

CAPÍTULO 5

ALGUMAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

Sumário

| | |
|---|-----|
| Objetivos deste capítulo | 93 |
| 5.1 Introdução | 93 |
| 5.2 O microscópio ótico | 94 |
| 5.3 O microscópio eletrônico de transmissão (MET) | 95 |
| 5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 96 |
| 5.4.1 EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) | 99 |
| 5.5 Difração de raios-X..... | 100 |
| 5.5.1 Os raios-X | 101 |
| 5.5.2 Difração de raios-X..... | 103 |
| 5.6 Determinação de estruturas cristalinas por difração de raios-X | 105 |
| 5.6.1 O método dos pó de análise por difração de raios-X..... | 105 |
| 5.6.2 Condições de difração em células unitárias cúbicas | 106 |
| 5.7 Interpretação dos resultados experimentais de difração de raios-X, em metais com estruturas cristalinas cúbicas..... | 108 |
| 5.8 Resumo | 111 |
| 5.9 Algumas definições | 111 |
| 5.10 Referências bibliográficas do capítulo | 112 |
| Exercícios..... | 113 |

5 ALGUMAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

Objetivos deste capítulo

Finalizado o capítulo o aluno será capaz de:

- conhecer algumas técnicas de caracterização de estruturas
- obter dados da estrutura cristalina a partir dos espectros de raios-X;
- calcular ângulos de difração e ângulos de Bragg;
- deduzir a lei de Bragg.

5.1 Introdução

A caracterização microestrutural de um material está intimamente relacionada com as propriedades do mesmo. Os materiais metálicos são predominantemente cristalinos e na caracterização da microestrutura interessa determinar fases presentes, contornos de grãos e defeitos cristalinos. Nos materiais magnético cristalinos interessa identificar defeitos bidimensionais específicos, tais como fronteiras de domínio magnéticos. Por outro lado, numerosas ligas podem, em condições especiais, ser obtidas totalmente amorfas ou parcialmente cristalinas. Muitos materiais, tais como as cerâmicas tradicionais, contém também fases amorfas e poros. Já os materiais poliméricos, ou são totalmente amorfos (algumas resinas termorrígidas ou termofixas e alguns termoplásticos) ou são parcialmente cristalinos (a maioria dos termoplásticos). No caso dos termoplásticos parcialmente cristalinos, a fase cristalina geralmente está dispersa numa matriz amorfa. Também é possível obter alguns polímeros termoplásticos totalmente cristalino.

Uma caracterização microestrutural desejável envolve a determinação da estrutura cristalina, composição química, quantidade, tamanho, forma e distribuição das fases. A determinação da natureza, quantidade (densidade) e distribuição dos defeitos cristalinos também é, em muitos casos, necessária. Além disso, a orientação preferencial das fases (textura e microtextura) e a diferença de orientação entre elas também tem estreita relação com o comportamento dos materiais. As espécies presentes na microestrutura apresentam características bastante diferenciadas e exigem um número relativamente grande de técnicas complementares para a sua caracterização.

A determinação da estrutura cristalina normalmente envolve a utilização de técnicas de difração, tais como difração de raios-X, elétrons ou nêutrons. A composição química das fases e micro-regiões pode ser estudada com uma dezena de técnicas, sendo que as mais utilizadas são análises de raios-X por comprimentos de onda ou por dispersão de energia, espectroscopia de elétrons Auger e microsonda iônica utilizando espectroscopia de massas. A quantidade, tamanho, morfologia e distribuição das fases e defeitos cristalinos são estudados com auxílio de microscopia óptica (MO), eletrônica de varredura (MEV), eletrônica de transmissão (MET). Em menor extensão, mas em uma faixa exclusiva de alto aumento e excelente resolução, encontra aplicação a microscopia de campo iônico (MCI). Além das técnicas diretas mencionadas acima, existem dezenas de técnicas indiretas tais como dureza e resistividade elétrica, que são medidas de propriedades dos materiais sensíveis às modificações microestruturais dos mesmos.

Deve-se destacar que essas técnicas são complementares e cada uma delas tem seu campo específico de aplicação. Todavia, se tivéssemos que destacar a principal potencialidade de cada uma, poderia afirmar-se que:

- a microscopia óptica permite a análise de grandes áreas em curto espaço de tempo, além de ser de utilização simples, rápida e pouco dispendiosa;
- a microscopia eletrônica de varredura, por apresentar excelente profundidade de foco, permite a análise com grandes aumentos de superfícies irregulares, como superfícies de fratura;
- a microscopia eletrônica de transmissão permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, defeitos de empilhamento e pequenas partículas (precipitados muito finos, de dimensões nanométricas) de segunda fase, defeitos estes não observáveis por MO ou por MEV.
- a microscopia de campo iônico, por apresentar excelente resolução, permite estudos difíceis de serem realizados com as outras técnicas, tais como observação de defeitos puntiformes, aglomerados de átomos de soluto ("cluster") e análise da "estrutura" de contornos e de interfaces.

A Tabela 5.1 apresenta algumas características dos principais tipos de microscopia. Deve-se lembrar, entretanto, que os valores apresentados na Tabela dependem muito das características particulares de cada equipamento e são apenas orientativos.

Tabela 5.1 - Algumas características dos principais tipos de microscopia.

| Características | Microscopia óptica | Microscopia eletrônica de varredura | Microscopia eletrônica de transmissão | Microscopia de campo iônico |
|--|--|--|--|------------------------------------|
| Tensão de aceleração (kV) | - | 3 a 50 | 50 a 1000 | 5 a 15 |
| Faixa útil de aumentos | 1 a 3000 X | 10 a 50000 X | 1000 a 300000 X | 1000000 X |
| Resolução (Å) | 3000 | 30 | 3 | 1 |
| Profundidade de foco com 1000 X | 0,1 µm | 100 µm | 10 µm | - |
| Densidade máxima de discordâncias medida (cm/cm ³) | 10 ⁵ (cavidades de corrosão) | 10 ⁶ (cavidades de corrosão) | 10 ¹² (lâmina fina) | - |

5.2 O microscópio ótico

O microscópio ótico consiste basicamente de um tubo ótico (caminho de luz) ligado por um conjunto de lentes a ocular e objetiva (esta próxima do objeto a ser observado), como esquematizado na Figura 5.1. Modernamente são incorporados ao tubo ótico uma série de elementos óticos tais como prismas, filtros, analisadores, espelhos, lentes e outros. Os microscópios metalográficos usam a luz refletida, entanto que aqueles para análise de polímeros, vidros ou para análise de amostras em biologia o microbiologia usam a luz transmitida.

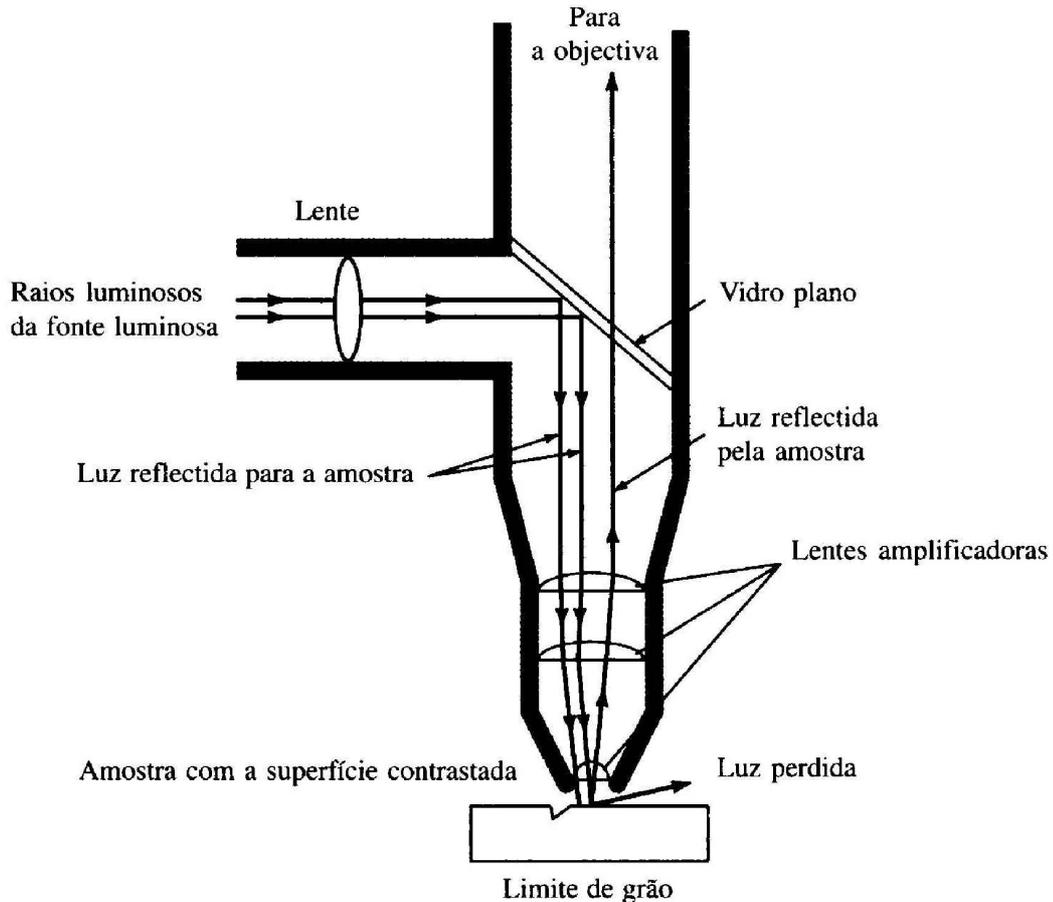


Figura 5.1 - Esquema de uma vista lateral de um microscópio óptico usado para refletir luz ampliada vinda de uma amostra metálica polida e quimicamente atacada (contrastada). A região, que, devido ao ataque, está rugosa, não reflete bem a luz e aparece escura.

5.3 O microscópio eletrônico de transmissão (MET)

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de 10^{-5} mm Hg. A Figura 5.2a mostra a seção esquemática vertical de um aparelho que utiliza 100 kV como diferença de potencial máxima de aceleração do feixe.

Um microscópio moderno de transmissão possui cinco ou seis lentes magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico. Entre estes componentes, destacam-se os três seguintes pela sua importância com respeito aos fenômenos de difração eletrônica: lente objetiva, abertura objetiva e abertura seletiva de difração. A função das lentes projetoras é apenas a produção de um feixe paralelo e de suficiente intensidade incidente na superfície da amostra.

Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Em seguida, a lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo importantíssimo da lente objetiva, as lentes restantes

servem apenas para aumentar a imagem ou diagrama de difração para futura observação na tela do monitor.

Na Figura 5.2b é mostrada uma fotografia de um MET de 200 kV. Deve-se finalmente destacar que embora existam em operação alguns aparelhos cuja tensão de aceleração é de 1000 kV, a maioria dos equipamentos utilizados no estudo de materiais (metálicos, cerâmicos e poliméricos) dispõe de tensão de aceleração de até 200 kV. Os MET utilizados em biologia (materiais orgânicos naturais) em geral operam na faixa de 60 a 80 kV.

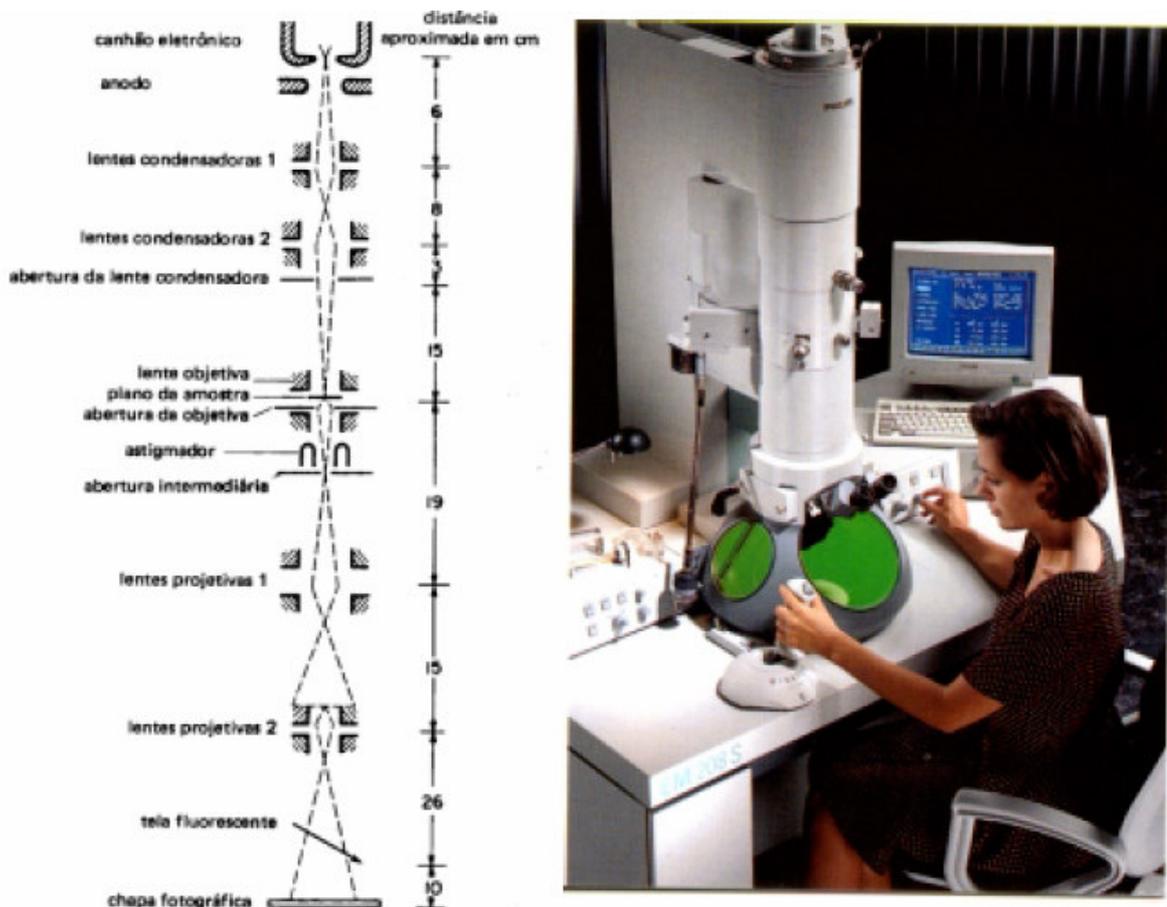


Figura 5.2 - (a) Microscópio eletrônico de transmissão esquemático e (b) fotografia de um microscópio eletrônico de transmissão (MET) modelo EM 208S da Philips.

5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura usa de quase todos os sinais gerados pela interação entre o feixe de elétrons e o espécimen, provendo uma grande riqueza de informações adicionais sobre os materiais. No MEV, um feixe de elétrons de 5-50 KeV varre a superfície do espécimen. São produzidos raios-X, elétrons retroespalhados e elétrons secundários que são detectados e analisados por diferentes técnicas. Podem ser obtidos aumentos de até 100.000X com resoluções da ordem de 20nm. Microscópio eletrônico de varredura funciona com os mesmos princípios do microscópio ótico, excepto que utiliza electrons ao invés de luz para produzir uma imagem, e lentes magnéticas ao invés de lentes de vidro para focalizar o feixe. Um microscópio eletrônico de varredura SEM (Scanning Electron Microscope), trabalha em vácuo seu poder de resolução é na escala nanométrica (1

nm = 10^{-9} m) em geral, com efeitos destrutivos para a amostra (Figura 5.2 e 5.3). O SEM não é capaz de dar uma boa informação sobre profundidade. O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Dentro da coluna de alto vácuo, os elétrons gerados a partir de um filamento de tungstênio, por efeito termiônico, são acelerados por uma diferença de potencial entre catodo e anodo entre 0,3 kV a 30 kV. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra.

Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

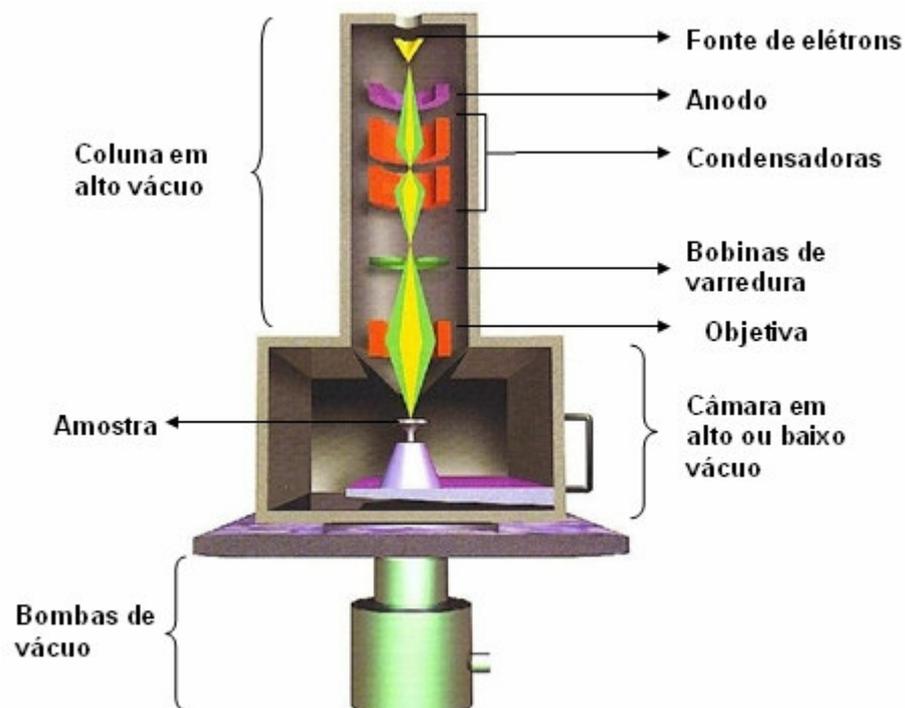




Figura 5.3 - Microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Nas Figuras 5.4 e 5.5 são mostradas alguma imagens de MEV.

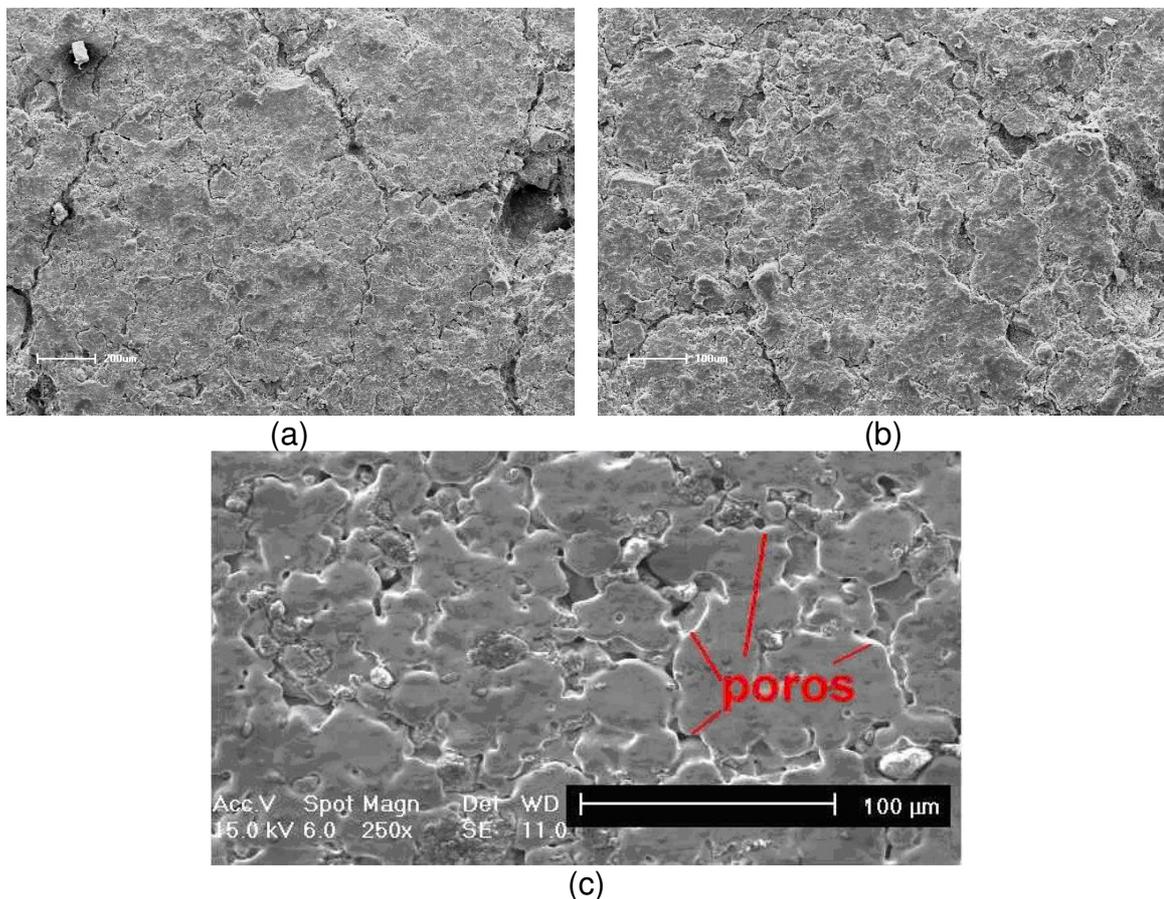


Figura 5.4 - (a) e (b) Micrografias obtidas por MEV de amostra de lodo do tratamento água; (c) compactado de pó de ferro após sinterização a 1150°C, por 120 min em atmosfera de hidrogênio.

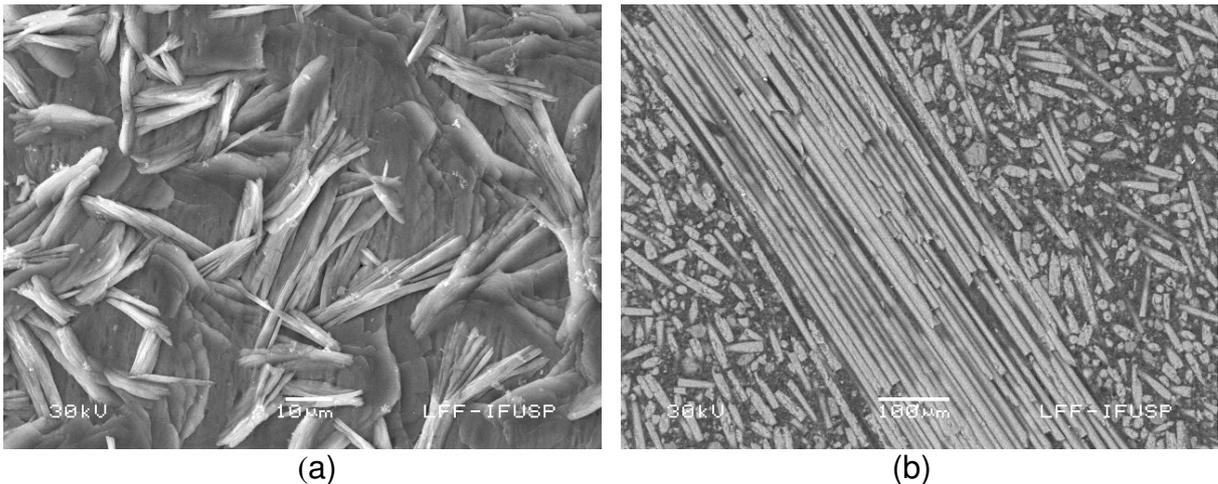


Figura 5.5 - Micrografias obtidas por MEV: (a) Cristais de fosfato e (b) fibras de vidro em matriz de baquelite.

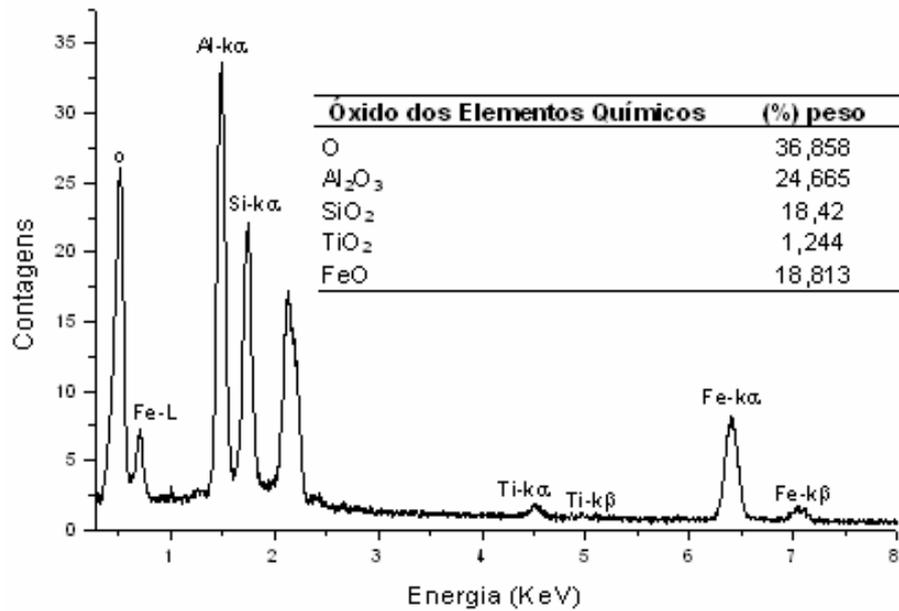
O EDS (energy dispersive x-ray detector, EDX ou EDS) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais metálicos e cerâmicos. Por EDX podem ser caracterizados elementos com número atômico superior a 11. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos que estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual.

O uso em conjunto do EDX com o MEV é de grande importância na caracterização de materiais. Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens o EDX permite sua imediata identificação. Além da identificação mineral, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos por minerais, gerando mapas composicionais de elementos desejados.

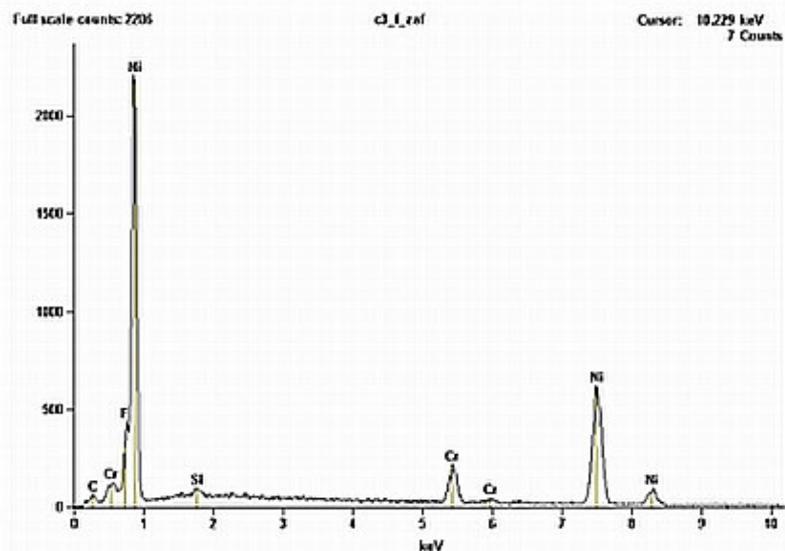
Na Figura 5.6a é mostrado o espectro de EDX da amostra de lodo de ETA da micrografia da Figura 5.5 e em 5.6b espectro de uma amostra de cromel.

5.4.1 EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)

Quando o feixe atinge a amostra, seus átomos são excitados e, ao voltarem para o estado fundamental, emitem fótons com energias características do átomo. Os fótons são assim identificados em termos de sua energia e contados pelo detector de raios-X localizado dentro da câmara de vácuo. Desta forma o conjunto hardware e software do sistema aquisita e gera o espectro relativo ao número de contagens em função da energia, em keV, identificando os elementos químicos presentes na amostra. Os átomos a partir do boro são identificáveis, uma vez que o detector possui filtro de NORVAR ao invés de berílio. Além dos espectros, o sistema realiza análise de pontos, linhas e regiões definidas sobre a imagem aquisitada da amostra e gera também mapa dos elementos sobre a imagem obtida.



(a)



(b)

Figura 5.6 - (a) Espectro de energia dispersiva de fluorescência de raios-X da amostra de lodo de ETA da micrografia da Figura 5.5 e (b) material: Cromel (liga de 90%Ni (Níquel) e 10%Cr (Cromo) utilizada em termopares. Tem temperatura máxima de operação por volta de 1100 °C).

5.5 Difração de raios-X

Para o estudo das estruturas cristalinas os métodos de difração medem diretamente a distância entre planos paralelos de pontos do reticulado cristalino. Esta informação é usada para determinar os parâmetros do reticulado de um cristal. Os métodos de difração também medem os ângulos entre os planos do reticulado. Estes são usados para determinar os ângulos interaxiais de um cristal.

5.5.1 Os raios-X

O conhecimento atual sobre as estruturas cristalinas foi obtido principalmente por técnicas de difração de raios-X, que utilizam raios-X cujos comprimentos de onda têm valores próximos dos das distâncias entre os planos cristalográficos. Contudo, antes de analisarmos a maneira como os raios-X são difratados nos cristais, consideremos o modo como são produzidos para fins experimentais.

Os raios-X utilizados para difração são ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda entre 0,05 e 0,25 nm (0,5 e 2,5 Δ). Para comparação, o comprimento de onda da luz visível é da ordem de 600 nm (6000 Δ). Para produzir raios-X para difração, é necessário aplicar uma diferença de potencial da ordem de 35 kV entre um cátodo e um alvo metálico que funciona como ânodo, mantidos em vácuo, conforme se mostra na Figura 5.7. Quando o filamento de Tungstênio do cátodo é aquecido, libertam-se elétrons, por efeito termoiônico, que são acelerados através do vácuo pela diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo, ganhando, assim, energia cinética. Quando os elétrons se chocam com o alvo metálico (por exemplo, de Molibdênio), libertam-se raios-X. Contudo, a maior parte da energia cinética (cerca de 98 por cento) é convertida em calor, pelo que o alvo metálico tem de ser resfriado exteriormente.

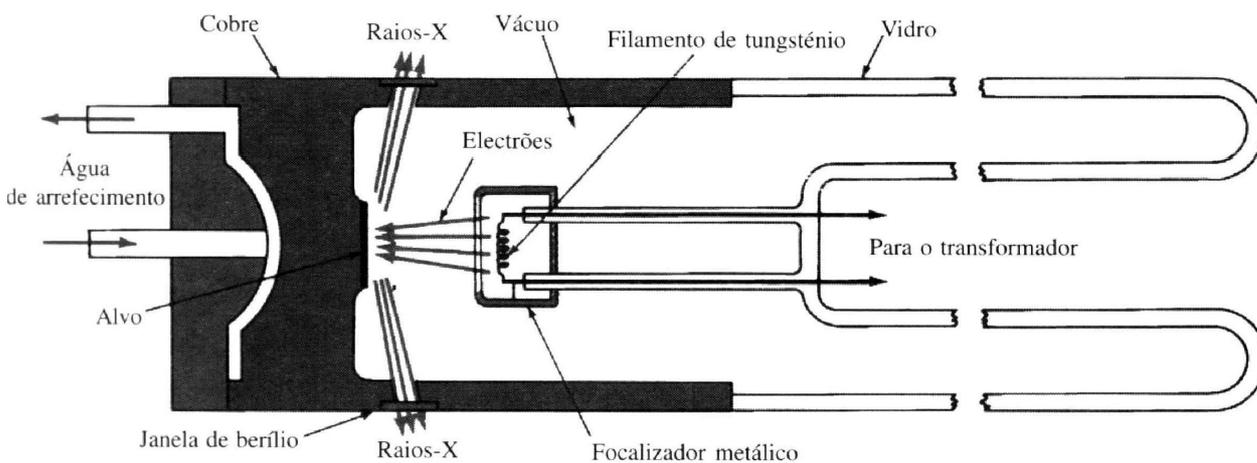


Figura 5.7 - Esquema da seção longitudinal de uma ampola de raios-X de filamento.

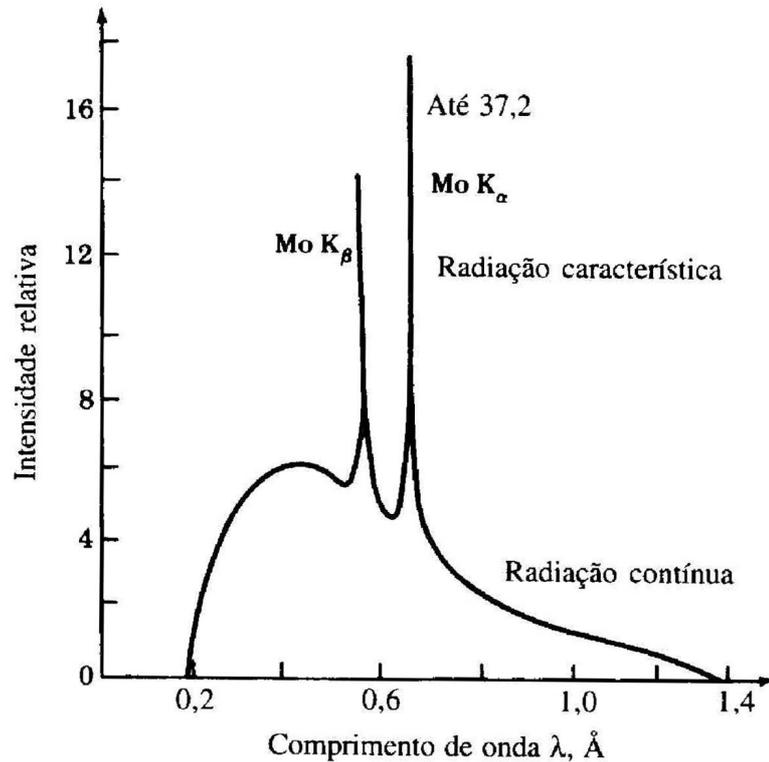


Figura 5.8 - Espectro de emissão de raios-X produzido quando se utiliza o metal Molibdênio como alvo numa ampola de raios-X, funcionando a 35kV.

Na Figura 5.8, apresenta-se o espectro de raios-X emitido pelo alvo de Molibdênio, a 35 kV. O espectro mostra uma radiação contínua de raios-X, com comprimentos de onda entre cerca de 0,2 e 1,4 Å (0,02 e 0,14 nm), e dois picos de radiação característica, que são designados por linhas K_{α} e K_{β} . Os comprimentos de onda das linhas K_{α} e K_{β} são característicos de cada elemento. Para o Molibdênio, a linha K_{α} aparece para um comprimento de onda de cerca de 0,7 Å (0,07 nm). A origem da radiação característica é explicada do seguinte modo: em primeiro lugar, os elétrons K (elétrons na camada $n=1$) são retirados dos átomos pelos elétrons de alta energia que se chocam com o alvo, deixando os átomos excitados. Em seguida, alguns elétrons das camadas superiores (ou seja, $n = 2$ ou $n = 3$) saltam para níveis de mais baixa energia para substituir os elétrons K perdidos, emitindo energia com um comprimento de onda característico. A transição dos elétrons da camada L ($n = 2$) para a camada K ($n = 1$) liberta energia correspondente ao comprimento de onda da linha K_{α} , como se indica na Figura 5.9.

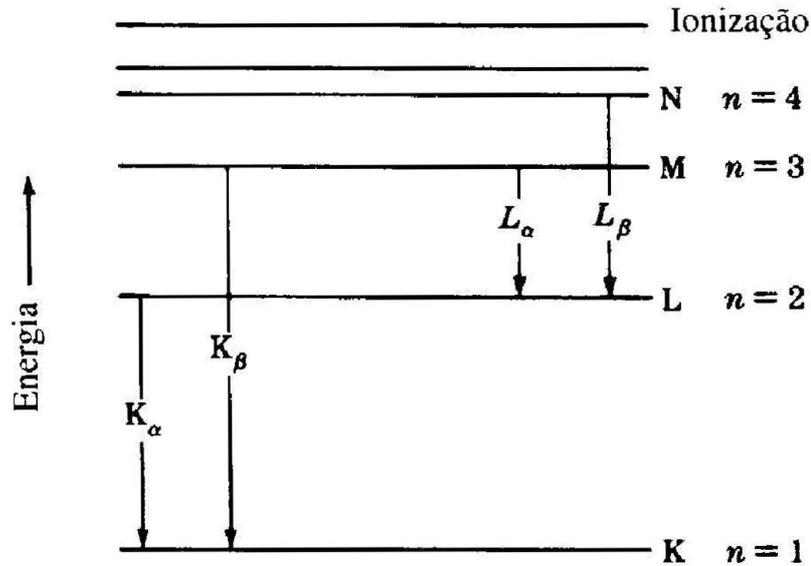


Figura 5.9 - Níveis de energia dos elétrons do Molibdênio, mostrando a origem das radiações K_α e K_β

5.5.2 Difração de raios-X

Dado que os comprimentos de onda dos raios-X são aproximadamente iguais às distâncias entre os planos atômicos dos sólidos cristalinos, quando um feixe de raios-X se choca com um sólido cristalino, podem produzir-se picos reforçados de radiação, de diversas intensidades. Antes de considerarmos a aplicação das técnicas de difração de raios-X à determinação de estruturas cristalinas, examinemos as condições geométricas necessárias para causar feixes difratados ou reforçados de raios-X refletidos.

Consideremos um feixe monocromático (com um único comprimento de onda) de raios-X a incidir num cristal, como se mostra na Figura 5.10. Para simplificar, substituamos os planos cristalográficos de átomos dispersores por planos cristalográficos que funcionam como espelhos, ao refletir o feixe incidente de raios-X. Na Figura 5.10, as linhas horizontais representam um conjunto de planos cristalográficos paralelos, de índices de Miller ($h k l$). Quando um feixe incidente monocromático de raios-X, de comprimento de onda λ , se choca com este conjunto de planos fazendo um ângulo tal que as ondas que deixam os vários planos não estão em fase, não se produzirá qualquer feixe reforçado (Figura 5.10a). Ocorre, então, uma interferência destrutiva. Se as ondas refletidas pelos vários planos estiverem em fase, então ocorre um reforço do feixe ou interferência construtiva (Figura 5.10b). Consideremos agora os raios-X incidentes 1 e 2, como se indica na Figura 5.10c. Para que estes raios estejam em fase, a distância adicional percorrida pelo raio 2, que é igual a $MP + PN$, tem de ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda λ , ou seja,

$$n\lambda = MP + PN \quad (5.1)$$

em que $n = 1, 2, 3, \dots$, e é designada por ordem de difração. Já que MP e PN são iguais a $d_{hkl} \sin \theta$, em que d_{hkl} é a distância interplanar dos planos de índices ($h k l$), a condição para que a interferência seja construtiva (isto é, para que se produza um pico de difração de radiação intensa) é

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad (5.2)$$

Esta equação, conhecida como lei de Bragg, dá a relação entre as posições angulares dos feixes difratados reforçados, em termos do comprimento de onda λ do feixe de raios-X incidente e da distância interplanar d_{hkl} dos planos cristalográficos. Na maior parte dos casos, usa-se difração de primeira ordem, em que $n = 1$; neste caso, a lei de Bragg toma a forma

$$\lambda = 2 d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad (5.3)$$

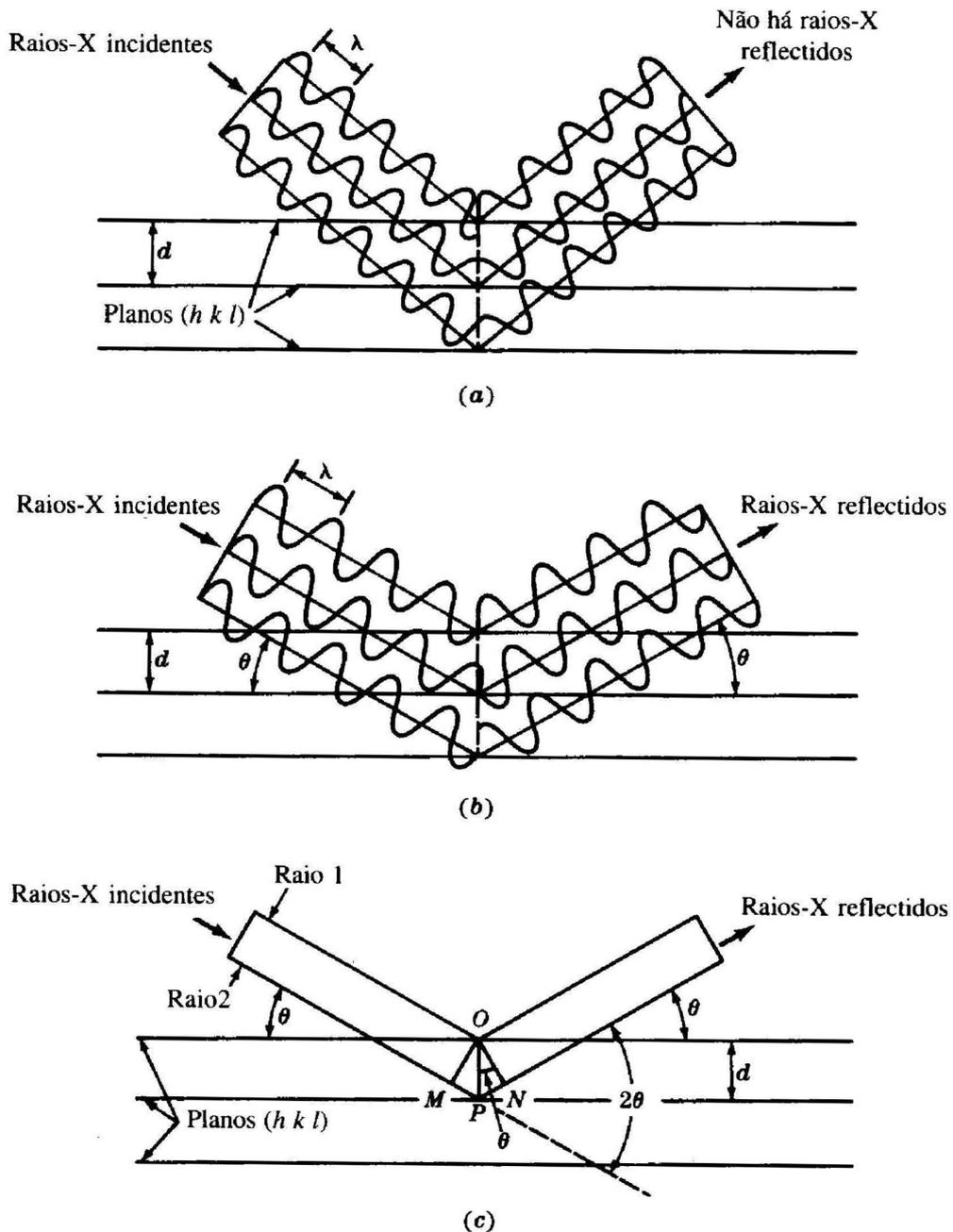


Figura 5.10 - Reflexão de um feixe de raios-X pelos planos (h k l) de um cristal. (a) Se o ângulo de incidência for arbitrário, não se produz feixe refletido. (b) Para o ângulo de Bragg θ , os raios refletidos estão em fase e reforçam-se uns aos outros. (c) O mesmo que (b), exceto que se omitiu a representação das ondas.

Exemplo 1: Uma amostra de ferro CCC foi colocada num difratômetro de raios-X incidentes com comprimento de onda $\lambda = 0,1541 \text{ nm}$. A difração pelos planos $\{110\}$ ocorreu para $2\theta = 44,704^\circ$. Calcule o valor do parâmetro de rede de ferro CCC. (Considere difração de primeira ordem com $n = 1$.)

Resolução:

$$2\theta = 44,704^\circ \Rightarrow \theta = 22,35^\circ$$

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta$$

$$d_{110} = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} = \frac{0,1541\text{nm}}{2(\text{sen}22,35^\circ)} = \frac{0,1541\text{nm}}{2(0,3803)} = 0,2026\text{nm}$$

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

$$a(\text{Fe}) = d_{110} \sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2} = (0,2026\text{nm})(1,414) = 0,287\text{nm}$$

5.6 Determinação de estruturas cristalinas por difração de raios-X

5.6.1 O método dos pós de análise por difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X mais freqüentemente usada é o método dos pós. Nesta técnica, usa-se uma amostra em pó, para que exista uma orientação aleatória de muitos cristais, assegurando assim que algumas das partículas estão orientadas, em relação ao feixe de raios-X, de modo a satisfazer as condições de difração da lei de Bragg. As técnicas modernas de determinação de estruturas cristalinas por difração de raios-X utilizam um difratômetro de raios-X, que tem um contador de radiação para detectar o ângulo e a intensidade do feixe difratado (Figura 5.11).

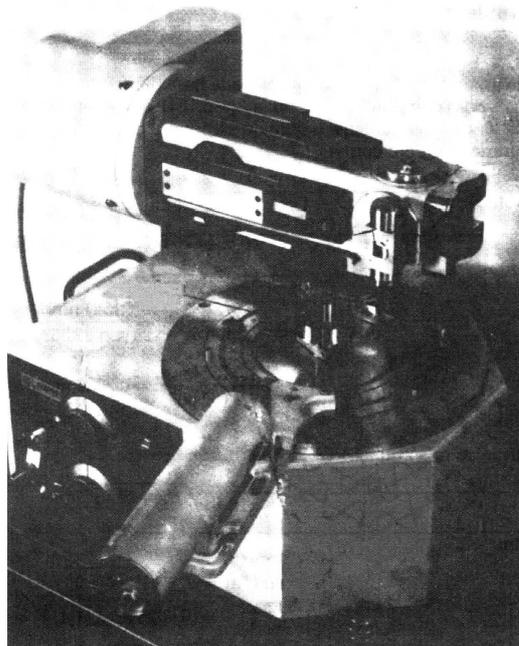


Figura 5.11 - Difratômetro de raios-X (com os resguardos protetores de raios-X retirados).

À medida que o contador se move num goniômetro circular (Figura 5.12) que está sincronizado com a amostra, um registrador representa automaticamente a intensidade do feixe difratado, numa gama de valores 2θ . A Figura 5.13 mostra um registo de difração de raios-X, com a intensidade do feixe difratado em função dos ângulos de difração 2θ , de uma amostra em pó de um metal puro. Deste modo, podem registrar-se, simultaneamente, os ângulos dos feixes difratados e as respectivas intensidades. Por vezes, em lugar do difratômetro usa-se uma câmara com uma película sensível aos raios-X, mas este método é muito mais lento e, na maior parte dos casos, menos cômodo.

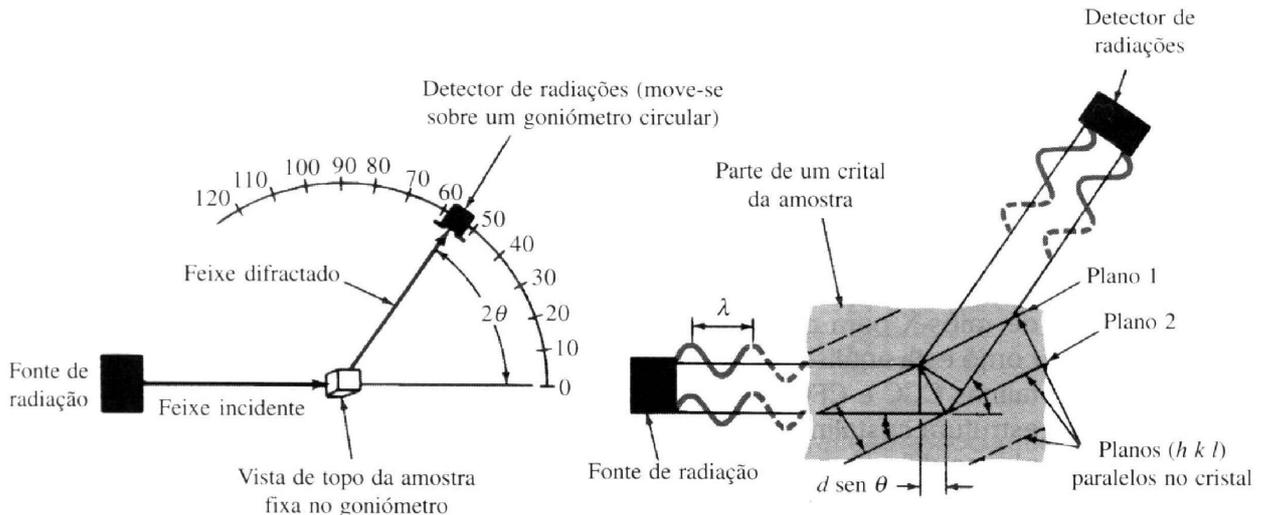
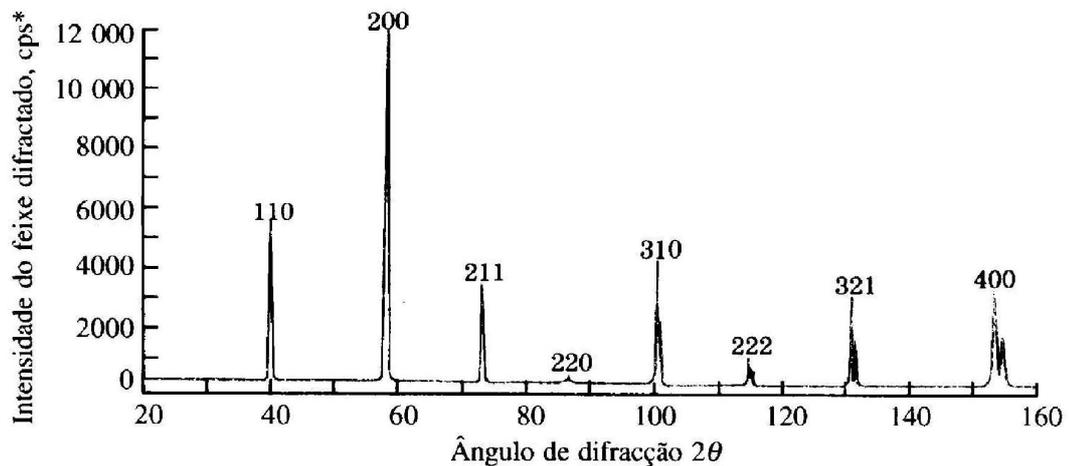


Figura 5.12 - Representação esquemática do método de difração para análise cristalográfica e das condições necessárias à difração.



*cps: counts per second (cintilações por segundo)

Figura 5.13 - Registro dos ângulos de difração de uma amostra de tungstênio, obtido usando um difratômetro com radiação do cobre.

5.6.2 Condições de difração em células unitárias cúbicas

As técnicas de difração de raios-X permitem determinar a estrutura dos sólidos cristalinos. Para a maior parte das substâncias cristalinas, a interpretação dos resultados da difração de raios-X é complexa e ultrapassa o âmbito deste curso; por isso, apenas será considerado o caso simples da difração em metais puros

cúbicos. Em células unitárias cúbicas, a análise dos resultados de difração de raios-X pode ser simplificada, combinando a Equação 4.1

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.1)$$

com a Equação de Bragg $\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$, obtendo-se

$$\lambda = \frac{2a \sin\theta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5.4)$$

Esta equação pode ser usada com os resultados da difração de raios-X, para determinar se a estrutura de um cristal cúbico é cúbica de corpo centrado ou cúbica de faces centradas, como veremos adiante. Para usar a Equação 5.4 na análise por difração, é preciso saber, para cada tipo de estrutura cristalina, quais são os planos cristalográficos que são planos difratores. Na rede cúbica simples, são possíveis reflexões por todos os planos (h k l). Contudo, na estrutura CCC, apenas ocorre difração pelos planos cuja soma dos índices de Miller (h + k + l) seja um número par (Tabela 5.2). Por isso, na estrutura cristalina CCC, os principais planos difratores são {110}, {200}, {211}, etc., que estão indicados na Tabela 5.3. No caso da estrutura cristalina CFC, os planos difratores são aqueles cujos índices de Miller são todos pares ou todos ímpares (zero é considerado par). Por conseguinte, na estrutura cristalina CFC, os planos difratores são {111}, {200}, {220}, etc., que estão indicados na Tabela 5.3.

Tabela 5.2 - Regras para determinação dos planos difratores {h k l} em cristais cúbicos.

| Rede de Bravais | Reflexões presentes | Reflexões ausentes |
|-----------------|--|--|
| CCC | (h + k + l) = par | (h + k + l) = ímpar |
| CFC | (h, k, l) todos pares ou todos ímpares | (h, k, l) nem todos pares, nem todos ímpares |

Tabela 5.3 - Índices de Miller dos planos difratores nas redes CCC e CFC.

| Planos {h k l} | $h^2 + k^2 + l^2$ | Soma $\Sigma(h^2 + k^2 + l^2)$ | Planos difratores {h k l} | |
|----------------|-------------------|--------------------------------|---------------------------|-----|
| | | | CFC | CCC |
| {100} | $1^2 + 0^2 + 0^2$ | 1 | | |
| {110} | $1^2 + 1^2 + 0^2$ | 2 | ... | 110 |
| {111} | $1^2 + 1^2 + 1^2$ | 3 | 111 | ... |
| {200} | $2^2 + 0^2 + 0^2$ | 4 | 200 | 200 |
| {210} | $2^2 + 1^2 + 0^2$ | 5 | | |
| {211} | $2^2 + 1^2 + 1^2$ | 6 | ... | 211 |
| ... | | 7 | | |
| {220} | $2^2 + 2^2 + 0^2$ | 8 | 220 | 220 |
| {221} | $2^2 + 2^2 + 1^2$ | 9 | | |
| {310} | $3^2 + 1^2 + 0^2$ | 10 | ... | 310 |

5.7 Interpretação dos resultados experimentais de difração de raios-X, em metais com estruturas cristalinas cúbicas

Podemos usar os resultados de difração de raios-X para determinar estruturas cristalinas. Um caso simples para ilustrar como esta análise pode ser utilizada consiste na distinção entre as estruturas cristalinas CCC e CFC de um metal cúbico. Suponhamos que temos um metal cuja estrutura cristalina é CCC ou CFC e que somos capazes de identificar os principais planos difratores e os correspondentes ângulos 2θ , conforme se indicou para o tungstênio metálico na Figura 5.11. Elevando ambos os membros da Equação 5.4 ao quadrado e resolvendo em ordem a $\text{sen}^2 \theta$, obtemos

$$\text{sen}^2 \theta = \frac{\lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2)}{4a^2} \quad (5.5)$$

A partir dos resultados de difração de raios-X podemos obter os valores experimentais de 2θ para um conjunto de planos difratores $(h \ k \ l)$. Dado que o comprimento de onda da radiação incidente e o parâmetro de rede são constantes, podemos eliminar estas quantidades, obtendo a razão entre dois valores de $\text{sen}^2 \theta$

$$\frac{\text{sen}^2 \theta_A}{\text{sen}^2 \theta_B} = \frac{h_A^2 + k_A^2 + l_A^2}{h_B^2 + k_B^2 + l_B^2} \quad (5.6)$$

em que θ_A e θ_B são dois ângulos de difração associados aos planos difratores $\{h_A \ k_A \ l_A\}$ e $\{h_B \ k_B \ l_B\}$, respectivamente. Usando a Equação 5.6 e os índices de Miller das duas primeiras famílias de planos difratores indicados na Tabela 5.2 para as estruturas cristalinas CCC e CFC, podemos determinar o quociente entre os valores de $\text{sen}^2 \theta$ para as estruturas CCC e CFC.

Para a estrutura cristalina CCC, as duas primeiras famílias de planos difratores são $\{110\}$ e $\{200\}$ (Tabela 5.2). Substituindo os índices de Miller $\{h \ k \ l\}$ destes planos na Equação 5.6 obtém-se

$$\frac{\text{sen}^2 \theta_A}{\text{sen}^2 \theta_B} = \frac{1_A^2 + 1_A^2 + 0_A^2}{2_B^2 + 0_B^2 + 0_B^2} = 0,5$$

Por conseguinte, se a estrutura cristalina de um metal cúbico desconhecido for CCC, o quociente entre os valores de $\text{sen}^2 \theta$ correspondentes às duas primeiras famílias de planos difratores será 0,5. Para a estrutura cristalina CFC, as duas primeiras famílias de planos difratores são $\{111\}$ e $\{200\}$ (Tabela 5.2). Substituindo os índices de Miller $\{h \ k \ l\}$ destes planos na Equação 5.6 obtém-se

$$\frac{\text{sen}^2 \theta_A}{\text{sen}^2 \theta_B} = \frac{1_A^2 + 1_A^2 + 1_A^2}{2_B^2 + 0_B^2 + 0_B^2} = 0,75$$

Assim, se a estrutura cristalina de um metal cúbico desconhecido for CFC, o quociente entre os valores de $\text{sen}^2 \theta$ correspondentes às duas primeiras famílias de planos difratores será 0,75. No exemplo resolvido 2, usa-se a Equação 5.6 e os

valores experimentais de 2θ dos principais planos difratores, obtidos com difração de raios-X, para determinar se um metal cúbico desconhecido é CCC ou CFC. A análise da difração de raios-X é geralmente muito mais complicada do que o esse exemplo, mas os princípios utilizados são os mesmos. Tanto a análise de difração de raios-X experimental como a teórica, foram e continuam a ser usadas para determinar a estrutura cristalina dos materiais.

Exemplo 2: Um espectro de difração de raios-X de um elemento cuja estrutura cristalina é CCC ou CFC apresenta picos de difração para os seguintes ângulos 2θ : 40, 58, 73, 86,8, 100,4 e 114,7. O comprimento de onda dos raios-X incidentes usados foi 0,154 nm.

- Determine qual a estrutura cúbica do elemento.
- Determine o parâmetro de rede do elemento.
- Identifique o elemento.

Resolução:

a) Determinação da estrutura cristalina do elemento: em primeiro lugar. Calculam-se os valores de $\text{sen}^2\theta$ a partir dos ângulos de difração.

| 2θ (°) | θ (°) | $\text{sen } \theta$ | $\text{sen}^2 \theta$ |
|---------------|--------------|----------------------|-----------------------|
| 40 | 20 | 0,3420 | 0,1170 |
| 58 | 29 | 0,4848 | 0,2350 |
| 73 | 36,5 | 0,5948 | 0,3538 |
| 86,8 | 43,4 | 0,6871 | 0,4721 |
| 100,4 | 50,2 | 0,7683 | 0,5903 |
| 114,7 | 57,35 | 0,8420 | 0,7090 |

Em seguida, calcula-se o quociente entre os valores de $\text{sen}^2\theta$ referentes ao primeiro e segundo ângulos

$$\frac{\text{sen}^2\theta_1}{\text{sen}^2\theta_2} = \frac{0,117}{0,235} = 0,498 \approx 0,5$$

A estrutura cristalina é CCC, dado que este quociente é 0,5. Se o quociente fosse 0,75, a estrutura seria CFC.

b) Determinação do parâmetro de rede: rearranjando a Equação (5.5) e resolvendo-a em ordem a a^2 , obtém-se

$$a^2 = \frac{\lambda}{4} \frac{h^2 + k^2 + l^2}{\text{sen}^2\theta} \Rightarrow a = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{h^2 + k^2 + l^2}{\text{sen}^2\theta}}$$

Substituindo, na Equação acima, os valores dos índices de Miller h , k , l , correspondentes à primeira família de planos difratores da estrutura cristalina CCC, que são os planos $\{110\}$, ou seja, $h = 1$, $k = 1$ e $l = 0$, o correspondente valor de $\text{sen}^2\theta$, que é 0,117, e o valor do comprimento de onda λ da radiação incidente, que é 0,154 nm, obtém-se

$$a = \frac{0,154\text{nm}}{2} \sqrt{\frac{1^2 + 1^2 + 0^2}{0,117}} = 0,318\text{nm}$$

c) identificação do elemento: o elemento é o Tungstênio, já que este elemento tem o parâmetro de rede 0,316 nm e estrutura CCC.

Exemplo 3: 3.52 O metal rubídio Rb apresenta estrutura cúbica de corpo centrado. Quando é usada uma radiação X tendo comprimento de onda $\lambda=0,0711\text{nm}$, o ângulo de difração (2θ) para o conjunto de planos (321) ocorre em $27,00^\circ$ (reflexão de primeira ordem. Calcule:

- a) Espaçamento interplanar para este conjunto de planos.
 b) Raio atômico para o rubídio.
 c) Densidade real do Rb.
 Da lei de Bragg temos:

$$a = \frac{4 \times R}{\sqrt{3}}; n=1$$

$$2\theta = 27^\circ \quad \theta = 13,5^\circ$$

$$a) \mathbf{d}_{hkl} = \left(\frac{n \times \lambda}{2 \times \text{sen}(\theta)} \right) = \left(\frac{1 \times 0,0711 \times 10^{-9}}{2 \times \text{sen}\left(\frac{27^\circ}{2}\right)} \right) = 0,1523 \text{ nm}$$

$$b) \mathbf{d}_{hkl} = \left(\frac{4 \times R \frac{1}{\sqrt{3}}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \right) \rightarrow R = \left(\frac{d_{hkl} \times \sqrt{3} \times \sqrt{3^2 + 2^2 + 1^2}}{4} \right) = 0,246 \text{ nm ou } 2,46 \text{ \AA}$$

$$c) \text{densidade volúmica do metal} = \rho_v = \frac{n \cdot A}{\text{volume} \cdot N_{Av}}$$

$$n = 2 \text{ átomos}$$

$$A = 85,47 \text{ g/mol}$$

$$\text{volume da célula unitária} = a^3 = \left[\frac{4 \times R}{\sqrt{3}} \right]^3$$

$$\rho_v = 1,53 \text{ g/cm}^3$$

Densidade na Tabela do Callister (1997) é maior devido a impurezas e imperfeições nas estruturas, que aumentam a sua densidade.

Exemplo 4: A platina apresenta estrutura cúbica de face centrada, para o conjunto de planos (113) quando é usada uma radiação X tendo comprimento de onda $\lambda, 0,1542 \text{ nm}$, calcule: a) espaçamento interplanar para este conjunto de planos e b) ângulo de difração 2θ (reflexão de 1ª ordem).

$$a) a = \frac{4R}{\sqrt{2}} = \frac{4(0.1387)}{\sqrt{2}} = \frac{0.5548}{\sqrt{2}} = 0.3923 \text{ nm}$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{0.3923 \text{ nm}}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 3^2}} = 0.1183 \text{ nm}$$

$$b) \text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d_{113}} = \frac{(1)(0.1542)}{(2)(0.1183)} = 0.652$$

$$\theta = \text{sen}^{-1}(0.652)$$

$$\theta = 40,69^\circ$$

$$2\theta = 81.38^\circ$$

5.8 Resumo

Os arranjos atômicos em sólidos cristalinos podem ser descritos por uma rede de linhas designada por rede espacial. Cada rede espacial pode ser descrita especificando as posições atômicas numa célula unitária repetitiva. Dependendo do comprimento dos eixos das células unitárias e dos ângulos entre eles, podem identificar-se sete sistemas cristalográficos. Nestes sete sistemas, é possível definir, com base no arranjo dos átomos nas células unitárias, um total de 14 sub-redes (células unitárias).

As células unitárias das estruturas cristalinas mais habituais nos metais são: cúbica de corpo centrado (CCC), cúbica de faces centrada (CFC) e hexagonal compacta (HC) (que é uma variante compacta da estrutura hexagonal simples).

Uma direção cristalográfica, nos cristais cúbicos, é definida pelas componentes, segundo cada um dos eixos, de um vetor com essa direção, reduzidas aos menores inteiros. São indicadas por $[u\ v\ w]$. As famílias de direções são identificadas pelos índices da direção colocados entre parênteses pontiagudos $\langle u\ v\ w \rangle$. Nos cristais cúbicos, os planos cristalográficos são indicados pelos inversos das interseções do plano com cada um dos eixos (seguido da eliminação das frações), como $(h\ k\ l)$. Nos cristais cúbicos, os planos de uma família (forma) são indicados com chavetas $\{ h\ k\ l \}$. Nos cristais hexagonais, os planos cristalográficos são freqüentemente indicados por quatro índices, h, k, i e l , colocados entre parênteses curvos $(h\ k\ i\ l)$. Estes índices são os inversos das interseções do plano com os eixos a_1, a_2, a_3 e c da célula unitária da estrutura cristalina hexagonal. Nos cristais hexagonais, as direções cristalográficas são as componentes de um vetor com a direção considerada, segundo os quatro eixos coordenados, reduzidas aos menores inteiros, e são indicadas por $[u\ v\ t\ w]$. Usando um modelo de esferas rígidas para os átomos, podem calcular-se densidades atômicas volúmicas, planares e lineares, nas células unitárias. Os planos em que os átomos estão arranjados da maneira mais densa possível são designados por planos compactos, e as direções em que os átomos se tocam são designadas por direções compactas. Considerando o modelo atômico de esferas rígidas, podem também determinar-se fatores de compactação atômica (ou empacotamento atômico) para as diversas estruturas cristalinas. Alguns metais apresentam diferentes estruturas cristalinas, consoante a temperatura e a pressão a que se encontram, designando-se este fenômeno por alotropia ou polimorfismo (vide definições a seguir). As estruturas cristalinas dos sólidos cristalinos podem ser determinadas usando técnicas de difração de raios-X. Os raios-X são difratados pelos cristais quando a lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$) se verifica. Usando um difratômetro de raios-X e o método dos póis, pode determinar-se a estrutura cristalina de um grande número de sólidos cristalinos.

5.9 Algumas definições

Cristal: um sólido constituído por átomos, íons ou moléculas, arranjados de repetitiva, segundo as três dimensões.

Estrutura cristalina: arranjo ordenado tridimensional de átomos ou íons no espaço.

Rede espacial: arranjo tridimensional de pontos, todos com a mesma vizinhança.

Nó da rede: ponto de um arranjo de pontos em que todos têm a mesma vizinhança.

Célula unitária: unidade da rede espacial que se repete. Os comprimentos dos eixos e os ângulos entre eles são os parâmetros de rede da célula unitária.

Célula unitária cúbica de corpo centrado (CCC): célula unitária com um arranjo atômico tal que cada átomo está em contato com oito átomos idênticos localizados nos vértices de um cubo imaginário.

Célula unitária cúbica de faces centradas (CFC): célula unitária com um arranjo atômico tal que 12 átomos rodeiam um átomo central idêntico. Na estrutura cristalina CFC, a seqüência de empilhamento dos planos compactos é ABCABC....

Célula unitária hexagonal compacta (HC): célula unitária com um arranjo atômico tal que 12 átomos rodeiam um átomo central idêntico. Na estrutura cristalina HC, a seqüência de empilhamento dos planos compactos é ABABAB....

Fator de compactação atômica (FCA): volume dos átomos contidos numa determinada célula unitária dividido pelo volume dessa célula unitária.

Índices de direções num cristal cúbico: numa célula unitária cúbica, uma direção é indicada por um vetor cuja origem coincide com um nó da célula unitária e que vai até a superfície da célula unitária; as coordenadas (x, y, z) do ponto em que o vetor sai da superfície da célula unitária (após eliminação das frações) são os índices da direção. Estes índices, designados por u, v e w, são colocados entre parênteses retos [u v w]. Indica-se que um índice é negativo, colocando uma barra sobre ele.

Índices de planos num cristal cúbico (índices de Miller): os inversos das interseções (após eliminação das frações) de um plano cristalográfico com os eixos x, y e z de um cubo unitário são designados por índices de Miller desse plano. Estes índices são designados por h, k e l em relação aos eixos x, y e z, respectivamente, e são colocados entre parênteses curvos (h k l). Note-se que o plano cristalográfico escolhido não deverá passar pela origem dos eixos x, y, z.

Densidade volúmica ρ_v : massa por unidade de volume; esta quantidade é geralmente expressa em kg/m^3 ou em g/cm^3 .

Densidade planar ρ_p : número equivalente de átomos cujos centros são interceptados por uma determinada área a dividir por essa área.

Densidade linear ρ_l : número de átomos cujos centros ficam numa reta com determinada direção por unidade de comprimento dessa reta.

Alotropia e polimorfismo (no que diz respeito a metais): possibilidade de um metal apresentar duas ou mais estruturas cristalinas. For exemplo, o ferro pode apresentar estrutura cristalina CCC ou CFC, dependendo da temperatura. Alotropia é a mudança de estrutura cristalina verificada em um elemento puro, e Polimorfismo é o mesmo fenômeno, verificado porém em um composto.

5.10 Referências bibliográficas do capítulo

BARRETT, C. R.; NIX, W. D.; TETELMAN, A .S. **The principles of materials engineering**. Prentice-Hall, 1973.

CALLISTER JR., W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 4. ed. New York: J. Wiley & Sons, 1997.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**, 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1976.

SCHACKELFORD, J. F. **Ciencia de materiales para ingenieros**. PHH, 1995.

SMITH, W. F. **Principio de ciência e engenharia dos materiais**. 3 ed. Portugal: McGraw-Hill, 1998.

VAN VLACK, L. H. **Princípio de ciência dos materiais**. Edgar Blucher, 1984.

Exercícios

1.) A platina apresenta estrutura cúbica de face centrada, para o conjunto de planos (113) quando é usada uma radiação X tendo comprimento de onda (λ) 0,1542 nm, calcule:

- a) Espaçamento interplanar para este conjunto de planos. **R:1,19⊕**
 b) O ângulo de difração 2θ (reflexão de primeira ordem). **R: $2\theta=81,38^\circ$**
 c) Qual a densidade real da Pt? Compare com a densidade experimental. **R: $\rho=21,33(\text{g/cm}^3)$**

| Elemento | densidade ρ (g/cm^3) |
|----------|--------------------------------------|
| Pt | 21,5 |

2.) À temperatura ambiente o alumínio (Al) apresenta estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CFC) e o seu raio atômico é 0,143 nm. A massa atômica do Al é 26,98 g/mol.

- (a) Faça um esboço da célula estrutural do Al à temperatura ambiente. Calcule o valor do parâmetro da rede a do Al.
 (b) Calcule a densidade teórica do Al.
 (c) No esboço feito na alínea a) representa o plano (111). Considerando que o plano do papel representa o plano referido anteriormente, faça um esboço onde mostre a disposição dos átomos nesse plano. Represente as direções mais compactas neles contidas e indique os respectivos índices.
 (d) Uma amostra de Al foi irradiada raios-X de comprimento de onda $\lambda=0,1541$ nm. Calcule o ângulo de 2θ para o qual ocorreu a difração pelos planos {111}.

3.) Na Figura 3.20 do Callister foram mostramos o espectro de difração de uma amostra policristalina de Fe- α . Os picos de alta intensidade resultam quando a condição de difração de Bragg é satisfeita para algum conjunto de planos cristalográficos. Calcule o ângulo de difração para o conjunto de planos (220). Foi usada radiação monocromática tendo $\lambda=0,1790$ nm e reflexão de primeira ordem.

4.) O metal rubídio Rb apresenta estrutura cúbica de corpo centrado. Quando é usada uma radiação X tendo comprimento de onda λ 0,0711 nm, o ângulo de difração (2θ) para o conjunto de planos (321) ocorre em $27,00^\circ$ (reflexão de primeira ordem). Calcule:

- a) Espaçamento interplanar para este conjunto de planos. **R;1,52⊕**
 b) Raio atômico para o rubídio. **R: $r=2,46\text{⊕}$**
 c) Densidade real do Rb (compare com o valor experimental). **$\rho=1,53(\text{g/cm}^3)$**

| Elemento | densidade ρ (g/cm^3) |
|----------|--------------------------------------|
|----------|--------------------------------------|

| | |
|----|-----|
| Rb | 1,5 |
|----|-----|

7.) Para o problema 8 calcule o espaçamento interplanar para os picos indexados e determine o parâmetro de rede do Fe se foi usada radiação x, monocromática com comprimento de onda λ , 0,1542nm.

8.) O metal rubídio Rb apresenta estrutura cúbica de corpo centrado. Quando é usada uma radiação X tendo comprimento de onda $\lambda=0,0711\text{nm}$, o ângulo de difração (2θ) para o conjunto de planos (321) ocorre em 27.00° (reflexão de primeira ordem). Calcule: a) Espaçamento interplanar para este conjunto de planos. b) Raio atômico para o rubídio. c) Densidade real do Rb (comparar com o valor experimental obtida do apêndice C do Callister).

9.) Usando os dados da Tabela 3.1 do Callister para o alumínio, calcule o espaçamento interplanar para os planos (110) e (221).

10.) A platina apresenta estrutura cúbica de face centrada, para o conjunto de planos (1 1 3) quando é usada uma radiação X tendo comprimento de onda λ , 0,1542 nm, calcule: a) Espaçamento interplanar para este conjunto de planos e b) ângulo de difração 2θ (reflexão de 1ª ordem).

Fazer também: 3.3.5; 3.3.11; 3.3.22; 3.4.2; 3.5.3; 3.5.5; 3.6.2; 3.6.3; 3.6.10; 3.6.14; 3.6.15; 3.7.3; 3.9.1; 3.10.3; 3.11.6; 3.11.8; 4.4.2; 4.4.3; 6.5.3; 6.5.4; 10.2.5; 10.2.7 de Smith (1998) e 3.1-3.4 e 3.8-3.19 de Callister (1997).