 Resultados

Inicialmente, fez-se uma difração de raios X na amostra, com o objetivo de comprovar as fases ferrita e austenita presentes, de acordo com a figura 1.



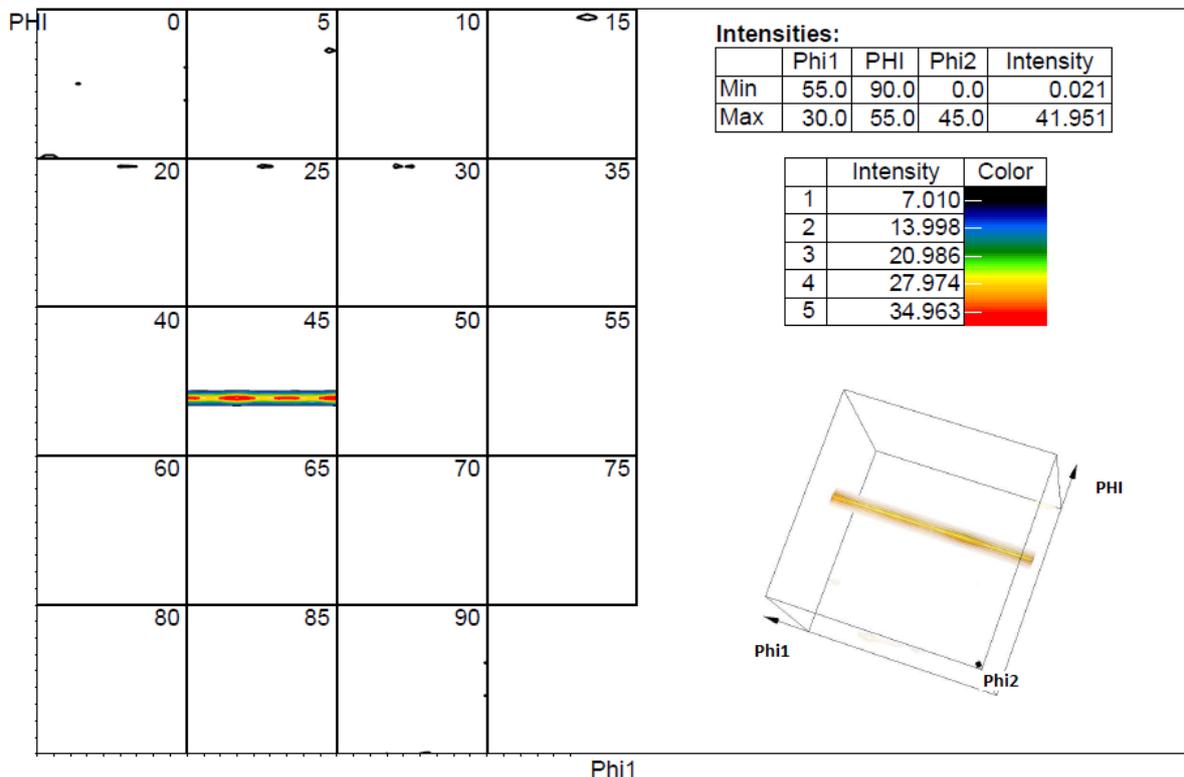
**Figura 1.** Difratograma de raios X da amostra de aço bifásica laminada. Radiação de Co.

Para efeito de confirmação das fases presentes na amostra estudada, fez-se outra análise de difração utilizando Luz Síncrotron no LNLS. A figura 2 apresenta os resultados obtidos.



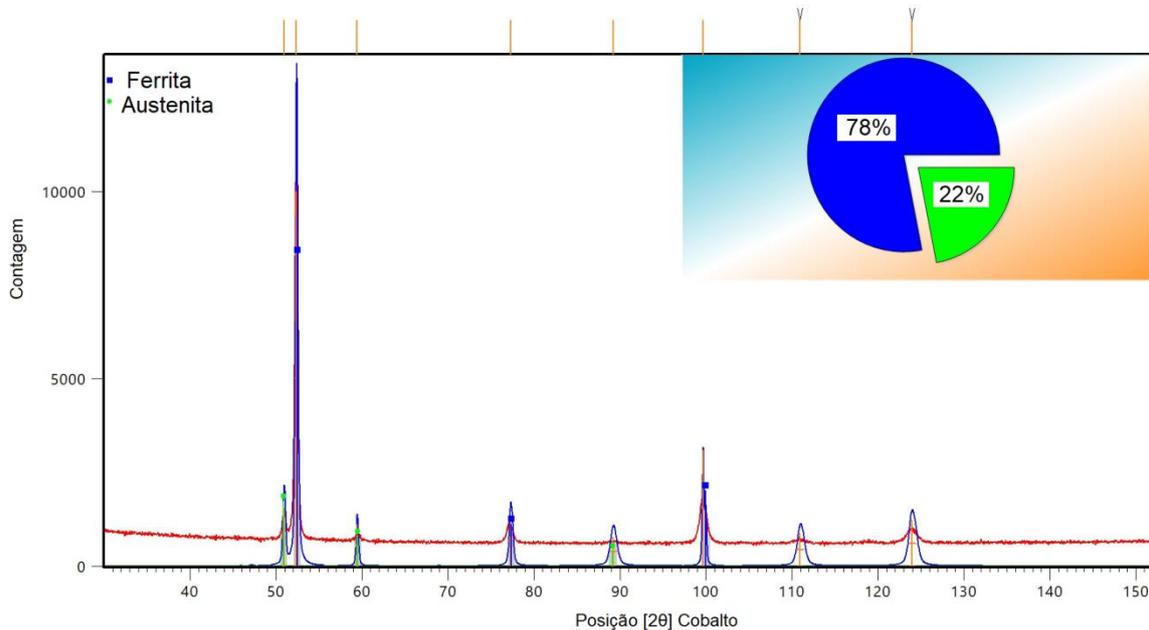
**Figura 2.** Difratograma da amostra de aço laminado obtido no LNLS, na linha XTMS. ( $\lambda = 2,03497 \text{ \AA}$  e contagem máxima = 1000).

Segundo Raabe [4], durante processo de laminação, os aços podem adquirir algum tipo de textura, seja por deformação ou por recristalização. Devido ao histórico de processamento do material, avaliou-se a possibilidade da amostra apresentar alguma orientação preferencial. Portanto, obteve-se, via DRX, a função de distribuição de orientação da fase majoritária (ferrita), conforme figura 3.



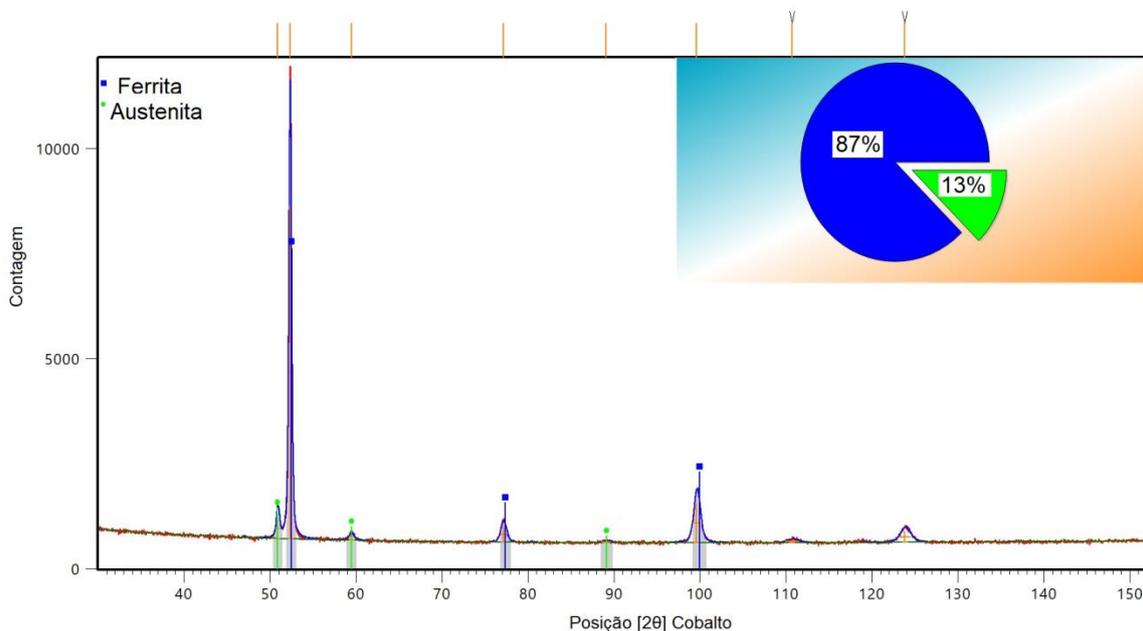
**Figura 3.** Função de distribuição de orientação da fase alfa na notação de Bunge. Radiação de Co.

Os dados do difratograma obtidos no DRX foram analisados fazendo o uso de três métodos de ajuste automáticos, executados no HighScore Plus. A figura 4 mostra os resultados obtidos pelo método de Área Integrada. A quantificação obtida foi de 78% de ferrita e 22% de austenita.



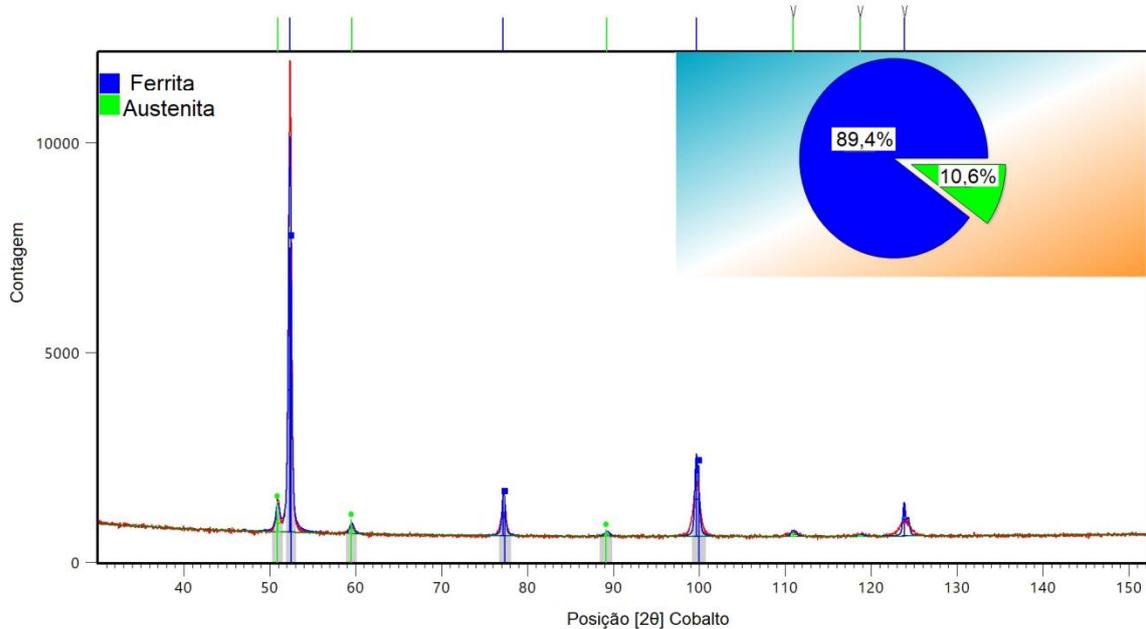
**Figura 4.** Quantificação de fases por Integração de área. Radiação de Co.

A figura 5 apresenta os ajustes feitos por meio do método de Intensidade Relativa. A quantificação feita indica a presença de 87% de ferrita e 13% de austenita.



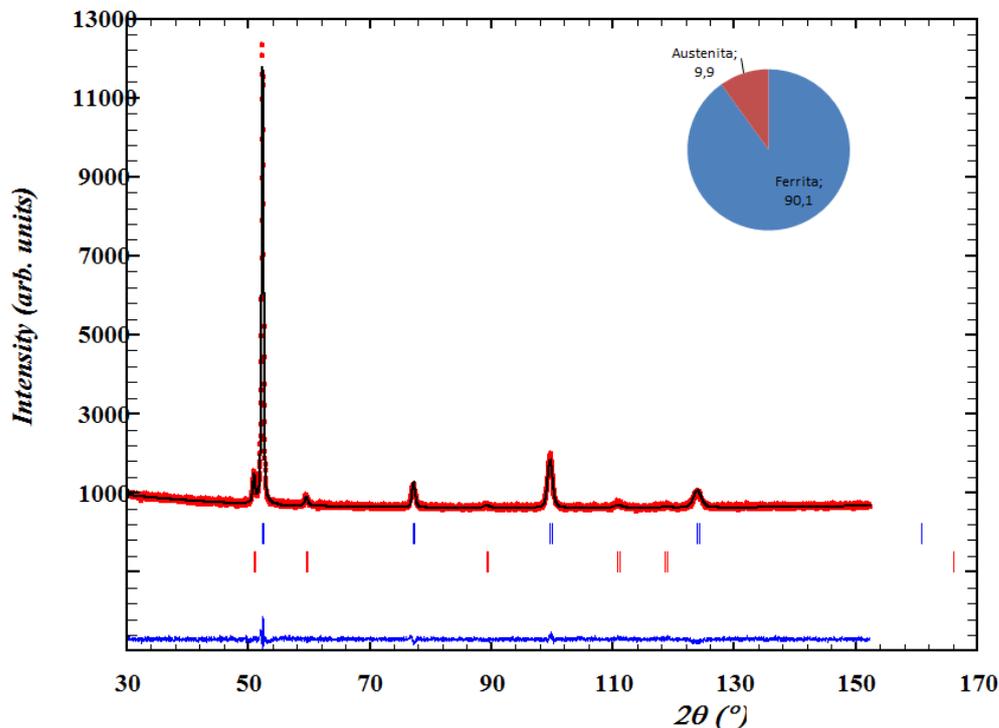
**Figura 5.** Quantificação de fases por Intensidade Relativa. Radiação de Co.

A figura 6 mostra o ajuste obtido por Refinamento de Rietveld automático, utilizando a função Pseudo-Voigt. A quantificação aponta a existência de 89,4% de ferrita e 10,6% de austenita.



**Figura 6.** Quantificação de fases por Refinamento de Rietveld Automático. Radiação de Co.

Além dos métodos automáticos aplicados à quantificação de fases na amostra, empregou-se também o Refinamento manual de Rietveld via Fullprof utilizando a função Pseudo-Voigt, como um método de comparação mais preciso. Os resultados alcançados estão apresentados na figura 7, em que a quantificação de fases obtidas foi de 90.1% ferrita e 9.9% austenita.



**Figura 7.** Quantificação de fases por Refinamento manual de Rietveld. Radiação de Co.

A tabela 1 mostra os parâmetros de referência da qualidade da avaliação de ajuste de cada método empregado na quantificação de fases e seus respectivos valores padrão.

Tabela 1. Parâmetros de qualidade de ajuste do método empregado

Parâmetro	Área Integrada	Intensidade Relativa	Rietveld Automático	Rietveld FullProf	Valores de Referência
Qualidade de Ajuste (GOF)	24,97	0,87	1,97	1,43	$1 < \text{GOF} < 4$
Shape	0,6	0,55 a 1,08	0,6	0,56	0 a 1
$R_{\text{exp}}$	3,66	3,65	3,66	3,68	$< 5$
$R_{\text{wp}}$	91,55	3,2	7,09	4,39	$< 10$

## 2.3 Discussão

A partir dos dados obtidos via DRX, conforme figura 1 e 2, foi possível comprovar a presença das fases ferrita e austenita nas amostras analisadas utilizando dois comprimentos de ondas distintos.

Como já citado anteriormente, vários fatores afetam a intensidade, posição e perfil dos picos difratados, e conseqüentemente, a quantificação das fases presentes, quando o método aplicado se baseia nas intensidades integradas. [2] Um desses fatores recorrentemente encontrado nos aços é a presença de orientação preferencial dos grãos. A figura 2 mostra o resultado de textura realizado na amostra em estudo. Observa-se que há uma predominância de textura na ferrita do tipo  $\{111\}\langle uvw \rangle$ , conhecida como fibra gama, conforme mostrado na figura 8. Esse tipo de textura é desejável para processos de estampagem, no entanto em termos de quantificação de fase, essa orientação pode induzir a um mascaramento dos resultados obtidos, pois desfavorece a intensidade de difração de picos da ferrita (110), (002) e (211), comparados a uma estrutura completamente randômica. [4] Neste caso, é necessário o uso de um método de quantificação que corrija os efeitos de textura, que neste estudo foi realizado com o Refinamento de Rietveld. [5]

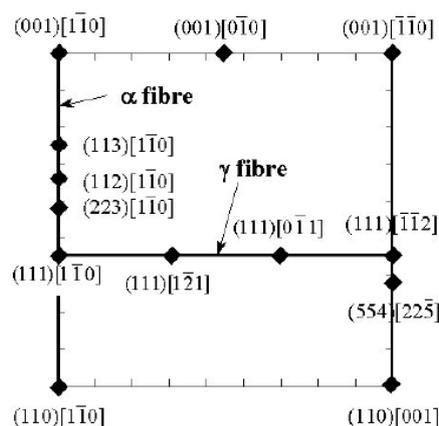


Figura 8. Representação da Função de distribuição de orientação – FDO de Bunge a  $\phi_2=45^\circ$ . [6]

A partir das figuras de 4 a 7, percebe-se que a avaliação volumétrica de cada uma das fases varia de acordo com o método empregado. O Método de Integração de Área (figura 4) avalia a fração volumétrica de policristais, assumindo uma

distribuição randômica. Esse método ajusta individualmente cada pico ao um perfil específico, sem correlação entre os picos difratados de uma mesma fase. [2]

Em contra partida, o Método de Intensidade Relativa (figura 5) se baseia no ajuste da posição mais aproximada do pico calculado em relação ao pico medido, tendo como base a simetria cristalina proposta. Essas diferenças conceituais, abordadas para ambos os métodos, causam divergência na avaliação das fases volumétricas presentes no material, pois, em nenhum dos dois casos, a evolução do perfil do pico com a variação angular é considerada. [2]

De modo diferenciado, o refinamento de Rietveld correlaciona vários fatores: a distribuição volumétrica de fases, a integração de área, a intensidade relativa, a orientação preferencial e a evolução do perfil do pico em função do ângulo de espalhamento. Especificamente, neste trabalho, a função Pseudo-Voigt desempenha esse ajuste ponderando a soma de uma Lorenziana com uma Gaussiana ao longo do ângulo  $\theta$  de espalhamento. Sendo assim, o refinamento de Rietveld apresenta uma maior confiabilidade estatística. [5]

A tabela 1 mostra os 4 parâmetros de referência da qualidade da avaliação de cada ajuste realizado: GOF – Goodness of Fit, Shape,  $R_{exp}$  e  $R_{wp}$ .

O parâmetro GOF representa a qualidade do ajuste. Matematicamente, é demonstrado por  $GOF = (R_{wp})^2 / (R_{exp})^2$ . Para GOF menor que 1, o ajuste estatístico apresenta pouca confiabilidade, pois esse valor indica que flutuação estatística da medida supera o ajuste da curva. Para valores de GOF menores que 4, considera-se que, quanto mais próximo a 1, melhor o ajuste da função. Portanto, a expressão “ $1 < GOF < 4$ ” indica uma boa confiabilidade para o método aplicado. Dessa forma, o Método de Área Integrada não satisfaz essa condição. [2]

O parâmetro Shape caracteriza a proporção entre as funções Lorenziana e Gaussiana. Desse modo, seus valores devem estar compreendidos entre zero e um. Anomalias nesses valores indicam algum desvio de ajuste. Portanto, o Método das Intensidades Integradas não atende às condições desse parâmetro. [5]

O  $R_{exp}$  é a flutuação estatística das medidas, ou seja, o ruído existente. Não houve variações significativas entre as quatro avaliações propostas, pois é um valor relacionado à medida, que neste caso é comum aos quatro métodos. No entanto, observa-se claramente, que o parâmetro  $R_{wp}$  apresenta variações significativas. Seu valor representa fundamentalmente a diferença entre a função ajuste calculada e os valores medidos, ponto a ponto. Sua influência é diretamente verificada em  $GOF = (R_{wp})^2 / (R_{exp})^2$ . [2]

De modo geral, os Refinamentos de Rietveld, tanto automático quanto manual, apresentaram bons ajustes ante aos parâmetros de qualidade. O refinamento manual é moderadamente mais preciso que o modo automático. No entanto, o refinamento automático de Rietveld apresentou uma ótima relação “precisão x tempo de análise”.

### 3 CONCLUSÃO

Entre os métodos de quantificação de fases avaliados, o Refinamento de Rietveld apresentou melhor precisão e confiabilidade estatística.

O Refinamento de Rietveld automático é uma boa ferramenta para avaliação de fases de modo rápido e preciso.

A qualidade do ajuste do método Rietveld automático por meio do HighScore é muito próxima à do Fullprof, sem exigir um conhecimento muito aprofundado do operador.

Para obter-se um bom ajuste, é necessário executar uma medida com pelo menos 5000 contagens e um ruído em torno de 50.

O Refinamento de Rietveld mostrou-se adequado para análises de aços AHSS – *Advanced High Strength Steels*, tendo em vista sua complexidade de fases.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pelo fomento da pesquisa, à UFES pela estrutura fornecida, à ArcelorMittal Brazil R&D pelo uso dos difratômetro de raios X e HighScore Plus, e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS –XTMS - #20170659.

### REFERÊNCIAS

- 1 CULLITY, B.D. Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, USA, 1978.
- 2 SPEAKMAN, A.S. Profile Fitting for Analysis of XRPD Data using HighScore Plus v3, Massachusetts Institute of Technology, USA.
- 3 FRONZAGLIA, G.C. O Método de Rietveld para quantificação mineralógica por difração de raios-x. XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minério e Metalurgia Extrativa, São Paulo, 1998.
- 4 RAABE, D. Crystallographic Textures of hot rolled steels. Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Germany, 2003.
- 5 CARVAJAL, J.R. An Introduction to the program FullProf 2000. Laboratoire Léon Brillouin, France, 2001.
- 6 BUNGE, H. J. Texture Analysis in Materials Science, Butterworths, 1982.