

AULA TEÓRICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS – X

1. 1 - Introdução

É fundamental para o engenheiro de materiais conhecer a estrutura cristalina e a microestrutura de um material para poder entender suas propriedades. O termo estrutura cristalina envolve o arranjo dos átomos, enquanto que o termo microestrutura engloba desde os constituintes estruturais tais como composição presente, fases, quantidades, inclusões até contornos de grãos, trincas, vazios, maclas, etc. Uma das técnicas de análise estrutural e microestrutural mais empregada para identificar os diferentes materiais é a difração de raios – X. Entretanto esta técnica apresenta algumas limitações como será mostrado posteriormente.

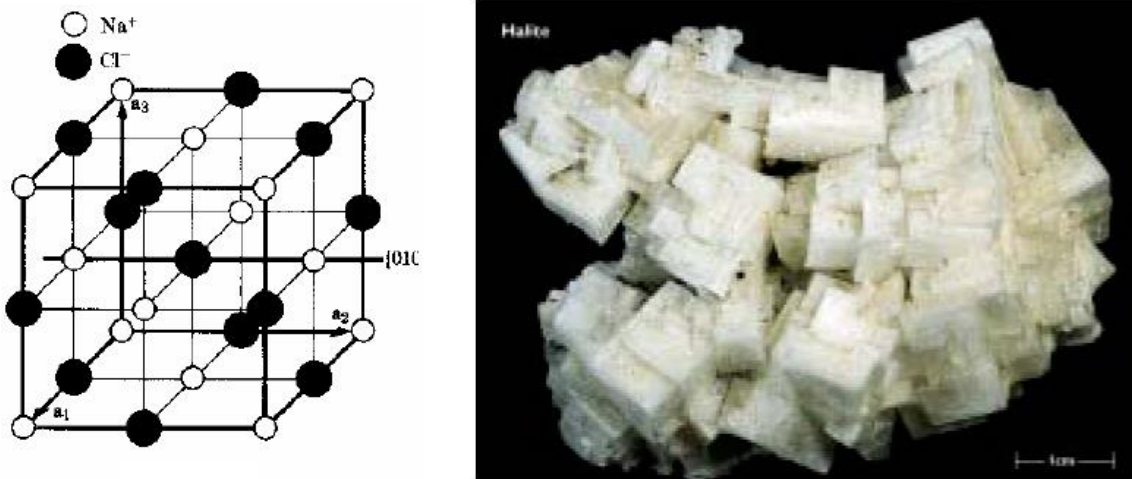


Figura - 1. 1. Estrutura Cristalina do Cloreto de Sódio NaCl.

Um cristal pode ser definido como um arranjo ordenado e periódico de átomos formando um sólido ou parte dele como um grão, por exemplo. Esta repetição periódica é devido à coordenação atômica no interior do material, na busca de minimizar a energia volumétrica contida no cristal. Essa repetição periódica pode ser responsável também pela forma externa do cristal como acontece com Cloreto de Sódio (NaCl - Figura - 1. 1), o quartzo ou topázio cristalino encontrado na natureza. Desta forma cristais (sólidos) se diferem fundamentalmente dos gases e líquidos (fluidos) por estes não possuírem uma exigência essencial que é a periodicidade do seu arranjo atômico. Nem todos os sólidos são

cristalinos; alguns são totalmente amorfos (sem forma definida) como os vidros e alguns polímeros como o poliestireno (PS) e o Polimetilmetacrilato (PMMA). Neste sentido não existe diferença alguma entre um líquido e um sólido amorfo. A técnica de análise estrutural e microestrutural por raios-X se baseiam na presença de uma rede cristalina ou na periodicidade do arranjo atômico. Esta é a principal limitação da técnica, ou seja, a técnica análise de estrutura ou microestrutura de difração de raios-X não se aplica à materiais sólidos totalmente amorfos como os vidros ou polímeros e nem a líquidos.

1. 2 - Radiação Eletromagnética

1.2.1 - Ondas Eletromagnéticas

Ondas eletromagnéticas são produzidas pela oscilação de cargas elétricas sejam elas positivas como os prótons ou negativas como os elétrons. Para se saber quantas vezes por segundo é preciso vibrar ou agitar uma carga elétrica para se obter uma determinada cor basta fazer a conta:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1. 1)$$

onde $c = 2,999 \times 10^{10} m/s$ e λ é o comprimento de onda da cor que se quer obter pela oscilação da carga elétrica. No caso do verde das folhas que corresponde ao comprimento de onda de 530nm a frequência de vibração das cargas elétricas é de $\nu = 5,66 \times 10^{31} s^{-1} = 5,66 \times 10^{22} Hz$ ou seja cerca de 10^{22} vezes por segundo.

1.2.2 - Espectro de ondas Eletromagnéticas

O espectro de onda eletromagnético corresponde à distribuição das ondas eletromagnéticas em comprimentos de onda ou frequência que vão desde zero a infinito. Determinados intervalos deste espectro são designados por nome específicos como no caso da faixa infravermelha, da faixa visível e da faixa ultravioleta, conforme mostra a Figura - 1. 2. A faixa infravermelha se estende desde 1600nm até 800nm. A faixa visível corresponde ao intervalo que se estende desde 800nm a 400nm, onde o verde das folhas corresponde a 530nm corresponde o centro dessa faixa. A faixa ultravioleta corresponde ao intervalo desde 200nm até 10nm, acima disso temos os Raios-X.

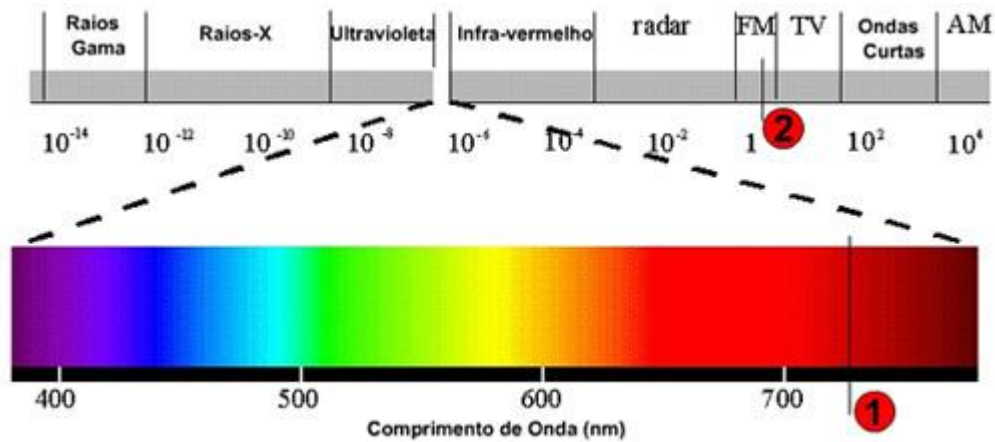


Figura - 1. 2. Espectro eletromagnético de radiação.

1.2.3 – Os Raios - X

Os raios - X são radiações eletromagnéticas que corresponde a uma faixa do espectro que vai desde 10nm a 0,1nm (ou 1,0 a 100Å). Acima dessa faixa temos os Raios Gama, cujos comprimentos de onda são menores que 0,1nm.

1. 3 – O Descobridor dos Raios – X

Os raios X foram descobertos em 8 de novembro de 1895, pelo físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen (Figura - 1. 3) quando o realizava experimentos com os raios catódicos. Ele deu esse nome por não saber do que se tratava a natureza desses raios, até que mais tarde se descobriu que se tratava de ondas eletromagnéticas.



Figura - 1. 3. Wilhelm Conrad Roentgen descobridor dos raios-X.

1. 4 - Produção dos Raios – X

São conhecidos dois fenômenos distintos que podem produzir emissão de raios-X, quando um feixe de elétrons acelerados por uma diferença de potencial- ddp (KiloVolt - KV) incidem sobre um certo elemento material que serve de alvo, conforme mostra a Figura - 1. 4, a saber, Espalhamento de Elétrons e Salto Quântico.

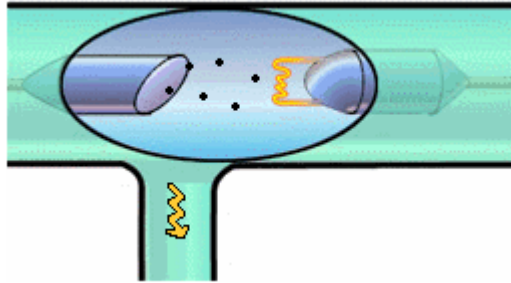


Figura - 1. 4. Produção de raios-X

1. 4.1 – Espalhamento dos Elétrons

Este fenômeno consiste no encurvamento da trajetória de um elétron incidente sobre um núcleo atômico (normalmente o alvo) provocando a emissão de raios-X. Este encurvamento promove uma desaceleração dos elétrons e, estes convertem parte de sua energia cinética em radiação fluorescente (raios-X) e calor. Como nem todos os elétrons são desacelerados de forma idêntica, a emissão de radiação aparece como um espectro contínuo chamado de radiação branca, conforme mostra a Figura - 1. 5.

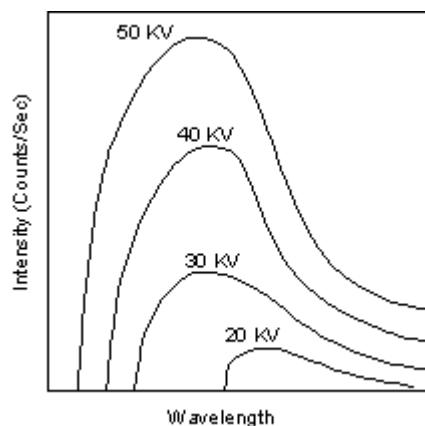


Figura - 1. 5. Espectro de radiação branca dos raios-X

1.4.2 – Salto Quântico

Quando a diferença de potencial V atinge um valor crítico V_c chamado de potencial de excitação (que depende do elemento ou material do alvo) os elétrons incidentes possuem energia cinética suficientes para, ao colidir com elétrons das camadas mais internas do elemento do alvo, expelirem estes elétrons deixando suas posições vacantes. Elétrons das camadas mais externas do elemento podem preencher estas posições vacantes liberando raios-X. Por exemplo, se um elétron da camada K for retirado, elétrons da camada L , M , N , etc podem preenche-la, emitindo raios – X de diferentes comprimentos de ondas bem específicos, conforme mostra a Figura - 1. 6. Uma radiação muito importante para o estudo de raios-X é a radiação K_α , que acontece quando um eletron da camada L preenche uma vacância na camada K .

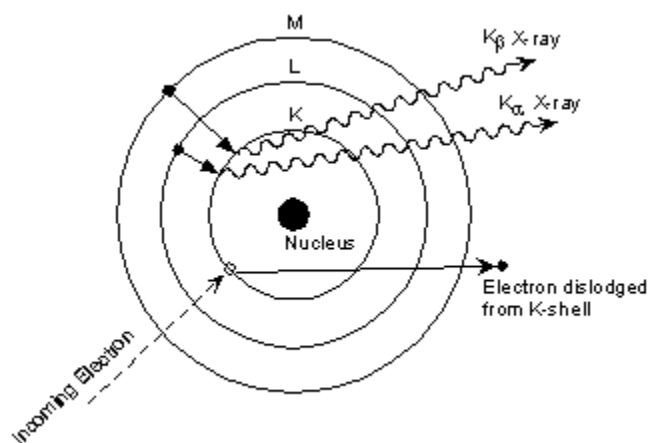


Figura - 1. 6. Obtenção de radiação K_α e K_β

O espectro de raios X produzido desta forma depende do elemento do alvo (material) e é chamado de espectro característico. Assim o espectro de raios-X produzido por um difratômetro comercial é constituído por dois espectros superpostos: o espectro contínuo e o característico. Deve se salientar que, até agora foi comentado somente sobre a produção de raios-X e não sobre a identificação de materiais. Portanto o elemento alvo não deve ser confundido com o material a ser analisado.

1.4.3 - Monocromatização dos Raios – X

Na prática, espectro de raios-X produzidos desta forma não apresentam utilidade para identificação de materiais pois existem diferentes comprimentos de ondas com intensidades relativas consideráveis, que ao atingir um material cristalino qualquer poderiam ser responsáveis pelo fenômeno da difração. Desta forma é preciso selecionar um único comprimento de onda dentre os vários gerados pelo difratômetro (normalmente seleciona-se o comprimento de onda mais intenso que é o K_{α}). Com base nas propriedades de absorção de ondas eletromagnéticas dos diferentes materiais pode-se escolher um material que permita a passagem de comprimentos de onda igual a K_{α} . Por exemplo, quando utilizamos um alvo de cobre na produção de raios-X, o espectro é composto pelo espectro contínuo e pelo espectro característico, de pouca utilidade prática, conforme mostra Figura - 1. 7. Entretanto, quando incidimos os raios-X gerados pelo alvo de cobre com um filtro de níquel, este permite passar somente raios-X com comprimento de onda $\lambda = 1,5413\text{Å}$ este sim com larga aplicação em engenharia de materiais. A este processo chamamos de monocromatização do feixe e ao comprar um equipamento de raios-X o elemento alvo e filtro já estão estabelecidos.

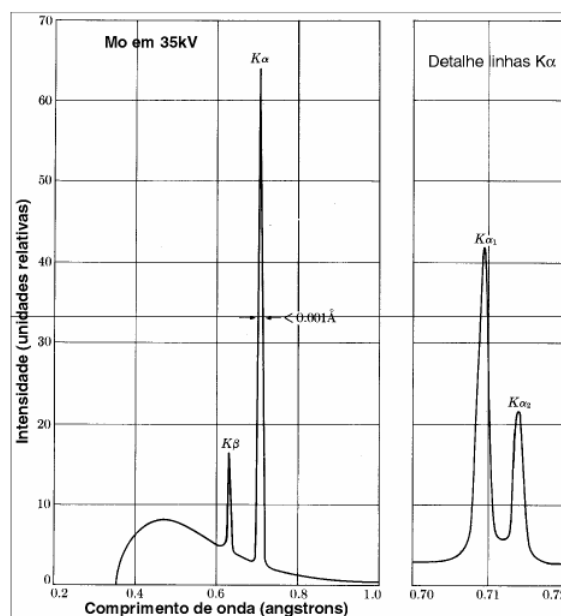


Figura - 1. 7. Espectro de Raios-X contínuo e característico tendo Molibidênio (Mo) como alvo a 35KV, mostrando os picos de radiação K_{α} e K_{β} e $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$

1.5 - Difração dos Raios – X

1.5.1 – A incidência da Radiação sobre a amostra

Quando um feixe de raios-X monocromáticos incide sobre um material cristalino ocorre o fenômeno da difração. Imagine inicialmente que a incidência ocorra em um único átomo isolado. Os elétrons deste átomo ficarão excitados e vibrarão com a mesma frequência do feixe incidente. Estes elétrons vibrando emitirão raios-X em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente. O átomo pode ser visto como uma fonte de emissão esférica de radiação (princípio de Huyghens).

Ao se incidir um feixe de raios-X sobre um cristal, onde os átomos estão regularmente espaçados (periodicidade do arranjo cristalino), cada átomo será uma fonte de emissão esférica de radiação. Netas condições poderá haver interferências construtivas ou destrutivas entre as ondas eletromagnéticas se estiverem em fase entre si ou defasadas, respectivamente. O comprimento de onda da radiação incidente deve ser da mesma ordem de grandeza do tamanho da partícula a ser analisada.

1.5.2 – Lei de Bragg

Considere os planos cristalinos formado por átomos ordenados conforme mostra a Figura - 1. 8.

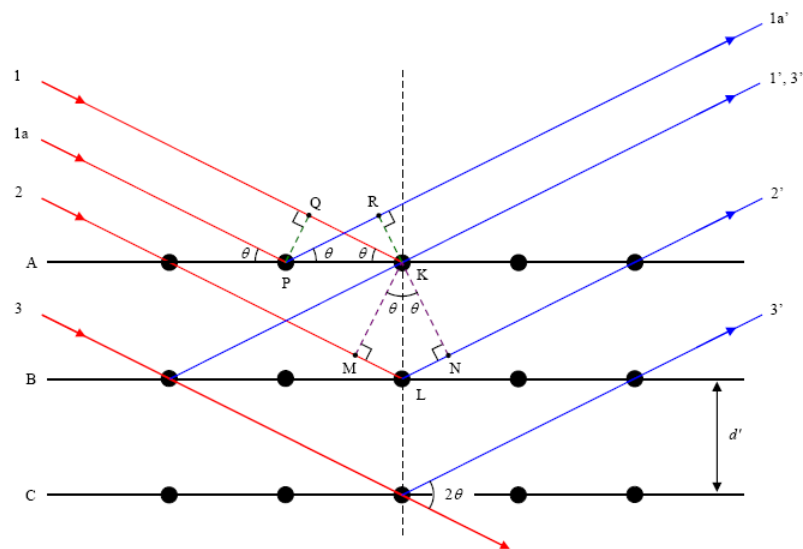


Figura - 1. 8. Esquema da difração de Bragg

A lei de Bragg estabelece as condições necessárias para que as interferências construtivas aconteçam dado por:

$$n\lambda = d \operatorname{sen} \theta \quad (1. 2)$$

onde $n = 1, 2, 3, \dots$ λ é comprimento de onda do raios-X em Angstrom (\AA), d é distância interplanar, θ é o ângulo de incidência ou reflexão do feixe incidente.

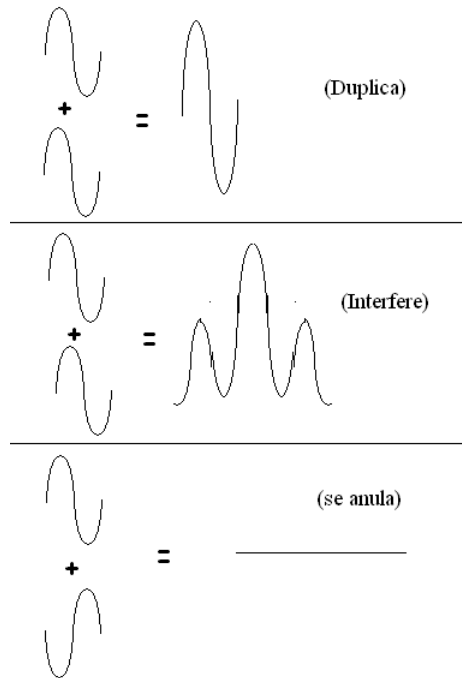


Figura - 1. 9. Superposição construtiva e destrutiva de ondas

Conforme a Figura - 1. 9 as superposição de duas ondas de uma forma geral pode se dobrar a intensidade, se interferir e anular completamente. Esta situação é que define o espectro dos Raios-X da análise de uma estrutura cristalina.

1.5.2 – Rede de Bravais

Em homenagem a Auguste Bravais que demonstrou a sua existência em 1848, é a denominação dada às configurações básicas que resultam da combinação dos sistemas de cristalização com a disposição das partículas em cada uma das células unitárias de uma estrutura cristalina, sendo estas células entendidas como os paralelepípedos que constituem a menor subdivisão de uma rede cristalina que conserva as características gerais de todo o retículo, permitindo que por simples replicação da mesma se possa reconstruir o sólido

cristalino completo. Para além da sua utilização em cristalografia, as redes de Bravais constituem uma importante ferramenta de análise tridimensional em geometria euclidiana.

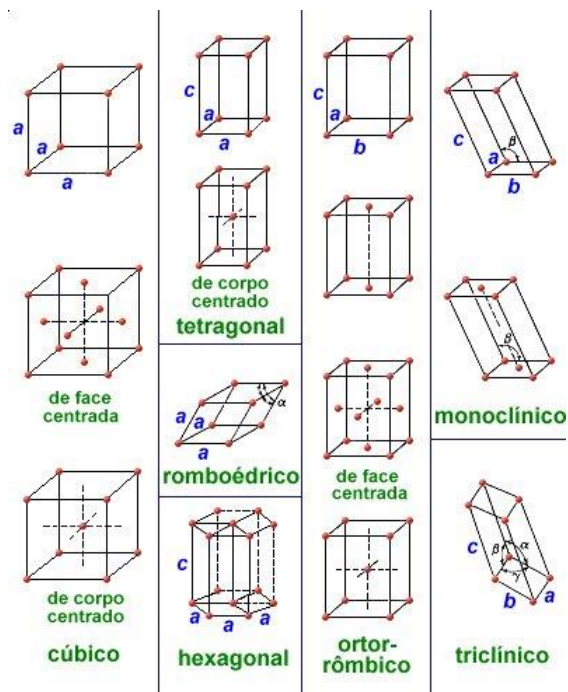


Figura - 1. 10. As 14 Redes de Bravais

Existem apenas 14 redes periódicas que forma a estrutura cristalina dos materiais entre elas esta a estrutura cúbica simples, *cs*, a estrutura cúbica de corpo centrado *ccc* e a estrutura cúbica de face centrada *cfc* conforme mostra a Figura - 1. 10.

1. 6 - Funcionamento do Aparelho de Raios – X

O aparelho de raios-X que se utilizará é SHIMADZU XRD-6000 mostrado na Figura - 1. 12. Contudo o seu principio de funcionamento segue análogo a aquele de uma câmara de Debye-Scherrer.mostrado na Figura - 1. 13 que utiliza o pó do material cristalino.

O método do pó foi inventado independentemente em 1916 por Debye e Scherrer na Alemanha e em 1917 por Hull nos Estados Unidos para se estudar a estrutura de cristais.

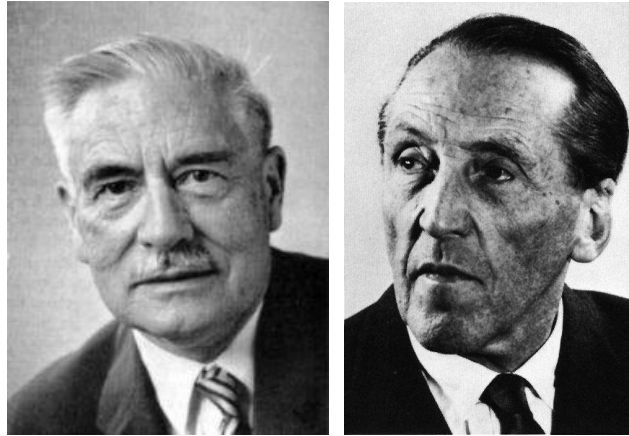


Figura - 1. 11. Peter Josephus Wilhelmus Debye e Paul Scherrer

Esse método ainda é o mais utilizado e fornece informações estruturais, tais como, parâmetro de rede, determinação de fase, etc. sobre o material que está sendo investigado.

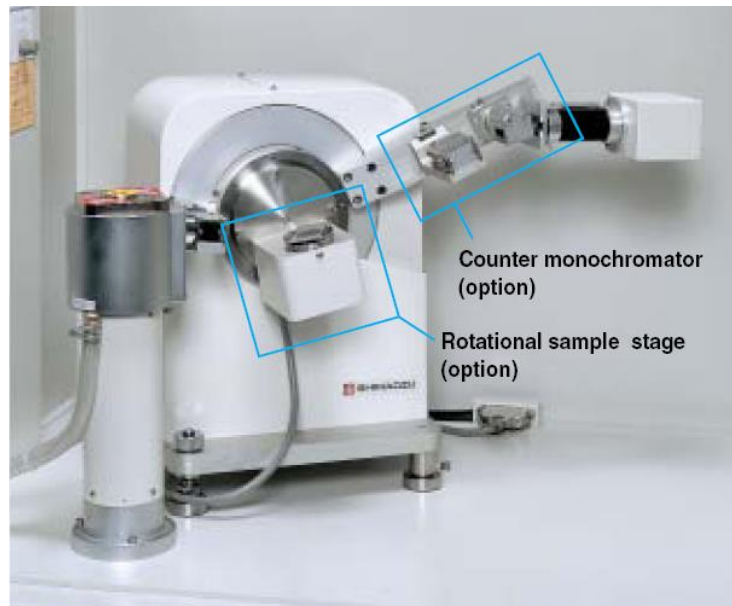


Figura - 1. 12. Aparelho de Difração de raios-X da SHIMADZU –XRD 6000

Basicamente esse método envolve a difração de um feixe de raios-X monocromático por pequenos cristais ou por um pó fino. O feixe monocromático é obtido por meio do uso de um filtro de níquel e, geralmente se usa as linhas $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$. Esse método é muito utilizado na área de metalurgia, como também, para se estudar ligas polifásicas, produtos de corrosão, refratários, rochas, etc. Além disso, apresenta a vantagem de não destruir e nem necessitar de um preparo especial do material em questão.

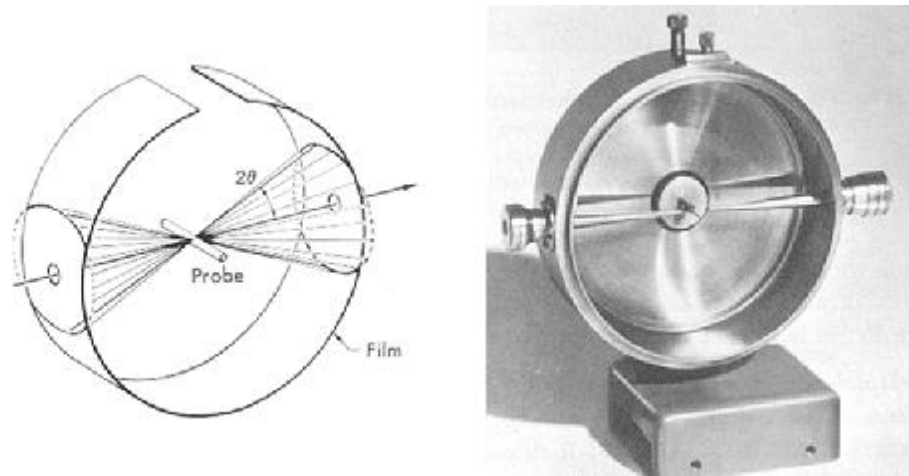


Figura - 1. 13. Aparelho de Difração de raios-X pelo método de Debye-Scherrer

No método de pó, o cristal a ser examinado está na forma de um pó muito fino, o qual é colocado no feixe de raios-X monocromático (filtrado). Cada partícula é um pequeno cristal, orientado aleatoriamente em relação ao feixe incidente. Por causalidade alguns cristais estarão orientados de tal maneira que seus planos irão reemitir o feixe incidente na forma semelhante a uma reflexão. Como resultado, teremos que, cada conjunto de planos também será capaz de re-emitir o feixe. Para que isso ocorra devemos ter a condição de Bragg satisfeita.

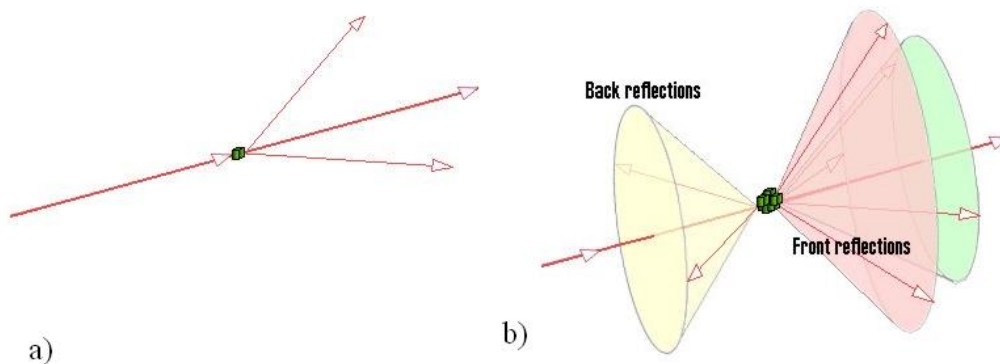


Figura - 1. 14. a) Reflexão dos raios-X para um cristalito sem girar. b) Cone de difração formado pelo cristalito girando.

Consideremos uma reflexão particular hkl que dá uma certa reflexão de Bragg. A Figura - 1. 14a mostra este plano e o feixe difratado. Imaginemos agora que, esse plano gira de tal maneira que o ângulo θ fique constante, o feixe refletido irá caminhar sobre a superfície do cone (Figura - 1. 14b), cujo eixo coincide com o feixe incidente. A reflexão hkl de um pó imóvel tem a forma de uma folha cônica de radiação difratadas.

Um cone diferente é formado para cada conjunto de planos que pertence à diferentes separações do planos da rede.

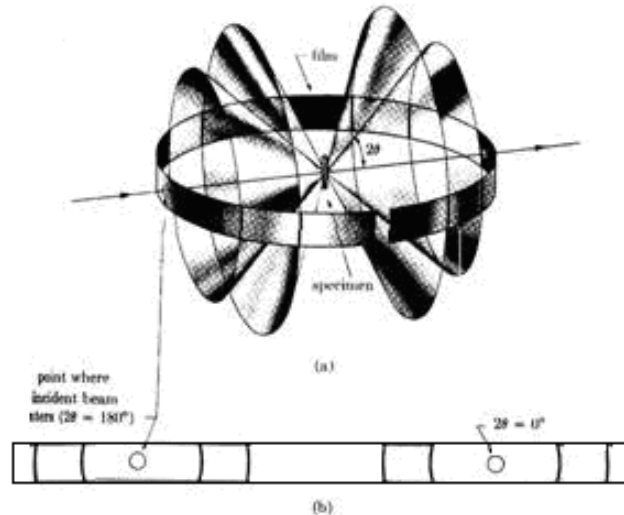


Figura - 1. 15. Relação filme-amostra-feixe incidente a) Esquema dos Cones de Difração de raios-X pelo método de Debye-Scherrer. B) aspecto do filme quando o mesmo é desenrolado sobre uma superfície plana.

A Figura - 1. 15a mostra alguns destes cones e ilustram o método de pó que é o mais usado (Debye-Scherrer). Nesse método uma estreita faixa de filme é enrolado dentro do cilindro com a amostra colocada no centro sobre o eixo dele. Os cones de difração interceptam o cilindro com o filme e, quando o mesmo é retirado observa-se a configuração das linhas como mostra a Figura - 1. 15b.

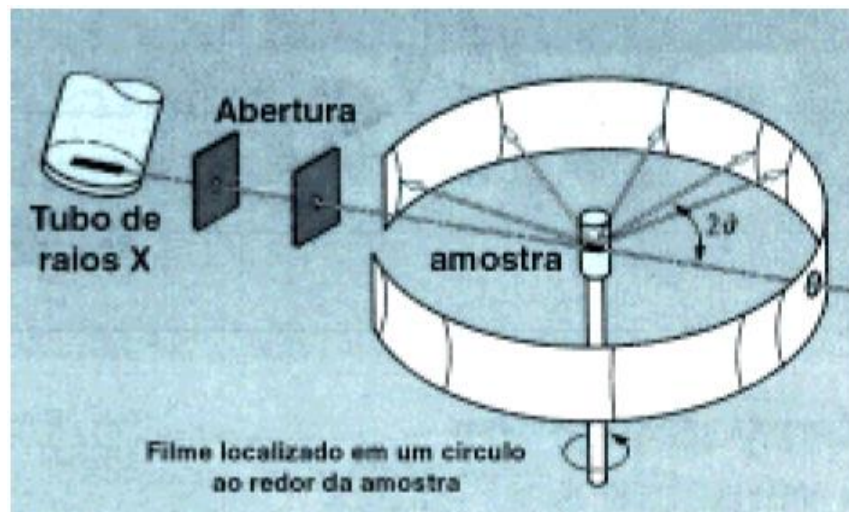


Figura - 1. 16. Esquema da Difração de raios-X pelo método de Debye-Scherrer

Atualmente a base desse método ainda é usada, porém no lugar do filme utiliza-se um detector especial que capta o sinal e, o envia a um sistema computadorizado que registra e processa esse sinal (vide Figura - 1. 17), além disso, não está limitado ao uso de pó somente.

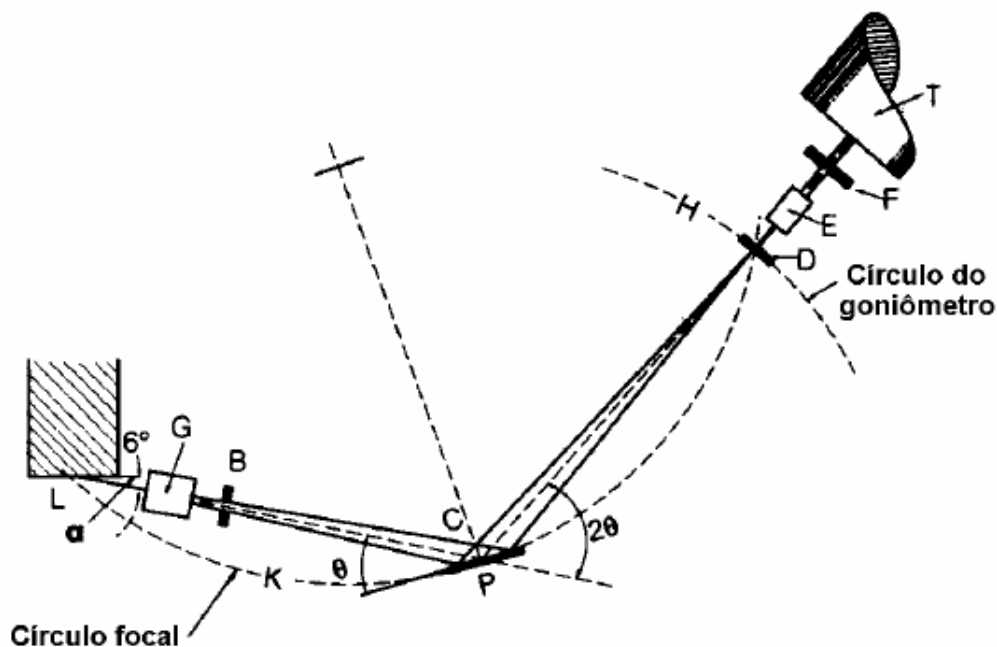


Figura - 1. 17. Esquema de um difratômetro moderno onde F= linha de foco do tubo de raios-X, SS1 = suporte de fendas do feixe incidente, DIV = fenda limitadora, P = amostra, R = fenda receptora, SS2 = suporte de fendas do feixe refratado e Q = fenda para o cortador.

A partir da posição de uma linha, θ pode ser determinado e, sendo conhecido λ , fica fácil o cálculo da separação d dos planos da rede cristalina. Se conhecermos previamente a célula unitária do cristal, poderemos prever a posição de todas as linhas de difração que aparecem sobre o filme. A linha que corresponde ao menor ângulo 2θ é produzida pelos planos que têm a maior separação. No caso do cristal cúbico, cumpre-se:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} = \frac{s^2}{a^2} \quad (1. 3)$$

Isto significa que d é máximo quando $s^2 = (h^2 + k^2 + l^2)$ for mínimo. Assim quando hkl corresponde a (100) (menor valor de 2θ) a próxima reflexão corresponde a $h^2 + k^2 + l^2 = 2$, isto é: $(hkl) = (110)$ etc. Lembre-se também que nem todos os valores de $h^2 + k^2 + l^2$ vão dar uma linha de difração. Os valores permitidos estão dados na Figura - 1. 18.

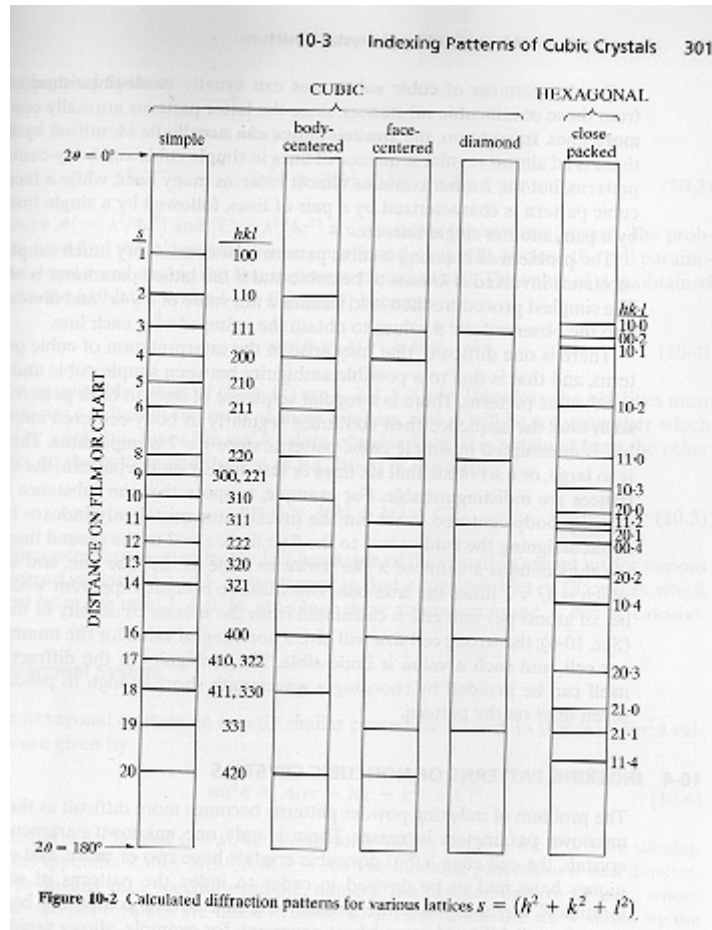


Figura - 1. 18. Rede difratada calculada para diferentes tipos de cristais $s^2 = h^2 + k^2 + l^2$

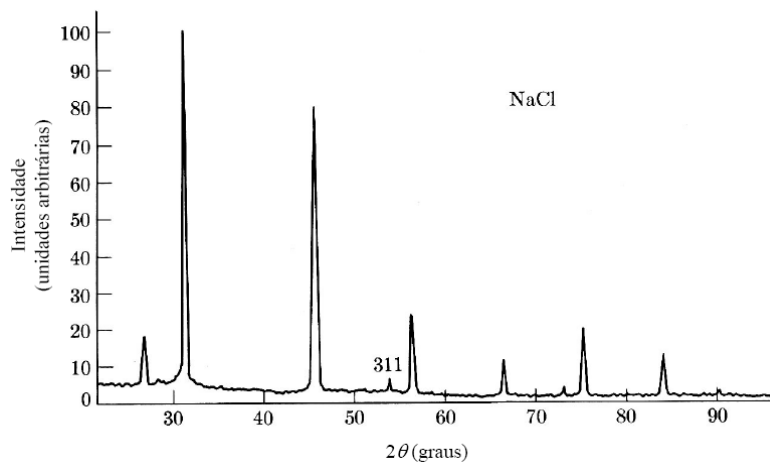


Figura - 1. 19. Espectro de Difração de raios-X de uma amostra obtido pelo método de Debye-Scherrer

1. 7 - Identificação da Rede Cristalina

A técnica de análise estrutural por difração de raios-X pode ser utilizada para identificar uma amostra desconhecida através da determinação do seu espaçamento interplanar (d) e da intensidade relativa (I/I_0) para cada linha de difração observada no difratograma em relação ao pico de máxima intensidade I_0 , conforme mostra a Figura - 1. 19. O equipamento experimental tanto pode ser uma câmara de raios-X usando um filme fotográfico (câmara de Debye-Scherrer - Figura - 1. 13) como um difratômetro mais moderno conforme mostra a Figura - 1. 12. É condição indispensável que as amostras apresentem cristalinidade.

Além da identificação dos constituintes microestruturais, a técnica de raios-X pode ser empregada na determinação de quantidades de constituintes, determinações de diagramas de fase, formação de soluções sólidas, efeitos de deformação, etc.

Os quadrado dos índices dos planos cristalinos são utilizados para classifica a estrutura cristallina, onde:

$$s^2 = h^2 + k^2 + l^2 \quad (1. 4)$$

Por meio dos índices dos planos cristalinos podemos identificar qual é a estrutura cristalina do material, por exemplo:

Para se identificar uma estrutura cristalina desconhecida a partir de um difratograma deve-se proceder da seguinte maneira:

- 1) medir os valores dos ângulos 2θ para cada pico difratado.
- 2) Calcular os valores de $\text{sen}\theta^2$
- 3) Arranje os valores de $\text{sen}\theta^2$ em uma coluna, em ordem crescente. A seqüência destes valores é também a seqüência de valores crescentes da expressão

$$s^2 = h^2 + k^2 + l^2 \quad (1. 5)$$

Isto acontece porque para cristais cúbicos tem-se a relação:

$$d^2 = \frac{a^2}{s^2} \quad (1. 6)$$

sendo esta a relação entre o quadrado dos índices, o parâmetro de rede a e a separação dos planos d .

Combinando esta equação com a lei de Bragg tem-se:

$$\sin \theta^2 = \lambda^2 \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{4a^2} \quad (1.7)$$

4) Divida cada valor pelo menor dos valores de $\sin \theta^2$

5) Considere agora os valores possíveis de $s^2 = h^2 + k^2 + l^2$ em um cristal cúbico da seguinte forma:

$$\begin{array}{l} h \quad k \quad l \\ 0 \quad 0 \quad 0 \\ 0 \quad 1 \quad 0 \\ 0 \quad 0 \quad 1 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} h \quad k \quad l \\ 0 \quad 0 \quad 0 \\ 0 \quad 1 \quad 0 \\ 0 \quad 0 \quad 1 \end{array}} \right\} s^2 = 1$$

$$\begin{array}{l} 1 \quad 1 \quad 0 \\ 1 \quad 0 \quad 1 \\ 0 \quad 1 \quad 1 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1 \quad 1 \quad 0 \\ 1 \quad 0 \quad 1 \\ 0 \quad 1 \quad 1 \end{array}} \right\} s^2 = 2$$

$$1 \quad 1 \quad 1 \left. \vphantom{1 \quad 1 \quad 1} \right\} s^2 = 3$$

....

(1.8)

Por exemplo, para algumas estruturas alguns índices comparecem e outros não conforme mostra a Tabela - I. 1 a seguir.

6) Se todas as linhas estiverem presentes, os números obtidos no item anterior serão todos inteiros e a seqüência dos inteiros será a mesma da segunda coluna da Tabela acima. Assim se a seqüência de inteiros obtidos pelo difratograma for igual a 2,4,6,8,10, a estrutura é ccc. Para a estrutura cfc deve-se obter uma seqüência de inteiros igual 3,4,8,11, etc.

7) Se uma seqüência de inteiros não aparecer assuma que a primeira linha é (110) e para essa linha têm-se

$$\sin \theta^2 = \frac{2\lambda^2}{4a^2} \quad (1.9)$$

Tal que os valores de $\sin \theta^2$ devem ser divididos pela metade do menor valor de $\sin \theta^2$ obtido. Se ainda assim a seqüência de inteiros não aparecer assuma que a primeira linha

visível é (111) e proceda da mesma forma dividindo todos os valores por 3 e assim por diante.

Tabela - I. 1. Indexação dos planos cristalinos de redes cúbicas

<i>hkl</i>	$s^2 = h^2 + k^2 + l^2$	cs	ccc	cfc
100	1	X		
110	2	X	X	
111	3	X		X
200	4	X	X	X
210	5	X		
211	6	X	X	
220	8	X	X	X
300	9	X		
221	9	X		
310	10	X	X	
311	11	X		X
222	12	X	X	X
321	14	X	X	
400	16	X	X	X
330	18	X	X	
411	18	X	X	
331	19	X		X
420	20	X	X	X

1. 8 - Questionário

- 1 – Descreva brevemente e justifique as relações angulares no método de pó usando a câmara de Debye-Scherrer.
- 2 – Qual é a vantagem de girar a amostra no método do pó
- 3 – Descubra uma forma matemática de encontrar os índices de Miller de uma plano cristalino qualquer.

1. 9 - Referências Bibliográficas

SUBBARAO, E. C.; CHAKRAVORTY, D. MERRIAM, M. F. e SINGHAL, L. K.
“Experiencias de Ciências dos Materiais”, Editora da USP, São Paulo, 1973

GUY, A. G. – Introduction to Materials Science.

VAN VLACK, L. H.; Princípios de Ciências dos Materiais.

PADILHA, A. F. E AMBROZIO FILHO, F.; Técnicas de Análise Microestrutural.

WOOD, Elisabeth ^a Crystal Orientation manual, Columbia University Press, New York, 1st Ed., 1963.

CULLITY, B. D. , Elements of X-Ray Diffraction – Cap 3-5.; Addison-Wesley Publishing Company Inc. 1956,

BARRET, C. S.; MASSALSKI, T. B., Structure of Metals – Cap 7; John Wiley & Sons, Inc. 1966.

NUFFIELD, E. W. – X-Ray Diffraction methods – cap. 5; John Wiley & Sons, Inc. 1966.

COMPTON, A. H.; ALLISON, S. K., x-Ray in Theory and Experiment ; D. Van Nostrand Company, Inc. 1967.