



**ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

2

**Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

## **Assuntos finais**

PMT 3301 – Fundamentos de Cristalografia e Difração;



## Sumário

- **Difração de raio X para medir tamanho de grão;**
- **Efeito da deformação plástica nos picos de difração de raio X;**
- **Difração de raio X para construir diagrama de fases;**
- **Simulação dos difratogramas;**
- **Materiais amorfos;**



**A difração de raios X pode ser usada para calcular o tamanho de grão?**

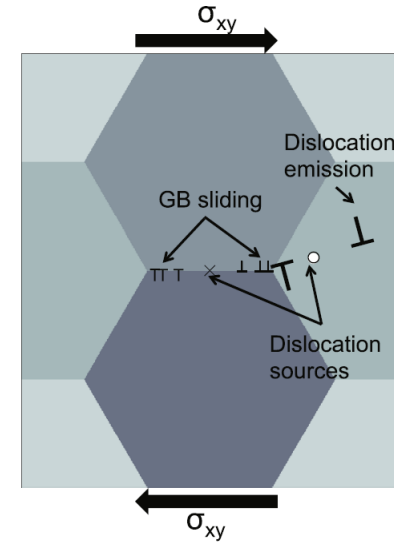
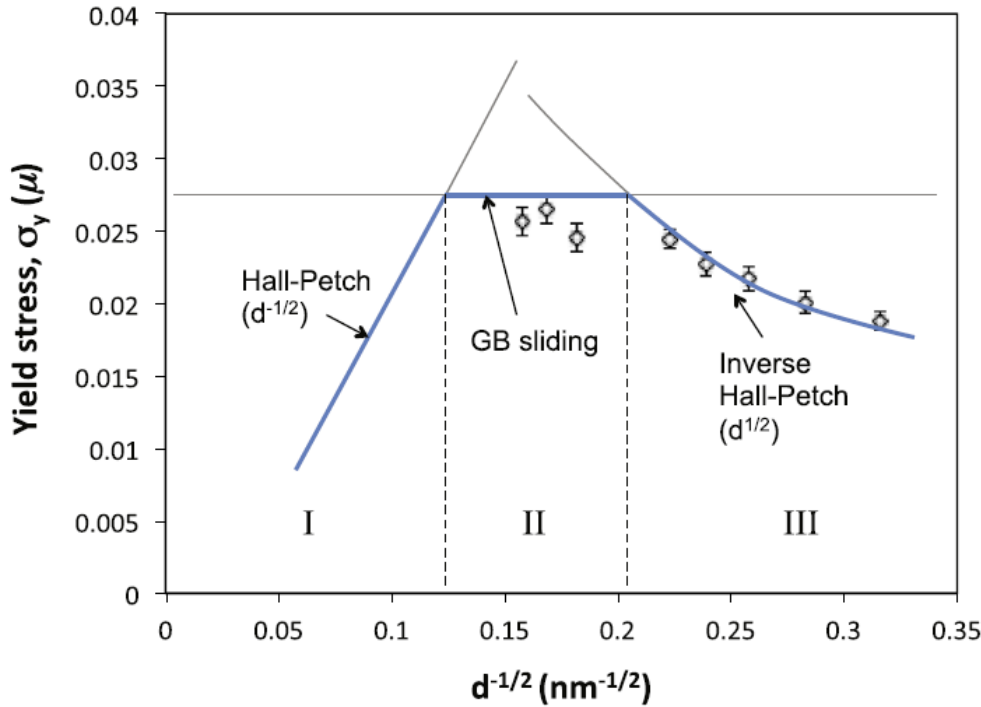
- **Até pode, mas não é a técnica mais apropriada para tal;**
- **A forma mais precisa de medição do tamanho de grão é por análise microscópica;**
- **Entretanto, é fundamental entender quais são os efeitos do tamanho de grão nos difratogramas de raios X.**



# Assuntos finais

## Tamanho de grão

- É bem conhecido por vocês que o tamanho de grão tem grande influência em diversas propriedades.



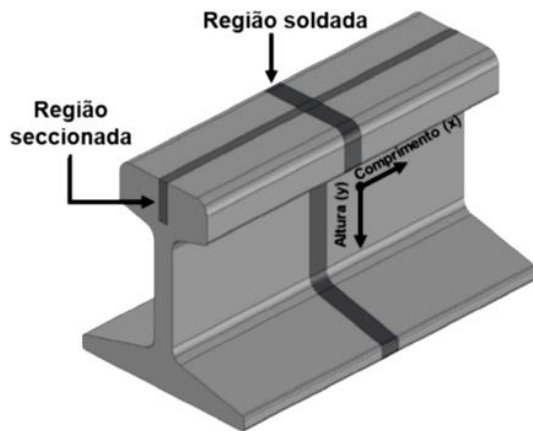
$$\sigma_{yp} = \sigma_o + \frac{k}{\sqrt{d}}$$

Equação de Hall-Petch

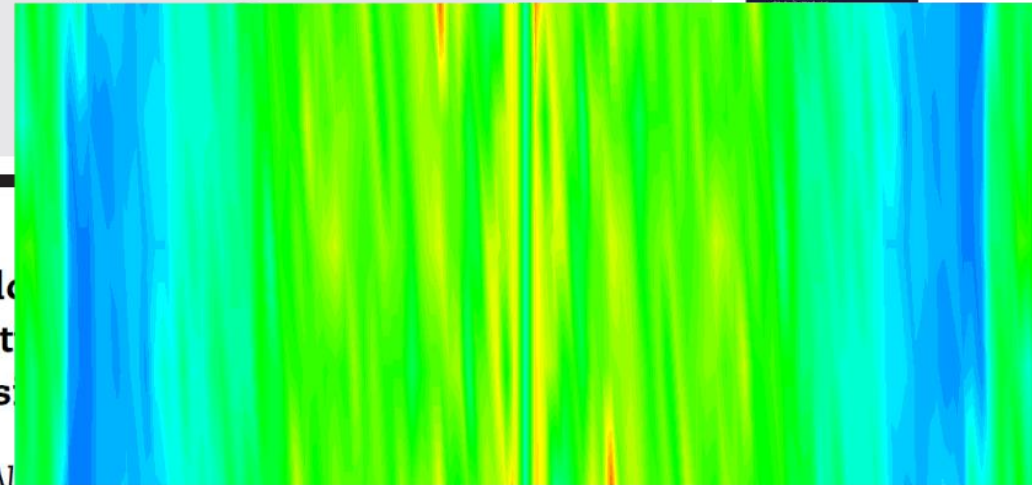
Fonte: (Srolovitz et al., 2016)



## Influência do tamanho de colônia de perlita na dureza da solda de trilhos

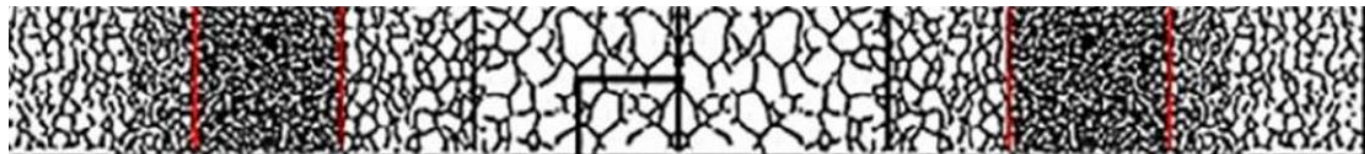


Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)



the microstructure  
rails welded us

L.F. Bauri<sup>a,\*</sup>, L.H.D. Al





## Influência do tamanho de colônia de perlita na resistência ao desgaste

### Development of High Strength Pearlitic Steel Rail (SP Rail) with Excellent Wear and Damage Resistance

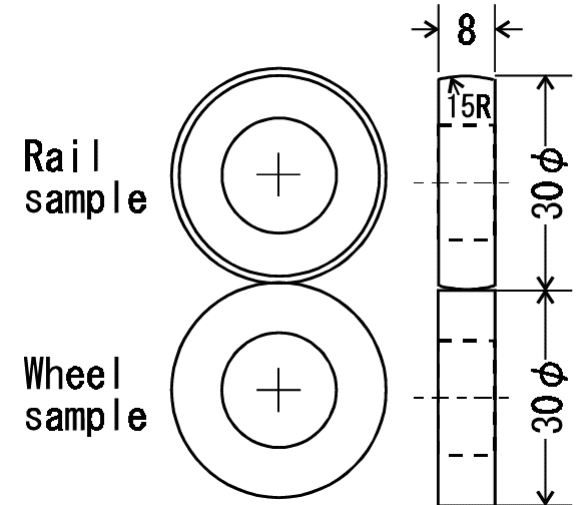
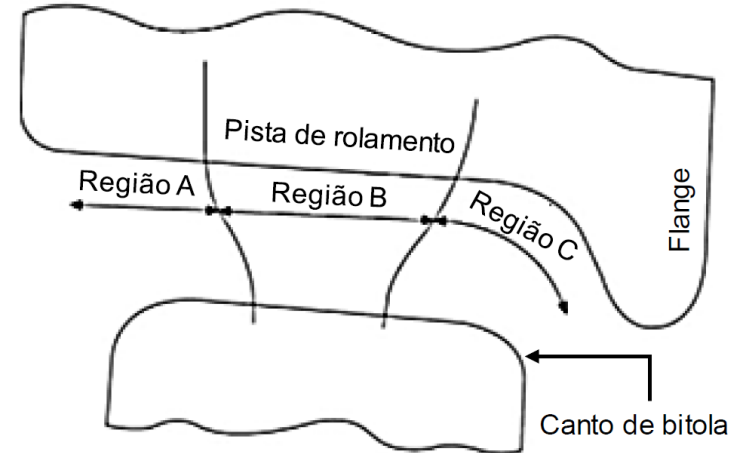
Hiroyasu Yokoyama\*, Shinji Mitao\*\* and Mineyasu Takemasa\*\*\*

\* Senior Research Engineer, Heavy-Steel Products Research Dept., Materials & Processing Research Center

\*\* Team Manager, Heavy-Steel Products Research Dept., Materials & Processing Research Center

\*\*\* Team Manager, Product Design and Quality Control, Bar and Structure Sec. Fukuyama Works

NKK has developed a high-strength pearlitic rail named the SP (Super Pearlitic) rail, which has superior wear and damage resistance and is most suitable for heavy haul railroads. Comprehensive research on the relation between microstructural factors and wear and RCF (Rolling Contact Fatigue) behaviors revealed that refining the pearlite colonies greatly improves wear and damage resistance. In the SP rail, the pearlite colonies are refined through microalloying design and TMCP (Thermo-Mechanical Controlled Processing). This paper introduces the basic properties of the SP rail including its wear and RCF behaviors as well as the concept of microstructural control.



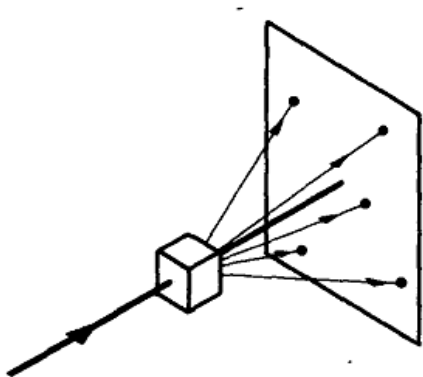


## Tamanho de grão x Difração Laue

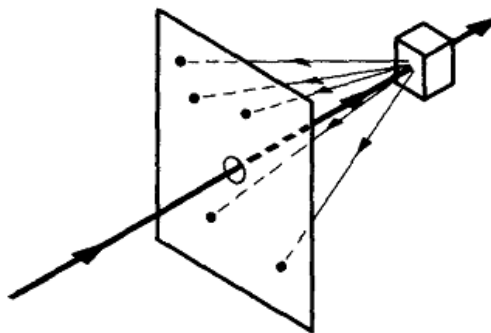
### Revisando...

- Vocês se lembram do método de Laue?
- Qual é a principal diferença entre o método de Laue e a difração convencional (goniômetro);
- Dica: quais são as variáveis experimentais para realizar a difração?

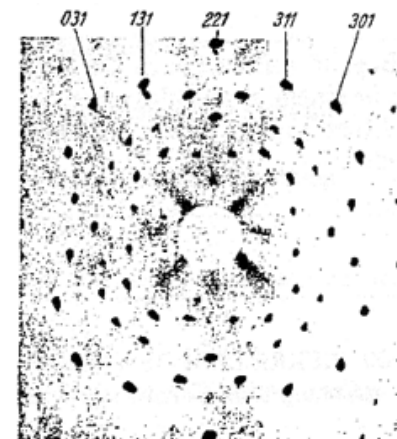
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$



Transmitido



Refletido

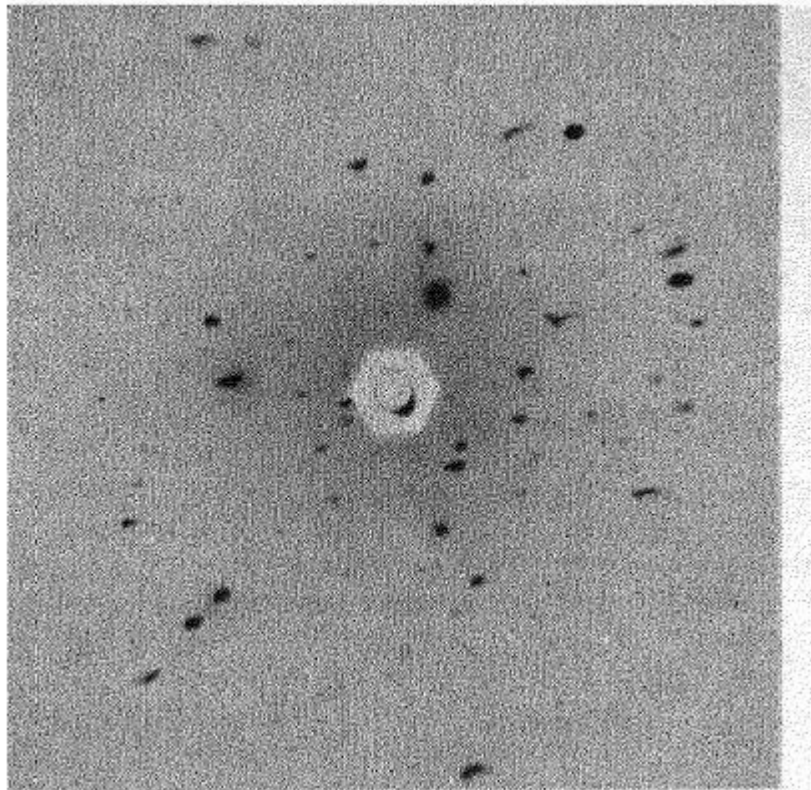






## Tamanho de grão – difração Laue

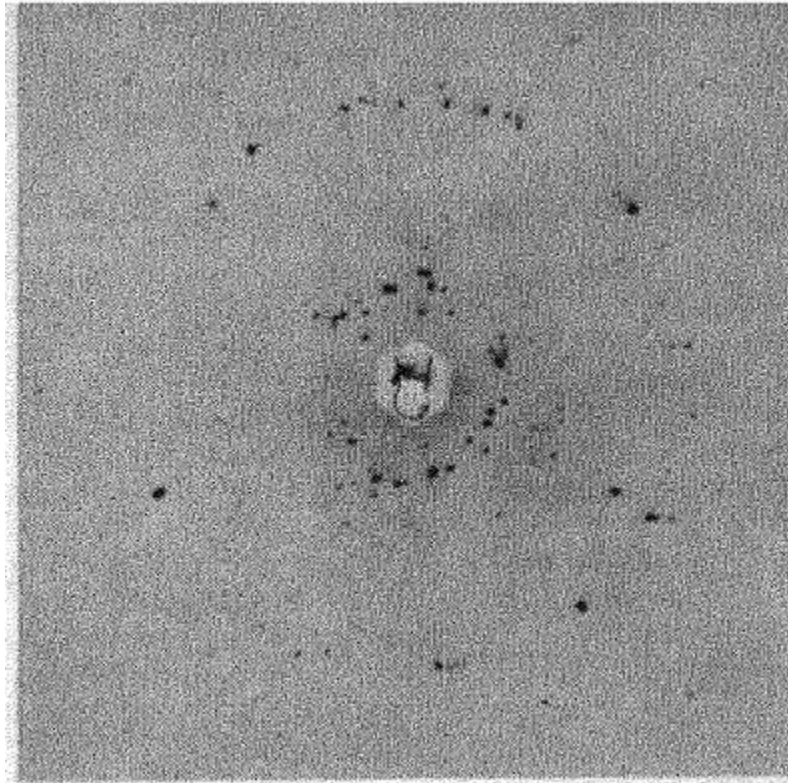
- Grãos muito grosseiros.





## Tamanho de grão – difração Laue

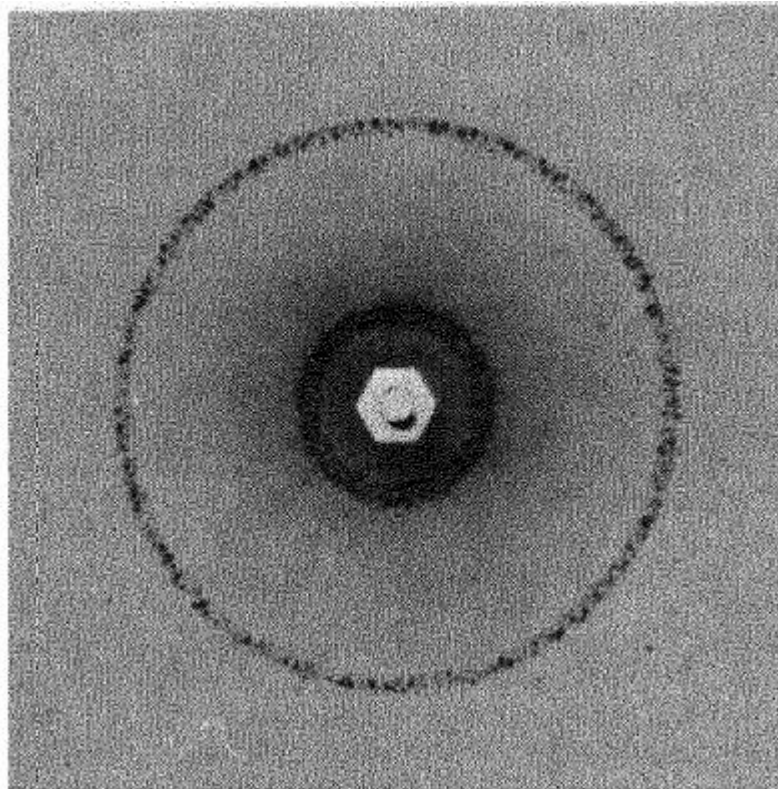
- Grãos um pouco mais refinados.





## Tamanho de grão – difração Laue

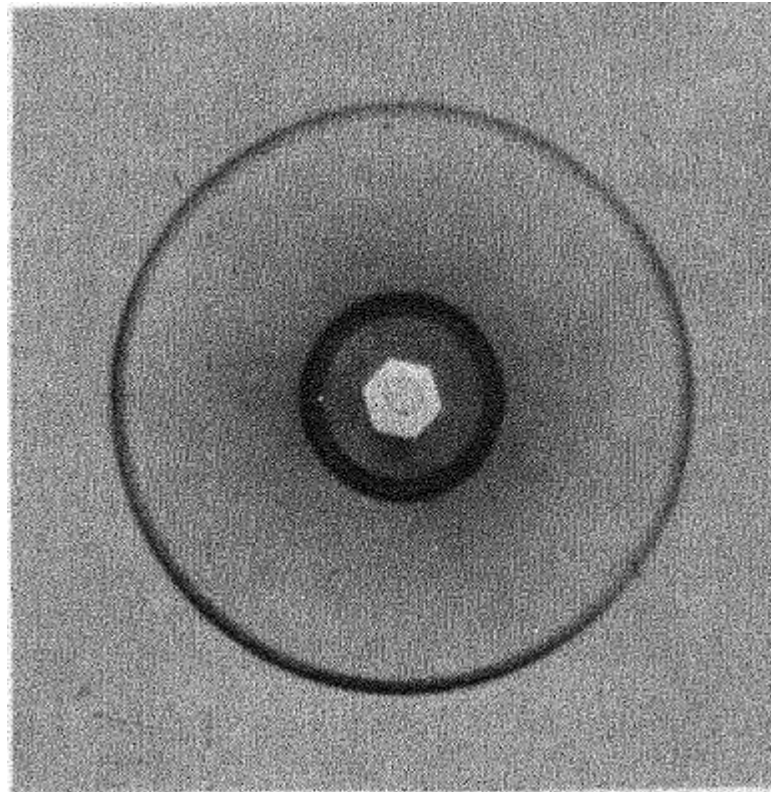
- Grãos refinados.





## Tamanho de grão – difração Laue

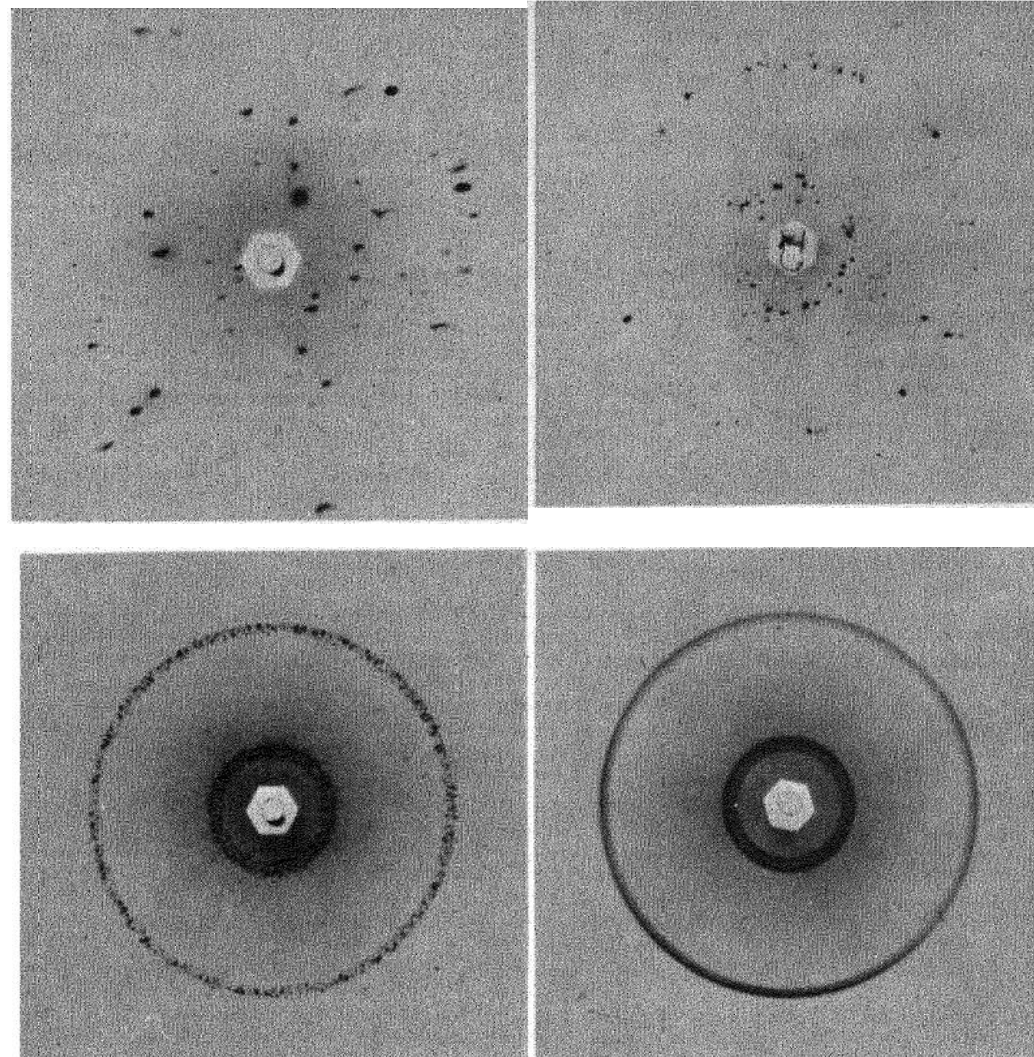
- Grãos muito refinados.





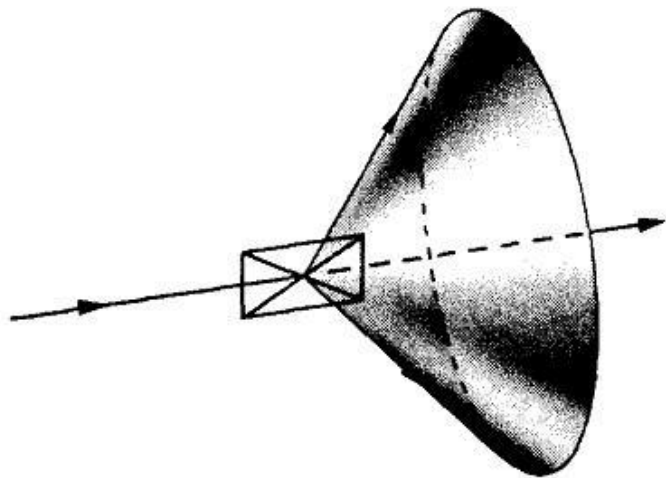
## Tamanho de grão – difração Laue

- Por que isso ocorre?
- O que a redução do tamanho de grão afeta no raio X?
- Maior fonte de espalhamento;
- Observação final: o método não é usual.

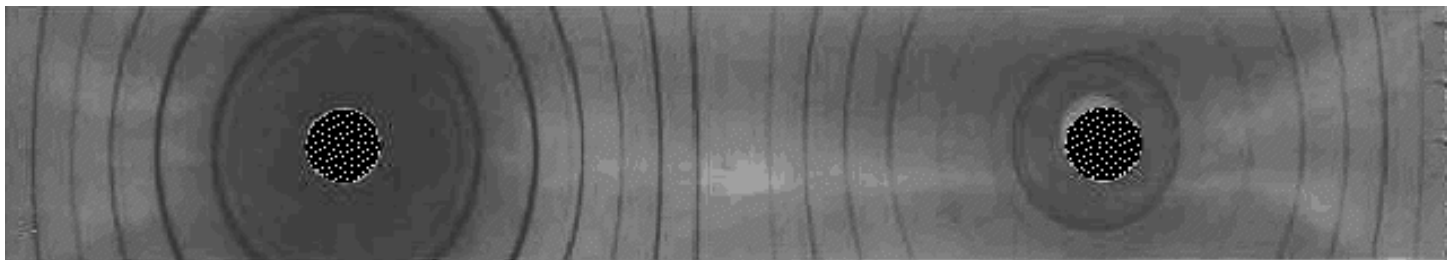
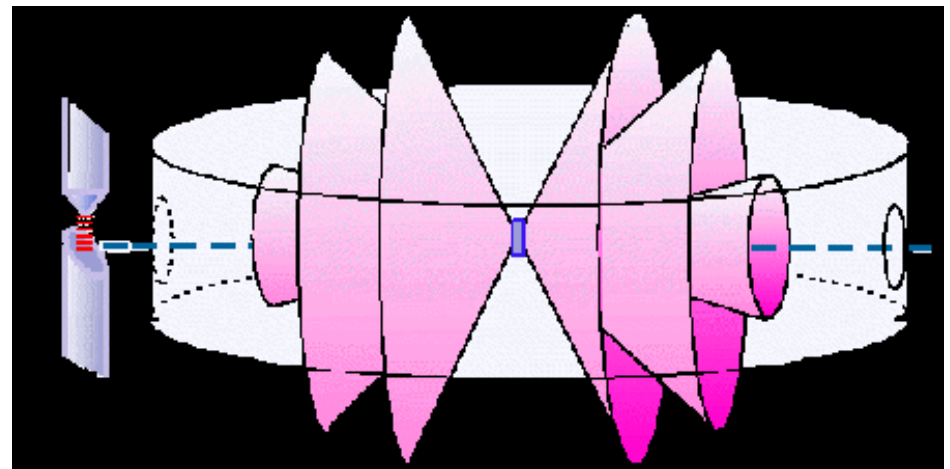




E se fosse usado o método do pó? (câmara de Debye-Scherrer)



4.1.3





## Como medir o tamanho de grão através da microestrutura?



Designation: E112 – 13

### Standard Test Methods for Determining Average Grain Size<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation E112; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

*This standard has been approved for use by agencies of the U.S. Department of Defense.*

#### INTRODUCTION

These test methods of determination of average grain size in metallic materials are primarily measuring procedures and, because of their purely geometric basis, are independent of the metal or alloy concerned. In fact, the basic procedures may also be used for the estimation of average grain, crystal, or cell size in nonmetallic materials. The comparison method may be used if the structure of the material approaches the appearance of one of the standard comparison charts. The intercept and planimetric methods are always applicable for determining average grain size. However, the comparison charts cannot be used for measurement of individual grains.



## Base de dados: [sibi.usp.br](http://sibi.usp.br)

Acessar com o VPN da USP (programa: Cisco AnyConnect) >>> [vpn.semfiio.usp.br](http://vpn.semfiio.usp.br)

### Bases de Dados – Portal de Busca Integrada

0-9 A B C D E F G H I J K L M N O P Q R S T U V W X Y Z

Filtre a sua busca por:

Editor/Agregador  e/ou Área de conhecimento  e/ou Busque por nome ou assunto

Temos 246 Bases de Dados, em ordem alfabética:

### ASTM International

**DESCRIÇÃO:** ASTM International disponibiliza mais de 12 mil normas técnicas ativas aplicáveis a materiais, sistemas, produtos e serviços. As normas são utilizadas na padronização das áreas de design, produção industrial e comércio. Estão disponíveis, também, a Digital Library com periódicos em texto completo e a Special Technical Publications (STP) - publicações técnicas especiais apresentadas em simpósios organizados pelos Comitês Técnicos da ASTM e manuais (informações práticas) e monografias (informações técnicas avançadas) da Sociedade.

**SITE:** <http://compass-astm.ez67.periodicos.capes.gov.br/>

**EDITOR/AGREGADOR:** ASTM

**ASSINATURA:** Capes

**ASSUNTOS:** Normas Técnicas, Padronização, Publicações Técnicas

**ÁREA(S) DE CONHECIMENTO:** Biológicas, Exatas, Humanas

**TUTORIAIS:**

[ASTM Videos and Tutorials](#)

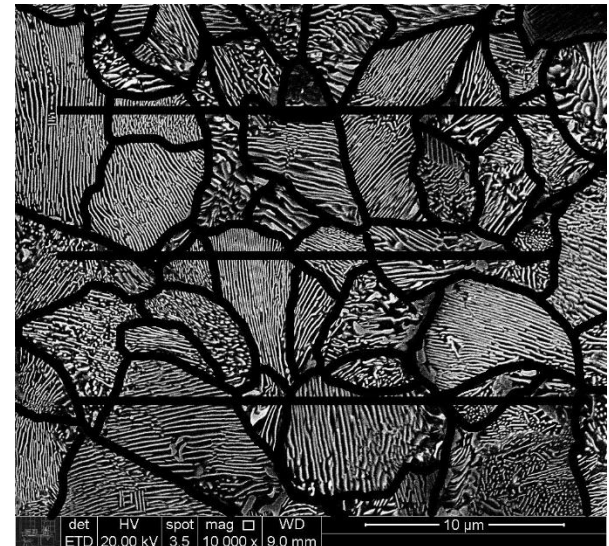
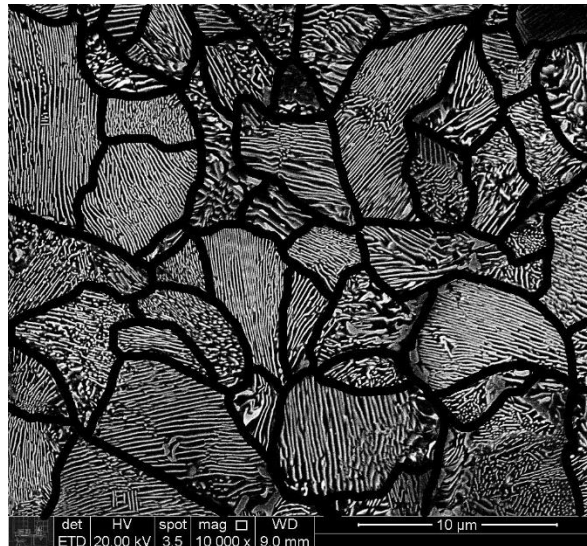
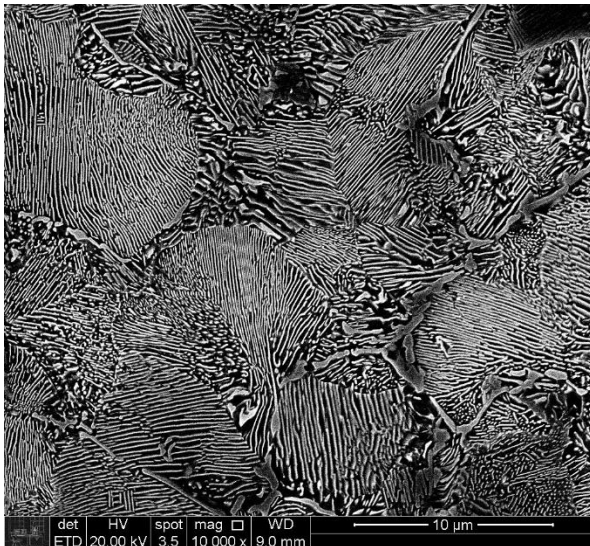
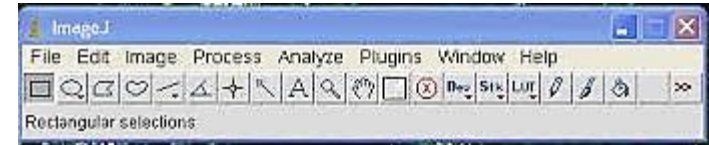
[ASTM Guia \(Pt.\)](#)





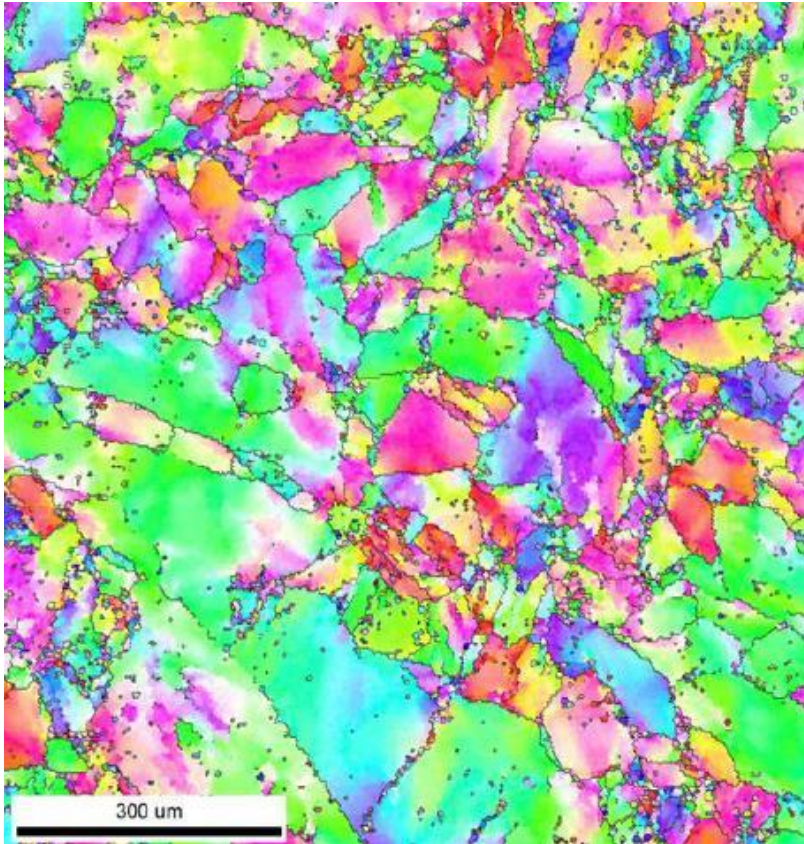
## Como medir o tamanho de grão através da microestrutura (MEV)

- **Estereologia quantitativa;**
- **Quantidade de micros?**

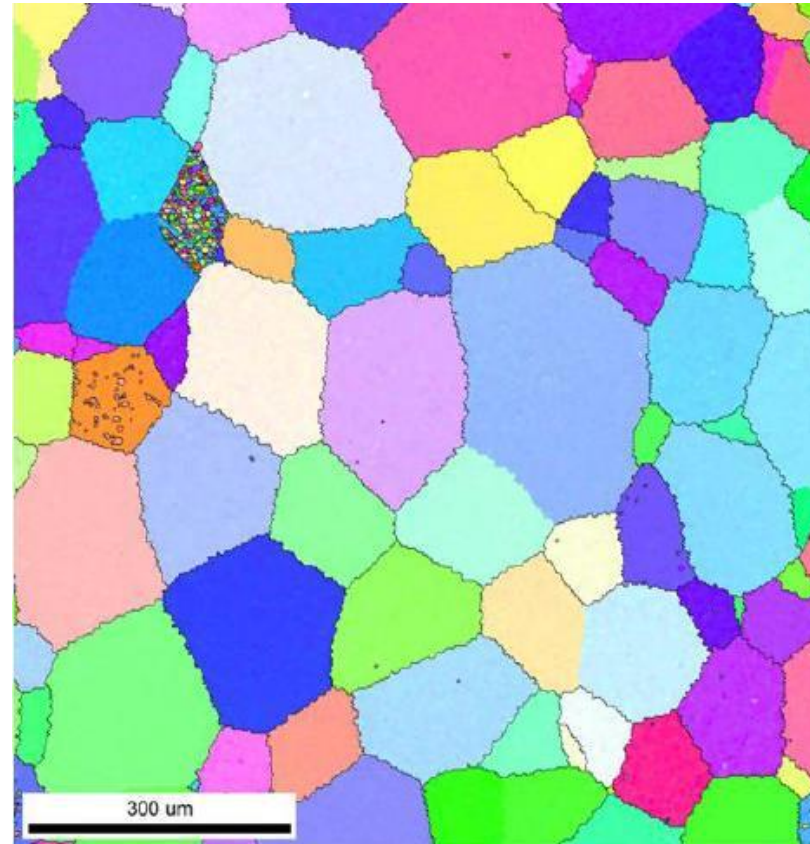




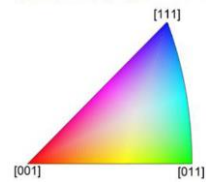
## Como medir o tamanho de grão através da microestrutura (EBSD)



Deformado (forjamento rotativo)



Recozido a 1000 ° C





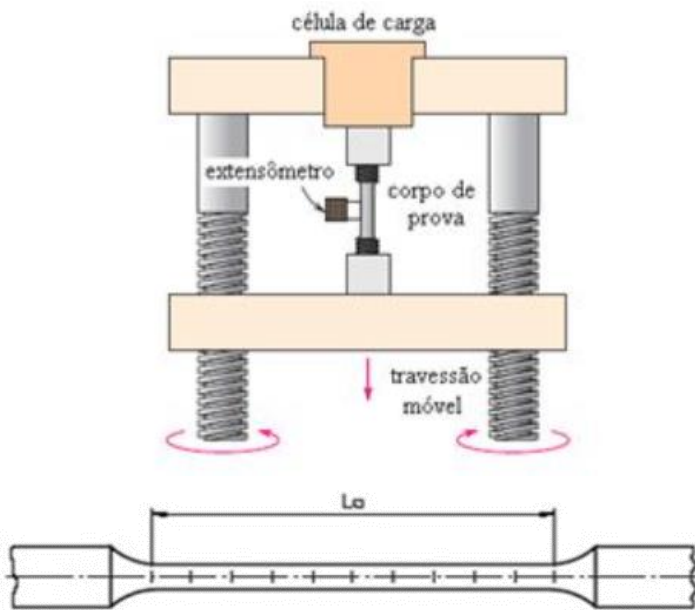
### Efeito da deformação nos picos de difração

- **Nós iremos abordar aqui principalmente as deformações a frio (nesse caso, não será levado em consideração processos de recuperação e etc...);**
- **Devido a presença dos diversos grãos, cada grão não é livre para deformar da forma como bem entende;**
- **Como consequência, deformações elásticas são geradas no material;**
- **Podendo estas ser de flexão, torção ou tensões uniformes de tração e compressão (menos comum);**
- **Nesta situação, dizemos que o material apresenta tensões residuais.**
- **Portanto, quais são os efeitos da deformação da estrutura cristalina na difração de raio X? (perda de cristalinidade???)**



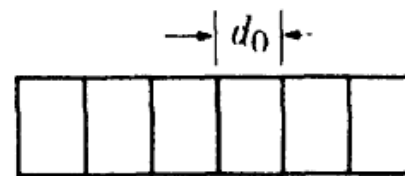
## Efeito da deformação nos picos de difração

- Material sem deformação.



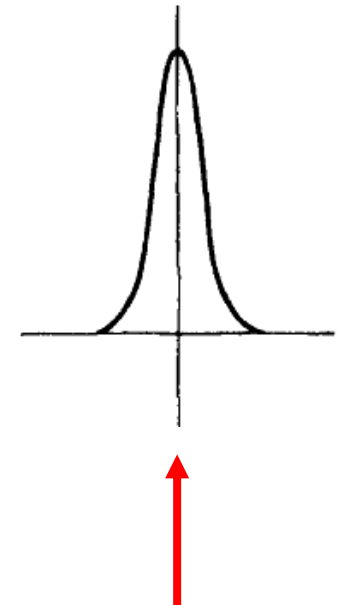
Antes do ensaio

CRYSTAL LATTICE



NO STRAIN

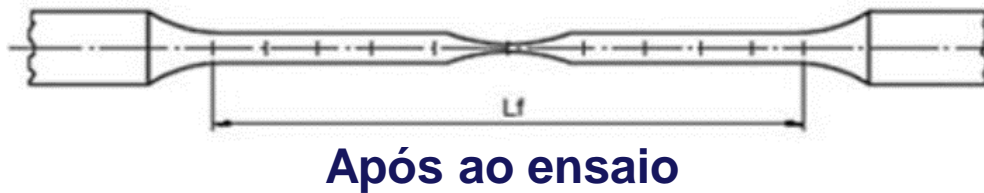
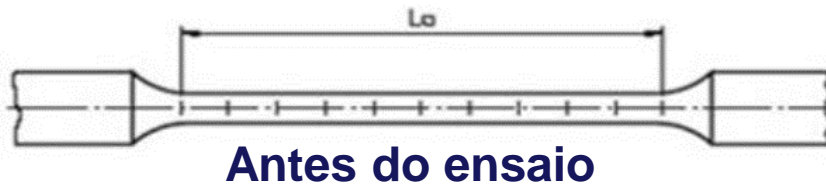
DIFFRACTION  
LINE



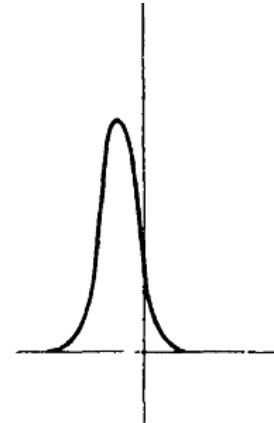
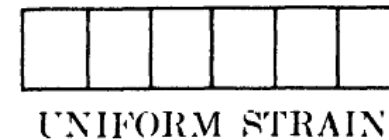


## Efeito da deformação nos picos de difração

- Material com deformação uniforme (tensão de tração/compressão).



$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

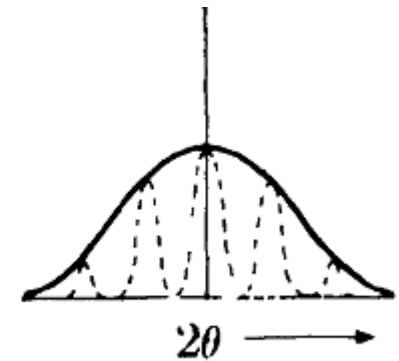
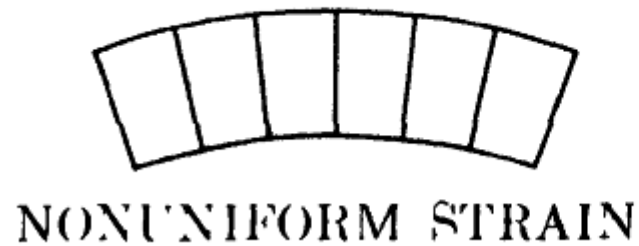
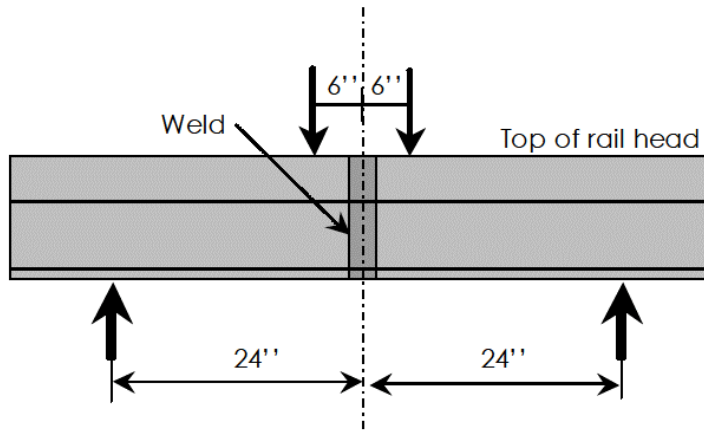


**Condição:** ensaio encerrado ao passar do limite de escoamento).



## Efeito da deformação nos picos de difração

- Material com deformação não uniforme (flexão/torção);
- Relembrando resistência dos materiais ...





### Efeito da deformação nos picos de difração

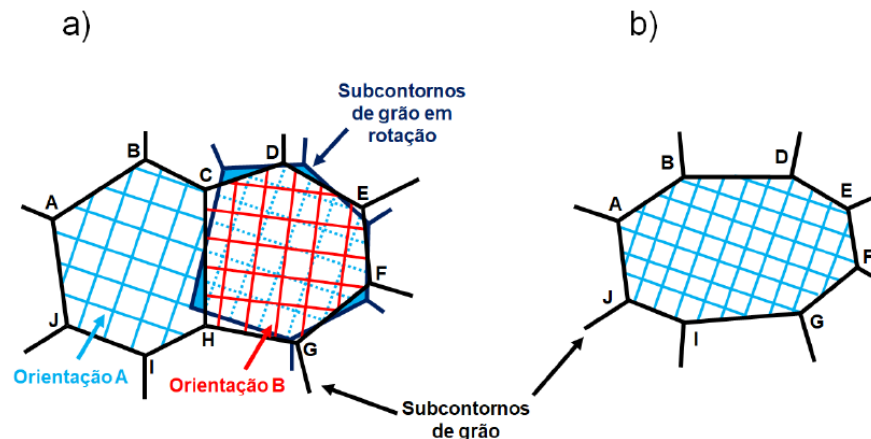
- Qual é a importância de saber o efeito da deformação?
- A maioria dos materiais metálicos são processados termomecanicamente;
- É quase inevitável não estudar o efeito do encruamento;
- Alguns estudos são voltados as tensões residuais (usando difração);



## Efeito da deformação nos picos de difração

- Quais seriam os efeitos da recuperação, recristalização e crescimento de grão em uma material deformado a frio?

- Alta densidade de discordâncias, contornos de alto e baixo ângulo;
- **Reorganização e aniquilação de defeitos puntiformes e discordâncias;**
- Restauração das propriedades (migração de contornos de alto ângulo);

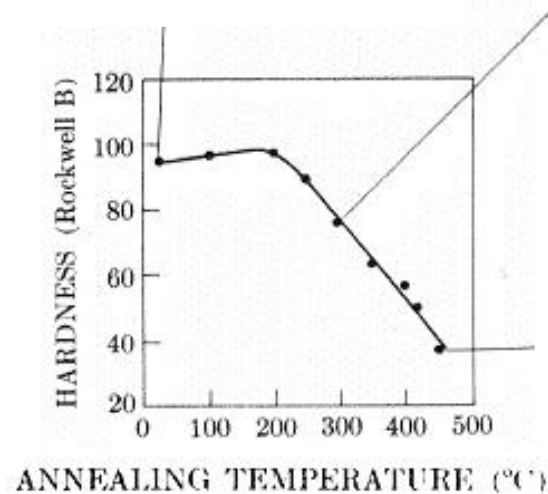






## Efeito da deformação nos picos de difração

- Comparação entre a dureza e os anéis de difração;

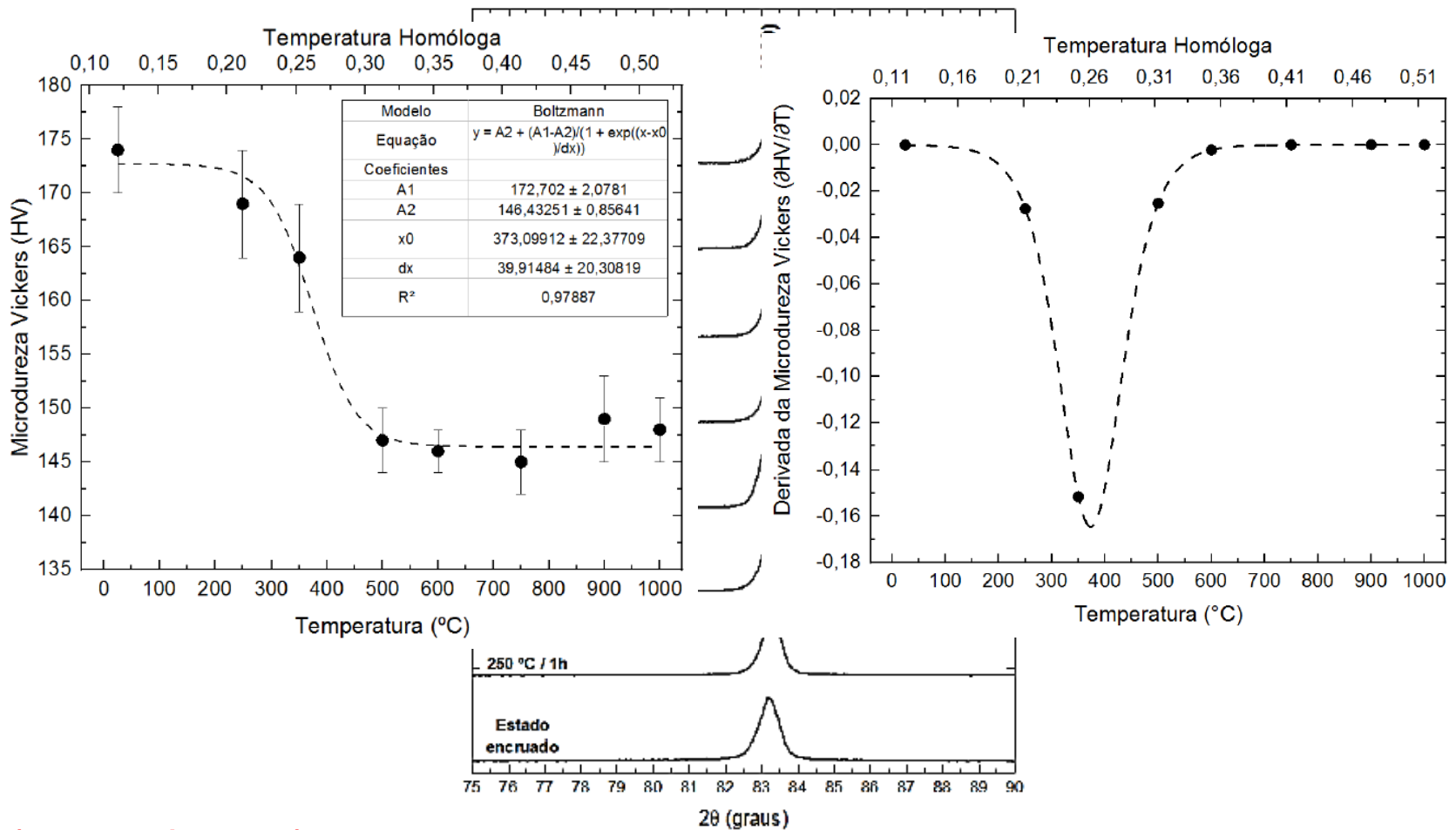


(a) Hardness curve

(d) 1 hour at 450°C



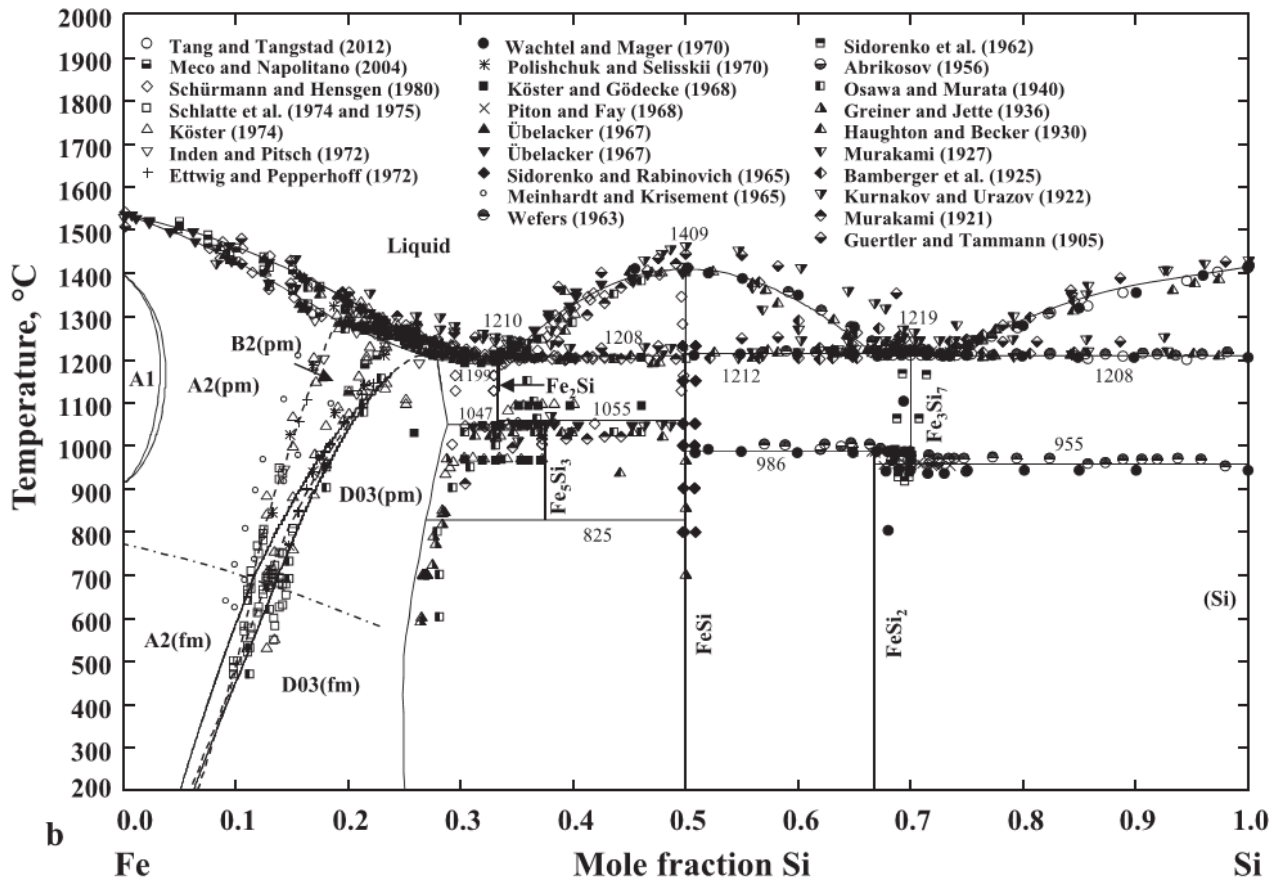
## Efeito do aquecimento nos picos de difração e dureza





## Determinação do diagrama de fases

- Como são determinados difratogramas de raios X?





## Determinação do diagrama de fases

- As técnicas mais clássicas são a análise térmica e a análise microestrutural;



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

### CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/calphad](http://www.elsevier.com/locate/calphad)



## Critical reassessment of the Fe-Si system

Senlin Cui, In-Ho Jung\*

*Department of Mining and Materials Engineering, McGill University, 3610 University Street, Montreal, Quebec, Canada H3A 0C5*



### ARTICLE INFO

**Keywords:**

The Fe-Si system  
Phase diagram  
Thermodynamic modeling  
CALPHAD

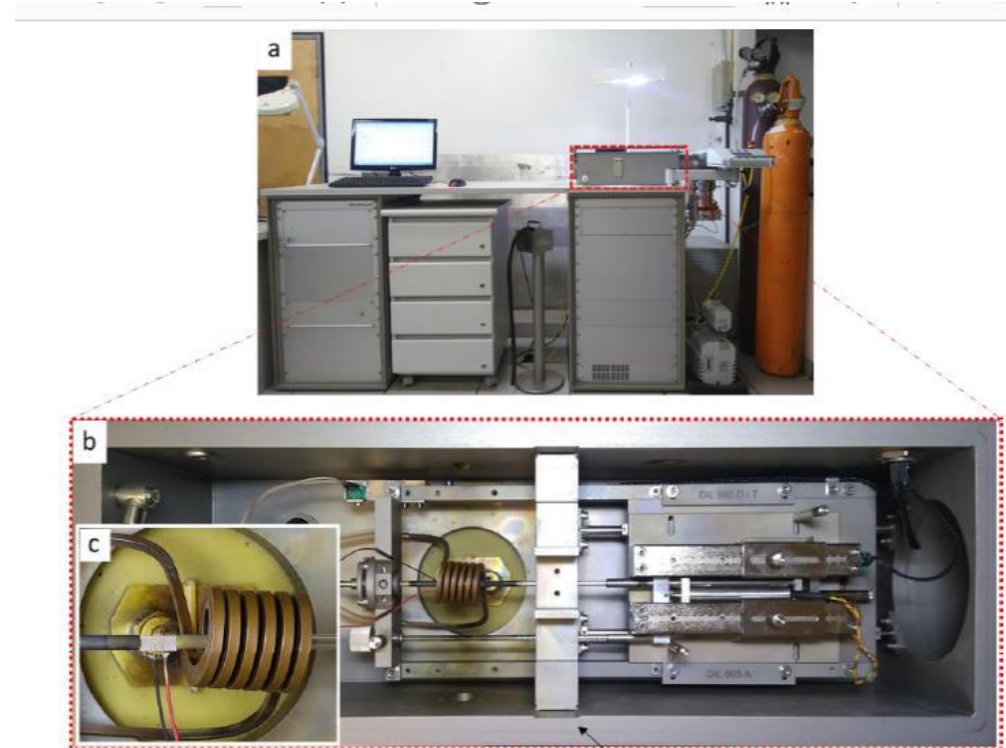
### ABSTRACT

The Fe-Si system has been studied extensively due to its importance in steelmaking and electrical-magnetic applications. Thermodynamic and phase diagram data of the Fe-Si system available in the literature were critically evaluated and re-optimized to improve the thermodynamic description of this system. Two sets of optimized model parameters were obtained to reproduce the available and reliable literature data. In each set of parameters, the liquid phase was described using the modified quasi-chemical model or the Bragg-Williams random mixing model. The A2/B2 and B2/D03 order-disorder transitions were also taken into account in the present study.



## Determinação do diagrama de fases

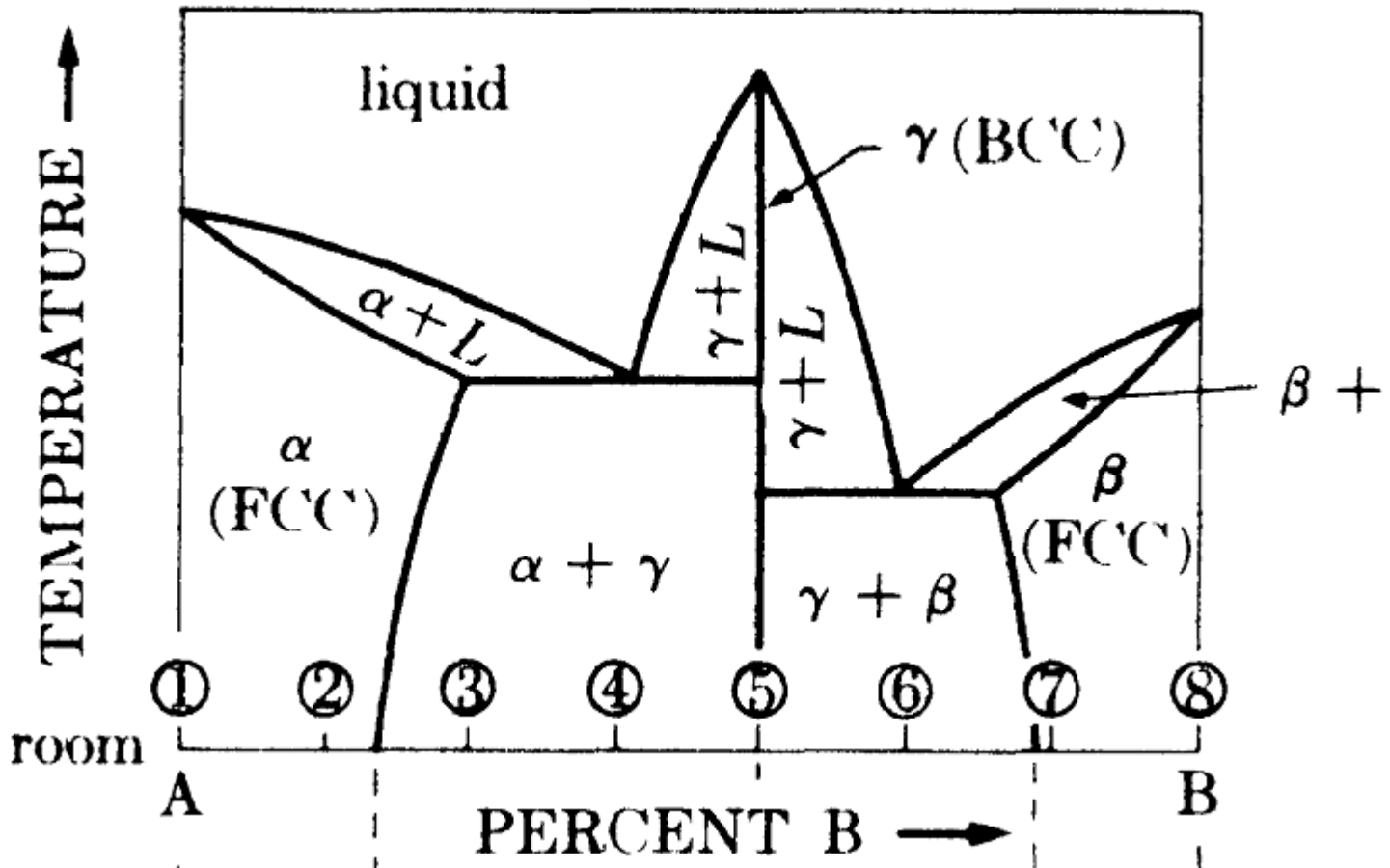
- **Análise térmica: dilatometria e DSC (differential scanning calorimetry).**



Fonte: (Centeno e Goldenstein, 2018)

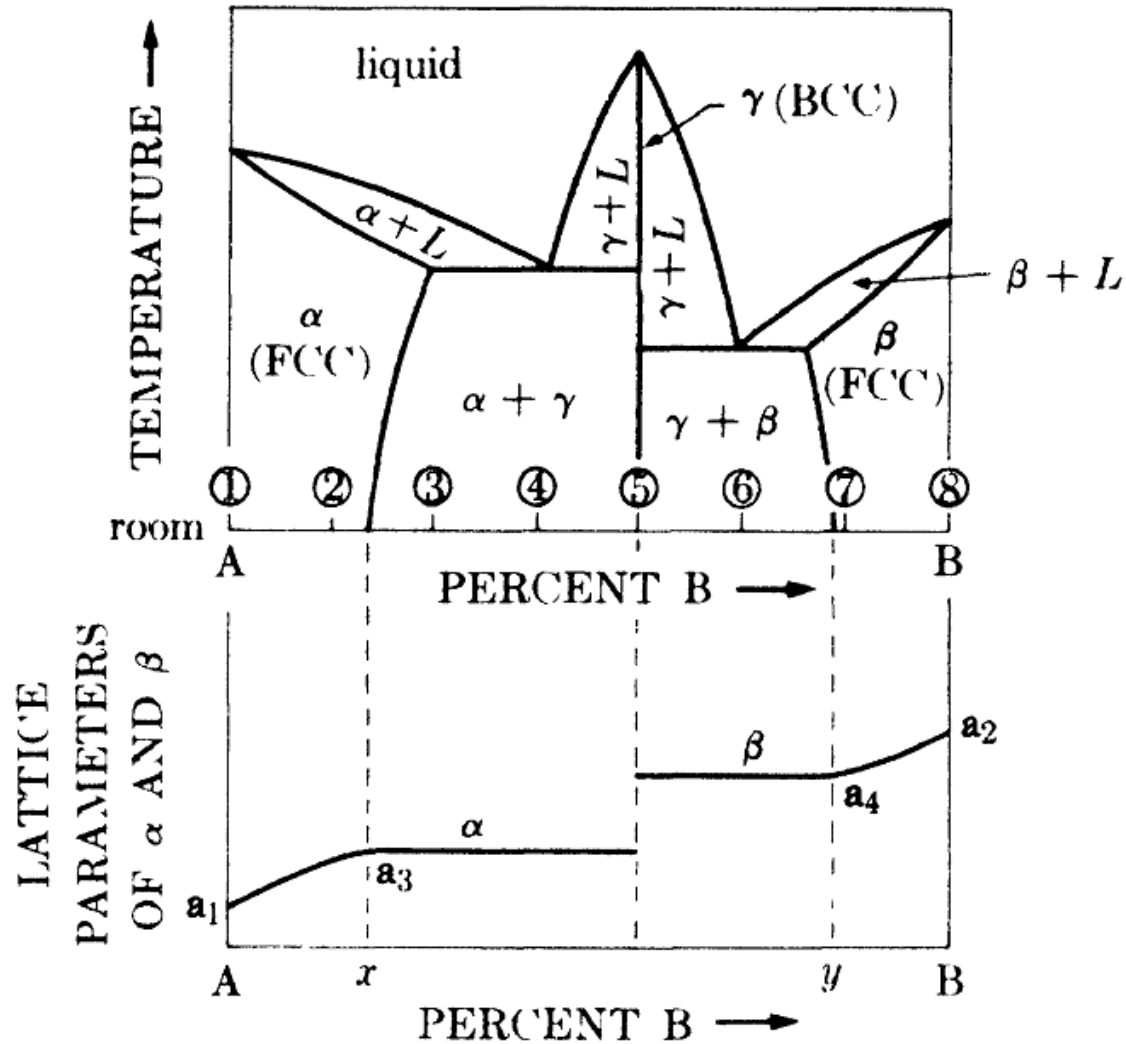


### Determinação do diagrama de fases



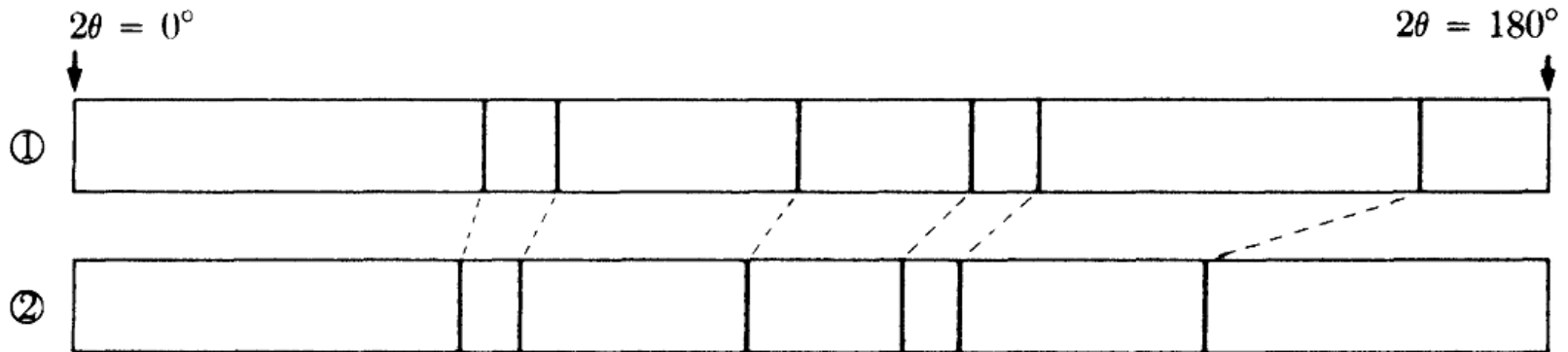
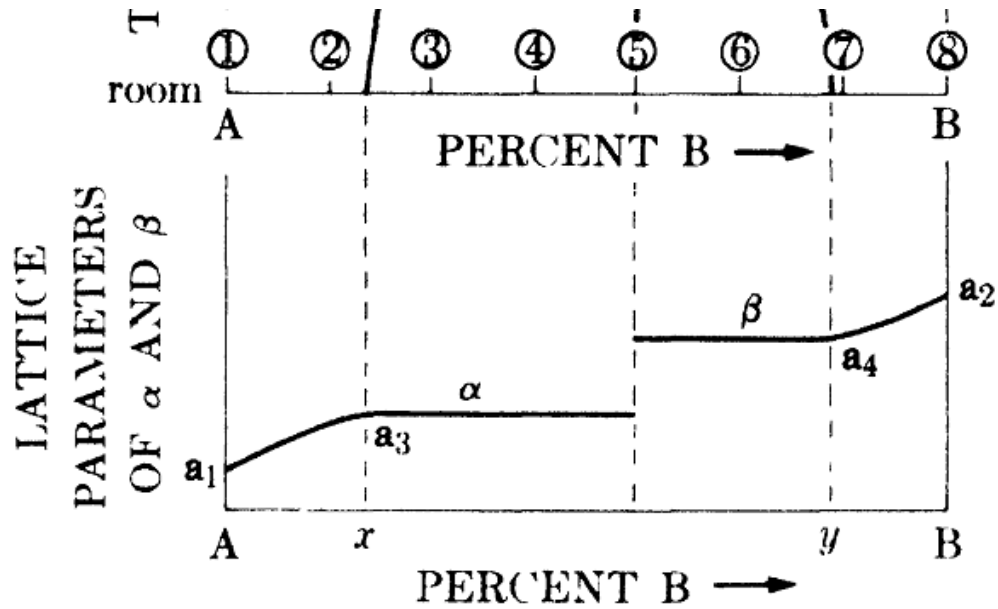


### Determinação do diagrama de fases





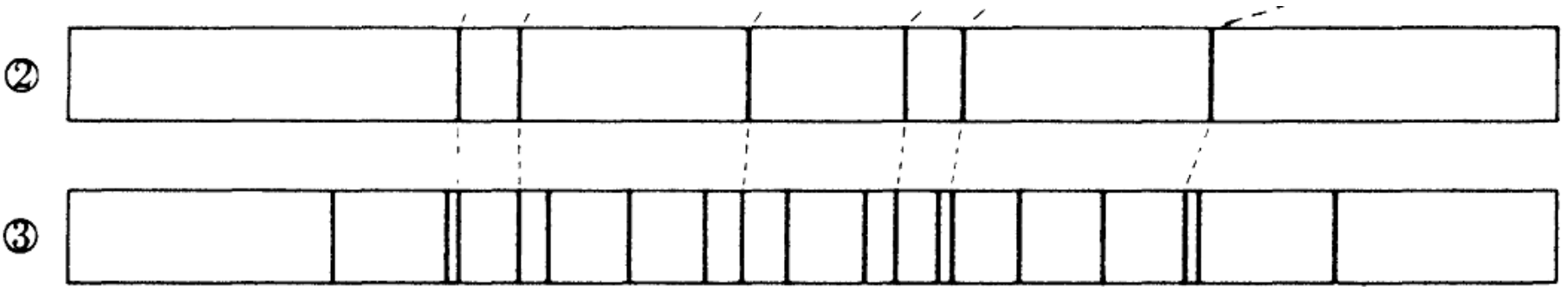
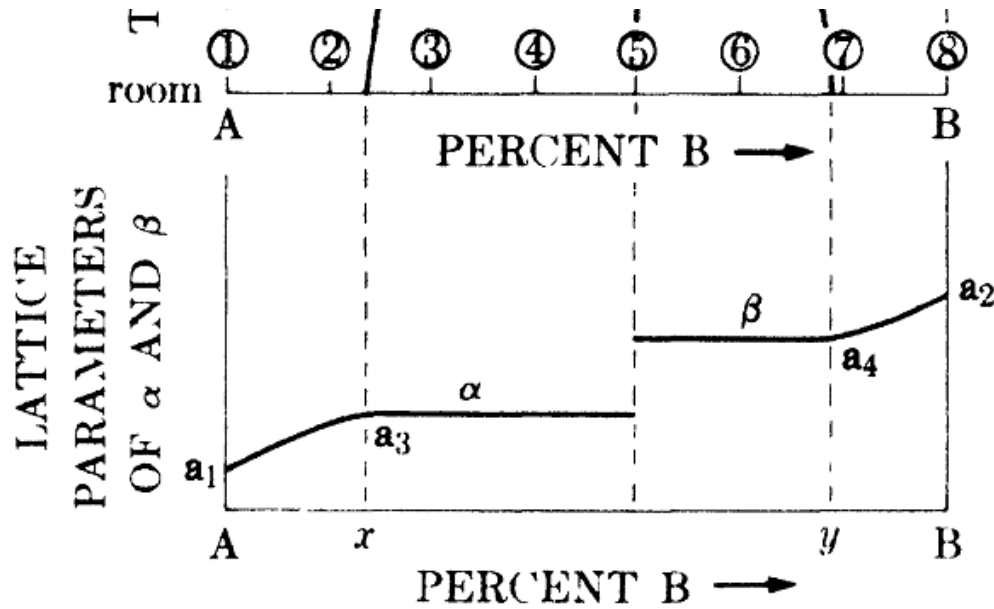
### Determinação do diagrama de fases





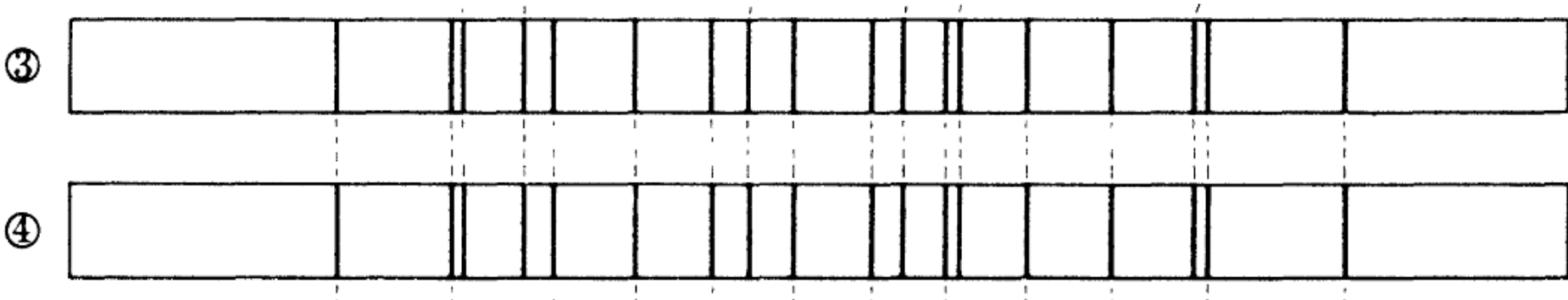
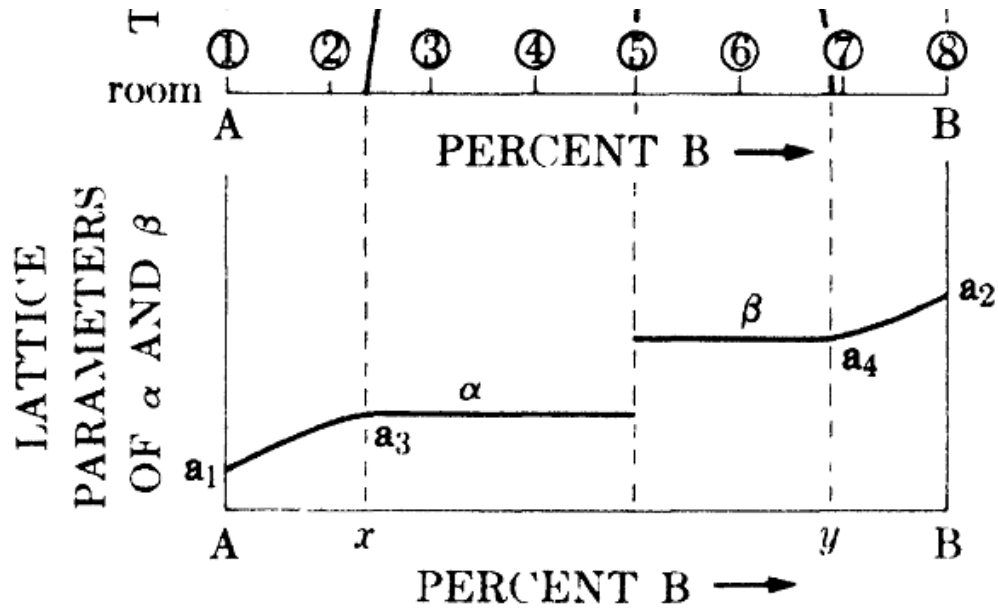


### Determinação do diagrama de fases



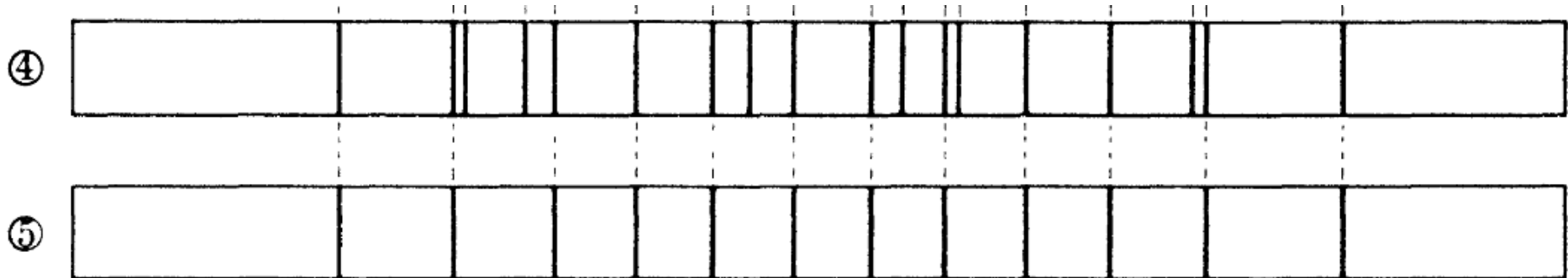
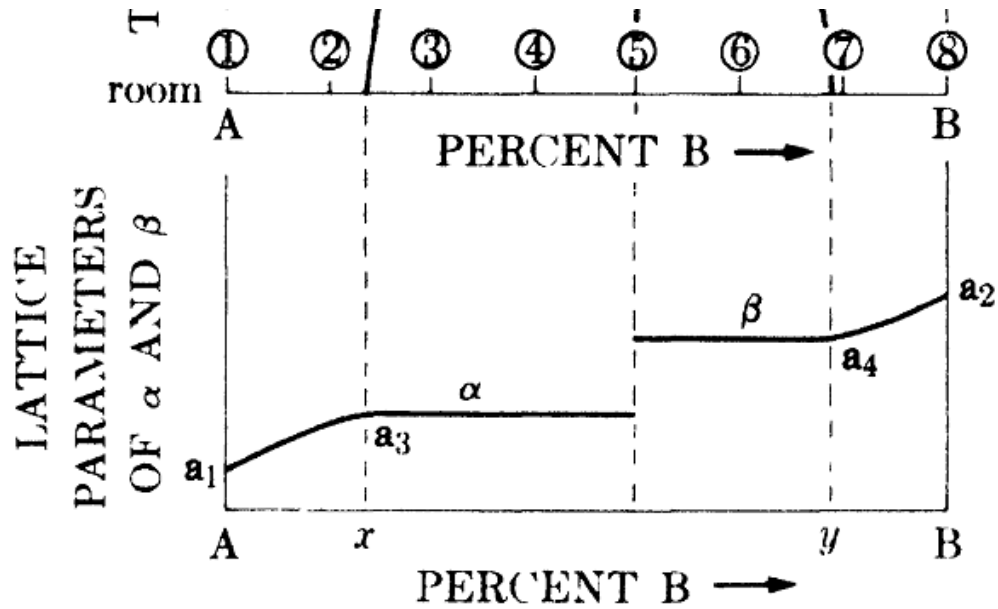


### Determinação do diagrama de fases



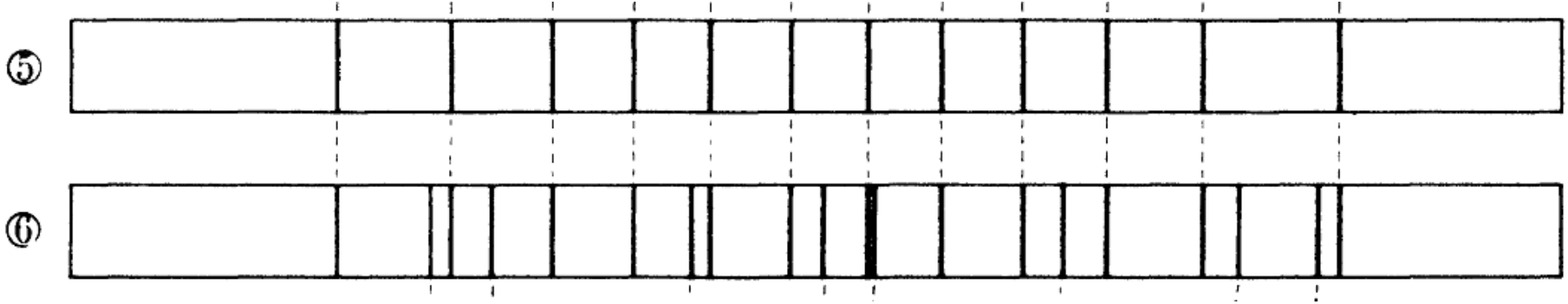
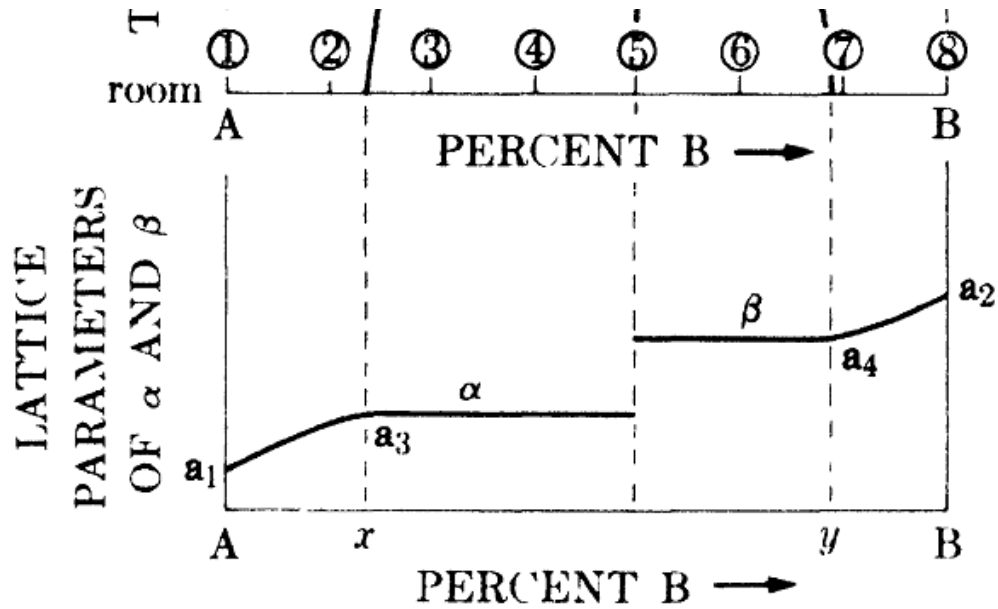


### Determinação do diagrama de fases



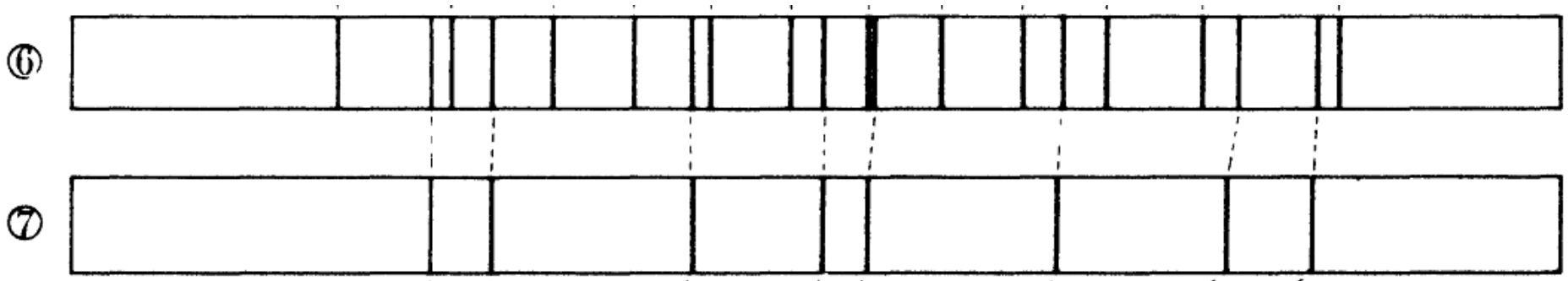
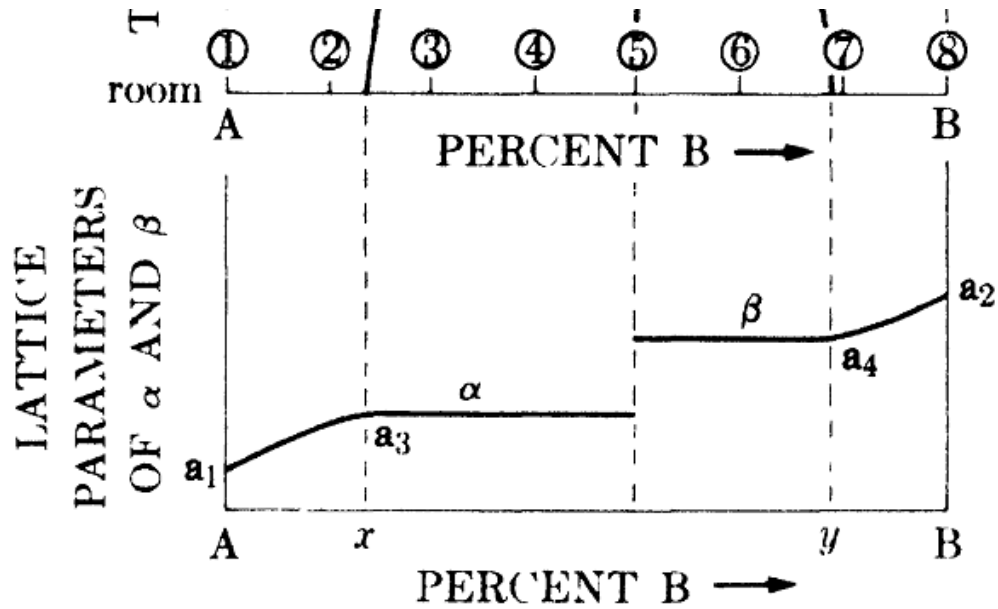


### Determinação do diagrama de fases



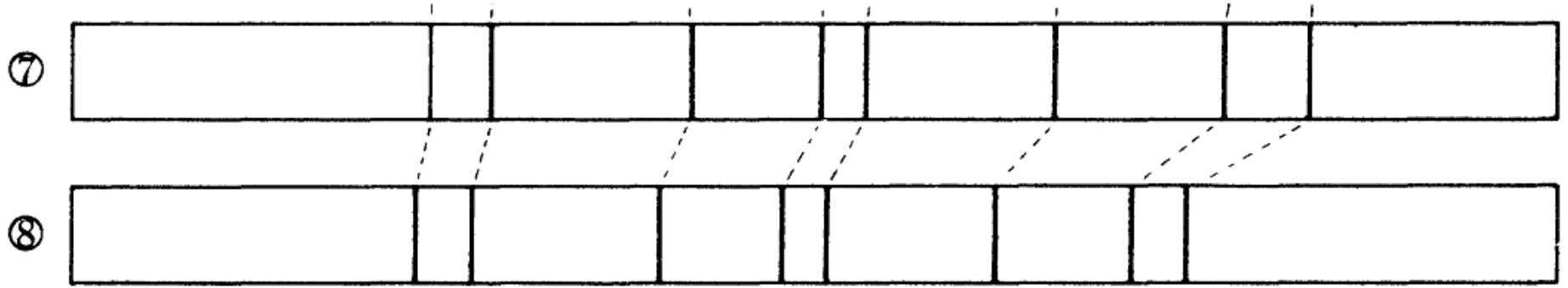
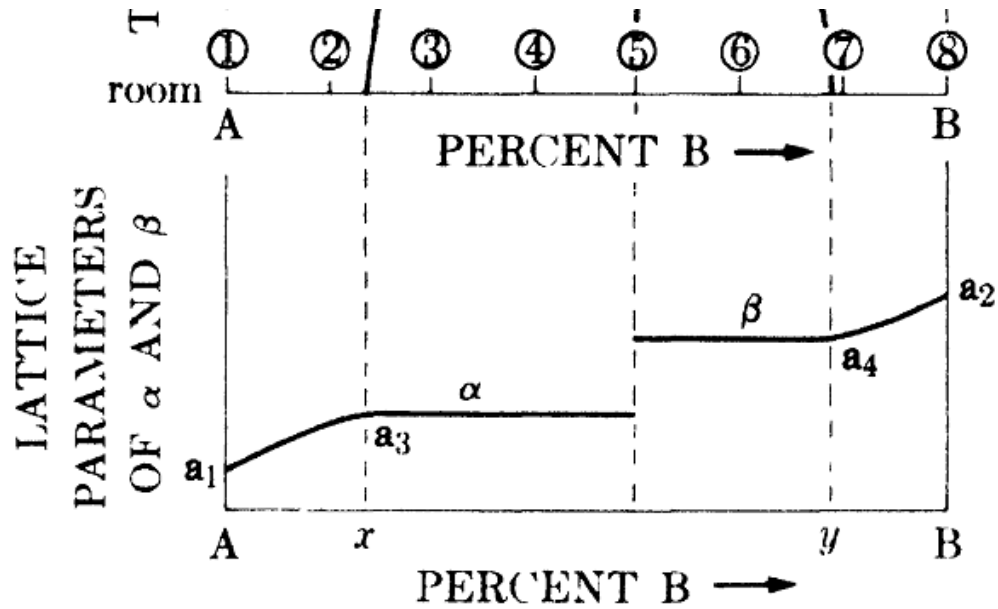


### Determinação do diagrama de fases





### Determinação do diagrama de fases





## Como fazer a determinação das fases

### - Simulação dos difratogramas

The screenshot shows the ASM SYSTEM website. At the top left is the logo for 'BASES DE ESTRUTURAS CRISTALINAS' (Crystal Structure Bases), which consists of two interlocking hexagons. To the right of the logo are the navigation links 'Página Inicial' and 'Suporte'. Below the header is a navigation bar with the text 'CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior' on the left and 'Olá, Carcará | Material de apoio | Meu Perfil | Sair' on the right. The main content area is titled 'ASM SYSTEM' and contains a paragraph describing the ASM Materials Information database. Below this, there is a section titled 'BASES ONLINE' which lists five databases with brief descriptions: ASM Handbooks Online, ASM Alloy Center Database, ASM Micrograph Database, ASM Failure Analysis Database, and ASM Alloy Phase Diagram Database.

**BASES DE ESTRUTURAS CRISTALINAS** [Página Inicial](#) [Suporte](#)

CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior [Olá, Carcará](#) | [Material de apoio](#) | [Meu Perfil](#) | [Sair](#)

### ASM SYSTEM

O ASM Materials Information disponibiliza pesquisa em todo o conteúdo de referência da ASM International: ASM Handbooks Online, ASM Alloy Center Online, ASM Micrograph Center Online, ASM Failure Analysis Center Online e ASM Alloy Phase Diagrams Center.

### BASES ONLINE

- ASM Handbooks Online**  
O conteúdo completo de trinta e quatro volumes do Manual do ASM, vários suplementos do manual do ASM e duas edições do ASM Desk.
- ASM Alloy Center Database**  
Dados de propriedade do ASM, gráficos de desempenho e diretrizes de processamento para metais e ligas específicos.
- ASM Micrograph Database**  
Mais de 4.000 micrografias para ligas industrialmente importantes.
- ASM Failure Analysis Database**  
Mais de 1.000 histórias de casos e informações do manual sobre mecanismos de falha e métodos de análise.
- ASM Alloy Phase Diagram Database**  
Mais de 40.300 diagramas de fase binária e ternária e dados de fase associados para sistemas inorgânicos.



## Escolhendo o diagrama...



### ASM Materials Information

O ASM Materials Information disponibiliza pesquisa em todo o conteúdo de referência da ASM International: ASM Handbooks Online, ASM Alloy Center Online, ASM Micrograph Center Online, ASM Failure Analysis Center Online e ASM Alloy Phase Diagrams Center.

ACESSAR

### BASES ONLINE

#### ASM Handbooks Online

O conteúdo completo de trinta e quatro volumes do Manual do ASM, vários suplementos do manual do ASM e duas edições do ASM Desk.

#### ASM Alloy Center Database

Dados de propriedade do ASM, gráficos de desempenho e diretrizes de processamento para metais e ligas específicos.

#### ASM Micrograph Database

Mais de 4.000 micrografias para ligas industrialmente importantes.

#### ASM Failure Analysis Database

Mais de 1.000 histórias de casos e informações do manual sobre mecanismos de falha e métodos de análise.

#### ASM Alloy Phase Diagram Database

Mais de 40.300 diagramas de fase binária e ternária e dados de fase associados para sistemas inorgânicos.

### Element Search

Fe - Iron

Al - Aluminum

Select Element 3

Binary

Ternary

Both

SEARCH

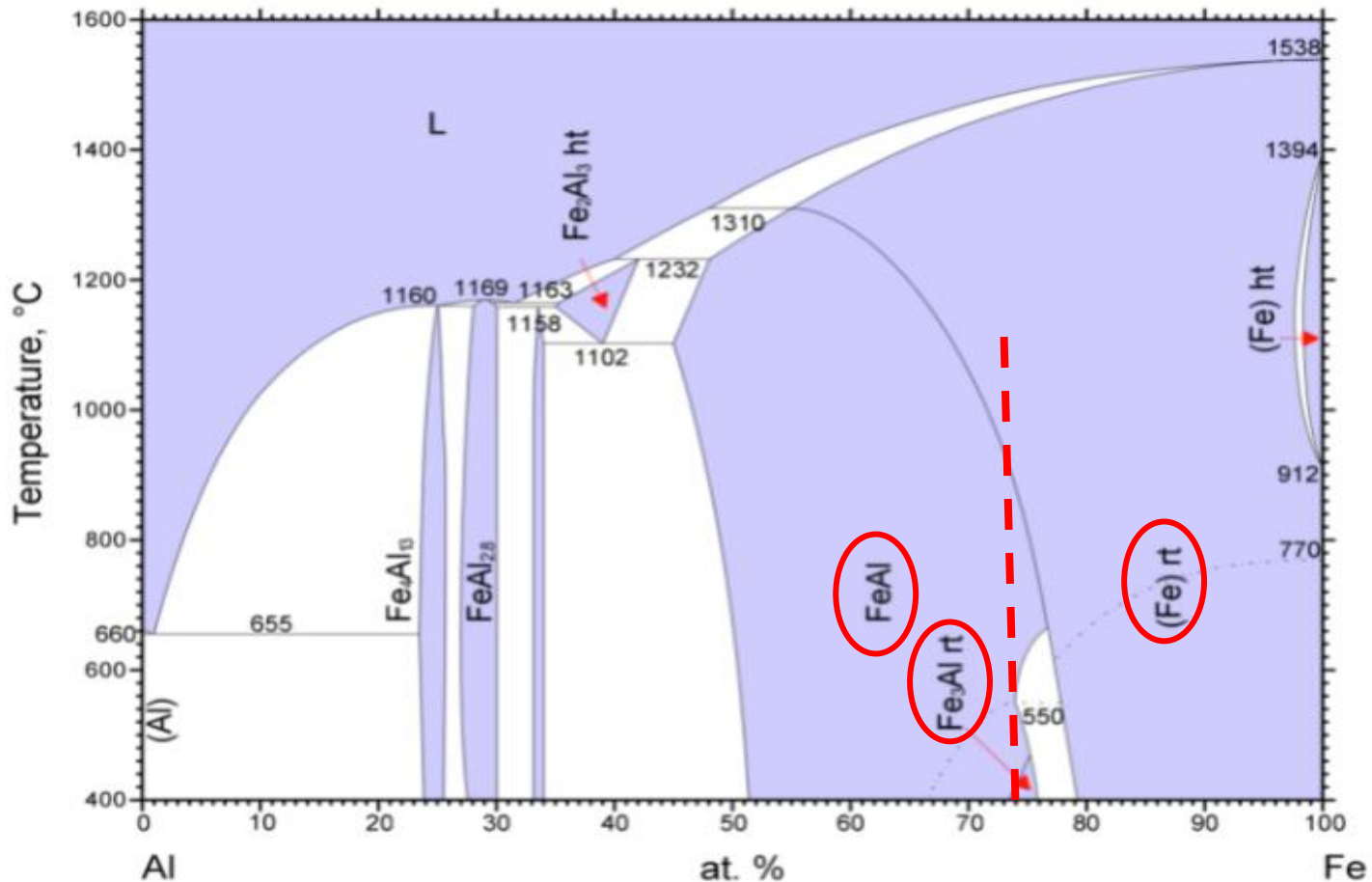
CLEAR





- Quais fases temos para um material com 25% de Al e 75% Fe?

- Fe; FeAl; Fe<sub>3</sub>Al





## Acessar a base de dados dos difratogramas



### ICSD - Inorganic Crystal Structure Database

Contém informações sobre compostos inorgânicos de estrutura cristalina: nomenclatura; fórmula molecular; propriedades cristalográficas; condições de determinação das propriedades cristalográficas e referências bibliográficas de onde foram extraídas as informações.

ACESSAR

#### Basic Search & Retrieve

**Free Text Search**

General Attributes

---

**Bibliography**

Authors  Year of Publication

Title of Journal

Title of Article

DOI

---

**Chemistry**

Composition   Number of Elements

#### Search Action

---

#### Search Summary

Basic Search: -

---

#### Query History

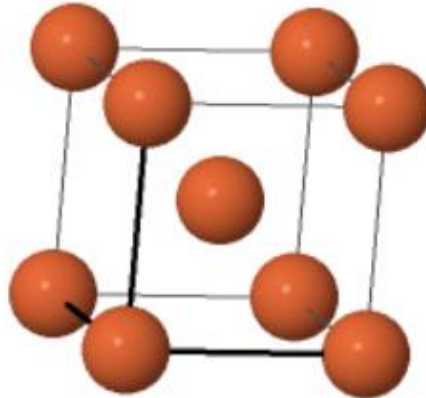
Number of queries: 0



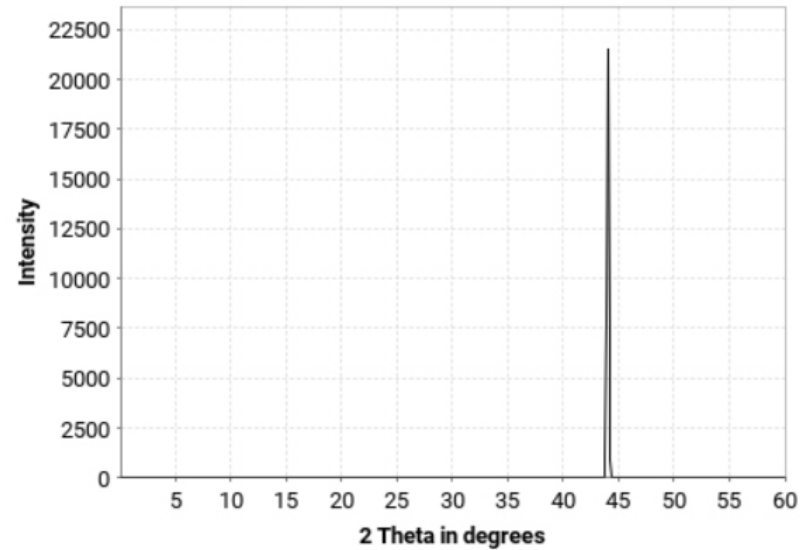
## Fases presentes: Fe; FeAl; Fe<sub>3</sub>Al

### Published Crystal Structure

HM: I m -3 m  
a=2.905Å  
b=2.905Å  
c=2.905Å  
α=90.000°  
β=90.000°  
γ=90.000°



### Powder Pattern



#### Summary

Collection Code 197827

Struct. formula	(Al <sub>0.47</sub> Fe <sub>0.53</sub> )
Cell parameter	2.905 2.905 2.905 90. 90. 90.
Cell volume	24.52 [Å <sup>3</sup> ]
Temperature	293 [K]
Data quality	Standard quality
Author	Lihl, Franz; Ebel, Horst
Reference	Archiv fuer das Eisenhuettenwesen (1961) 32, (7) Article ID * (p. 483-487)

Structure type	bcc#W
Space group	I m -3 m (229)
Z	2
Pressure	atmospheric
Title	Roentgenographische Untersuchungen ueber den Aufbau der eisenreichen Legierungen des Systems Eisen-Aluminium

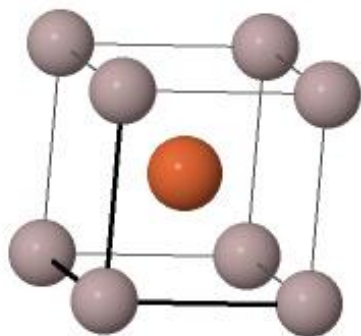


## Fases presentes: Fe; FeAl; Fe<sub>3</sub>Al

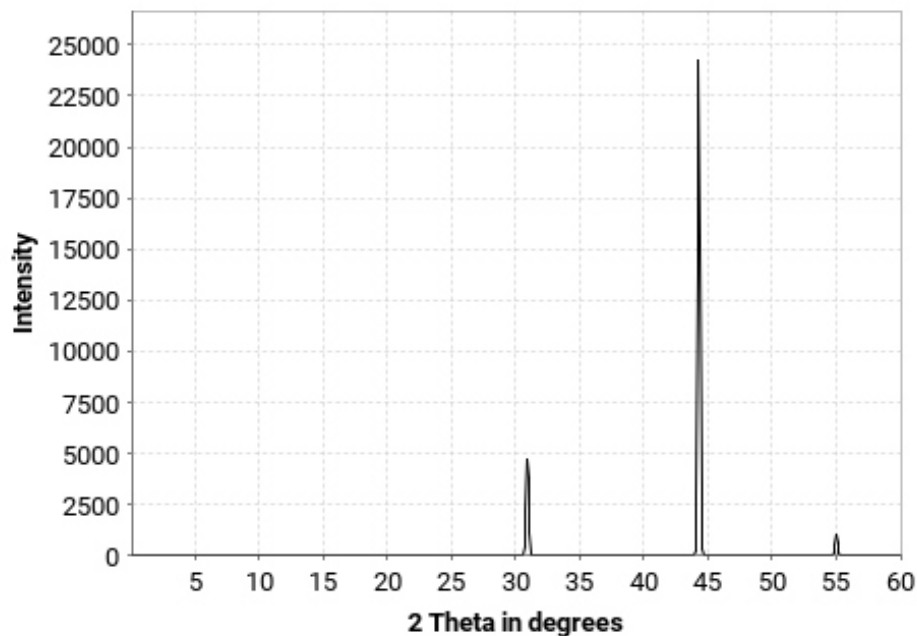
- 29
- 60
- 55
- 57

### Published Crystal Structure

HM: P m -3 m  
 a=2.889Å  
 b=2.889Å  
 c=2.889Å  
 α=90.000°  
 β=90.000°  
 γ=90.000°



### Powder Pattern



- 2012
- 1977
- 1997
- 1971

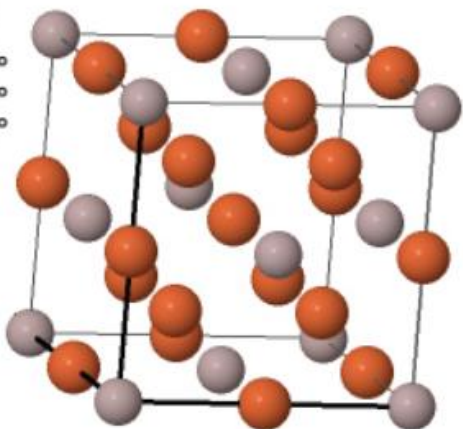
Summary		Collection Code 55601	
Struct. formula	Fe Al	Structure type	CsCl
Cell parameter	2.889(4) 2.889(4) 2.889(4) 90 90 90	Space group	P m -3 m (221)
Cell volume	24.11 [Å³]	Z	1
Temperature	room temperature	Pressure	atmospheric
Data quality	Standard quality	R-value	0.0556
Author	Guo Yongquan; Liang Jing Kui; Zhang Xinhui; Tang Wei Hua; Zhao Yanming; Rao Guanghui	Title	Effects of Mn and Cu doping in La (Ta, Al) <sub>13</sub> (T = Fe, Co) on crystal structure and magnetic properties
Reference	Journal of Alloys and Compounds (1997) 257, (*) Article ID * (p. 69-74)	DOI	10.1016/S0925-8388(97)00011-X



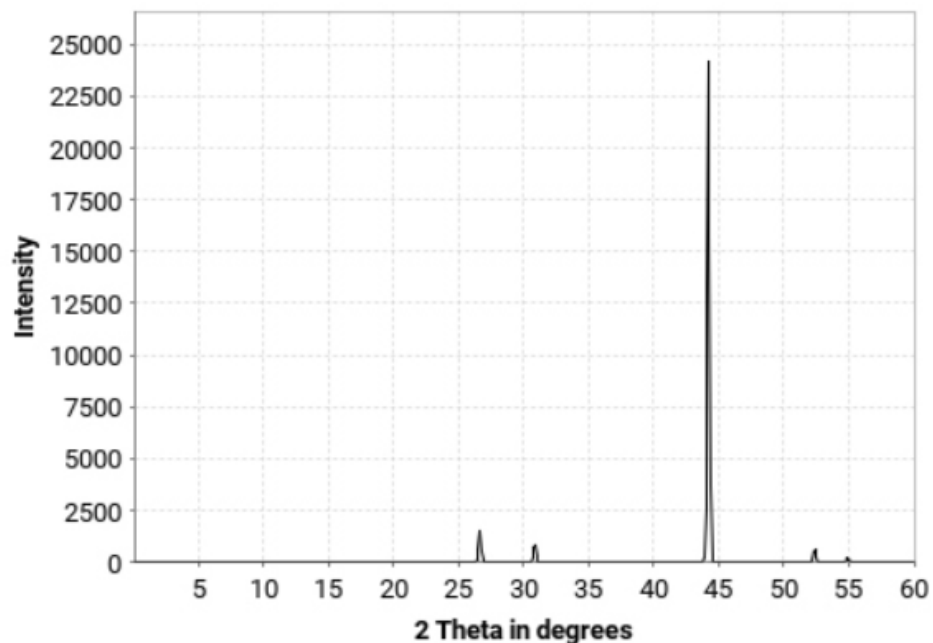
## Fases presentes: Fe; FeAl; Fe<sub>3</sub>Al

Published Crystal Structure

HM: F m -3 m  
a=5.790 Å  
b=5.790 Å  
c=5.790 Å  
α=90.000°  
β=90.000°  
γ=90.000°



Powder Pattern



### Summary

Collection Code 57793

Struct. formula	Al Fe <sub>3</sub>
Cell parameter	5.79 5.79 5.79 90. 90. 90.
Cell volume	194.10 [Å <sup>3</sup> ]
Temperature	room temperature
Data quality	Derived coordinates
Author	Popiel, E.; Tuszynski, M.; Zarek, W.; Rendecki, T.
Reference	Journal of the Less-Common Metals (1989) 146, (*) Article ID * (p. 127-135)

Structure type	Heusler#AlCu <sub>2</sub> Mn
Space group	F m -3 m (225)
Z	4
Pressure	atmospheric
Title	Investigation of Fe <sub>3</sub> -xVxAl alloys with DO <sub>3</sub> type structure by X-ray, magnetostatic and Moessbauer effect methods
DOI	10.1016/0022-5088(89)90369-X



## Colocar os dados obtidos no software PowderCell.

The screenshot shows the PowderCell software interface. The main window is titled 'structure data' and contains the following information:

initial data:

lattice constants

space-group No  setting  P 1 atoms in cell: 0.0 (0 pos)

a  b  c   $\alpha$    $\beta$    $\gamma$

cell vol: 0.000 Å<sup>3</sup> density: 0.000 g/cm<sup>3</sup> rel. mass: 0.000 mass abs coef: 0.000 cm<sup>2</sup>/g

name	Z	ion	Wyck	x	y	z	SOF	B (temp)

Buttons:  + atom - atom comment ? Help X Cancel ✓ OK

The background shows several powder pattern plots. The top-left plot is titled 'powder pattern' and shows intensity vs 2 Theta. The bottom-left plot is titled 'Powder P' and shows intensity vs 2 Theta. The bottom-middle plot is titled 'Powder Pattern' and shows intensity vs 2 Theta. The bottom-right plot is titled 'Powder Pattern' and shows intensity vs 2 Theta.



## Colocar os dados obtidos no software PowderCell (FeAl).

structure data

initial data

Fe Al

**lattice constants**

space-group No **221** setting **1** P 4/m -3 2/m atoms in cell: 0.0 (0 pos)

a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
2.889	2.8890	2.8890	90.0000	90.0000	90.0000

cell vol: 0.000 Å<sup>3</sup> density: 0.000 g/cm<sup>3</sup> rel. mass: 0.000 mass abs coef: 0.000 cm<sup>2</sup>/g

name	Z	ion	Wyck	x	y	z	SOF	B (temp)
Fe	26	Fe	1a	0	0	0	1	1
Al	13	Al	1b	0,5	0,5	0,5	1	1

+ atom - atom comment ? Help X Cancel ✓ OK

Published Crystal Structure Data

Cell parameter	2.889(4) 2.889(4) 2.889(4)
Cell volume	24.11 Å <sup>3</sup>
Crystal system	cubic
Laue class	m-3m
Structure type	CsCl
Pearson symbol	cP2
Wyckoff sequence	b a
Calc. density	5.70 [g/cm <sup>3</sup> ]

EL	Lbl	OxState
Al	1	+0.00
Fe	1	+0.00

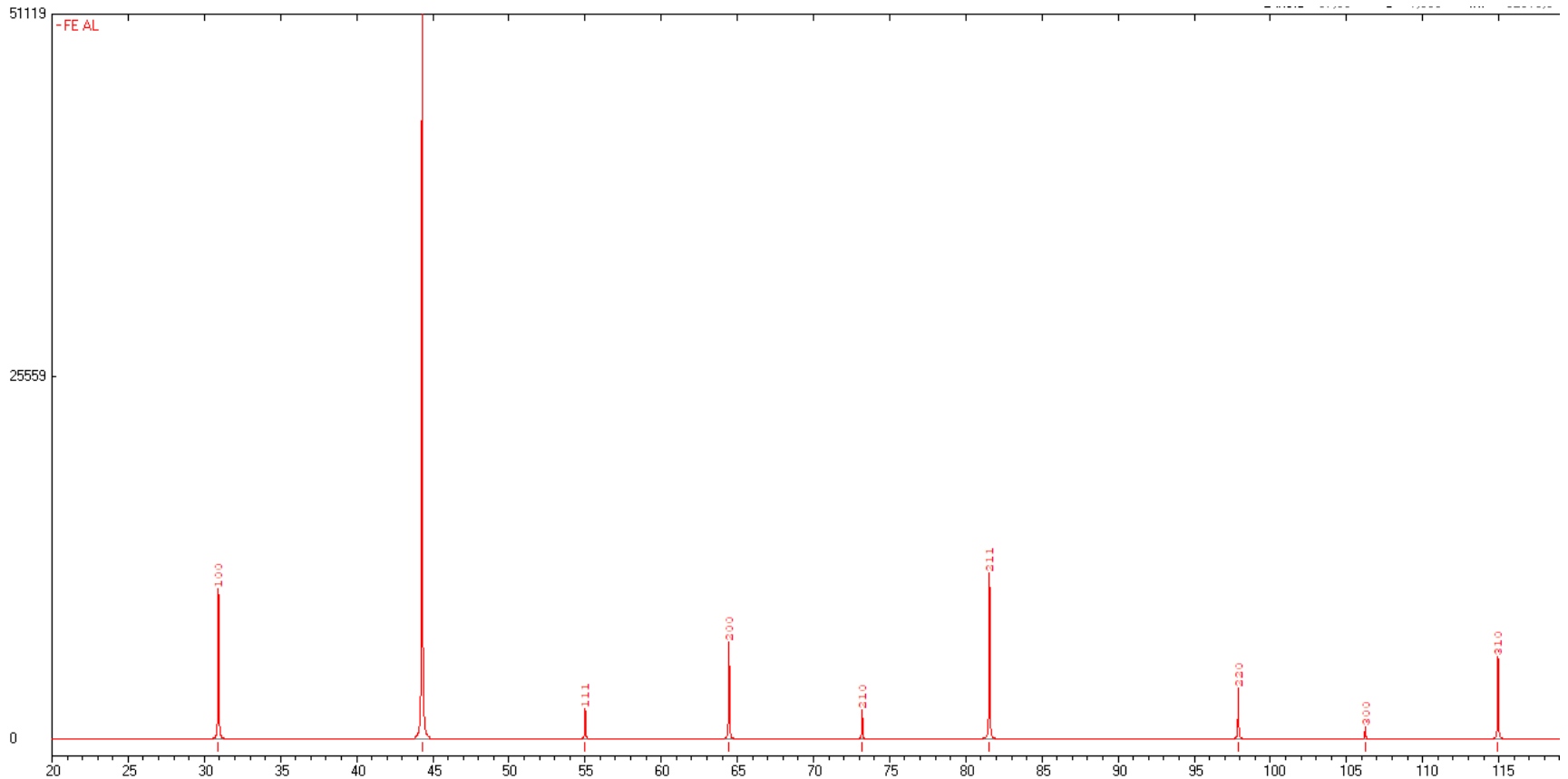
c/a  
1.0000

SOF TF

1  
1



**Em suma:** podemos exportar os dados das fases, extrair os dados e plotar em um gráfico comparativo





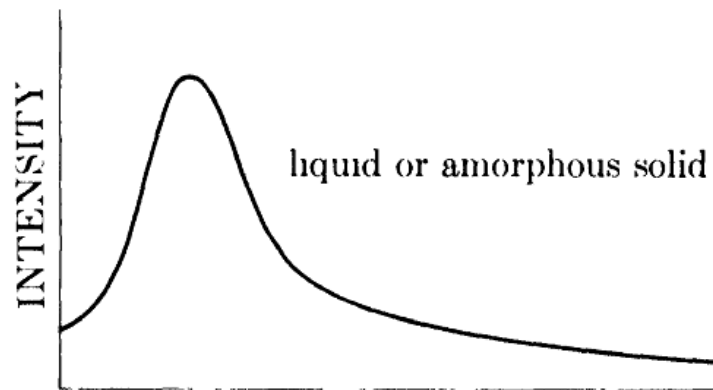
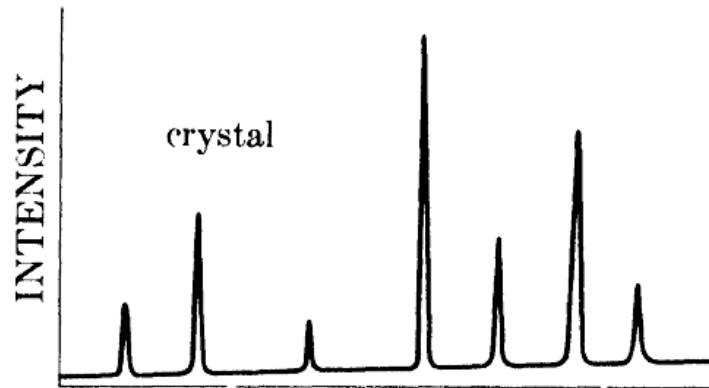


### Materiais amorfos

- **O que são materiais amorfos?**
- **De forma semelhante ao líquidos, estes materiais não possuem uma periodicidade na posição dos átomos;**
- **Quais poderiam ser os efeitos no fenômeno da difração?**
- **Conseqüentemente, não são observados picos definidos e de alta intensidade;**
- **Mas um ou dois picos de baixa intensidade e largos.**



## Materials amorfos





## Conclusões gerais da aula

- A difração de raio X não é a melhor técnica para medir tamanho de grão qualitativamente (técnica complementar);
- A deformação plástica causa mudanças nos picos da difração de raio X;
- A difração de raio X pode ser usada para construir diagrama de fases, sendo uma técnica de fácil uso e de boa resposta;
- Saber simular os difratogramas é essencial para comparar com os resultados obtidos experimentalmente;
- Materiais amorfos: ausência de picos definidos.