

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO

CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM MATERIAIS

LUIZ ANTONIO DE AZEVEDO

Demonstração dos métodos de Scherrer e Williamson-Hall para
obtenção de tamanho de cristalito e tensão

São Paulo

2015

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO

CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM MATERIAIS

LUIZ ANTONIO DE AZEVEDO

Demonstração dos métodos de Scherrer e Williamson-Hall para
obtenção de tamanho de cristalito e tensão

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Faculdade de Tecnologia de São Paulo como requisito para
obtenção do Título de Tecnólogo em Materiais
com ênfase em Polímeros.

Orientador: Profº. Dr. Davinson Mariano da Silva

São Paulo

2015

*Dedico este trabalho aos meus pais Jose E de Azevedo e Eliana B Bento, aos meus irmãos Luciana, Junior Jonathan e Lais e a amiga E companheira Michelle Cristina Correa dos Santos e toda minha família.
Por me apoiarem incentivarem até este momento*

Por isso sinto prazer nas fraquezas, nas injúrias, nas necessidades,
nas perseguições, nas angústias por amor de Cristo.
Porque quando estou fraco então sou forte.
2 Coríntios 12,10

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a Deus por permitir estar aqui, sem ele nada disto seria possível aos meus pais Jose Elias de Azevedo e Eliana Beltrão Bento de Azevedo por ser quem eles são e fazer de mim que eu sou, por me darem uma educação que me faça ter orgulho, minha avo Elza Beltrão Bento por tudo que fez por mim, aos meus irmãos e toda minha família por me apoiarem, se não fosse por vocês eu não estaria aqui hoje.

Agradecer aos amigos pela amizade e pelo incentivo até este momento.

Aos meus professores, Davinson Mariano da Silva pela ajuda e paciência, a Lílían Hanamoto e Katsuyoshi Kurata, dois professores completamente diferentes com uma capacidade, paciência e didática difícil de encontrar foi um imenso prazer conhecer os dois.

A Silvia Wapke Graf por uma frase do meu primeiro dia que eu vou carregar comigo pro resto da minha vida.

Ao meu orientador Dr. Luiz Gallego Martinez. Aprendi muito com ele. Agradeço também ao CNPq pela bolsa de iniciação científica.

E minha amiga companheira antiga colega de estudo por todo apoio e incentivo e amor, uma das boas e melhores lembranças da Fatec foi te conhecer.

Resumo

Dentre as várias ferramentas de caracterização de materiais, uma das técnicas mais utilizadas é a difração de raios-x, que permite a análise cristalográfica dos materiais e com isso, possibilita a obtenção de características físico-químicas dos materiais. Além disso, através do perfil de difração existe a possibilidade de estimar o tamanho de cristalito. Este trabalho será focado no estudo das microestruturas dos materiais, usando métodos que possibilita obter o tamanho de cristalito. As informações sobre o tamanho de grão e tensões residuais são fundamentais para entender as propriedades físicas dos materiais. A análise do perfil de difração em amostras de pó é uma ferramenta poderosa para a caracterização da microestrutura de materiais cristalinos, pois permite através de diferentes métodos de análise estimar os tamanhos dos domínios cristalinos e das tensões. Desta forma, serão demonstrados nesta monografia os métodos de Scherrer e Williamson-Hall para obter o tamanho de cristalito através do perfil de difração.

Palavras-chaves: Scherrer. Williamson-Hall. Tamanho de cristalito. Tensão. Microdeformação.

Lista de figuras

Figura 2-1: Wilhelm Conrad Röntgen, físico que primeiramente estudou os Raios-X.....	12
Figura 2-2: Radiografia mostrando a mão da esposa de Rontgen em 1895.....	13
Figura 2-3: Figura 3 produção de raios-X a nível atômico.....	14
Figura 2-4: Diagrama de transições de elétrons e correspondentes radiações características..	15
Figura 2-5: Espectro produzido por um tubo de raios X	16
Figura 2-6: Células unitárias dos arranjos cristalinos de Bravais.....	21
Figura 2-7; estrutura atômica de NaCl.....	21
Figura 2-8: difração de raios-x em planos atômicos.....	23
Figura 2-9; esquematização da difração de raios-x.....	24
Figura 2-10: perfil de difração do NaCl.....	25
Figura 3-11: Figura 11: Pico de um perfil de difração ZnO deformado e sem deformação.....	27
Figura 3-12: porta amostra usada em difração de raios-X.....	28
Figura 3-13; importar arquivo. ASC.....	30
Figura 3-14; dados do pico de difração importados.....	30
Figura 3-15; esquema para apresentar graficamente os dados do perfil de difração.....	31
Figura 3-16; pico de difração do Zno deformado referente ao plano 101.....	31
Figura 3-17; esquema de ajuste de uma função para o pico de difração Zno deformado101..	32
Figura 3-18: janela de diálogo para ajuste de função.....	32
Figura 3-19; esquema para obtenção da largura meia altura.....	33
Figura 3-20; ajuste gaussiano para a curva do pico de difração ZnO 101.....	33
Figura 3-21; ajuste de curva para amostra instrumental ZnO 101.....	35
Figura 3-22; perfil de difração do Zno deformado.....	38
Figura 3-23; pico de difração usando a ferramenta zoom.....	38
Figura 3-24; ajuste de curva em cada pico de difração do ZnO deformado.....	39
Figura 3-25; Gráfico de Williamson-Hall $\beta \rho x \cos \theta$ em função de $\sin \theta$ da amostra ZnO	41
Figura 4-26; representação da contribuição da microdeformação e macrodeformação no pico de difração.....	42
Figura 4-27; gráfico Williamson-Hall mostrando de deformação nas amostras estudadas.....	43
Figura 4-28; difração de raios-x da ferrita Mn-Zn obtidos por reação de combustão diluição amostra 1, 2 e 3 respectivamente.....	44
Figura 4-29; gráfico de Williamson-Hall com dados de micro deformação das amostras.....	45

Lista de tabelas

Tabela 2-1. Parâmetros de rede e ângulos dos sete sistemas cristalinos de Bravais.....	20
Tabela 4-2. Dados obtidos e tamanho de cristalito do pico de difração deformado.....	34
Tabela 4-3. Deconvoluções para funções gaussiana e lorenziana	34
Tabela 4-4; valores de w e Θ e tamanho de cristalito $D(\hat{A})$	35
Tabela 4-5; desvio padrão de w e Θ e seus respectivos erros.....	36
Tabela 4-6: significado dos símbolos.....	36
Tabela 4-7. Dados extraídos a partir da análise da amostra de ZnO deformada para equação de Williamson-Hall.....	39
Tabela 4-8. Dados obtidos através da equação Williamson-Hall.....	41
Tabela 4-9. Erros da largura meia altura extraídos do OriginPro 8.0.....	41
Tabela 4-10; estimativa de microtensões residuais.....	43
Tabela 4-11; valores de tamanho de cristalito e micro deformação das amostras de ferrita....	45

SUMARIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
1.1 OBJETIVO.....	11
1.2 MOTIVAÇÃO	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1 Histórico.....	12
2.2 Produção de raios-x.....	14
2.3 Espalhamento de raios-X por um elétron e por um átomo.....	16
2.4 Fator de estrutura.....	18
2.5 Intensidade.....	18
2.6 Cristais e suas estruturas.....	19
2.7 ESTRUTURAS CRISTALINAS COMPACTAS.....	22
2.8 A Lei de Bragg.....	22
2.9 Perfil de difração.....	23
3. METODOLOGIA.....	26
3.1 Difração do pó.....	26
3.2 Contribuição para o alargamento do pico de difração.....	26
3.2.1 Parâmetros estruturais.....	26
3.2.2 Parâmetros instrumentais.....	27
3.3 Preparo da amostra.....	27
3.4 Equação de Scherrer.....	28
3.4.1 Demonstração da equação de Scherrer.....	29
3.5 Deconvolução	34
3.6 Propagação de erro	36
3.7. Método de Williamson-Hall.....	37
3.7.1 Demonstração do método de Williamson-Hall.....	38
3.7.2 Propagação de erro	42
4. Aplicações das Análises de Scherrer e Williamson-Hall.....	43

5. CONCLUSÕES.....	47
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48
6.1 Referencias de imagens.....	48

1. INTRODUÇÃO

Quando se fala de raios-x, a primeira coisa que vem a mente das pessoas são as radiografias utilizadas para verem o interior de pessoas ou objetos ao colocar uma chapa fotográfica entre uma fonte de raios-X, esta é uma aplicação muito comum da utilização de raios-X., contudo devido ao fenômeno de difração de raio-x é possível estudar materiais a nível atômico analisando sua estrutura.

Pode parecer estranho conseguir estudar e determinar modelos para algo tão pequeno que nem pode ser observado em microscópios porem ao longo dos anos diversas técnicas foram criadas para observar indiretamente a microestrutura dos materiais.

Este trabalho tem como objetivo demonstrar alguns métodos para obtenção do tamanho de cristalito dos materiais como scherrer, Williamson-Hall, suas aplicações e onde são utilizados.

Partiremos da historia de como o raios-X foi descoberto Röntgen, em seguida a produção dos raios-X, fenômeno de difração em planos cristalinos, geometria utilizada na cristalografia, calculo de intensidade dos picos de difração.

Em seguida será demonstrada uma breve historia dos criadores dos métodos demonstrado e sua aplicação. Como programas utilizados cálculos a serem feitos, etc...

Por fim será demonstrado algumas complicações que podem interferir na obtenção de bons dados e como evitar estas complicações e discussões.

1.1 Objetivo

Demonstra uma forma de usar o perfil de difração de raios-X de elétrons e os cálculos de perfis para difração scherrer e Williamson-Hall usando OriginPro 8.0 bem como alguma de suas aplicações. E possíveis problemas na obtenção dos dados.

1.2 Motivação

Dos métodos de caracterização conhecidos a difração de raios-x proporciona diversos tipos de análises dos materiais seja qualitativa ou quantitativa, usando os métodos scherrer e Williamson-Hall, é possível à obtenção de dados precisos e de grande utilidade como: tamanho do cristalito usando scherrer e com o método Williamson-Hall tamanho de cristalito a micro deformação e até macro de formação em materiais policristalinos de maneira simples e efetiva.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção contempla a teoria envolvida no estudo tal como descoberta, cálculos das sequencias computacionais e produção.

2.1 Histórico

Em 1895 Wilhelm Conrad Röntgen (figura 1) descobriu o raios-X enquanto estudava sobre raios catódicos em tubos de vácuo. Equipamentos muito utilizados para experimentos em diversas pesquisas no final do século XIX que consistia em um tubo de vidro, ligado a uma bomba de vácuo, onde era aplicada uma diferença de potencial entre dois terminais opostos gerando uma corrente elétrica dentro do tubo.

No final do século XIX, foi estabelecido que os raios emitidos cátodo eram absorvidos pela matéria e que a sua absorção era inversamente relacionada com a voltagem da aceleração. e incidindo essa radiação em certos cristais, provocava emissão de luz visível, “fluorescência”. Em 1896, Thomson demonstrou que os raios provindos do cátodo eram compostos por pequenas partículas carregadas negativamente, tendo massa aproximadamente igual a 1/1800 do menor átomo, o hidrogênio, essa partícula foi chamada de elétron, e teve sua carga absoluta ($1,601 \times 10^{19}C$) medida por Robert Milikan em 1910.



Figura 1. Wilhelm Conrad Röntgen, físico que primeiramente estudou os Raios-X. [1]

Röntgen em 1894 começou a estudar os “raios catódicos” e no ano seguinte começou a observar a radiação que chamaria de “Raios-X” por não conhecer sua natureza.

Percebeu que tinha propriedades semelhantes a da luz, mas não era o mesmo tipo de radiação ao perceber que se tratava de algo novo começou a estudar este novo fenômeno.

Rontgen descobriu as principais propriedades dos raios x, como propagação em linha reta, capacidade de penetrar grandes espessuras em diversos materiais, inclusive em materiais menos densos. Os metais, especialmente o chumbo absorviam mais fortemente, capacidade de produzir fluorescência em varias substancias diferentes capacidades de sensibilizar chapas fotográficas. Estas propriedades ora aconteciam com a luz ora com raios “catódicos”.

Tentativas de refração e difração dos raios x foram feitas sem sucesso. Assim, Rontgen supôs que era algo diferente de todas as radiações chegando a sugerir que fossem ondas eletromagnéticas longitudinais.

Após estudar a radiação Rotgen publicou um trabalho sobre a nova radiação e enviou separatas do artigo para vários cientistas influentes de sua época. Acompanhada de algumas radiografias (figura 2).



Figura 2. Radiografia mostrando a mão da esposa de Rontgen em 1895 [1]

Sua descoberta foi rapidamente espalhada, e radiografia começou a ser usada em hospitais e indústrias em todo o mundo. Com sua descoberta rontgen foi premiado com o primeiro prêmio Nobel de Física em 1917.

Em 1912 Laue começou a estudar o fenômeno de difração dos raios-X, após discutir os aspectos de propagação da luz em cristais com P. P. Ewald que na época estava desenvolvendo seu doutorado.

Laue teve interesse no modelo teórico proposto por Ewald, de acordo com Ewald, os cristais eram constituídos de pequenos osciladores espaçados periodicamente em três dimensões, onde a distancia entre eles era na ordem de 10^{-8} cm. Já conhecendo os experimentos de Rontgen, Laue sabia que o comprimento de onda dos raios-x era da mesma ordem, assim um cristal serviria como grade ideal para a difração dos raios-x. Em 1912 Laue fez experimentos utilizando o sulfato de cobre e conseguiu detectar o fenômeno de difração.

Ao aplicar seus conhecimentos sobre difração da luz por grades em duas dimensões, Laue propôs uma estrutura tridimensional para os cristais o que lhe rendeu o prêmio Nobel neste mesmo ano. [1]

2.2 Produção de Raios-x

Na figura 2-3 o esquema de produção de raios-X a nível atômico

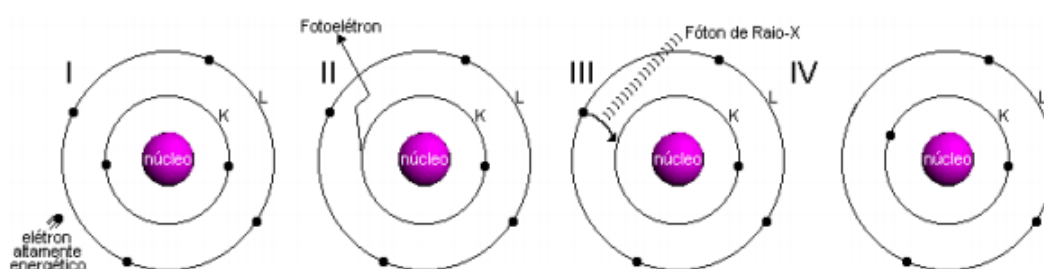


Figura 3. Produção de raios-X a nível atômico

Os tubos convencionais de raios-x utilizados para este fim, devem conter essencialmente dois eletrodos, um ânodo (alvo metálico) e um cátodo (geralmente é um filamento de tungstênio emitindo elétrons) e uma alta voltagem de aceleração que pode variar de 30 kV a 50 kV ou mais. O alvo metálico deve ser continuamente resfriado para não ser fundido, pois a maior parte da energia cinética dos elétrons que o atingem é transformada em calor.

Quando a energia do elétron que atinge o alvo é suficiente para arrancar um elétron da camada mais interna, outro elétron de um nível superior ocupa seu lugar.

A energia envolvida nesta transição é da ordem de 104 eV e o comprimento de onda associado a essa energia, que é emitida na forma de radiação eletromagnética, é da ordem de 10^{-10} m, e a essa radiação dá-se o nome de raios-x.

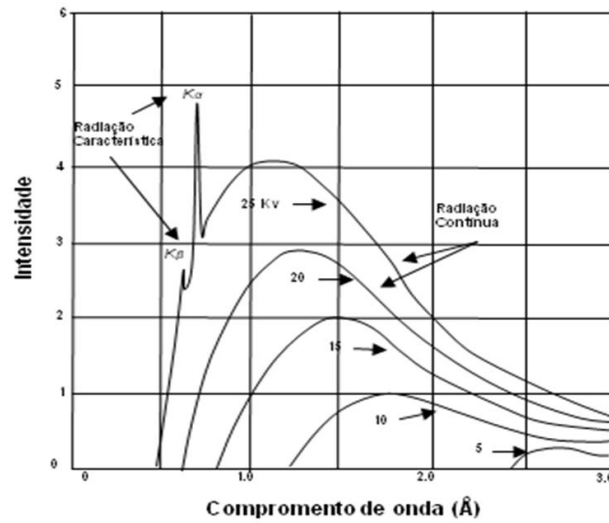


Figura 5. Espectro produzido por um tubo de raios X [4]

2.3 Espalhamento de raios-X por um elétron e por um átomo

Para a determinação da intensidade dos picos de difração é necessário lembrar que são os elétrons quem espalham os raios-X, sendo os núcleos dos átomos do cristal praticamente não afetados por esta radiação, o oposto ocorre com a difração de nêutrons onde são os núcleos na rede que espalham os nêutrons incidentes. Sendo assim, é preciso conhecer como elétrons espalham os raios-X, isto foi feito por J. J. Thomson, o descobridor do elétron, calculando os deslocamentos desta partícula sujeita à ação do campo elétrico oscilante da onda e em seguida o campo elétrico produzido pela oscilação de sua carga. A expressão da intensidade da radiação espalhada pelo elétron livre, medida a uma distância R, é

$$I_e = I_o \left(\frac{e^2}{mc^2 R} \right) \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \quad (1)$$

o termo mais a direita é conhecido como fator de polarização e tem essa forma para uma radiação não polarizada, isto é, os valores médios das normas das componentes do campo elétrico têm o mesmo valor.

O passo seguinte é estabelecer como os elétrons arranjados em um átomo espalham os raios-X. A intensidade da radiação espalhada de forma coerente pelo átomo é expressa em termos do fator de espalhamento atômico que é definido como a razão entre a amplitude da onda espalhada por um dado átomo pela amplitude da onda espalhada por um elétron livre, isto é,

$$df = \frac{dEa}{Ee} = \frac{dq}{e} = \frac{pdV}{e} \quad (2)$$

Se a densidade eletrônica do átomo for suposta esfericamente simétrica, pode-se mostrar que o fator de espalhamento atômico é dado por;

$$f = \frac{4\pi}{e} \int_0^{\infty} r^2 p(r) \frac{\sin kr}{kr} dr \quad (3)$$

Onde $k = r\pi \sin \theta / \lambda$. Nas rotinas computacionais que calculam a intensidade os fatores de espalhamento atômico são calculados a partir de listas de 9 valores com os quais se interpola o valor atual do fator de espalhamento para qualquer ângulo de espalhamento, estes valores são tabelados para cada íon. O valor máximo do fator de espalhamento atômico, que se dá no espalhamento a ângulos próximos de zero é o número de elétrons no átomo ou íon.

Quando a frequência da radiação incidente é próxima da frequência natural dos elétrons no átomo este já não espalha a radiação na forma usual, a ressonância faz com que a intensidade da radiação espalhada seja atenuada. Assim o valor do fator de espalhamento atômico necessita ser corrigido para levar em conta este fato, esta correção é complexa pelo fato de expressar uma atenuação ou dumping, e é conhecida como correção de Hönl (HÖNL, 1033).

Com isto a forma do fator de espalhamento atômico se torna

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'' \quad (4)$$

Os termos $\Delta f'$ e $\Delta f''$ são as partes real e imaginária da correção respectivamente e f_0 é o fator de espalhamento atômico calculado através da equação 4. Os valores das correções de Hönl são também tabelados como funções da energia da radiação incidente e do elemento químico a que pertence o átomo em questão.

Outro fenômeno que atenua o valor do fator de espalhamento atômico são as vibrações térmicas, e o fator de correção para este efeito depende do deslocamento quadrado médio do átomo, com isto a forma final do fator de espalhamento atômico utilizada nos programas de aplicação é.

$$f = (f_0 + \Delta f' + i\Delta f'')e^{-M} \quad (5)$$

Onde

$$M = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (6)$$

Onde u é o deslocamento do átomo medido a partir de sua posição de equilíbrio.

2.4 Fator de estrutura

Utilizando uma estratégia semelhante à do fator de espalhamento atômico, que compara a amplitude espalhada pelo átomo com a de um único elétron, podemos descrever o espalhamento por uma célula unitária do cristal em termos do fator de estrutura, definido como a razão entre a amplitude da onda espalhada pela célula unitária pela amplitude da onda espalhada por um elétron livre.

A célula unitária é povoada por átomos, logo é de se esperar que o fator de estrutura dependa dos fatores de espalhamento atômico destes átomos.

De fato, o fator de estrutura é dado pela soma dos fatores de espalhamento dos átomos da célula, ponderada por um fator devido à diferença de fase das ondas espalhadas por cada átomo, este fator então depende das posições dos átomos e dos índices de Miller da reflexão em questão. O fator de estrutura é expresso da seguinte maneira

$$F_{hkl} = \sum_n f_n \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)] \quad (7)$$

2.5 Intensidade

A intensidade integrada, que determina a forma do difratograma é proporcional ao quadrado do fator de estrutura.

Mas ainda há outros fatores a se considerar, por exemplo, mais de uma família de planos cristalinos pode ter o mesmo espaçamento e por isto apresentar o mesmo ângulo de difração.

Assim é necessário multiplicar a intensidade deste pico pelo número de reflexões que contribuem para ele, sendo este número chamado de fator de multiplicidade.

Ainda mais um fator é importante no cálculo da intensidade de uma linha de difração de raios-X, trata-se do fator de Lorentz dado por;

$$f_L = \frac{1}{\sin 2\theta \sin \theta} \quad (8)$$

Com isto a expressão para a intensidade máxima de um pico de difração é

$$I_{hkl} = k \times F_N \times F_L \times F_P \times |F_{hkl}|^2 \quad (9)$$

onde k é um fator de escala que tem o mesmo valor para todas as reflexões, F_N é o fator de multiplicidade e F_P é o fator de polarização, que para o caso de um experimento realizado em um difratômetro dotado de um monocromador de dois cristais, cujos ângulos de reflexão são θ_{M1} e θ_{M2} , é dado por

$$F_P = \frac{1 + \cos^2(\theta_{M1}) \cos^2(\theta_{M2}) \cos^2(2\theta)}{2} \quad (10)$$

2.6 Cristais e suas estruturas

A estrutura dos materiais sólidos é resultado da natureza de suas ligações químicas, a qual define a distribuição espacial de seus átomos, íons ou moléculas.

A grande maioria dos materiais comumente utilizados em engenharia, particularmente os metálicos, exibe um arranjo geométrico de seus átomos bem definido, constituindo uma estrutura cristalina.

Um material cristalino, independente do tipo de ligação encontrada no mesmo, apresenta um agrupamento ordenado de seus átomos, íons ou moléculas, que se repete nas três dimensões.

Nesses sólidos cristalinos, essa distribuição é muito bem ordenada, exibindo simetria e posições bem definidas no espaço. Em estruturas cristalinas, o arranjo de uma posição em relação a outra posição qualquer deve ser igual ao arranjo observado em torno de qualquer outra posição do sólido, ou seja, qualquer posição em uma estrutura cristalina caracteriza-se por apresentar vizinhança semelhante.

A partir do conceito de estrutura cristalina, onde, é possível descrever um conjunto de posições atômicas, iônicas ou moleculares repetitivas, surge o conceito de célula unitária.

Uma célula unitária é definida como a menor porção do cristal que ainda conserva as propriedades originais do mesmo.

Em meados do século passado, o cientista francês A. Bravais propôs que o estudo das estruturas cristalinas poderia ser elaborado com a utilização de sete sistemas cristalinos básicos. Partindo desses sete sistemas cristalinos seria possível descrever 14 células unitárias, as quais englobariam qualquer tipo de estrutura cristalina conhecida. Na Tabela 1 são mostradas as principais características desses arranjos, são eles os parâmetros de rede e ângulos entre eixos. Na Figura 6 são apresentados às células unitárias de Bravais e na Figura 7 é mostrado um exemplo de uma célula de NaCl. [4]

Tabela 1. Parâmetros de rede e ângulos dos sete sistemas cristalinos de Bravais.

SISTEMAS	EIXOS	ÂNGULOS ENTRE OS EIXOS
CÚBICO	$a=b=c$	Todos os ângulos = 90°
TETRAGONAL	$a=b \neq c$	Todos os ângulos = 90°
ORTORRÔMBICO	$a \neq b \neq c$	Todos os ângulos = 90°
MONOCLÍNICO	$a \neq b \neq c$	2 ângulos = 90° e 1 ângulo $\neq 90^\circ$
TRICLÍNICO	$a \neq b \neq c$	Todos ângulos diferentes e nenhum igual a 90°
HEXAGONAL	$a_1=a_2=a_3 \neq c$	3 ângulos = 90° e 1 ângulo = 120°
ROMBOÉDRICO	$a=b=c$	Todos os ângulos iguais, mas diferentes de 90°

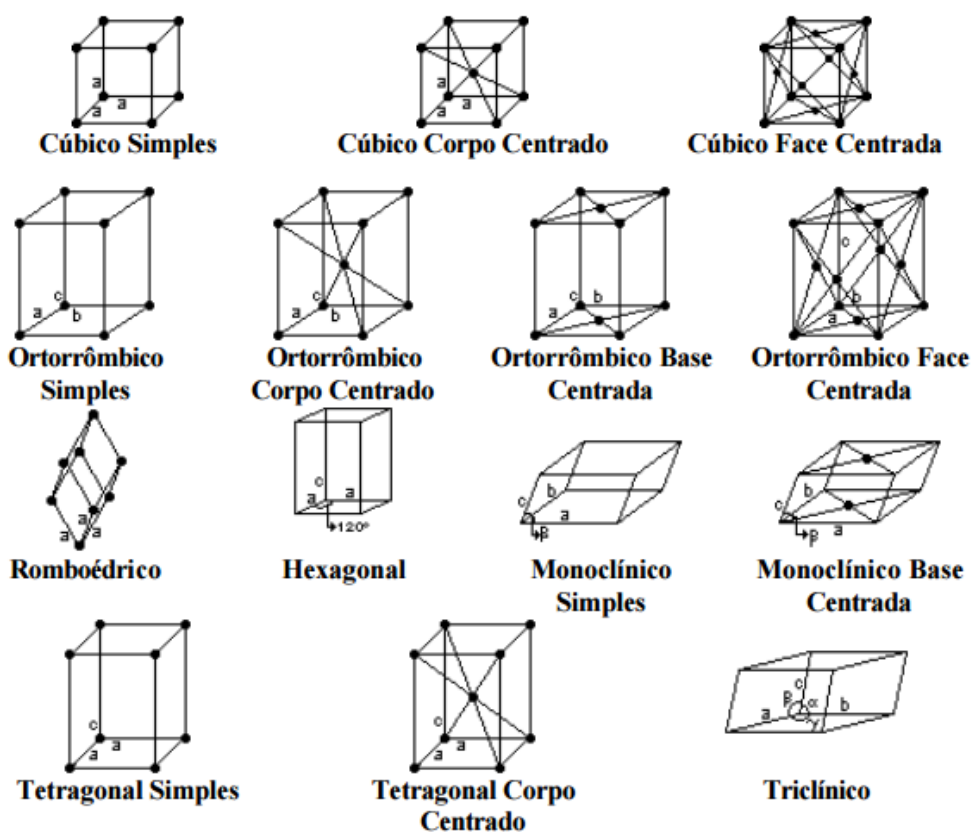


Figura 6 Células unitárias dos arranjos cristalinos de Bravais.

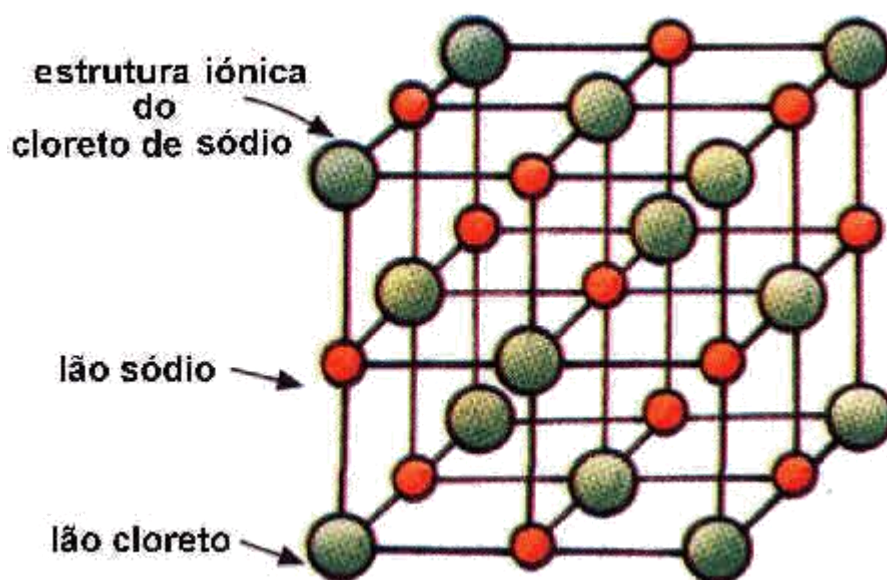


Figura 7: estrutura atômica de NaCl

2.7 ESTRUTURAS CRISTALINAS COMPACTAS

Bravais sugeriu a existência de 14 tipos de arranjos cristalinos, porém, alguns desses ocorrem com maior frequência que outros. A maioria dos elementos, principalmente aqueles com caráter metálico elevado, transforma-se de líquido para sólido assumindo estruturas altamente densas.

Nesse caso não existem restrições em relação à direcionalidade das ligações (ligações covalentes) ou restrições associadas à neutralidade da rede e a fatores geométricos

(Ligações iônicas). Uma avaliação mais aprofundada dos arranjos cristalinos de Bravais revela que as estruturas cúbicas de corpo centrado (CCC), cúbica de face centrada (CFC) e hexagonal compacta (HC) são aquelas que permitem maior grau de empacotamento atômico.

A estrutura hexagonal compacta é na verdade uma modificação da estrutura hexagonal simples. [3]

2.8 A Lei de Bragg

Vemos uma estrutura disposta (figura 8) em planos cristalinos, cuja distância entre dois desses planos é (d_{hkl}), ao incidir um feixe de raios-X com um ângulo (θ) os feixes refletidos apresentarão o fenômeno da difração.

A lei de Bragg pode facilmente ser derivada considerando as condições necessárias para fazer as fases dos feixes coincidirem, quando o ângulo de incidência iguala o ângulo de reflexão.

Os raios do feixe incidente estão sempre em fase e paralelos até o ponto no qual o feixe superior "bate" na camada no átomo P.

O segundo feixe continua até a seguinte camada onde ele é espalhado pelo átomo Q. O segundo feixe deve viajar a distância extra $SQ + QT$ para que os dois feixes continuem adjacentes e paralelos.

Se a diferença entre os caminhos ópticos foi um número inteiro (n) de comprimento de onda (λ), haverá superposição construtiva (um feixe de raios-X será observado); caso contrário haverá superposição destrutiva. Isto pode ser escrito matematicamente da seguinte forma. [4]

$$n\lambda = SQ + QT \quad (11)$$

Reconhecendo-se d_{hkl} como a hipotenusa do triângulo retângulo SQP, pode-se usar trigonometria para relacionar d e θ à distância ($SQ + QT$). A distância SQ é oposta θ . Assim,

$$SQ = d \sin \theta \quad (12)$$

Como $\overline{SQ} = \overline{QT}$, equação torna-se,

$$n\lambda = 2\overline{SQ} \quad (13)$$

Substituindo-se equação (12) na equação (13) temos,

$$n\lambda = d \sin \theta \quad (14)$$

A equação 14 é a representação matemática da Lei de Bragg.

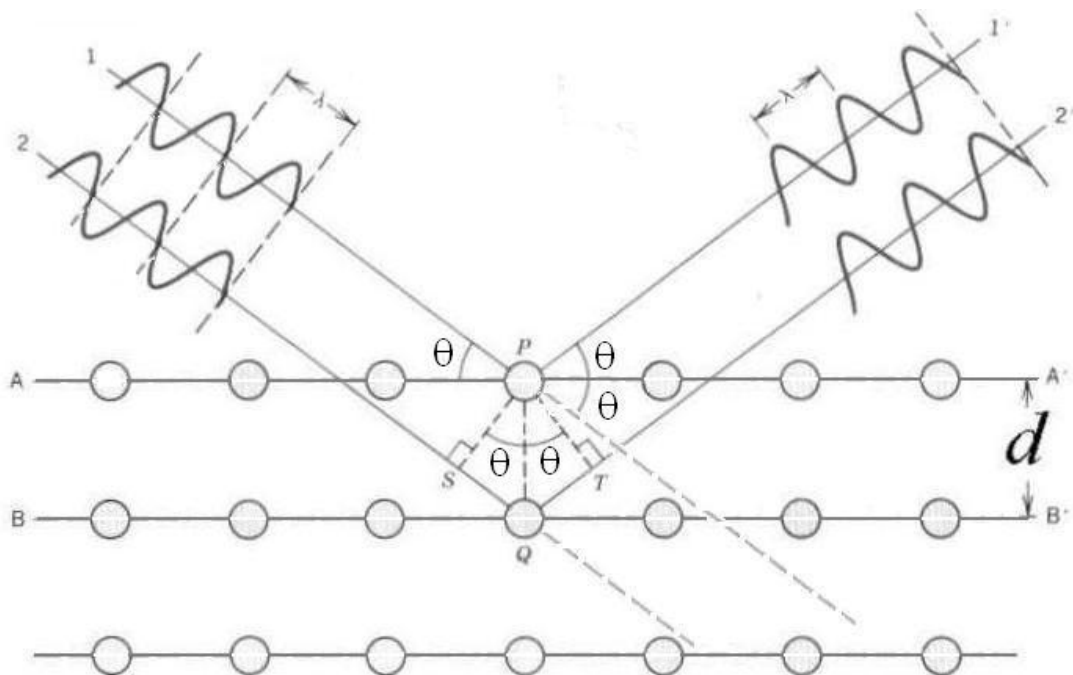


Figura 8: difração de raios-x em planos atômicos

2.9 Perfil de difração

Na figura 9 mostra o esquema de um difratômetro de raios-X.

A partir da fonte de raios x (L), o feixe de radiação passa pelos colimadores paralelos (G) e depois pela fenda divergente (B), a radiação incide sobre a amostra (C) de um ângulo θ

Os raios difratados de um ângulo 2θ convergem para uma fenda de recepção (D) que por sua vez passa novamente por um conjunto de colimadores (E) e por fim por uma fenda de espalhamento (F) antes de chegar ao detector de raios x (T) como mostrado na figura 9

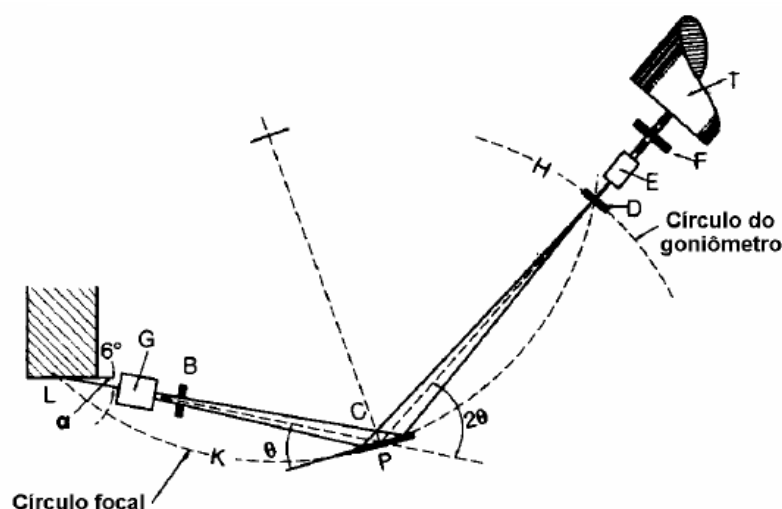


Figura 9; esquematização da difração de raios-x

Os feixes difratados pelos raios-x através dos planos mudam sua intensidade em relação ao ângulo de Bragg. Dando origem ao perfil de difração ou espectro de difração, que pode ser analisado de diversas formas.

São exemplos de algumas das principais análises que podem ser realizadas em um difratômetro: a determinação dos arranjos atômicos, a identificação de compostos, a análise quantitativa das fases, a determinação do tamanho de cristalito, a orientação cristalina e por fim a microdeformação.

Para este trabalho será usado para os cálculos de perfil de difração as análises de Scherrer e Williamson-Hall.

Na figura 10 é mostrado o difratograma do NaCl.

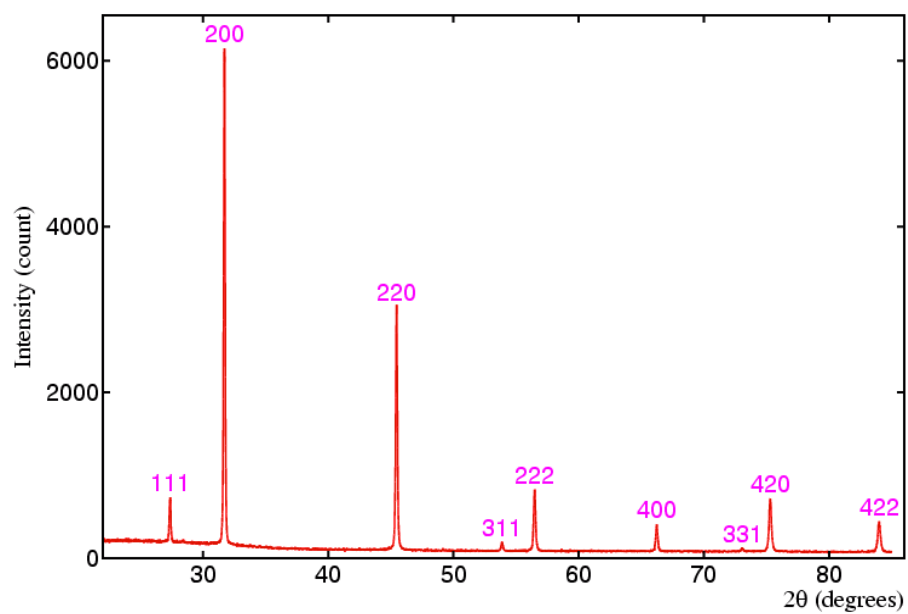


Figura 10: perfil de difração do NaCl

3. METODOLOGIA

Nesta seção serão mostrados os procedimentos detalhados dos métodos de Scherrer e Williamson-Hall para obtenção do tamanho de cristalito e micro deformação através do perfil de difração.

3.1 Difração do pó

A Difração do pó é uma técnica de caracterização simples, utilizada em amostras pequenas que usa a difração de raios X, nêutrons ou elétrons sobre amostras de pó para caracterização estrutural dos materiais.

O ideal é usar uma amostra pulverizada e espalhar a amostra de forma que ela fique em uma superfície onde a difração do cristal será feita em uma única dimensão.

É importante garantir que o pó seja distribuído sobre a superfície de maneira aleatória, de forma a evitar orientação preferencial, o que poderia induzir a erros na análise do material. Uma forma de garantir a aleatoriedade do pó é utilizar um porta amostra giratório, para melhorar aleatoriedade e as estatísticas do perfil de difração. Esta técnica também é utilizada para identificar fases presentes; neste caso, sobreposições de picos dificultam a identificação, e contaminantes (soluções sólidas) podem deslocar os picos das suas posições normais. [4]

3.2 Contribuição para o alargamento do pico de difração

Os picos apresentados em um difratograma podem sofrer alargamento devido a diversas contribuições, que podem ser divididas em duas categorias, os parâmetros estruturais e instrumentais. [2]

3.2.1 Parâmetros estruturais

Parâmetros estruturais são aqueles que dependem das características da amostra, como os:

- Parâmetros de rede;
- Parâmetros da largura meia altura;
- A espessura do cristal;
- Variação no tamanho do cristal;
- Posições atômicas.

3.2.2 Parâmetros instrumentais

Parâmetros instrumentais são aqueles que independem da estrutura da amostra e sim de fatores instrumentais e externos como:

- Fatores térmicos;
 - Variação instrumental;
 - Largura da fenda de difração;
 - Parâmetros de função.
- É mostrado na figura 11 o pico de difração do plano 101 do ZnO deformado e sem deformação.

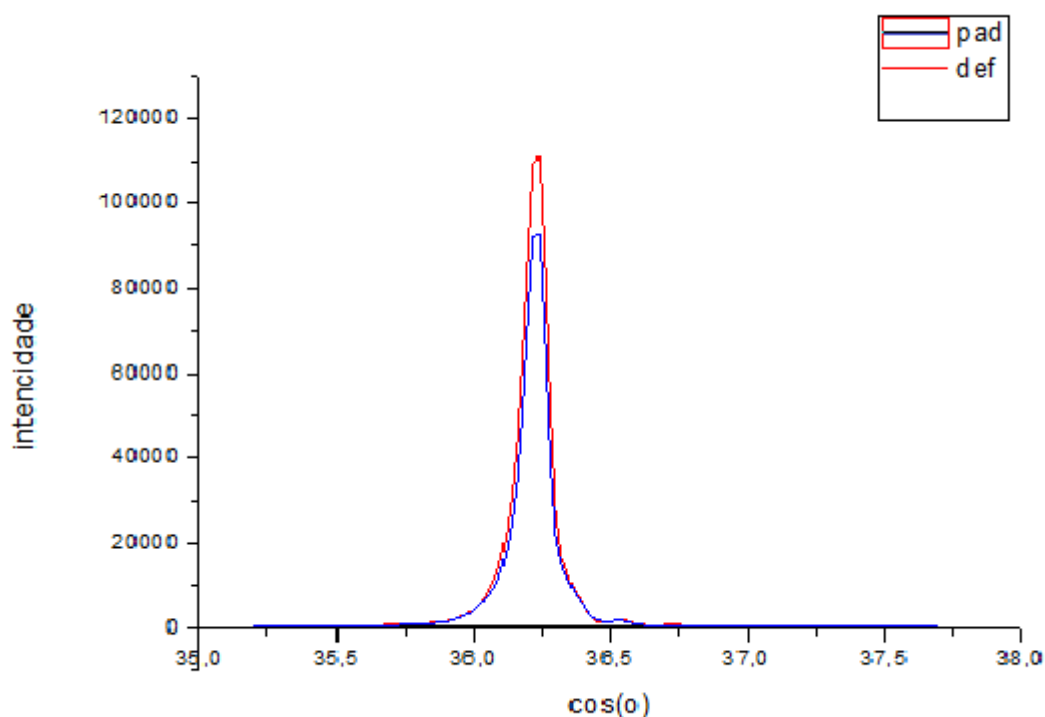


Figura 11: Pico de um perfil de difração do ZnO no plano 101 deformado e sem deformação

Note que o pico deformado é ligeiramente maior que o pico padronizado

3.3 Preparo da amostra

Para a obtenção de um perfil de difração devemos primeiro nos preocupar com a produção e manuseio da amostra a ser usada na difração. Primeiro deve-se escolher o porta amostra como mostra na figura 12.

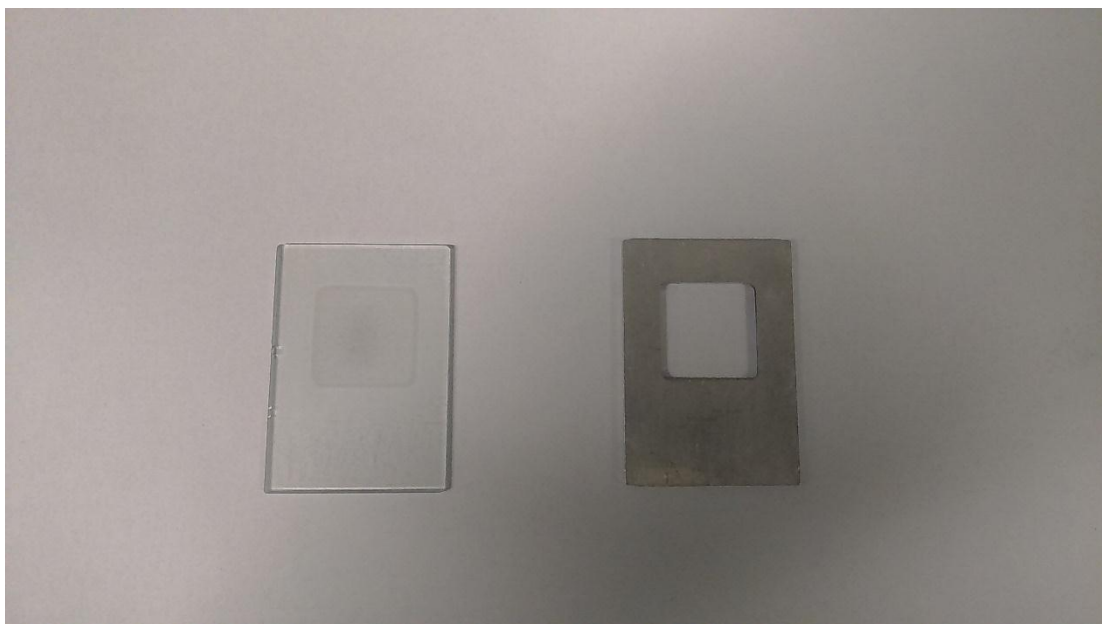


Figura 12: porta amostra usada em difração de raios-X. À esquerda observa-se um porta amostra empregado na análise de pós. À direita está mostrado um porta amostra para materiais que não estejam particulados.

A amostra deve ser distribuída no porta amostra de maneira uniforme e não deve ser “apertada” (prensada) na porta amostra para não causar orientações preferenciais.

3.4 Equação de Scherrer

Scherrer em (1918) publico o trabalho que afirmava que o tamanho dos cristalitos em uma amostra em pó é relacionado com a largura dos picos de difração, a equação que expressa esta relação é conhecida como equação de Scherrer e diz que a largura a meia altura dos picos é,

$$W = \left(\frac{\ln 2}{2} \right)^2 \frac{\lambda}{D \cos \theta_B} \quad (15)$$

onde D é o diâmetro médio das partículas e θ_B é o ângulo de Bragg da reflexão.

O tamanho das partículas, não é o único fator que contribui para a largura dos picos de difração. Suponha que o feixe incidente não seja constituído de um único comprimento de onda, mas sim de uma banda estreita, como os feixes reais de fato são então cada comprimento de onda da banda dá origem a uma reflexão com ângulo de Bragg ligeiramente deslocado em relação aos demais, e o resultado é um pico alargado no difratograma.

Outra possibilidade é a de que o feixe incidente não seja perfeitamente paralelo. Isto implicará que o ângulo de incidência não será mais bem definido, haverá então um intervalo angular de incidência, e com isto, também um intervalo angular de ângulos de difração, resultando novamente em alargamento dos picos do perfil de difração.

Em 1949 Bragg reescreveu a equação Scherrer de forma mais simplificada baseada nos princípios da óptica de difração:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (16)$$

Onde D é o tamanho do cristalito, K é uma constante que depende da forma dos cristais e reflexão geralmente é usado 0,94, λ o comprimento do onda dos raios x, β é a largura a meia altura (FWHM -*full width at half maximum*) dos picos de difração e θ é o ângulo de Bragg [4,5]

3.4.1 Demonstração da equação de Scherrer

A obtenção dos dados a ser usando nas equações será extraído do perfil de difração usando o programa OriginPro 8.0.

Os arquivos dos perfis de difração estão em extensão *.ASC, porém existem outras como *.xy, *.dat entre outras.

Para abrir a extensão *.ASC deve-se selecionar a opção **file > import** e em seguida clicar em **import wizard** como mostrado na Figura 13.

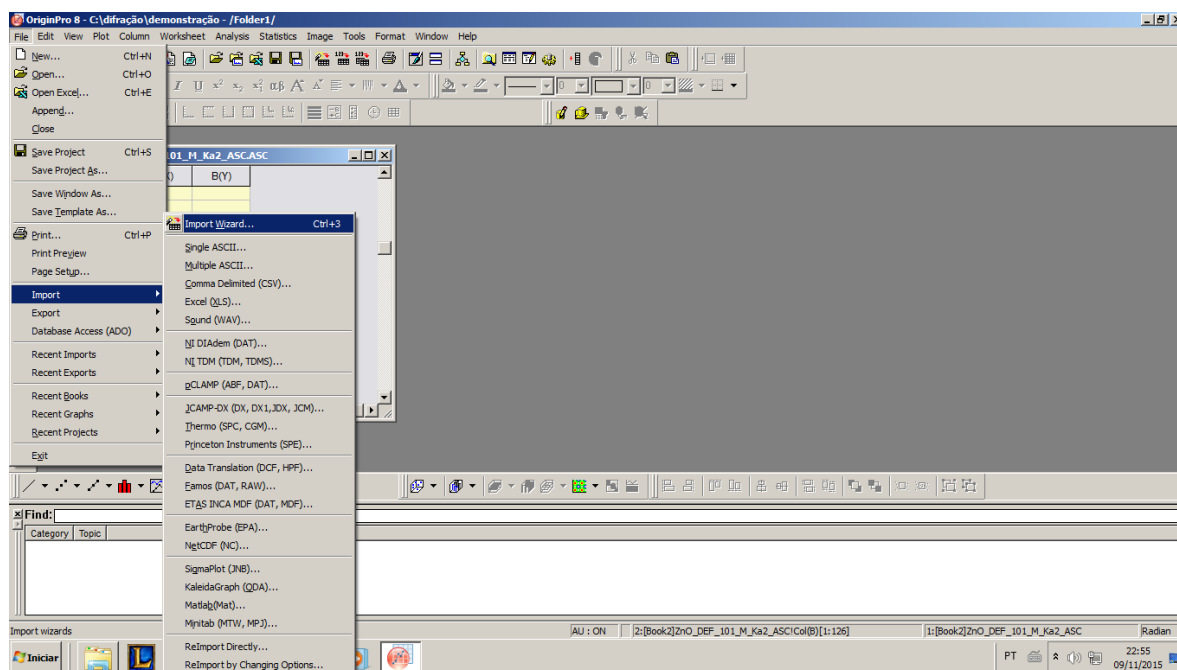


Figura 13. Importar arquivo *.ASC

Com o arquivo importado uma tabela A(x) / B(y) é gerada, sendo A(x) o ângulo 2θ e B(y) a intensidade da difração.

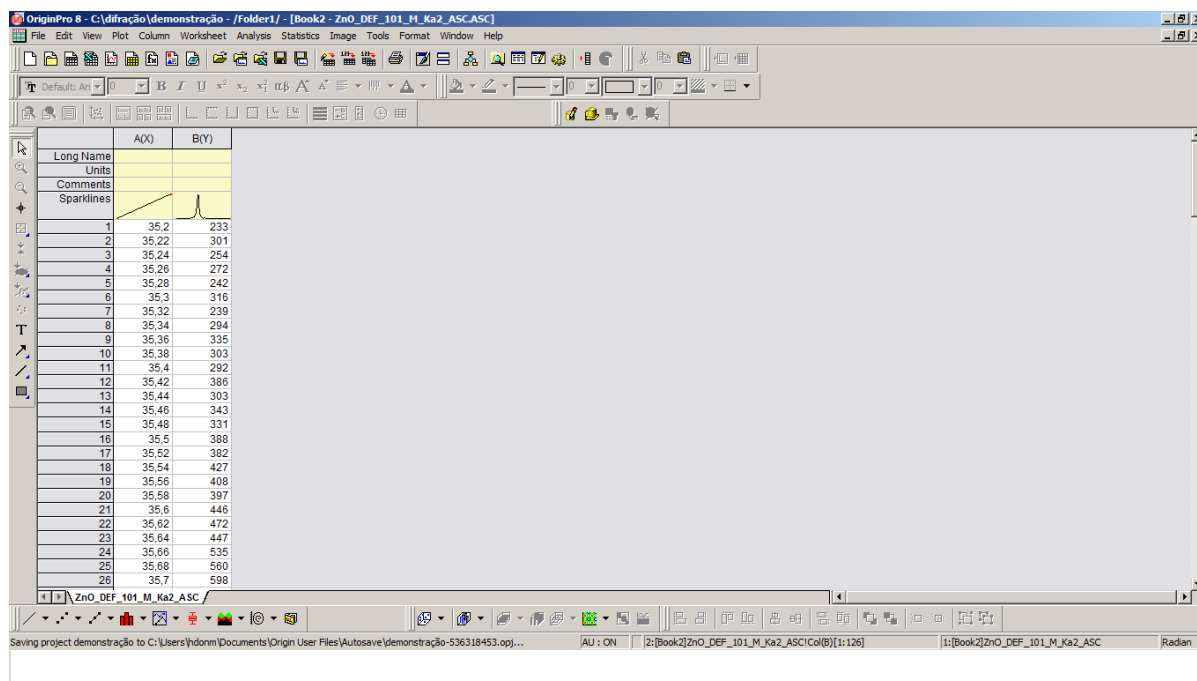


Figura 14. Dados do pico de difração importados.

Para expressar graficamente o pico de difração deve-se selecionar cada coluna A(x) e B(y) e na barra de ferramentas e clicar na opção **plot**. Serão mostradas várias opções. Neste trabalho, foi escolhida a opção **symbol**, e após esta seleção é mostrada outra aba onde foi escolhida a opção **scatter** (plot > symbol > scatter).

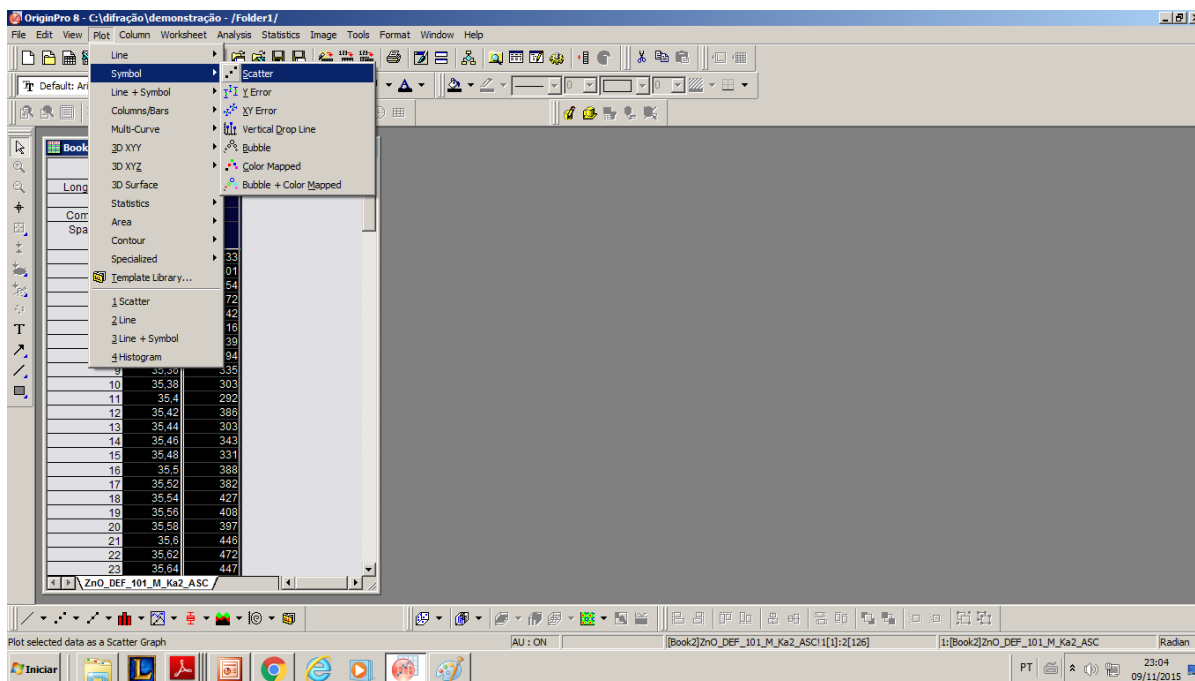


Figura 15. Esquema para apresentar graficamente os dados do perfil de difração

Será mostrado o pico de difração, correspondente aos dados obtidos pelo difratômetro.

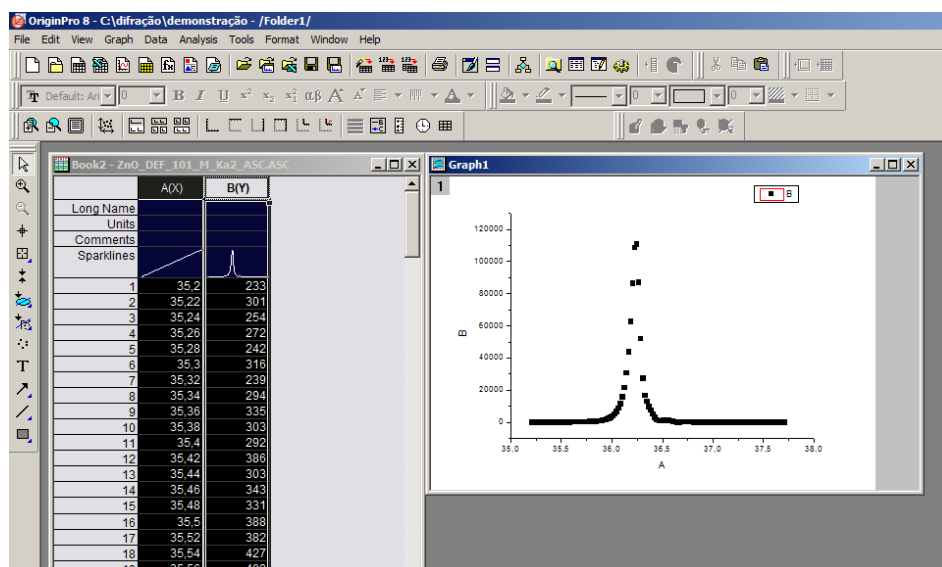


Figura 16. Pico de difração do ZnO deformado referente ao plano 101.

Para realizar a análise de Scherrer, será ajustada uma curva ao pico de difração, para possibilitar a extração dos seus dados.

Deve se clicar na opção **Analysis**, que abrirá uma nova aba e em seguida escolher **fitting**, em seguida, **nonlinear curve fit** e clique em **Open Dialog...** (**Analysis > Fitting > Nonlinear Curve Fit > Open Dialog**).

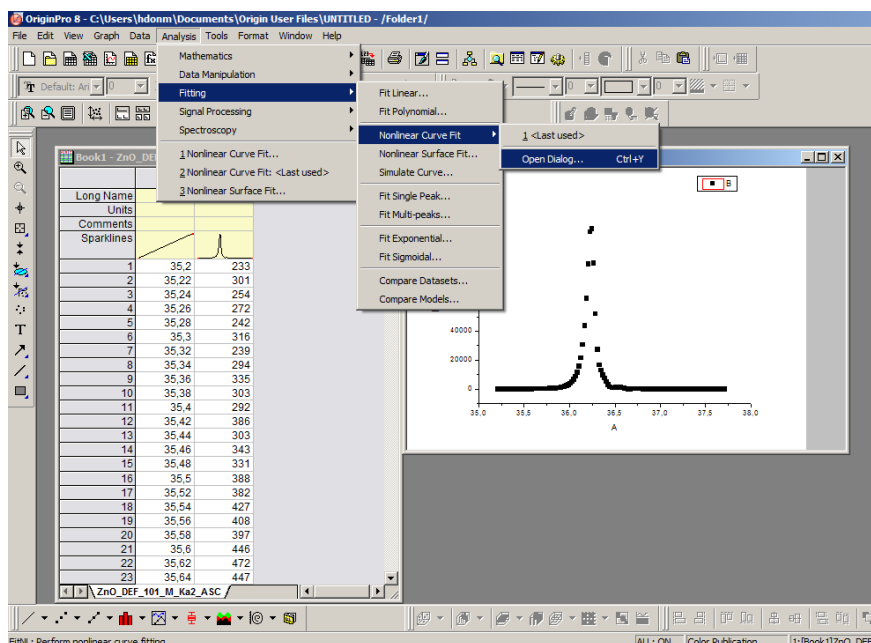


Figura 17. Esquema de ajuste de uma função para o pico de difração do ZnO deformado.

Será aberta uma janela de diálogo onde deve-se escolher opções de ajuste e a função a ser ajustada.

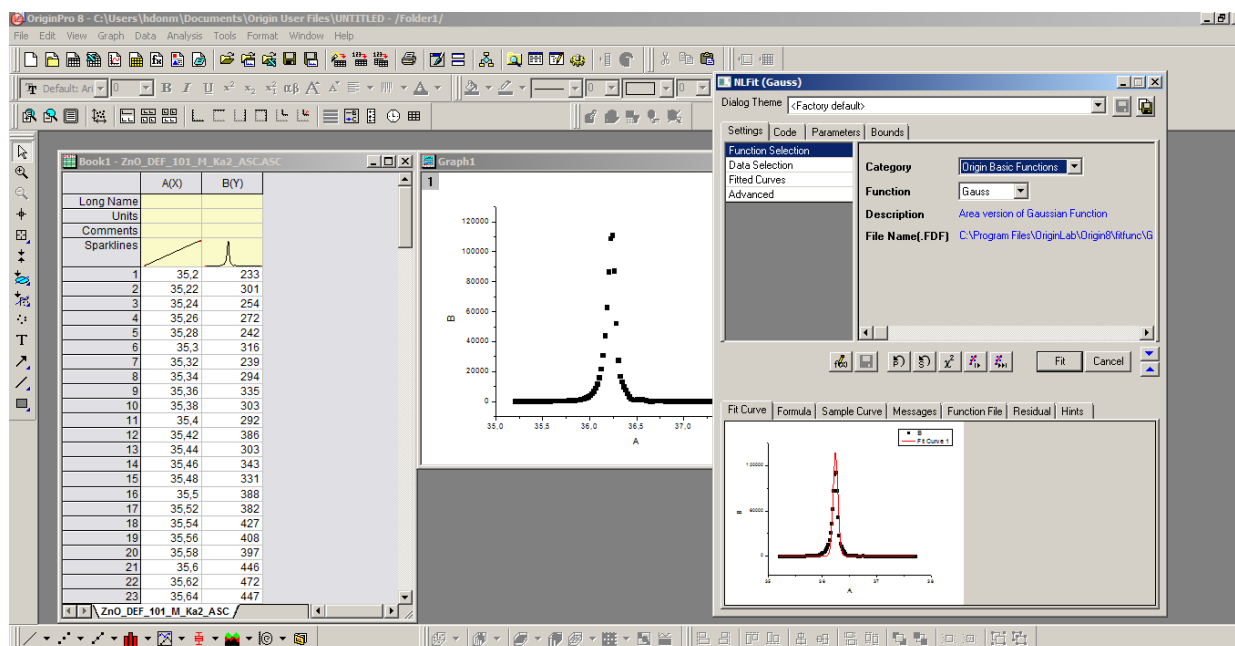


Figura 18: janela de diálogo para ajuste de função

A função escolhida neste trabalho será uma gaussiana, porém há outras possibilidades, como as curvas lorentziana ou pseudo-voigt, que também podem ser utilizadas dependendo

da necessidade. A Figura 19 mostra o esquema matemático para obtenção da “largura a meia altura” do pico de difração.

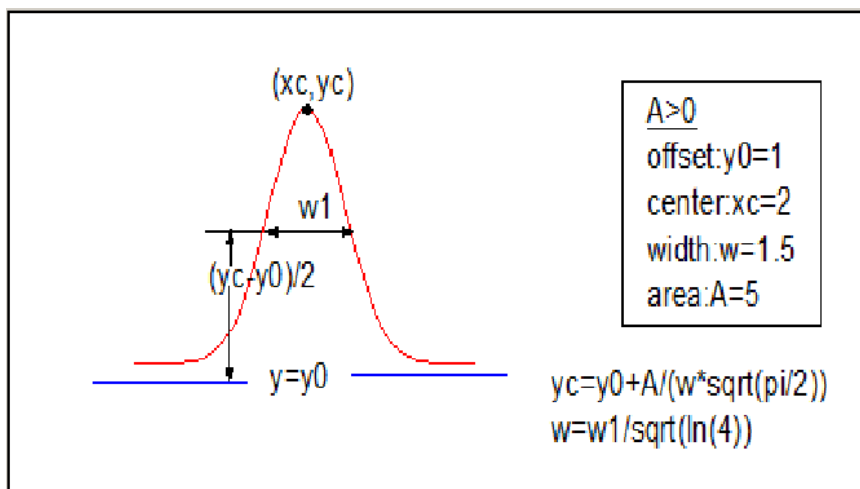
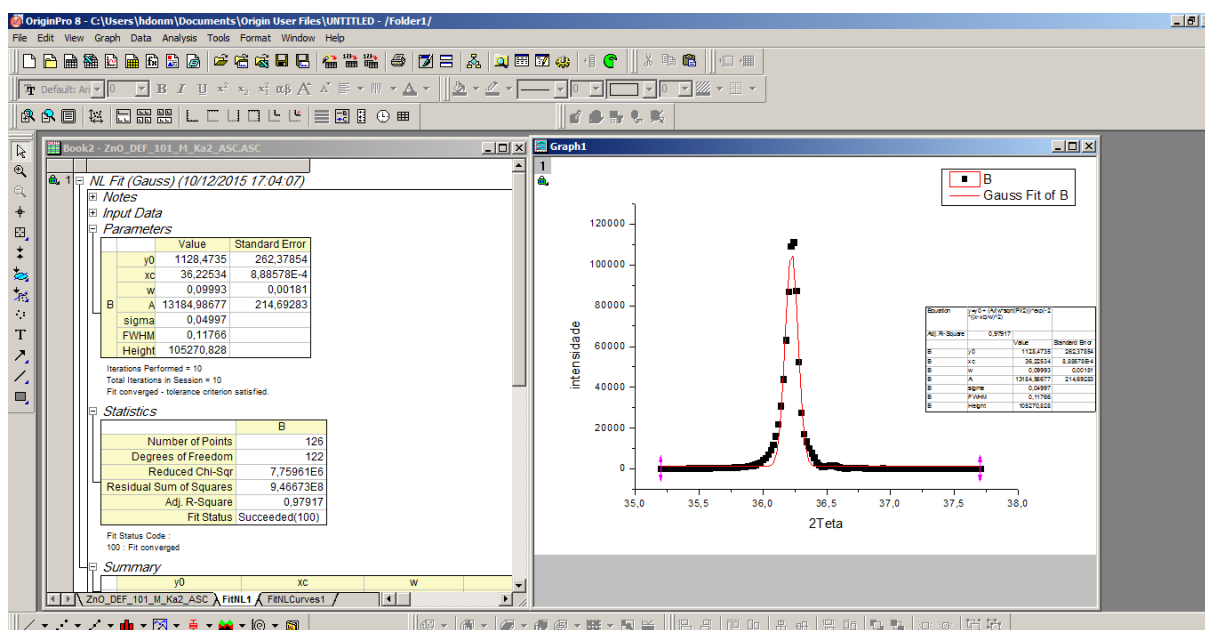


Figura 19; esquema para obtenção da largura meia altura.

Após o ajuste da curva gaussiana são obtidos os dados usados para o cálculo de Scherrer, sendo eles: o ângulo de Bragg, $X_c(2\theta) = 36,22534$, do ângulo $\sigma d = 8,88578E-4$ e o valor referente a largura meia altura do pico de difração do ZnO deformado $Wd = 0,09993$, o desvio padrão da largura meia altura $\Omega d = 0,00181$. Na análise, utilizaremos ainda constantes que não são obtidas a partir do ajuste da curva, como a constante de Scherrer $K = 0,94$ (comumente usado para este cálculo) e o comprimento de onda dos raios-x correspondentes ao Cu-K α , $\lambda = 1,54\text{\AA}$.



Figuras 20. Ajuste gaussiano para a curva do pico de difração ZnO.

Na tabela 2 é mostrado os valores obtidos através do OriginPro 8.0, e o valor do tamanho de cristalito obtido usando a equação 16.

Tabela 2. Dados obtidos e tamanho de cristalito do pico de difração deformado.

wd	Ωd	Θd	Θ_{rad}	$\cos\Theta$	$kx\lambda$	$wdxcos\Theta$	$D(\text{\AA})$
0,09993	0,00181	18,11267	0,3161257	0,950447	1,4476	0,094978	15,24135

3.5 Deconvolução

Como foi discutido nas seções 3.2.1 e 3.22, existem alguns parâmetros que alteram o tamanho de cristalito L , os parâmetros estruturais e instrumentais.

Alguns parâmetros estruturais podem ser minimizados através de tratamentos térmicos, peneiramento e aumentando a pureza do material a ser estudado.

As contribuições instrumentais para o alargamento do pico de difração podem ser minimizadas controlando a temperatura, vibração. Um método eficiente para minimizar o erro instrumental é a **deconvolução**, procedimento onde se usa uma amostra padronizada com um tratamento especial.

A amostra padronizada deve possuir alto nível pureza isso é obtido através de diversos processos químicos e físicos, após deve se garantir tamanho elevado nos cristais considerados infinitos em relação aos raios-X para obter este aspecto deve se manter a amostra exposta a tratamento térmico por diversas horas e por último deve se garantir igualdade dos cristalitos é obtido peneirando a amostra usando peneiras especiais depois destes procedimentos pode se afirmar que a amostra tem alta pureza tamanho de cristalitos elevados e de tamanhos semelhantes. Com o objetivo de minimizar o erro instrumental o método da deconvolução pode extrair diretamente todo o erro instrumental da largura meia altura do material.

Para cada função usada a uma deconvolução específica, para a gaussiana é usada uma deconvolução quadrática e Lorenz Iana uma deconvolução linear como mostra a tabela 3

Tabela 3. Deconvoluções para funções gaussiana e Lorenz Iana

Função	Deconvolução
Gaussiana	$wp^2 = wd^2 - wi^2$
Lorenziana	$wp = wd - wi$

onde w_p é a largura meia altura sem erro instrumental w_d é a largura meia altura do material deformado e w_i é a largura meia altura com o erro instrumental.

A partir deste procedimento será obtido um novo valor para o tamanho de cristalito sem as contribuições do erro instrumental.

O procedimento para obtenção dos valores instrumentais é o mesmo que é usado nos materiais deformados. É mostrada apenas a última etapa do procedimento, na figura 22 e os valores obtidos na Tabela 3.

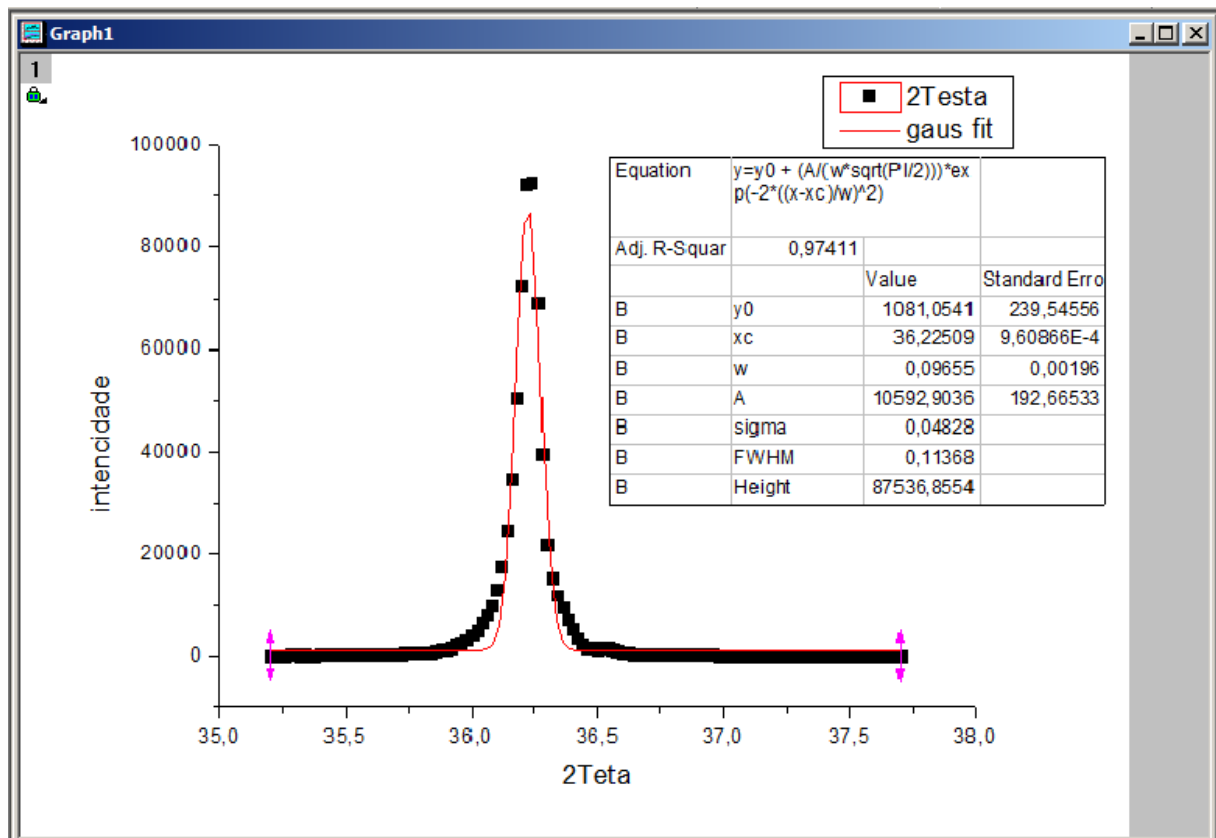


Figura 21; ajuste de curva para amostra instrumental ZnO 101.

Tabela 4; valores de w e Θ e tamanho de cristalito $D(\text{\AA})$.

w_d	w_i	$w_d^2 - w_i^2$	w_p	Θ_d	Θ_i	Θ_{rad}	$kx\lambda$	$wx\cos\Theta$	$D(\text{\AA})$
0,09993	0,09655	0,000664	0,02577	0,002668	18,11267	3,16E-01	1,45E+00	2,45E-02	59,10

3.6 Propagação de erro

Na tabela 3 observa-se que o valor da amostra pura w_p , ou seja, sem erro instrumental é quase quatro vezes menor que o valor da amostra deformada w_d . Temos que considerar a

propagação das incertezas, já que os valores obtidos na análise dos materiais apresentam seus respectivos desvios.

A equação mais comum usada para a propagação de incertezas para variáveis independentes é

$$\sigma_f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2 \sigma_z^2 + \dots} \quad (18)$$

Tabela 5; desvio padrão de w e Θ e seus respectivos erros

Ωd	Ωi	$\Omega d^2 + \Omega i^2$	Ωwp	σd	σi	$\sigma d^2 + \sigma i^2$	σp
1,81E-03	1,96E-03	7,12E-06	0,002668	8,89E-04	9,61E-04	7,9E-07	0,000889

Tabela 6: significado dos símbolos.

Símbolo	Significado
Ωd	Erro w_d da amostra deformada
Ωi	Erro w_i da amostra instrumental
$\Omega d^2 + \Omega i^2 =$	Soma quadrática das variâncias w_d e w_i
Ωw	Erro teórico w_p do material puro
σd	Erro Θ_d da amostra deformada
σi	Erro Θ_i da amostra instrumental
$\sigma d^2 + \sigma i^2$	Soma quadrática das variâncias de
σp	Erro teórico Θ_p .

Para algumas situações o método de Scherrer é considerado uma aproximação grosseira, pois considera apenas o tamanho da largura meia altura w_p para determinar o tamanho de cristalito.

3.7. Método de Williamson-Hall

Uma maneira de estimar o tamanho dos cristalitos e simultaneamente a microdeformação é utilizar o gráfico de Williamson-Hall.

Com a equação 19 podemos analisar a tensão induzida na amostra do cristal devido a imperfeição e distorção de sua estrutura [7].

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (19)$$

onde β é largura meia altura referente a micro deformação

$$\beta_{hkl} = \beta_{deformado} - \beta_{instrumental} \quad (20)$$

Neste caso, β_{hkl} corresponde a uma deconvolução lorentziana. Somando as equações 16 e 21 obtemos:

$$\beta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta \quad (21)$$

Rearranjando as componentes da equação obtemos a equação de Williamson-Hall.

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (22)$$

onde β_{hkl} é a largura meia altura, D é o tamanho médio dos cristalitos do perfil de difração e ε é a micro deformação λ é o comprimento de onda dos raios-x

Observando a equação percebe-se que se trata de uma equação de primeiro grau $y = ax+b$.

A equação W-H também pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\beta_{hkl} \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\varepsilon \sin \theta}{\lambda} \quad (23)$$

3.7.1 Demonstração do método de Williamson-Hall

Para a equação do gráfico será usado o perfil de difração completo para obtenção dos dados.

Os procedimentos de importação, plotagem e ajuste da curva continuam os mesmos, apenas será acrescentado um procedimento antes do ajuste de curva.

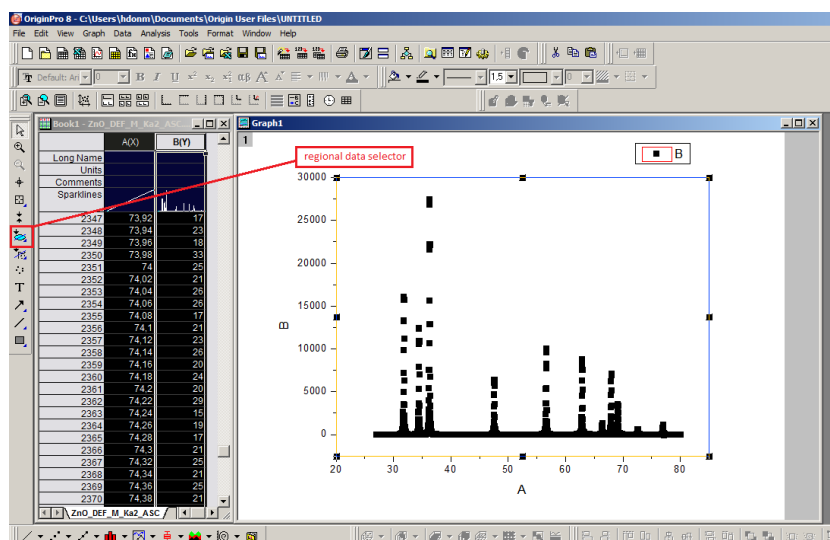


Figura 22. Perfil de difração do ZnO deformado.

A figura 23 mostra o pico de difração do ZnO deformado, e resalta a ferramenta **“regional data selector”** que será usada separar cada pico e ajustar a curva para cada um deles.

Para se usar a ferramenta **“regional data selector”** clicar no início do pico de difração que se deseja especificar ou separar e arrastar até o final do pico de difração, como mostrado na figura 24. Foi usado o **zoom** para melhor visualização do procedimento.

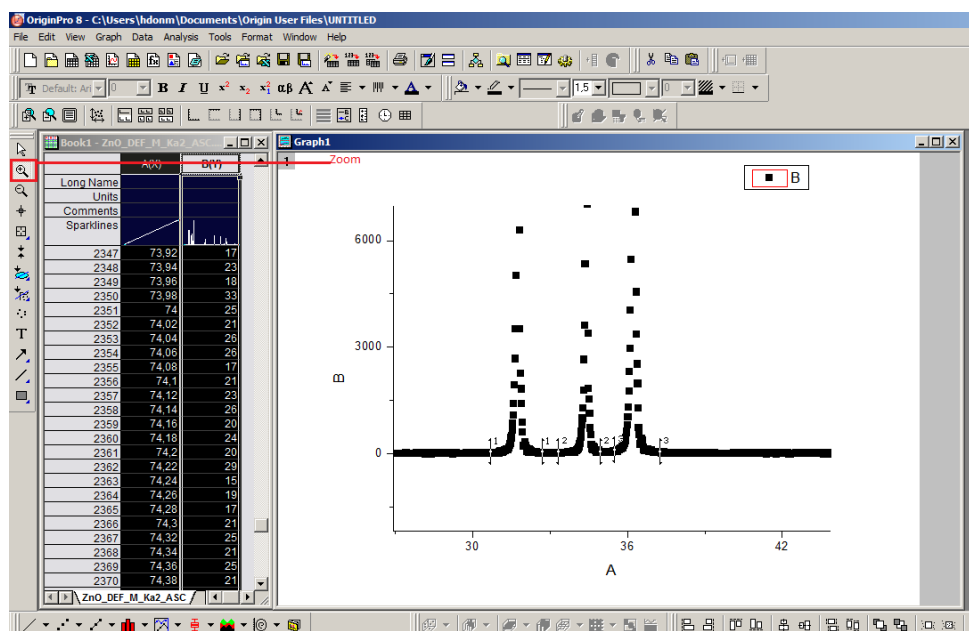


Figura 23. Pico de difração usando a ferramenta zoom.

O procedimento será repetido até que todos os picos sejam selecionados, e em seguida será feito o ajuste de curva para todo o perfil de difração.

Na figura 25 é realizado o ajuste em todos os picos de difração (cada curva ajustada está com uma cor diferente para melhorar a visualização).

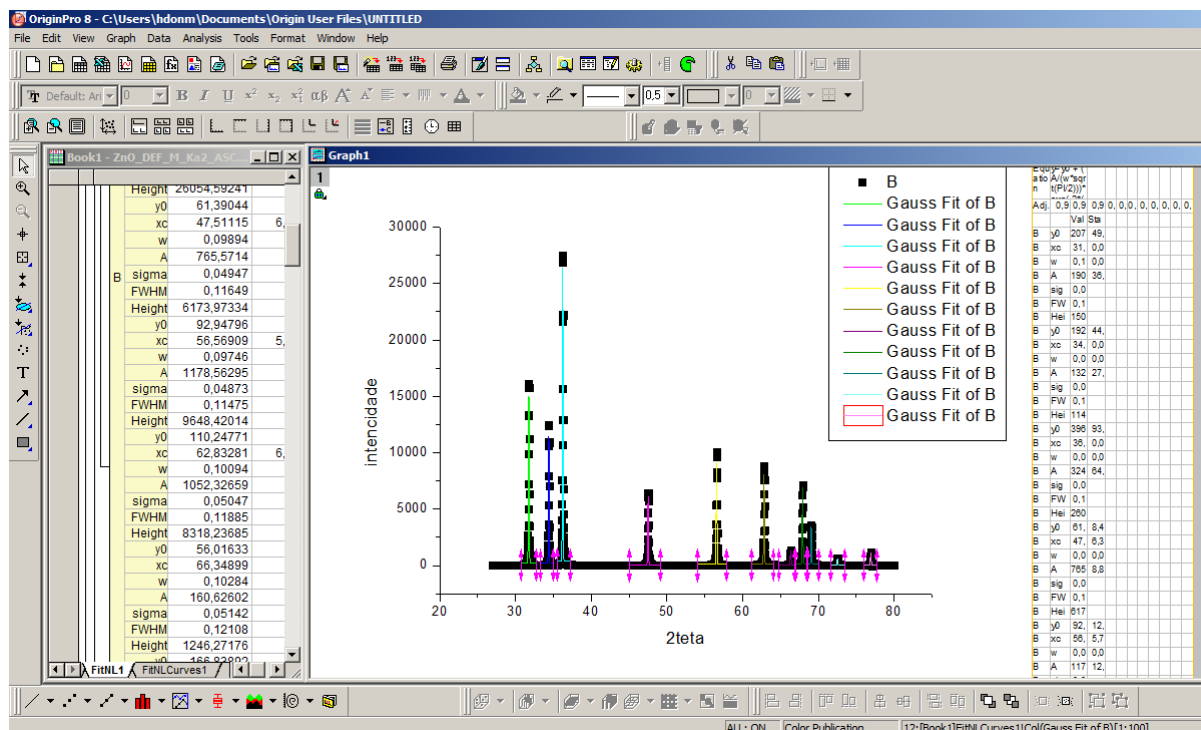


Figura 24. Ajuste de curva em cada pico de difração do ZnO deformado.

O mesmo procedimento deve ser feito no difratograma do ZnO instrumental.

Os dados obtidos estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Dados extraídos a partir da análise da amostra de ZnO deformada para equação de Williamson-Hall.

Θ	Θ_{rad}	$\sin\Theta$	$\cos\Theta$	β_d	β_i	$\beta_d^2 - \beta_i^2$	β_p	$\beta_p \times \cos$
15,87	0,277	0,27346	0,96188	0,10067	0,08685	0,00259	0,05091	0,048967
17,198	0,3002	0,29567	0,95529	0,09189	0,09077	0,0002	0,0143	0,013664
18,113	0,3161	0,31089	0,95045	0,09929	0,09547	0,00074	0,02728	0,025924
23,756	0,4146	0,40284	0,91527	0,09894	0,0918	0,00136	0,0369	0,033777
28,285	0,4937	0,47385	0,88061	0,09746	0,0953	0,00042	0,0204	0,017969
31,416	0,5483	0,52125	0,8534	0,10094	0,10086	1,6E-05	0,00402	0,003429
33,174	0,579	0,54719	0,83701	0,10284	0,10068	0,00044	0,02097	0,017549
33,961	0,5927	0,55863	0,82942	0,1024	0,1011	0,00026	0,01626	0,013491
34,531	0,6027	0,56685	0,82382	0,10449	0,10185	0,00054	0,02334	0,019228
36,271	0,6331	0,59161	0,80622	0,09778	0,09125	0,00123	0,03513	0,028326
38,468	0,6714	0,62207	0,78296	0,10669	0,10431	0,0005	0,02241	0,017546

A obtenção do tamanho de cristalito e micro deformação aparente é obtida a partir da equação de Williamson-Hall.

Como a equação Williamson-Hall é uma função linear onde:

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (24)$$

Equivale a

$$Y(x) = b + ax \quad (25)$$

Para obtenção do tamanho cristalito (D) iguala θ a zero. Temos que $\sin \theta = 0$ e $\cos \theta = 1$, resumindo a equação 22 para.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta} \quad (26)$$

Para cada pico de difração haverá um D específico aquele pico. Então o tamanho médio de cristalito (Dm) será dado por

$$Dm = \frac{D_1 + D_2 + D_3 + \dots + D_n}{n} \quad (27)$$

Para se obter a micro deformação média deve-se reescrever a equação Williamson-Hall para:

$$\varepsilon = \frac{(\beta \cos \theta - \frac{\lambda d}{D})}{4 \sin \theta} \quad (29)$$

Em seguida,

$$\varepsilon m = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \dots + \varepsilon_n}{n} \quad (30)$$

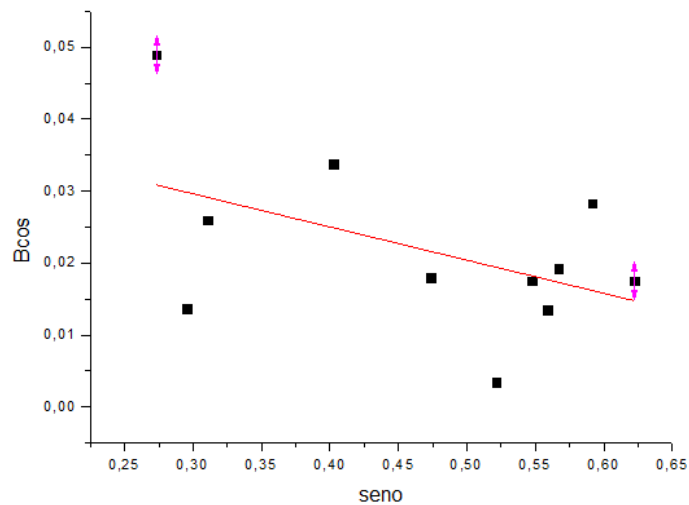
Na tabela 8 é mostrado o tamanho médio de cristalito e micro deformação media do material sem erro instrumental.

Tabela 8. Dados obtidos através da equação Williamson-Hall.

$\lambda\hat{A}$	k	Dm \hat{A}	ϵ
1,54	0,94	89,00338	-0,00028

onde $\lambda\hat{A}$ =comprimento de onda de difração de raios-X, k=constante de Scherrer, Dm \hat{A} =tamanho médio de cristalito sem erro instrumental, ϵ =micro deformação aparente.

A Figura 26 apresenta o gráfico de Williamson-Hall $\beta\cos\theta \times \sin\theta$.

Figura 25. Gráfico de Williamson-Hall $\beta\cos\theta$ em função de $\sin\theta$ da amostra ZnO deformada.

3.7.2 Propagação de erro

Usando a equação 18 foram obtidos os erros das larguras à meia altura, apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Erros da largura meia altura extraídos do OriginPro 8.0.

ω_d	ω_i	$\omega_d^2 + \omega_i^2$	ω_p
0,00195	0,0018	7,04E-06	0,002654
0,00209	0,00226	9,48E-06	0,003078
0,00218	0,00231	1,01E-05	0,003176
0,00104	0,00153	3,42E-06	0,00185
0,00107	0,00187	4,64E-06	0,002154
0,00146	0,00198	6,05E-06	0,00246
0,00243	0,00249	1,21E-05	0,003479
0,00187	0,00304	1,27E-05	0,003569
0,002	0,00304	1,32E-05	0,003639
0,00195	0,00215	8,43E-06	0,002903
0,0017	0,00278	1,06E-05	0,003259

O erro total da largura a meia altura pura foi $\Omega_p=0,002982548$.

4. Aplicações das Análises de Scherrer e Williamson-Hall

Nesta seção serão discutidos os resultados dos objetivos propostos e algumas aplicações.

Como visto na seção 3.6 a equação de Scherrer se torna limitada para algumas situações, por não considerar o efeito da micro deformação, porém para verificar o tamanho de cristalito de diversos materiais como polímeros, cerâmicos e metais, onde não é necessária uma alta precisão, Scherrer é de grande utilidade devido a sua fácil utilização.

Com o método de Williamson-Hall é possível analisar alguns aspectos do material como a macro deformação, dado pelo coeficiente angular ϵ , que indica se um material rígido está sendo comprimido ou tracionado, aspectos que tem relação direta com as propriedades mecânicas dos materiais. A dispersão dos pontos no gráfico de W-H mostra variação no tamanho de cristalito. Tamanhos de cristalitos elevados melhoram várias propriedades mecânicas como resistência a fadiga, torção, tração, entre outros.

Na figura 26 vemos a contribuição para o alargamento e alteração do pico de difração

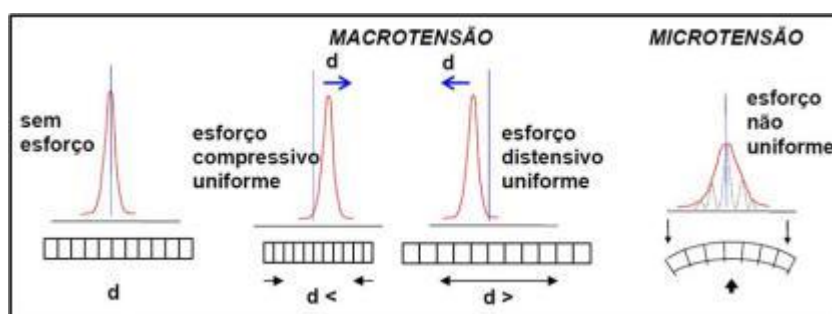


Figura 26; representação da contribuição da microdeformação e macrodeformação no pico de difração. [8]

A seguir serão mostradas aplicações do método Williamson-Hall em alguns trabalhos

Tensões residuais em aços avaliadas por difração de raios-x: diferença entre micro e macro tensões residuais por Marcos Flavio de Campos, Rogério Machado e Thomas Hirsch

Neste trabalho são estudadas tensões residuais em peças de aços e maneiras que se originam, e analisam através do método de Williamson-Hall e derivadas das equações. [9]

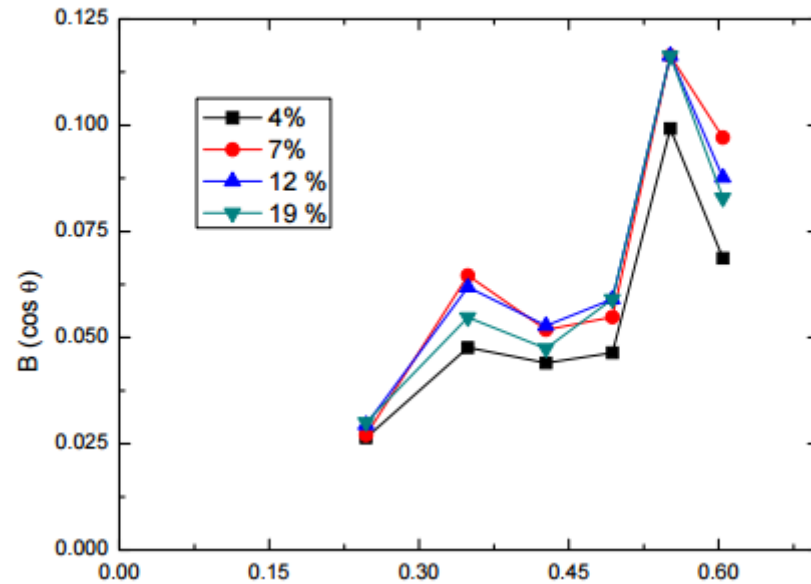


Figura 27; gráfico Williamson-Hall mostrando de deformação nas amostras estudadas. [9]

Usando uma derivada da equação da equação Williamson-Hall.

$$\sigma_{av} = \frac{1}{1} \frac{E_{hkl}}{\tan \theta} \left(2 \frac{\Delta d}{d} \right) \quad (31)$$

A equação 31 é usada para analisar micro tensões residuais

A tabela 10 mostra as tensões em planos cristalográficas através da equação 31

Tabela 10; estimativa de microtenções residuais

plano	4%	7%	12%	19%
-110	206	210	234	229
-200	158	214	181	205
211	198	233	213	238
220	181	214	230	230
310	242	284	284	284
222	281	397	339	358

No trabalho conclui se que as macrotensões residuais foram medidas e estimada as macrotensões residuais e também analisado a energia armazenada na deformação do aço laminado. [9]

Difração de raios X e refinamento por Rietveld de ferritas $\text{Mn}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizada por reação de combustão. R. L. P. Santos^{1*}, P. C. Ribeiro¹, D. A. Vieira¹, P. T. A. Santos¹, J. M. Sasaki², A. C. F. M. Costa [10]

No trabalho amostras de ferrita são sintetizadas por reação de combustão com clicina, na figura 28 mostras difratograma para amostras de ferritas por reação de combustão e diluição.

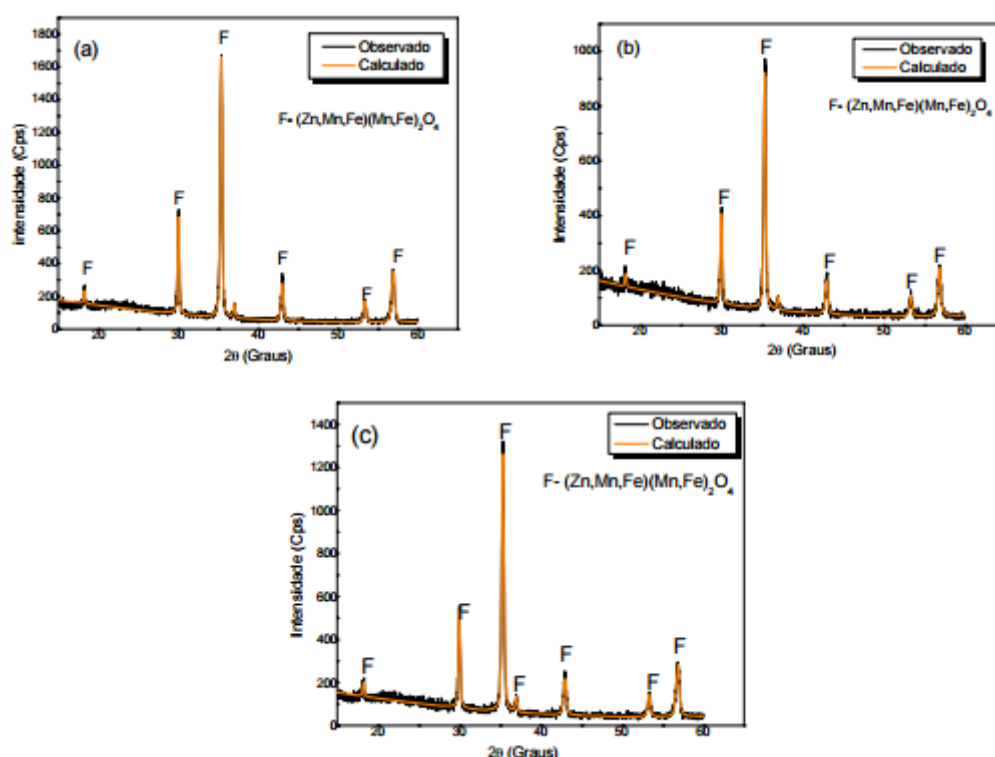


Figura 28; difração de raios-x da ferrita Mn-Zn obtidos por reação de combustão diluição amostra 1, 2 e 3 respectivamente

Na figura figura 29 é mostrado o gráfico de Williamson-Hall com dados de micro deformação das amostras de cada amostra de ferrita.

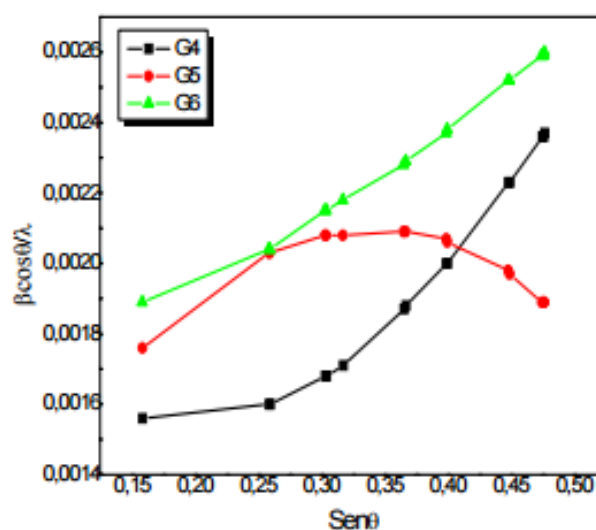


Figura 29; gráfico de Williamson-Hall com dados de micro deformação das amostras.

A tabela 11 abaixo mostra os dados obtidos e suas variações

Tabela 11; valores de tamanho de cristalito e micro deformação das amostras de ferrita.[10]

amostra	scherrer	williamson-hall	micro deformação
1	59	119	0,001
2	48	49	-0,00002
3	47	69	0,0009

No trabalho a partir dos resultados de DRX que. A síntese por reação de combustão clicina como combustível e adicionando H_2O é eficiente para produção de cristais monofásicos e com formação de ferrita com o aumento da diluição.

O uso de ferramentas de refino como Rietveld ajuda muito a melhorar a precisão dos dados obtidos o cuidado com a pureza da matéria a ser para evitar sobreposições de picos, cuidado com o manuseio da amostra para que não haja intensificação de intensidades em certos picos e perda de intensidade em outros devido a de planos preferenciais.

5. CONCLUSÕES

As equações de scherrer e Williamson-Hall são de grande eficiência na obtenção de dados tanto acadêmicos quanto industriais devido sua facilidade de manuseio e boa precisão.

A outros métodos com precisão maior porem estes tem necessita de um esforço matemático elevado o que faz necessidade de computadores de alta potencia.

Os métodos de scherrer e Williamson-Hall têm um bom custo beneficio pela facilidade do manuseio das equações em relação aos ótimos resultados obtidos.

O mais importante deste trabalho é ver que mesmo com diversas teorias envolvendo matemáticas avançada mecânica quântica, entre outras. E com duas equações simples usando trigonometria e equação de primeiro que será usado para obter os resultados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MARTINS, R. A. **A Introdução Histórica: Descoberta dos Raios X: O primeiro comunicado de Röntgen.** Revista Brasileira de Ensino de Física. 20, 373-391 (1998).
- [2] ELVIS MARQUES TEIXEIRA **refinamento de tamanho de partícula e microdeformação de amostras policristalinas através de perfis de difração de raios-x utilizando as teorias cinemática e dinâmica** dissertação departamento de física UFC pg15-18, 33-36 (2013)
- [3] William D. Callister, Jr. - John Wiley & Sons, Inc. **ciência e engenharia dos materiais uma introdução 5ed**, 20-29 (2002)
- [4] Cullity, B. D.; Elements of X-ray diffraction, 2ed.. 84 - 100, 1978
- [5] Batista A.M.L., **Síntese do Padrão Difratométrico de Óxido de Cério para Determinação da Largura Instrumental**, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFC.2013
- [6] Valner Brusamarello, **incerteza e propagação de erros em sistemas de medição 2015-11-10** https://chasqueweb.ufrgs.br/~valner.brusamarello/inst/aula_04.pdf
- [7] Stokes, A. R.; Wilson, A. J. C.: **A method of calculating the integral breadths of Debye-Scherrer Lines.** Math. Proc. Cambridge, v.38, n. 3, p. 313 - 322, 1942
- [8] Rodrigo Uchida Ichikawa **Aplicações do método e warren-averbach de análises de perfis de difração**
http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Rodrigo%20Uchida%20Ichikawa_M.pdf pg-16 adaptado
- [9] Marcos F. C. Rogério M. Thomas H **Tensões residuais em aços avaliadas por difração de raios-x: diferença entre micro e macro tensões residuais**
<http://www.pmt.usp.br/pagina%20no%20site%20do%20departamento/pdf/ID11.pdf>
- [10] <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewFile/230/220>
2011

6.1 Referencias das imagens

- [1] disponível em: http://commons.wikimedia.org/wiki/Image:Wilhelm_Conrad_R%C3%B6ntgen_%281845--1923%29.jpg, Acesso em: 21/06/2015.
- [2] disponível em <http://player.slideplayer.com.br/1/287603/data/images/img6.jpg> 22/06/2015
- [3] disponível em <http://xn--agraadaquimica-lgb9g.com.br/quimica/arealegal/outros/173.pdf> pg-5 22/06/2015

- [4] disponível em <http://stoa.usp.br/clovisdsn/files/-1/9804/continuo.jpg>
- [5] http://bp0.blogger.com/_hMV2eO6oSM/R91L6vxxvI/AAAAAAAAAE8/V1BrdfbT_A/s400/imagen+1.bmp
- [6] http://cfq9anomcristeio.weebly.com/uploads/2/0/1/4/20143953/507471576_orig.gif?376
- [7] <http://www.geocities.ws/raioxusp/aula2/difr1.JPG>
- [8] <http://digilander.libero.it/elan1972/cap6/images/D5005.12.gif>
- [9] <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewFile/230/220>. Pg-148-149
- [10] http://www.if.ufrj.br/~micha/ensino/Disciplinas/QG/Aulas/QG_Aula20_Solidos3.pdf Pg-19