# Difração de raios-X aplicada ao estudo de transformações de fase durante o tratamento térmico de aços.

*Marina Ferraz Viana; RA 094186.*

*Campinas, 09 de Julho de 2018.*

## Introdução

O tema deste trabalho é a aplicação da difração de raios-X (DRX) nas transformações de fases dos aços, o que por sua vez está ligado a análise das tensões internas existentes nas fases, partição de solutos e variação dos parâmetros de rede que afetam os perfis de DRX. Assim, este trabalho está dividido em duas partes principais: considerações teóricas e o estudo de casos encontrados na literatura.

É importante destacar que quando discordâncias são discutidas neste trabalho, deve-se ter em mente que os sistemas considerados são materiais policristalinos em sua forma *bulk* – mais precisamente, diferentes tipos de aços. Nesses materiais, as discordâncias encontram-se, geralmente, distribuídas de forma aleatória. Além de sua própria presença no material, as discordâncias apresentam uma série de propriedades e um comportamento "coletivo": campos de tensão, macrotensões/deformações, características comportamentais típicas de dipolos e/ou objetos fractais. Técnicas indiretas, tais como a difração de raios-X, são capazes de fornecer informações acerca dessas propriedades e comportamentos que de caráter complementar, e mais global, a observação direta das discordâncias por microscopia eletrônica de transmissão (MET) ou métodos relacionados (ÚNGAR, 2001).

## Parte 1: Considerações Teóricas

### Largura (resolução) e Formato de picos em difração de raios-X.

Um parâmetro importante na difração de raios-X de pós (*XRPD – X-Ray Powder Diffraction*)é a resolução angular dos perfis de intensidade em função de 2θ, como o mostrado na Figura 1 (c), obtido por integração azimutal de perfis de difração como o mostrado na Figura 1 (b). Ela pode ser expressa como a largura a meia altura (FWHM, do inglês, *full-width-at-half-maximum*) dos picos de difração, ilustrada na Figura 1 (a) (NOLF et al, 2009).

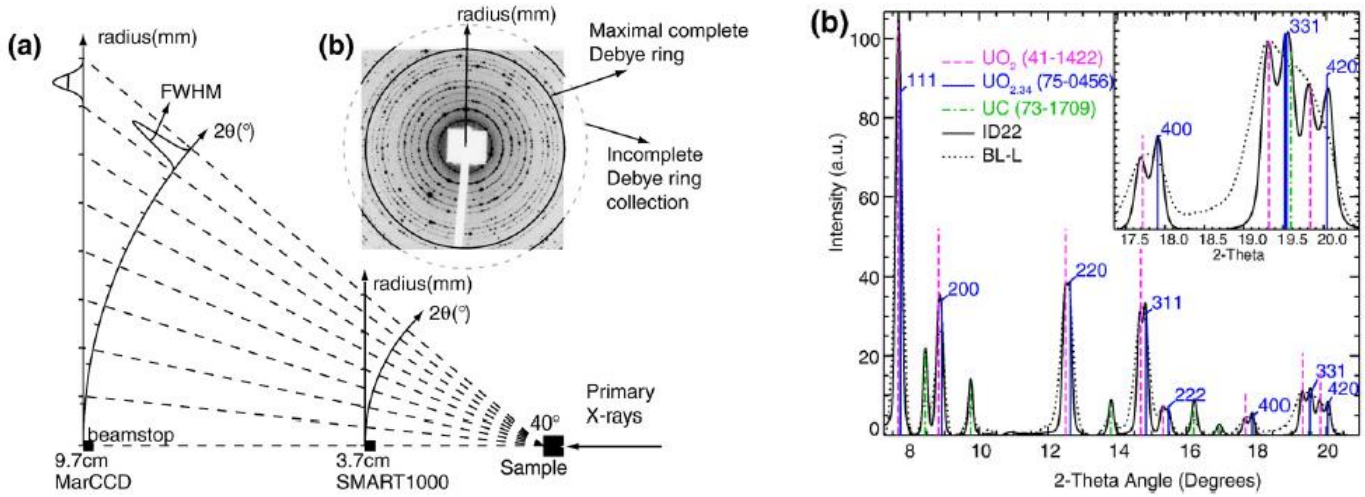


Figura 1: (a) Vista esquemática da projeção da radiação difratada por uma amostra sobre dois detectores de áreas diferentes, posicionados para capturar o mesmo ângulo máximo de espalhamento; os eixos-2θ de seus perfis radiais unidimensionais são mostrados. O efeito da integração azimutal em um pico Gaussiano é mostrado à esquerda, para a câmera CCD. (b) Um perfil bidimensional de difração, obtido com um detector SMART1000, ilustrando o registro dos anéis de Debye. (c) Difratograma de partícula de urano depletada, obtido utilizando duas configurações distintas do equipamento (linhas cheias e pontilhadas, respectivamente). Extraído de NOLF *et al* (2009).

Os fatores que contribuem para o alargamento dos picos de difração, bem como seu formato, são vários; mas podem ser grosso modo divididos em três categorias:

1) Alargamento instrumental – pode ser atribuído, em sua maior parte, à configuração do sistema de detecção de raios-X e à divergência do feixe de raios-X incidente (NOLF et al, 2009).
2) O fato do feixe primário de raios-X apresentar certa largura de banda de energia, ΔE, proporcional a energia média transmitida, E. A relação $\Delta E/E$é constante (para um dado sistema) e, utilizando a Lei de Bragg, pode ser relacionada à largura angular do feixe difratado em um dado ângulo 2θ como:

$$\Delta(2\theta) = 2\frac{\Delta E}{E} tan\theta \quad (1)$$

   Nota-se, portanto, que a largura do feixe difratado cresce com 2θ (NOLF et al, 2009).
3) Imperfeições microestruturais diversas, tais como: dimensões e morfologia dos cristalitos; variações nas distâncias interatômicas, causadas por tensões internas ou variações estequiométricas; maclas, falhas de empilhamento, discordâncias, etc. A contribuição das características microestruturais da amostra na forma dos picos de difração depende da direção e da magnitude do vetor de difração, e, portanto não varia de forma regular com 2θ ou d*(=$2\sin\theta/\lambda$) [DELHEZ *et al*, 1996].

Se 1) e 2) forem conhecidos, é possível utilizar 3) para se extrair informações acerca de transformações microestruturais ocorridas na amostra, seja comparando duas condições diferentes (p. ex., antes e depois de um tratamento térmico), seja realizando uma série de medidas enquanto a amostra é aquecida, resfriada e/ou deformada. Isso será visto a seguir em uma série de exemplos onde a técnica de difração de raios-X foi utilizada para estudar as transformações de fase ocorridas durante o tratamento termomecânico de diferentes aços. Antes disso, no entanto, serão tratados, de forma resumida, os diferentes efeitos que as imperfeições microestruturais da amostra podem ter sobre os picos de difração.

## Efeitos de imperfeições microestruturais da amostra sobre picos de difração de raios-X

O alargamento dos picos de difração devido à microestrutura é composto de contribuições dependentes e contribuições independentes da ordem de reflexão. As contribuições dependentes da ordem de reflexão são geralmente denominadas *strain broadening*; representam uma variação na distância interplanar *d* na direção considerada. Essa variação pode decorrer de microdeformações, resultantes da distribuição de tensões na amostra, que por sua vez podem ser causadas por gradientes composicionais ou pela presença de discordâncias. Já as contribuições independentes da ordem de reflexão são costumeiramente chamadas *size broadening*, e podem ser atribuídas a variações do tamanho de cristalito, da distância entre discordâncias ou da densidade de discordâncias na direção paralela a do vetor espalhamento [DELHEZ *et al*, 1996].

### Size broadening

O tamanho aparente dos 'domínios de difração', <D>, pode ser grosso modo definido como uma espécie de média ponderada da dimensão das células unitárias na direção paralela ao vetor de difração, no interior de cada cristalito da amostra. <D> também pode ser afetado pela multiplicidade de reflexões, especialmente quando os domínios de difração não são esféricos – nesse caso, os domínios de difração terão espessuras diferentes para cada plano *hkl* com um mesmo *d**. Como o alargamento por 'efeitos de tamanho' é fortemente influenciado pela morfologia dos domínios de difração, varia consideravelmente ao longo do perfil de difração [DELHEZ *et al*, 1996].

### 'Strain broadening'

De acordo com Úngar (2001), É possível classificar os defeitos do reticulado cristalino de acordo com o campo de tensões produzido por eles. Seja 'r' a distância entre um ponto qualquer na rede cristalina e uma discordância, então as intensidades dos campos de tensões decaem de forma proporcional a:

i. $1/r^2$ , no caso de defeitos pontuais, tais como inclusões ou vacâncias;

ii. $1/r$ , no caso de defeitos unidimensionais, tais como discordâncias em cunha ou em hélice;

O campo de tensões associado a defeitos planares, por sua vez, é homogêneo e independe de 'r'.

Os efeitos dos diferentes tipos de discordâncias na forma dos perfis de difração são esquematizados na Figura 2. O espalhamento causado por defeitos pontuais decai de forma proporcional a $1/q^2$ , sendo *q* o vetor de espalhamento, e somente as reflexões de Bragg a altos valores de $2\theta$ são afetadas. Esse tipo de espalhamento também é chamado de "espalhamento de Huang". Já defeitos unidimensionais, por causarem campos de tensão mais extensos, causam o aparecimento de efeitos de difração em torno das reflexões de Bragg a baixos valores de $2\theta$ , em outras palavras, causam o alargamento dos picos de difração. Quanto aos defeitos planares, como as tensões causadas por eles se distribuem de forma homogênea e, geralmente, causam mudanças nos espaçamentos entre os planos da rede real, o que se observa nos perfis de difração é o deslocamento de picos. A presença de uma categoria especial de defeitos planares na rede cristalina, as falhas de empilhamento, também pode causar o surgimento de assimetrias e alargamento dos picos de difração, além de seu deslocamento (DELHEZ *et al*, 1996; ÚNGAR, 2001).

Cabe mencionar que, mesmo não associada a discordâncias, a presença de gradientes composicionais também pode causar assimetria ou alargamento dos picos de difração (DELHEZ *et al*, 1996).

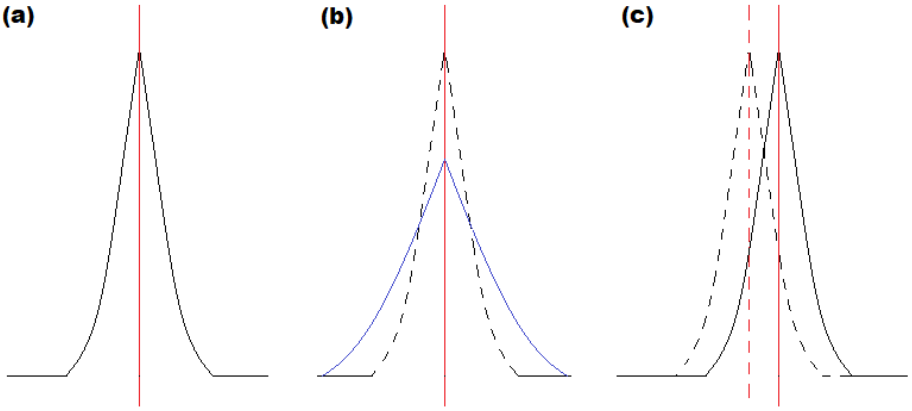


Figura 2: Esquematização dos tipos de strain broadening em um pico de difração (a) causados por: defeitos unidimensionais, tais como discordâncias (b) e defeitos planares, tais como maclas (c).

Na prática, é comum que os diversos tipos de defeitos cristalinos estejam associados; nesse caso, em um mesmo perfil de difração, observa-se que os picos de difração aparem concomitantemente alargados e deslocados. Por exemplo, falhas de empilhamento podem estar ligadas por discordâncias parciais.

### *Método de Warren-Averbach*

O que é comumente referido como o Método de Warren-Averbach pode ser entendido como um tratamento do problema a partir da teoria cinética de espalhamento (ÚNGAR, 2001). Originalmente, o método foi pensado para lidar com difratogramas de aços deformados a frio (com grãos deformados e diferentes tamanhos de domínios de difração, portanto); e parte do princípio que a estrutura cristalina é cúbica, como é o caso da matriz na maioria das ligas de Fe. Segundo Warren & Averbach (1952), em um cristal cúbico, é sempre possível escolher eixos ortogonais de forma que qualquer reflexão tenha um índice na forma (00l). Além disso, a forma dos picos de difração pode ser representada por uma série de Fourier na forma:

$$P_{2\theta} = \frac{MjR\lambda^2F^2}{4v_{a|b_3|sin^2\theta}} \sum_{-\infty}^{+\infty} A_n(l) \cos 2\pi n h_3 \qquad (2)$$

Onde $P_{2\theta}$ é a potência da radiação difratada em função de 2θ, M o número de cristais na amostra, j o fator de multiplicidade da reflexão *hkl*, R a distância entre a amostra e o detector, $v_a$ o volume da célula unitária, $b_3$ um vetor recíproco, $A_n$ um coeficiente de Fourier e $h_3 = 2a_3 \sin\theta/\lambda$. A dedução da equação (2) encontra-se detalhada em Warren & Averbach (1950).

No caso de ocorrer o alargamento de picos de difração devido ao efeito combinado de tamanho e distorções das partículas, o coeficiente $A_n$, determinado experimentalmente, é o produto dos coeficientes para cada efeito:

$$A_n = A_n^P A_n^D(l) \tag{3}$$

Onde:

$$A_n^D(l) = \langle cos 2\pi l Z_n \rangle_{Av}$$ (para os efeitos de distorção dos grãos)

$$A_n^P = \frac{1}{N}\sum_{i=|n|+1}^{\infty}(i - |n|)n_i$$ (para os efeitos do tamanho dos domínios de difração)

Onde n é o número de células cristalinas na direção paralela a <00l>, $a_3$ o comprimento de cada célula cristalina nessa direção e $Z_n$ a deformação. Se as medidas forem feitas para várias ordens de (00l), os efeitos representados por $A_n^D$ e $A_n^P$ podem ser separados, visto que o primeiro depende *l*, e o segundo não. Mais detalhes podem ser encontrados em Warren & Averbach (1952).

Desde sua publicação original, esse método de análise foi adaptado e modificado por outros autores. Está fora do escopo deste texto fazer uma revisão extensa de sua evolução, ao invés disso, será apresentado aqui o tratamento dado a esse método em publicações mais recentes.

Já Úngar (2001) afirma que o perfil físico de intensidade $I^F$ (isto é, o perfil de intensidade sem efeitos instrumentais) é uma convolução dos perfis de tamanho e distorção, isto é, $I^F = I^S \times I^D$ (S e D indicam tamanho e distorção, respectivamente). A transformada de Fourier dessa equação é equivalente a equação 3, com a diferença que o termo relativo a distorção é simplificado por uma exponencial:

$$A_L = A_L^S A_L^D = A_L^S \exp\left[-2\pi^2 L^2 g^2 \langle {\varepsilon_{g,L}}^2 \rangle\right] \tag{4}$$

Onde a varável de Fourier é $L = mb_3$, sendo m um inteiro, $b_3 = \lambda/[2(\sin\theta_2 - \sin\theta_1)]$ a distância de Fourier na direção do vetor de difração **g**, $\varepsilon_{g,L}$ a deformação e $\theta_1 - \theta_2$ o intervalo de ângulos entre os quais o perfil de difração foi medido. De acordo com Úngar (2001), o maior desafio na implementação do modelo em (4) é a interpretação do coeficiente de tamanho $A_L^S$ – que requer conhecimento prévio do tamanho e forma dos cristalitos – e da deformação quadrada média $\langle {\varepsilon_{g,L}}^2 \rangle$ – que depende da ordem de difração e de L.

## Parte 2: Exemplos da Literatura

### Exemplo 1: *Emprego de micro-difração síncrotron na análise da microestrutura de um aços ferramenta antes e depois do revenimento*[1].

Xu *et al* (2010) investigaram as transformações de fase e alteração do grau de micro deformação presente na microestrutura de um aço ferramenta AISI H3 (0,4 % C; 5 % Cr; 1 % Si; 1 % V; 1 % Mo; Fe – Bal.) utilizando DR-X convencional (i.e. equipamento de bancada) e micro-difração de luz sincrotron. Dessa forma, exploraram as possibilidades oferecidas por ambas as técnicas. O objetivo dos autores era identificar as mudanças microestruturais que ocorrem durante o tratamento criogênico e o revenimento subsequente. Para isso, submeteram oito amostras a tratamentos criogênicos diferentes, com e sem revenimento, e utilizaram a radiação sincrotron para mapear a microdeformação da matriz (martensita) das amostras em uma escala próxima ao tamanho de cristalito.

Nota-se que a fase predominante nas amostras é uma fase tetragonal de corpo centrado (martensita – solução sólida intersticial supersaturada de C em Fe) que, portanto, deveria presentar quatro pares de picos de difração:

(110) e (011); (200) e (002); (211) e (112); (220) e (022). Entretanto, como se vê nos difratogramas da Figura 3, não é possível resolver esses picos – o que se visualiza nos difratogramas são quatro picos principais. Isse pode ser explicado pelo alargamento dos picos que compões os pares, o que resulta em sua convolução. Esse alargamento é resultado tanto da baixa tetragonalidade da martensita quanto de suas tensões internas, que não são homogêneas, visto que resultam em grande parte de uma alta densidade de defeitos e tensões internas, especialmente antes do revenimento[1]. Como pode ser visto na Figura XX (A), durante o revenimento, ocorre um processo de alívio de tensões, o que reflete em um decréscimo da FWHM dos picos das amostras revenidas.

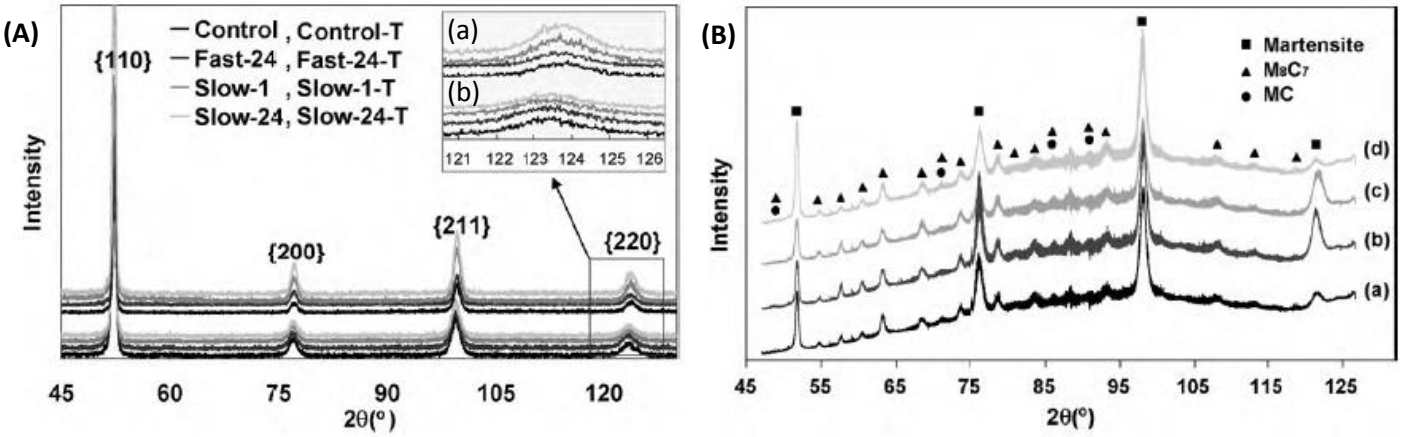


Figura 3: (A) Difratogramas de oito amostras, obtidos em equipamento de bancada; (a) amostras revenidas, (b), amostras não-revenidas. (B) Difratogramas obtidos utilizando luz sincrotron: (a) Control-T; (b) Fast-24-T; (c) Slow-1-T; (d) Slow-24-T; cada difratograma é a média de 2601 padrões obtidos para cada amostra. Extraído de Xu *et al* (2010).

A técnica de difração convencional foi utilizada para realizar uma medida preliminar, de caráter global, das fases presentes nas amostras – foi empregado anodo de Co (λ = 1,7902 Å), feixe de 1500x1500 µm, passo de 0,02° e velocidade de varredura de 0,2° 2θ $min^{-1}$. Os difratogramas obtidos são apresentados na Figura 3 (A).

Já a micro-difração foi utilizada para realizar medidas de caráter local, e o mapeamento de áreas específicas. Para isso, foi feito um estudo preliminar utilizando microscopia óptica para medir o tamanho de grão médio das amostras, que se observou ser de 10-15 µm – com base nesse resultado, decidiu-se mapear uma área de 51x51 µm em cada amostra, onde haveria um número estatisticamente significativo de grãos. Foram feitas duas baterias de ensaios. Na primeira, onde as medidas foram feitas em amostras não-revenidas, foi empregado um feixe monocromático de 7 keV (1,771 Å) de FWHM de 1 µm, fluxo de 7 x $10^{10}$ fótons por segundo, resolução de energia ($\Delta E/E$) de 3 x $10^{-5}$ e passo de 1 µm. Na segunda, onde as medidas foram feitas em amostras revenidas, o diâmetro do feixe foi reduzido pela metade, 0,5 µm, e com isso $\Delta E/E$ foi alterado para 1 x $10^{-4}$ e o fluxo para 7 x $10^{9}$ fótons por segundo – o restante dos parâmetros não foi auterado. Decidiu-se manter a energia do feixe baixa para minimizar a penetração da radiação na amostra (calculada em 8,4 µm), e assim aumentar a resolução espacial – além do mais, o interesse era mapear a variação do parâmetro de rede da matriz na superfície. Exemplos dos mapas obtidos são mostrados na Figura 4.

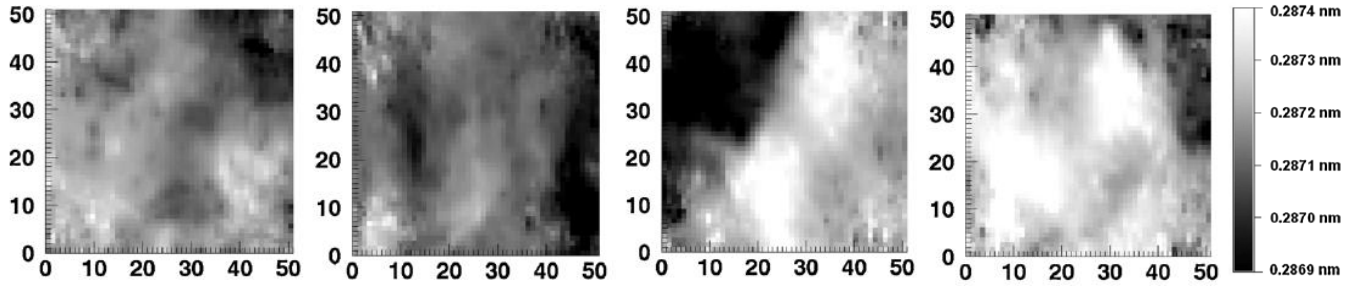


Figura 4: Mapas mostrando a variação do parâmetro de rede médio da martensita ao longo áreas de micro-difração em quatro amostras de aço AISI H3. As amostras sofreram diferentes tratamentos térmicos: (a) Extraído de Xu *et al* (2010).

Em suas análises, Xu *et al* (2010) assumiram que a martensita teria o mesmo grau de tetragonalidade ao longo de cada amostra. Os autores alegaram não ser possível distinguir os efeitos de tetragonalidade e microdeformações (atreladas a microtensões) nos picos de difração de cada amostra individual – assim, atribuíram as variações de espaçamentos entre planos e larguras de pico nas áreas mapeadas a uma distribuição heterogênea de microtensões. Para calcular os parâmetros de rede nas áreas mapeadas, os autores fizeram ainda outra simplificação: como a tetragonalidade da martensita é geralmente baixa, em seus cálculos assumiram que a estrutura era cúbica e empregaram a fórmula $a = d\sqrt{h^2+k^2+l^2}$ ; onde a é o parâmetro de rede, d é o espaçamento interplanar e *hkl* são os índices de Miller. Utilizaram-se as reflexões correspondentes aos planos (110), (200) e (211) nos cálculos.

Para calcular os erros sistemáticos nas medidas dos parâmetros de rede, que seriam decorrentes de desvios na energia do feixe, os autores se basearam na lei de Bragg escrita na forma:

$$Ed = \frac{hc}{2\sin\theta} \tag{5}$$

Onde h é a constante de Plank e c a velocidade da luz. Assim, para as medições nas amostras não-revenidas, onde foi empregado um feixe de $\Delta E/E$ de $3 \times 10^{-5}$, estimou-se um erro de $2 \times 10^{-5}$ nm para os parâmetros de rede calculados. Já para as amostras revenidas, onde as medições foram feitas com um feixe de $\Delta E/E$ de $1 \times 10^{-4}$, esse erro foi estimado em $3 \times 10^{-5}$ nm.

É interessante notar que inicialmente Xu *et al* (2010) tentaram utilizar radiação policromática para obter as reflexões de Laue de cada ponto analisado, mas não foi possível resolver as figuras de difração utilizando feixes de 0,5 ou 1,0 µm de FWHM. De acordo com os autores, isso indica que o tamanho de cristalito das amostras é menor que 0,5 µm.

Além disso, como mostram as Figuras 4 e 5, a micro-difração sincrotron, dada a sua maior resolução espacial e fluxo, permitiu resolver picos de difração referentes aos carbonetos $M_8C_7$ e $MC_3$, que ficavam ocultos no background dos difratogramas obtidos em laboratório. Mesmo assim, como as dimensões dos carbonetos eram próximas a do feixe incidente (entre 0,5 e 1 µm), os anéis correspondentes a eles nas figuras de difração obtidas por Xu *et al* (2010) eram incompletos, como mostra a Figura 5 (b).

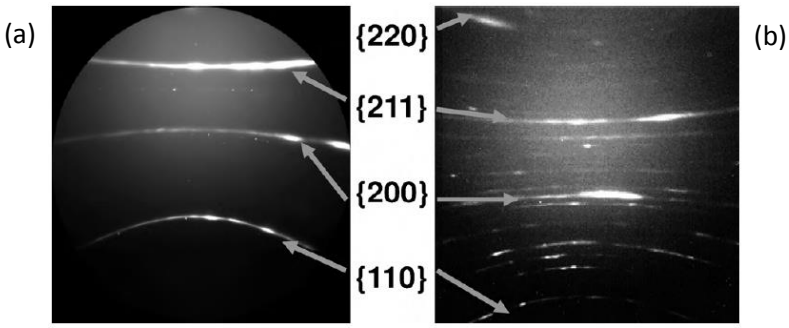


Figura 5: Exemplos de imagens de micro-difração típicas de amostras de aço ferramenta temperado e (a) não-revenido (b) revenido. Extraído de Xu *et al* (2010).

Xu *et al* (2010) concluíram que o tratamento criogênico, em comparação com a têmpera até a temperatura ambiente, aumenta o parâmetro médio de rede da matriz bem como seu grau de desordem (heterogeneidade), enquanto o revenimento tende a diminuir o parâmetro de rede médio da matriz e uniformizar as tensões presentes nela. O parâmetro de rede da martensita é proporcional a quantidade de carbono intersticial presente nela, portanto, o tratamento criogênico favorece o aprisionamento de átomos de carbono na martensita, enquanto o revenimento favorece a saída desses átomos em solução da matriz para formar carbonetos – processo esse que parece ser intensificado pelo tratamento criogênico.

## Exemplo 2: *Investigação das transformações de fase em um aço martensítico durante o revenimento.*

Bénéteau *et al* (2014) investigaram transformações de fases durante o revenimento[1] de um aço inoxidável[2] martensítico com alto teor de nitrogênio. Eles identificaram as fases presentes, a evolução de seus parâmetros de

rede e suas frações; bem como a sequência de precipitação de carbonetos e nitretos associada às mudanças de composição química e distribuição de tensões nas duas principais fases presentes, martensita e austenita. Para isso, eles utilizaram difração de raios-X sincrotron de alta energia (HEXRD – *High Energy X-Ray Diffraction*) com resolução temporal, e suplementaram a análise com dados de microscopia eletrônica de transmissão (TEM – *Transmission Electron Microscopy*). Os difratogramas obtidos foram analisados utilizando refino Rietveld.

O aço estudado por eles tinha a seguinte composição: 15,57 % Cr; 1.7 % Mo; 0,28 % V; 0,4 % C; 0,2 % N; 0.15 % Si; 0.4 % Mn; 0.3 % Ni. À temperatura ambiente, após a têmpera, a principal fase presente é a martensita; teores de 26,5-29,5 % de austenita, 2 % de $(Fe,Cr,Mo)_{23}C_6$ cúbico de face centrada e 0,5 % de $(Cr,V)_2N$ hexagonal também foram identificados. A dimensão dos carbonetos e nitretos varia entre 150 e 400 nm.

Os experimentos foram realizados na *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF, Grenoble, França), na linha ID15B. O setup experimental incluía um monocromador de Si e uma fenda de 400 µm, empregados com o objetivo de selecionar o comprimento de onda desejado da radiação branca vinda da linha e limitar o tamanho do feixe incidente na amostra, respectivamente. Foi selecionado um comprimento de onda de radiação correspondente a 89 keV. Parte do arranjo experimental é esquematizada na Figura 6, onde a amostra se encontra no interior de um forno, com duas fendas na direção do feixe de raios-X. Os feixes de raios-X transmitidos são projetados sobre um detector plano a cerca de 1 m da amostra. A temperatura da amostra é constantemente monitorada por um termopar soldado em sua superfície. A medida foi calibrada com um padrão de pó de Al (estrutura cúbica, parâmetro de rede de 0,40494 nm), e um comprimento de onda de 0,01397 nm.

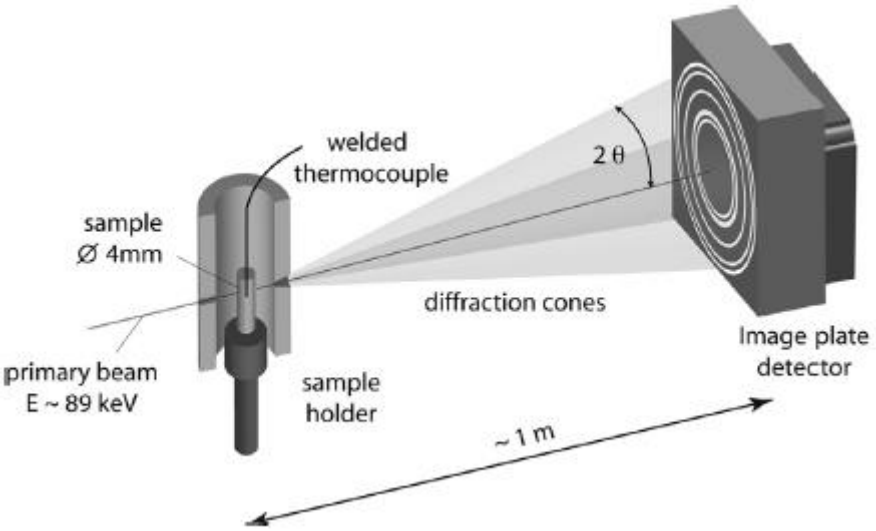


Figura 6: Esquema de parte do arranjo experimental empregado por Bénéteau *et al* (2014), mostrando a configuração em que se encontrava a amostra, forno com fendas e detector. Extraído de Bénéteau *et al* (2014).

Alguns detalhes práticos interessantes de serem destacados são que embora o tempo de aquisição de cada difratograma fosse 5 s, o tempo total para a realização de cada medida era 2 min. – esse tempo incluía o tempo de leitura de cada imagem projetada no detector, o *reset* do mesmo e o reajuste do monocromador de Si para garantir máximo fluxo. Esse reajuste implicaria uma flutuação de $10^{-3}$ Å dos parâmetros de rede medidos, que os autores consideraram pouco relevante.

Como o tamanho de grão era pequeno comparado com a largura do feixe, de $400 \times 400\ \mu m^2$, não foi necessário rotacionar a amostra para obter a projeção de anéis de Debye-Scherrer contínuos sobre o detector, embora pequenas variações de intensidade ao longo dos anéis, atribuídas a presença de uma leve textura, tenham sido detectadas. Os anéis de Debye-Scherrer foram integrados ao longo de sua circunferência para obter diagramas de intensidade em função de 2θ; com 0,83 ° ≤ 2θ ≤ 8,35 °, o que correspondia a $0{,}096 \leq d_{hkl} \leq 0{,}964$ nm – exemplos dos difratogramas obtidos após esse processo podem ser vistos na Figura 7. Na Figura 7 (a) pode ser observada a transformação da martensita em ferrita, através de suas reflexões (101)/(110) e a aparição da austenita, através de

sua reflexão (111). Já na Figura 7 (b), os picos dos carbonetos encontram-se claramente resolvidos, o que é difícil de obter utilizando equipamentos de DRX de laboratório convencionais.

A fração das fases presentes a cada temperatura foi calculada utilizando o método de Rietveld. Primeiro, o *software* EVA (Brücker) foi empregado para subtrair o background dos difratogramas. Em seguida, o refino dos dados foi realizado com o *software* FullProf.2k. As fases inclusas nos refinamentos foram: martensita (I4/mmm), ferrita ($Im\bar{3}m$), austenita ($Fm\bar{3}m$), $M_{23}C_6$ ($Fm\bar{3}m$) e $M_2X$ hexagonal (M = Fe, Cr, Mo e X = C, N). As seguintes variáveis foram refinadas: fator de escala, parâmetros de rede, largura dos picos (ajustados com uma função do tipo pseudo-Voigt) e fator de temperatura isotrópico.

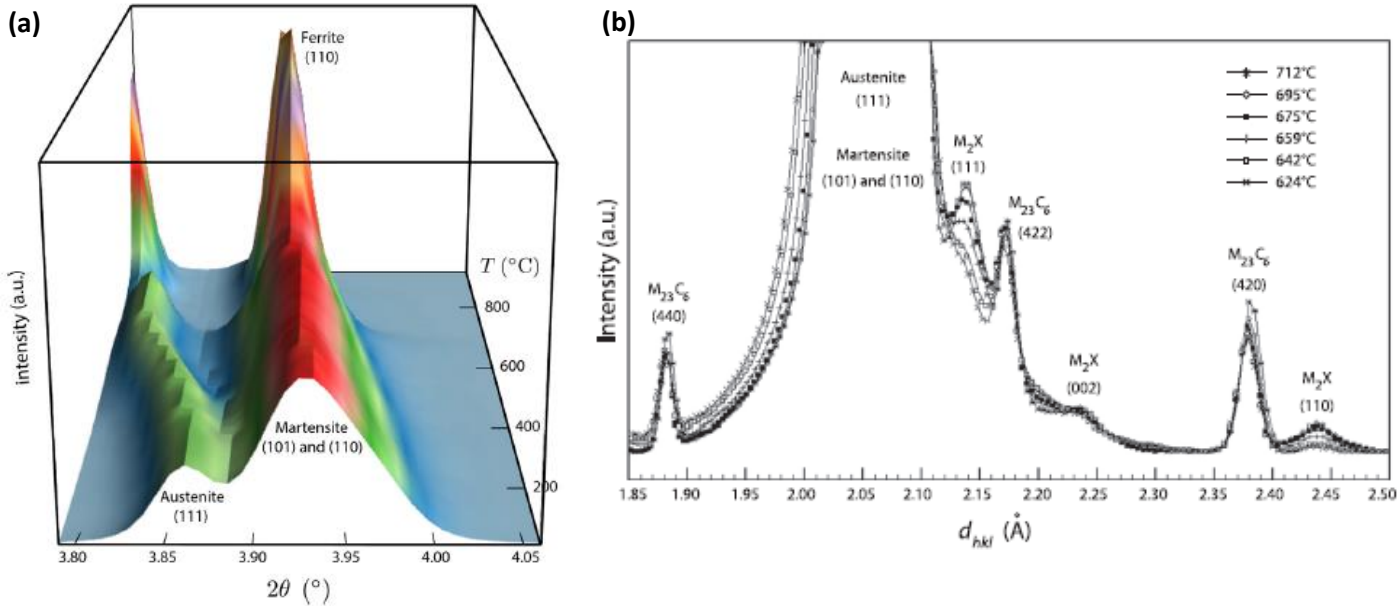


Figura 7: (a) 44 difratogramas obtidos consecutivamente no aquecimento da temperatura ambiente a 800 °C e (b) 6 difratogramas obtidos consecutivamente no aquecimento de 624 a 712 °C. Taxa de aquecimento: 12 °C/ min. Extraído de Bénéteau *et al* (2014).

A partir da análise Rietveld de difratogramas como os da Figura 8, Bénéteau *et al* (2014) calcularam a evolução dos parâmetros de rede da matriz martensita, $a_{\alpha'}$ e $c_{\alpha'}$, e dos carbonetos $M_2X$, $a_{M_2C}$ e $c_{M_2X}$, além das frações mássicas de cada fase. Na Figura 8 (a), se vê que o parâmetro de rede $a_{\alpha'}$ cresce de forma linear até cerca de 650 °C, e seu coeficiente de expansão térmica é semelhante ao da ferrita. Já o parâmetro de rede $c_{\alpha'}$ tem um comportamento não linear, o que pode ser atribuído a dois outros fatores, além de uma simples expansão térmica (predominante até 150 °C e entre as regiões 2 e 3): mudanças no estado de tensões e rejeição de C e N no processo de transformação da martensita em ferrita, o que explicaria o grande decréscimo nas regiões 3 e 4. Na Figura 8 (b), observa-se a evolução das frações mássicas de austenita, $M_{23}C$ e $M_2X$ com a temperatura – é possível ver que as frações de carbonetos/nitretos aumenta a partir de cerca de 650 °C, ao mesmo tempo que a fração mássica de austenita diminui. Como pode ser observado na Figura XX (a), a partir dessa temperatura há um aumento de intensidade dos picos de ferrita, então o decréscimo na fração de austenita deve ser relacionado a sua transformação parcial em ferrita. Como o carbono e os elementos de liga tem uma solubilidade menor na ferrita que na austenita, parte desses saíram de solução e contribuíram para a formação de carbonetos. Finalmente, a Figura 9 (c) mostra a evolução da razão $a_{X_2M}/c_{X_2M}$dos parâmetros de rede do precipitado $X_2M$, que decresce a partir de 600 °C, indicando a evolução dessa fase de um carboneto hexagonal para um nitreto hexagonal.

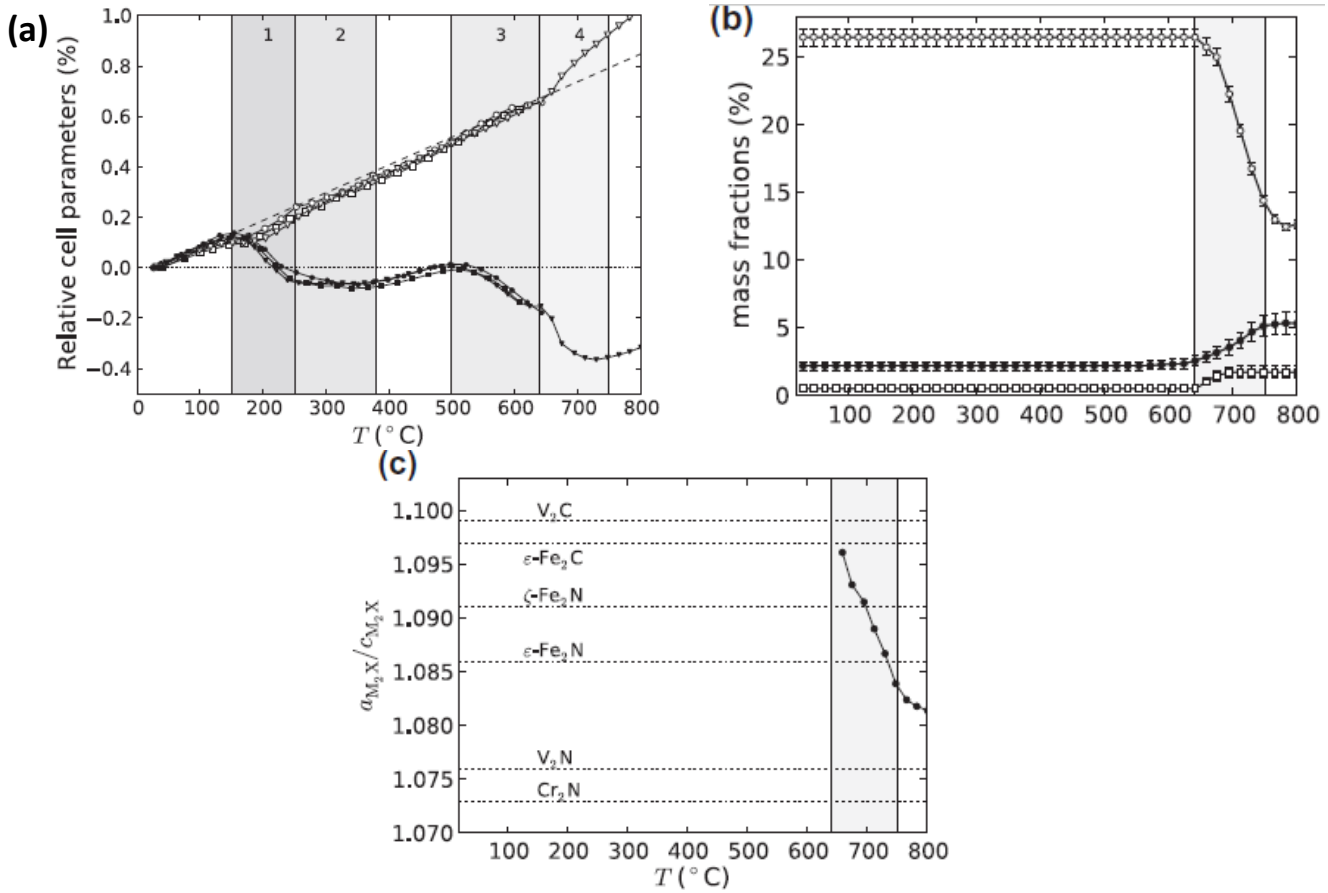


Figura 8: (a) Evolução relativa dos parâmetros de rede da martensita $a_{\alpha'}$(marcadores brancos) e $c_{\alpha'}$(marcadores pretos) em função da temperatura. Linha pontilhada: variação do parâmetro de rede de acordo com um coeficiente de expansão térmica constante de 11x10$^{-6}$ K$^{-1}$. Evolução em função da temperatura (b) das frações mássicas de austenita (círculos brancos), $M_{23}C_6$ (círculos pretos) e $M_2X$ (quadrados brancos); (c) da razão $a_{M_2X}/c_{M_2X}$entre os parâmetros de rede do precipitado $M_2X$. Extraído de Bénéteau *et al* (2014).

## Exemplo 3: Análise do alargamento anisotrópico dos picos de DRX da martensita submetida a tensões de cisalhamento utilizando a metodologia de Williamson-Hall.

Este estudo foi incluso aqui para tratar do método de Williamson-Hall, que, semelhante ao método de Warren-Averbach, é empregado na análise da influência de diferentes tamanhos de domínios de difração e presença de microtenções nos perfis de difração. Bakshi *et al* (2018) estudaram a natureza e a quantidade de defeitos induzidos por cisalhamento próximo a superfície de corpos de prova de aço de estrutura martensítica submetidos a ensaio de desgaste em função da distância da superfície desgastada.

Nos ensaios de desgaste, foi utilizada roda de borracha conforme a norma ASTM G65-16, uma rotação de 250 rpm, distância de desgaste de 11,6 km, sílica de grau HR30 e dureza de 900 kgf-mm$^{-2}$ como abrasivo e força normal de 130 N. Nesses ensaios, considera-se que a superfície está sob constante tensão de cisalhamento.

Os ensaios de difração de raios-X foram feitos utilizando equipamento da PanAnalytical, equipado com goniômetro vertical. A geometria utilizada foi do tipo Bragg-Brentano, e a varredura foi feita no intervalo $40\,° \leq 2\theta \leq 150\,°$, com passo de 0,03 ° por segundo. Um anodo de Cu foi empregado, e os autores calcularam que 37 % da radiação difratada provinha de uma distância de até 1 µm abaixo da superfície da amostra. Escolheu-se utilizar anodo de Cu ($\lambda_{K\alpha}$~1,54 Å) ao invés de anodo de Co ($\lambda_{K\alpha}$~1,79 Å), como é ais comum em se tratando de aços, para que as reflexões {310} e {222}, de mais alta ordem, fossem mais intensas, visto que essas são mais sensíveis a deformações microestruturais. Difratogramas obtidos antes e depois dos ensaios de desgaste são mostrados na Figura 9 (a), sendo que detalhes dos picos individuais são mostrados nas Figuras 9 (b-f).

Na Figura 9, se vê que após a deformação da superfície por cisalhamento, os picos de difração foram alargados; o que pode ser atribuído a uma série de fatores: refino do tamanho de cristalito; e acumulação de microdeformações em vários planos, possivelmente na forma de discordâncias. Nota-se também uma ligeira movimentação para a direita dos picos {110}, (200} e {211} da martensita – isso poderia tanto ser atribuído à difusão de carbono para fora da martensita quanto a defeitos associados a microestrutura deformada.

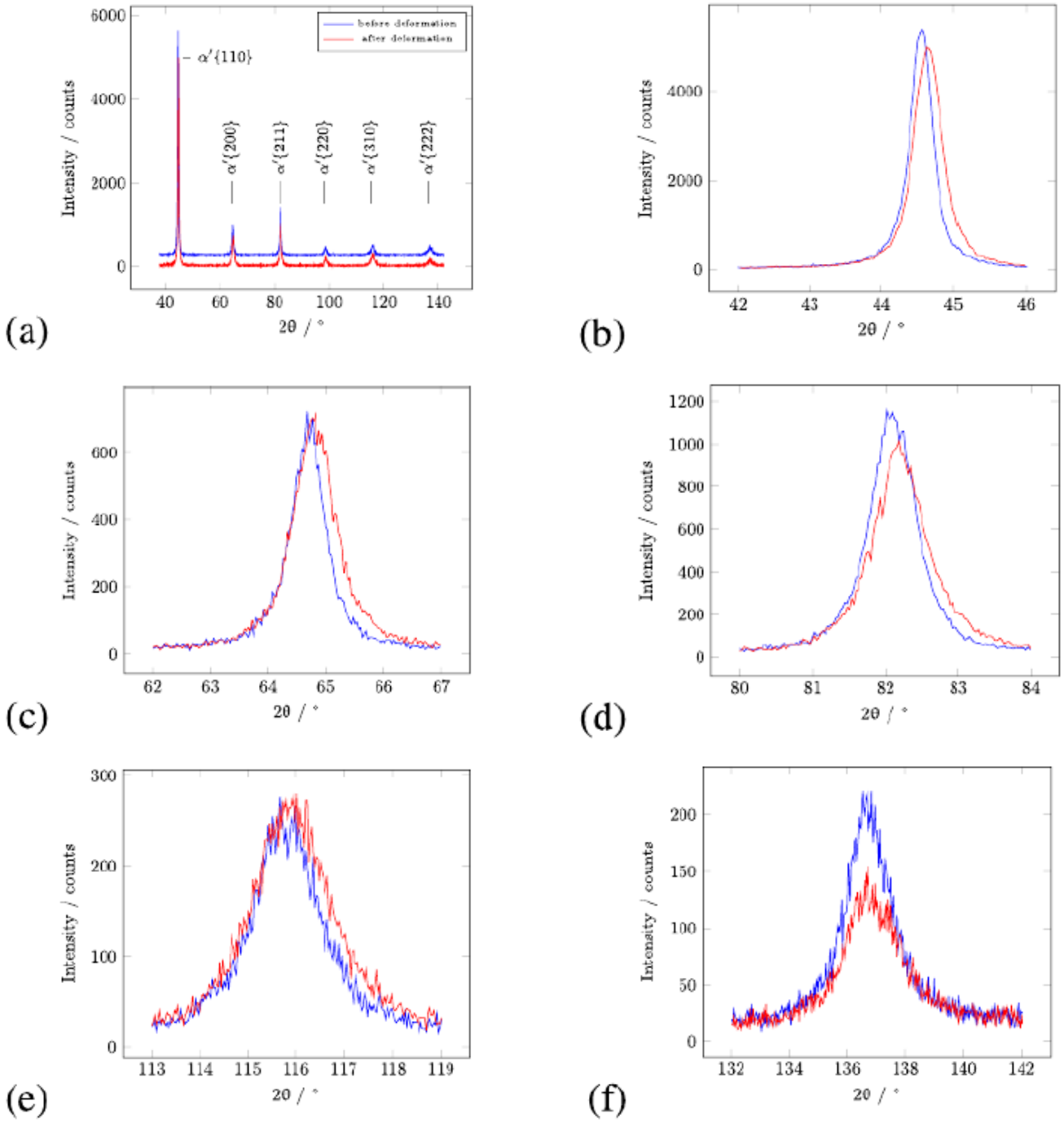


Figura 9: Perfis de difração de raios-X de corpos de prova de aço utilizados por Bakshi *et al* (2018) antes (em azul) e depois (em vermelho) dos ensaios de desgaste. (a) difratogramas completos. Picos individuais referentes às reflexões: (b) α'{110}, (c) α'{200}, (d) α'{211}, (e) α'{310} e (f) α'{222}. Extraído de Bakshi *et al* (2018).

Os alargamentos dos picos de raios-X devido ao tamanho dos domínios de difração coerentes e devido a defeitos cristalográficos podem ser deconvoluídos por meio da análise de Williamson-Hall, cujo primeiro passo é plotar a FWHM em função do vetor de difração K ($K = 2\sin\theta/\lambda$). Foi observada uma não-linearidade nos gráficos de ΔK vs. K para todos os picos considerados, o que foi atribuído a anisotropia da superfície deformada. O modelo de Williamson-Hall utilizado pelos autores foi:

$$(\Delta K)^2 = \left(\frac{k}{D}\right)^2 + \left(\frac{\pi M^2 b^2}{2}\right)\rho K^2 \bar{C}_{hkl} + O\left(K^4 \bar{C}_{hkl}{}^2\right) \quad (6)$$

Onde:

$\Delta K = \frac{2\beta \cos\theta}{\lambda}$ e $K = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$

Onde D é um parâmetro de tamanho, M é um parâmetro definido com base nos raios das discordâncias, b é o vetor de Burgers e O indica termos de ordem mais alta da expansão do produto entre parênteses.

## Conclusão

No caso da análise de transformações de fase utilizando DRX, não apenas os valores de 2θ compreendidos pelos picos de difração e suas respectivas intensidades trazem informações sobre a estrutura, como também a forma dos picos. Alargamentos dos picos de difração e mudanças nos valores de 2θ são característicos de processos e amostras e devem ser entendidos como contendo informação. Sua análise pode esclarecer aspectos relacionados às transformações microestruturais dos materiais – com essa finalidade, existe mais de um algoritmo disponível.

## Bibliografia


Bakshi, S.D., Sinha, D., Chowdhury, S.G. (2018). Anisotropic broadening of XRD peaks of α'-Fe : Williamson-Hall and Warren-Averbach analysis using full width at half maximum (FWHM) and integral breadth (IB). *Materials Characterization*, 142, pp. 144-153.

Bénéteau, A., Aeby-Gautier, E., Geandier, G., Weisbecker, P., Redjaïmia, A. and Appolaire, B. (2014). Tempering of a martensitic stainless steel: Investigation by in situ synchrotron X-ray diffraction. *Acta Materialia*, 81, pp.30-40.

Delhez, Robert, Thomas H. De Keijser, J. Ian Langford, Daniel Louer, Eric J. Mittemeijer, and Eduard J. Sonneveld. *Rietveld Method, The*. Edited by Robert Alan. Young. 1st ed. 1 vols. II. New York, NY: Oxford Univ. Press, 1996.

Nolf, Wout De, Jakub Jaroszewicz, Roberto Terzano, Ole Christian Lind, Brit Salbu, Bart Vekemans, Koen Janssens, and Gerald Falkenberg. "Possibilities and Limitations of Synchrotron X-ray Powder Diffraction with Double Crystal and Double Multilayer Monochromators for Microscopic Speciation Studies." *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*64, no. 8 (June 11, 2009): 775-81. doi:10.1016/j.sab.2009.06.003.

Úngar, T. (2001). Dislocation densities, arrangements and character from X-ray diffraction experiments. *Materials Science and Engineering A*, 309-310, pp.14-22.

Warren, B.E., Averbach, B.L. (1950). The Effect of Cold Work Distortion on X-Ray Patterns. *Journal of Applied Physics,* 21, pp.595-599.

Warren, B.E., Averbach, B.L. (1952). The Separation of Cold Work Distortion and Particle Size Broadening in X-Ray Patterns. *Journal of Applied Physics,* 23, pp.497.

Xu, N., Cavallaro, G.P., Gerson, A.R. (2010). Synchrotron micro-diffraction analysis of the microstructure of cryogenically treated high performance tool steels prior to and after tempering. *Materials Science and Engineering A*, 527, pp.6822-6830.

## Notas

1. Aços em geral podem apresentar as seguintes fases: ferrita (α), austenita (γ), martensita (α') e carbonetos. Aços martensíticos são aqueles em cuja microestrutura, a temperatura ambiente, α' é o microconstituinte predominante. Normalmente, esses aços passam pela seguinte rota de processamento: 1) Aquecimento até uma temperatura denominada "temperatura de austenitização", onde ocorre a transformação de fase $\alpha+\alpha' \rightarrow \gamma$; 2) Resfriamento rápido, chamado de "têmpera", onde ocorre a transformação $\gamma \rightarrow \alpha+\alpha'$; 3) Aquecimento a uma temperatura inferior a temperatura de austenitização, denominado "revenimento".

2. Aços inoxidáveis são aqueles que apresentam em sua composição uma fração de Cr, em peso, igual ou maior que 13 %.

3. Nos aços, os carbonetos podem ter composição variável no que diz respeito aos íons metálicos que os compõe. Entretanto, de acordo com a proporção estequiométrica entre íons metálicos e átomos de carbono, eles apresentam estruturas cristalinas características. Assim, por simplicidade, os íons metálicos são representados em sua totalidade pela letra 'M' e os carbonetos são denominados MC, $M_7C_3$, $M_8C_7$, $M_{23}C_6$, $M_3C$, $M_2C$, etc. Por exemplo, em uma liga Fe-C-Mn-Mo, o carboneto $M_3C$ pode ser $Fe_3C$, $(Fe,Mn)_3C$, FeMnMoC ou $(Fe,Mo)_3C$; mas todos vão apresentar a estrutura cristalina ortorrômbica característica do carboneto $M_3C$.