

## CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE AÇOS AUSTENÍTICOS USANDO O MÉTODO DE RIETVELD

### STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF STAINLESS STEEL USING RIETVELD REFINEMENT

**Fabiana Cristina Nascimento Borges\***

#### RESUMO

Esse artigo apresenta um estudo das variações estruturais das fases austenita- $\gamma$ , austenita expandida de nitrogênio- $\gamma_N$  e carbono- $\gamma_C$  formadas em diferentes composições de aço austenítico após tratamentos de endurecimento superficial. As análises dos parâmetros estruturais foram realizadas com refinamento Rietveld usando a função de ajuste pseudo-Voigt. A estrutura cúbica com simetria cúbica de face centrada (c.f.c.) resultou em um melhor ajuste de refinamento ( $R_{wp}\% \leq 10\%$ ) para todas as amostras e fases analisadas. Foi possível identificar a presença de dois tipos de austenita expandida de nitrogênio:  $\gamma_{N1}$  e  $\gamma_{N2}$  conhecidas na literatura como uma fase rica em nitrogênio e outra pobre em nitrogênio. Variações no volume da célula unitária das fases foram avaliadas através de alterações no parâmetro FWHM ( $^\circ$ ) - Full Width at Half Maximum, indicando uma maior alteração para a fase expandida de nitrogênio. A variação  $\Delta a/a$  indicou alterações na fase austenita expandida- $\gamma_N$  em relação à fase austenita- $\gamma$ . Em algumas condições as fases  $\gamma_N$  e  $\gamma_C$  foram detectadas simultaneamente.

**Palavras chave:** Austenita. Austenita expandida. Rietveld.

#### ABSTRACT

This paper presents a study of the structural changes of the austenite  $\gamma$ -phase, expanded austenite  $\gamma_N$ -nitrogen and  $\gamma_C$ -carbon formed in different compositions of austenitic stainless steel after hardening treatments. The analyses of the structural parameters were performed with Rietveld refinement using the setting function pseudo-Voigt. The structure with cubic symmetry face-centered cubic (f.c.c.) resulted in a best fit of refinement ( $RWP\% \leq 10\%$ ) for all samples and analyzed phases. It was possible to identify two types of nitrogen expanded austenite:  $\gamma_{N1}$  and  $\gamma_{N2}$  known in the literature as a phase rich in nitrogen and other poor in nitrogen. Variations in unit cell volume of the phases were evaluated by changes in FWHM parameter ( $^\circ$ ) - Full Width at Half Maximum, indicating greater change to the expanded phase nitrogen. The  $\Delta a/a$  lattice parameter variations indicated

\*Depto. de Física, DEFIS-UEPG, Ponta Grossa, PR. E-mail: fabianacristina@uepg.br

changes of expanded austenite  $\gamma_N$ -phase relative to austenite  $\gamma$ -phase. In some conditions the  $\gamma_N$  and  $\gamma_C$  phases were detected simultaneously.

**Keywords:** Austenite. Expanded austenite. Rietveld.

## Introdução

Dentre os métodos utilizados para caracterização estrutural, o método de Rietveld apresenta diversas vantagens, dentre elas, análises quantitativas e qualitativas de fases a partir de dados de difração de raios X (DRX). Informações como variações no volume da célula unitária e posições atômicas permitem identificar alterações que podem justificar diferenças em determinadas propriedades mecânicas. Como é bem conhecido, o refinamento Rietveld consiste em aproximar um difratograma de raios X simulado com um difratograma obtido experimentalmente. Diversas funções de ajuste podem ser utilizadas. Quando o ajuste é realizado, dados estruturais referentes às fases em questão são refinados, podendo-se então simular a estrutura de cada fase (RIETVELD, 1969).

Cada reflexão, que forma o padrão de intensidades obtido experimentalmente, possui um determinado perfil que varia com a altura, posição, largura, forma e área do pico. Todas essas variações deverão ser ajustadas com este método (YOUNG, 1993) que se baseia em uma equação do tipo:

$$y_{ci} = \phi_{ci} S J_h L P_h |F_h|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_{bi} \quad (1)$$

Para cada ponto do difratograma é calculada uma intensidade  $y_{ci}$  que é comparada com a intensidade observada. A rugosidade superficial calculada no ponto  $i$  é  $\phi_{ci}$ ,  $S$  é o fator de escala,  $J_h$  é o fator de estrutura,  $G_{hi}$  e  $a_{hi}$  são, respectivamente, os valores da função de perfil e da função de assimetria.  $P_h$  é uma função para corrigir uma eventual orientação preferencial e  $y_{bi}$  é a radiação de fundo (background).  $G_{hi}$  é uma função de perfil que tem por finalidade ajustar os picos dos difratogramas calculados e obtidos experimentalmente. Existem várias funções de perfil que podem ser utilizadas. Geralmente emprega-se a função de pseudo-Voigt (pV) que associa uma função Gaussiana e uma função Lorentziana (Equação 2) resultando em um melhor ajuste dos picos (YOUNG, 1993).

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (2)$$

$L$  e  $G$  são, respectivamente, a função de Lorentz e a função de Gauss, e  $\eta$  que define a fração lorentziana que é dada por:

$$\eta = NA + NB * 2\theta \quad (3)$$

$NA$  e  $NB$  são parâmetros ajustáveis com valores positivos para descrever satisfatoriamente o aumento da característica lorentziana na forma do pico para altos ângulos de espalhamento.

O ajuste dos picos, além de utilizar a função de perfil apresentada na equação (Eq. 2), também é uma função da largura a meia altura do pico  $H$  descrita através dos parâmetros refináveis  $U$ ,  $V$  e  $W$  como:

$$H = \left( Utg^2\theta + Vtg\theta + W \right)^2 \quad (4)$$

A partir das equações apresentadas acima, o método Rietveld altera os parâmetros refináveis de modo a fazer com que a soma do quadrado da diferença entre as intensidades calculadas e observada atinjam um valor mínimo. Este ajuste progressivo é acompanhado a partir da análise dos parâmetros  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$  e  $R_{Bragg}$  (YOUNG, 1993). O parâmetro  $R_{wp(\%)}$  é analisado para verificar a convergência do processo de refinamento da estrutura sendo dado por:

$$R_{wp} = 100 \cdot \left( \frac{\sum_j w_i (y_{oi} - y_j)^2}{\sum_j w_j y_{oj}^2} \right) \quad (5)$$

O valor esperado a ser obtido pelo refinamento é determinado pelo parâmetro  $R_{exp}$  através da expressão:

$$R_{exp} = 100 \left[ (N - P) / \sum w_j (y_{oj})^2 \right]^{1/2} \quad (6)$$

O número de pontos  $P$  utilizado durante o refinamento e o número  $N$  de parâmetros refinados também são levados em consideração nesta última relação.

Como a intensidade integrada mostra a contribuição ao espalhamento da estrutura cristalina, o parâmetro  $R_{Bragg}$  (%) é analisado para avaliar a qualidade do modelo refinado associado à estrutura cristalina.

$$R_{Bragg} = 100 \left[ (\sum |I_o - I_c|) / (\sum I_o) \right] \quad (7)$$

Na expressão (Eq. 7),  $I_o$  e  $I_c$  correspondem às intensidades observadas e calculadas, respectivamente. A vantagem em utilizar o Método de Rietveld para o refinamento de estruturas cristalinas consiste na facilidade de se obterem informações simultâneas a respeito do material, principalmente quando se trata de materiais mais complexos ou ligas policristalinas.

No caso dos aços inoxidáveis, o método de Rietveld é importante na determinação de estruturas cristalinas obtidas através de tratamentos de superfícies, cujo objetivo tecnológico é melhorar as propriedades mecânicas desses materiais para as mais diversas condições de uso. Nesse sentido, processos como nitretação e nitrocementação são bastante estudados. Resultados recentes (LEPIENSKI, 2008) indicaram que aços AISI 304, quando submetidos a processo de nitretação a plasma, apresentaram uma dureza de aproximadamente 14 GPa, em regiões próximas à superfície, o que representa em alguns casos uma dureza sete vezes maior quando comparada ao aço sem tratamento. Segundo os autores, a presença de novas fases formadas durante o processo de modificação de superfície contribuiu para a elevação da dureza. A literatura indica que aços submetidos a tratamentos de nitretação e nitrocementação resultam principalmente na formação da fase austenita expandida de nitrogênio e austenita expandida de carbono (BLAWERT,

2001; BARANOWSKA, 2005; CZERWIE, 2000; WILLIAMSON, 1998). A austenita expandida de nitrogênio pode ser classificada em dois tipos:  $g_{N1}$ , fase paramagnética, rica em nitrogênio, e  $g_{N2}$ , fase magnética, pobre em nitrogênio, (BARANOWSKA, 2005; CZERWIE, 2000; WILLIAMSON, 1998). Existem diversos estudos a respeito da cristalografia da austenita expandida- $g_{(N,C)}$  formada nos aços austeníticos decorrentes de processos de modificação de superfície. Nesses casos são consideradas estruturas com simetrias: cúbica, tetragonal, monoclinica e triclinica (LEPIENSKI, 2008; BLAWERT, 2001; WILLIAMSON, 1998; FEWELL, 2008; NASCIMENTO, 2009a-b). Alguns trabalhos discutem a dificuldade em se determinar a estrutura da austenita expandida (FEWELL, 2008) devido às alterações provocadas pela entrada de nitrogênio e/ou carbono na matriz austenítica. Além disso, os processos de modificação de superfície por nitretação ou nitrocementação também resultam na formação de nitretos do tipo CrN,  $\epsilon$ -Fe<sub>2+x</sub>N e  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N (FOERSTER, 2010; NASCIMENTO, 2009a-b; LEPIENSKI, 2008). Com análises de refinamento Rietveld é possível estimar a estequiometria desses compostos a partir dos parâmetros estruturais.

Neste trabalho, o refinamento Rietveld foi usado para avaliar a cristalografia das fases austenita, austenita expandida de nitrogênio e carbono formados em processos de modificação de superfície em aços AISI 304 e AISI 316 tratados em trabalhos anteriores (NASCIMENTO, 2009a-b e FOERSTER, 2010).

## Materiais e Métodos

As amostras analisadas neste trabalho foram inicialmente preparadas em estudos anteriores (NASCIMENTO, 2009a-b; FOERSTER, 2010; LEPIENSKI, 2008), os quais foram liderados pelos pesquisadores Prof. Dr. Carlos M. Lepienski – UFPR e Prof. Dr. Carlos E. Foerster – UEPG, em que se avaliaram propriedades mecânicas e tribológicas. No presente trabalho o enfoque é totalmente voltado à análise estrutural, complementando os dados já obtidos. O aço AISI 304 (Ni 8,63%, Cr 16,04%, C 0,047%, Si 0,48%, Mn 1,37%, S 0,005%, Mo 0,09%, P 0,029% e Fe – composição química em peso %) e o aço AISI 316 (Ni 11,64%,

Cr 15,68%, C 0,10%, Si 0,34%, Mn 1,73%, S 0,031%, Mo 1,86%, P 0,029% e Fe – composição química em peso %) foram cortados em dimensões 2 cm x 2 cm x 0,3 cm. A superfície dessas amostras foi preparada com polimento mecânico até a pasta de diamante

¼ mm. Os processos de nitretação a plasma e nitrocementação estão descritos detalhadamente em trabalhos já publicados (FOERSTER, 2010; LEPIENSKI, 2008, NASCIMENTO, 2009a-b). A Tab. 1 apresenta as composições e as condições desses tratamentos.

**Tabela 1.** Composições e tratamentos superficiais de nitretação a plasma e nitrocementação dos aços austeníticos.

AISI	Tratamento	Referências
304	Amostra referência	(NASCIMENTO, 2009a-b)
316	Amostra referência	(NASCIMENTO, 2009a-b)
304	20:80 N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> /300°C/4h	(NASCIMENTO, 2009a-b)
316	20:80 N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> /300°C/4h	(NASCIMENTO, 2009a-b)
304	98:2 N <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> 300°C/0,5; 1,0; 2,0; 4h	(FOERSTER, 2010)

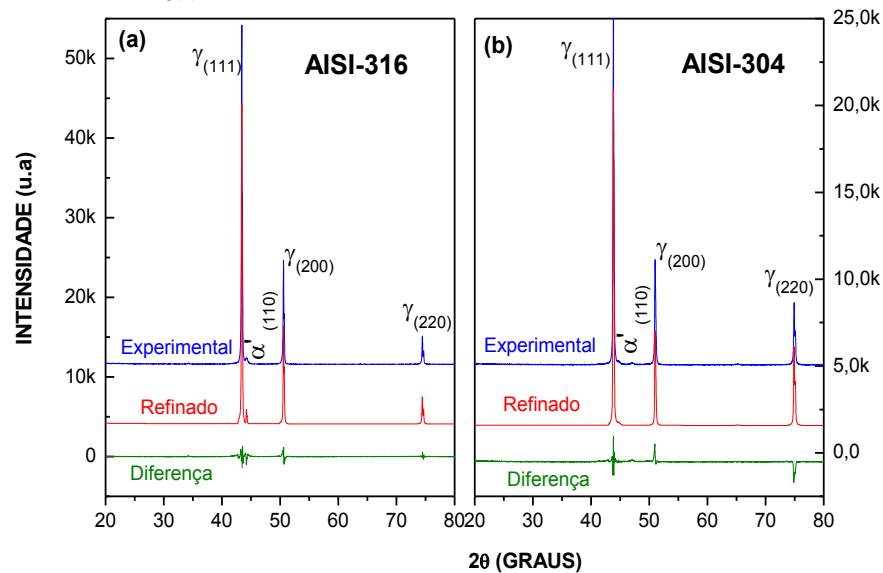
Os dados de difração de raios X (DRX) foram coletados usando o intervalo 20° ≤ 2q ≤ 80°, alvo de Cu (Cu Ka), 40 kV, 20 mA, passo de 0.02° e 5 s de contagem. Os planos cristalográficos das fases foram indexados usando as fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) e o banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). A identificação das austenitas expandidas-g<sub>(N,C)</sub> foi feita a partir da comparação com dados existentes na literatura (BLAWERT, 2001; WILLIAMSON, 1998; BARANOWSKA, 2005; CZERWIE, 2000; XIAOLEI, 2003, FEWELL, 2008). As mudanças nos parâmetros estruturais das fases foram avaliadas com o refinamento Rietveld usando o programa FullProf (RIETVELD, 1969; CARVAJAL, 2000) e X'PertPlus-Phillips. A função pseudo-Voigt (Eq. 2) foi utilizada em todos os refinamentos, e a convergência do processo foi analisada através do parâmetro R<sub>wp</sub> (Eq. 5). O refinamento das austenitas expandidas-g<sub>(N,C)</sub> foi realizado a partir dos dados estruturais apresentados por Blawert (BLAWERT, 2001) considerando uma simetria cúbica c.f.c. As estruturas cúbica (c.c.c) e tetragonal também foram testadas.

### Resultados de discussão

A Figura 1 apresenta os refinamentos das amostras de referências (sem tratamento de superfície): AISI 316 (Fig. 1a) e AISI 304 (Fig. 1b). As curvas em azul representam os dados experimentais, e as curvas em vermelho representam o difratograma

obtido através do refinamento Rietveld. A diferença entre os dados experimentais e refinados é apresentada através das curvas em verde, confirmando uma estrutura cristalina cúbica (c.f.c.). A convergência entre os difratogramas experimental e simulado, R<sub>wp</sub>(%) (weighted profile residual) foi menor que 10%, em todas as amostras refinadas. As demais estruturas testadas não apresentaram uma convergência satisfatória durante o refinamento.

Em ambas as composições, a fase austenita-g foi identificada através das fichas JCPDS 33-0397 e 31-0619. Essa fase apresenta uma simetria cúbica (c.f.c), grupo espacial n°. 225 (Fm-3m). As principais reflexões foram identificadas nas posições de Bragg: 2q = 43,621°; 50,837° e 74,772°. Os parâmetros de rede da fase austenita-g para as composições AISI 316 e AISI 304 foram respectivamente: a<sub>0</sub> = 3.5918(1) Å e a<sub>0</sub> = 3.5935(1) Å. Esses resultados são similares aos apresentados na literatura (JIANG, 2000) e nas fichas JCPDS. Uma pequena quantidade da fase martensita-a (< 6%) foi detectada em 2q = 44,686°, JCPDS 35-1375, simetria cúbica com estrutura cúbica de corpo centrado (c.c.c), grupo espacial n°. 229 (Im-3m). Essa fase apresentou um parâmetro de rede de a<sub>a</sub> = 2.8729(4) Å. A martensita-a' é uma fase, comum nos aços austeníticos, podendo na maioria das vezes ser induzida mecanicamente por deformação durante o processo de polimento mecânico. Os dados de refinamento indicaram um percentual menor que 6% dessa fase.

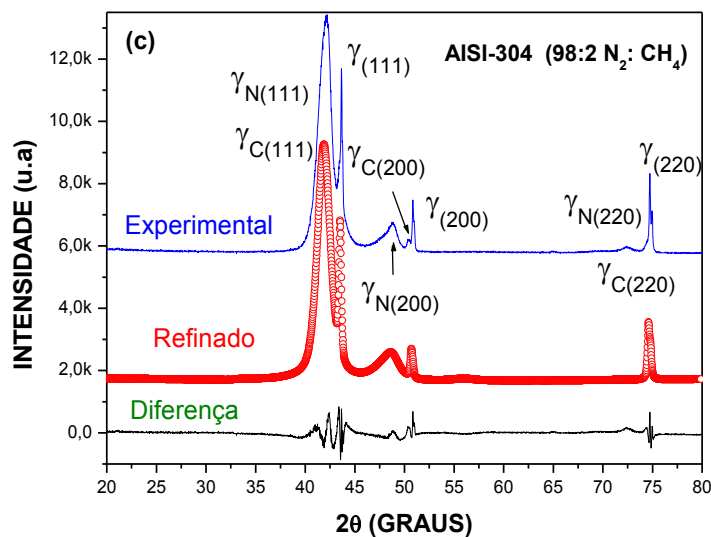
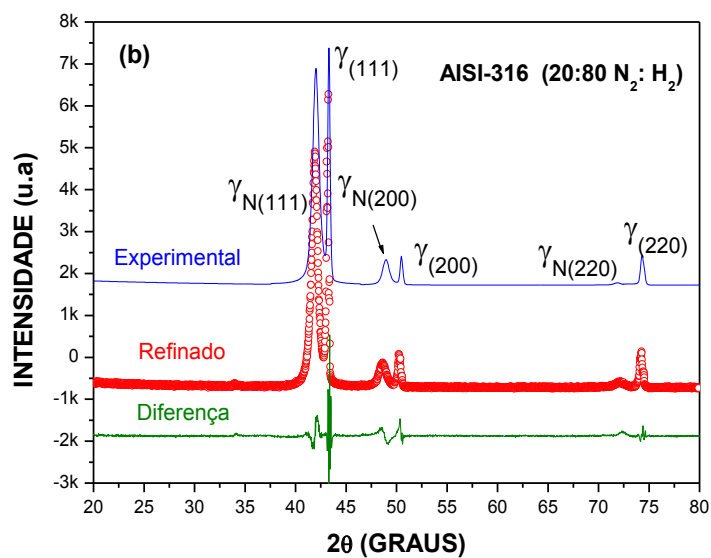
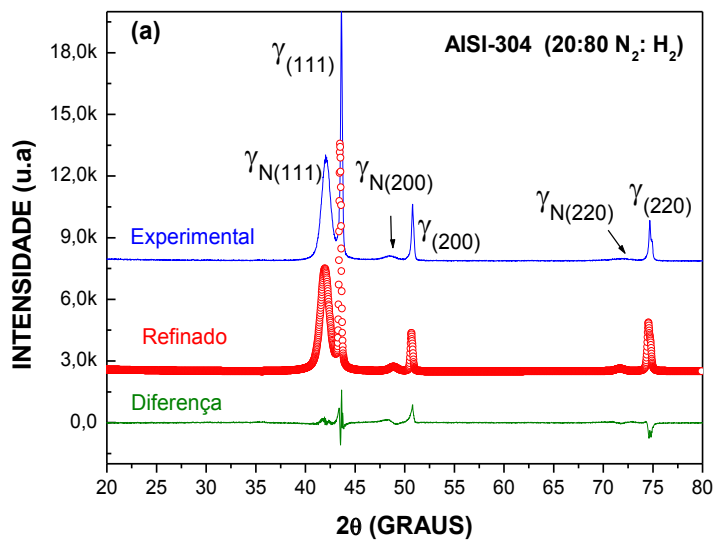
**Figura 1.** Refinamento Rietveld ( $R_{wp(\%)} \leq 10\%$ ) para amostras de referência dos aços austeníticos: (a) AISI 316 e (b) AISI 304.

Nos processos de nitretação ou nitrocementação, realizados em temperaturas menores que 400°C, é formada uma fase metaestável chamada fase-S ou austenita expandida com átomos de nitrogênio ou carbono em solução sólida dentro da estrutura cúbica de face centrada (c.f.c.). De acordo com a literatura, dois tipos de austenita expandida podem ser formados: austenita expandida de nitrogênio- $\gamma_N$  e austenita expandida de carbono- $\gamma_C$ .

Na estrutura austenítica os átomos de Fe são arranjados na estrutura cúbica c.f.c. Nas fases  $g_{N1}$  e  $g_{N2}$  (ditas fases ricas e pobres, respectivamente, em nitrogênio), os átomos de nitrogênio ocupam sítios octaédricos na matriz austenítica. Em termos estruturais, a fase matriz (austenita) apresenta uma distorção na célula unitária devido à entrada dos átomos de nitrogênio. As investigações estruturais da austenita expandida de carbono são recentes (BLAWERT, 2001; CZERWIE, 2000; EL-RAHMA, 2005; PIEKOSZEWSKI, 2007). Semelhante à fase- $g_N$ , na fase- $g_C$  os átomos de carbono também ocupam posições intersticiais na matriz austenítica; no entanto a supersaturação dos átomos de carbono em solução sólida é menor quando comparada aos átomos de nitrogênio da

fase- $g_N$ . As variações estruturais devido à presença da fase austenita expandida foi investigada usando refinamento Rietveld.

A Figura 2 apresenta o refinamento para as amostras nitretadas (Fig. 2a-b) e nitrocementada (Fig. 2c) nas condições apresentadas na Tab. 1. As fases austenita- $\gamma$  e austenita expandida de nitrogênio- $\gamma_N$  foram observadas nos dois processos de endurecimento. Foram identificadas as seguintes reflexões correspondentes à fase austenita- $\gamma_N$ : (111), (200) e (220) localizadas na região  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ . A reflexão mais intensa da austenita foi observada na região próxima a  $2\theta \cong 41^\circ$ . Comparando as diferentes condições apresentadas na Figura 2, observa-se um pequeno deslocamento e alargamento das reflexões (111) $_{\gamma_N}$  o que segundo alguns autores estão relacionados a diferentes concentrações de N na matriz austenítica (WILLIAMSON, 1998); por isso diferentes posições de Bragg para a austenita- $\gamma_N$  são encontradas na literatura. A austenita expandida- $\gamma_C$  foi observada na amostra nitrocementada (Fig. 2c), identificada por comparação com os dados apresentados na literatura (BLAWERT, 2001; PIEKOSZEWSKI, 2007; ABD, 2004; LIANG, 2000).



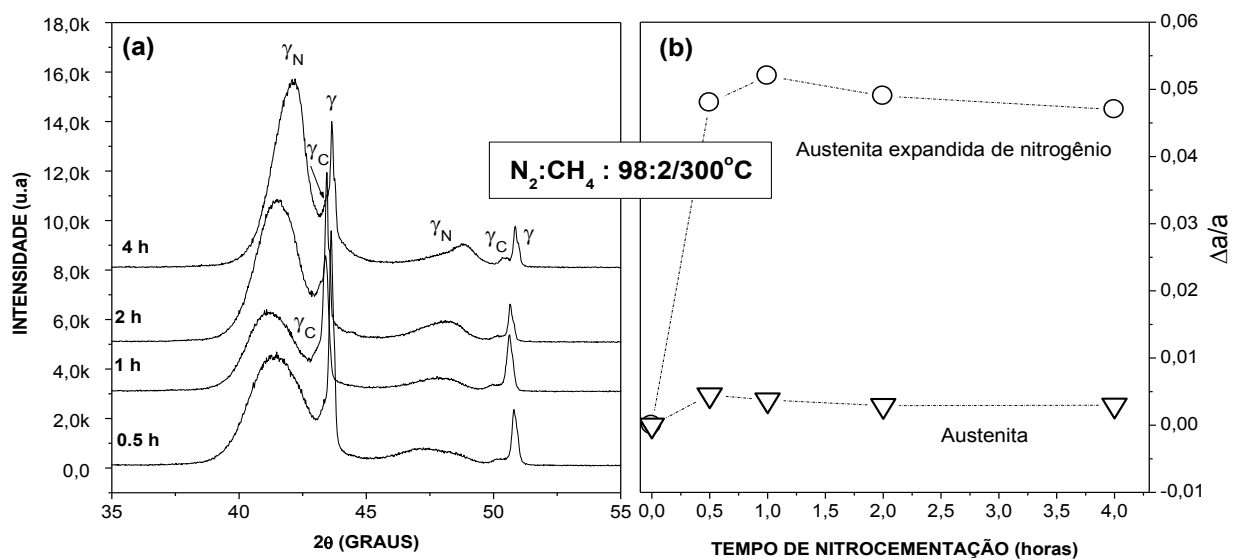
Independente da composição química do aço ou do tratamento superficial de endurecimento, a austenita expandida apresenta características típicas, como a de apresentar um alargamento significativo na reflexão mais intensa  $(111)\gamma_N$  localizada sempre à esquerda da reflexão  $(111)\gamma$ , conforme pode ser observado na Figura 2. A reflexão mais intensa correspondente à austenita- $\gamma_C$  está localizada entre as fases austenita- $\gamma_N$  e austenita- $\gamma$  (Fig. 2c).

Os dados analisados a partir do refinamento Rietveld foram obtidos considerando uma estrutura c.f.c. a partir dos dados estruturais apresentados por Blawert e coautores (BLAWERT, 2001). De acordo com Blawert e coautores (BLAWERT, 2001), a estrutura da austenita expandida ainda não é bem compreendida. Segundo estudos realizados, considerar uma estrutura c.f.c. não é totalmente satisfatório, pois existem diferenças significativas nas distâncias interplanares da reflexão (200) levando a uma alta distorção da célula unitária. Portanto estruturas

como tetragonal e triclinica também podem ser consideradas (FEWELL, 1999; BLAWERT, 2001). Tais estruturas foram testadas durante o refinamento, no entanto os melhores ajustes foram obtidos considerando-se uma estrutura c.f.c., similar aos resultados apresentados por Blawert (2001) que utilizando um modelo de estrutura c.f.c. para austenita expandida levou em consideração uma alta densidade de falhas de empilhamento.

A Figura 2 foi analisada levando-se em consideração dois parâmetros: diferentes composições químicas (AISI 304 e AISI 316) e diferentes processos de endurecimento. Em particular no processo de nitrocementação (Fig. 2c) foi observada a coexistência dos três tipos de austenita:  $\gamma$ ,  $\gamma_N$  e  $\gamma_C$ . Essa situação é analisada em maiores detalhes na Figura 3 em função do tempo de nitrocementação.

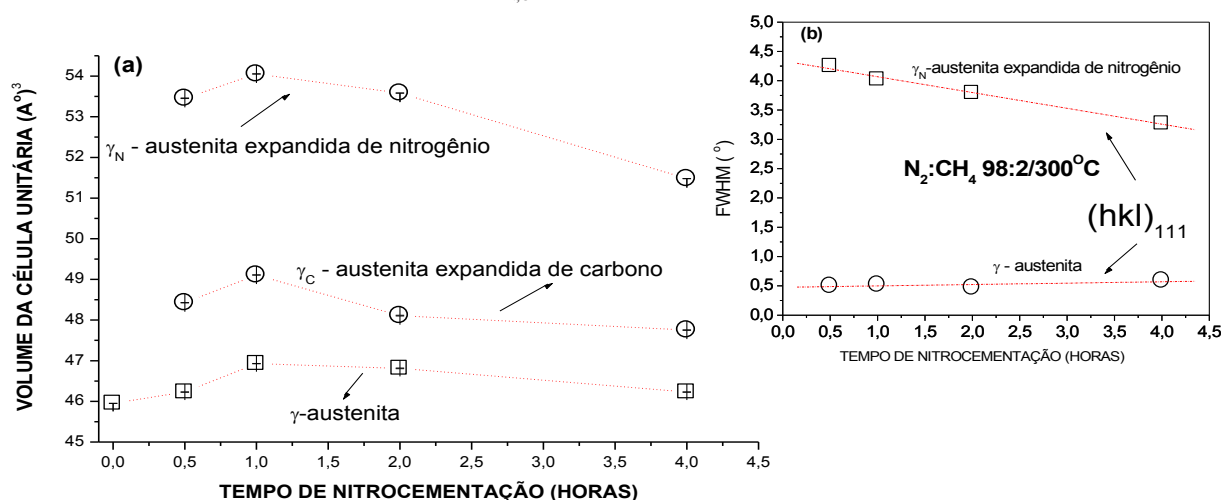
Figura 3. (a) Comparação dos difratogramas de DRX no aço AISI 304 em função do tempo de nitrocementação e (b) variação da razão  $\Delta a/a$  da austenita expandida ( $\gamma_{N,C}$ ).



A Figura 3a apresenta o DRX para diferentes tempos de nitrocementação (entre 0,5 e 4 horas). Observa-se que a reflexão (111) da fase austenita- $\gamma_N$  torna-se mais estreita com o aumento do tempo de nitrocementação, e as reflexões da fase austenita- $\gamma_C$  tornam-se mais definidas. Pequenos deslocamentos nas posições de Bragg ( $\theta_{hkl}$ ) também foram observados para ambos os tipos de austenita expandida. Os deslocamentos observados são comuns para essas fases sendo também observados por outros pesquisadores que atribuíram essas diferenças às falhas de empilhamento e diferenças no tamanho de grão austenítico (BLAWERT, 2001). Essas pequenas alterações indicam diferentes concentrações de N e C em função do tempo de tratamento influenciando nos parâmetros estruturais dessas fases (Fig. 3b). A

variação  $\Delta a/a$  para a austenita expandida- $\gamma_N$  e para a fase matriz austenita- $\gamma$  é apresentada na Figura 3b. A análise dessa variação foi obtida considerando  $\Delta a = (a - a_0)$ , onde  $a_0$  é o parâmetro de rede da fase austenita- $\gamma$ , amostra de referência,  $a_0 = 3.5935(1)$  Å e  $a$  é o parâmetro de rede da austenita expandida- $\gamma_N$ . Independente do tempo de nitrocementação, as fases  $\gamma$  e  $\gamma_N$  apresentaram pouca variação nos parâmetros de rede entre 0,5 e 4,0 horas. Uma flutuação maior dos resultados foi observada para a austenita expandida- $\gamma_N$  (1 hora de tratamento). A diferença significativa é observada quando os dois tipos de austenita são comparados, indicando uma distorção na rede devido à presença dos átomos de N. A variação do volume da célula unitária e a largura das reflexões mais intensas (111) $\gamma, \gamma_{N,C}$  em função do tempo de nitrocementação é apresentada na Figura 4.

**Figura 4.** Variação dos parâmetros estruturais em função do tempo de nitrocementação (a) volume da célula unitária e (b) largura a meia altura da reflexão (111) $\gamma, \gamma_{N,C}$ .



O volume da célula unitária da fase austenita- $\gamma$  (Fig. 4a) sofreu pequenas variações em função do tempo de nitrocementação apresentando um valor médio de  $V_\gamma = 46,441(3)$  Å<sup>3</sup>, uma diferença de 0,2% quando comparado ao valor obtido na literatura (BLAWERT, 2001). A presença dos átomos de C e N em posições intersticiais resultaram em uma distorção da rede elevando o volume da célula unitária (Fig. 4a) para um valor médio de  $V_{\gamma(C)} = 48,349(2)$  Å<sup>3</sup> e  $V_{\gamma(N)} = 53,139(4)$  Å<sup>3</sup>, valores um pouco menores dos que os apresentados por Blawert (BLAWERT, 2001). Nossos resultados indicaram

uma distorção da célula unitária em função da presença das fases  $\gamma_C$  e  $\gamma_N$  de aproximadamente 4% e 14,4%, respectivamente. Valores diferentes encontrados na literatura são comuns, pois estão diretamente relacionados a fatores como: composição química, tempo e tipo de tratamento, tamanho de grão, falhas de empilhamento, dentre outras. A variação da largura a meia altura para a reflexão mais intensa (hkl)<sub>111</sub> das fases austenita- $\gamma$  e austenita expandida- $\gamma_N$  está apresentada na Figura 4b. Os dados referentes à austenita expandida- $\gamma_C$  foram semelhantes aos da austenita- $\gamma$ , não apresentando

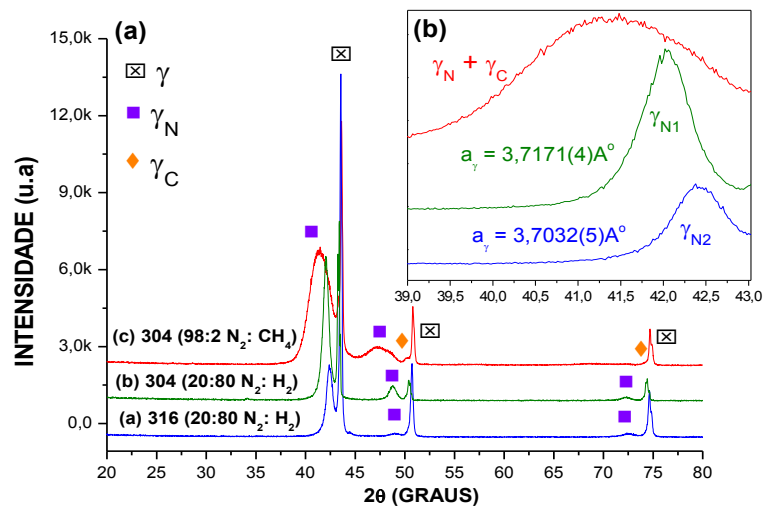


estatisticamente variações significativas em função do tempo de tratamento. A grande variação observada para austenita expandida- $\gamma_N$  está relacionada à coexistência dos tipos de austenita expandida -  $\gamma_{N1}$  e  $\gamma_{N2}$  - prevista por alguns autores (BARANOWSKA, 2005; CZERWIE, 2000; WILLIAMSON, 1998). Outro detalhe que deve ser levado em consideração é em relação à ocupação das posições octaédricas da rede cúbica de face centrada. Existe a possibilidade de que a difusibilidade anisotrópica dos intersticiais e o decréscimo da energia necessária para a formação de falhas de empilhamento, devido à entrada de nitrogênio, resultem nas distorções da estrutura cristalina tendo como resultado o alargamento dos

reflexões (FERNANDES, 2011) observadas nas Figuras 4 e 5. O efeito aparece como variações na largura a meia altura dos picos detectadas (FWHM - Full Width at Half Maximum), Figura 4b.

A Figura 5a apresenta a comparação dos difratogramas de raios X para os diferentes processos de endurecimento superficial para os aços AISI 304 e AISI 316. A principal diferença entre os difratogramas é o alargamento e deslocamento para esquerda da posição de Bragg ( $\theta_{hkl}$ )<sub>111</sub> para a austenita expandida- $\gamma_N$ , elevando o parâmetro de rede. Na Figura 5b é apresentado o mesmo difratograma para o intervalo  $39^\circ \leq 2\theta \leq 43^\circ$  facilitando a visualização nesse intervalo.

**Figura 5.** (a) DRX para os diferentes processos de nitretação (AISI 304 e 316) e nitrocementação (AISI 304) e (b) identificação dos tipos de austenita formada nos diferentes processos.



Para o difratograma (a) da Figura 5a, as análises de refinamento indicaram que a austenita expandida- $\gamma_N$  apresentou um parâmetro de rede de  $a_{\gamma_N} = 3,7032(5) \text{ \AA}$  e na situação (b) da Figura 5a, AISI 304 (20:80  $N_2:H_2$ ), o parâmetro de rede foi  $a_{\gamma_N} = 3,7171(4) \text{ \AA}$  (NASCIMENTO, 2009b). No entanto, quando o difratograma (c) da Figura 5a é analisado, observa-se que a região entre  $39^\circ \leq 2\theta \leq 43^\circ$  compreende as fases  $\gamma_N + \gamma_C$ , onde se admite a coexistência dos tipos de austenita expandida de nitrogênio ( $\gamma_N = \gamma_{N1} + g_{N2}$ ). A presença de mais de um tipo de austenita expandida foi considerada em trabalhos anteriores (WILLIAMSON, 1998; BLAWERT,

2001) onde as fases  $g_{N1}$  e  $g_{N2}$  foram consideradas presentes nos difratogramas (a) e (b) da Figura 5b. Um dos indícios que podem ser utilizados para diferenciar ambos os tipos de austenita expandida de nitrogênio se refere às alterações nos parâmetros estruturais de ambas as fases.

A análise dessa situação é bastante complexa, sendo um ponto de discussão entre vários pesquisadores, pois os diversos parâmetros já citados podem contribuir para a flutuação nos parâmetros estruturais (BARANOWSKA, 2005; BLAWERT, 2001; GONTIJO, 2007). Características com largura a meia altura dos picos, deslocamentos na posição

de Bragg e alterações nos parâmetros de rede nos levam a conclusões de que ambos os tipos de austenita  $\gamma_{N1}$  e  $\gamma_{N2}$  foram formados.

### Conclusões

As análises usando refinamento Rietveld a partir dos dados de difração de raios X em aços austeníticos submetidos a endurecimento superficial permitiram avaliar as alterações estruturais das fases: austenita ( $\gamma$ ), austenita expandida de nitrogênio ( $\gamma_{N1}$  e  $\gamma_{N2}$ ) e austenita expandida de carbono ( $\gamma_C$ ). Os melhores resultados de refinamento ( $R_{wp}\% \square 10\%$ ) sugeriram que as austenitas expandidas  $\gamma_N$  e  $\gamma_C$  apresentaram uma simetria cúbica com estrutura c.f.c. Diferenças encontradas nos parâmetros de rede dessas fases identificaram a formação de dois tipos de austenita:  $\gamma_{N1}$  e  $\gamma_{N2}$ . A distinção de ambas as austenitas de nitrogênio foi detectada a partir das variações dos parâmetros estruturais. As análises de refinamento Rietveld também sugeriram a formação conjunta das fases austenita expandida de nitrogênio e austenita expandida de carbono.

### Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pelo suporte financeiro, ao Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação – UFPR onde foram realizadas as medidas de DRX.

### Referências

- ABD EL-RAHMAN, A. M.; EL-HOSSARY, F. M.; FITZ, T.; NEGM, N. Z.; PROKERT, F.; PHAM, M. T.; RICHTER, E.; MOLLER, W. Effect of  $N_2$  to  $C_2H_2$  ratio on r. f. plasma surface treatment of austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 183, p.268-274, 2004. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2003.09.057
- ABD EL-RAHMAN, A. M.; EL-HOSSARY, F. M.; PROKERT, F.; NEGM, N. Z.; SCHELL, N.; RICHTER, E.; MFLER, W. In-situ stability study of nitrocarburized 304 stainless steel during heating. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 602– 607, 2005. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.01.026
- BARANOWSKA, J.; FRANKLIN, S. E.; PELLETIER C. G. N. Tribological behavior and mechanical properties of low temperature gas nitrided austenitic steel in relation to layer morphology. **Wear**, v. 259, p. 432-438, 2005. DOI: 10.1016/j.wear.2005.02.002
- BLAWERT, C.; KALVELAGE, H.; MORDIKE, B. L.; COLLINS, G. A.; SHORT, K. T.; JIRÁSKOVÁ, Y.; SCHNEEWEISS, O. Nitrogen and carbon expanded austenite produced by  $PI^3$ . **Surface and Coatings Technology**, v.136, p. 181-187, 2001.
- CARVAJAL, J. R. **An introduction to the program full Prof. Laboratoire Léon** [Manual] Brillouin, França, 2000 (Versão julho 2001).
- CZERWIEC, T.; RENEVIER, N.; MICHEL, H. Low temperature plasma-assisted nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 131, p. 267-277, 2000.
- FERNANDES, A. P. F.; PEREIRA, R. G.; CASTELETTI, L. C.; GALLEGO, J. Análise cristalográfica da austenita expandida em aços inoxidáveis. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 66, 18 a 22 de julho de 2011. **Anais...** São Paulo, SP, 2011.
- FEWELL, M. P.; MITCHELL, D. R. G.; PRIEST, J. M.; SHORT, K. T.; COLLIN, G. A. The nature of expanded austenite. **Surface and Coatings Technology**, v. 131, p. 300-306, 2000.
- \_\_\_\_\_; PRIEST, J. M. High-order diffractometry of expanded austenite using synchrotron radiation. **Surface and Coatings Technology**, v. 202. p.1802-1815, 2008.
- FOERSTER, C. E.; ASSAMANN, A.; SILVA, S. L. R.; NASCIMENTO, F. C.; LEPIENSKI, C. M.; GUIMARAES, J. R.; CHINELATTO, A. L. AISI 304 nitrocarburized at low temperature: mechanical and tribological properties. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, Issues 18–19, p. 3004–3008, 2010. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.12.030
- GONTIJO, L. C.; MAHCADO, R.; CASTELETTI, L. C.; KURI, S. E.; NASCENTE, P. A. P. Comparação entre os comportamentos dos aços inoxidáveis AISI 304L e AISI 316L nitretados a plasma. **Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 26, n. 3, p.145-150, 2007.
- LEPIENSKI, C. M.; NASCIMENTO, F. C.; FOERSTER, C. E.; SILVA, L. R.; SIQUEIRA, C. J.; ALVES, C. Jr. Glow discharge nitriding in AISI 304 at different nitrogen-hydrogen atmospheres: structural, mechanical and tribological properties. **Materials Science and Engineering A**, v, 489 p.201-206, 2008.
- NASCIMENTO, F. C.; LEPIENSKI, C. M.; FOERSTER, C. E.; ASSMANN, A.; SILVA, S. L. R.; SIQUEIRA, C. J.; CHINELATTO, A. L. Structural, mechanical, and tribological properties of AISI 304 and AISI 316L steels submitted to nitrogen–carbon glow discharge. **Journal of Materials Science**, v. 44, p. 1045–1053, 2009a.
- \_\_\_\_\_; FOERSTER C. E.; SILVA, S. L. R.; LEPIENSKI, C. M.; SIQUEIRA, C. J., ALVES, C. Jr. A comparative study of mechanical and tribological properties of AISI 304 and AISI 316 submitted to glow discharge nitriding. **Materials Research**, v. 12, n. 2, 2009b.

PIEKOSZEWSKI, J.; DABROWSKI, L.; SARTOWSKA, B.; WALIS, L.; BARLAK, M.; WERNER, Z.; KOPCEWICZ, M.; KALINOWSKA, J.; NOWICKI, L.; RATAJCZYK, R.; STANISLAWSKI, J.; BARCZ, A. Austenite formation of carbon and alloyed steels by intense argon and nitrogen plasma pulses: Role of carbon, chromium and nitrogen. **Vacuum.**; v. 8,1 p. 1403-1407, 2007.

RIETVELD, H. M. A. Profile refinement method for nuclear and magnetic structure. **Journal of Applied Crystallography.** v. 2, p. 65-71, 1969.

YOUNG, R. A. Introduction to the Rietveld method. In: \_\_\_\_\_. **The Rietveld method.** New York, 1993. p.01-38.

WILLIAMSON, D. L.; DAVIS, J. A.; WILBUR, P. J. Effect of austenitic stainless steel composition on low-energy, high-flux, nitrogen ion beam processing. **Surface and Coatings Technology,** v. 103-104, p. 178-184, 1998.

XIAOLEI, X.; ZHIWEI, Y.; WANG, L.; QIANG, J.; HEI, Z. Phase depth distribution characteristics of the plasma nitrided layer on AISI 304 stainless steel. **Surface and Coatings Technology,** v.162 p. 242-247, 2003.