

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA**  
**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**DESENVOLVIMENTO E IMPLANTAÇÃO DE UMA TÉCNICA DE ANÁLISE DE  
PERFIS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X, PARA A DETERMINAÇÃO DA ENERGIA  
DE FALHA DE EMPILHAMENTO DE METAIS E LIGAS DE ESTRUTURA CFC**

**LUIS GALLEGO MARTINEZ**

**Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do grau de  
"Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear".**

**Orientador: Dr. Kengo Imakuma**

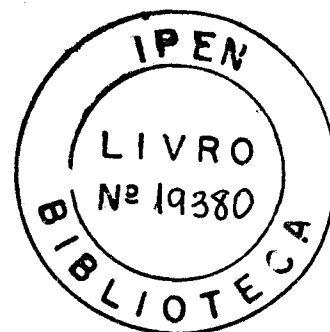
**São Paulo  
1989**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DESENVOLVIMENTO E IMPLANTAÇÃO DE UMA TÉCNICA DE ANÁLISE DE PERFIS DE  
DIFRAÇÃO DE RAIOS X, PARA A DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE FALHA DE  
EMPILHAMENTO DE METAIS E LIGAS DE ESTRUTURA CFC

LUIS GALLEG0 MARTINEZ

Dissertação apresentada como  
parte dos requisitos para  
obtenção do título de Mestre  
em Ciências na Área de Tec-  
nologia Nuclear.



Orientador: Dr. Kengo Imakuma

SÃO PAULO  
1989

**Aos meus pais**

**LUIS E VICTORIA**

## INDICE GERAL

Agradecimentos	i
Objetivos do Trabalho	ii
Resumo	iii
Abstract	iv
I - Difração de Raios X	1
I.1 - Introdução	1
I.2 - Produção e Características	1
I.3 - Estrutura Cristalina	6
I.4 - Direção do Feixe Difractado (Lei de Bragg)	9
I.5 - Intensidade do Feixe Difractado	11
I.6 - Métodos Utilizados para Difração de Raios X	17
I.7 - Difractômetro de Raios X	19
I.8 - Instrumentação para Difractometria de Raios X	20
II - Energia de Falha de Empilhamento	26
II.1 - Falha de Empilhamento	26
II.2 - Discordâncias na rede cfc	29
II.3 - Métodos de Medida da Energia de Falha de Empilhamento	32
II.4 - Métodos de Determinação da Energia de Falha de Empilhamento por Difração de Raios X	33
II.5 - Relação entre a Probabilidade de Falha de Empilhamento, Microdeformação e Energia de Falha de Empilhamento	34
II.6 - Calibração do Método	36
II.7 - Determinação da Probabilidade Falha de Empilhamento	38
II.8 - Determinação da Microdeformação	39
II.9 - Separação do Tamanho de Partícula e Deformação	43
III - Análise do Perfis de Difração de Raios X	45
III.1 - Introdução	45
III.2 - Aquisição e Armazenamento de Dados (Prog.Aq/Dados)	45
III.3 - Correção do Background e fator de Lorentz-Polarização (Prog.BGLP)	46
III.4 - Obtenção da Série de Fourier e Correções do Dupleto $K_{\alpha_1}$ - $K_{\alpha_2}$ e Alargamento Instrumental (Prog.Fourier/Rachinger/Stokes)	49
III.5 - Impressão dos Perfis (Prog.Plot)	57

III.6	- Determinação da Posição de Picos e Probabilidade de Falhas de Empilhamento (Prog.Pos/Pico/Alpha)	61
III.7	- Correção de Rothman-Cohen	62
III.8	- Diagramas de Blocos	65
IV	- Estabelecimento das Condições Experimentais e Materiais Utilizados	67
IV.1	- Estabelecimento dos Parâmetros Experimentais	67
IV.2	- Materiais Utilizados	71
IV.3	- Preparação das Amostras	72
V	- Resultados e Discussão	75
V.1	- Resultados para os Metais Puros	75
V.2	- Resultados para Aços Inoxidáveis Austeníticos	78
V.3	- Influência do Nb na Matriz Austenítica	81
VI	- Conclusões	83
	Referências	84

## ÍNDICE DAS FIGURAS

Figura I.1	- Espectro de um tubo de raios X com anôdo de W(100 KV).	2
Figura I.2	- Transições eletrônicas que resultam em raios X, para o átomo de cobre.	4
Figura I.3	- Processos de interação dos raios X com a matéria.	4
Figura I.4	- Variação do coeficiente de absorção de massa com o comprimento de onda para o tungstênio.	6
Figura I.5	- Os 14 reticulados cristalinos de Bravais.	7
Figura I.6	- Difração de raios X por um cristal.	9
Figura I.7	- Espalhamento de radiação por um elétron.	11
Figura I.8	- Espalhamento da radiação por um átomo.	12
Figura I.9	- Fator de espalhamento atômico do cobre.	13
Figura I.10	- Fator de Lorentz-Polarização.	15
Figura I.11	- Fator de temperatura de Debye-Waller.	16
Figura I.12	- Método de Laue por transmissão e reflexão.	18
Figura I.13	- Câmara de Debye-Scherrer	18
Figura I.14	- Câmara focal	18
Figura I.15	- Esquema de um difratômetro de raios X.	19
Figura I.16	- Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X.	22
Figura I.17	- Difratoograma de ZnO	24
Figura I.18	- Padrão "PDF" do LiF	25
Figura II.1	- Representação de um plano compacto.	26
Figura II.2	- Falhas de empilhamento	27
Figura II.3	- Sequência de empilhamento.	28
Figura II.4	- Direções de deslizamento na estrutura cfc.	29
Figura II.5	- Deslizamento dos planos (111) da rede cfc.	30
Figura II.6	- Discordâncias parciais de Shockley.	31
Figura III.1	- Perfis do pico de difração (222) de amostra de aço;	48
Figura III.2	- As tres curvas utilizadas na correção do alargamento instrumental	50
Figura III.3	- Correção de Rachinger.	53
Figura III.4	- Perfis experimentais do pico (222) de amostras de Cu	58

Figura III.5 - Ajuste da parábola a três pontos.	62
Figura III.6 - Coeficiente de Fourier $\ln \lambda_n$ versus $n$ .	63
Figura III.7 - Coeficiente de Fourier $\ln \lambda_n$ versus $n$ com a correção de Rothman-Cohen.	64
Figura III.8 - Diagrama de blocos - Determinação da probabilidade de falhas de empilhamento.	65
Figura III.9 - Diagrama de blocos - Determinação da microdeformação quadrática média.	66
Figura V.1 - Gráfico de $\gamma/G_{111} b_p$ versus $\langle c_{50}^2 \rangle_{111}/\alpha$ para valores de $\gamma$ da tabela II.1.	77
Figura V.2 - Gráfico de $\gamma/G_{111} b_p$ versus $\langle c_{50}^2 \rangle_{111}/\alpha$ para os valores de $\gamma$ da tabela II.2.	77
Figura V.3 - Energia de falha de empilhamento versus teor de Nb para os aços I, II, III e IV.	81

## ÍNDICE DAS TABELAS

Tabela I.1	- Geometria dos sistemas cristalinos.	08
Tabela I.2	- Espaçamento interplanar para os sistemas cristalinos.	10
Tabela I.3	- Reflexões possíveis para cada rede de Bravais.	14
Tabela I.4	- Fator de multiplicidade para o método do pó.	15
Tabela II.1	- Revisão dos valores de ' $\gamma$ ' para os metais Ag, Au, Cu, Al e Ni - Reed e Shran <sup>(13)</sup> .	37
Tabela II.2	- Revisão dos valores de ' $\gamma$ ' para os metais Ag, Au, Cu, Ni e Al - Coulomb <sup>(18)</sup> .	37
Tabela IV.1	- Degraus de absorção K dos elementos Fe, Cr e Ni <sup>(2)</sup> .	67
Tabela IV.2	- Comprimentos de onda das radiações normalmente utilizadas em difração de raios X <sup>(6)</sup> .	68
Tabela IV.3	- Grau de pureza dos metais utilizados para calibração do método.	71
Tabela IV.4	- Composição dos aços inoxidáveis austeníticos estudados.	72
Tabela IV.5	- Condições dos tratamentos térmicos de recristalização das amostras padrão.	74
Tabela V.1	- Resultados experimentais e demais grandezas para os metais puros.	76
Tabela V.2	- Parâmetro elástico dos aços. <sup>(13)</sup>	79
Tabela V.3	- Energias de falha de empilhamento para os aços.	79



## AGRADECIMENTOS

Quero registrar meus sinceros agradecimentos às pessoas que, direta ou indiretamente, colaboraram na execução deste trabalho:

Ao Dr. Kengo Imakuma pela orientação, pelo incentivo e pela oportunidade.

Ao Dr. Humberto Gracher Riella pelas proveitosas discussões e sugestões sobre a análise de perfis de difração.

Ao Dr. Angelo Fernando Padilha por ceder as amostras de aços inoxidáveis e pelas sugestões e incentivo.

Ao Dr. Paulo Iris Ferreira pelo fornecimento de amostras e incentivo.

Ao Dr. Luiz Filipe C. P. de Lima pelas sugestões e discussões.

Ao Amigo MsC. Nilton Itiro Morimoto pela colaboração inestimável no desenvolvimento dos programas para microcomputador e discussões ao longo do desenvolvimento de nossos respectivos trabalhos.

Ao Amigo MsC. Nelson Batista de Lima pelo apoio, discussões e sugestões.

Aos Amigos MsC. Maria Silvia Gorski, Willy e Artur pelo auxílio nos tratamentos térmicos das amostras.

Ao pessoal do Laboratório de Difração de Raios-X pela colaboração.

Ao Eguiberto e Marilene pela ajuda manutenção dos aparelhos e na digitação desta dissertação.

Aos companheiros do Departamento de Metalurgia e do Departamento de Processos Especiais, através de seus chefes Dr. Jose Otavio A. Paschoal e Dr. Spero P. Morato.

À Eliz pelo apoio e compreensão.

Àqueles cujos nomes foram involuntariamente omitidos, porém não esquecidos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro durante parte deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, na pessoa de seu Superintendente, Dr. Claudio Rodrigues, pela oportunidade de realizar este trabalho.

## OBJETIVOS DO TRABALHO

Os objetivos deste trabalho são:

- a) Implantação de uma metodologia de determinação da energia de falha de empilhamento em metais cúbicos de faces centradas, por difração de raios X, a partir da análise do alargamento dos perfis e do deslocamento de picos de difração de raios X.
- b) Desenvolvimento e implantação da técnica de análise de perfis de linhas de difração para a determinação de microtensões e tamanho de cristalitos, com o uso de um microcomputador Apple II+.
- c) Determinação de energia de falha de empilhamento em aços inoxidáveis utilizados para aplicações em altas temperaturas.

## RESUMO

DESENVOLVIMENTO E IMPLANTAÇÃO DE UMA TÉCNICA DE ANÁLISE DE PERFIS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X, PARA A DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE FALHA DE EMPILHAMENTO DE METAIS E LIGAS DE ESTRUTURA CFC

LUIS GALLEGO MARTINEZ

Foi implantada uma técnica de determinação da energia de falha de empilhamento, em metais e ligas de estrutura cúbica de faces centradas, por difração de raios X.

A técnica baseia-se em relacionar a energia de falha de empilhamento com a razão entre a microdeformação quadrática média e a probabilidade de falhas de empilhamento, para amostras severamente deformadas a frio por lamagem.

A microdeformação quadrática média é obtida a partir da análise dos perfis das reflexões (111) e (222) com a aplicação do método de Warren-Averbach.

A análise do deslocamento relativo dos picos das reflexões (111) e (200) fornece a probabilidade de falhas de empilhamento.

Foram desenvolvidos e implantados programas em linguagem BASIC para a aquisição dos dados do difratômetro e para o tratamento dos dados.

São discutidas as técnicas de análise de perfis de linhas de difração e inovações introduzidas através dos programas desenvolvidos.

O método foi calibrado com os materiais Au, Ag, Cu, Ni e Al, e aplicado a seis amostras de aços inoxidáveis austeníticos.

## ABSTRACT

### DEVELOPMENT AND IMPLANTATION OF A METHOD FOR THE X-RAY DIFFRACTION PROFILE ANALYSIS, FOR THE DETERMINATION OF STACKING FAULT ENERGY IN FCC METALS AND ALLOYS.

LUIS GALLEGO MARTINEZ

A method was implanted for the determination of stacking fault energies of face centered cubic metals using X-ray diffraction.

The stacking fault energy is determined from the relation of the rms microstrain and stacking fault probability in cold worked filings of these metals.

The rms microstrain was obtained from the X-ray diffraction peak profile analysis of the (111) and (222) reflections and the stacking fault probability was determined from the relative peak shift analysis of the (111) and (200) reflections.

Microcomputer programs were developed for the data acquisition and calculations, using BASIC language for Apple II+ microcomputer. Some innovations were introduced in the analysis of the peak profiles.

The method was calibrated by means of pure Au, Ag, Cu, Ni and Al metals and applied in the determination of the stacking fault energies of six austenitic stainless steels.

## I.1 - INTRODUÇÃO

A descoberta dos raios X por Rontgen em 1895 deu origem a três ramos da ciência que utilizam essa radiação<sup>(1)</sup>. O primeiro e mais antigo deles é o campo da radiologia, que teve o início de sua aplicação imediatamente após a descoberta dos raios X. A radiologia utiliza-se da propriedade de um feixe de raios X que, ao atravessar um objeto qualquer tem sua intensidade diminuída numa proporção que depende da espessura, densidade e número atômico médio do material absorvedor. Desta forma, é possível detectar a radiação que atravessa o objeto por meio de um filme, e visualizar diferenças de espessura, densidade, composição, trincas e bolhas em estruturas opacas à luz visível. Esta utilização tem inúmeras aplicações em medicina, indústria e pesquisa.

Um segundo campo originou-se dos estudos no sentido de confirmar a natureza ondulatória dos raios X, realizados por Von Laue em 1912 e pelos Bragg em 1913, através da experiência de difração de raios X por um cristal. Desta experiência derivou-se o ramo da ciência conhecido como cristalografia de raios X.

O terceiro ramo, que estuda o espectro de emissão de raios X dos materiais, embora tenha sido utilizado já no início do século, somente veio a ter aplicação rotineira (hoje conhecida como espectrometria por fluorescência de raios X) na segunda metade do século.

## I.2 - PRODUÇÃO E CARACTERÍSTICAS DOS RAIOS X

Normalmente define-se como sendo raios X a parte do espectro eletromagnético compreendida entre os comprimentos de onda 0,1 Å a 100 Å (ou energias entre 0,1 e 100 KeV). Os raios X usualmente são produzidos fazendo-se incidir um feixe de elétrons, acelerados por uma diferença de potencial de alguns milhares de Volts, em um alvo metálico. O espectro de raios X produzidos neste alvo tem a forma mostrada na figura I.1.

Nesta figura pode-se observar uma distribuição contínua de comprimentos de onda, e sobrepostas a esta, várias raias de comprimentos de onda discretos e diferentes intensidades. Essa

superposição deve-se a dois processos distintos que ocorrem simultaneamente. Um é conhecido como radiação contínua, radiação branca ou ainda bremsstrahlung, e o outro como radiação característica.

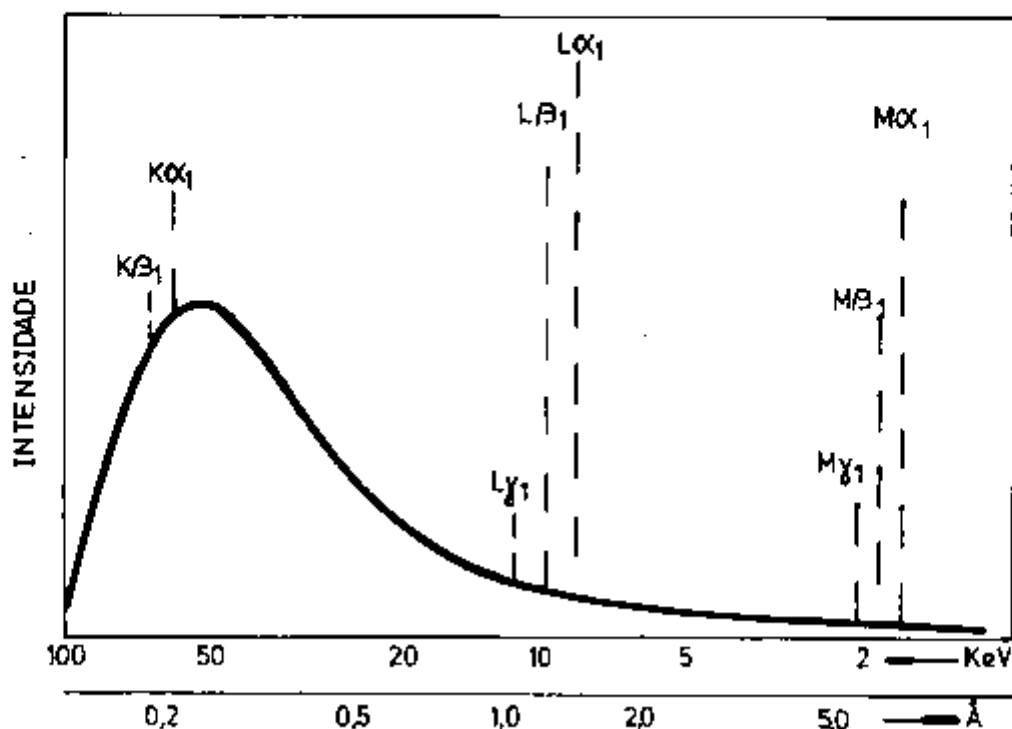


Figura I.1 - Espectro de um tubo de raios X com ânodo de W(100 KV).

O espectro contínuo é devido à interação coulombiana entre os elétrons acelerados do feixe e os elétrons orbitais dos átomos do alvo, que provoca uma desaceleração dos primeiros e, segundo a eletrodinâmica clássica, essa desaceleração de cargas elétricas resulta na emissão de radiação. A energia de um fóton é dada por  $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ , onde  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência,  $c$  a velocidade da luz e  $\lambda$  o comprimento de onda. Como  $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$ , então  $E = \frac{12,4}{\lambda}$ , onde  $E$  é dado em KeV e  $\lambda$  em Å.

Portanto um elétron de carga 'e' acelerado por um potencial 'V' terá energia cinética  $E = eV$ , ou seja, sua energia cinética (em eV) é numericamente igual ao potencial acelerador. Se esse elétron for freado num único evento, resultando num fóton com energia igual à energia cinética do elétron, seu comprimento de onda será  $\lambda_{\text{min}} = \frac{12,4}{KV}$ . Esse é o menor comprimento de onda (ou maior energia) possível, uma vez que fizemos a suposição de que o elétron converteu toda sua energia potencial (no campo elétrico) em

cinética, e toda esta em eletromagnética num único fóton. Porém isto não é a regra geral, e os elétrons acelerados num campo eletrostático em vácuo têm uma distribuição de velocidades e ainda a desaceleração na interação com os elétrons do alvo pode dar-se por uma série de eventos sucessivos com a perda de parte da energia em cada um deles, resultando na emissão de vários fótons cuja soma de energias é igual à energia inicial do elétron. Isto resulta na emissão de vários fótons com todos os comprimentos de onda possíveis acima do limite mínimo ( $\lambda_{\text{mín}}$ ), dado pelo potencial de aceleração. A distribuição do espectro contínuo pode ser dada em termos das condições de excitação pela fórmula de Kramers<sup>(1)</sup>:

$$I(\lambda) d(\lambda) = K i Z \left| \left( \frac{\lambda}{\lambda_{\text{mín}}} \right) - 1 \right| \left( \frac{1}{\lambda^2} \right) d\lambda \quad \text{I.1}$$

que relaciona a intensidade de raios x de comprimento de onda  $\lambda$ , produzidos num alvo de espessura infinitesimal, de número atômico  $Z$  por uma corrente eletrônica  $i$ , onde  $K$  é uma constante. Esta expressão não leva em conta a auto-absorção pelo alvo, o que na prática resulta em modificações na distribuição de intensidades.

Quando um dos elétrons acelerados pelo potencial eletrostático interage com um elétron de uma camada interna de um átomo do alvo, este elétron será ejetado com energia  $E = E_0 - I$  onde  $E_0$  é a energia do elétron incidente e  $I$  o potencial de ionização do elétron. A posição deste elétron será imediatamente ocupada por um outro elétron de uma camada mais externa que, na transição, emitirá um fóton cuja energia  $h\nu$  é igual à diferença entre a energia no nível inicial ( $E_i$ ) e a energia no nível final ( $E_f$ )<sup>(2)</sup>:

$$h\nu = \Delta E = E_i - E_f \quad \text{I.2}$$

Na figura I.2 são mostradas as transições eletrônicas para o átomo de cobre.

Quando um feixe de raios X incide numa lâmina de um material absorvedor 'A' de espessura 'x', 4 processos diferentes podem ocorrer. Considerando um fóton individual do feixe, este pode atravessar o absorvedor sem sofrer nenhuma interação, pode ser totalmente absorvido, pode ser espalhado com o mesmo comprimento de onda inicial ou ainda ser espalhado com o aumento do seu comprimento de onda. A probabilidade de ocorrência de cada um dos processos é governada pelo respectivo coeficiente, que depende do comprimento

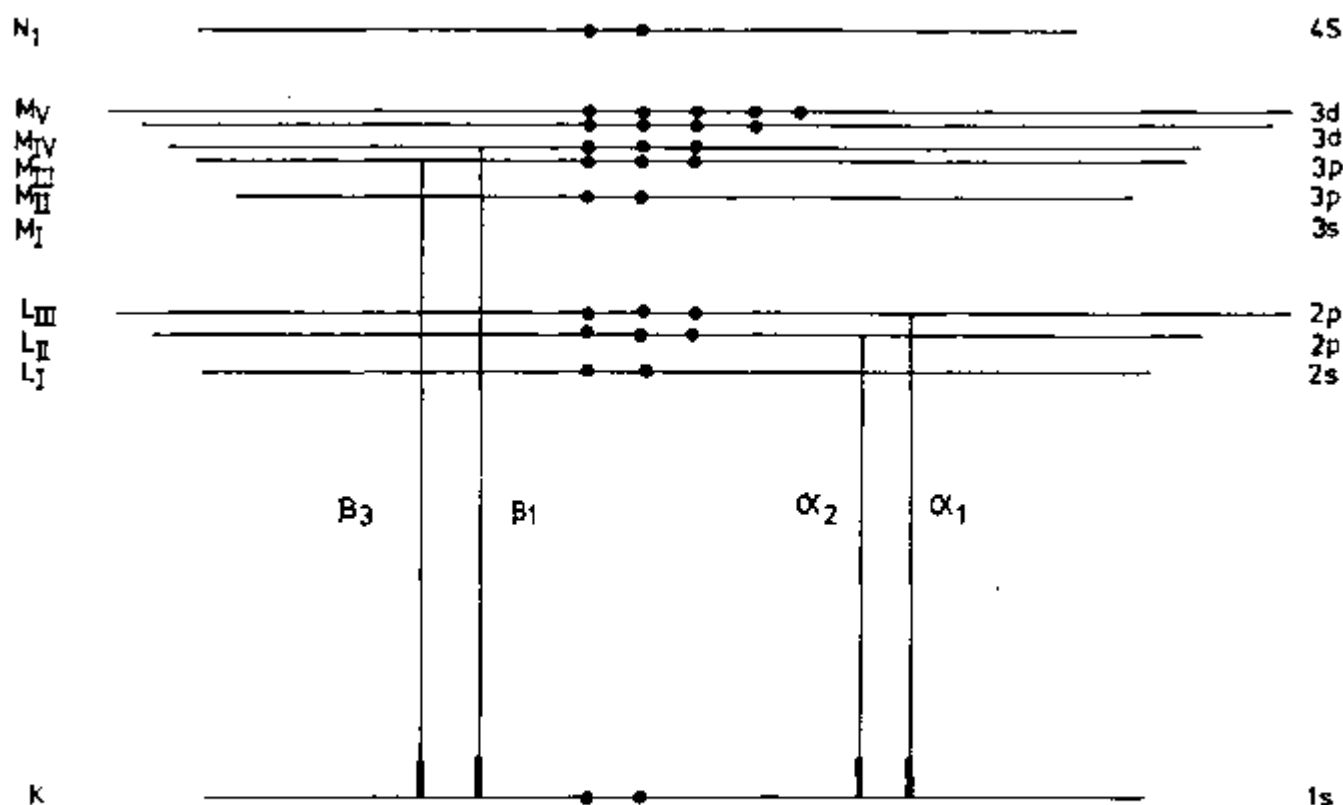


Figura I.2 - Transições eletrônicas que resultam em raios X, para o átomo de cobre.

de onda da radiação e do número atômico do absorvedor. Um outro processo de absorção de radiação eletromagnética, a produção de pares, não será considerada por estar restrita a energias maiores ( $E > 1.02 \text{ MeV}$ ), acima das que normalmente são consideradas como raios X.

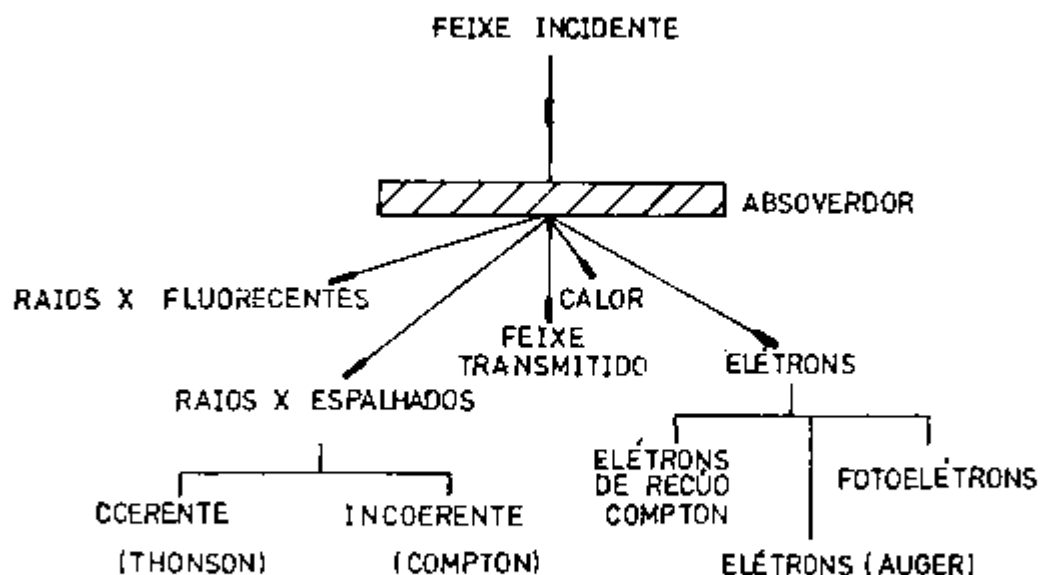


Figura I.3 - Processos de interação dos raios X com a matéria.



Esses quatro processos são denominados: transmissão, absorção fotoelétrica, espalhamento incoerente ou *Compton* e espalhamento coerente ou *Rayleigh*, respectivamente. A figura I.3 sumariza esses processos<sup>(3)</sup>.

**ABSORÇÃO** - Quando um feixe de raios X de intensidade  $I_0$  e comprimento de onda  $\lambda_0$  incide em um absorvedor 'A' de espessura 'x', uma fração do feixe, de intensidade I, será transmitida, sendo I dado por:

$$I(\lambda_0) = I_0(\lambda_0) \exp -(\mu_A \rho_A x) \quad \text{I.3}$$

onde  $\mu_A$  é o coeficiente de absorção de massa do material absorvedor (que depende de  $\lambda_0$  e Z) e  $\rho_A$  é a densidade desse material. O restante do feixe  $I_0 - I = I_0[1 - \exp(-\mu_A \rho_A x)]$  será removido por um dos processos descritos a seguir:

**EFEITO FOTOELÉTRICO** - Na faixa de energias considerada, a maior parte da intensidade removida do feixe primário é devida ao efeito fotoelétrico, pelo qual um fóton do feixe incidente interage com um elétron orbital de um átomo do absorvedor que será ejetado com uma energia cinética igual à energia do fóton menos a sua energia de ligação ao átomo. O coeficiente de absorção fotoelétrica  $\tau$ , representa a fração do feixe incidente que é absorvida por esse processo. Como a absorção fotoelétrica ocorre em cada um dos níveis de energia do átomo o coeficiente de absorção fotoelétrica total será a soma dos coeficientes parciais para cada nível de energia:

$$\tau_{\text{total}} = \tau_X + \tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} + \tau_{M_I} + \tau_{M_{II}} + \tau_{M_{III}} + \dots + \tau_n \quad \text{I.4}$$

onde  $\tau_n$  corresponde ao último nível ocupado do átomo. No rearranjo dos níveis eletrônicos do átomo serão emitidos fótons cujas energias são características do átomo e da transição ocorrida.

**ESPALHAMENTO** - O espalhamento pode ser interpretado como uma colisão entre o fóton e um elétron do absorver. Se esta colisão é elástica não haverá perda de energia pelo fóton e o espalhamento é dito coerente ou espalhamento *Rayleigh*.

Se a colisão entre o fóton e um elétron fracamente ligado transferir parte da energia do primeiro ao segundo, o espalhamento é

dito incoerente ou espalhamento Compton. Neste caso o fóton espalhado tem comprimento de onda maior que  $\lambda_0$  e o elétron carrega a diferença de energia. O coeficiente total de espalhamento  $\sigma$  é composto dos coeficientes dos dois tipos de espalhamento<sup>(1)</sup>:

$$\sigma = Z f_{\text{coer}}^2 + (1 - f_{\text{incoer}}^2)$$

onde  $f$  é o fator de estrutura eletrônica.

**COEFICIENTE DE ABSORÇÃO DE MASSA** - O coeficiente de absorção de massa é a soma dos coeficientes de absorção fotoelétrica e de espalhamento. Mas como  $\sigma$  é muito menor que  $\tau$ , podemos considerar<sup>(1)</sup>

$$\mu \approx \tau. \quad \text{I.5}$$

A maneira como  $\mu$  varia com o comprimento de onda é ilustrada na figura I.4, que mostra a curva de absorção para o tungstênio.

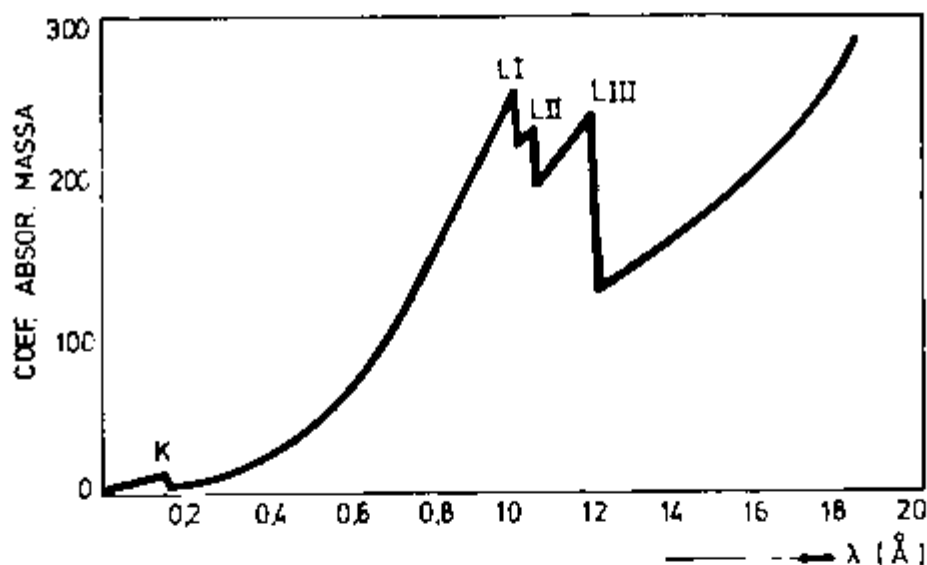


Figura I.4 - Variação do coeficiente de absorção de massa com o comprimento de onda para o tungstênio.

### I.3 - ESTRUTURA CRISTALINA

Todas as substâncias são compostas por átomos e quase todas apresentam algum grau de ordem ou periodicidade no arranjo desses átomos. Um cristal pode ser definido como um sólido composto de átomos em um reticulado que se repete nas três dimensões. Idealmente

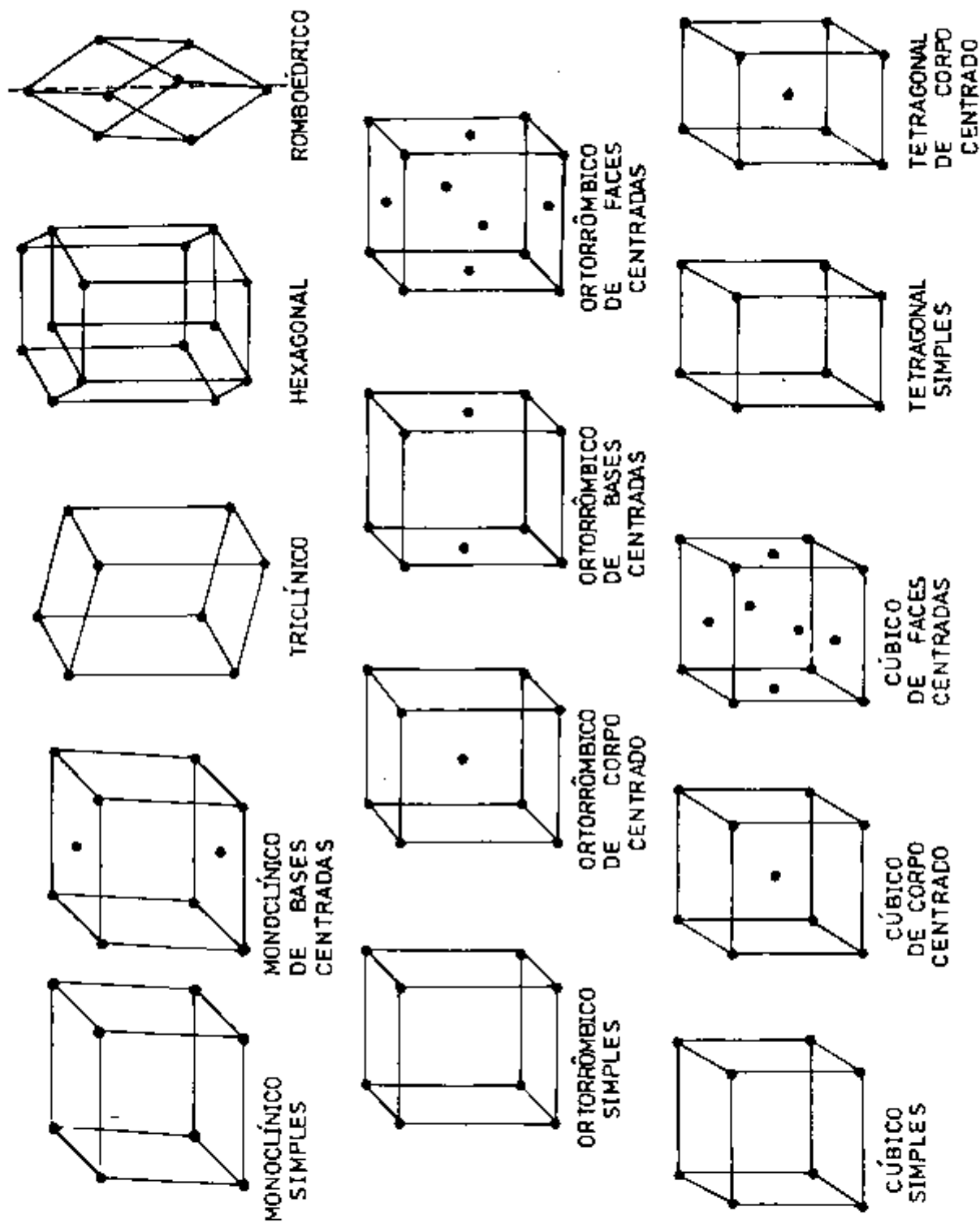


FIGURA I.5 - Os 14 reticulados cristalinos de Bravais.

o arranjo mais estável dos átomos num cristal é aquele que minimiza a energia por unidade de volume, ou seja: preserva a neutralidade elétrica, satisfaz o caráter direcional das ligações covalentes, minimiza as repulsões entre íons e agrupa os átomos mais compactamente<sup>(4)</sup>. Esses arranjos são chamados de reticulados ou redes espaciais e cada estrutura cristalina é baseada num dos possíveis reticulados espaciais. Um reticulado espacial é um arranjo tridimensional infinito de pontos, no qual todo ponto tem a mesma vizinhança e se chama ponto de reticulado. A cada ponto do reticulado pode estar associado mais de um átomo. Estes pontos podem estar arranjos de 14 maneiras diferentes denominados reticulados ou redes de Bravais, envolvendo sete sistemas diferentes, conhecidos como sistemas cristalinos de Bravais. A figura I.5 mostra os 14 reticulados cristalinos de Bravais

As redes cristalinas podem ser definidas em termos dos comprimentos dos lados da célula unitária e dos ângulos entre suas faces. Os lados da célula unitária definem os três vetores fundamentais:  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$  nas direções x, y e z respectivamente e também os ângulos entre z e y; z e x; x e y como  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ <sup>(5)</sup>. As características desses sistemas podem ser vistos na tabela I.1.

sistema	eixos	ângulos axiais
cúbico	$a_1 = a_2 = a_3$	todos os ângulos = $90^\circ$
tetragonal	$a_1 = a_2 \neq c$	todos os ângulos = $90^\circ$
ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	todos os ângulos = $90^\circ$
monoclínico	$a \neq b \neq c$	2 ângulos = $90^\circ$ ; 1 ângulo $\neq 90^\circ$
triclínico	$a \neq b \neq c$	todos os ângulos diferentes; nenhum igual a $90^\circ$
hexagonal	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c$	ângulo = $90^\circ$ e $120^\circ$
romboédrico	$a_1 = a_2 = a_3$	todos os ângulos iguais, mas não de $90^\circ$

Tabela I.1 - Geometria dos sistemas cristalinos.

Portanto, sendo  $\vec{r}$  o vetor que define um ponto da rede, podemos definir a rede como sendo o conjunto de pontos  $r'$  tais que:

$$r' = \vec{r} + u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad \text{onde } u, v \text{ e } w \text{ são inteiros} \quad \text{I.6}$$

#### I.4 - DIREÇÃO DO FEIXE DIFRATADO (LEI DE BRAGG)

Se um feixe de raios X incidir sobre um átomo isolado os elétrons desse átomo serão excitados e vibrarão com a mesma frequência da onda incidente, emitindo radiação, uma vez que são cargas elétricas aceleradas. Em outras palavras, o átomo espalha parte do feixe incidente em todas as direções. Por outro lado, quando os átomos estão regularmente espaçados em uma rede cristalina e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem desse espaçamento, ocorrerá interferência construtiva entre as ondas espalhadas por cada átomo, em determinadas direções<sup>(5)</sup>.

A figura I.6 mostra um feixe monocromático colimado de raios X com comprimento de onda  $\lambda$ , incidindo em um conjunto de planos cristalinos com espaçamento  $d$ , segundo um ângulo de incidência  $\theta$ <sup>(5)</sup>.

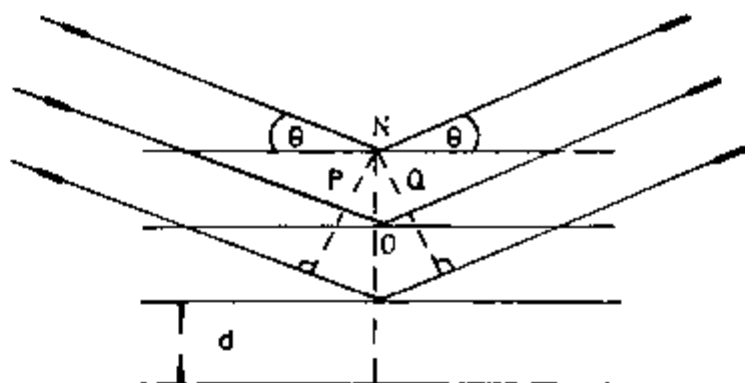


Figura I.6 - Difração de raios X por um cristal.

Como pode ser visto na figura I.6, só ocorrerá reflexão (isto é, interferência construtiva) se a distância extra percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de  $\lambda$ . Por exemplo, o feixe difratado pelo segundo plano de átomos percorre uma distância  $PO + OQ$  a mais que o feixe difratado pelo primeiro plano de átomos. A condição para que ocorra interferência construtiva é:

$$PO + OQ = n \lambda = 2 d \sin \theta; \text{ onde } n = 1, 2, 3, \dots \quad \text{I.7}$$

Esta equação é conhecida como *Lei de Bragg* e os ângulos  $\theta$  para os quais ocorre difração são chamados de ângulos de *Bragg*. Fica

claro nesta equação que as direções para as quais ocorre difração são determinadas pela geometria da rede. Os espaçamentos entre os planos (hkl) para os diversos sistemas de Bravais em função dos parâmetros e ângulos do reticulado são apresentados na tabela I.2.<sup>(5)</sup>

Relações entre espaçamento interplanar (d),  
parâmetros de reticulado (a,b,c),  
ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e planos cristalinos (h, k, l).  
 $\alpha$  é ângulo entre b e c,  $\beta$  entre a e c e  $\gamma$  entre a e b.

Cúbico: 
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Tetragonal: 
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Hexagonal: 
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

Romboédrico: 
$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \operatorname{sen}^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2 (1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$$

Ortorrômbico: 
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Monoclínico: 
$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\operatorname{sen}^2 \alpha} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \operatorname{sen}^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$$

Triclínico: 
$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl)$$

Na equação para cristais triclinicos:

V = volume da célula,

$$S_{11} = b^2 c^2 \operatorname{sen}^2 \alpha,$$

$$S_{22} = a^2 c^2 \operatorname{sen}^2 \beta,$$

$$S_{33} = a^2 b^2 \operatorname{sen}^2 \gamma,$$

$$S_{12} = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma),$$

$$S_{23} = a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha),$$

$$S_{13} = ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta).$$

Tabela I.2 - Espaçamento interplanar para os sistemas cristalinos

## I.5 - INTENSIDADE DO FEIXE DIFRATADO

A equação de Bragg estabelece a condição necessária mas não suficiente para a existência de uma dada reflexão, sem fazer referência à sua intensidade. As intensidades relativas dos picos de difração são determinadas por seis fatores<sup>(5)</sup>:

### a) FATOR DE ESPALHAMENTO ATÔMICO

Um elétron situado num campo eletromagnético oscilante irá oscilar acelerado pelo campo elétrico, emitindo (ou espalhando) na mesma frequência deste. Thomson desenvolveu um tratamento clássico para um elétron livre, esquematizado na figura I.7.<sup>(3)</sup>

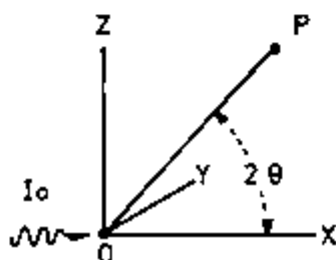


Figura I.7 - Espalhamento de radiação por um elétron.

Nesta figura temos um elétron na origem do sistema e um feixe de radiação na direção do eixo x, com intensidade  $I_0$ . A intensidade espalhada no ponto P, a uma distância r da origem será:

$$I_e = \frac{I_0 e^4}{r^2 m^2 c^4} \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} \quad \text{I.8}$$

onde 'c' é a velocidade da luz, 'm' e 'e' a massa e carga do elétron respectivamente. O fator  $[(1 + \cos^2 2\theta) / 2]$  é denominado fator de polarização<sup>(5)</sup>.

Um átomo consiste em um núcleo e Z elétrons em orbitais discretos em torno do núcleo. Quando o ângulo entre a direção da radiação incidente e a direção de observação é zero, não haverá di-

ferença de fase entre as ondas espalhadas por cada elétron e a amplitude espalhada será:

$$I_s = \frac{I_0 (Ze)^4}{r^2 (2m)^2 c^4} \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} = Z^2 I_e \quad \text{I.9}$$

Quando o ângulo de observação aumenta, as ondas espalhadas pelos elétrons estarão defasadas e suas contribuições irão se cancelar parcialmente, diminuindo a intensidade observada, como pode ser visto na figura I.8.

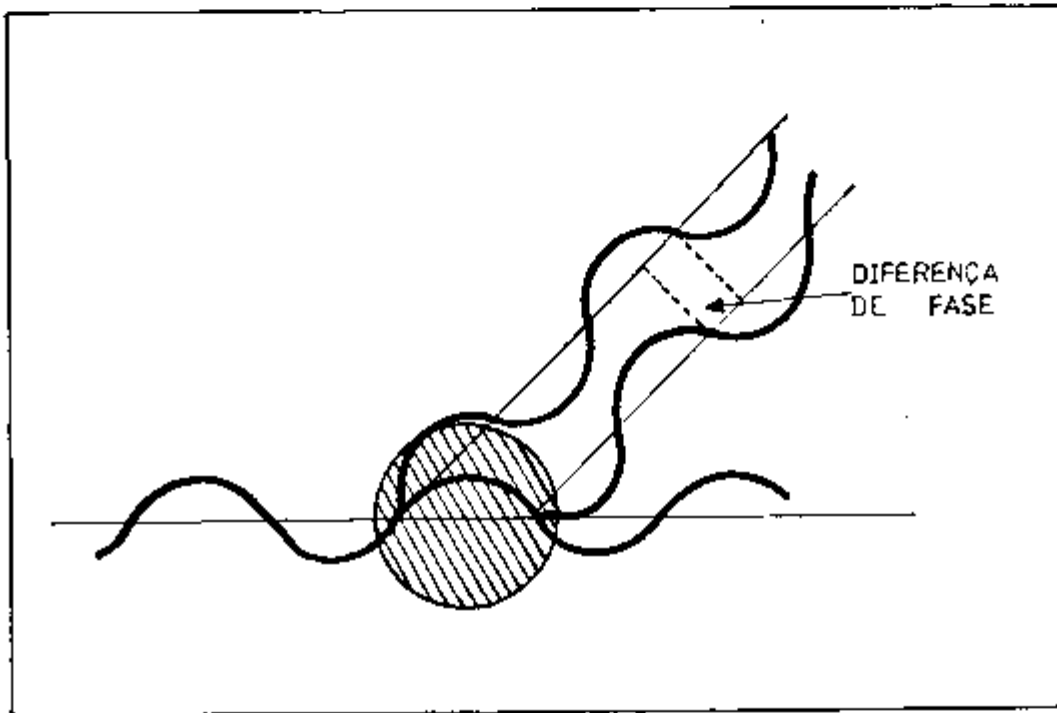


Figura I.8 - Espalhamento da radiação por um átomo.

O poder de espalhamento 'f' de um átomo depende, portanto, do seu número atômico Z e da direção de observação. O fator 'f' é chamado de fator de espalhamento atômico e é definido como a razão entre a amplitude da onda espalhada por um átomo e a amplitude espalhada por um elétron:  $f^2 = I_s / I_e$ . O fator de espalhamento atômico também depende do comprimento de onda da radiação, uma vez que a diferença de fase está relacionada com a diferença de caminho e o comprimento da onda, conforme por ser visto na figura I.8.

Em geral 'f' varia inversamente com  $(\sin \theta / \lambda)$ . Esta é uma das razões pelas quais as intensidades são menores para altos ângulos. A figura I.9 mostra a variação de 'f' com  $(\sin \theta / \lambda)$  para o cobre.



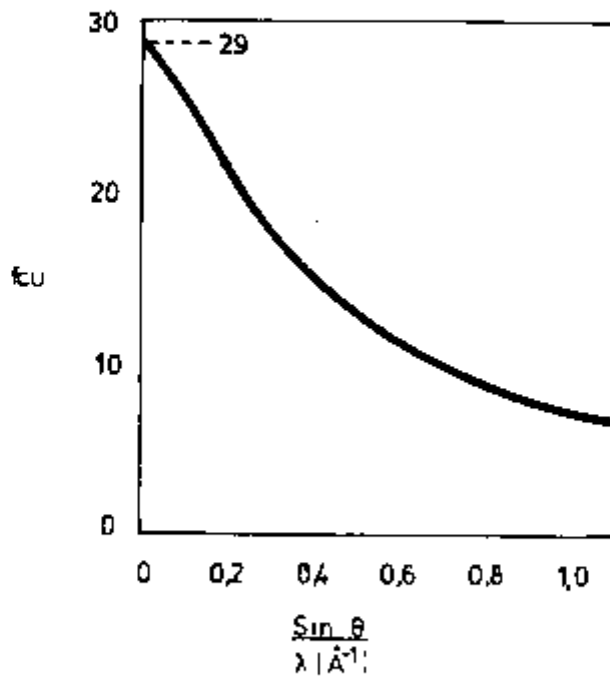


Figura 1.9 - Fator de espalhamento atômico do cobre.

#### b) FATOR DE ESTRUTURA

A intensidade de uma dada reflexão é também função da posição dos átomos na célula unitária. Como o cristal é uma repetição desta, é suficiente considerar como as posições dos átomos numa única célula unitária afetam a intensidade difratada. A onda resultante espalhada pelos átomos da célula unitária é chamada de fator de estrutura, pois descreve como o arranjo dos átomos, dado por suas coordenadas  $u$ ,  $v$  e  $w$  afeta a intensidade. O fator de estrutura  $F$  é obtido pela adição das ondas espalhadas pelos átomos individuais. Se a célula unitária contém  $N$  átomos, com coordenadas fracionais  $u_1, v_1, w_1, u_2, v_2, w_2, \dots$  e fatores de espalhamento atômico  $f_1, f_2, \dots$ , o fator de estrutura para a reflexão  $hkl$  é dado por<sup>(5)</sup>:

$$F = f_1 \exp [2\pi i(hu_1 + kv_1 + lw_1)] + f_2 \exp [2\pi i(hu_2 + kv_2 + lw_2)] + \dots \quad \text{I.10}$$

que pode ser escrito como:

$$F = \sum_{n=1}^N f_n \exp [2\pi i (hu_n + kv_n + lw_n)] \quad \text{I.11}$$

onde a somatória é feita sobre todos os N átomos da célula unitária.

O fator de estrutura 'F' é, em geral, um número complexo que expressa a amplitude e a fase da onda resultante. Seu valor absoluto |F| dá a amplitude da onda resultante em termos da amplitude da onda espalhada por um elétron. Da mesma forma que o fator de espalhamento atômico 'f', o fator de estrutura |F| é definido como uma razão de amplitudes<sup>(5)</sup>:

$$|F| = \frac{\text{amplitude da onda espalhada por todos átomos da célula unitária}}{\text{amplitude da onda espalhada por um elétron}}$$

A intensidade do feixe difratado por todos os átomos da célula unitária, na direção determinada pela lei de Bragg, é proporcional a |F|<sup>2</sup>, o quadrado da amplitude da onda resultante<sup>(5)</sup>.

Uma observação importante é que o fator de estrutura independe da forma e tamanho da célula unitária. Podemos, portanto, relacionar a rede de Bravais de uma substância com seu espectro de difração, como é mostrado na tabela I.3<sup>(4)</sup>.

reticulado de Bravais	reflexões possivelmente presentes	reflexões necessariamente ausentes (proibidas)
simples	todas	nenhuma
base centrada	h, k todos pares ou todos ímpares (não-mistos)	h, k mistos
corpo centrado	(h + k + l) par	(h + k + l) ímpar
face centrada	h, k, l todos pares ou todos ímpares (não-mistos)	h, k, l mistos

Tabela I.3 - Reflexões possíveis para cada rede de Bravais

### c) - FATOR DE MULTIPLICIDADE

Este fator leva em conta a proporção relativa de planos cristalinos contribuindo para a reflexão. Ele pode ser definido como o número de planos que têm o mesmo espaçamento 'd'. Planos paralelos com diferentes índices de Miller, tais como (100) e ( $\bar{1}$ 00), são contados separadamente. O fator de multiplicidade 'p' para planos (100) no sistema cúbico é 6 e para os planos (111) é 8<sup>(5)</sup>.

O valor de 'p' depende do sistema cristalino em questão. Por exemplo, no sistema tetragonal os planos (001) e (100) não possuem o mesmo espaçamento, sendo o valor de 'p' igual a 4 para os planos (100) e 2 para os planos (001). Os valores do fator de multi-

plicidade são mostrados na tabela I.4<sup>(3)</sup>.

Cúbico:	$\frac{hkl}{48}$	$\frac{hh1}{24}$	$\frac{0k1}{24}$	$\frac{0kk}{12}$	$\frac{hhh}{8}$	$\frac{001}{6}$	
Hexagonal e Romboédrico:	$\frac{hk \cdot 1}{24}$	$\frac{hh \cdot 1}{12}$	$\frac{0k \cdot 1}{12}$	$\frac{hk \cdot 0}{12}$	$\frac{hh \cdot 0}{6}$	$\frac{0k \cdot 0}{6}$	$\frac{00 \cdot 1}{2}$
Tetragonal:	$\frac{hkl}{16}$	$\frac{hh1}{8}$	$\frac{0k1}{8}$	$\frac{hk0}{8}$	$\frac{hh0}{4}$	$\frac{0k0}{4}$	$\frac{001}{2}$
Ortorrômbico:	$\frac{hkl}{8}$	$\frac{0k1}{4}$	$\frac{k01}{4}$	$\frac{hk0}{4}$	$\frac{h00}{2}$	$\frac{0k0}{2}$	$\frac{001}{2}$
Monoclínico:	$\frac{hkl}{4}$	$\frac{k01}{2}$	$\frac{0k0}{2}$				
Triclínico:	$\frac{hkl}{2}$						

Tabela I.4 - Fator de multiplicidade para o método do pó.

#### d) - FATOR DE LORENTZ-POLARIZAÇÃO

O fator de Lorentz-Polarização é composto, na verdade, de dois fatores distintos. O fator de polarização provém do espalhamento da radiação não polarizada como já foi visto no desenvolvimento de Thonson  $[(1 + \cos^2 2\theta) / 2]$ . O fator de Lorentz leva em conta fatores trigonométricos  $[1 / (4\sin^2 \theta \cos \theta)]$ . Como ambos dependem ape-

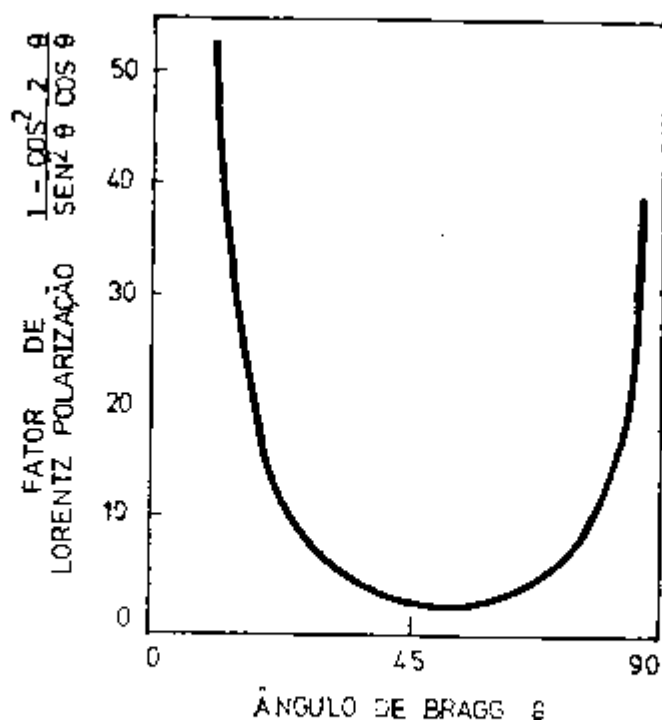


Figura I.10 - Fator de Lorentz-Polarização.

nas do ângulo de difração, são geralmente agrupados num único fator e são geralmente encontrados em tabelas como 'Fator de Lorentz-Polarização':

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} ; \text{omitindo-se a constante } 1/8 \quad I.12$$

O efeito global deste fator é decrescer a intensidade das reflexões que ocorrem para ângulos intermediários. A sua variação com o ângulo de Bragg está representada na figura I.10<sup>(5)</sup>.

#### e) FATOR DE ABSORÇÃO

Este fator leva em conta a absorção dos raios X na amostra. Seu valor depende do método de difração empregado. Para o método do pó com difratômetro o fator de absorção é  $A = 1/(2\mu)$ , (onde  $\mu$  é o coeficiente de absorção) que independe de  $\theta$ . A absorção, neste caso diminui a intensidade de todas as reflexões pelo mesmo fator e, portanto, não influe no cálculo das intensidades relativas<sup>(5)</sup>.

#### f) - FATOR DE TEMPERATURA

O fator de temperatura (ou fator de *Debye-Waller*) leva em conta o aumento da vibração dos átomos com a temperatura. Este aumento na vibração térmica dos átomos além de causar a expansão das

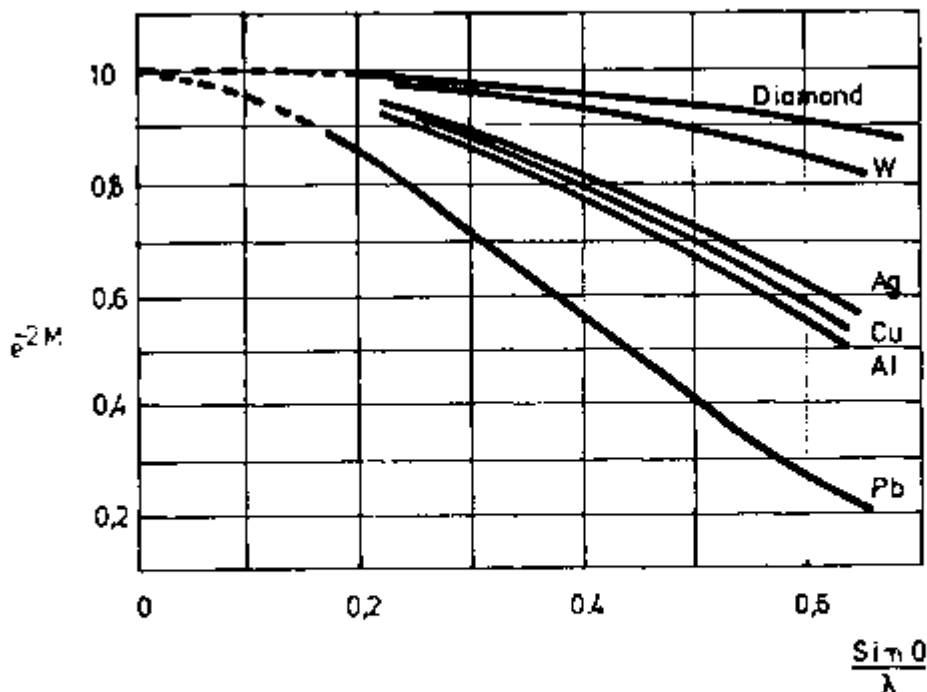


Figura I.11 - Fator de temperatura de Debye-Waller.

células unitárias, alterando assim os valores dos espaçamentos interplanares, e conseqüentemente dos ângulos de Bragg, provoca também uma diminuição das intensidades dos picos de difração e aumento da radiação de fundo (background). O fator de temperatura depende do material, do comprimento de onda  $\lambda$  e do ângulo de difração  $\theta$ , conforme pode ser visto na figura I.11<sup>(3)</sup>.

Para a técnica difratométrica a intensidade relativa das raias difratadas é dada por:

$$I = |F|^2 p \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2M} \quad \text{I.13}$$

Esta intensidade pode ser alterada por dois fenômenos: orientação preferencial (textura) e extinção<sup>(5)</sup>.

## I.6 - MÉTODOS UTILIZADOS PARA DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Existem vários métodos para obtermos o padrão de difração de substâncias cristalinas. Esses métodos diferem no tipo de aparato utilizado, no tipo de amostra e nas informações que se deseja obter sobre a estrutura do material. Podemos destacar entre eles o método de Laue (para monocristais) e o método do pó.

O método de Laue é o mais antigo e mais simples. Utiliza um fino feixe colimado de radiação policromática que incide num cristal estacionário. Os planos cristalinos selecionam os comprimentos de onda que obedecem à lei de Bragg e os difratam formando um conjunto de pontos que são detectados por um filme. Duas geometrias diferentes são normalmente empregadas: transmissão e reflexão, dependendo da posição relativa do feixe de radiação, do cristal e do filme, conforme pode ser visto na figura I.12.

O método do pó, desenvolvido independentemente por Debye e Scherrer (1916) e Hull (1917), é o mais intensamente utilizado por ser capaz de fornecer uma grande variedade de informações sobre a estrutura do material investigado. Basicamente o método envolve a difração de raios X monocromáticos por uma amostra policristalina. A radiação empregada é, geralmente, a raia de emissão característica  $K\alpha$  de um tubo de raios X, filtrada ou monocromatizada por um cristal. A amostra pode estar fisicamente na forma de pó ou de um sólido policristalino.

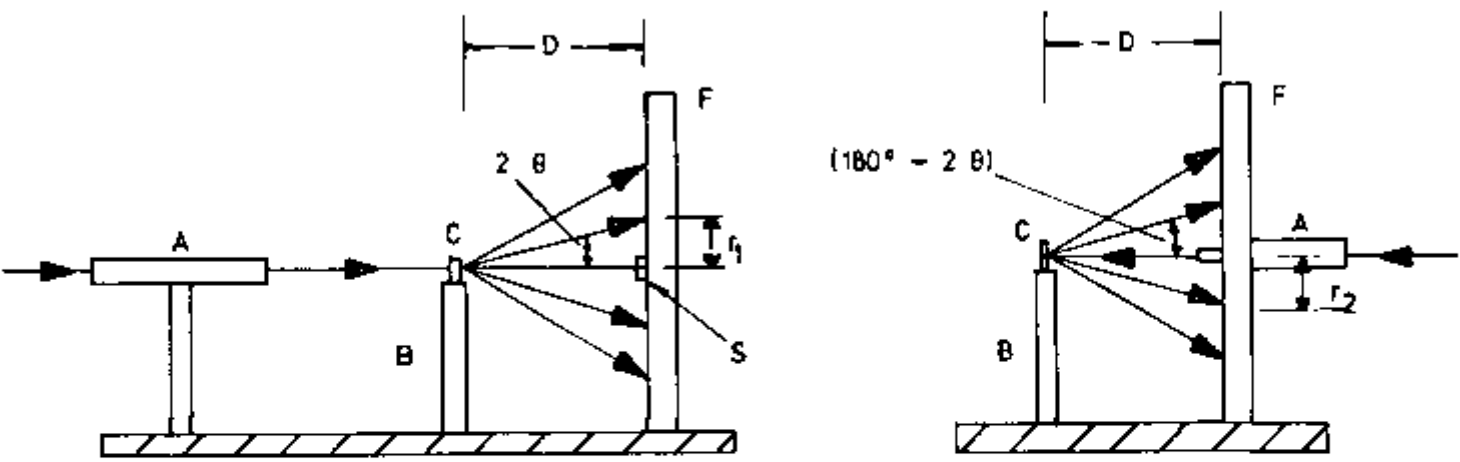


Figura I.12 - Método de Laue por transmissão e reflexão.

Existem duas técnicas principais, diferenciadas pela posição relativa da amostra e filme:

**TÉCNICA DE DEBYE-SCHERRER:** O filme é posicionado na superfície de um cilindro e a amostra no eixo do mesmo.

**TÉCNICA PARAFOCAL (FOCUSING METHOD):** O filme, a amostra e a fonte de raios X são posicionados na superfície de um cilindro.

As figuras I.13 e I.14 mostram esquematicamente essas duas técnicas.

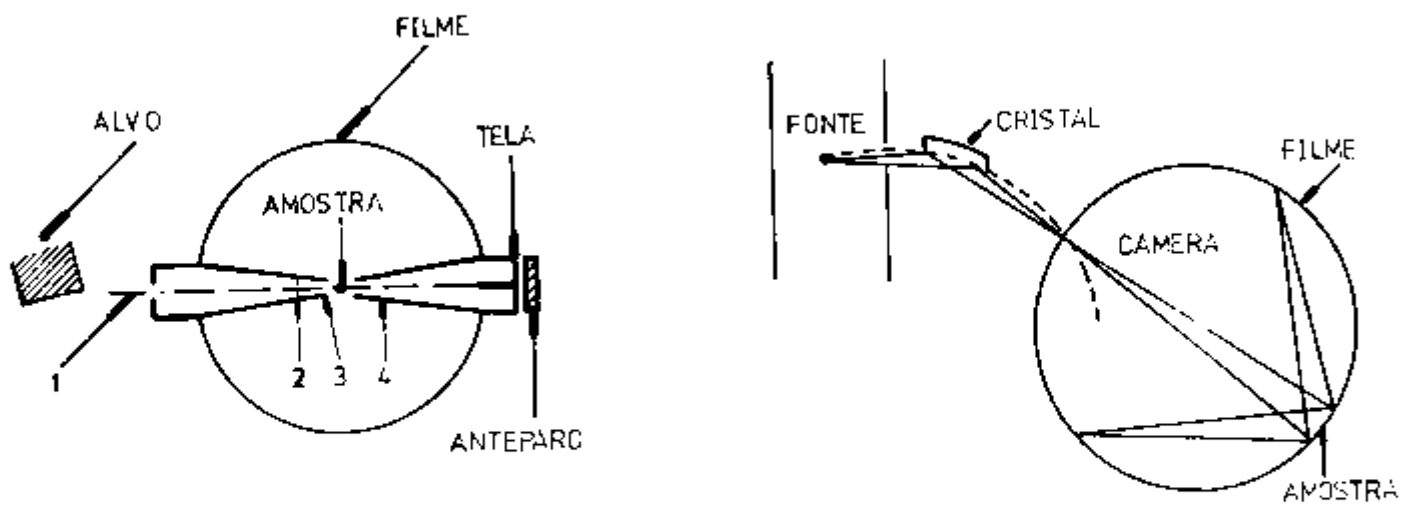


Figura I.13 - Câmara de Debye-Scherrer      Figura I.14 - Câmara focal.

## I.7 - DIFRATÔMETRO DE RAIOS X

Uma variação da câmara de *Debye-Scherrer* é o difratômetro de raios X onde, ao invés de um filme, utiliza-se um dispositivo eletrônico para detectar e medir a intensidade do feixe difratado. A vantagem desta técnica está na possibilidade de medir as posições e intensidades das reflexões simultânea e rapidamente, apesar do maior custo do aparelho.

A figura I.15 apresenta esquematicamente o difratômetro (ou goniômetro) de raios X.

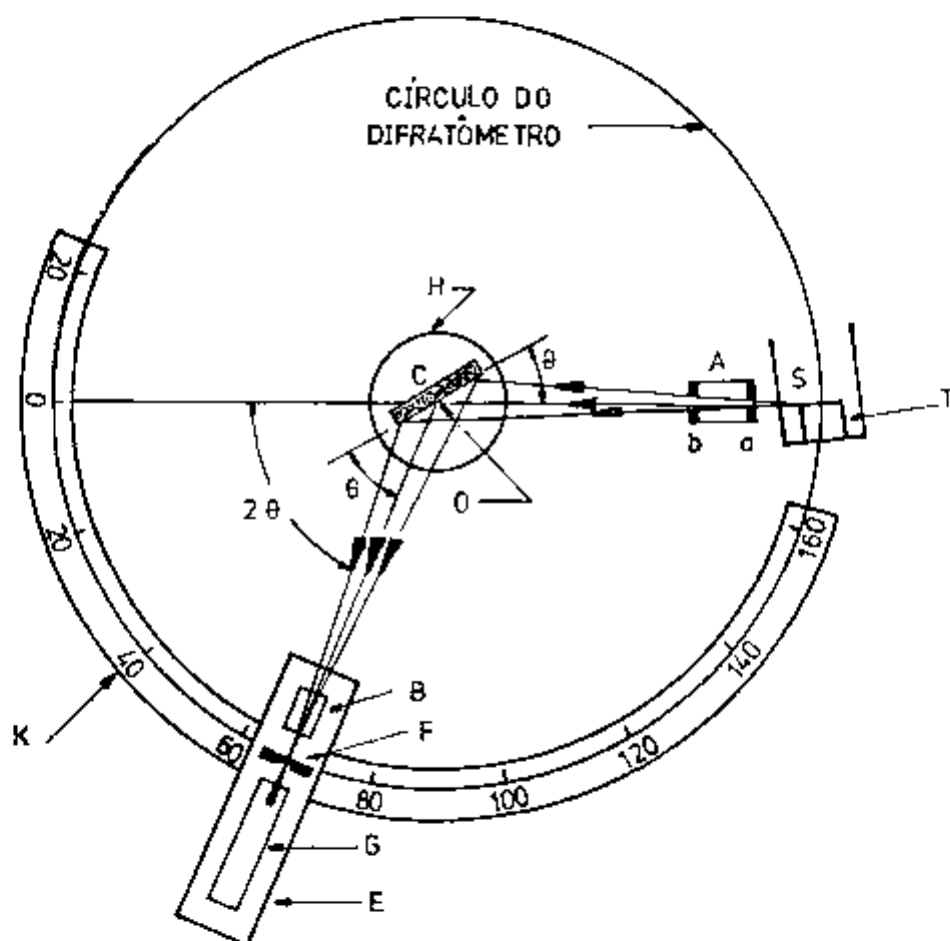


Figura I.15 - Esquema de um difratômetro de raios X.

No difratômetro o feixe de raios X é gerado pela fonte 'S', passa pelo colimador 'A' e incide na amostra 'C', que se encontra sobre o suporte 'H'. A amostra sofre movimento de rotação em torno do eixo 'O', perpendicular ao plano da figura. O feixe difra-

tado passa pelos colimadores 'B' e 'F' e incide no detector 'G', o qual está sobre o suporte 'E'. Os suportes 'E' e 'H' são acoplados mecanicamente de modo que o movimento de  $2X$  graus no detector é acompanhado pela rotação de  $X$  graus na amostra. Este acoplamento assegura que o ângulo de incidência e o de emergência são iguais à metade do ângulo de difração  $2\theta$ . O contador pode varrer toda a faixa angular em torno do eixo 'O' com velocidade constante ou ser posicionado manualmente em uma posição desejada. Em alguns aparelhos o detector pode também deslocar-se de forma intermitente avançando um pequeno ângulo e parando por um tempo pré-determinado em cada posição enquanto é feita a contagem.

A intensidade do feixe difratado é medida pelo detector que pode ser do tipo Geiger-Muller, proporcional, de cintilação ou ainda semiconductor. Um graficador sincronizado com o goniômetro registra a intensidade medida pelo detector, em função da posição angular do detector.

A amostra pode ser em forma de pó compactado sobre uma lâmina plana, sólida com a superfície plana ou, em goniômetros verticais, diluídas em um líquido. A superfície analisada deve paralela ao eixo 'O'. O ponto focal da fonte de raios X e a fenda de recepção estão sobre uma circunferência (círculo difratométrico) que tangencia a superfície da amostra, e são equidistantes desta. Esta geometria é conhecida como geometria de *Bragg-Brentano* e é a mais comumente empregada<sup>(6)</sup>.

A radiação pode ser monocromatizada por meio de um cristal, tanto no feixe primário como no feixe difratado ou ainda por meio de um filtro e discriminação eletrônica. Neste caso o filtro, que é uma fina lâmina de um material que tenha alto coeficiente de absorção para comprimentos de onda menores que a raia a ser utilizada (geralmente a raia característica  $K\alpha$ ), absorve intensamente essa parte do espectro (principalmente a raia característica  $K\beta$ ) e um analisador de altura de pulso (monocanal) seleciona a faixa de comprimentos de onda em torno daquele desejado, que será detectado.

## I.8 - INSTRUMENTAÇÃO PARA DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Um difratômetro de raios X consiste basicamente de três partes:

a) Uma fonte de raios X composta de um gerador de alta tensão alta-



mente estabilizado e o tubo onde são produzidos os raios X;

b) O goniômetro;

c) O detector e eletrônica associada para detecção e discriminação da radiação e os módulos para controle do goniômetro, aquisição e tratamento de dados.

A figura I.16 mostra um diagrama de blocos de um difratômetro típico e alguns dos equipamentos periféricos mais comuns<sup>(1)</sup>.

O gerador é basicamente um transformador altamente estabilizado que permite a seleção da tensão de excitação do tubo de raios X e da corrente aplicada no filamento (que determina a corrente no tubo). O tubo é, geralmente, do tipo selado, e pode ser facilmente substituído. Existem atualmente geradores com tubos de ânodo rotatório que permitem a utilização de potências de até algumas dezenas de KW (para geradores com tubos de raios X comuns a potência máxima e da ordem de 3 KW). O gerador contém também um sistema de refrigeração do ânodo e sistemas de segurança para evitar superaquecimento e descargas elétricas no tubo.

O goniômetro é um conjunto mecânico de precisão que executa o movimento do detector e da amostra mantendo a geometria da técnica empregada. Deve ter grande precisão na determinação das posições angulares do feixe de radiação primária, da amostra e do detector. O goniômetro deve ter também motores com velocidades constantes para a técnica de varredura contínua. Os aparelhos modernos utilizam-se de motores de passo, controlados por microprocessadores para o controle dos seus movimentos. No goniômetro também é feita a colimação e a filtragem ou monocromatização do feixe.

Existem goniômetros especiais para aplicações particulares tais como análise de textura, análise de filmes, análise de peças de grandes dimensões etc.

O detector normalmente é do tipo proporcional a gás ou cintilador pois em ambos os casos é possível selecionar, por meio de um analisador de altura de pulso, a radiação que quer-se utilizar. O sinal do detector depois de discriminado entra no contador que pode apresentar a taxa de contagens por unidade de tempo ou as contagens integradas num tempo pré-determinado. Acoplado ao contador há um graficador onde são registrados em papel os diagramas de intensidade difratada versus ângulo do detector (difratogramas).

O difratômetro pode ainda conter módulos de controle eletrônico do goniômetro e do gerador assim como de coleta e armazenamento de dados. Os aparelhos mais modernos vem acoplados a um mini

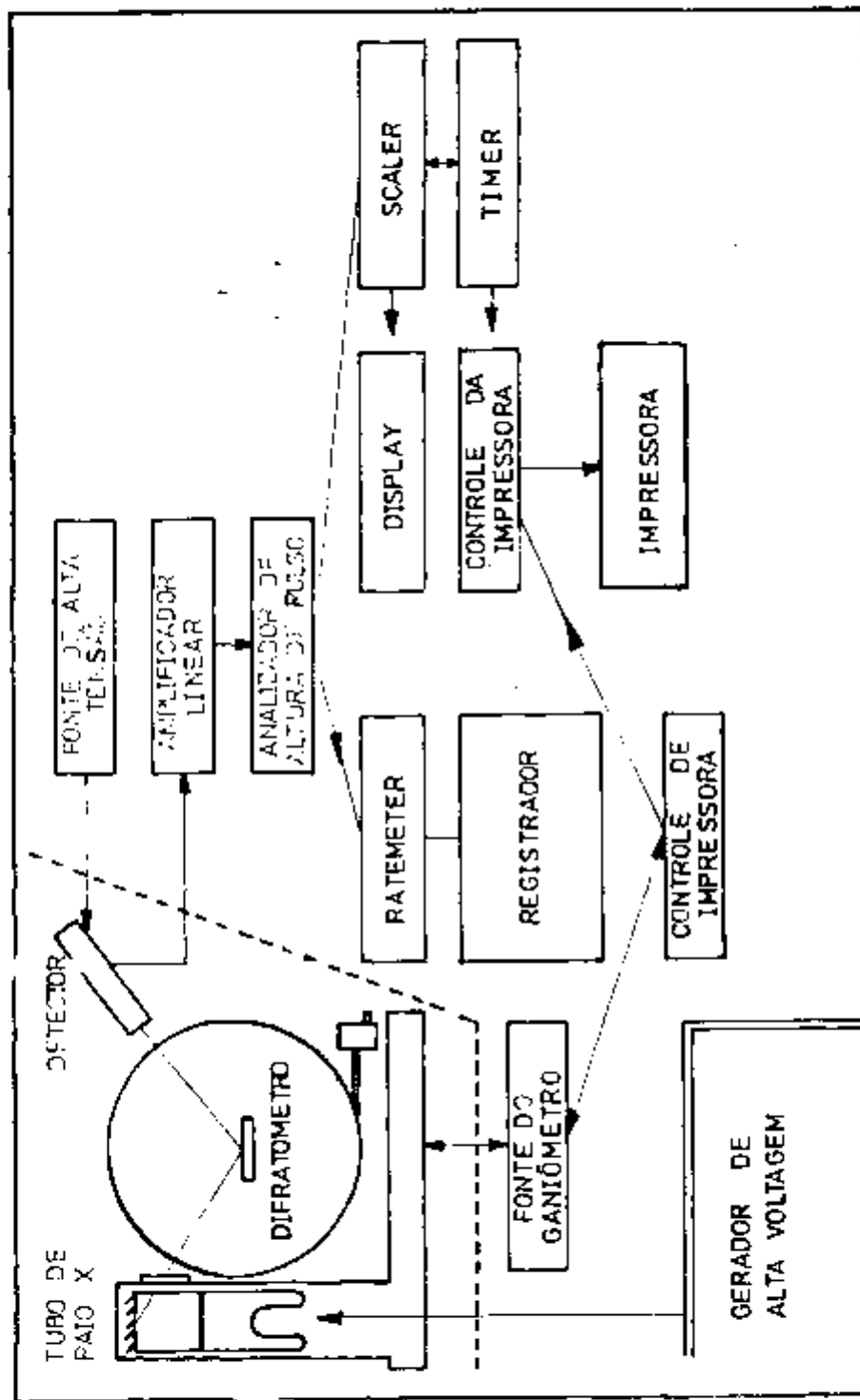


FIGURA I.16 - Diagrama esquemático de um difratômetro de raios-X.

ou microcomputador que, além dessas funções, permite o tratamento dos dados por meio de softwares específicos para cada finalidade, como identificação de fases cristalinas (também conhecida como análise química por difração de raios X), análise quantitativa de fases cristalinas, determinação de textura (orientação preferencial), determinação de tamanho de cristalitos e microtensões, determinação de tensões residuais, determinação de cristalinidade, determinação de estrutura etc.

A figura I.17 mostra um difratograma típico obtido por meio de um equipamento do tipo descrito.

Para identificação de fases cristalinas o difratograma é comparado com o "padrão de difração" do respectivo material, que consiste de uma ficha onde constam os espaçamentos interplanares das reflexões do espectro de difração desse material, assim como suas intensidades relativas. Estes padrões de difração conhecidos como "Powder Diffraction File" são catalogados pelo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). A figura I.18 mostra o padrão PDF do LiF

Para medidas que requerem maior precisão, tanto na posição quanto na forma do perfil de difração, é comum o uso da técnica de contagem 'passo-a-passo' ou 'step-scanning'. Por essa técnica, ao invés do detector girar continuamente em torno da amostra, medindo a taxa de contagens (ou intensidade difratada), o detector é posicionado em uma dada posição angular  $2\theta$ , durante um tempo  $t$  selecionado, durante o qual o sistema de detecção acumula as contagens. Após completado esse tempo, o detector é deslocado automaticamente para a posição  $\theta + d\theta$ , onde o passo  $d\theta$ , assim como o tempo  $t$ , podem ser convenientemente selecionados. Desta forma obtém-se, ao invés de um difratograma como o da figura I.17, um histograma ou um conjunto de pares de valores de ângulo versus intensidade. Desta forma pode-se obter, além de grande precisão e fidelidade na determinação do perfil de difração, o registro do perfil na forma de um conjunto de números, o que é conveniente para o tratamento matemático e/ou computacional.

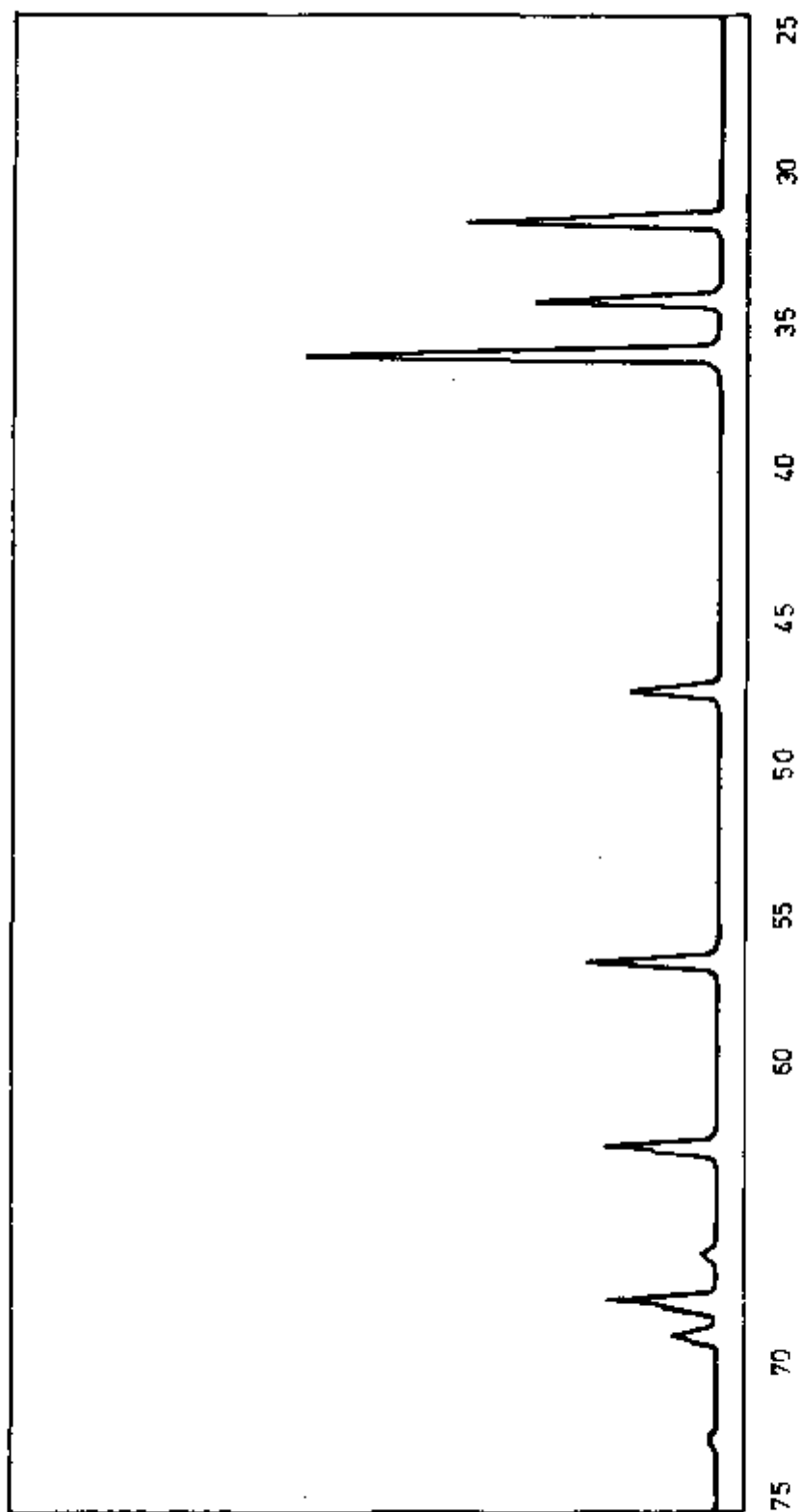


FIGURA I.17 - Difratoograma de ZnO.

4-0857

d	2,01	2,23	1,42	2,325	LiF					
1/1 <sub>1</sub>	100	95	48	95	LITHIUM FLUORIDE					
4-0857					d Å	hkl	1/1 <sub>1</sub>	d Å	hkl	1/1 <sub>1</sub>
					2,325	111	95			
					2,013	200	100			
					1,424	220	48			
					1,214	311	10			
					1,1625	322	11			
					1,0068	400	3			
					0,9239	321	4			
					.9005	420	14			
					.8220	422	13			



FIGURA I.18 - Padrão "PDF" do LiF.

## II - ENERGIA DE FALHA DE EMPILHAMENTO

### II.1 - FALHA DE EMPILHAMENTO

A maioria dos metais apresentam estruturas dos tipos cúbica de faces centradas (cfc), cúbica de corpo centrado (ccc) ou hexagonal compacta (hc), apresentadas na figura I.5. As estruturas cfc e hc são chamadas de estruturas compactas pois, num modelo de esferas rígidas dessas estruturas, 74% do volume da célula unitária é ocupado por átomos, enquanto que a célula unitária ccc tem apenas 64% do seu volume ocupado.

As estruturas compactas podem ser construídas a partir do empilhamento de planos compactos de esferas. Num plano compacto cada esfera é circundada por seis outras esferas que a tangenciam, como pode ser visto na figura II.1. Uma segunda camada de esferas pode ser sobreposta a esta, de maneira que os centros de seus átomos cubram metade do número de vales existentes na primeira (posições B ou C). Para sobrepor uma terceira camada à segunda existem duas possibilidades. Embora as esferas de terceira camada devam ajustar-se aos vales da segunda camada, elas podem ocupar as posições equivalentes àquelas ocupadas pela primeira camada (posições A) ou posições equivalentes aos vales não ocupados pela primeira camada (posições C).

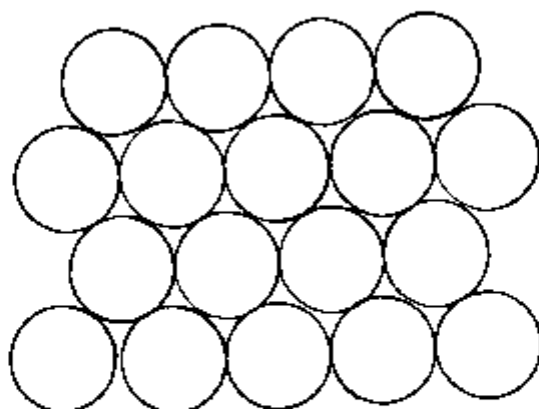


Figura II.1 - Representação de um plano compacto.

No primeiro caso temos uma seqüência de empilhamento do tipo ABABAB... que é típica do plano basal (0001) da estrutura hc. O segundo caso resulta numa seqüência de empilhamento ABCABC... que se verifica para os planos (111) da estrutura cfc.

Uma falha ou defeito de empilhamento é um defeito superficial que, como o nome indica, consiste de uma região localizada do cristal onde a seqüência regular de empilhamento está alterada.

Numa rede cfc são possíveis dois tipos de falha de empilhamento conhecidas como intrínseca e extrínseca<sup>(11)</sup>, que podem ser descritas considerando a mudança na seqüência de empilhamento resultante da remoção ou da introdução de uma camada extra de átomos. Na figura II.2a parte de uma camada C foi removida, resultando numa quebra da seqüência de empilhamento. Esta é uma falha de empilhamento intrínseca. Na figura II.2b uma camada extra foi introduzida entre uma camada B e uma camada C, provocando duas quebras na seqüência de empilhamento. Este tipo é chamado de falha de empilhamento extrínseca ou de macla.

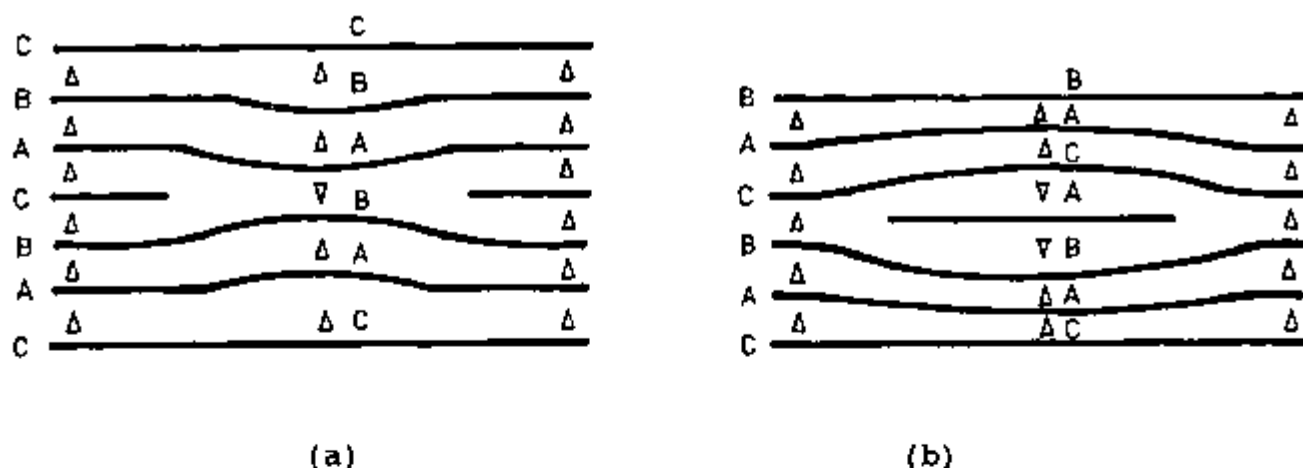


Figura II.2 - Falhas de empilhamento: (a) intrínseca e (b) extrínseca.

Outra maneira de descrever uma falha de empilhamento numa estrutura cfc é pelo deslizamento de planos compactos (111) durante a deformação plástica. Na figura II.3a temos a seqüência normal de empilhamento dos planos (111) da estrutura cfc. O deslizamento desses planos pode produzir a falha de empilhamento representada na figura II.3b, onde o deslizamento ocorreu entre uma camada A e uma camada B, resultando no movimento, de uma mesma distância para a esquerda, de cada camada atômica acima do plano de deslizamento. Assim

a seqüência de empilhamento passou a ser ABCA:CAB. Esta seqüência de empilhamento apresenta quatro camadas com empilhamento semelhante ao da estrutura hc da figura II.3d. Portanto esta falha de empilhamento num metal cfc equivale a uma pequena região hc no seu interior.

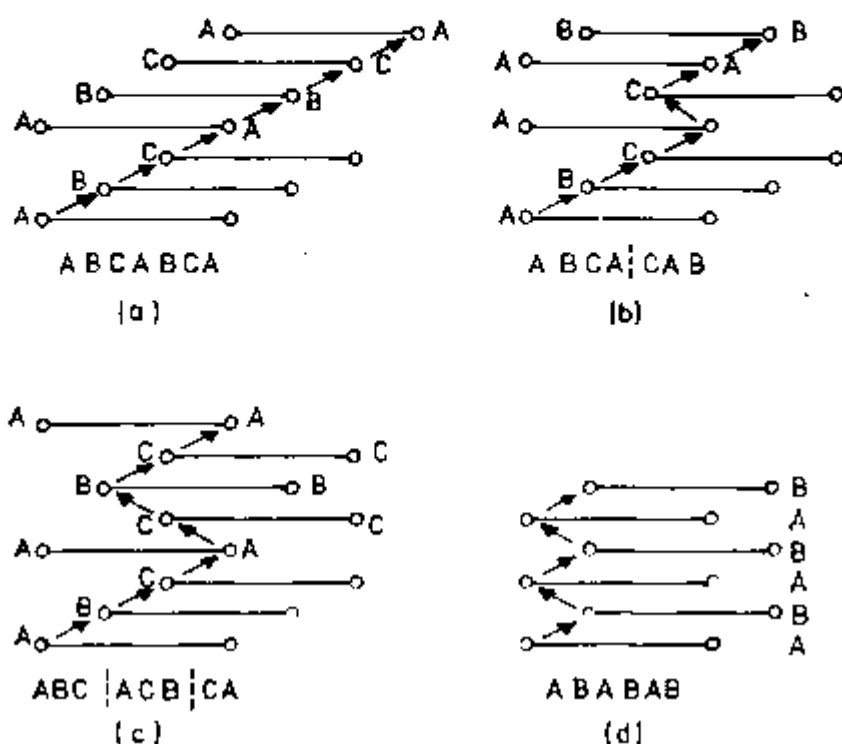


Figura II.3 - Seqüência de empilhamento.

A outra maneira de ocorrer a falha de empilhamento na estrutura cfc é mostrada na figura II.3c. A seqüência de empilhamento ABC:ACB:CA caracteriza uma falha de empilhamento extrínseca ou de macla na qual as três camadas ABC constituem a macla. Desta forma, as falhas de empilhamento em metais cfc podem também ser consideradas como maclas submicroscópicas de espessura aproximadamente atômica<sup>(10)</sup>.

As falhas de empilhamento ocorrem mais facilmente nos metais cfc e, em razão disto, têm sido mais extensamente estudadas nestas estruturas. A partir desses estudos pode-se afirmar, por exemplo, que as diferenças de comportamento na deformação plástica dos metais cfc podem ser relacionadas com as diferenças de comportamento da falha de empilhamento<sup>(10)</sup>.

Do ponto de vista da teoria das discordâncias, uma falha de empilhamento num metal cfc pode ser considerada como sendo uma discordância dissociada, consistindo em uma pequena região hc limi-



tada por discordâncias parciais. As discordâncias aproximadamente paralelas tendem a repelir-se mutuamente enquanto que a tensão superficial da falha de empilhamento tende a aproximá-las. Quanto mais baixa a energia de falha de empilhamento, maior é a separação entre as discordâncias parciais e mais larga a falha de empilhamento.

## II.2 - DISCORDÂNCIAS NA REDE CFC

A deformação plástica de um cristal ocorre através do movimento relativo de seus planos de escorregamento que, em geral, são aqueles de maior densidade atômica. A direção de escorregamento é aquela de menor espaçamento interatômico. Na rede cfc o deslizamento ocorre no plano (111) segundo a direção [110], conforme pode ser visto na figura II.4.

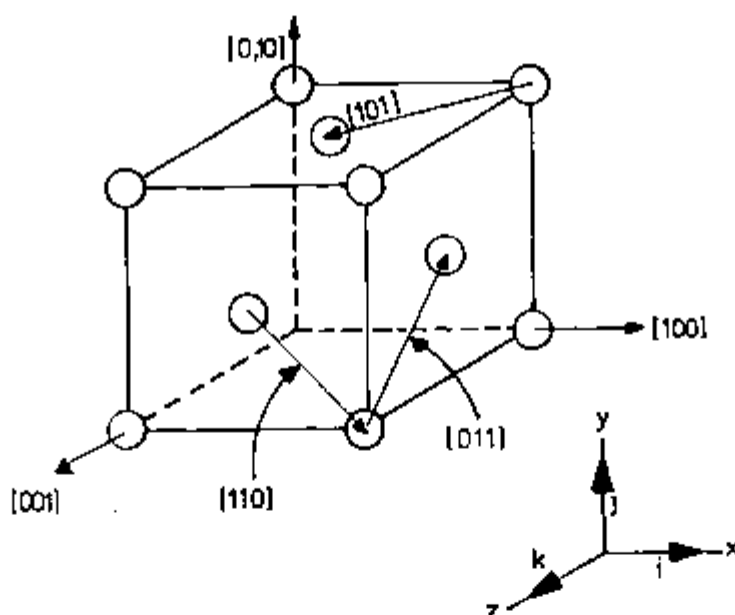


Figura II.4 - Direções de deslizamento na estrutura cfc.

O menor vetor de rede é  $\frac{a_0}{2}[110]$ , que liga um átomo no vértice do cubo com um átomo vizinho no centro de uma face do cubo. Assim o menor vetor de Burgers é  $\frac{a_0}{2}[110]$ .

Entretanto, considerando o arranjo atômico sobre o plano (111), mostrado na figura II.5, podemos concluir que o deslizamento desses planos não ocorre diretamente na direção [110]. O vetor  $b_1 = \frac{a_0}{2}[101]$  define uma das direções de deslizamento obser-

vadas. Porém, se considerarmos os átomos como esferas rígidas, será mais fácil para os átomos pertencentes a um plano do tipo B mover-se ao longo dos 'vales', num movimento de 'ziguezague'  $b_2 + b_3$ , do que o fazer sobre o 'monte' (esfera do plano A) que se encontra no caminho do vetor  $b_1$ .

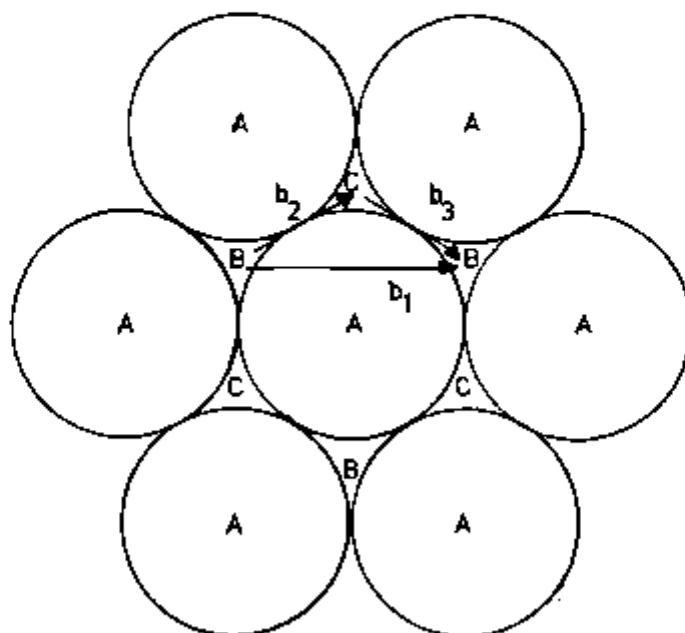


Figura II.5 - Deslizamento dos planos (111) da rede cfc.

A reação de discordância é

$$b_1 \longrightarrow b_2 + b_3 \quad \text{II.1}$$

$$\frac{a_0}{2} [10\bar{1}] \longrightarrow \frac{a_0}{6} [2\bar{1}\bar{1}] + \frac{a_0}{6} [11\bar{2}] \quad \text{II.2}$$

A reação é possível pois as somas dos respectivos componentes de  $b_2$  e  $b_3$  igualam-se aos componentes de  $b_1$ :

$$(1/2, 0, -1/2) = (1/3, -1/6, -1/6) + (1/6, 1/6, -1/3) \quad \text{II.3}$$

Como a energia de uma discordância é proporcional ao quadrado de seu vetor de Burgers, a reação é energeticamente favorável pois ocorre um decréscimo de energia:

$$b_1^2 = \frac{a_0^2}{2} \quad ; \quad b_2^2 = b_3^2 = \frac{a_0^2}{6} \quad \text{II.4}$$

logo:

$$b_1^2 > b_2^2 + b_3^2$$

O deslizamento através deste processo de dois estágio cria uma falha ABCAC:ABC na seqüência de empilhamento. Na figura II.6 podemos ver a discordância com vetor de Burgers  $\vec{B}_1$  que se dissocia em duas discordâncias parciais conhecidas como parciais de Shockley, com vetores de Burgers  $\vec{b}_2$  e  $\vec{b}_3$ . Essas discordâncias são ditas parciais por não produzirem translações completas na rede. Na figura II.6 a discordância perfeita com vetor de Burgers  $\vec{B}_1$  é representada por AB, que se dissocia em discordâncias parciais com vetores de Burgers  $b_2$  e  $b_3$  conforme a reação descrita. A combinação das duas parciais AC e AD é conhecida como discordância estendida e a região que as separa é uma falha de empilhamento, pois é a parte do cristal que sofreu um deslizamento incompleto.

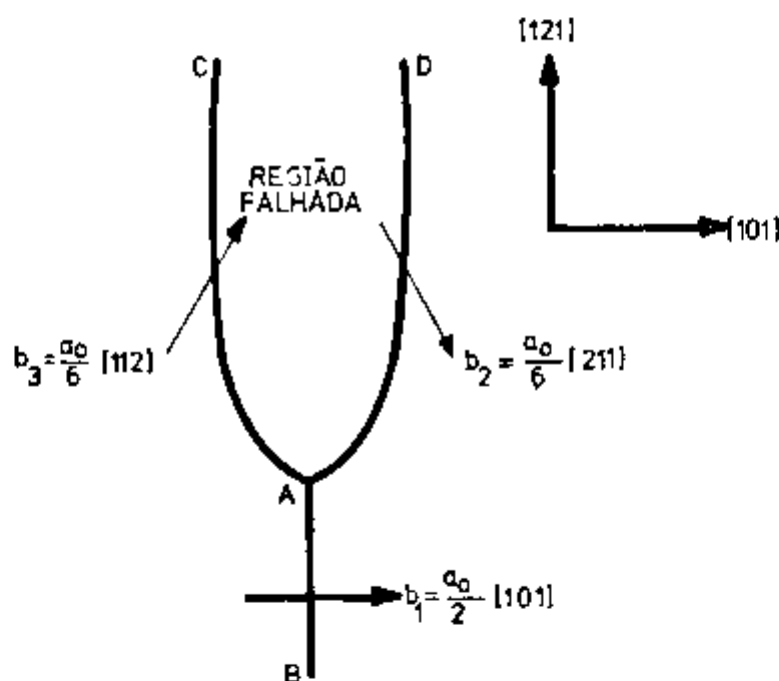


Figura II.6 - Discordâncias parciais de Shockley.

Como as direções dos vetores de Burgers das parciais não são perpendiculares, existe entre eles uma força de repulsão à qual se contrapõe uma força de atração devida à energia da falha de empilhamento. O equilíbrio entre estas duas forças determina a largura da faixa defeituosa. Portanto no equilíbrio a força de repulsão se iguala à energia de falha de empilhamento<sup>(13)</sup>:

$$F = \gamma = \frac{G_{111} (\vec{b}_2 \cdot \vec{b}_3)}{2 \pi \omega \eta} \quad [\text{J/m}^2] \text{ ou } [\text{N/m}] \quad \text{II.6}$$

onde  $F$  é a força de repulsão entre as parciais,  $\gamma$  é a energia da falha de empilhamento e  $G_{111}$  é o módulo de cisalhamento no plano (111) que contém a falha, cujo valor é  $1/3 (c_{44} + c_{11} - c_{12})^{(14)}$ , onde  $c_{ij}$  são os coeficiente de rigidez elástica;  $(\vec{b}_2 \cdot \vec{b}_3)$  é o produto escalar dos vetores de Burgers das discordâncias parciais,  $\omega$  é a largura da falha de empilhamento (ou seja, a distância entre as discordâncias parciais) e  $\eta = 1$  para uma discordância em espiral e  $\eta = 1 - \nu$  para uma discordância em cunha ( $\nu$  é a razão de Poisson).

A energia de falha de empilhamento é uma grandeza característica do material que permite o entendimento e a previsão de suas propriedades mecânicas, subestrutura de deformação, estabilidade microestrutural etc. A energia de falha de empilhamento de um metal pode ser relacionada, por exemplo, com a taxa de encruamento, resistência à fadiga e à fluência, distribuição e densidade de discordâncias, armazenamento de energia na deformação, recristalização, frequência de maclas de recozimento, susceptibilidade à corrosão sob tensão, textura, inchamento sob irradiação (swelling), estabilidade de fases intermetálicas, relação elétron/átomo e densidade de lacunas eletrônicas<sup>(15)</sup>.

### II.3 - MÉTODOS DE MEDIDA DA ENERGIA DE FALHA DE EMPILHAMENTO

Desde o surgimento do conceito de energia de falha, ou defeito, de empilhamento, vários métodos experimentais têm sido propostos e utilizados para a sua determinação.

Os métodos ditos diretos envolvem a observação por microscopia eletrônica de transmissão (MET), de nós de discordâncias, anéis, tetraedros etc<sup>(13,15)</sup>. Outros métodos, ditos indiretos, procuram relacionar a energia de falha de empilhamento com outras grandezas que possam ser mais facilmente medidas. Dentre estes métodos pode se destacar o método por textura de raios X, o método da taxa de encruamento no terceiro estágio de deformação de monocristais (também conhecido como  $\tau_{111}$ ) e o método por difração de raios X, que envolve a medida da probabilidade de falhas de empilhamento e densidade de discordâncias, combinado com a determinação da microdeformação quadrática média, por difratometria de raios X.

Os métodos diretos são considerados, em geral, mais precisos, embora com a desvantagem de que cada um deles se aplica apenas a uma estreita faixa de valores da energia de falha de empilhamento. *Reed e Schriener*<sup>(13)</sup> apresentam uma extensa lista de trabalhos envolvendo os diversos métodos de determinação da energia de falha de empilhamento, alguns dos quais são também discutidos por *Borges*<sup>(15)</sup>.

Dentre os métodos indiretos, o de difração de raios X é considerado o mais preciso, com a vantagem adicional de poder ser aplicado potencialmente a uma ampla faixa de valores de energia de falha de empilhamento, além de sua boa reprodutibilidade e da possibilidade de automatização do método por meio de computadores ou mesmo microcomputadores.

#### II.4 - MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE FALHA DE EMPILHAMENTO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.

O método de determinação da energia de falha de empilhamento por difração de raios X consiste em relacionar a probabilidade de falhas de empilhamento e a microdeformação quadrática média, em metais severamente deformados, com a energia de falha de empilhamento. Tanto a probabilidade de falhas de empilhamento, quanto a microdeformação quadrática média são grandezas que podem ser determinadas por técnicas de análise de perfis e posições de reflexões de raios X.

A análise dos perfis e posições de linhas em padrões de difração de raios X é uma técnica valiosa para o estudo da estrutura e das propriedades de materiais cristalinos<sup>(16)</sup>, particularmente na investigação dos efeitos da deformação em metais e ligas.

A deformação plástica em metais policristalinos produz alargamento nos perfis das linhas de difração e deslocamento das posições de seus picos. O alargamento dos perfis é devido à redução do tamanho dos domínios coerentes de difração (cristalitos), falhas de empilhamento e microdeformações dentro desses domínios coerentes de difração. Os deslocamentos dos picos de difração são resultantes das tensões residuais (em amostras maciças), falhas de empilhamento e variações dos parâmetros de rede produzidos por discordâncias e segregação de átomos em solução. Outra fonte de alargamento dos perfis de difração é a geometria do difratômetro de raios X, assim como incorreções no seu alinhamento.

É possível, utilizando-se técnicas experimentais e tratamentos matemáticos adequados, separar os fatores que provocam o alargamento e o deslocamento das linhas de difração: o alargamento produzido pelo tamanho de cristalitos e falhas de empilhamento é independente da ordem da reflexão, enquanto que o alargamento devido à deformação depende da ordem da reflexão<sup>(16)</sup>. O deslocamento de picos produzido por falhas e tensões residuais varia com a orientação cristalográfica dos planos de difração. O alargamento resultante dos efeitos instrumentais pode ser avaliada com o auxílio de uma amostra padrão registrada num difratograma, nas mesmas condições experimentais que a amostra em estudo, e esse alargamento pode ser eliminado no perfil da amostra, por meio de técnicas convenientes.

## II.5 - RELAÇÃO ENTRE A PROBABILIDADE DE FALHAS DE EMPILHAMENTO, MICRODEFORMAÇÃO E ENERGIA DE FALHA DE EMPILHAMENTO.

Quando uma discordância unitária se dissocia em duas discordâncias parciais de Shockley, é criada uma falha de empilhamento entre elas. A probabilidade de falhas de empilhamento " $\alpha$ " expressa a fração defeituosa dos planos de escorregamento (111)<sup>(17)</sup>:

$$\alpha = \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{A_0} \quad \text{II.7}$$

onde  $A_i$  é a área de falha de empilhamento entre as parciais e  $A_0$  é a área dos planos de escorregamento. A área total defeituosa é dada por:

$$\sum_{i=1}^n A_i = n l \omega \quad \text{II.8}$$

onde  $n$  é o número de discordâncias dissociadas,  $l$  é o comprimento das parciais e  $\omega$  a distância de separação entre elas.

A densidade de discordâncias " $\rho$ " é a razão entre o comprimento total das linhas de discordância dentro do cristal " $n l$ " e o volume do cristal " $A_0 d_{111}$ ":

$$\rho = \frac{n l}{A_0 d_{111}} \quad \text{II.9}$$

portanto de II.7, II.8 e II.9 temos:

$$\alpha = \rho_{\omega} d_{111} \quad \text{II.10}$$

No sistema cúbico  $d_{111} = a_0 / \sqrt{3}$ , onde  $a_0$  é o parâmetro de rede. Substituindo  $d_{111}$  em II.10<sup>(17)</sup>:

$$\alpha = \frac{\rho_{\omega} a_0}{\sqrt{3}} \quad \text{II.11}$$

A densidade de discordâncias pode ser dada também por<sup>(13)</sup>:

$$\rho = \frac{K_{111} \langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111}}{b} \quad \text{II.12}$$

onde  $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111}$  é o valor médio, numa coluna de comprimento  $L=50\text{\AA}$ , das microdeformações quadráticas médias na direção [111];  $b$  é o vetor de Burgers total ( $2 b^2 = a_0^2$ ) e  $K_{111}$  é uma constante relacionada com a geometria do cristal. Substituindo-se as equações II.11 e II.12 na equação II.6, obtemos:

$$\gamma = \frac{G_{111} K_{111} (\vec{b}_2 \cdot \vec{b}_3) a_0 \langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111}}{2 \pi \sqrt{3} \eta b \alpha} \quad \text{II.13}$$

A equação II.13 contém possíveis incertezas devidas à anisotropia elástica, à interação de discordâncias em planos (111) que se interseccionam, ao tipo de discordância (ou seja o valor de  $\eta$ ) e ao valor de  $K_{111}$ <sup>(13)</sup>. Reunindo essas incertezas no termo ' $k_{111} \omega_0$ ', podemos expressar a energia de falha de empilhamento como<sup>(13)</sup>:

$$\gamma = \frac{K_{111} \omega_0 G_{111} a_0 \langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111}}{\pi \sqrt{3} \alpha} \quad \text{II.14}$$

Entretanto existe grande divergência quanto aos valores adotados para  $K_{111}$  e  $\omega_0$ . Reed e Schramm<sup>(13)</sup> discutem esses valores e propõe um desenvolvimento da equação II.14, usando o vetor parcial de Burgers  $b_p = a_0 / \sqrt{6}$ :

$$\frac{\gamma}{G_{111} b_p} = \frac{\sqrt{2} K_{111} \omega_0 \langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111}}{\pi \alpha} \quad \text{II.15}$$

O valor de ' $\gamma/G_{111} b_p$ ' pode ser determinado da literatura para vários metais e comparado com a razão ' $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111} / \alpha$ ', grandezas estas que podem ser determinadas por difração de raios X. Desta forma é possível determinar-se o valor do termo ' $\sqrt{2} K_{111} \omega_0 / \pi$ ' independentemente de considerações sobre o tipo de discordâncias e suas interações. Por meio deste procedimento, Reed e Schrann demonstraram haver uma relação razoavelmente constante entre as razões ' $\gamma/G_{111} b_p$ ' e ' $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111} / \alpha$ '; ou seja, ' $K_{111} \omega_0$ ' possui um valor bem definido para materiais severamente deformados, numa ampla faixa de valores de energia de falha de empilhamento. Por outro lado, ' $K_{111} \omega_0$ ' é fortemente dependente de parâmetros que são muito difíceis ou mesmo impossíveis de medir-se. Portanto esta metodologia, conjuntamente com a equação II.15, constitui uma base razoável para a medida da energia de falha de empilhamento.

Os valores de microdeformação e probabilidade de falha de empilhamento dependem fortemente do grau de deformação do material, porém com a técnica de difração de raios X podem ser medidas simultaneamente na mesma amostra e, conforme tem sido confirmado por diversos trabalhos<sup>(13,15)</sup>, a razão ' $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111} / \alpha$ ' pode ser considerada constante.

## II.6 - CALIBRAÇÃO DO MÉTODO

O método de determinação da energia de falha de empilhamento por difração de raios X compreende então, como foi visto, duas fases. A primeira, que podemos denominar de calibração do método, consiste em determinar a proporcionalidade entre as razões ' $\gamma/G_{111} b_p$ ' e ' $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111} / \alpha$ ', ou seja, o valor de ' $K_{111} \omega_0$ '. A segunda etapa consiste em medir, para os materiais cujas energias de falha de empilhamento desejamos determinar, a razão ' $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111} / \alpha$ '.

Para efetuarmos a calibração do método é necessário um levantamento, na literatura, dos valores da energia de falha de empilhamento medidas por métodos considerados precisos, para alguns metais cfc, e a comparação desses valores, juntamente com os valores de ' $G_{111} b_p$ ', com valores da razão ' $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111} / \alpha$ ' medidos por difração de raios X para os mesmos metais. Para tanto foram escolhidos os metais: prata, ouro, cobre, alumínio e níquel, para os quais existe um grande número de trabalhos, utilizando diversos métodos de determinação de energia de falha de empilhamento<sup>(13,18)</sup>.



Existe grande dispersão nos valores de  $\gamma'$  reportados para esses metais, e em razão disto é necessário que se faça uma revisão desses valores reportados, com uma ponderação do grau de confiança dos métodos utilizados em cada um.

Reed e Schrann<sup>(13)</sup> apresentam uma revisão dos valores de  $\gamma'$  para esses metais, com valores compilados até 1974, sugerindo os seguintes valores como média dos valores obtidos pelos métodos mais confiáveis:

METAL	$\gamma'$ (mJ/m <sup>2</sup> ) ou (erg/cm <sup>2</sup> )	FAIXA DE VALORES (mJ/m <sup>2</sup> ) ou (erg/cm <sup>2</sup> )
Ag	22	16 - 31
Au	50	42 - 61
Cu	62	48 - 85
Al	163	111 - 210
Ni	220	160 - 300

Tabela II.1 - Revisão dos valores de  $\gamma'$  para os metais Ag, Au, Cu, Al e Ni - Reed e Schrann<sup>(13)</sup>.

Coulomb<sup>(18)</sup> realizou também uma revisão, mais recente (1978), recomendando os valores mostrados na tabela II.2.

METAL	$\gamma'$ (mJ/m <sup>2</sup> ) ou (erg/cm <sup>2</sup> )	FAIXA DE VALORES (mJ/m <sup>2</sup> ) ou (erg/cm <sup>2</sup> )
Ag	20	16 - 65
Au	35	28 - 42
Cu	45	31 - 160
Al	135	86 - 400
Ni	125	150 - 240

Tabela II.2 - Revisão dos valores de  $\gamma'$  para os metais Ag, Au, Cu, Ni e Al - Coulomb<sup>(18)</sup>.

Das tabelas II.1 e II.2 pode-se observar que os valores recomendados por Coulomb são menores que aqueles recomendados por Reed e Schrann. Os valores de  $\gamma'$  para níquel são discrepantes entre as duas revisões e além disso os resultados utilizados em ambas para chegar a esses valores são ainda discutidos quanto à sua

consistência<sup>(15)</sup>.

Em razão disto utilizaremos os resultados recomendados pela duas revisões para a calibração do método, chegando a dois valores independentes para ' $K_{111}, \omega_0$ '.

Para a determinação de ' $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111}$ ' e ' $\alpha$ ', tanto para os metais puros utilizados para a calibração do método, como para os metais cujas energias de falha de empilhamento queira-se determinar, foram empregadas técnicas hoje bastante disseminadas, conhecidas como "Análise de perfis de linhas de difração de raios X" (X-Ray diffraction Line Profile Analysis - XRDLPA)<sup>(19)</sup>.

A probabilidade de falhas de empilhamento é obtida pela medida do deslocamento relativo dos picos de difração do material deformado em relação ao material recristalizado<sup>(20)</sup>.

A microdeformação é obtida a partir da análise de Fourier do alargamento dos perfis dos picos de difração, com a aplicação da técnica de Warren-Averbach<sup>(21)</sup> para a separação dos efeitos de tamanho de cristalito e deformação.

## II.7 - DETERMINAÇÃO DA PROBABILIDADE DE FALHAS DE EMPILHAMENTO

Falhas de empilhamento nos planos (111) de metais cfc produzem deslocamentos nos picos de difração assim como o alargamento de seus perfis<sup>(22)</sup>. É difícil obter informação sobre falhas de empilhamento apenas da análise do alargamento dos perfis pois estes são afetados pelo tamanho dos domínios coerentes de difração e pela deformação<sup>(17)</sup>. Entretanto o deslocamento dos picos é afetado apenas pelas falhas de empilhamento e, portanto, a sua medida permite a determinação da probabilidade de falhas de empilhamento ' $\alpha$ '.

O deslocamento de picos de qualquer linha de difração ( $\Delta 2\theta$ ), em graus é dado por<sup>(23)</sup>:

$$\Delta 2\theta = \pm \tan \theta \cos^2 \phi \cdot 270 \sqrt{3} \alpha / \pi^2 h_3 \quad \text{II.16}$$

onde ' $\phi$ ' é o ângulo entre a direção normal ao plano de difração e os planos que contém falhas de deformação, ' $\alpha$ ' a probabilidade de falhas de empilhamento (suposta pequena) e  $h_3 = |h + k + l|$ . O deslocamento é positivo ou negativo dependendo se ' $h_3$ ' é igual a  $3n + 1$  ou  $3n - 1$  respectivamente ( $n$  inteiro); quando  $h_3 = 3n$  não há deslocamento. Para as reflexões (111) e (200) o efeito das falhas de em-

empilhamento é deslocar o pico (111) na direção crescente de  $2\theta$  e o pico (200) na direção contrária. Três componentes do pico de difração (111):  $(\bar{1}11)$ ,  $(1\bar{1}1)$  e  $(11\bar{1})$  são deslocados, enquanto que o quarto não é afetado.

Portanto para as reflexões (111) e (200) a equação II.16 fica:

$$\Delta (2\theta_{200} - 2\theta_{111})^0 = -\alpha 45\sqrt{3} (2 \tan \theta_{200} + \tan \theta_{111}) / 2\pi^2 \quad \text{II.17}$$

Segundo Warren e Warekois<sup>(23)</sup> este desenvolvimento supõe que as falhas ocorrem independentemente e apenas em um conjunto de planos (111). Em metais severamente deformados a frio as falhas de empilhamento provavelmente ocorrem em mais de um conjunto de planos (111)<sup>(17)</sup>. Conseqüentemente a significância de ' $\alpha$ ' obtida a partir da equação II.17 não é claramente definida, porém é considerada como representando a soma das probabilidades para os diferentes conjuntos de planos (111).

O deslocamento de picos de difração devido às falhas de empilhamento são, geralmente, muito pequenos e como pode haver outras fontes de deslocamento, como o posicionamento incorreto da amostra no difratômetro ou alterações nas dimensões da célula unitária, não é aconselhável medir o deslocamento para um único pico. É conveniente medir-se o deslocamento relativo de picos adjacentes cujos deslocamentos ocorram em direções contrárias, como é o caso dos picos (111) e (200), em uma única corrida do difratômetro para a amostra deformada, e repetir o procedimento para uma amostra idêntica que tenha sofrido um tratamento de recristalização (padrão). Com este procedimento a separação dos picos é praticamente independente dos efeitos de erros de posicionamento e da variação da célula unitária<sup>(7)</sup>.

É importante, ainda, que a medida seja feita em termos da posição dos picos, uma vez que a medida tomada em função dos centróides dos picos pode incluir o efeito adicional das assimetrias dos picos, resultantes das falhas de macla<sup>(7)</sup>.

## II.8 - DETERMINAÇÃO DA MICRODEFORMAÇÃO

Um perfil de difração corrigido do alargamento instrumental pode ser representado em termos de uma série de Fourier<sup>(7)</sup>:

$$P(s) = K \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \exp [-2 \pi i n a_3 (s - s_0)] \quad \text{II.18}$$

onde  $K$  é uma função que varia suavemente com  $s = 2 \operatorname{sen} \theta / \lambda$ ,  $s_0 = 2 \operatorname{sen} \theta_0 / \lambda$ ,  $\theta_0$  é a posição angular do pico de difração,  $n$  é o número harmônico e  $a_3 = d_{hkl}$ .

Podemos definir a intensidade espalhada  $I(s) = P(s)/K$  como:

$$I(s) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \exp [-2 \pi i n a_3 (s - s_0)] \quad \text{II.19}$$

onde os coeficientes de Fourier são dados por:

$$C_n = \frac{1}{\Delta s_{21}} \int_{-\Delta s_{21}/2}^{+\Delta s_{21}/2} I(s) \exp [-2 \pi i n a_3 (s - s_0)] ds \quad \text{II.20}$$

onde  $\Delta s_{21}$  é intervalo de integração definido por:

$$a_3 \Delta s_{21} = \Delta h_3 = 1 \quad \text{II.21}$$

Com o uso da integral de Fourier podemos escrever as equações II.19 e II.20 na forma<sup>(24)</sup>:

$$I(s) = \int C(L) \exp [-2 \pi i L (s - s_0)] dL \quad \text{II.22}$$

e

$$C(L) = \int I(s) \exp [-2 \pi i L (s - s_0)] ds \quad \text{II.23}$$

onde  $L$  é a distância normal aos planos de difração  $(hkl)$  dentro do cristal. Das equações II.19 e II.22 pode-se observar que:

$$L = n a_3 = n d_{hkl} \quad \text{II.24}$$

Os coeficientes de Fourier  $C(L)$  ou  $C_n$  são, geralmente, grandezas complexas:

$$C_n = A_n + i B_n \text{ ou } C(L) = A(L) + i B(L) \quad \text{II.25}$$

assim as equações II.19 e II.22 podem ser expressas na forma:

$$I(s) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} [A_n \cos 2 \pi n a_3(s - s_0) + B_n \text{ sen } 2 \pi n a_3(s - s_0)] \quad \text{II.26}$$

ou

$$I(s) = \int [A(L) \cos 2 \pi L (s - s_0) + B(L) \text{ sen } 2 \pi L (s - s_0)] dL \quad \text{II.27}$$

Cada coeficiente de Fourier  $C(L)$  é o produto de dois termos<sup>(7)</sup>; um deles representado por  $C^{PF}(L)$  é função do tamanho de partícula e o outro representado por  $C^E(L)$  é função da deformação.

O termo  $C^{PF}(L)$  é independente da ordem da reflexão,  $s_b = 2 \text{ sen } \theta_b / \lambda = 1 / d_{hkl}^b$ , onde  $d_{hkl}^b$  é a distância interplanar da amostra deformada. Os coeficientes de Fourier podem, então ser dados por:

$$C(L) = C^{PF}(L) C^E(L, s_b) \quad \text{II.28}$$

O termo  $C^E(L)$  representa as deformações do material. Podemos definir o componente de deformação normal aos planos de difração como<sup>(16)</sup>:

$$\epsilon_L = (\Delta L / L)_L \quad \text{II.29}$$

e

$$C^E(L, s_b) = \langle \exp \{-2 \pi i L \epsilon_L s_b\} \rangle \quad \text{II.30}$$

Para pequenos valores de  $L$ ,  $\epsilon_L$  e  $s_b$  podemos aproximar a função exponencial por:

$$C^E(L, s_b) = 1 - 2 \pi^2 L^2 \langle \epsilon_L^2 \rangle s_b - i 2 \pi L \langle \epsilon_L \rangle s_b = A_b^E(L) + i B_b^E(L) \quad \text{II.31}$$

que pode ser escrito como:

$$C^E(L, s_b) = |C^E(L)| \exp(-2 \pi i L \langle \epsilon_L \rangle s_b) \quad \text{II.32}$$

onde:

$$|C^E(L)| = 1 - 2 \pi^2 L^2 (\langle \epsilon_L^2 \rangle - \langle \epsilon_L \rangle^2) s_b^2 \quad \text{II.33}$$

Na equação II.33 o termo  $\langle \epsilon_L^2 \rangle - \langle \epsilon_L \rangle^2$  é o desvio padrão da distribuição de deformações. Das equações II.22 e II.32 obtemos:

$$I(s) = \int C^{PF}(L) |C^E(L)| \exp[-2 \pi i L (s - s_0)] dL \quad \text{II.34}$$

onde  $s_0 = s_b - \langle \epsilon_L \rangle s_b$ . Se usarmos a posição de  $s_0$  como origem da análise de *Fourier*, e supondo uma distribuição simétrica de deformações teremos:

$$|C^E(L)| = A^E(L) = 1 - 2 \pi^2 L^2 (\langle \epsilon_L^2 \rangle - \langle \epsilon_L \rangle^2) s_b \quad \text{II.35}$$

ou seja:

$$A^E(L) = \{ [A_b^E(L)]^2 + [B_b^E(L)]^2 \}^{1/2} \quad \text{II.36}$$

O termo  $C_n^{PF}$  ou  $C^{PF}(L)$  está relacionado com o tamanho dos domínios coerentes de difração  $\bar{D}(hkl)$  e falhas de empilhamento. Segundo Warren<sup>(7)</sup>:

$$C_n^{PF} = (N_n / N_3) C_n^F \quad \text{II.37}$$

onde  $N_n$  é o número médio de células de comprimento  $a_j$  com um  $n$ -ésimo vizinho na mesma coluna normal aos planos de difração,  $N_3$  é o número médio de células por coluna em toda a área irradiada da amostra e  $C_n^F$  o coeficiente devido às falhas. Pode-se demonstrar que<sup>(16)</sup>:

$$N_n = \sum_{j=|n|}^{\infty} (j - |n|) P_j \quad \text{II.38}$$

onde  $P_j$  é a fração de colunas de comprimento  $j$ . Como  $N_n$  depende do valor absoluto de  $n$ , o termo  $N_n / N_3$  na equação II.37 é função par de  $n$  e conseqüentemente os coeficientes de *Fourier* em seno são iguais a zero. Usando a função de distribuição contínua  $p(J)dJ$ , definida como a fração de colunas com comprimentos entre  $J$  e  $J + dJ$ , e usando:

$$C^{PF}(L) = A^P(L) C^F(L) \quad \text{II.39}$$

podemos representar os coeficientes de Fourier em cosseno  $A^P(L)$  por:

$$A^P(L) = (1/\bar{D}) \int_{J=|L|}^{\infty} (J - |L|) p(J) dJ \quad \text{II.40}$$

onde  $\bar{D}$  é o tamanho médio dos domínios na direção normal aos planos de reflexão. Para pequenos valores de  $L$ ,  $A^P(L)$  pode ser aproximado por:

$$A^P(L) \approx 1 - L/\bar{D} \quad \text{II.41}$$

A partir das equações II.34, II.35 e II.39, podemos expressar a intensidade difratada por:

$$I(s) = \int A^P(L) A^C(L) C^F(L) \exp[-2\pi i L (s - s_0)] dL \quad \text{II.42}$$

onde  $s_0 = s_b - \langle c_L \rangle s_b$ .

Na ausência de falhas  $C^F(L) = 1$  e a equação II.42 se reduz à relação de Warren-Averbach<sup>(21)</sup>:

$$I(s) = P(s)/K = \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n^P A_n^C \cos[2\pi n a_3 (s - s_b)] + A_n^P B_n^C \sin[2\pi n a_3 (s - s_b)] \quad \text{II.43}$$

## II.9 - SEPARAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA E DEFORMAÇÃO

Os coeficientes de Fourier  $C^{PF}(L)$  ou  $A^{PF}(L)$  e  $B^{PF}(L)$  não dependem da ordem de reflexão<sup>(16)</sup>. Se substituirmos os índices de Miller (hkl) do pico de difração por  $(l_0 h_1, l_0 k_1, l_0 l_1)$ , onde  $h_1, k_1, l_1$  são os índices de Miller da primeira ordem da reflexão e  $l_0$  é a ordem da reflexão, os coeficientes de Fourier  $A^{PF}(L)$  e  $B^{PF}(L)$  não serão alterados. Os coeficientes de deformação  $A^C(L)$  e  $B^C(L)$ , porém, dependem da ordem da reflexão. Como  $s_b^2 = 1 / d_{hkl}^2 = h_0^2 / a_0^2$ , pode se concluir da equação II.33, que para a estrutura cúbica com parâmetro de rede a:

$$A^C(L) \approx 1 - [2 \pi^2 L^2 (\langle c_L^2 \rangle - \langle c_L \rangle^2) / a^2] h_0^2 \quad \text{II.44}$$

onde  $h_0^2 = h^2 + k^2 + l^2$ .

Usando o método de Warren-Averbach<sup>(21)</sup> podemos escrever:

$$A(L) = A^{PF}(L) A^C(L) \quad \text{II.45}$$

e

$$\ln A(L) = \ln A^{PF}(L) + \ln A^C(L) \quad \text{II.46}$$

Para pequenos valores de  $L$  e  $\langle \epsilon_L^2 \rangle$ , podemos escrever:

$$\ln A(L) = \ln A^{PF}(L) - 2 \pi^2 (\langle \epsilon_L^2 \rangle - \langle \epsilon_L \rangle^2) L^2 s_b^2 \quad \text{II.47}$$

Portanto se fizermos um gráfico de  $\ln A(L)$  versus  $s_b^2$ , ( $s_b = 2 \sin \theta_b / \lambda$ ), extrapolarmos a curva para  $s_b^2 = 0$ , teremos os coeficientes de tamanho de partícula  $A^{PF}(L)$  para os diferentes valores de  $L$ . A inclinação da curva é a medida da deformação quadrática média  $\langle \epsilon_L^2 \rangle - \langle \epsilon_L \rangle^2$  ou seja:

$$(\langle \epsilon_L^2 \rangle - \langle \epsilon_L \rangle^2)^{1/2} = \{ \ln [A^{PF}(L) / A(L)] \}^{1/2} (\sqrt{2} \pi L s_b) \quad \text{II.48}$$

Para amostras pulverizadas podemos considerar  $\langle \epsilon_L \rangle^2 = 0$ <sup>(37)</sup>.



### III - ANÁLISE DOS PERFIS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

#### III.1 - INTRODUÇÃO

Para a análise dos perfis de difração é necessário que estes sejam registrados com grande precisão e que suas caudas sejam registradas, em ambos os lados do pico, até distâncias que permitam estimar com segurança o nível da radiação de fundo (background)<sup>(16)</sup>. Para tanto os perfis de difração dos materiais estudados foram registrados pela técnica de contagem passo-a-passo com tempo fixo (step-scanning).

O aparelho utilizado foi um difratômetro Rigaku, composto de um gerador modelo Geigerflex, um goniômetro modelo SG-8 com detector de cintilação e eletrônica associada. O sistema eletrônico de contagem foi acoplado, por meio de uma interface projetada e construída no IPEN-CNEN/SP, a um microcomputador APPLE II+, para o qual desenvolvemos o software que realizou o armazenamento e o tratamento dos dados.

Dentro dos objetivos deste trabalho, foram desenvolvidos programas em linguagem BASIC, para a aquisição, armazenamento e tratamento dos dados, para a determinação da probabilidade de falhas de empilhamento e da microdeformação quadrática média, descritos a seguir.

#### III.2 - AQUISIÇÃO E ARMAZENAMENTO DE DADOS (PROG.AQ/DADOS)

O sistema de step-scanning do difratômetro controla o funcionamento do goniômetro e do contador (scaler) de modo que, selecionada a faixa angular na qual se fará o registro do perfil, o goniômetro permanece estacionário numa posição durante o tempo selecionado, durante o qual o scaler acumula as contagens registradas pelo detector. Completado esse tempo, o scaler interrompe a contagem e a imprime numa fita de papel, enquanto que o goniômetro avança de um passo angular selecionado, e em seguida é reiniciada a contagem. Este sistema foi modificado de forma que, ao invés de imprimir cada contagem através da impressora do próprio aparelho, esta informação é enviada, através de uma interface, ao microcomputador que, por meio de um programa registra a contagem.

O programa armazena, então, um arquivo em disquete, contendo as seguintes informações sobre o perfil de difração registrado:

- a) Identificação da amostra;
- b) Identificação do arquivo;
- c) Radiação utilizada;
- d) Passo angular empregado;
- e) Tempo de contagem;
- f) Faixa angular registrada;
- g) Fendas utilizadas;
- h) Pares de valores "ângulo x contagem".

Estas informações são impressas em papel, via impressora do microcomputador, simultaneamente à sua gravação em disquete. Assim, para cada perfil registrado é gerado um arquivo em disquete que será acessado pelos demais programas.

### III.3 - CORREÇÃO DO BACKGROUND E FATOR DE LORENTZ-POLARIZAÇÃO (PROG.BGLP).

Todos os trabalhos que descrevem ou utilizam a análise de perfis de difração recomendam especial cuidado com a determinação do background<sup>(2, 3, 5, 6, 7, 13, 15, 16, 19)</sup>, que é radiação de fundo devida ao espalhamento incoerente do feixe de raios X pela amostra e/ou radiação fluorescente ali excitada. A maioria desses trabalhos recomenda que determine-se o nível do background ajustando uma curva (em geral uma reta) às caudas do perfil de difração, usando apenas o bom senso para evitar a subestimação ou a superestimação de sua intensidade. Para evitar a subjetividade desse procedimento, desenvolvemos um método de estimar o nível do background que mostrou-se satisfatório<sup>(25)</sup>, que baseia-se no seguinte raciocínio:

Num difratograma, a intensidade da radiação registrada para posições distantes dos ângulos de Bragg é devida a fatores que, em princípio, não dependem do ângulo  $\theta$  (ou  $2\theta$ ) e, portanto, deve manter-se constante, a menos da flutuação estatística da produção, detecção e contagem dos fótons de raios X. Deste modo, numa região de background a flutuação da intensidade (ou das contagens acumuladas num dado tempo) de um ponto para outro adjacente, deve estar relacionada de alguma forma com o desvio padrão da contagem. Portanto, se para uma posição  $2\theta$  a contagem acumulada for  $N$ , para um dado tempo de conta-

gem, para a posição  $2\theta + \Delta$  (onde  $\Delta$  é o passo angular do difratômetro) a contagem acumulada no mesmo tempo deverá ser  $N \pm K\sigma$ , onde  $\sigma = \sqrt{N}$  é o desvio padrão da contagem e  $K$  uma constante. Se uma dada contagem  $N_{i+1}$  supera o valor  $N_i \pm K \sqrt{N_i}$  (onde  $N_i$  é a média das  $i$  contagens, ou seja,  $N_i = \sum_{j=1}^i N_j / j$ ) então a contagem  $N_{i+1}$  (e consequentemente o ponto  $i + 1$ ) não faz parte do background e sim do perfil de difração.

Eventualmente uma dada contagem pode estar fora do intervalo de  $N$  a  $N + \sqrt{N}$ , e não pertencer ao perfil. Para evitar estes casos, um segundo teste faz com que um ponto seja considerado como sendo do perfil apenas se  $Y$  pontos consecutivos estiverem fora do intervalo definido pela média dos valores anteriores mais ou menos o respectivo desvio padrão. Os valores de  $K$  e  $Y$  podem ser escolhidos convenientemente, de acordo com a razão entre as intensidades do pico e do background. Nossa experiência sugere como valores típicos  $K=1$  e  $Y=3$ .

O programa para correção do background desenvolvido recupera os dados do arquivo gerado pelo programa de aquisição e armazenamento de dados, lista-os e permite que se selecione a região do perfil que se deseja estudar. Selecionada esta região, o programa determina automaticamente, de ambos os lados do pico de difração, os pontos que correspondem ao background. A esses pontos é ajustada uma reta, pelo método dos mínimos quadrados. O programa faz também uma análise estatística do ajuste dos pontos à reta, fornecendo o coeficiente de correlação da reta. Caso o ajuste dos pontos à reta seja insatisfatório, pode-se recomeçar o processo selecionando uma outra região do perfil e/ou definindo novos valores para  $K$  e  $Y$ .

Quando chega-se a um resultado satisfatório para a reta que define o background, esta é subtraída, ponto-a-ponto, do perfil experimental, resultando daí o perfil corrigido do background.

O programa permite então que iguale-se a zero os pontos da região do background que eventualmente sejam discrepantes e, em seguida, faz-se para cada ponto, a correção pelo fator de Lorentz-Polarização, segundo a equação I.12. Os dados corrigidos do background e do fator de Lorentz-polarização são então gravados em disquete, num novo arquivo que será utilizado pelo programa seguinte.

Opcionalmente este programa permite que faça-se uma sua-

vização (smoothing) dos valores de intensidade. Este procedimento é conveniente quando a intensidade do pico de difração é baixa ou quando o perfil é muito alargado, como no caso de metais deformados<sup>(6)</sup>, como é ilustrado na figura III.1.

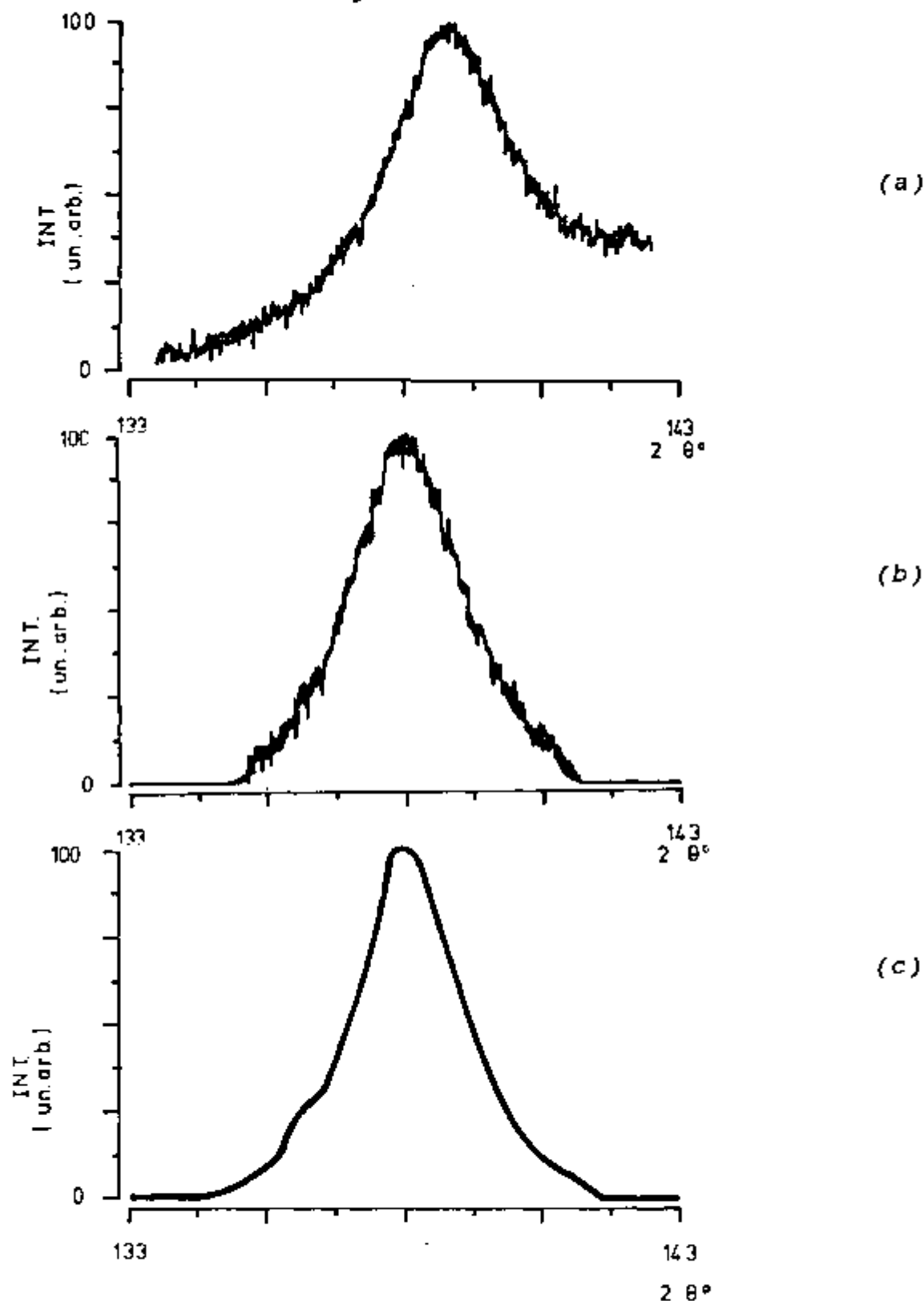


Figura III.1 - Perfis do pico de difração (222) de amostra de aço;  
 (a) Perfil experimental; (b) Corrigido do Background;  
 (c) suavizado.

Esta suavização é feita tomando-se como valor de intensidade para cada ponto, a média das intensidades dos pontos adjacentes. Assim cada intensidade  $I_i$  fica:

$$I_i = \sum_{j=i-k}^{i+k} I_j / (2k + 1)$$

onde  $k$  pode assumir o valor 1 ou 2, dependendo do passo angular usado na tomada de dados por step-scanning.

### III.4 - OBTENÇÃO DA SÉRIE DE FOURIER E CORREÇÕES DO DUBLETO $K_{\alpha 1} - K_{\alpha 2}$ E ALARGAMENTO INSTRUMENTAL. (PROG.FOURIER/RACHINGER/STOKES)

A teoria de difração de raios X prevê que um perfil de um pico de difração de uma amostra policristalina isenta de tensões e com cristalitos suficientemente grandes deve ser bastante estreito<sup>(6)</sup>. Na prática os perfis sempre apresentam algum alargamento além daquele devido às tensões e tamanho de cristalitos. Este alargamento adicional é devido à combinação de diversos fatores relacionados com o equipamento, tais como largura finita das fendas de colimação do feixe de raios X, tamanho da amostra, penetração dos raios X na amostra, focalização imperfeita, não resolução do dubleto  $K_{\alpha 1} - K_{\alpha 2}$  ou mesmo a largura das raias  $K_{\alpha 1} - K_{\alpha 2}$  quando o dubleto é resolvido. Todos esses fatores de alargamento podem ser agrupados sob o nome de 'alargamento instrumental'.

Para obter-se o perfil 'puro', que apresenta apenas o alargamento devido à estrutura do material, é necessário corrigir o perfil experimental, eliminando o alargamento instrumental.

O alargamento instrumental pode ser determinado através do perfil de difração de uma amostra (padrão), isenta de tensões e com cristalitos suficientemente grandes registrada nas mesmas condições experimentais que a amostra em estudo<sup>(5,6,7)</sup>. Assim o alargamento do perfil de difração do padrão representa o alargamento instrumental a ser corrigido do perfil experimental.

O princípio desta correção pode ser discutido em termos das três curvas mostradas na figura III.2.

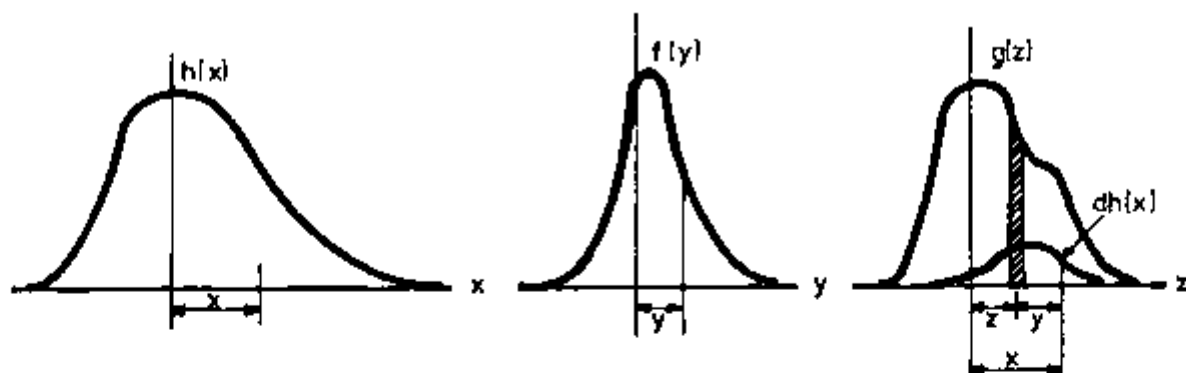


Figura III.2 - As tres curvas utilizadas na correção do alargamento instrumental:  $f(y)$  e o perfil 'puro' do alargamento estrutural,  $g(z)$  e o perfil do padrão e  $h(x)$  e o perfil experimental.

A distribuição de intensidades  $h(x)$  do perfil experimental consiste na superposição da função instrumental  $g(z)$  e uma função  $f(y)$  relacionada com os parâmetros físicos da amostra, tais como tamanho de cristalito e deformações.

A relação entre as três curvas é obtida considerando-se, na figura III.2, a área hachurada  $g(z)dz$  sobre a curva  $g(z)$ . Se existir adicionalmente um alargamento devido à estrutura da amostra, a área  $g(z)dz$  será expandida pela função  $f(y)$ , e na posição  $y$  a ordenada é a contribuição  $dh(x)$  na posição  $x = z + y$  sobre a curva  $h(x)$ . Como as ordenadas nas duas curvas são proporcionais às áreas dos picos<sup>(7)</sup>:

$$\frac{dh(x)}{f(y)} = \frac{g(z)dz}{A} \quad \text{III.1}$$

onde  $A$  é a área da curva  $f(y)$ . Substituindo-se  $y = x - z$ , a ordenada da curva  $h(x)$  será dada por:

$$h(x) = \frac{1}{A} \int g(z) f(x - z) dz \quad \text{III.2}$$

A equação III.2 indica que o perfil de difração da amostra é uma convolução de duas funções: uma que representa o alargamento devido aos fatores estruturais e outra que representa o alargamento devido aos fatores instrumentais. A determinação de  $f(y)$  através da equação III.2, quando  $h(x)$  e  $g(z)$  são conhecidos, não é trivial uma vez que  $f(y)$  será dentro da integral de convolução.

Uma forma rigorosa de resolver a equação III.2 e obter  $f(y)$  a partir das curvas  $h(x)$  e  $g(z)$  obtidas experimentalmente é

conhecida como método de Stokes<sup>(26)</sup>.

Pelo método de Stokes as três funções são expressas na forma de séries de Fourier no intervalo de  $-a/2$  a  $+a/2$ . Como  $h(x)$  é a mais larga das três curvas, o intervalo é escolhido de modo a incluir toda a curva  $h(x)$ . Usando a notação complexa temos:

$$f(y) = \sum_n F(n) \exp(-2\pi i n / a) \quad \text{III.3}$$

$$g(z) = \sum_{n_1} G(n_1) \exp(-2\pi i n_1 z/a) \quad \text{III.4}$$

$$h(x) = \sum_{n_2} H(n_2) \exp(-2\pi i n_2 x/a) \quad \text{III.5}$$

Substituindo estas expressões na equação III.2 temos:

$$h(x) = \frac{1}{A} \int \sum_{n_1} G(n_1) \exp(-2\pi i n_1 z/a) \sum_n F(n) \exp[-2\pi i n (x - z)] dz \quad \text{III.6}$$

A integral pode ser confinada aos limites  $-a/2$  a  $+a/2$  pois  $g(z)$  é não nula apenas neste intervalo.

Combinando os termos que envolvem  $z$ , podemos expressar  $h(x)$  como:

$$h(x) = \frac{1}{A} \sum_{n_1} \sum_n G(n_1) F(n) \exp(-2\pi i n x/a) \int_{-a/2}^{+a/2} \exp[-2\pi i (n_1 - n) z/a] dz \quad \text{III.7}$$

Como:

$$\int_{-a/2}^{+a/2} \exp[-2\pi i (n_1 - n) z/a] dz = \begin{cases} a & \text{se } n_1 = n \\ 0 & \text{se } n_1 \neq n \end{cases} \quad \text{III.8}$$

a expressão se reduz a:

$$h(x) = \frac{a}{A} \sum_n G(n) F(n) \exp(-2\pi i n x/a) \quad \text{III.9}$$

Comparando com a equação III.5 e igualando os coeficientes, obtemos:

$$\frac{a}{A} G(n) F(n) = H(n) \quad \text{III.10}$$

Normalmente estamos interessados apenas no formato da curva e, portanto, a constante  $a/A$  pode ser desprezada. Assim, os coeficientes de *Fourier* da curva  $f(y)$  são dados por:

$$F(n) = \frac{H(n)}{G(n)} \quad \text{III.11}$$

Por meio da equação III.11 temos uma solução exata e completamente geral da equação III.2. Entretanto a equação III.11 não é tão simples pois os três coeficientes podem ser complexos<sup>(7)</sup>:

$$F_r(n) + i F_i(n) = \frac{H_r(n) + i H_i(n)}{G_r(n) + i G_i(n)} \quad \text{III.12}$$

ou ainda:

$$F_r(n) = \frac{H_r(n) G_r(n) + H_i(n) G_i(n)}{G_r^2(n) + G_i^2(n)} \quad \text{III.13}$$

$$F_i(n) = \frac{H_r(n) G_i(n) - H_i(n) G_r(n)}{G_r^2(n) + G_i^2(n)} \quad \text{III.14}$$

Partindo das duas curvas obtidas experimentalmente,  $h(x)$  e  $g(z)$ , é necessário determinar-se os coeficientes em seno e em cosseno, que combinados de acordo com as equações III.13 e 14, fornecem os coeficientes  $F_r(n)$  e  $F_i(n)$ , a partir dos quais a função  $f(y)$  é sintetizada:

$$f(y) = \sum_n \left[ F_r(n) \cos 2 \pi n \frac{y}{a} + F_i(n) \sin 2 \pi n \frac{y}{a} \right] \quad \text{III.15}$$

As origens escolhidas para as duas curvas  $h(x)$  e  $g(z)$  são arbitrárias, ou seja, se as origens forem deslocadas as funções  $F_r(n)$  e  $F_i(n)$  serão diferentes, mas corresponderão à mesma função  $f(x)$  com origens diferentes, o que não tem efeito na forma do perfil.

O método de *Stokes* só pode ser utilizado se a função  $G(n)$  possuir um valor apreciável no intervalo no qual  $H(n)$  é diferente de zero, ou seja,  $G(n)$  deve ser muito larga em relação a  $H(n)$ , o que



equivale a dizer que  $g(z)$  deve ser estreita em comparação com  $h(x)$  <sup>(26)</sup>.

O trabalho envolvido na correção de Stokes pode ser reduzido se as três funções forem simétricas. Na maioria dos casos a assimetria dos picos é devida principalmente ao duplete  $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$  não resolvido, de modo que corrigindo-se  $h(x)$  e  $g(z)$  da contribuição de  $\alpha_2$  para obter-se os perfis  $h(x)$  e  $g(z)$  resultantes da raia  $\alpha_1$  apenas, se obtêm picos essencialmente simétricos <sup>(7)</sup>.

Dos métodos existentes para a separação do duplete  $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$  o método de *Rachinger* (também conhecido como método de *DuMond-Rachinger*) é considerado o melhor <sup>(16)</sup>. Na correção de *Rachinger* <sup>(5,6,7,16)</sup> considera-se a intensidade da raia  $K_{\alpha_2}$  como sendo a metade da intensidade da raia  $K_{\alpha_1}$ , e que a forma dos perfis resultantes das reflexões das duas raias é a mesma, sendo que o pico  $K_{\alpha_1}$  está deslocado de um ângulo

$$\Delta(2\theta) = 2 \tan \theta [\Delta\lambda/\lambda(\alpha_1)], \text{ onde } \Delta\lambda = \lambda(\alpha_2) - \lambda(\alpha_1) \quad \text{III.16}$$

O princípio da correção de *Rachinger* é ilustrado na figura III.3.

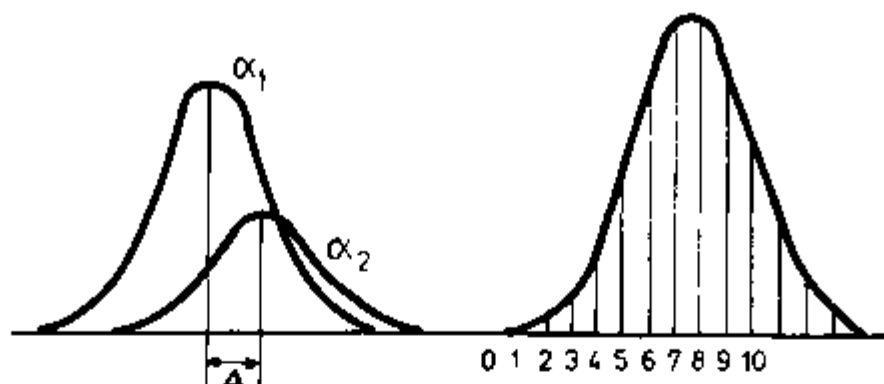


Figura III.3 - Correção de *Rachinger*.

Na figura III.3 o perfil da esquerda representa a contribuição de  $K_{\alpha_1}$  e  $K_{\alpha_2}$  separadamente, enquanto que o perfil da direita mostra a superposição das duas raias, tal como se obtém experimentalmente.

Para proceder à correção, estabelecemos intervalos de largura  $\Delta 2\theta/m$ , a partir da extremidade esquerda do perfil experimental, onde a intensidade é nula e dividimos toda a extensão do perfil em intervalos com essa largura, numerando-os como 0, 1, 2, ..., i, ..., n até a extremidade direita. O valor de  $m$  no nosso caso é a parte inteira da razão entre  $\Delta 2\theta$  e o passo angular utilizado no registro

dos perfis por 'step-scanning'. Vamos denominar  $I_1$  a intensidade do perfil experimental no  $i$ -ésimo dos  $n$  intervalos e  $I_1(\alpha_1)$  a parte de  $I_1$  devida apenas a  $\alpha_1$ . Assim:

$$I_1(\alpha_1) = I_1 - \frac{1}{2} I_{1-m}(\alpha_1) \quad \text{III.17}$$

Aplicando-se este procedimento para cada ponto experimental, no sentido crescente de  $2\theta$ , obtem-se o perfil corrigido dos efeitos da raia  $K_{\alpha_2}$  com uma precisão satisfatória desde a extremidade esquerda até aproximadamente a metade da parte descendente do perfil, a partir de onde as diferenças entre  $I_1$  e  $I_{1-m}(\alpha_1)$  envolvem quantidades muito próximas e assim a precisão é baixa. Nesta região pode-se utilizar um procedimento de suavização semelhante ao descrito no item anterior para eliminar as flutuações.

Gangulee<sup>(27)</sup> faz um desenvolvimento do método de *Rachinger*, efetuando a correção dos efeitos da raia  $K_{\alpha_2}$  nos coeficientes da série de *Fourier* que representa o perfil experimental. A vantagem deste procedimento é que o erro da correção de *Rachinger* é uniformemente distribuído por todo o perfil<sup>(27)</sup>.

Podemos denominar as distribuições de intensidades dos perfis relativos às raias  $K_{\alpha_1}$ ,  $K_{\alpha_2}$  e o perfil experimental ( $K_{\alpha_1} + K_{\alpha_2}$ ) como  $I_1(x)$ ,  $I_2(x)$  e  $I(x)$  respectivamente, onde  $x$  é a posição angular.

Então:

$$I(x) = I_1(x) + I_2(x) \quad \text{III.18}$$

Considerando que  $I_2(x)$  tem a mesma forma que  $I_1(x)$ , podemos escrever:

$$I_2(x) = R I_1(x - \Delta) \quad \text{III.19}$$

onde  $R$  é a razão entre as intensidades das raias  $I_{\alpha_2}/I_{\alpha_1}$  e  $\Delta$  a separação angular entre as reflexões de  $K_{\alpha_1}$  e  $K_{\alpha_2}$ .

Expandindo-se  $I_1(x)$  em série de *Fourier* no intervalo de  $-a/2$  a  $+a/2$ , temos:

$$I_1(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} A'_n \cos \frac{2\pi n x}{a} + \sum_{n=-\infty}^{\infty} B'_n \sen \frac{2\pi n x}{a} \quad \text{III.20}$$

Combinado as equações III.19 e III.20, temos:

$$I_2(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} R \left( A'_n \cos \frac{2\pi n \Delta}{a} - B'_n \sin \frac{2\pi n \Delta}{a} \right) \cos \frac{2\pi n x}{a} + \\ + \sum_{n=-\infty}^{\infty} R \left( A'_n \sin \frac{2\pi n \Delta}{a} + B'_n \cos \frac{2\pi n \Delta}{a} \right) \sin \frac{2\pi n x}{a} \quad \text{III.21}$$

A intensidade do perfil experimental será:

$$I(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n \cos \frac{2\pi n x}{a} + \sum_{n=-\infty}^{\infty} B_n \sin \frac{2\pi n x}{a} \quad \text{III.22}$$

Podemos definir as grandezas  $p_n$  e  $q_n$  como:

$$p_n = 1 + R \cos \frac{2\pi n \Delta}{a} \quad \text{III.23}$$

$$q_n = R \sin \frac{2\pi n \Delta}{a} \quad \text{III.24}$$

Comparando os coeficientes nas equações III.20, III.21 e III.22 temos:

$$A_n = A'_n p_n - B'_n q_n \quad \text{III.25}$$

$$B_n = A'_n q_n + B'_n p_n \quad \text{III.26}$$

Resolvendo estas equações para  $A_n$  e  $B_n$ , teremos:

$$A_n = \frac{A_n p_n + B_n q_n}{p_n^2 + q_n^2} \quad \text{III.27}$$

$$B_n = \frac{-A_n q_n + B_n p_n}{p_n^2 + q_n^2} \quad \text{III.28}$$

O valor de  $\Delta$  pode ser calculado facilmente para qualquer reflexão de Bragg e, portanto, se  $R$  é conhecido pode-se calcular os coeficientes de Fourier do perfil devido apenas à raia  $K_{\alpha 1}$  por meio

das equações III.23, III.24, III.27 e III.28, a partir dos coeficientes de *Fourier* do perfil experimental.

Esta técnica de correção dos efeitos da raia  $K_{\alpha 1}$  em perfis de difração de raios X é considerada moderna e elegante por trabalhar diretamente no espaço de *Fourier* <sup>(28)</sup>.

O programa desenvolvido lê os arquivos de dados dos perfis da amostra e do respectivo padrão, já corrigidos do background e do fator de Lorentz-polarização pelo programa anterior e centraliza os perfis pela posição do máximo de cada pico, o que é necessário para realizar-se a deconvolução. Em seguida é aplicada, em ambos os perfis, a transformada de *Fourier* para determinação dos coeficientes da série de *Fourier* que representa cada perfil. Para realizar este procedimento foi necessária a otimização do programa de modo a possibilitar a realização dos cálculos em tempos factíveis e o armazenamento das variáveis na memória de um microcomputador APPLE II+ com 64Kbytes de memória RAM. Para tanto foi utilizado um algoritmo de Transformada Rápida de *Fourier* (Fast Fourier Transform - FFT) <sup>(28,29,30)</sup>.

Determinados os coeficientes de *Fourier* dos dois perfis experimentais, é feita a correção de *Rachinger-Gangulee* em cada um deles, que são também normalizados de modo que suas intensidades sejam iguais.

É possível, então, por meio da aplicação da transformada inversa de *Fourier* (Inverse Fast Fourier Transform - IFFT), obter-se cada um dos perfis no espaço real. A obtenção dos perfis no espaço real depois de realizada a correção de *Rachinger-Gangulee* é interessante para se visualizar os perfis sem influência da raia  $K_{\alpha 2}$ . Os valores de intensidade dos perfis assim obtidos são gravados em um arquivo em disquete para serem depois graficados por outro programa.

É feita então a deconvolução dos dois perfis pelo método de Stokes, para obter-se os coeficientes de *Fourier* do perfil de difração da amostra, livre do alargamento instrumental.

É possível reconstituir este perfil, no espaço real, a partir dos coeficientes de *Fourier* com a aplicação da transformada inversa discreta de *Fourier* (Inverse Discrete Fourier Transform - IDFT). A transformada inversa rápida de *Fourier* não é conveniente neste caso pois a sua precisão não é satisfatória. Entretanto com a utilização da transformada inversa discreta o programa se torna demasiadamente lento.

Os valores de intensidade do perfil assim obtido são gravados em um arquivo em disquete para posteriormente serem graficados.

O programa fornece, então, os coeficientes de *Fourier* do perfil 'puro', através de listagem impressa, e em arquivo em disco, que serão utilizados para a determinação da microdeformação quadrática média, pelo método de *Warren-Averbach*. Uma versão do programa permite a determinação da microdeformação e do tamanho médio de cristalitos diretamente, por meio de outros métodos<sup>(28,31,32,33)</sup>.

Este programa apresenta algumas limitações devido ao tipo de microcomputador utilizado. Em um microcomputador APPLE II+ com 64Kbytes de memória RAM, o número máximo de pontos para a série de *Fourier* é  $2^9$ , ou seja 512 pontos e o tempo total de processamento para se obter os coeficientes de *Fourier* do perfil corrigido pode chegar a cerca de uma hora.

A grande vantagem deste sistema por nós adaptado ao difratômetro utilizado, consiste em se poder realizar todo o processo, desde a coleta de dados experimentais até os resultados finais sem a necessidade de manipulação ou digitação dos dados.

### III.5 - IMPRESSÃO DOS PERFIS (PROG.PLOT)

Por meio deste programa pode-se traçar no monitor do microcomputador e imprimir os perfis de difração cujos dados tenham sido armazenados em disquete por um dos programas anteriores.

Esses arquivos podem ser de quatro tipos diferentes:

- Arquivo AQ/DADOS: arquivo dos dados do perfil experimental;
- Arquivo BGLP: arquivo com dados do perfil experimental corrigido do background e pelo fator de Lorentz-polarização;
- Arquivo IFFT: perfil corrigido do dubleto  $K\alpha_1 - K\alpha_2$  obtido dos coeficientes de *Fourier* pela aplicação da IFFT;
- Arquivo IDFT: perfil corrigido do alargamento instrumental obtido dos coeficientes de *Fourier* do perfil deconvoluído, pela aplicação da IDFT.

Estes arquivos de dados diferem entre si na formatação e, portanto, é necessário um procedimento específico para graficar os dados de cada um deles.

A traçagem dos perfis é útil para ilustrar, visualizar e comparar os perfis de difração antes e depois das correções, permi-

tindo acompanhar visualmente o efeito dessas correções nos perfis, e a detecção de erros ou enganos.

A figura III.4 ilustra os perfis graficados por meio deste programa. A figura III.4.a mostra o perfil do pico (222) de uma amostra de Cu, deformada por lamagem, tal como registrada experimentalmente pelo programa AQ/DADOS. A figura III.4.b mostra o perfil do pico (222) de uma amostra de Cu idêntica à anterior, que sofreu um tratamento térmico de recristalização a 800°C por 1 hora em vácuo (amostra padrão para a correção de Stokes), registrada nas mesmas condições. As figura III.4.c e III.4.d mostram os mesmos perfis anteriores, respectivamente, corrigidos do background e pelo fator de Lorentz-polarização. As figuras IV.4.e e IV.4.f mostram os mesmos perfis depois de corrigidos dos efeitos do duplete  $K_{\alpha}$ , obtidos dos coeficientes de Fourier pela aplicação da transformada inversa rápida (IFFT), e finalmente a figura III.4.g mostra o perfil corrigido do alargamento instrumental pela deconvolução dos perfis anteriores (método de Stokes), obtido dos coeficientes de Fourier pela aplicação da transformada inversa discreta, ou seja, o perfil 'puro' do pico (222) da amostra de cobre deformada, cujo alargamento representa apenas os efeitos estruturais da amostra.

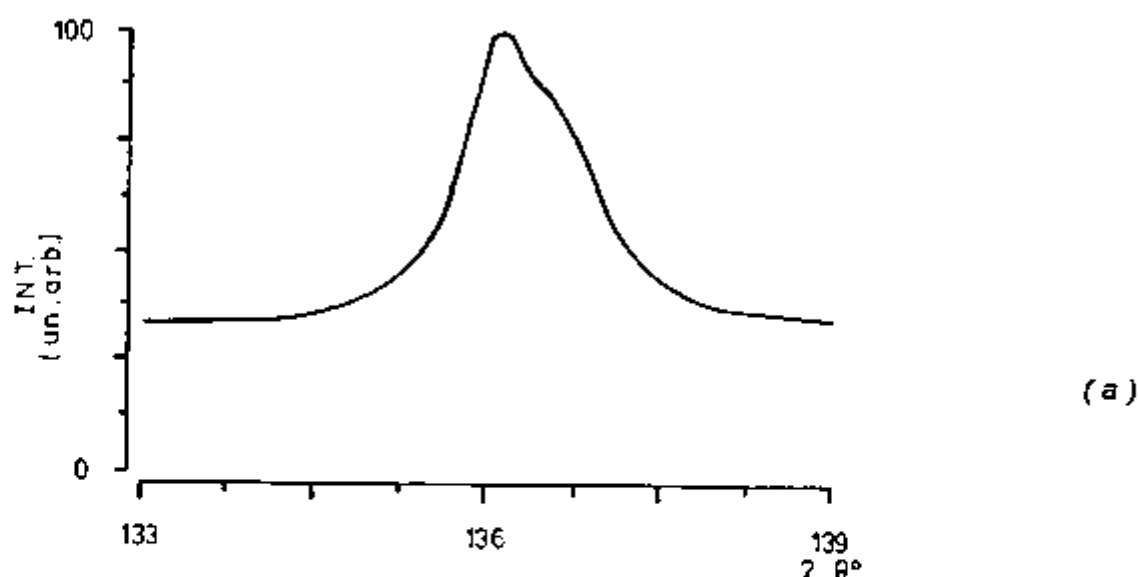
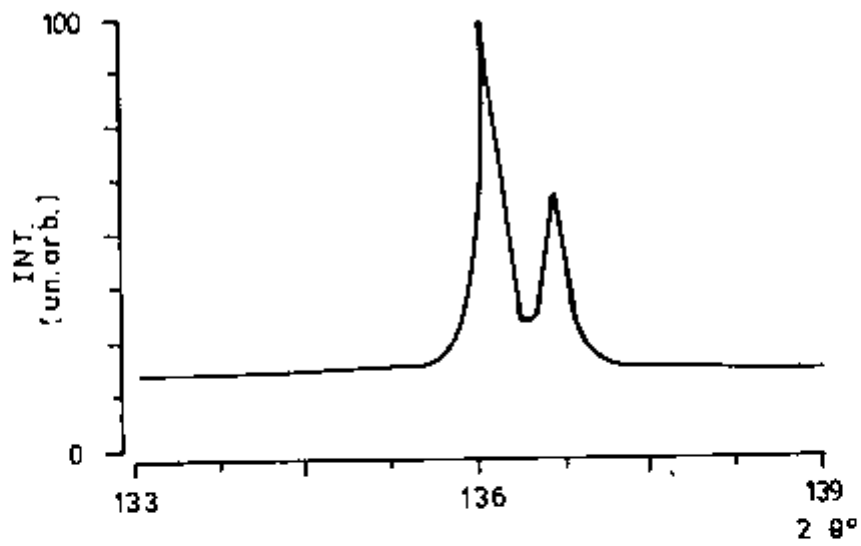
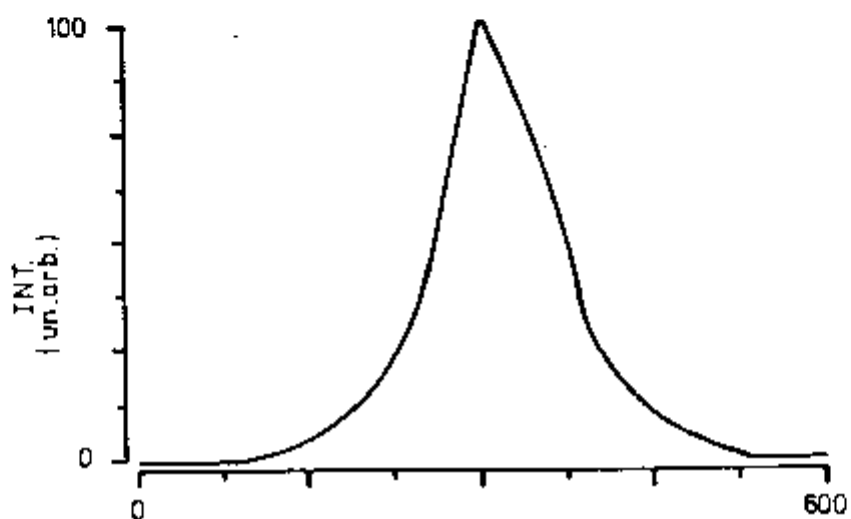


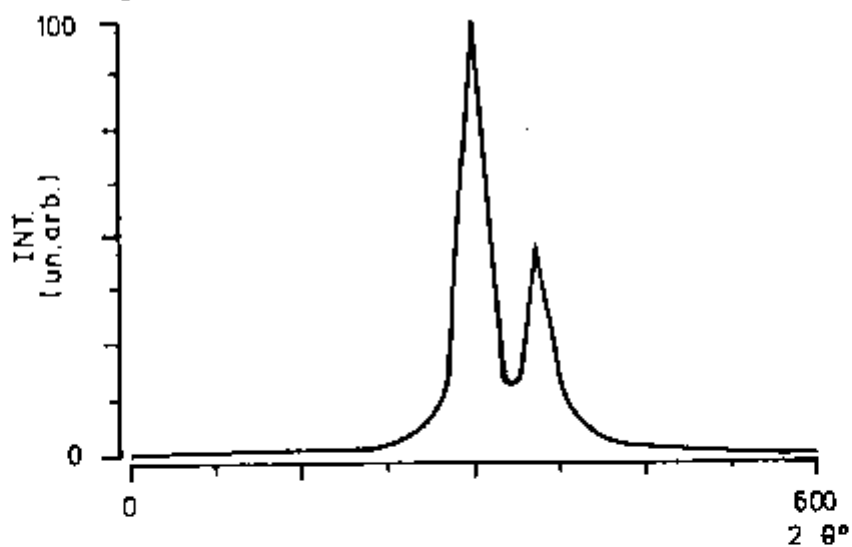
Figura III.4 - Perfis experimentais do pico (222) de amostras de Cu deformada (a).



(b)

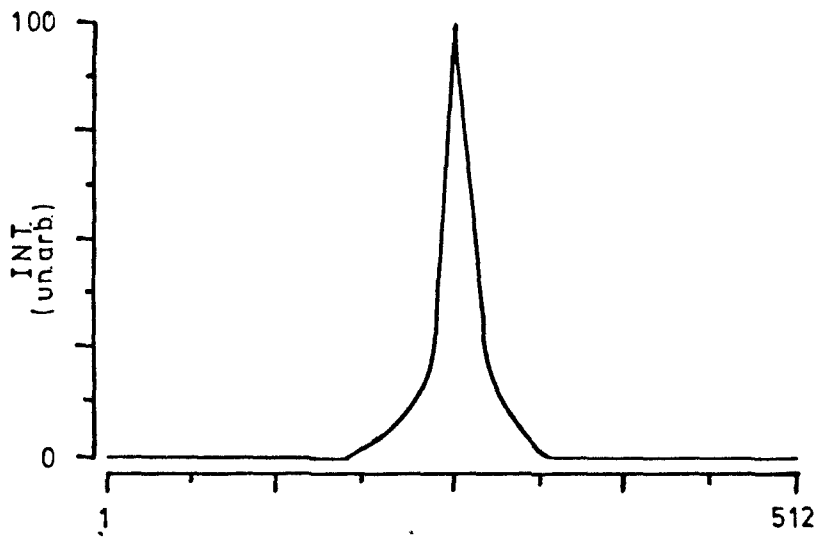


(c)

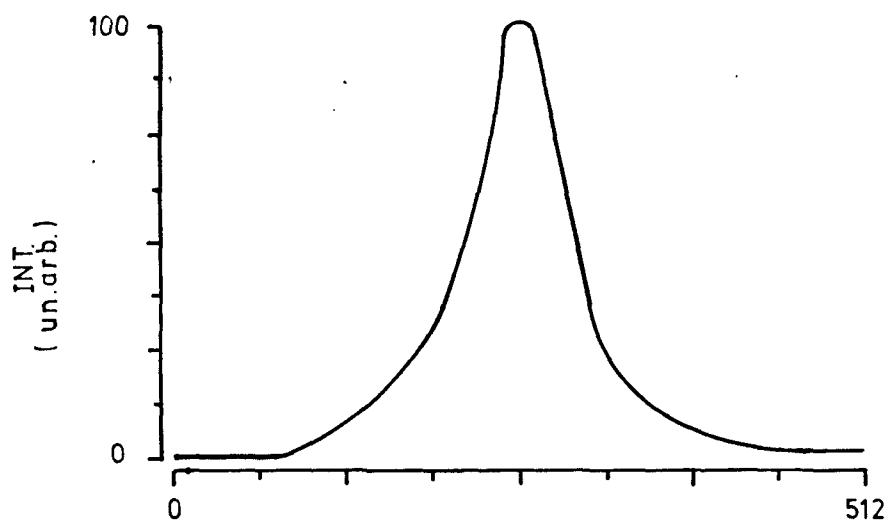


(d)

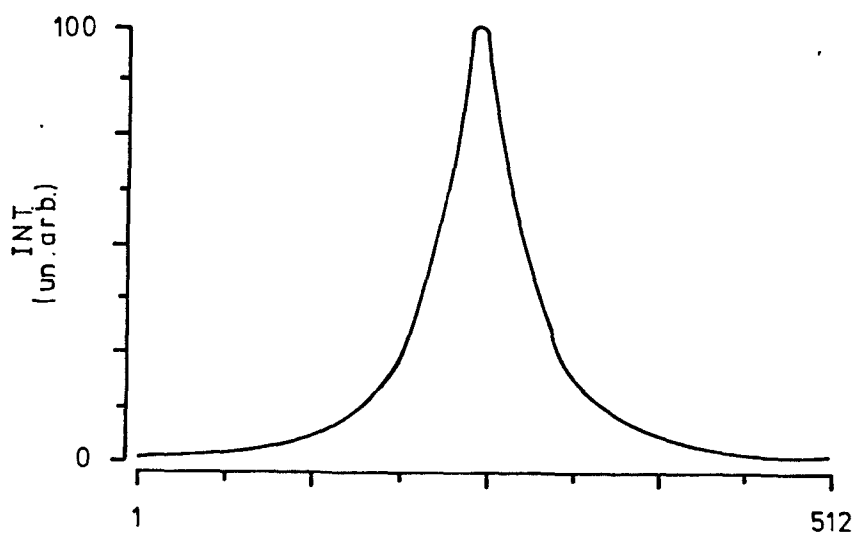
Figura III.4 - Perfis experimentais do pico (222) de amostras de Cu recristalizada (b); (c) e (d) perfis corrigidos do background e fator de Lorentz-polarização.



(e)



(f)



(g)

Figura III.4 - (e) e (f) perfis corrigidos do dubleto  $K_{\alpha}$ . (g) perfil 'puro' do pico (222) da amostra deformada.



### III.6 - DETERMINAÇÃO DA POSIÇÃO DE PICOS E PROBABILIDADE DE FALHAS DE EMPILHAMENTO (PROG.POS/PICO/ALPHA).

A probabilidade de falhas de empilhamento, conforme discutido anteriormente, é obtida a partir do deslocamento relativo dos picos de difração. Para determinar-se esse deslocamento é necessário que se determine com precisão a posição dos picos de difração.

Existem diversos métodos, gráficos e analíticos, para determinar-se a posição angular de um pico de difração<sup>(34)</sup>. O método considerado padrão consiste em ajustar os pontos experimentais, registrados pela técnica de contagem passo-a-passo, cujas intensidades sejam maiores que 85% da intensidade máxima, a uma parábola, e tomar o eixo dessa parábola como sendo a posição de máximo do pico<sup>(5,34)</sup>.

A equação de uma parábola cujo eixo é paralelo ao eixo y e as coordenadas do vértice são (h,k) é<sup>(5)</sup>:

$$(x - h)^2 = p (y - k) \quad \text{III.29}$$

Fazendo-se  $x = 2\theta$  e  $y = I$ , esta equação representa a forma do perfil de difração na região de seu pico<sup>(5)</sup>. Substituindo-se pares de valores " $2\theta \times I$ " na equação e resolvendo para h pelo método dos mínimos quadrados, teremos então o valor de h igual à posição  $2\theta_0$  do pico. Apenas dois ou três pontos em cada lado do pico são suficientes para o ajuste da parábola com excelente precisão<sup>(5)</sup>. O procedimento mais comum, ilustrado na figura III.5, requer que se meça apenas três intensidades em posições angulares igualmente espaçadas pelo mesmo intervalo c<sup>(5,34)</sup>. Sendo  $I_1$ ,  $I_2$  e  $I_3$  as intensidades observadas correspondentes aos ângulos  $2\theta_1$ ,  $2\theta_1 + c$  e  $2\theta_1 + 2c$ , já corrigidos pelo fator de Lorentz-polarização, e  $a = I_2 - I_1$  e  $b = I_2 - I_3$ , a posição angular do pico será dada por<sup>(5,34)</sup>:

$$2\theta_0 = 2\theta_1 + \frac{c}{2} \left( \frac{3a + b}{a + b} \right) \quad \text{III.30}$$

O programa desenvolvido determina as intensidades, em torno do pico, cujas intensidades seja maiores ou iguais a 85% do máximo, para os picos (111) e (200) da amostra padrão e da amostra deformada e corrige-as pelo fator de Lorentz-polarização. Em seguida calcula a posição de cada pico ajustando a parábola a três pontos: o ponto de intensidade máxima e os pontos adjacentes de ambos os

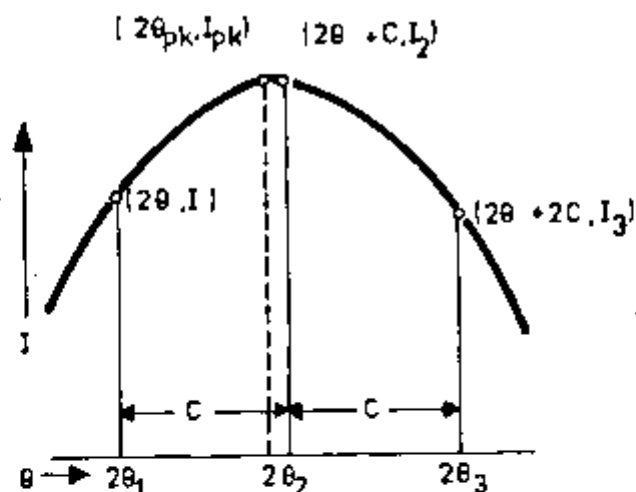


Figura III.5 - Ajuste da parábola a três pontos.

lados. São determinadas as parábolas para o ponto de máximo e os pontos imediatamente adjacentes, os segundo adjacentes, os terceiros adjacentes, e assim adiante, até que as intensidades sejam menores que 85% do máximo. Toma-se, então, como posição do pico, a média dos valores obtidos para todas as parábolas. Assim, são determinadas as posições dos picos  $(111)_p$ ,  $(200)_p$ ,  $(111)_d$  e  $(200)_d$  e, por meio da equação II.17, é determinada a probabilidade de falhas de empilhamento. Os subscritos p indicam a amostra padrão e os subscritos d a amostra deformada.

### III.7 - CORREÇÃO DE ROTHMAN-COHEN

O ajuste de background é, para a análise de Fourier, a maior fonte de erros experimentais pois os coeficiente para valores pequenos de L são determinados pelas caudas do pico de difração, e  $A_0$ , o coeficiente de Fourier em cosseno para  $L=0$ , representa a intensidade integrada do pico<sup>(43)</sup>.

Os coeficientes de Fourier para L pequeno, embora mais sensíveis ao ajuste de background, são importantes na análise pois determinam o tamanho efetivo de partícula  $D_{ef}(hkl)$ <sup>(43)</sup>. Um erro de truncamento do perfil de 2% de sua altura pode resultar num erro de 15% no valor de  $A_0$ . Esse erro se propaga pelos demais coeficientes quando da normalização para  $A_0 = 1$ . Isto faz com que a curva de  $A_L$  versus L (ou  $A_n$  versus n) tenha a forma de um sigma invertido, ou seja,  $A_L$  tende a zero assintoticamente quando L tende a zero. Este comportamento é normalmente conhecido como "efeito gancho" (hook

effect).

Rothman e Cohe<sup>(43)</sup> sugerem um procedimento para correção dos efeitos do truncamento nos valores de  $A_L$  para  $L$  pequeno. Um pequeno truncamento não afeta significativamente os coeficientes  $A_n$  para  $n$  intermediário, pois esses coeficientes representam posições mais intensas do pico e não as caudas. Portanto, para valores intermediários de  $n$ , a curva  $\ln A_n$  versus  $n$  deve apresentar um comportamento linear. Além disso esta região linear deve ter a mesma inclinação para o pico truncado e para o pico correto, sendo que a única diferença será um pequeno deslocamento vertical devido à normalização<sup>(43)</sup>. Consequentemente podemos fazer a correção extrapolando a porção linear da curva (valores intermediários de  $n$ ) e renormalizando todos os  $A_n$  de modo que  $A_0=0$ . Isto é ilustrado nas figuras III.6 e III.7. Na figura III.6 temos  $A_n$  versus  $n$ , onde podemos notar o efeito gancho. Na figura III.7 temos os mesmos pontos da figura anterior, com a extrapolação linear dos pontos para  $n$  intermediário e a renormalização para  $A_0=0$ .

O programa desenvolvido lê os coeficiente de Fourier do perfil deconvoluido, plota-os e pede que se escolha os pontos para a regressão. Em seguida ajusta a reta e renormaliza os coeficientes para  $A_0=0$ . O programa fornece também o coeficiente  $A(L=50)$  e determina o valor de  $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111}$  pelo método de Warren-Averbach.

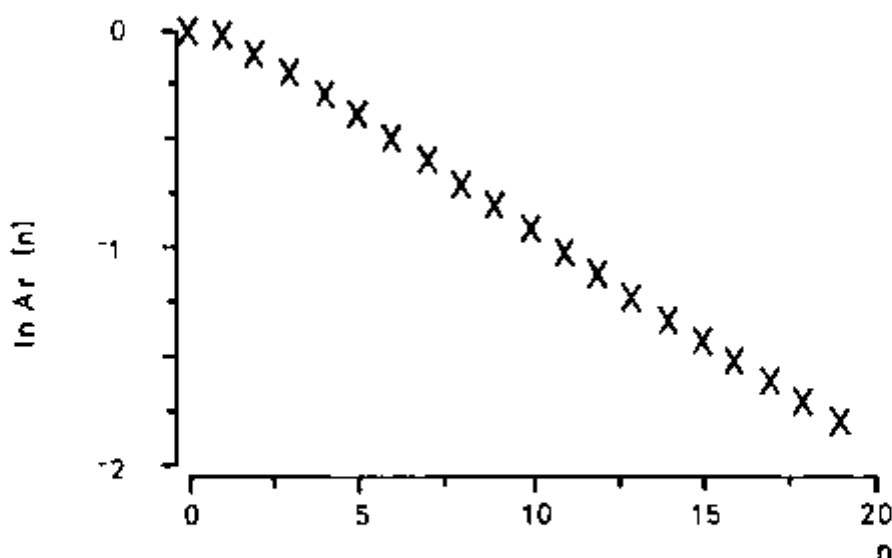


Figura III.6 - Coeficiente de Fourier  $\ln A_n$  versus  $n$ .

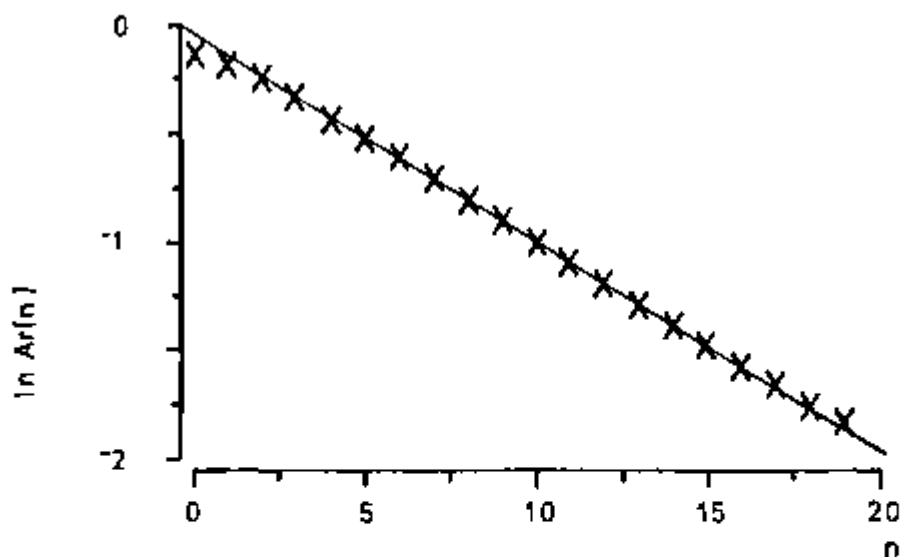


Figura III.7 - Coeficiente de Fourier  $\ln A_n$  versus  $n$  com a correção de Rothman-Cohen.

### III.8 - DIAGRAMAS DE BLOCOS

A seqüência dos procedimentos para a análise dos perfis e do deslocamento de picos de difração é ilustrada pelos diagramas de blocos abaixo:

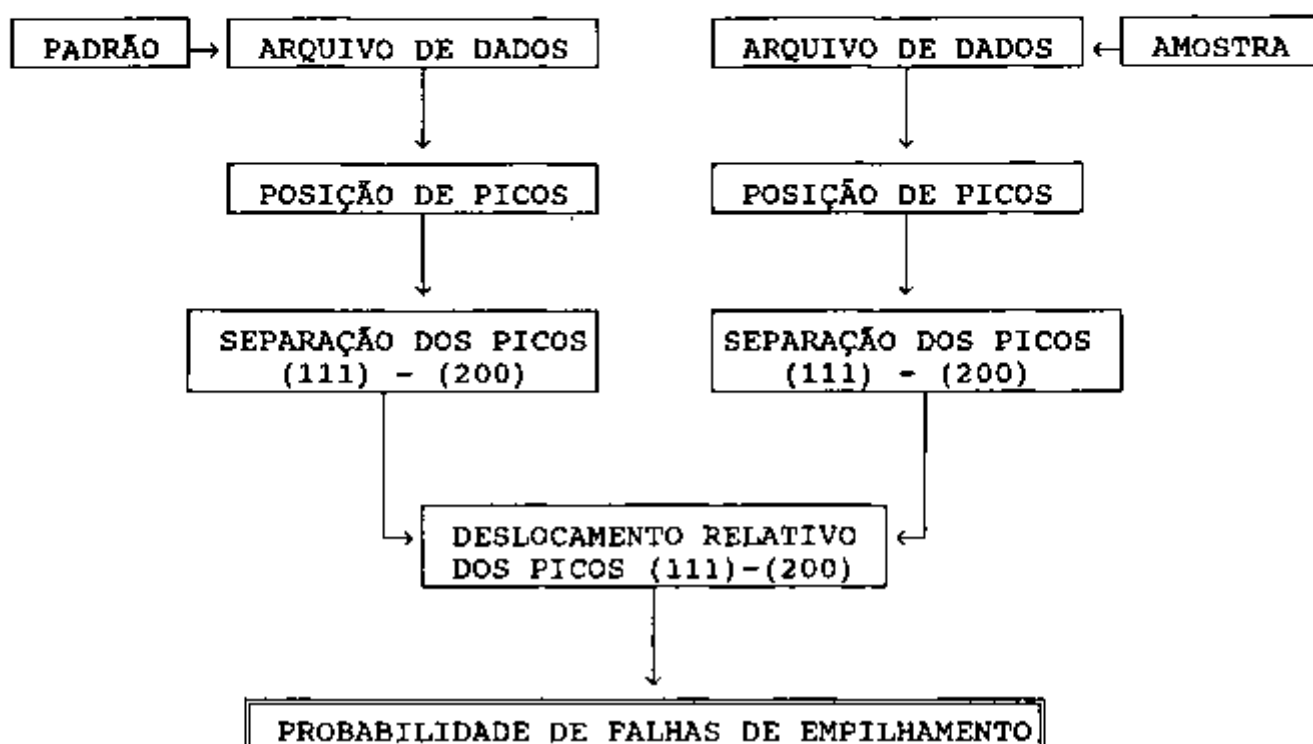


Figura III.8 - Diagrama de blocos - Determinação da probabilidade de falhas de empilhamento.

A figura III.6 mostra o diagrama de blocos que ilustra o procedimento para a determinação da probabilidade de falhas de empilhamento a partir do deslocamento relativo de picos de difração de raios X.

A figura III.7 mostra o diagrama de blocos que ilustra o procedimento para a determinação da microdeformação quadrática média para análise do alargamento de perfis de difração.

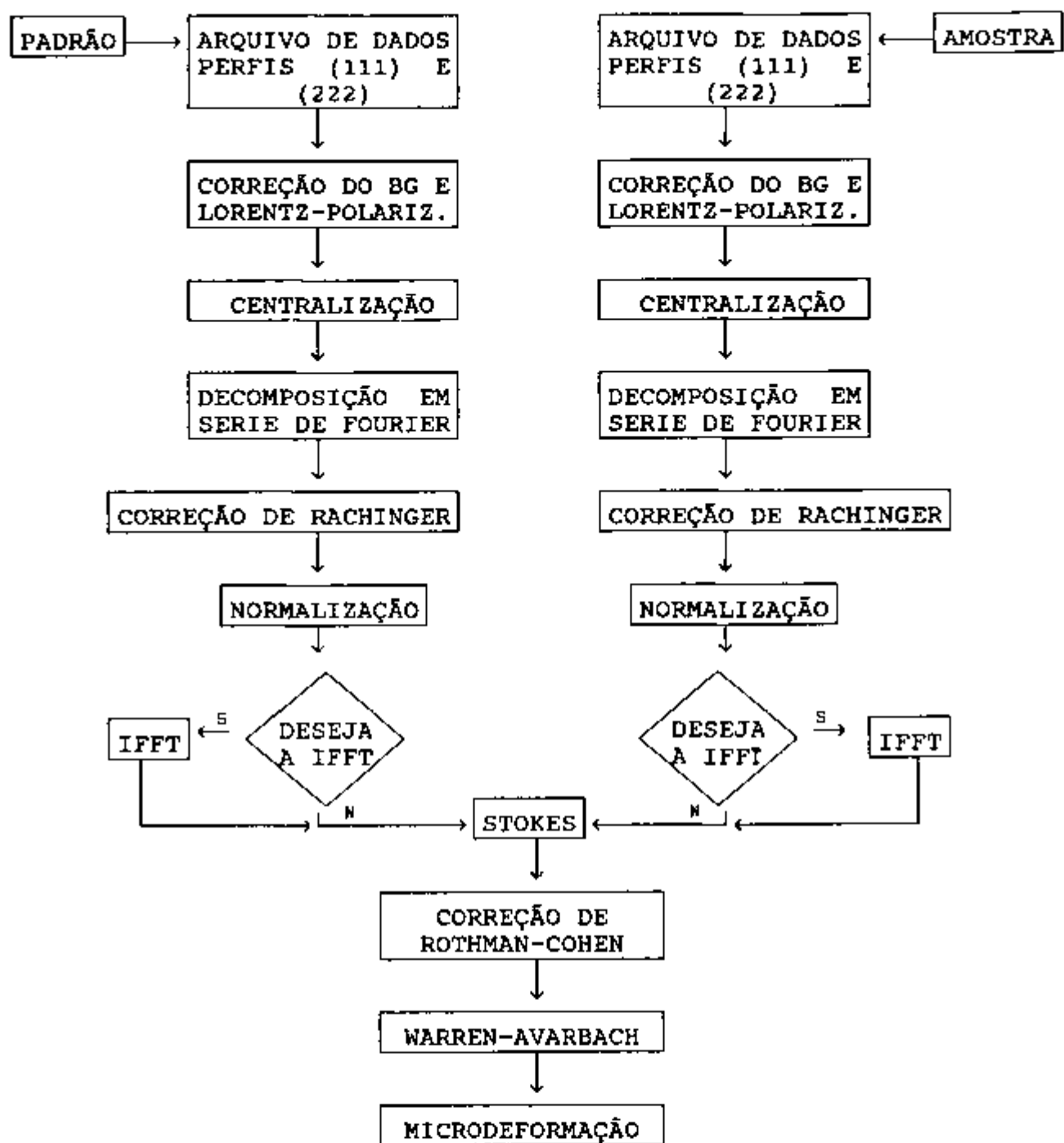


Figura III.9 - Diagrama de blocos - Determinação da microdeformação quadrática média.

## IV - ESTABELECIMENTO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E MATERIAIS UTILIZADOS

### IV.1 - ESTABELECIMENTO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS

Para se aplicar a análise de perfis e deslocamento de picos de difração de raios X é necessário medir as intensidades de raios X espalhadas pela amostra com a maior precisão possível<sup>(16)</sup>. Para tanto é necessário grande cuidado na escolha da radiação, geometria e alinhamento do difratômetro.

A maioria dos trabalhos mais recente sobre alargamento de picos de difração de raios X tem sido realizados com filtragem da radiação  $K\beta$ , em contraste com os trabalhos mais antigos com filme, que usavam quase exclusivamente radiação monocromática<sup>(16)</sup>.

O uso de radiação filtrada juntamente com a utilização de um analisador de altura de pulso no sistema de detecção, produz resultados satisfatórios quando não é excitada radiação fluorescente na amostra<sup>(16)</sup>.

Na escolha da radiação a ser utilizada, deve-se considerar dois fatores principais<sup>(5)</sup>:

- O comprimento de onda da radiação deve ser menor que os degraus de absorção dos átomos da amostra.
- O comprimento de onda da radiação deve ser tal que permita o registro dos picos a serem estudados.

Neste trabalho é necessário que se obtenha os perfis dos picos correspondentes aos planos (111), (200) e (222) dos metais Cu, Al, Ni, Ag e Au, e dos aços inoxidáveis austeníticos, cujos principais componentes são Fe, Cr e Ni, cujos degraus de absorção K são dados na tabela IV.1.

ELEMENTO	DEGRAUS DE ABSORÇÃO K (Å)
Fe	1,743
Cr	2,070
Ni	1,488

Tabela IV.1 - Degráus de absorção K dos elementos Fe, Cr e Ni<sup>(2)</sup>.

As radiações normalmente utilizadas em difração de raios X são as raias características  $K\alpha$  dos elementos Mo, Cu, Co, Fe e Cr cujos comprimentos de onda são dados na tabela IV.2.

ANÓDO	COMPRIMENTO DE ONDA DAS RAIAS CARACTERÍSTICAS (Å)			
	K- $\alpha_1$	K- $\alpha_2$	K- $\bar{\alpha}$ *	K- $\beta$
Mo	0,70930	0,71359	0,71073	0,63229
Cu	1,54056	1,54439	1,54184	1,39222
Co	1,78897	1,79285	1,79026	1,62079
Fe	1,93604	1,93998	1,93735	1,75661
Cr	2,28970	2,29361	2,29100	2,08487

\* média ponderada de  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$

Tabela IV.2 - Comprimentos de onda das radiações normalmente utilizadas em difração de raios X <sup>(6)</sup>.

Podemos concluir, a partir dessas tabelas, que as radiações características do cobre e do molibdênio provocam a excitação de radiação fluorescente nos principais componentes desses aços. Por outro lado, usando-se a radiação  $K\alpha$  do cromo não seria possível obter os perfis das reflexões (222) do níquel e dos aços austeníticos.

Portanto dessas radiações apenas as raias características  $K\alpha$  de Cobalto e Ferro prestam-se para este estudo. Assim, os perfis de difração das amostras de aços inoxidáveis austeníticos foram registrados pelo menos uma vez com cada uma dessas radiações, enquanto que os perfis dos metais puros foram registrados também com radiação Cu- $K\alpha$ .

A tensão e a corrente de excitação aplicadas ao tubo de raios X são limitadas pela potência do gerador e pela potência máxima que pode ser aplicada ao tubo. Assim, para os tubos com anodos de Fe e Cu foi usada a tensão de 40KV e corrente de 20mA e para o tubo com anodo de Co a tensão de 35KV e a corrente 10mA.

O passo, ou intervalo de contagem pela técnica de step-scanning, deve ser o menor possível para obtermos o perfil com maior precisão e melhores resultados nas correções de *Rachinger* e *Stokes*.

No equipamento utilizado, o menor valor de passo possível é  $0,01^\circ$  (em  $2\theta$ ). Devido à limitação de 512 pontos no programa de transformada de Fourier, a largura máxima do perfil que pode ser estudada usando-se este passo é  $5,12^\circ$ . Entretanto os perfis dos picos (222) de metais deformados registrados com radiação de Fe e Co,



especialmente os aços austeníticos, podem ter larguras totais da ordem de  $6^\circ$  a  $8^\circ$ , e além disso é necessário registrar as caudas dos perfis até grandes distâncias dos picos, para determinar-se o background com segurança. Assim, foi empregado o passo  $0,01^\circ$  no registro dos perfis dos metais puros e dos perfis (111) dos aços e passo  $0,02^\circ$  para os perfis (222) dos aços.

Para a determinação das posições dos picos (111) e (200) foram usados passos de  $0,01^\circ$ ,  $0,02^\circ$  e  $0,05^\circ$ , dependendo do alargamento do perfil, de modo que fosse possível obter, para cada pico, entre 7 e 15 pontos com intensidades maiores que 85% da intensidade máxima do respectivo pico.

Os tempos de contagem em cada posição variaram entre 80s para os picos mais intensos das amostras padrão e 200s para os menos intensos das amostras deformadas. Estes tempos foram determinados de forma a obtermos intensidades suficientes para garantir boas estatísticas de contagens<sup>(3,35)</sup>.

Para a determinação das posições dos picos, os tempos de contagem foram de 1000 a 2000s, dependendo da intensidade do pico.

Cada perfil foi registrado numa extensão angular que variou de  $4^\circ$  (em  $2\theta$ ) para os mais estreitos, até  $10^\circ$  para os mais alargados, sempre garantindo que o intervalo registrado cobrisse o perfil até que suas caudas atingissem os níveis mínimos de intensidade. Isto é importante para o cálculo dos coeficientes de Fourier<sup>(3,5,6,7,13,15,16)</sup>.

A geometria de difração é determinada pela necessidade de obter-se intensidades espalhadas razoavelmente altas. A técnica de focalização de Bragg-Brentano, com a amostra plana é, usualmente, a mais conveniente<sup>(6,16)</sup>.

O aparelho utilizado foi um difratômetro Rigaku, composto de um gerador modelo Geigerflex, um goniômetro modelo SG-8 com geometria de focalização de Bragg-Brentano, um detetor de cintilação com cristal de NaI:Tl e eletrônica associada. O analisador de altura de pulso foi ajustado para registrar aproximadamente 90% da intensidade da raia característica da radiação empregada.

As medidas foram realizadas com a temperatura ambiente estável dentro da faixa de  $\pm 1^\circ\text{C}$ , e na faixa de  $18^\circ\text{C}$  a  $22^\circ\text{C}$  de uma série de medidas para outra.

Ao sistema eletrônico de contagem por step-scanning foi adaptado, por meio de uma interface apropriada, um microcomputador APPLE II+ de marca MicroEngenho, com 64Kbytes de memória RAM, com

dois acionadores de disco flexível e impressora gráfica, conforme descrito anteriormente. O microcomputador fez registro dos valores de ângulo versus intensidade e o armazenamento desses dados em arquivos seqüenciais em disquetes flexíveis de 5 1/4".

As larguras das fendas de colimação do feixe de raios X determinam a divergência do feixe e a área iluminada da amostra, e portanto interferem no alargamento instrumental dos perfis. Fendas mais largas resultam em aumento da intensidade difratada e diminuição da resolução, enquanto que fendas mais estreitas tem efeito contrário. Para perfis de difração muito largos, como os obtidos para metais deformados, deve-se usar fendas de recepção e de divergência (receiving slit e divergence slit) relativamente largas e 'soller slits' de média resolução. Para perfis estreitos, como os obtidos para limalhas bem recozidas, a geometria é consideravelmente melhorada com o uso de fendas de recepção e divergência estreitas e 'soller slits' de alta resolução.

A partir de um estudo comparativo entre os diversos arranjos de fendas, concluímos que um bom compromisso entre resolução e intensidade, no registro dos perfis, pode ser obtido com a utilização de 'soller slits' de 3°, fenda de divergência de 1/2°, fenda de recepção de 0,3mm e fenda espalhamento de 1/2°. Para o registro das posições do picos foi utilizada fenda de recepção de 0,15mm sem o uso de filtro de radiação K $\beta$ , para aumentar a intensidade medida.

Para medidas precisas o 'zero' absoluto do difratômetro deve ser determinado muito cuidadosamente e deve coincidir com o 'zero' da escala do aparelho<sup>(16)</sup>. A posição da amostra em relação ao eixo do difratômetro é crítica, uma vez que um desvio h entre a amostra e o centro do difratômetro leva a um deslocamento do pico  $\Delta 2\theta$  dado por<sup>(16)</sup>:

$$\Delta 2\theta = (h/R) \cos \theta_0 \quad \text{IV.1}$$

onde R é o raio do difratômetro e  $\theta_0$  a posição angular do pico. Este deslocamento do pico equivale a uma mudança no espaçamento interplanar dada por:

$$\Delta a/a_3 = (h/R) \cos \theta_0 \cotag \theta_0 \quad \text{IV.2}$$

Para minimizar o alargamento instrumental dos perfis, a superfície iluminada da amostra, o foco do anódo do tubo de raios X e a fenda de recepção devem ser tão pequenas quanto experimentalmente possível e paralelas ao eixo do difratômetro<sup>(16)</sup>. A superfície da amostra deve estar sobre a bissetriz do ângulo  $2\theta$ , de modo que o ângulo de incidência  $\theta$  seja igual ao ângulo entre a superfície da amostra e o feixe primário<sup>(16)</sup>. Qualquer alteração na relação  $\theta:2\theta$  leva a um alargamento adicional dos perfis de difração.

O difratômetro foi cuidadosamente alinhado antes de cada série de medidas, seguindo os procedimentos recomendados pelos manuais do aparelho e pela literatura<sup>(6)</sup>. A cada vez que foi feito o alinhamento para uma série de medidas, tomou-se o cuidado de registrar um difratograma completo de uma amostra de Si padrão para comparação do alinhamento, garantindo-se sempre as mesmas condições de medida.

#### IV.2 - MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais estudados foram divididos em dois grupos. O primeiro, composto dos metais puros Ag, Au, Cu, Al e Ni, foi utilizado para calibração do método de determinação de energia de falha de empilhamento, ou seja, para a determinação do valor da constante  $K_{111} \omega_0$ . O grau de pureza desses metais é dado na tabela V.3.

METAL	PUREZA (%)
Ag	99,995
Au	99,9997
Cu	99,8 (OFHC)
Al	1100 COMERCIAL
Ni	99,5

Tabela IV.3 - Grau de pureza dos metais utilizados para calibração do método.

O segundo grupo de materiais é composto de seis amostras de aços inoxidáveis austeníticos, aos quais demos a denominação de aço I, aço II, aço III, aço IV, aço V e aço VI, para os quais foram determinadas as energias de falha de empilhamento. As composições destes aços são dadas na tabela IV.4.

AMOSTRA→ ELEMENTO	AÇO I	AÇO II	AÇO III	AÇO IV	AÇO V	AÇO VI
Cr	14,4	14,7	15,1	14,6	19,7	17,50
Ni	15,0	15,1	14,1	14,8	9,86	16,40
C	0,02	0,02	0,02	0,02	0,06	0,06
Mo	0,01	0,01	<0,01	0,01	0,28	2,0
Mn	0,53	0,43	0,52	0,47	0,78	1,20
Si	0,59	0,48	0,53	0,57	0,55	0,38
P	0,006	0,006	0,006	0,006	0,025	0,014
S	0,013	0,012	0,012	0,012	0,024	0,014
Cu	0,02	0,04	0,01	0,01	0,17	0,23
Al	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,010	-
Sn	0,002	0,002	0,001	0,001	-	-
As	0,002	0,001	0,002	0,002	0,005	-
N	0,0084	0,0081	0,0075	0,0081	0,028	-
Nb	<0,002	0,44	0,89	1,74	-	0,78
Co	-	-	-	-	0,14	-
V	-	-	-	-	0,038	0,06
Ti	-	-	-	-	0,028	-

Tabela IV.4 - Composição dos aços inoxidáveis austeníticos estudados.

#### IV.3 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram obtidas a partir do material maciço, na forma de fios (para Ni, Ag e Al), lâmina (para o Au) ou blocos (para o Cu e aços), por limagem ou seja, pulverização manual por meio de limas.

O processo de limagem tem por objetivo introduzir deformação na estrutura do material, obter partículas pequenas de forma que a área iluminada da amostra tenha orientação aleatória das partículas para obedecer os requisitos do método do pó e ainda garantir a inexistência de tensões residuais na amostra.<sup>(13,15,37)</sup>

A limagem foi feita manualmente à temperatura ambiente, e com o cuidado de evitar aquecimento sensível do material, o que poderia facilitar a sua recuperação.

As limalhas de cada material foram selecionadas em tela de 150 Mesh, de modo a obter-se partículas com diâmetro menor que 0,105mm. O material depois de selecionado foi dividido em duas partes. Uma delas foi analisada logo após a deformação, no estado encruado, enquanto que a outra parte sofreu tratamento térmico de recristalização.

Após severa deformação plástica os defeitos tendem a mover-se, realinhar-se ou aniquilar-se, mesmo à temperatura ambiente<sup>(13)</sup>. O processo de recuperação é favorecido por maiores temperaturas de deformação, maior pureza, menor ponto de fusão e maior energia de falha de empilhamento<sup>(13,36)</sup>.

A recuperação à temperatura ambiente é especialmente crítica no caso do alumínio de alta pureza que, por possuir baixo ponto de fusão e alta energia de falha de empilhamento, sofre recuperação acentuada mesmo durante o tempo decorrido durante o registro dos perfis de difração. Esta recuperação faz com que os perfis de difração da amostra no estado deformado e os perfis correspondentes da respectiva amostra padrão tenham alargamento similares, o que impede a deconvolução dos perfis, conforme é discutido no capítulo seguinte. Por esta razão foi utilizado alumínio comercial 1100 ao invés de alumínio de alta pureza, na calibração do método, conforme pode ser visto na tabela IV.3.

Mesmo para os demais materiais é esperado que haja alguma recuperação à temperatura ambiente. Entretanto pode-se considerar que a razão  $\langle c_{50}^2 \rangle_{111} / \alpha$  mantenha-se constante, mesmo ocorrendo alguma recuperação.<sup>(13,16)</sup>

Para minimizar a recuperação, as amostras deformadas foram analisadas imediatamente após o processo de limpeza, e as medidas foram realizadas, em média, num período de 12 horas.

As amostras de aços inoxidáveis austeníticos contendo nióbio foram submetidas, antes da limpeza, a um tratamento térmico de solubilização a 1200°C por 1 hora, com resfriamento rápido em água, para dissolução de carbonetos e fase de Laves que se precipitam em aços com alto teor de nióbio ou titânio<sup>(15,36)</sup>.

As porções das amostras que não foram analisadas no estado encruado sofreram tratamento térmico de recristalização, para servirem como padrões para a eliminação do alargamento instrumental pelo método de Stokes. Os tratamentos térmicos foram realizados em vácuo de 10<sup>-5</sup> Torr para os metais puros e atmosfera de argônio ultrapuro para os aços, para evitar-se possíveis evaporações de

elementos das ligas. As temperaturas e tempos de tratamento são mostrados na tabela IV.5.

MATERIAL	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (H)	AMBIENTE	PRESSÃO (Torr)
Al	450	1	vácuo	$10^{-5}$
Ag	600	1	vácuo	$10^{-5}$
Cu	800	1	vácuo	$10^{-5}$
Au	800	1	vácuo	$10^{-5}$
Ni	1000	1	vácuo	$10^{-5}$
AÇOS	1100	1	argônio	1

Tabela IV.5 - *Condições dos tratamentos térmicos de recristalização das amostras padrão.*

Os materiais foram acondicionados, para as análises no difratômetro, em lâminas de vidro apropriadas, aglutinadas com óleo mineral (NUJOL), e prensadas manualmente para obter-se superfícies planas.

## V.1 - RESULTADOS PARA OS METAIS PUROS

Foram determinados, para os metais puros Ag, Au, Cu, Al e Ni, os valores de  $\langle c_{50}^2 \rangle_{111}$  e  $\alpha$  conforme os procedimentos previamente descritos. Para cada material as medidas foram repetidas ao menos três vezes. Os resultados individuais foram, em geral, consistentes, dentro de uma faixa de  $\pm 10\%$ .

Apenas para o Al houve uma dispersão maior dos valores encontrados nas diversas medidas, ao tentarmos realizar as medidas com material de alta pureza. Para a amostra de Al puro não foi possível determinar os valores de microdeformação e probabilidade de falha de empilhamento, pois este material possui baixo ponto de fusão e alta energia de falha de empilhamento, o que faz com que a recuperação, mesmo a temperatura ambiente, seja acentuada<sup>(13)</sup>. Como a recristalização do material era rápida, obtínhamos os perfis de difração da amostra no estado deformado e no estado recristalizado, com alargamento semelhantes. Como a eliminação do alargamento instrumental pelo método de Stokes<sup>(26)</sup> implica na deconvolução dos perfis, ou seja na divisão dos respectivos coeficientes da série de Fourier desses perfis, sendo estes valores muito próximos encontrávamos grande flutuações nos valores dos coeficientes dos perfis deconvoluídos. Para que o método de Stokes seja aplicável é necessário que o perfil a ser corrigido apresente um alargamento razoavelmente maior que o do padrão<sup>(38)</sup>. Em razão disto foi utilizado alumínio comercial 1100 para a calibração do método.

Os valores médios de  $\langle c_{50}^2 \rangle_{111}$  de  $\alpha$ , para os metais Ag, Au, Cu, Al e Ni são apresentados na tabela V.1, juntamente com as demais grandezas necessárias para o cálculo de  $K_{111} \omega_0$ .

	material	Ag	Au	Cu	Al	Ni
I	$10^6 \langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111}$	4,7	13,8	10,3	14,3	38,0
II	$10^3 \cdot \alpha$	2,1	3,0	2,0	1,1	4,0
III	$10^{10} G_{111} (N/m^2)$	2,56	2,42	4,08	2,47	7,03
IV	$a_0 (\text{Å})$	4,0862	4,0786	3,6150	4,0494	3,5238
V	$\gamma (mJ/m^2)$ *	22	50	62	163	220
VI	$\gamma (mJ/m^2)$ **	20	35	45	135	125
VII	$10^3 \langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111} / \alpha$	2,3	4,6	5,1	13,4	9,5
VIII	$10^3 \gamma / G_{111} b_p$ *	5,15	12,41	10,30	39,92	21,75
IX	$10^3 \gamma / G_{111} b_p$ **	4,68	8,69	7,47	33,06	12,36

\* - Referência 13 / \*\* - Referência 18

Tabela V.1 - Resultados experimentais e demais grandezas para os metais puros.

Na linha I são apresentados os valores médios obtidos para  $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111}$ ; na linha II são apresentados os valores médios obtidos para  $\alpha$ ; na linha III são apresentados os valores do módulo de cisalhamento<sup>(13)</sup>; na linha IV são apresentados os valores dos parâmetros de rede<sup>(39)</sup>; na linha V são apresentados os valores de energia de falha de empilhamento da tabela II.1<sup>(13)</sup>; na linha VI são apresentados os valores de energia de falha de empilhamento apresentados na tabela II.2<sup>(18)</sup>; na linha VII são apresentados os valores de  $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111} / \alpha$ ; na linha VIII são apresentados os valores das razões  $\gamma / G_{111} b_p$  segundo a tabela II.1<sup>(13)</sup>, e finalmente na linha IX são apresentados os valores das razões  $\gamma / G_{111} b_p$  segundo a tabela II.2<sup>(18)</sup>.

Graficando-se os valores de  $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111} / \alpha$  versus  $\gamma / G_{111} b_p$  e ajustando-se uma reta pelo método dos mínimos quadrados, tomamos a inclinação 'm' dessa reta como sendo a relação entre essas grandezas para os metais cfc severamente deformados, suposta linear. Ou seja:

$$m = \frac{K_{111} \omega_0 \sqrt{2}}{\pi} \quad \text{V.1}$$

A figura V.1 mostra esse gráfico para os valores de  $\gamma$  da tabela II.1.



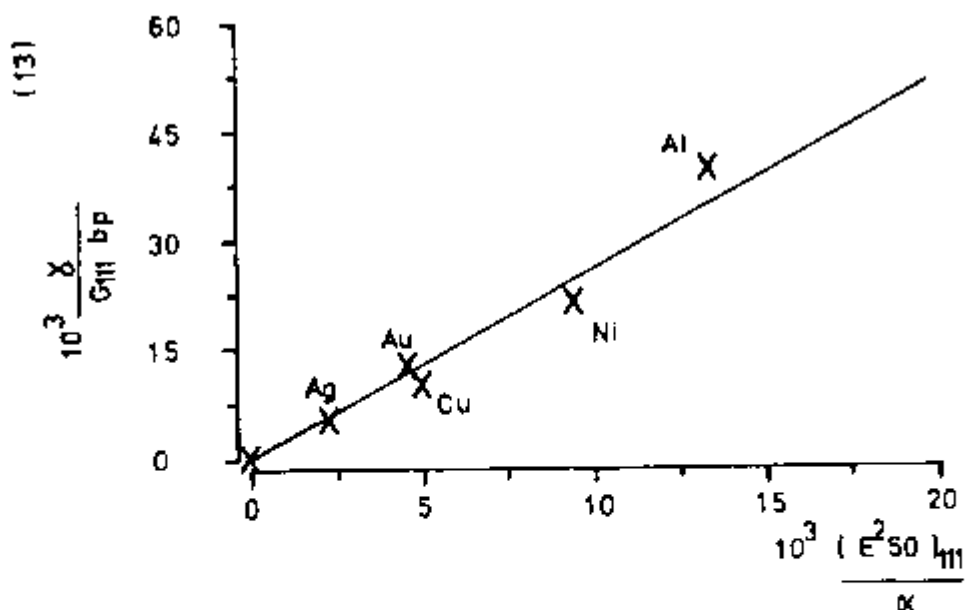


Figura V.1 - Gráfico de  $\gamma/G_{111} b$  versus  $\langle c_{50}^2 \rangle_{111} / \alpha$  para valores de  $\gamma$  da tabela II.1.

Para este gráfico obtemos, através da equação V.1, o valor  $K_{111} \omega_0 = 6,37$ .

A figura V.2 mostra o mesmo procedimento para os valores de  $\gamma$  da tabela II.2.

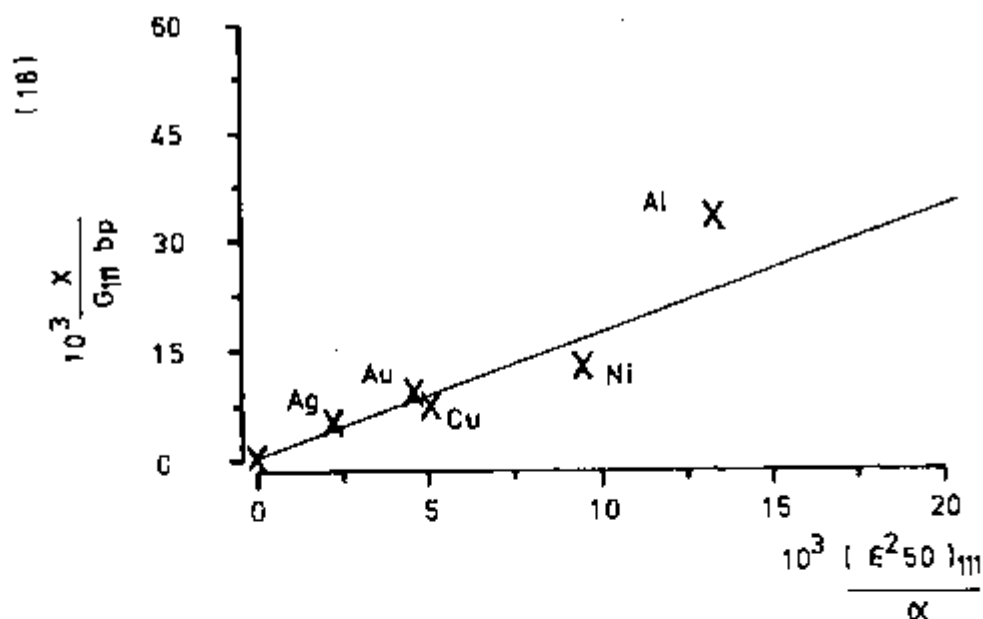


Figura V.2 - Gráfico de  $\gamma/G_{111} b$  versus  $\langle c_{50}^2 \rangle_{111} / \alpha$  para os valores de  $\gamma$  da tabela II.2.

Para este gráfico obtemos, seguindo o mesmo procedimento, o valor  $K_{111} \omega_0 = 4,91$ .

Ambos os resultados determinados para  $K_{111} \omega_0$  são coerentes com valores obtidos em estudos similares realizados para os mesmos materiais. Borges<sup>(15)</sup>, utilizando os materiais Ag, Au, Cu e Al encon-

trou o valor  $K_{111}\omega_0 = 5,6$ , usando os valores de  $\gamma$  da tabela II.1 e o valor  $K_{111}\omega_0 = 4,7$  usando os valores de  $\gamma$  da tabela II.2. Reed e Schranz<sup>(13)</sup> encontraram os valores  $K_{111}\omega_0 = 5,4$  usando os mesmos metais que o presente trabalho e  $K_{111}\omega_0 = 4,6$  excluindo o Al, com os valores de  $\gamma$  da tabela II.1. Partindo de outra metodologia<sup>(40)</sup>, Newton e Ruff<sup>(41)</sup> determinaram para  $K_{111}$  o valor de 28. Adler e outros<sup>(37)</sup> sugerem o valor  $\omega_0 = 1/6$  para materiais anisotrópicos, o que resulta no valor  $K_{111}\omega_0 = 28/6 = 4,67$ . Adler, Otte Wagner<sup>(37)</sup> correlacionando medidas de difração de raios X e resultados de observações de nós de discordâncias por microscopia eletrônica, para ligas Ag-Sn, determinaram a constante  $C = K_{111}\omega_0 (G_{111}a_0/\pi \sqrt{3}) = 0,91 \cdot 10^4 \text{ mJ/m}^2$ , que resulta no valor  $K_{111}\omega_0 = 5,0$ <sup>(13)</sup>.

Portanto nossos valores 6,37 e 4,91 estão dentro da faixa de valores esperados para  $K_{111}\omega_0$ .

A incerteza quanto ao valor exato de  $K_{111}\omega_0$  decorre de diversas fontes. Uma delas é a enorme dispersão nos valores de  $\gamma$  medidos pelos diversos métodos. Outras fontes são os erros na determinação de  $\alpha$ ,  $\langle c_{50}^2 \rangle_{111}$ ,  $G_{111}$  e  $a_0$ , além da possibilidade de que a relação entre  $\gamma$  e  $\langle c_{50}^2 \rangle_{111}/\alpha$  não seja perfeitamente linear.

Levando em consideração todas estas possíveis fontes de erro, podemos considerar que a média dos dois valores por nós medidos seja uma boa estimativa do valor de  $K_{111}\omega_0$ . Portanto, utilizaremos o valor  $K_{111}\omega_0 = 5,64 \pm 15\%$ .

## V.2 - RESULTADOS PARA AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

Para a aplicação do método de determinação da energia de falha de empilhamento por difração de raios X, é necessário, além da determinação do valor de  $K_{111}\omega_0$  e  $\langle c_{50}^2 \rangle_{111}/\alpha$ , que se conheça os valores do módulo de cisalhamento  $G_{111}$  e do parâmetro de rede dos materiais.

Os parâmetros de rede dos aços estudados foram determinados para as amostra recristalizadas, e o valor médio encontrado para as seis amostras foi  $a_0 = 3,585\text{Å}$ .

Com relação ao módulo de cisalhamento ou os coeficientes de rigidez elástica, poucos dados são disponíveis na literatura para as ligas aqui estudadas. Entretanto, a partir dos dados compilados por Reed e Schranz<sup>(13)</sup> apresentados na tabela V.2, para três aços de

diferentes composições, podemos observar que embora os coeficientes de rigidez elástica  $c_{11}$  e  $c_{12}$  variem com a composição da liga,  $G_{111}$  é praticamente constante. Assim, utilizaremos aqui o valor médio desse parâmetro para todas as amostra de aços, ou seja:

$$G_{111} = 6,5 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$$

composição	$(10^{11} \text{ N/m}^2)$			
	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$	$G_{111}$
Fe-12Cr-12Ni	2,332	1,626	1,235	0,647
Fe-18.1Cr-14.1Ni	1,98	1,25	1,22	0,650
Fe-18.2Cr-19.1Ni	1,91	1,19	1,24	0,653

Tabela V.2 - Parâmetro elástico dos aços. <sup>(13)</sup>

Determinados esses valores, podemos introduzi-los na equação II.15, que fica:

$$\gamma = 24,2 \cdot 10^3 \langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111} / \alpha \quad \text{V.2}$$

Usando-se a equação V.2 e os valores medidos de  $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111}$  e  $\alpha$ , determinamos então os valores de energia de falha de empilhamento para os aços, que podem ser vistos na coluna D da tabela V.3.

	A	B	C	D	E	F
aço	$10^6 \cdot \langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111}$	$10^3 \cdot \alpha$	$10^3 \cdot \langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111} / \alpha$	$\gamma$ (mJ/m <sup>2</sup> ) [V.2]	$\gamma$ (mJ/m <sup>2</sup> ) [V.3]	$\gamma$ (média)
I	18,3	8,3	2,2	53	38	46
II	10,1	7,7	1,3	32	23	26
III	12,6	11,3	1,1	27	19	23
IV	10,5	10,3	1,0	25	18	22
V	9,6	11,4	0,8	20	15	18
VI	12,7	11,0	1,2	28	20	24

Tabela V.3 - Energias de falha de empilhamento para os aços.

Reed e Schrann<sup>(13)</sup> sugerem uma correção para  $K_{111} \omega_0$  do ponto de vista da anisotropia elástica, que resulta na introdução de um termo na equação II.15, que fica:

$$\gamma = \frac{K_{111} \omega_0 G_{111} a_0}{\pi \sqrt{3}} A^{-0,37} \frac{\langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111}}{\alpha} \quad \text{V.3}$$

onde  $A = 2 c_{44} / (c_{11} - c_{12})$  é a anisotropia elástica e  $c_{1j}$  os coeficientes de rigidez elástica. O valor médio de  $A$  para os aços é  $3,43^{(13)}$ . O expoente  $-0,37$  resulta da correlação entre  $K_{111} \omega_0$  e  $A$  para os metais puros<sup>(13)</sup>. Na coluna E da tabela V.3 são mostrados os valores de energia de falha de empilhamento calculados por meio da equação V.3, para o valor de  $K_{111} \omega_0$  obtido a partir da tabela II.1, que resulta em:

$$\gamma = 17,1 \cdot 10^3 \langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111} / \alpha \quad \text{V.4}$$

A precisão do método de determinação da energia de falha de empilhamento por difração de raios X está limitada pela precisão dos valores utilizados na calibração do método, como as energias de falha de empilhamento dos metais puros utilizados para essa calibração, as constantes elásticas, os valores medidos de  $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111}$  e  $\alpha$ , assim como pela própria fundamentação do método, ou seja, a confiabilidade com que a equação II.15 descreve a relação de  $\gamma$  com as demais grandezas. Entretanto, embora uma discussão sobre a precisão absoluta do método careça de uma análise mais aprofundada acerca de cada um destes parâmetros, o que está fora do escopo deste trabalho, é possível afirmar que os valores de energia de falha de empilhamento determinados por meio desta técnica são coerentes. Além disso, como a medida da energia de falha de empilhamento pelo método direto de microscopia eletrônica é limitado a materiais com energias relativamente baixas, a possibilidade de sua determinação numa ampla faixa de valores, pelo método indireto de difração de raios X é importante por permitir uma avaliação do valor de  $\gamma$ , um parâmetro significativo que controla inúmeras propriedades físicas e mecânicas dos materiais sólidos<sup>(19)</sup>.

Assim, podemos considerar que os valores apresentados nas colunas D e E da tabela V.3, representa a dispersão dos valores medidos para  $\gamma$ , para cada aço, cujo o valor médio é apresentado na coluna F.

A implantação do método, por nós procedida, justifica-se plenamente pela grande vantagem na automatização da coleta e análise

de dados em um aparelho que originalmente não dispunha dessa facilidade. A eliminação da necessidade de digitação de dados permite maior agilidade e menor risco de erros na manipulação desses dados.

### V.3 - INFLUÊNCIA DO Nb NA MATRIZ AUSTENÍTICA

As amostra denominadas aços I, II, III e IV, cuja composição básica da matriz é do tipo Fe-15%Cr-15%Ni-0,5%Si-0,5%Mn-0,02%C, foram objeto de um estudo adicional.

O estudo do efeito do nióbio na microestrutura e nas propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos tem sido tradicionalmente realizado em aços com teores de Cr consideravelmente maiores que o teor de Ni, que não são completamente austeníticos<sup>(42)</sup>. As amostra de aços de I a IV são isentas de fases chi, sigma, delta-ferrite e martensita induzida por deformação, possuem teores de Nb 0%, 0,44%, 0,89% e 1,74%, respectivamente, e foram produzidas em forno de indução a vácuo e os lingotes resultantes foram forjados a quente com redução de 95%, seguida de solubilização a 1200°C. Assim, praticamente todo o Nb, que no estado bruto de fusão se encontrava precipitado na forma de fases de Laves (Fe, Cr, Ni)<sub>2</sub>(Nb, Si), entrou em solução sólida na matriz após o forjamento e solubilização<sup>(42)</sup>. Portanto os resultados de energia de falha de empilhamento medidos para esses aços refletem a influência do teor real de Nb na matriz<sup>(42)</sup>. Podemos observar essa influência na figura V.3, onde estão graficados os valores de  $\gamma$  versus o teor de Nb.

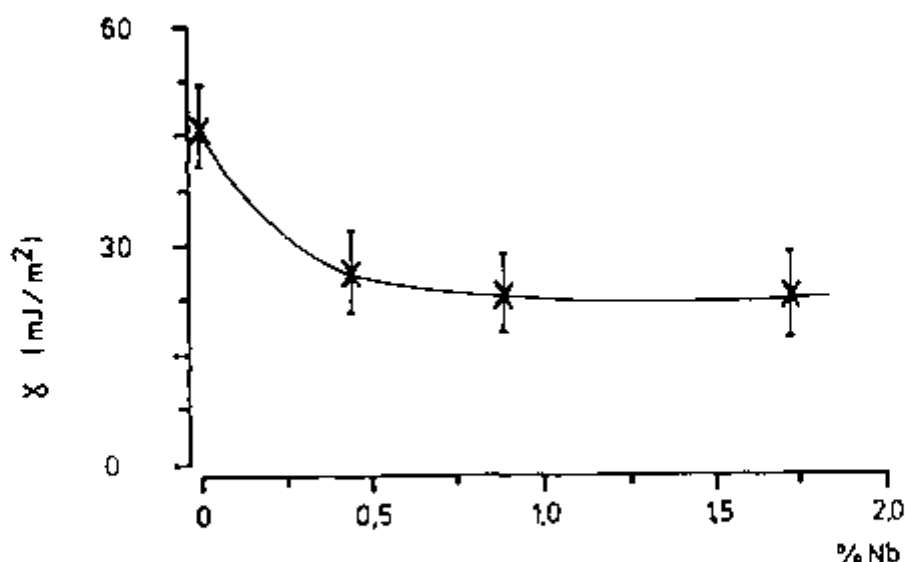


Figura V.3 - Energia de falha de empilhamento versus teor de Nb para os aços I, II, III e IV.

Fica claro, da figura V.3, que o Nb provoca uma diminuição da energia de falha de empilhamento desses aços, o que implica na variação das propriedades físicas e mecânicas, conforme foi comprovado por Padilha<sup>(42)</sup>.

## VI - CONCLUSÕES

Em consonância com os objetivos propostos para este trabalho, podemos apresentar as seguintes conclusões:

a) Quanto à metodologia para determinação da energia de falha de empilhamento:

1. Embora existam incertezas quando ao valor da constante  $K_{111} \omega_0$ , existe concordância entre os valores reportados na literatura e os valores determinados neste trabalho, que apontam um valor no intervalo de  $5,5 \pm 0,8$ ;
2. Esta concordância entre os valores de  $K_{111} \omega_0$  permite supor que a relação entre  $\gamma$  e  $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111} / \alpha$  seja linear;
3. Um método para determinação da energia de falha de empilhamento por difração de raios X é confiável e, portanto, útil para a determinação dos valores de  $\gamma$  em metais e ligas de estrutura cfc, especialmente na faixa de valores onde os métodos diretos não são aplicáveis.

b) Quanto a técnica de análise de perfis de difração:

4. Foi desenvolvida e implantada a técnica de análise de perfis de difração de raios X para a determinação de microdeformações, tamanho de cristalitos e probabilidades de falha de empilhamento. A utilização de um microcomputador Apple com 64 Kbytes de memória RAM mostrou-se um fator limitante quanto ao tempo e capacidade de processamento de dados;
5. O ajuste do background é uma etapa crítica desta técnica e portanto a correção dos coeficientes da série de Fourier para eliminação do efeito gancho é uma etapa necessária.

c) Quanto às energias de falha de empilhamento:

6. Os valores determinados para as energias de falha de empilhamento dos aços inoxidáveis austeníticos estudados foram:

$$\text{Aço I} \quad \gamma = 46 \text{ mJ/m}^2$$

$$\text{Aço II} \quad \gamma = 26 \text{ mJ/m}^2$$

$$\text{Aço III} \quad \gamma = 23 \text{ mJ/m}^2$$

$$\text{Aço IV} \quad \gamma = 22 \text{ mJ/m}^2$$

$$\text{Aço V} \quad \gamma = 18 \text{ mJ/m}^2$$

$$\text{Aço VI} \quad \gamma = 24 \text{ mJ/m}^2$$

7. O teor de Nb, na faixa de 0 a 1,74%, tem influência determinante na redução do valor da energia de falha de empilhamento da liga austenítica do tipo Fe-15Cr-15Ni, conforme mostra na figura V.3.

## REFERÊNCIAS

- 1 - Jenkins, R.; De Vries, J. L. An Introduction to X-Ray Powder Diffractometry. N. V. Philips Gloeilampengabrieken, Eindhoven, Holanda, s/d.
- 2 - Muller, R. O. Spectrochemical Analysis by X-Ray Fluorescence. Plenum Press, New York, 1972.
- 3 - Barret, C. S.; Massalski, T. B. Structure of Metals 3rd ed., Oxford, Pergamon, (International Series on Materials Science and Technology 35), 1980.
- 4 - Padilha, A. F.; Ambrosio F., F. Técnicas de Análise Microestrutural. Hemus, São Paulo, 1985.
- 5 - Cullity, B. D. Elements of X-Ray Diffraction. 2nd Ed., Addison-Wesley (Addison-Wesley Series in Metallurgy and Materials), 1978.
- 6 - Klug, H. P.; Alexander, L. X-Ray Procedures for Polycrystalline and Amorphous Material 2nd Ed., John Wiley, 1974.
- 7 - Warren, B. E. X-Ray Diffraction. Addison-Wesley, (Addison-Wesley Series in Metallurgy and Materials), 1969.
- 8 - Guy, A. G. Ciência dos Materiais. L.T.C. Ed., São Paulo, 1980.
- 9 - Van-Vlack, R. Princípios de Ciências dos Materiais. Edgard Blucher, São Paulo, 1970.
- 10 - Dieter, G. E. Metalurgia Mecânica. 2 Ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1978.
- 11 - Hull, D. Introduction to Dislocation. Pergamon Press, 1969.
- 12 - Weertman, J.; Weertman, J. R. Elementary Dislocation Theory. MacMillan Company, London, 1971.
- 13 - Reed, R. P.; Schriann, R. E. Relationship between stacking Fault energy and X-ray measurement of stacking Fault Probability and microstrain. J. Appl Phys, V 45(11):4705, 1974.
- 14 - Kittel, C. Introduction to Solid State Physics. 3rd Ed., John Wiley, 1967.
- 15 - Borges, J. F. A. Determinação da energia de defeito de Empilhamento em metais e ligas com estrutura cúbica de face centrada por difração de raios-X. São Paulo, 1985. (Dissertação de Mestrado, IPEN-USP).
- 16 - Wagner, C. N. J. Analysis of the broadening and changes in position of peaks in an X-ray Powder Pattern. In Cohen, J.



- B.; Hilliard, J. E. Local atomic arrangements studied by X-ray diffraction. N. Y. Gordon and Breach, 1966, cap. 7.
- 17 - Smallman, R. E. ; Westmacatt, H. K. Phil. Mag., V2:669, 1957.
- 18 - Coulomb, P. Estimation experimentale des energies de default d'empilement et de Paroi. J. Microsc. Spect. Eletr. V3 (4):295, 1978.
- 19 - Pradhan, S. K.; De, M.; Sen Gupta, S. P. Indian J. Phys. V62 A(8):890, 1988.
- 20 - Williamson, G. K.; Smallman, R. E. Phil Mag. V1:34, 1956.
- 21 - Warren, B. E.; Averbach, B. L. J. Appl. Phs. V21:595, 1950.
- 22 - Paterson, M. S. J. Appl. Phys. V23 (8):805, 1952.
- 23 - Warren, B. E.; Warekois, E. P. Acta Metall. V3:473, 1955.
- 24 - Guinier, A. X-Ray Diffraction in Crystal, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies. W. H. Freeman, S. Francisco, 1963.
- 25 - Martinez, L. G.; Imakuma, K. Determinação da energia de defeito de empilhamento em metais, por difração de raios X. In Sociedade Brasileira de Física. Resumos do X Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, realizado em Caxambú, MG, Maio de 1987.
- 26 - Stokes, A. R. Proc. R. Soc. A numerical Fourier analysis method for the correction of widths and shapes of lines in X-Ray Powder Photographs. V61:382, 1948.
- 27 - Gangulee, A. Separation of the  $\alpha_1$ -  $\alpha_2$  doublet in X-ray diffraction profiles. J. Appl. Cryst. V3:272, 1970.
- 28 - Morimoto, N. I.; Dissertação de Mestrado. EPUSP, São Paulo, 1987.
- 29 - Orsini, L. Q. Apostila do Curso de Circuito Elétricos. EPUSP, São Paulo, 1986.
- 30 - Papoulis, A. Sistemas Digitales y Analogicos, Transformadas de Fourier, Estimacion Espectral. Barcelona, 1978.
- 31 - Riella, H. G.; Martinez, L. G.; Imakuma, K. J. Nucl. Mat., V153:71, 1988.
- 32 - Martinez L. G.; Riella, H. G.; Imakuma K.; Morimoto, N. I. "X Encontro da Sociedade Brasileira de Cristalografia". SBCr, Campinas, 1988.
- 33 - Martinez L. G.; Riella, H. G.; Imakuma, K.; Monteiro, W. A.; Morimoto, N. I.; Guilherme, E. G. "XI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada". SBF, Caxambú, 1988.
- 34 - Society of Automotive Engineers Residual Stress Measurement by X-Ray Diffraction - SAE 5784a, 2nd Ed., USA, 1980.

- 35 - Young, R. A.; Gerdes, R. J.; Wilson, A. J. C. Propagation of some systematic errors in X-ray line Profile analysis. Acta Cryst. V22:155, 1967.
- 36 - Padilha, A. F. Comunicação Pessoal.
- 37 - Adler, R. P. I.; Otte, H. M.; Wagner, C. N. J. Met. Trans., V1(9):2735, 1970.
- 38 - Riella, H. G. (tese de doutorado - Universidade de Karlsruhe, Rep. Fed. Alemanha, 1983).
- 39 - Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File-Inorganic. JCPDS, Pennsylvania, 1978.
- 40 - Willianson, G. K.; Smallman. Phil. Mag. 1(34), 1956.
- 41 - Newton, C. J.; Ruff, A. W. J. Appl Phys. 37(19):3860, 1966.
- 42 - Padilha, A. F. Influência do nióbio na microestrutura e nas propriedades da austenita inoxidável Fe-Cr-Ni. (Tese de Livredocência - Poli - USP, 1989).
- 43 - Rothman, R. L.; Cohen, J. B. Advances in X-Ray Analysis. (Plenum, NY, 1969), V12:208.