

ANGELO FERNANDO PADILHA

MATERIAIS

DE ENGENHARIA

MICROESTRUTURA



PROPRIEDADES


HEMUS

MATERIAIS DE ENGENHARIA

Microestrutura e Propriedades

Angelo Fernando Padilha

O presente texto tem caráter introdutório. Embora um autor não possa e nem deva determinar ou escolher seus leitores, ele foi escrito visando interessados que estão se iniciando no estudo da Ciência dos Materiais. Eles tanto podem ser estudantes de graduação dos três primeiros anos de Engenharia Metalúrgica ou de Engenharia de Materiais, como graduados em outras áreas, tais como Física, Química, Engenharia Mecânica, Engenharia Química e Odontologia, que estejam se iniciando na área de materiais.

A matéria é desenvolvida em 20 capítulos concisos. Nos capítulos iniciais é discutida a organização dos átomos na matéria (ligações químicas, sólidos cristalinos, sólidos amorfos e sólidos parcialmente cristalinos). Nos capítulos intermediários são abordados (com considerável detalhe) os defeitos cristalinos. Na parte final são discutidas as principais propriedades dos materiais. No decorrer de todo o texto procura-se relacionar a composição e a estrutura dos

materiais com suas propriedades e usos.

A abordagem apresenta algumas ênfases. Por exemplo, os materiais cristalinos são tratados em maior detalhe que os amorfos e parcialmente cristalinos. Os materiais metálicos ocupam maior espaço que os cerâmicos, poliméricos e compósitos. As propriedades mecânicas são discutidas em maior detalhe que todas as outras. Estas ênfases foram dadas pela importância econômica e pelas aplicações.

Todos os capítulos apresentam lista de exercícios propostos e bibliografia.

Editoração Eletrônica:
MCT Produções Gráficas

Capa:
Sérgio Ng

Supervisão:
Maxim Behar

© Copyright by Angelo Fernando Padilha
© Copyright 2000 by Hemus SA
Mediante contrato firmado com o Autor

Todos os direitos adquiridos
e reservada a propriedade literária desta publicação pela



HEMUS LIVRARIA, DISTRIBUIDORA E EDITORA S.A.

Visite nosso site: www.hemus.com.br

Pedidos e Correspondência:
Caixa Postal 073 - CEP 80011-970 - Curitiba - PR

Impresso no Brasil / *Printed in Brazil*

Determinação da Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina dos materiais pode ser determinada por métodos de difração. Os principais métodos são: difração de raios x, difração de elétrons e difração de nêutrons. Estes métodos fornecem informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais. Dentre os métodos acima mencionados, o mais utilizado é a difração de raios x. A difração de elétrons é hoje em dia realizada quase que exclusivamente em conjunção com a microscopia eletrônica de transmissão. A difração de nêutrons exige uma fonte de nêutrons de alta intensidade, que é fornecida quase que exclusivamente por um reator nuclear de pesquisas, sendo que sua disponibilidade é relativamente restrita. Por exemplo, o único difratômetro de nêutrons do Brasil funciona no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), no campus da USP, desde 1970. Os difratômetros de raios x e as câmaras de Debye-Scherrer são equipamentos muito comuns nos laboratórios de ciência dos materiais.

O descobrimento dos raios x

Os raios x foram descobertos pelo físico Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) na Universidade de Würzburg. A data provável do descobrimento é 8 de novembro de 1895. Röntgen foi laureado em 1901 com o primeiro prêmio Nobel de física. Ele trabalhava em 1895 com tubos de raios catódicos evacuados de Hittorf-Crookes (vide figura 6.1) e observou um novo tipo de radiação, que ele denominou raios x.

Os raios recém descobertos tinham propriedades muito parecidas com as da luz:

- propagavam-se em linhas retas;

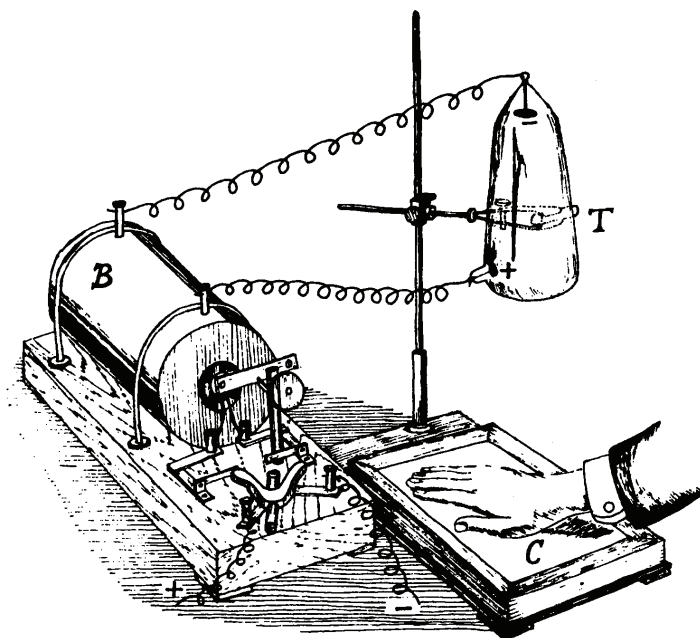


Figura 6.1 — Aparato experimental utilizado por Röntgen em 1895. B é uma bobina de indução do tipo Ruhmkorff, C é uma placa fotográfica e T é um tubo evacuado de Hittorf-Crookes (segundo H.H. Seliger).

- eram absorvidos exponencialmente pela matéria, sendo que o expoente era aproximadamente proporcional à massa de material atravessada pela radiação;
- não eram afetados por campos elétricos e magnéticos;
- produziam fluorescência e fosforescência em certas substâncias;
- tinham ação sobre as emulsões fotográficas;
- possuíam velocidade de propagação característica.

Geração de raios x

Os materiais de engenharia são em geral policristalinos, isto é, são constituídos de milhões de pequenos cristais denominados grãos. Os raios x utilizados para analisar materiais policristalinos devem ser monocromáticos,

ou seja, o feixe deve apresentar um único comprimento de onda e estar em fase.

Quando um alvo metálico, encerrado em uma cápsula evacuada (vide figura 6.2), é bombardeado por elétrons acelerados, há emissão de raios x. Os elétrons são emitidos por um filamento aquecido pela passagem de corrente elétrica (efeito Joule) e são acelerados pela aplicação de uma diferença de potencial.

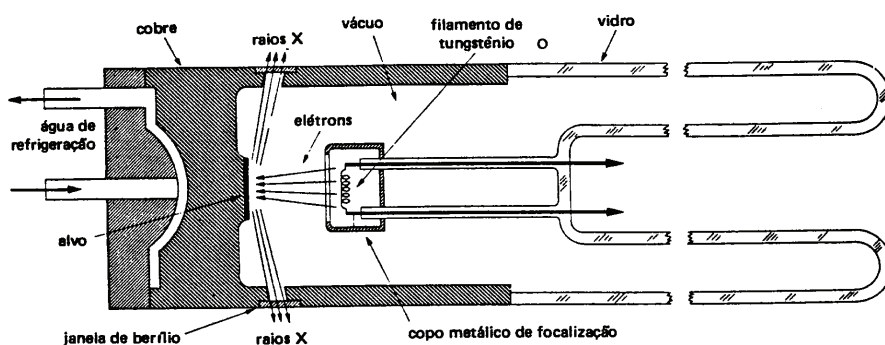


Figura 6.2 — Esquema de um tubo gerador de raios x (segundo B.D. Cullity).

A radiação emitida representa a superposição de dois espectros, conforme ilustra a figura 6.3:

- espectro contínuo, contendo uma ampla gama de comprimentos de onda, gerados pela desaceleração dos elétrons;
- espectro característico, contendo comprimento de onda característico do metal do alvo, gerados pelo processo mostrado na figura 6.4.

Grande parte da radiação branca (espectro contínuo) e os picos $K\beta$ podem ser filtrados, colocando-se no caminho do feixe lâminas finas de metais adequados (por exemplo níquel para radiação de cobre). A radiação característica também é parcialmente atenuada pelo filtro. A radiação obtida é suficientemente monocromática para a maioria dos propósitos. Se a escala da figura 6.3 for expandida poderá ser observado que o pico da radiação K é na verdade a superposição de dois picos ($K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$), denominados duplete.

As radiações mais utilizadas em difração de raios x são apresentadas na tabela 6.1. Como se pode notar, os comprimentos de onda mais utilizados estão na faixa de 0,5 a 3,0 Å, ou seja, da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interplanares dos cristais, para que possa ocorrer interferência.

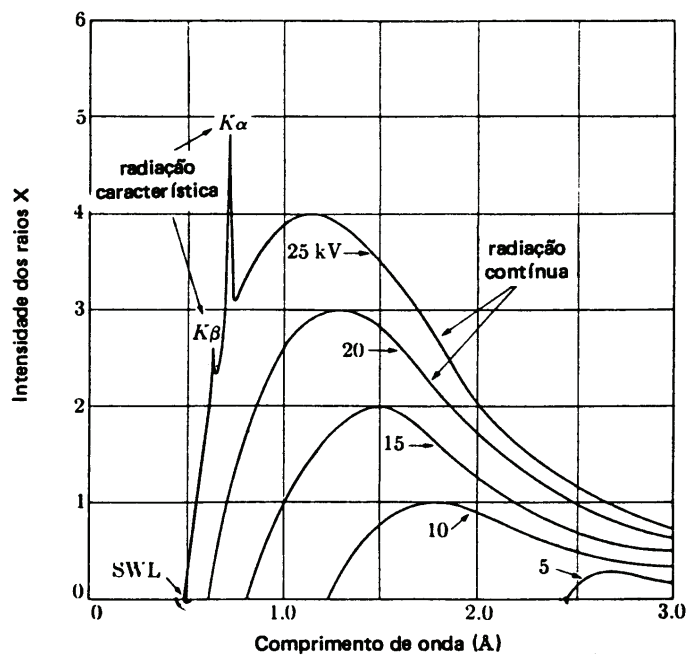


Figura 6.3 — Espectros de raios x do molibdênio (alvo) para várias diferenças de potencial aplicadas (segundo B.D. Cullity).

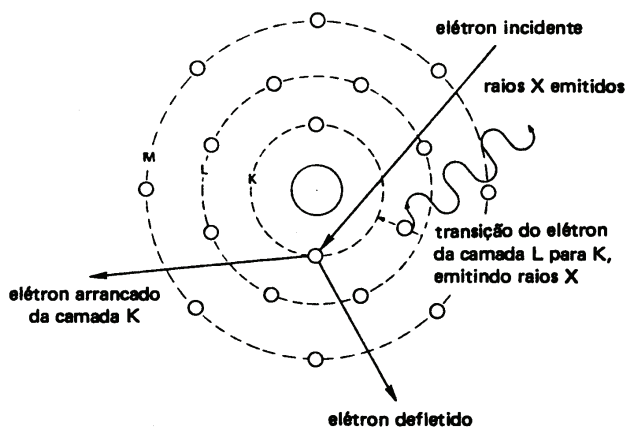


Figura 6.4 — Interação de elétrons com um átomo, ilustrando o aparecimento de raios x característicos deste átomo.

Tabela 6.1 — Comprimentos de onda das radiações mais utilizadas em difração de raios x (em Å).

Elemento	K_{α}^*	$K_{\alpha 2}$ (forte)	$K_{\alpha 1}$ (muito forte)	$K_{\beta 1}$ (fraca)
Cr	2,29100	2,293606	2,28970	2,08487
Fe	1,937355	1,939980	1,936042	1,75661
Co	1,790260	1,792850	1,788965	1,62075
Cu	1,541838	1,544390	1,540562	1,392218
Mo	0,710730	0,713590	0,709300	0,632288

* Média ponderada entre $K_{\alpha 1}$ (peso 2) e $K_{\alpha 2}$ (peso 1).

Breve histórico da difração de raios x

Em 1900, Röntgen se transferiu para o Instituto de Física Experimental da Universidade de Munique, ocupando uma cátedra especialmente criada para ele. Em 1909, começa a trabalhar, como assistente não remunerado de Sommerfeld (Diretor do Instituto), o jovem recém doutorado Max von Laue (1879-1960). Ele tinha concluído sua tese de doutorado na Universidade de Berlim sob a orientação de Max Planck. Além de Röntgen, Sommerfeld e von Laue, trabalhavam no instituto vários pesquisadores interessados em cristais, difração e raios x. Dentre eles destacavam-se: Paul von Groth (1843-1927), talvez o mais conceituado cristalógrafo da época; Peter Paul Ewald (1888-1985), que estava trabalhando na sua tese de doutorado sobre difração de ondas eletromagnéticas sob orientação de Sommerfeld; Walther Friedrich (1883-1971), assistente de Sommerfeld e Paul Knipping (1883-1935), que havia concluído recentemente sua tese de doutorado sob orientação de Röntgen.

No final de janeiro de 1912, Ewald procurou von Laue para discutir sua tese de doutorado sobre aspectos teóricos da difração de radiação eletromagnética por ressonadores arranjados tridimensionalmente de uma maneira periódica. Esta conversa despertou em Max von Laue a seguinte idéia: *se muitos sólidos são um arranjo periódico de átomos (cristais) e se os raios x são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda comparável ao espaçamento interatômico, quando um feixe de raios x incidir sobre um cristal deve, para determinadas condições, ocorrer interferência construtiva (difração)*.

Sommerfeld e Röntgen expressaram algumas dúvidas e pouco entusiasmo pela experiência proposta pelo jovem pesquisador. Max von Laue insistiu na sua realização e no dia 21 de abril de 1912, ajudado por Friedrich e Knipping, incidiu um feixe de raios x em um cristal de sulfato de cobre e registrou a figura de difração em uma chapa fotográfica. O artigo científico descrevendo a experiência foi publicado em junho de 1912. Por este trabalho, Max von Laue foi laureado com o prêmio Nobel de física em 1914.

Max von Laue enviou uma cópia de seu artigo para William Henry Bragg (1862-1942) que trabalhava com raios x na Universidade de Leeds, na Inglaterra. Seu filho, William Lawrence Bragg (1890-1971) concluiu o curso de matemática na Universidade de Adelaide e depois cursou física na Universidade de Cambridge, no mesmo laboratório dirigido por J. J. Thomson. Ele ficou excepcionalmente motivado pelo artigo de von Laue e começou a raciocinar como se os raios x pudessem ser refletidos por planos de átomos. Com a colaboração de seu pai e utilizando um espectrômetro, ele determinou durante o verão de 1913 a estrutura de vários compostos tais como NaCl, KCl, CaF₂, NaNO₃ e CaCO₃. Até então, as estruturas cristalinas de metais, já extensivamente utilizados, como o ferro e o cobre, eram desconhecidas.

Os Bragg faziam parte de um grupo de pesquisadores de extraordinário talento, similar ao que pertencia Max von Laue, e que muito contribuiu na discussão dos seus resultados. Dentre os pesquisadores deste grupo destacavam-se: J. J. Thomson (1856-1940), C. T. R. Wilson (1869-1959), Ernest Rutherford (1871-1937, prêmio Nobel de física de 1908), Niels Bohr (1885-1962, prêmio Nobel de física de 1922) e Charles G. Darwin (1887-1962), neto do autor da *Origem das Espécies*.

A difração de raios x possibilitou o estudo de detalhes do reticulado cristalino, podendo medir variações de milésimos de Ângstroms e colocando à disposição de pesquisadores e engenheiros uma técnica poderosíssima. Os Braggs (pai e filho) foram laureados com o prêmio Nobel de física de 1915.

A difração de raios x possibilitou a determinação de distâncias interatômicas, ângulos de ligação e vários outros aspectos estruturais que tiveram importantes conseqüências no entendimento das ligações químicas. Este fato foi explicitamente reconhecido por Linus Pauling (1901-1992), que ganhou o prêmio Nobel de química em 1954 por suas pesquisas sobre ligações químicas:

I consider my entry into the field of x-ray crystallography, nine years after it had been developed, to be just about the most fortunate accident that I have experienced in my life.

Pauling também foi laureado com o prêmio Nobel da paz em 1962.

A lei de Bragg

Se um feixe de raios x com uma determinada frequência (ou comprimento de onda) incidir sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a mesma frequência do feixe incidente. Estes elétrons vibrando emitirão raios x em todas as direções e com a mesma frequência do feixe incidente. Em outras palavras, o átomo isolado espalha (*espalhamento de raios x*) o feixe incidente de raios x em todas as direções.

Por outro lado, quando os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva para certos ângulos de incidência e interferência destrutiva para outros.

A figura 6.5 mostra um feixe monocromático de raios x, com comprimento de onda λ , incidindo com um ângulo θ em um conjunto de planos cristalinos com espaçamento d .

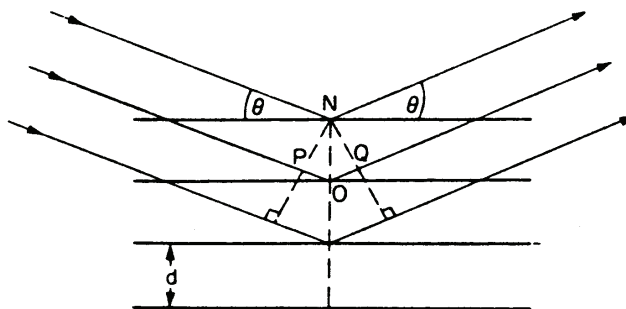


Figura 6.5 — Difração de raios x por um cristal.

Só ocorrerá reflexão, isto é, interferência construtiva, se a distância extra percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de λ . Por exemplo, o feixe difratado pelo segundo plano de átomos percorre uma distância $PO + OQ$ a mais do que o feixe difratado pelo primeiro plano de átomos. A condição para que ocorra interferência construtiva é:

$$PO + OQ = n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$$

onde $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

Esta equação é conhecida como *lei de Bragg* e os ângulos θ para os quais ocorre difração são chamados ângulos de Bragg.

A lei de Bragg é em certo sentido uma lei negativa, ou seja, se ela não for satisfeita, a difração não ocorre. Entretanto, a lei de Bragg pode ser satisfeita para um determinado plano de átomos e, a despeito disto, a interferência ser destrutiva e a difração não ocorrer. A intensidade do feixe difratado depende de vários fatores tais como densidade atômica do plano em questão, natureza dos átomos que o compõe, número de planos, ângulo de incidência, temperatura e outros.

Métodos de difração mais utilizados

Os métodos de difração de raios x utilizados para estudos de monocristais e os utilizados para estudos de policristais diferem basicamente quanto à fixação do ângulo de incidência e quanto à radiação incidente.

No caso da análise de monocristais (método de Laue), a radiação incidente é branca, isto é, contém todos os comprimentos de onda do espectro e o ângulo de incidência é fixo.

No caso da análise de policristais, denominado de maneira infeliz de método do pó, a radiação incidente é monocromática e o ângulo de incidência varia durante a análise.

A principal aplicação em ciência dos materiais do método de Laue é na determinação da orientação de monocristais. Por outro lado, o método do pó é amplamente utilizado na caracterização de materiais, estejam eles na forma de pó ou não. Este método será abordado com maior detalhe em seguida.

Os dois equipamentos mais utilizados no método do pó são o difratômetro e a câmara de Debye-Scherrer.

A figura 6.6 mostra de maneira esquemática o funcionamento de um difratômetro de raios x. O feixe de raios x é gerado pela fonte S , passa pelo colimador A e incide na amostra C , a qual é fixada sobre o suporte H . A amostra sofre movimento de rotação em torno do eixo O , perpendicular ao plano do papel. O feixe difratado passa pelos colimadores B e F e incide no detector de raios x G , o qual está sobre o suporte E . Os suportes E e H são acoplados mecanicamente de modo que o movimento de $2x$ graus do detector é acompanhado pela rotação de x graus da amostra. Este acoplamento assegura que o ângulo de incidência e o ângulo de reflexão serão iguais à metade do ângulo de difração 2θ . O detector pode varrer toda a faixa de

ângulos com velocidade constante ou ser posicionado manualmente em uma posição desejada. A intensidade do feixe difratado é medida pelo detector, o qual pode ser um contador proporcional, um Geiger, um detector do tipo cintilação ou ainda um detector de estado sólido (semicondutor). A amostra deve ter uma superfície plana. No caso de pós, deve-se utilizar um aglomerante amorfo. A área da amostra iluminada pelo feixe tem em geral um diâmetro médio de aproximadamente 8 mm. A espessura da amostra, determinada pela penetração do feixe difratado, é muito pequena. Por exemplo, se examinarmos em um difratômetro, uma amostra de aço com radiação $\text{Cu K}\alpha$, 95% da intensidade do pico mais intenso da ferrita, provém dos primeiros 2 μm de profundidade. Este exemplo evidencia que a superfície da amostra deve, tanto quanto possível, estar livre de tensões.

A figura 6.7 apresenta *difratogramas* típicos de um material policristalino, de um líquido ou sólido amorfo e de um gás.

A câmara de Debye-Scherrer é uma das técnicas de difração de raios x mais empregada na análise de policristais. A amostra é utilizada normalmente na forma de pó. Neste caso, cerca de poucos miligramas de um pó fino já são

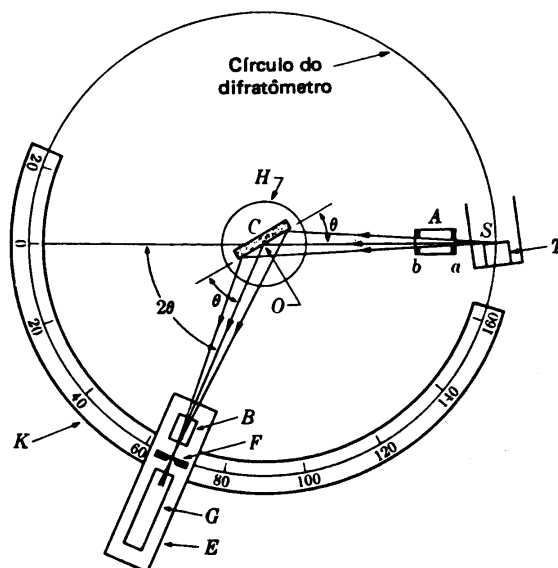


Figura 6.6 — Difratômetro (goniômetro) esquemático de raios x (segundo B.D. Cullity).

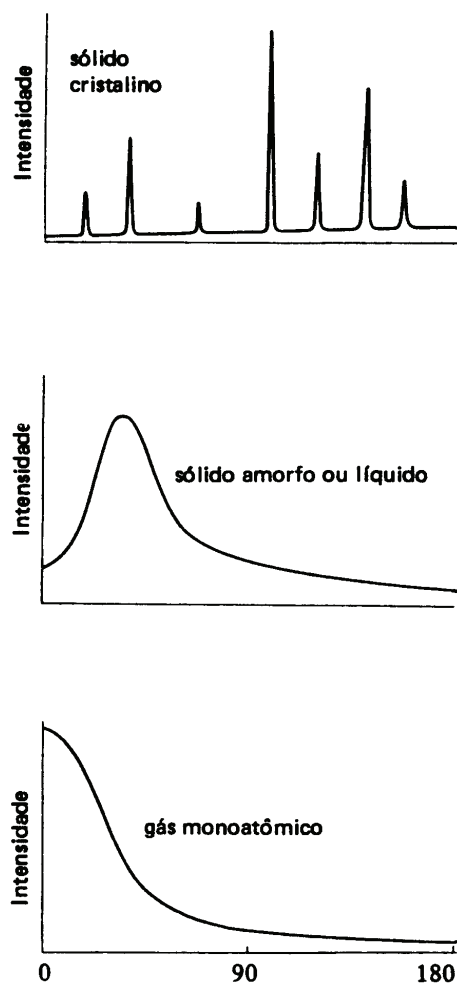


Figura 6.7 — Difratogramas típicos e esquemático de alguns materiais (segundo B.D. Cullity).

suficientes para a preparação de uma amostra. Arames muito finos, com tamanho de grão pequeno, também podem ser utilizados.

No caso da câmara de Debye-Scherrer, um feixe de radiação monocromática incide na amostra, a qual contém numerosos cristais (grãos) orientados ao acaso. A amostra na forma de pó é confinada dentro de um pequeno tubo de vidro com paredes muito finas e sofre movimento de rotação acionada por um motor. Cada conjunto de planos cristalinos dá origem a um cone

de difração. Estes cones interceptam e impressionam um filme, colocado ao redor da superfície interna da câmara, que tem um formato que lembra o de uma lata de goiabada. A figura 6.8 mostra o esquema de uma câmara de Debye-Scherrer.

A medição do filme é feita em um negatoscópio contendo cursores e escalas de medição. A utilização de padrões internos, misturados com a amostra, possibilita a correção de erros devidos à dilatação do filme durante o processamento do mesmo. As intensidades dos máximos de difração podem ser determinadas utilizando-se um microdensitômetro.

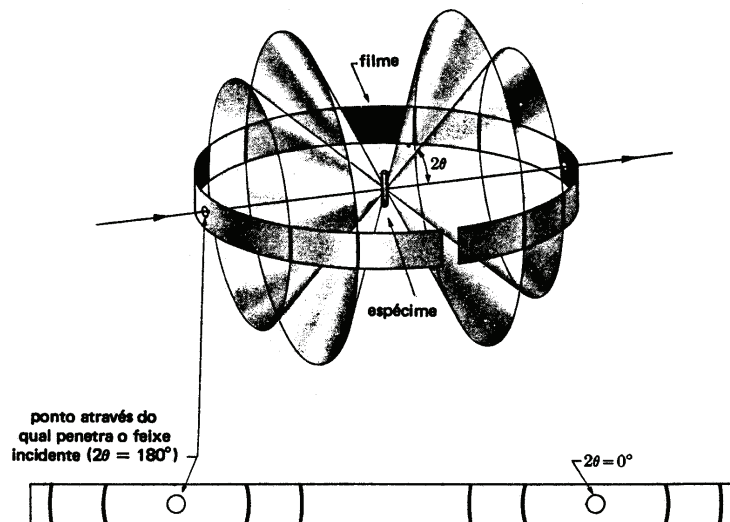


Figura 6.8 — Esquema de uma câmara de Debye-Scherrer (segundo B.D. Cullity).

Exercícios

1. O metal ródio (Rh) tem estrutura CFC. Se o ângulo de difração para os planos (311) é $36,12^\circ$ (reflexão de primeira ordem) quando se usa radiação $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$), calcule:

- a) a distância entre estes planos;
- b) o parâmetro de rede do ródio;
- c) o raio atômico do ródio.

2. Calcule a densidade de uma liga binária níquel-cromo contendo 20% em átomos de cromo. Considere que os átomos de níquel e de cromo estão arranjados em um reticulado CFC, onde podem ocupar qualquer posição indistintamente (solução sólida). O parâmetro de rede da solução sólida CFC formada é $3,61 \text{ \AA}$.

Massas atômicas: Ni = 58,71 g; Cr = 51,996 g

3. Uma liga cobre-alumínio contém 12% em átomos de alumínio. Todo o alumínio encontra-se em solução sólida (com estrutura CFC). Os parâmetros de rede do cobre e da liga foram determinados por difração de raios x e são $3,615 \text{ \AA}$ e $3,640 \text{ \AA}$, respectivamente. Calcule as densidades do cobre e da liga.

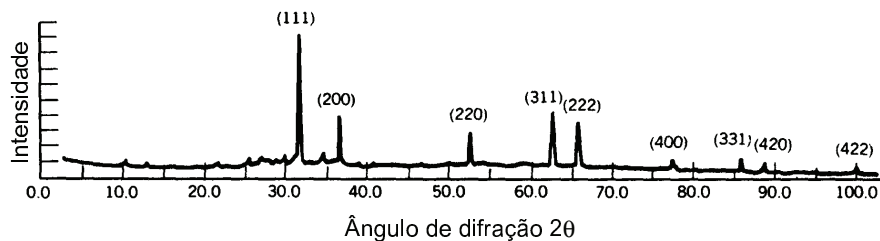
Massas atômicas: Cu = 63,54 g; Al = 26,98 g

4. Ao determinar-se o parâmetro de rede do níquel, utilizando-se um difratômetro de raios x com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), encontrou-se o primeiro pico, referente aos planos (111), na posição $2\theta = 44,53^\circ$. Pede-se calcular:

- a) a distância entre os planos (111);
- b) o parâmetro de rede do níquel;
- c) o valor de 2θ para os planos (311).

5. A figura a seguir apresenta o difratograma do chumbo policristalino obtido com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Considerando a indexação apresentada, calcule:

- a) o espaçamento entre os planos;
- b) o parâmetro de rede do chumbo.



Leitura das posições (2θ) dos picos: (111) = $31,29^\circ$; (200) = $36,29^\circ$; (220) = $52,27^\circ$; (311) = $62,19^\circ$; (222) = $65,29^\circ$; (400) = $77,06^\circ$; (331) = $85,50^\circ$; (420) = $88,28^\circ$; (422) = $99,44^\circ$.

6. Dê algumas razões para que os picos de difração de raios x não tenham todos a mesma intensidade.

7. Uma amostra policristalina de um metal cúbico foi analisada por difração de raios x utilizando-se um difratômetro com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Foram detectados picos de difração para os seguintes valores de 2θ em graus: 44,5; 51,8; 76,4; 92,9; 98,4; e 121,9. Identifique o tipo de estrutura cúbica e calcule o parâmetro de rede do metal. Neste exercício você terá que considerar que nem todos os planos existentes no cristal causam picos de difração. Os valores de $h^2 + k^2 + l^2$ dos planos (hkl) presentes nos diferentes sistemas cúbicos são os seguintes:

cúbico simples = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, ...

cúbico de corpo centrado = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, ...

cúbico de faces centradas = 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20, 24, 27, 32, ...

8. Quais as principais diferenças entre a difração de raios x por um cristal e a reflexão da luz por um espelho?

9. Como você identificaria a estrutura cristalina de uma substância desconhecida?

10. Em que situações você utilizaria a câmara de Debye-Scherrer para analisar um material?

11. Em que situações você utilizaria um difratômetro para analisar um material?

12. O dubleto $\text{K}_{\alpha 1}/\text{K}_{\alpha 2}$ não pode ser separado, isto é, o feixe não pode ser monocromatizado somente com auxílio de filtros. Como você faria a monocromatização?

Bibliografia consultada

- H.P. KLUG and L.E. ALEXANDER; *X-ray diffraction procedures*, Wiley, 2nd edition, New York, 1974.
- B.D. CULLITY; *Elements of x-ray diffraction*, 2nd edition, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1978.
- DUANE M. MOORE and ROBERT C. REYNOLDS, Jr.; *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- CHRISTOPHER HAMMOND; *Introduction to crystallography*, Revised edition, Oxford University Press, Oxford, 1992.
- ANGELO FERNANDO PADILHA e FRANCISCO AMBROZIO FILHO; *Técnicas de análise microestrutural*, Editora Hemus, São Paulo, 1985.
- HOWARD H. SELIGER; *Wilhelm Conrad Röntgen and the glimmer of light*, Physics Today, p. 25-31, November, 1995.
- LINUS PAULING; *X-ray crystallography and the nature of the chemical bond*, In: Ahmed Zewail (Ed.), *The chemical bond & structure and dynamics*, Academic Press, Boston, p. 3-16, 1992.