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

APLICAÇÕES DO MÉTODO DE WARREN-AVERBACH DE
ANÁLISE DE PERFIS DE DIFRAÇÃO

RODRIGO UCHIDA ICHIKAWA

São Paulo
2013

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

APLICAÇÕES DO MÉTODO DE WARREN-AVERBACH DE
ANÁLISE DE PERFIS DE DIFRAÇÃO

RODRIGO UCHIDA ICHIKAWA

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de Mes-
tre em Ciências na Área de Tecnologia Nu-
clear - Materiais.

Orientador: Dr. Luis Gallego Martinez

São Paulo
2013

*Aos meus pais Paulo e Irene, e ao meu
irmão Renato.*

*Aos meus avós Goro, Haruo, Yoko (in me-
moriám) e Kimie.*

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Luis Gallego Martinez pela orientação, oportunidade e amizade. Por compartilhar os seus conhecimentos sobre a área de cristalografia e difração de raios X sempre com a maior clareza e paciência possível. Pelo exemplo como pesquisador e, sobretudo, como pessoa.

Ao Prof. Dr. Kengo Imakuma pela consideração e por aceitar fazer parte da banca examinadora.

Ao Prof. Dr. Xabier Mikel Turrillas Maisterra pela solicitude e por aceitar fazer parte da banca examinadora.

Ao M.Sc. Rafael Morgado Batista pelas valiosas conversas sobre o método de Warren-Averbach.

Ao colega José Sérgio Bleckmann Reis Júnior pela ajuda com a linguagem de programação Python.

À Dr.^a Marivone Gusatti e ao Dr. Humberto Gracher Riella da UFSC pelas discussões e amostras de ZnO fornecidas para a realização deste trabalho.

Ao grande amigo Doutorando Antonio Carlos Oliveira da Silva do IFUSP pela inestimável ajuda desde os tempos da graduação, pelas conversas, desabafos, risadas e a revisão de parte deste trabalho.

Aos amigos do laboratório. Ao grande amigo Eng. M.Sc. Luiz Alberto Tavares Pereira pelas divertidas conversas, conselhos, ensinamentos sobre metalurgia, ajuda com as amostras de Zircaloy e companheirismo durante as horas passadas no laboratório. Ao M.Sc. Rafael Henrique Lazzari Garcia pela ajuda durante o mestrado e contribuições na consolidação do Laboratório de Cristalografia aplicada a Ciência dos Materiais. A Prof.^a Fátima Goulart pelas discussões, conversas e pelo exemplo como Professora. Ao Alberto, André e Luiz Antonio pela convivência.

Aos professores, pesquisadores, técnicos e colegas do IFUSP, IQUSP, Escola Politécnica da USP e do IPEN que muito contribuíram para minha formação e a realização deste trabalho.

Ao LNLS pela utilização das instalações durante os projetos de pesquisa realizados durante este trabalho.

À CNEN pela bolsa de estudos concedida.

À toda minha família sem os quais nada disso seria possível, pelas constantes palavras de incentivo, em especial às minhas tias Rosa (*in memoriam*) e Emília.

À todos aqueles que com o passar do tempo esquecemos mas que, de uma forma ou outra, contribuem para o nosso engrandecimento pessoal e científico.

E por fim, àqueles que chegam e nos reinventam.

“The sweetest and most inoffensive path of life leads through the avenues of science and learning; and whoever can either remove any obstruction in this way, or open up any new prospect, ought, so far, to be esteemed a benefactor to mankind.”

- David Hume

“Um amor, uma carreira, uma revolução: outras tantas coisas que se começam sem saber como acabarão.”

- Jean-Paul Sartre

APLICAÇÕES DO MÉTODO DE WARREN-AVERBACH DE ANÁLISE DE PERFIS DE DIFRAÇÃO

RODRIGO UCHIDA ICHIKAWA

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver e implementar uma metodologia envolvendo a análise de perfis de difração de raios X (“X-ray Line Profile Analysis” - *XLPA*) para o estudo e determinação do tamanho médio de cristalitos e microdeformação em materiais. Para isto houve o desenvolvimento de um programa computacional para facilitar o tratamento dos picos presentes em um difratograma e realizar a deconvolução de perfis através do Método de Stokes para se corrigir a contribuição instrumental nos perfis de difração. Os métodos de *XLPA* de espaço real estudados e aplicados neste trabalho foram os métodos de Scherrer, Williamson-Hall e *Single-Line* (ou Linha Única) e o método de Warren-Averbach de espaço de Fourier. Além disso, utilizando-se um modelamento matemático foi possível calcular a distribuição de tamanhos de cristalitos para um caso isotrópico, onde considerou-se a distribuição log-normal e cristalitos com forma esférica. Foi possível demonstrar que a teoria proposta pode ser considerada como uma boa aproximação avaliando-se uma razão de dispersão. As metodologias descritas acima foram aplicadas em dois materiais distintos: na liga metálica Zircaloy-4 e em ZnO.

Palavras-chave: Método de Warren-Averbach, análise de perfis de difração de raios X, tamanho médio de cristalitos, microdeformação, distribuição de tamanhos de cristalitos, análise de Fourier.

APPLICATIONS OF THE WARREN-AVERBACH METHOD OF X-RAY DIFFRACTION LINE PROFILE ANALYSIS

RODRIGO UCHIDA ICHIKAWA

ABSTRACT

The objective of this work was to develop and implement a methodology of X-ray Line Profile Analysis (*XLPA*) for the study and determination of the mean crystallite sizes and microstrains in materials. A computer program was developed to speed up the treatment of diffraction peaks and perform the deconvolution utilizing the Stokes method to correct the instrumental contribution in the X-ray diffraction measurements. The *XLPA* methods used were the Scherrer, Williamson-Hall and Single-Line methods, which can be called real space methods, and the Fourier space method of Warren-Averbach. Furthermore, considering a mathematical modelling it was possible to calculate the crystallite size distribution, considering the log-normal distribution and spherical crystallites. It was possible to demonstrate the proposed theory can provide reliable results evaluating a dispersion parameter. The methodologies described above were applied in two distinct materials: in the alloy Zircaloy-4 and in ZnO.

Keywords: Warren-Averbach method, X-ray line profile analysis, mean crystallite size, microstrain, crystallite size distribution Fourier Analysis.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1	Fundamentos da difração de raios X	4
3.2	Difração de pó	5
3.3	Análise de perfis de difração de raios X	5
3.4	Alguns conceitos de cristalografia	7
3.4.1	Rede direta	7
3.4.2	Rede recíproca	8
3.5	Aproximação cinemática para a difração de raios X	10
3.5.1	Espalhamento por um elétron, um átomo e difração em um cristal	11
3.6	Tamanho médio de cristalitos e microdeformação	13
3.6.1	Definições para o tamanho médio de cristalitos	16
3.6.2	Definições para a microdeformação	17
3.7	Ajuste de funções em perfis de difração de raios X	19
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DOS MÉTODOS	20
4.1	Teoria de Fourier	20
4.1.1	Série de Fourier	20
4.1.2	Transformada de Fourier	21
4.1.3	Transformada Discreta de Fourier	22
4.1.4	Convolução	23
4.1.5	Sinal Causal e Não-Causal	24
4.2	Correção Instrumental	25
4.2.1	Correção por Ajuste de Funções	26
4.2.2	Método de Stokes	27
4.3	Determinação do Tamanho Médio de Cristalitos e Microdeformação . .	27
4.3.1	Método de Scherrer	28
4.3.2	Método de Williamson-Hall	29
4.3.3	Método de Warren-Averbach	30
4.3.4	Método da Single-Line	34
4.4	Distribuição do Tamanho de Cristalitos	36

4.4.1	Distribuição Log-normal e Cristalitos Esféricos	36
5	MÉTODOS EXPERIMENTAIS E MATERIAIS	40
5.1	Óxido de Ítrio (Y_2O_3)	40
5.2	Óxido de Zinco nanoestruturado (ZnO)	41
5.3	Zircaloy-4	42
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
6.1	Desenvolvimento e Aplicabilidade do Programa	45
6.2	Aplicação do Método de Warren-Averbach	51
6.2.1	Ajuste Polinomial nos Coeficientes de Fourier	51
6.2.2	Validação do Programa	53
6.3	Aplicação dos métodos em ZnO nanoestruturado	54
6.4	Aplicação dos métodos em Zircaloy-4	66
7	CONCLUSÕES	80
8	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	81
	Referências Bibliográficas	82
A	Apêndice - Implementação da DFT em Linguagem Python de Programação	89
B	Apêndice - Condição de Lipschitz	93
C	Apêndice - Funções de Schwartz	94

Lista de Figuras

3.1	Representação de um cristal	7
3.2	Representação do plano cristalográfico hkl	8
3.3	Relação entre as ondas incidente e difratada na forma vetorial da Lei de Bragg	10
3.4	Espalhamento por um átomo	11
3.5	Representação de um cristalito	14
3.6	Cristal em forma de paralelepípedo	14
3.7	Simulação da intensidade difratada por um cristal	15
3.8	Representação da contribuição da microdeformação no alargamento do pico de difração.	16
4.1	Exemplo de um sinal discreto	24
4.2	Sinais causal e não-causal	25
4.3	Gráfico de Williamson-Hall	29
4.4	Gráfico para a separação do tamanho médio de cristalitos e microdeformação nos coeficientes de Fourier	32
4.5	Gráfico de $A^S(L)$ por L	33
4.6	Gráfico de $A^S(L)$ por L onde é possível visualizar o Efeito “Hook” . . .	34
4.7	Representação de uma função Voigt	35
4.8	Aproximação de um cristalito “real” para um cristalito com forma esférica	37
4.9	Distribuição para o tamanho de cristalitos	38
5.1	Difratograma da amostra de Y_2O_3 padrão	40
5.2	Difratograma da amostra de ZnO - STD	42
5.3	Difratograma da amostra de Zircaloy-4 sinterizada	44
6.1	Imagem da tela do programa	45
6.2	Gráfico gerado pelo programa mostrando o pico de difração sem tratamento e a suavizado	46
6.3	Gráfico gerado pelo programa mostrando o pico de difração com o “background” corrigido	47
6.4	Gráfico gerado pelo programa mostrando o pico de difração centralizado e normalizado	47
6.5	Gráfico gerado pelo programa mostrando o resultado da DFT	48

6.6	Visualização do resultado da aplicação do Método de Stokes no Zircaloy-4	49
6.7	Diagrama para a representação do roteiro a ser seguido para o tratamento do pico de difração	50
6.8	Ajuste polinomial nos coeficientes de Fourier	52
6.9	Gráfico de $A^S(L)$ por L para o cálculo de $\langle L \rangle_A$	53
6.10	Perfis de difração na região em torno de 36° das amostras de ZnO analisadas, do padrão ZnO STD e do padrão de Y_2O_3	55
6.11	Gráfico de $\ln A(L)$ por $1/d^2$ para as três amostras de ZnO utilizando-se ZnO STD para a correção instrumental	56
6.12	Gráfico de $\ln A(L)$ por $1/d^2$ para as três amostras de ZnO utilizando-se Y_2O_3 para a correção instrumental	57
6.13	Gráfico de $A^S(L)$ por L para as três amostras de ZnO utilizando-se ZnO STD para a correção instrumental	58
6.14	Gráfico de $A^S(L)$ por L para as três amostras de ZnO utilizando-se Y_2O_3 para a correção instrumental	59
6.15	Ajustes de funções Voigt nos picos de difração do ZnO STD e Y_2O_3 . .	61
6.16	Ajustes de funções Voigt nos picos de difração das três amostras de ZnO analisadas	62
6.17	Gráfico de Williamson-Hall para as três amostras de ZnO analisadas . .	64
6.18	Micrografias dos cristalitos de ZnO; Distribuição dos tamanhos de cristalitos obtido por MET; Distribuição de tamanhos de cristalitos considerando-se a distribuição log-normal	65
6.19	Picos de difração das três amostras de Zircaloy-4 analisadas, o material testado como padrão Zry SINT e o padrão de Y_2O_3	67
6.20	Gráfico de $\ln A(L)$ por $1/d^2$ para as três amostras de Zircaloy-4: (a) BRF, (b) REC e (c) TEMP utilizando-se Zry SINT para a correção instrumental	68
6.21	Gráfico de $\ln A(L)$ por $1/d^2$ para as três amostras de Zircaloy-4: (a) BRF, (b) REC e (c) TEMP utilizando-se Y_2O_3 para a correção instrumental	69
6.22	Gráfico de $A^S(L)$ por L para as três amostras de Zircaloy-4: (a) BRF, (b) REC e (c) TEMP utilizando-se Zry SINT para a correção instrumental	71
6.23	Gráfico de $A^S(L)$ por L para as três amostras de Zircaloy-4: (a) BRF, (b) REC e (c) TEMP utilizando-se Y_2O_3 para a correção instrumental	72
6.24	Ajustes de funções Voigt nos picos de difração do Zry SINT e Y_2O_3 . .	75
6.25	Ajustes de funções Voigt nos picos de difração das três amostras de Zircaloy-4 analisadas	76
6.26	Gráfico de Williamson-Hall para as três amostras de Zry analisadas . .	77

6.27	Gráficos da distribuição lognormal de tamanhos de cristalitos e a distribuição cumulativa para as amostras de Zircaloy-4 analisadas utilizando-se Y_2O_3 como material padrão	78
------	---	----

Lista de Tabelas

3.1	Utilização dos parâmetros fornecidos por um difratograma na análise de perfis de difração.	6
3.2	Tipos de tamanho médio de cristalitos e microdeformação obtidos pelos diferentes métodos de análise de perfis de difração	18
5.1	Condições das medições por DRX para as amostras de ZnO 50°C, 70°C e 90°C, STD e para o Y ₂ O ₃ utilizado como padrão.	42
5.2	Condições das medições por DRX para as amostras de Zircaloy-4. . . .	44
6.1	Valores de R^2 para os ajustes nos gráficos de A vs L para os dados do SSRR	53
6.2	Valores de tamanho médio de cristalitos ($\langle L \rangle_A$) e microdeformação ($RMSS$) para os dados do SSRR	54
6.3	Valores para o tamanho médio de cristalitos ponderado pela área ($\langle L \rangle_A$) e microdeformação ($RMSS$) para as três amostras de ZnO analisadas .	60
6.4	Valores de R^2 para os ajustes das funções de Voigt aos perfis de difração das amostras de ZnO, do ZnO STD e do padrão de Y ₂ O ₃	60
6.5	Valores para o tamanho médio de cristalitos ponderado pelo volume ($\langle L \rangle_V$) e microdeformação ($RMSS$) para as três amostras de ZnO analisadas	62
6.6	Valores para a razão do tamanho médio de cristalitos $\langle L \rangle_V / \langle L \rangle_A$, o valor do diâmetro médio dos cristalitos $\langle D \rangle_M$ e o desvio padrão σ para as três amostras de ZnO analisadas	65
6.7	Valores para o tamanho médio de cristalitos ponderado pela área ($\langle L \rangle_A$) e microdeformação ($RMSS$) para as três amostras de Zry analisadas .	73
6.8	Valores de R^2 para os ajustes das funções Voigt no Zry SINT, nas três amostras de Zry analisadas e em Y ₂ O ₃	74
6.9	Valores para o tamanho médio de cristalitos ponderado pelo volume ($\langle L \rangle_V$) e microdeformação ($RMSS$) para as três amostras de Zircaloy-4 analisadas	74
6.10	Valores para a razão do tamanho médio de cristalitos $\langle L \rangle_V / \langle L \rangle_A$ e o valor do diâmetro médio dos cristalitos $\langle D \rangle_M$ para as três amostras de Zircaloy-4 analisadas	78

1 INTRODUÇÃO

O estudo de monocristais serviu por muitas décadas como modelo para o estudo experimental e teórico na área de física da matéria condensada. Este estudo somente começou a mudar após se perceber a grande variedade de propriedades que poderiam ser estudadas analisando-se a ordem e as imperfeições dos materiais [1]. Como por exemplo, a densidade e o tipo de discordâncias, distribuição e tamanho médio de cristalitos, microdeformações, tensões internas ou defeitos planares entre outros [2]. Devido a isso o entendimento das relações entre a microestrutura e essas propriedades permanece como um dos grandes desafios em ciência dos materiais [1].

Uma importante característica na maioria das leis físicas e conceitos em física da matéria condensada é a importância central de características dependentes da escala de comprimento e tempo (caminho livre-médio do elétron, propriedades magnéticas, comprimento de coerência da supercondutividade). Essas características dependentes da escala de comprimento são da ordem de dezenas de nanômetros. Como exemplo, podemos citar a relação entre a condutividade elétrica de um material com o tamanho médio de cristalitos $\langle L \rangle$ (o tamanho médio de cristalitos pode ser entendido como um conjunto de monocristais, conceito que será detalhado nas próximas seções). Quando $\langle L \rangle$ é maior que o caminho livre médio do elétron ℓ , a condutividade elétrica pode ser estudada modelando-se a microestrutura do material como uma rede de resistores interconectados. Esta aproximação, no entanto, começa a falhar quando $\langle L \rangle$ começa a se aproximar do valor de ℓ . De fato, quando $\langle L \rangle$ é menor que ℓ , a condutividade é determinada por processos de espalhamento eletrônico nas interfaces entre os cristalitos mais do que no interior deles [1].

O estudo das características presentes na microestrutura através da difração de raios X é conhecido como análise de perfis de difração de raios X (“X-ray Line Profile Analysis” - *XLPA*, em inglês).

Como dito por Bertram E. Warren e destacado por E. J. Mittemeijer em seu livro “*Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*” [3]: **“Assim como humanos, são os desvios da regularidade os mais interessantes”**. Estes desvios da regularidade que podem ser chamados de imperfeições contidas na microestrutura de um material afetam a forma, posição e largura das linhas de difração em seu difratograma. Uma análise completa na forma dos picos é realizada levando-se em consideração, “a priori”, quantos picos estiverem disponíveis para a análise, o que faz da *XLPA* umas das mais exigentes e fascinantes aplicações da difração de pó.

Neste trabalho o principal método de estudo foi desenvolvido pelo pesquisador

Bertram Eugene Warren (1902 - 1991) do Massachusetts Institute of Technology - MIT. Além de notadamente reconhecido por seus trabalhos na determinação de estruturas cristalinas, Warren foi o pioneiro no trabalho com análise de Fourier em dados de difração de raios X em cristalitos [4].

Em grande parte o desenvolvimento da análise de Fourier aplicada a dados de difração foi influenciada por Erwin Félix Lewy-Bertaut (1913 – 2003) em 1949 ao determinar o tamanho médio de cristalitos usando a análise de Fourier [5]. Bertaut observou que o tamanho de cristalito poderia ser considerado como o comprimento de colunas de celas unitárias empilhadas na direção perpendicular ao vetor de difração, e que uma medida da espessura de cristalitos (posteriormente foi demonstrado que essa medida corresponde na realidade ao tamanho médio de cristalitos ponderado pela área) poderia ser estimada através da derivada primeira dos coeficientes de Fourier (A_n) em relação ao seu número harmônico (n), além de demonstrar que a derivada segunda dos coeficientes é proporcional à distribuição do comprimento dessas colunas e, portanto, relacionada à distribuição do tamanho de cristalitos. No entanto, Bertaut não levou em consideração em suas análises a microdeformação da rede cristalina. Tal consideração foi feita um ano depois por Warren e Averbach que propuseram um método que permitiu separar essas duas contribuições utilizando-se a análise de Fourier [3, 4].

Neste trabalho foram revisados métodos de análise de perfis de difração, mas principalmente a teoria, modificações e resultados da aplicação do método desenvolvido por Bertaut, Warren e Averbach, conhecido atualmente como método de Bertaut-Warren-Averbach ou simplesmente método de Warren-Averbach.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de uma metodologia e a elaboração de um programa computacional para agilizar a aplicação do método de Warren-Averbach para a determinação dos tamanhos médios de cristalitos e microdeformações em materiais policristalinos, através do estudo e implementação da Transformada Discreta de Fourier em dados de difração de raios X e da deconvolução de perfis de difração utilizando-se o clássico Método de Stokes. O trabalho também teve como objetivo o estudo e aplicação de outras técnicas de análise de perfis de difração: Método de Scherrer, Método de Williamson-Hall e Método da Single-Line, para que, por fim, pudesse se estudar e calcular a distribuição dos tamanhos de cristalitos considerando-se casos isotrópicos e cristalitos esféricos, aplicando-se a distribuição log-normal.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fundamentos da difração de raios X

Em 1912 Max Von Laue, Walter Friedrich e Paul Knipping demonstraram, utilizando um monocristal de sulfato de cobre hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), ser possível observar os átomos que o compõem, com alta resolução e precisão, através da periodicidade da sua rede cristalina através da difração de raios X [8]. Para melhor entender os princípios básicos da difração pode-se imaginar uma simples situação, como a leitura de um livro. Só é possível enxergar as letras devido à luz que é refletida nas páginas. Ou seja, as letras puderam ser observadas quando luz visível foi refletida pelo livro e detectada pelos olhos. Átomos, no entanto, são pequenos demais para serem observados por luz visível, já que são em geral 1000 vezes menores do que o comprimento de onda deste tipo de radiação. Um tipo de radiação apropriada são os raios X descobertos por W.C. Roentgen, que possuem um comprimento de onda da ordem das grandezas atômicas.

Partículas em movimento também podem ser utilizadas como uma alternativa aos raios X, como elétrons e nêutrons devido à dualidade onda-partícula. Segue da mecânica quântica que ondas se comportam como partículas (por exemplo, fótons) e partículas se comportam como ondas (por exemplo, elétrons e nêutrons) com comprimento de onda dado pela Equação de de Broglie [9]:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad (3.1.1)$$

Em 1913, William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg demonstraram grande interesse no trabalho de Laue, Friedrich e Knipping e realizando experimentos próprios [8] observaram que a difração poderia ser melhor explicada considerando que o feixe incidente era espalhado por uma rede de planos do cristal. Este estudo levou a formulação da famosa Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.1.2)$$

Onde, n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d a distância entre os planos cristalinos e θ é o ângulo de reflexão.

Nesta revisão bibliográfica será feita uma discussão acerca dos aspectos teóricos e práticos da difração de raios X e uma introdução sobre a análise de perfis de difração de raios X.

3.2 Difração de pó

Os experimentos envolvendo a difração de pó podem ser considerados um grande marco na caracterização de materiais e que vem se popularizando por fornecer informações precisas sobre a estrutura dos materiais. Devido a muitos materiais somente poderem ser preparados sob uma forma policristalina, os experimentos envolvendo a difração de pó se tornam a única opção viável para um estudo confiável sobre a estrutura cristalina desses materiais.

Os dados provenientes da difração de pó são obtidos de forma muito simples, onde a intensidade espalhada pelo material é medida como função de uma única variável, o ângulo de Bragg, que é o ângulo de incidência da radiação sobre o plano cristalino do material. O que faz da difração de pó uma poderosa técnica é poder se observar no padrão de difração vários efeitos devido à diferentes parâmetros estruturais da amostra analisada. Por exemplo, uma fase cristalina se faz presente, se em seu difratograma é possível observarmos um conjunto de reflexões isoladas (reflexões de Bragg), cada uma com uma intensidade e posição específicas. Quando parâmetros atômicos como coordenadas atômicas são alteradas, podemos visualizar tais mudanças na intensidade relativa ou nas posições dos picos de difração, se as mudanças se dão no tamanho do grão (ou cristalito) ou se o material é deformado, podemos visualizar uma mudança na forma ou largura do pico, além da sua intensidade e posição [9].

O método da difração de pó foi concebida independentemente por Debye e Scherrer em 1916 na Alemanha e por Hull em 1917 nos Estados Unidos. A técnica se desenvolveu rapidamente e apenas meio século depois, suas aplicações mais “tradicionais” como identificação de fases e determinação da dimensão de células unitárias estavam bem consolidadas. Mas foi durante os anos 1970 que o método ganhou ainda mais força devido à introdução, por Hugo Rietveld em 1967, de um poderoso método de refinamento de estrutura cristalina utilizando-se dados de difração de pó. O método foi largamente aplicado inicialmente a dados de difração de nêutrons sendo posteriormente aplicado a dados de difração de raios X convencional. Além disso, métodos de análise de perfis de raios X foram introduzidos analisando-se largura, posição e forma dos picos de difração permitindo-se caracterizar ainda mais propriedades da microestrutura de materiais cristalinos [12].

3.3 Análise de perfis de difração de raios X

A análise de perfis de difração de raios X (*X-ray Line Profile Analysis - XLPA*, em inglês) é uma poderosa técnica para a caracterização microestrutural de materiais policristalinos [13]. Outros métodos como a microscopia eletrônica também são extensivamente utilizados por oferecer uma análise direta da microestrutura do material já

que é possível observar diretamente a sua micrografia.

A difração de raios X, no entanto, vem sendo cada vez mais utilizada por se tratar de um método não destrutivo e oferecer uma melhor estatística dos diferentes parâmetros que compõem a estrutura do material. Além disso, uma análise por difração de raios X difere por ordens de grandeza de 10^7 a 10^8 em comparação a análises realizadas por microscopia eletrônica. Isto quer dizer que enquanto em uma micrografia é possível observar 10 a 100 grãos, um difratograma usualmente representa de 10^8 a 10^{10} nanogrãos ou cristalitos [14]. Em contrapartida a *XLPA* nos fornece informações indiretas sobre esses parâmetros o que requer a sua modelagem. No geral, pode-se dizer que estas duas técnicas são complementares.

As principais informações sobre os tipos de defeitos ou propriedades microestruturais que a análise de perfis de difração de raios X pode oferecer são: tamanho médio de cristalitos, microdeformações na rede cristalina, distribuição do tamanho médio de cristalitos, densidade média de discordâncias, características de discordâncias, densidades de defeitos planares, entre muitos outros [14]. Na TAB. 3.1, conforme mostrado por Balzar [15], podem ser vistos os tipos de análises possíveis de se realizar utilizando os diferentes parâmetros de um difratograma.

Tabela 3.1: Utilização dos parâmetros fornecidos por um difratograma na análise de perfis de difração. Adaptado da referência [15].

Posição	Intensidade	Forma	Deslocamento	Método	Identificação
✓				Indexação	Parâmetros da cela
✓	✓			Análise de Fases	Identificação e quantificação
			✓	Análise de deslocamento de pico	Tensões residuais
✓		✓		Análise de Perfis	Microdeformação, tamanho médio de cristalitos, defeitos da rede
✓	✓	✓		Refinamento de estrutura	Posições atômicas, fator de Debye-Waller, outros

Neste trabalho o foco foi a determinação de duas propriedades: o tamanho médio de cristalitos e a microdeformação da rede cristalina.

3.4 Alguns conceitos de cristalografia

Esta seção tem como objetivo apresentar conceitos básicos de cristalografia que serão extensivamente utilizados no decorrer deste estudo. Pretende-se introduzir tais conceitos definindo-se o conceito de rede direta, visando o entendimento do conceito de cela unitária e cristal, e o conceito de rede recíproca onde pretende-se introduzir a Lei de Bragg em sua forma vetorial e a sua equivalência com a forma usual.

3.4.1 Rede direta

Um cristal pode ser considerado como um arranjo de átomos que se repete nas três dimensões. Este menor arranjo de átomos que se repete formando a estrutura cristalina é chamada de cela unitária e é uma base para a estrutura. Esta base geralmente não é ortonormal e pode ser definida por três vetores $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ e os ângulos entre eles: $\alpha = (\vec{b}, \vec{c})$, $\beta = (\vec{a}, \vec{c})$ e $\gamma = (\vec{a}, \vec{b})$ [10]. Dentro desta cela a posição de cada átomo no cristal é dada pelo vetor $\vec{r}$, sendo que a posição da cela é dada pelo vetor $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$, conforme mostra a FIG. 3.1.

Figura 3.1: Representação de um cristal, os pontos azul, vermelho e verde representam diferentes átomos dentro da cela unitária definida pelos eixos $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$. Baseado na referência [10].

Com os conceitos acima definidos pode-se agora definir os planos cristalográficos. Este conceito será exhaustivamente utilizado neste trabalho e uma precisa definição foi dada por Warren [11] e está ilustrada na FIG. 3.2.

Figura 3.2: Representação do plano cristalográfico hkl . Baseado na referência [11].

Os planos podem formar um conjunto de planos, com isso quer se dizer um conjunto de planos paralelos equidistantes, um passando pela origem e os próximos fazendo intersecções em a/h , b/k e c/l (onde h , k e l são números inteiros) nos três eixos cristalográficos $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$. Os números inteiros h , k e l são usualmente chamados de índices de Miller. Duas importantes propriedades dos conjuntos de planos são fundamentais para o entendimento de uma das mais importantes (se não a mais), leis da difração, a Lei de Bragg: a orientação dos planos e o seu espaçamento (d) [11].

3.4.2 Rede recíproca

A rede recíproca é muito utilizada em difração de raios X por permitir ilustrar e entender mais facilmente a geometria da difração e suas relações matemáticas. Em termos dos eixos cristalográficos $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$, pode-se definir um conjunto de vetores recíprocos $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$ e $\vec{c}^*$ tais que.

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad ; \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad ; \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}$$

Onde cada vetor recíproco é perpendicular ao plano definido pelos dois eixos cristalográficos. Uma importante relação entre dois vetores é:

$$\begin{aligned} \vec{a}^* \cdot \vec{a} &= 1 & \vec{b}^* \cdot \vec{a} &= 0 & \vec{c}^* \cdot \vec{a} &= 0 \\ \vec{a}^* \cdot \vec{b} &= 0 & \vec{b}^* \cdot \vec{b} &= 1 & \vec{c}^* \cdot \vec{b} &= 0 \\ \vec{a}^* \cdot \vec{c} &= 0 & \vec{b}^* \cdot \vec{c} &= 0 & \vec{c}^* \cdot \vec{c} &= 1 \end{aligned} \tag{3.4.1}$$

As relações apresentadas na EQ. 3.4.1 são chamadas de condições normal e ortogo-

nal entre os vetores da rede direta e recíproca [11], ou seja, os vetores constituem uma base em um espaço vetorial (os vetores são linearmente independentes). Com essas relações pode-se definir um vetor $\vec{H}_{hkl}$ em termos dos vetores recíprocos e dos índices de Miller:

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

Da FIG. 3.2 é possível facilmente visualizar que $(\vec{a}/h - \vec{b}/k)$ e $(\vec{b}/k - \vec{c}/l)$ fornecem vetores que são paralelos aos planos hkl , considerando-se tal fato pode-se calcular [11]

$$\begin{aligned} \left(\frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{b}}{k}\right) \cdot \vec{H}_{hkl} &= \left(\frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{b}}{k}\right) \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) = 0 \\ \left(\frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{c}}{l}\right) \cdot \vec{H}_{hkl} &= \left(\frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{c}}{l}\right) \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) = 0 \end{aligned} \quad (3.4.2)$$

Da EQ. 3.4.2 pode-se concluir que o vetor $\vec{H}_{hkl}$ é perpendicular aos planos hkl (o produto escalar é igual a zero).

Seja d_{hkl} a distância entre dois planos (também chamada de distância interplanar), ela pode ser agora calculada fazendo-se o produto de um dos vetores $(\vec{a}/h)$, $(\vec{b}/k)$ ou $(\vec{c}/l)$ por um vetor unitário $(\vec{n})$ perpendicular aos planos. Este vetor perpendicular no entanto, pode ser facilmente obtido do vetor recíproco $\vec{H}_{hkl}$ que é perpendicular aos planos como foi demonstrado acima, fazendo-se:

$$\vec{n} = \frac{\vec{H}_{hkl}}{|\vec{H}_{hkl}|}$$

Portanto, a distância interplanar (d_{hkl}) pode ser calculada por:

$$d_{hkl} = \frac{\vec{a}}{h} \cdot \frac{\vec{H}_{hkl}}{|\vec{H}_{hkl}|} = \frac{(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*)}{|\vec{H}_{hkl}|} = \frac{1}{|\vec{H}_{hkl}|} \quad (3.4.3)$$

Logo, foi provado que o vetor $\vec{H}_{hkl}$ é perpendicular aos planos hkl e possui comprimento igual ao inverso da distância interplanar.

A EQ. 3.4.3 pode ser utilizada para se deduzir uma importante relação da teoria de difração de raios X: sejam $\vec{s}_0$ e $\vec{s}$ vetores unitários na direção do feixe incidente e difratado respectivamente, conforme mostra a FIG. 3.3.

Figura 3.3: Relação entre as ondas incidente e difratada na forma vetorial da Lei de Bragg. Baseado na referência [11].

Seja λ o comprimento de onda do feixe incidente pode-se construir vetores $\vec{s}_0/\lambda$ e $\vec{s}/\lambda$ que formam um ângulo θ com os planos refletos. Tais vetores são possíveis de se construir devido ao conceito de dualidade onda-partícula dada por de Broglie que introduziu na equação de Planck o conceito de se tratar a partícula como uma onda, ao se fazer isso a EQ. 3.1.1 foi originada, logo o momento de uma onda é proporcional ao inverso de seu comprimento de onda ($p \propto 1/\lambda$).

Logo, como $\vec{H}_{hkl}$ é perpendicular aos planos refletos, tem-se a Lei de Bragg na forma vetorial:

$$\frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} = \vec{H}_{hkl} \quad (3.4.4)$$

Verificando-se a equivalência podemos fazer:

$$\left| \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} \right| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = |\vec{H}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$$

Logo,

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.4.5)$$

A EQ. 3.4.4 é portanto, equivalente à forma usual da Lei de Bragg (EQ. 3.4.5).

3.5 Aproximação cinemática para a difração de raios X

A teoria a ser apresentada nas próximas seções e que foi aplicada neste trabalho considerou a aproximação cinemática para a difração de raios X, a chamada teoria cinemática de difração. Quando uma onda eletromagnética incide sobre um átomo ela é espalhada com uma certa amplitude, que depende do número de elétrons que

compõem o átomo. Para que a teoria cinemática possa ser aplicada duas suposições precisam ser feitas:

- A amplitude da onda incidente é constante;
- Uma onda espalhada por um átomo não é espalhada novamente: não há espalhamento múltiplo.

Essas duas considerações fazem com que a difração possa ser explicada em termos mais simples. A teoria que leva em consideração as duas suposições feitas acima é a teoria dinâmica de difração, que deve ser considerada ao se estudar a difração em monocristais, mas o seu estudo vai além da proposta deste trabalho. Para uma descrição detalhada da teoria pode-se consultar o Cap. 14 da referência [11].

3.5.1 Espalhamento por um elétron, um átomo e difração em um cristal

Para uma onda eletromagnética, seja E a amplitude complexa de seu campo elétrico, a sua intensidade pode ser calculada por

$$I = \frac{cE^2}{8\pi} \quad (3.5.1)$$

Figura 3.4: Espalhamento por um átomo com elétrons nas posições r_n . Os vetores $\vec{s}_0$ e $\vec{s}$ dão a direção do feixe incidente e da direção do ponto de observação P . Adaptado da referência [11].

Onde c é a velocidade da luz.

Warren [11] demonstrou que o valor instantâneo do campo elétrico (ϵ) para um espalhamento coerente devido a elementos de carga (ρdV) em posições $\vec{r}$ em átomos localizados a uma distância R de um ponto de observação, para uma onda incidente com uma frequência ν é dado por:

$$\epsilon_e = \frac{E_0 e^2}{mc^2 R} e^{2\pi i[\nu t - (R/\lambda)]} \int e^{(2\pi i/\lambda)(\vec{s} - \vec{s}_0)\vec{r}} \rho dV$$

Onde m e e são a massa e a carga do elétron respectivamente e E_0 é a amplitude da onda. A quantidade representada pela integral é geralmente chamada de fator de espalhamento (f_e).

$$f_e = \int e^{(2\pi i/\lambda)(\vec{s} - \vec{s}_0)\vec{r}} \rho dV$$

f_e é a amplitude do espalhamento coerente por elétron, expressa em unidades de elétron. Esta expressão pode ser generalizada para um átomo contendo n elétrons, sendo que a distribuição de carga se distribui em uma simetria esférica:

$$f = \sum_n \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_n(r) \frac{\text{sen}(kr)}{kr} dr$$

Onde f é a amplitude do espalhamento coerente dado por um átomo. Este conceito é de extrema importância na teoria de difração de raios X e é usualmente chamado de fator de espalhamento atômico.

Portanto, para um cristal o campo elétrico resultante em um ponto P dado por todos os átomos no cristal é obtido somando-se sobre um número n para se incluir todos os n átomos em uma cela unitária, e também somando-se sobre $m_1 m_2 m_3$ para se incluir todas as celas unitárias [11], resultando na equação:

$$\begin{aligned} \epsilon_p = \frac{E_0 e^2}{mc^2 R} e^{2\pi i[\nu t - (R/\lambda)]} & \sum_n f_n e^{(2\pi i/\lambda)(\vec{s} - \vec{s}_0)\vec{r}_n} \sum_{m_1=0}^{N_1-1} e^{(2\pi i/\lambda)(\vec{s} - \vec{s}_0)m_1 \vec{a}_1} \\ & \times \sum_{m_2=0}^{N_2-1} e^{(2\pi i/\lambda)(\vec{s} - \vec{s}_0)m_2 \vec{a}_2} \sum_{m_3=0}^{N_3-1} e^{(2\pi i/\lambda)(\vec{s} - \vec{s}_0)m_3 \vec{a}_3} \end{aligned} \quad (3.5.2)$$

Por simplicidade foi assumido que o cristal possui a forma de um paralelepípedo com arestas $N_1 a_1$, $N_2 a_2$ e $N_3 a_3$ paralelos aos eixos $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ do cristal.

A somatória sobre n envolve a posição $\vec{r}_n$ dos diferentes átomos que estão dentro da cela unitária, logo deve variar de uma estrutura para outra [11]. Esta somatória é usualmente chamada de fator de estrutura (F):

$$F = \sum_n f_n e^{(2\pi i/\lambda)(\vec{s} - \vec{s}_0)\vec{r}_n}$$

O fator de estrutura é muito importante na determinação da estrutura de um cristal, já que é neste fator que as posições atômicas aparecem [11].

Ainda da EQ. 3.5.2 as somatórias tem a forma de progressões geométricas, logo

podem ser simplificadas. Para o caso da somatória sobre m_1 , tem-se:

$$\sum_{m_1=0}^{N_1-1} e^{(2\pi i/\lambda)(\vec{s}-\vec{s}_0)m_1\vec{a}_1} = \frac{e^{(2\pi i/\lambda)(\vec{s}-\vec{s}_0)N_1\vec{a}_1}}{e^{(2\pi i/\lambda)(\vec{s}-\vec{s}_0)\vec{a}_1}}$$

Generalizando para as outras somatórias, a EQ. 3.5.2 assume a forma da EQ. 3.5.3:

$$\epsilon_p = \frac{E_0 e^2}{m c^2 R} e^{2\pi i[\nu t - (R/\lambda)]} F \frac{e^{(2\pi i/\lambda)(\vec{s}-\vec{s}_0)N_1\vec{a}_1}}{e^{(2\pi i/\lambda)(\vec{s}-\vec{s}_0)\vec{a}_1}} \frac{e^{(2\pi i/\lambda)(\vec{s}-\vec{s}_0)N_2\vec{a}_2}}{e^{(2\pi i/\lambda)(\vec{s}-\vec{s}_0)\vec{a}_2}} \frac{e^{(2\pi i/\lambda)(\vec{s}-\vec{s}_0)N_3\vec{a}_3}}{e^{(2\pi i/\lambda)(\vec{s}-\vec{s}_0)\vec{a}_3}} \quad (3.5.3)$$

Para se calcular a intensidade é necessário calcular E^2 , conforme mostra a EQ. 3.5.1. Para isso é necessário o complexo conjugado da EQ. 3.5.3, já que

$$E^2 = \epsilon_p \epsilon_p^*$$

A expressão para $\epsilon_p \epsilon_p^*$ nesta etapa é demasiada grande e não será apresentada, porém é óbvio que nesta expressão haverá a multiplicação das exponenciais com os seus respectivos argumentos com sinais trocados (complexo conjugado). Esta multiplicação pode ser simplificada pela EQ. 3.5.4:

$$\left(\frac{e^{iNx} - 1}{e^{ix} - 1} \right) \left(\frac{e^{-iNx} - 1}{e^{-ix} - 1} \right) = \frac{2 - 2\cos(Nx)}{2 - 2\cos(x)} = \frac{\text{sen}^2(Nx/2)}{\text{sen}^2(x/2)} \quad (3.5.4)$$

Logo, $\epsilon_p \epsilon_p^*$ pode agora ser mais facilmente calculado por:

$$\begin{aligned} \epsilon_p \epsilon_p^* = \frac{E_0^2 e^4}{m^2 c^4 R^2} F F^* & \frac{\text{sen}^2(\pi/\lambda)(\vec{s} - \vec{s}_0)N_1\vec{a}_1}}{\text{sen}^2(\pi/\lambda)(\vec{s} - \vec{s}_0)\vec{a}_1}} \frac{\text{sen}^2(\pi/\lambda)(\vec{s} - \vec{s}_0)N_2\vec{a}_2}}{\text{sen}^2(\pi/\lambda)(\vec{s} - \vec{s}_0)\vec{a}_2}} \\ & \times \frac{\text{sen}^2(\pi/\lambda)(\vec{s} - \vec{s}_0)N_3\vec{a}_3}}{\text{sen}^2(\pi/\lambda)(\vec{s} - \vec{s}_0)\vec{a}_3}} \end{aligned} \quad (3.5.5)$$

Portanto, como há interação entre as ondas eletromagnéticas espalhadas pelos átomos do cristal e conseqüentemente difração, a intensidade difratada por este cristal na forma de um paralelepípedo é proporcional à EQ. 3.5.5.

3.6 Tamanho médio de cristalitos e microdeformação

A forma e a largura de um perfil de difração são basicamente determinadas pelo tamanho médio de cristalitos e por microdeformações presentes na rede cristalina do material estudado [16], além da contribuição instrumental.

Na literatura em geral é muito difícil encontrar uma definição concreta e unívoca para o tamanho médio de cristalitos. Neste trabalho o tamanho médio de cristalitos será considerado como o tamanho médio de domínios do cristal coerentemente difra-

tantes [17] ou ainda a média do comprimento de colunas de células unitárias normais aos planos difratantes [5].

Figura 3.5: Representação de um cristalito. Adaptado da referência [1]

Conforme visto na seção 3.5.1 a intensidade difratada por um cristal com o formato de um paralelepípedo [11] é proporcional a:

$$I_P \propto \frac{\sin^2 N_1 x}{\sin^2 x} \cdot \frac{\sin^2 N_2 x}{\sin^2 x} \cdot \frac{\sin^2 N_3 x}{\sin^2 x}$$

Onde N_1 , N_2 e N_3 são proporcionais ao tamanho das arestas do paralelepípedo (vide FIG. 3.6) e, portanto, relacionados ao tamanho do cristalito.

Figura 3.6: Cristal em forma de paralelepípedo com arestas N_1 , N_2 e N_3

Fazendo-se uma simulação onde os valores de $N_i (i = 1, 2, 3)$ são alterados é possível observar um alargamento ou estreitamento do pico conforme os valores de N_i diminuem ou aumentam respectivamente, conforme a mostra a FIG. 3.7.

Figura 3.7: Simulação da intensidade difratada por um cristal na forma de um paralelepípedo alterando-se o tamanho de suas arestas e, conseqüentemente, o tamanho de cristalito. Pode-se observar que quanto menor o valor de N_i mais alargado é o pico.

Logo, quanto mais alargado é o pico menor é o tamanho médio de cristalitos e vice-versa.

Assim como o tamanho médio de cristalitos contribui para o alargamento do pico de difração, caso as distâncias interplanares do material sejam diferentes da distância original, diz-se que o material está deformado. Caso esta deformação seja homogênea, caso de uma compressão ou tração, haverá o deslocamento do pico para ângulos de Bragg maiores ou menores, respectivamente. Porém, se a deformação é inhomogênea, o que ocorre na maioria dos casos, haverá um alargamento do pico, já que haverá deslocamento do pico para ambos os lados simultaneamente, como mostrado na FIG. 3.8.

Figura 3.8: Representação da contribuição da microdeformação no alargamento do pico de difração. (a) Cristalito sem deformação; (b) Cristalito com deformação homogênea e (c) Cristalito com deformação inhomogênea. Adaptado da referência [18].

Portanto, a análise do tamanho médio de cristalitos e microdeformação baseia-se principalmente na análise do alargamento do pico por ele difratado.

3.6.1 Definições para o tamanho médio de cristalitos

Os vários métodos que estimam o tamanho médio de cristalitos e microdeformações os definem de maneiras diferentes. Geralmente essas diferenças se dão quando são utilizados os chamados métodos de espaço real e de espaço de Fourier.

Nos métodos em que os cálculos são feitos no espaço real a definição para o tamanho médio de cristalitos foi dada por Stokes e Wilson [19] e será referido neste texto como tamanho médio de cristalitos ponderado pelo volume ($\langle L \rangle_V$). Nos métodos em que os cálculos são realizados no espaço de Fourier o tamanho médio de cristalitos será referido neste texto como o tamanho médio de cristalitos ponderado pela área ($\langle L \rangle_A$). Estas duas definições tem a sua nomenclatura relacionada à definição dada por Krill et al. [1] relacionando-as a distribuições de tamanhos e são apresentadas abaixo:

$$\langle L \rangle_A = \frac{\int_0^\infty L[\delta a \cdot p(L)]dL}{\int_0^\infty [\delta a \cdot p(L)]dL}$$

$$\langle L \rangle_V = \frac{\int_0^\infty L[\delta a \cdot L \cdot p(L)]dL}{\int_0^\infty [\delta a \cdot L \cdot p(L)]dL}$$

Onde L é o comprimento de colunas de celas unitárias na direção perpendicular à reflexão, δa é a área da seção transversal da cela unitária e $p(L)$ é a função de distribuição das colunas de celas unitárias.

O tamanho ponderado pela área pode ser obtido da primeira derivada dos coeficientes de Fourier relacionados ao tamanho:

$$\langle L \rangle_A = - \left\{ \left[\frac{dA_L^S}{dn} \right]_{L \rightarrow 0} \right\}^{-1}$$

Já o tamanho ponderado pelo volume pode ser obtido da largura integrada (ou largura a meia altura) de um pico correspondente somente ao tamanho médio de cristalitos, como por exemplo da equação de Scherrer:

$$\langle L \rangle_V = \frac{K \cdot \lambda}{w \cdot \cos \theta}$$

3.6.2 Definições para a microdeformação

A microdeformação presente em um material também pode ser definida de várias maneiras. A primeira definição a ser apresentada é denominada microdeformação “observável” ou “aparente” (η) [20, 22].

Stokes e Wilson [20] demonstraram que esta microdeformação (η) pode ser relacionada a uma deformação “local” ($e = \frac{\Delta d}{d}$), onde e é uma aproximação para o chamado limite superior das deformações na rede cristalina, por:

$$\eta = 4 \cdot e$$

Alguns autores no entanto consideram que a definição acima é duvidosa já que somente o valor máximo para a microdeformação é considerado [21, 22]. Uma outra aproximação que pode ser considerada [20, 22] é o valor quadrático médio para a microdeformação $e_{RMS} = \langle \epsilon(L)^2 \rangle^{1/2}$ (“Root Mean Square Strain” - *RMSS*, em inglês). Estas definições de microdeformação podem ser relacionadas caso seja assumida uma distribuição Gaussiana para as microdeformações, tal que [22]:

$$\eta = 2\sqrt{2\pi} \langle \epsilon(L)^2 \rangle^{1/2}$$

e

$$e = \sqrt{\frac{\pi}{s}} \langle \epsilon(L)^2 \rangle^{1/2}$$

Onde $\epsilon(L)$ é uma deformação média perpendicular aos planos difratantes dos picos considerados na análise, média essa tomada de acordo com o valor L (comprimento de colunas de celas unitárias ou comprimento de Fourier). O valor quadrático médio para a microdeformação não é muito utilizado nas análises que envolvem a largura integrada de picos de difração, mas foi adotado em análises de Fourier [22] como, por

exemplo, no método de Warren-Averbach.

Para melhor se entender o significado do valor quadrático médio, considere-se um conjunto de n valores de uma distribuição discreta $(x_i, \dots, x_n)$, no caso deste trabalho esse conjunto de valores se refere a microdeformação. O valor quadrático médio para a microdeformação ($RMSS$) é a raiz quadrada da média dos valores de x_i^2 [23]:

$$x_{RMSS} = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots x_n^2}{n}} = \sqrt{\langle x^2 \rangle}$$

Onde $\langle x^2 \rangle$ é a média dos valores de x_i^2 para a microdeformação (“Mean Squared Strain” - MSS , em inglês)

O valor quadrático médio é muito utilizado, quando há um conjunto de dados que apresentam valores positivos e negativos, logo uma média simples poderia fazer com que os valores se cancelassem não fornecendo, portanto, um valor médio correto. Uma maneira de se contornar tal problema pode ser realizada calculando-se o valor quadrático médio, já que os valores são elevados ao quadrado.

Uma importante consideração feita por Warren em um estudo de 1959 [24] apontou que o valor quadrático médio deve ser calculado já que é assumido que valores positivos e negativos para a deformação ocorrem com igual probabilidade, condição necessária para que os coeficientes de Fourier imaginários se cancelem, conforme será apresentado na seção 4.3.3.

Assim sendo, é importante atentar para os diferentes tipos de grandeza para o tamanho médio de cristalitos e microdeformações ao se realizar uma análise comparativa.

Na tabela abaixo é possível visualizar os diferentes tipos de resultados para o tamanho médio de cristalitos e microdeformações obtidos pelos diferentes métodos de análise de perfis de difração.

Tabela 3.2: Tipos de tamanho médio de cristalitos e microdeformação obtidos pelos diferentes métodos de análise de perfis de difração. Adaptado das referências [25, 27].

Método	Tamanho Médio de Cristalitos	Microdeformação
Scherrer	Ponderado pelo volume	Não há
Williamson-Hall	Ponderado pelo volume	Deformação máxima (e)
Warren-Averbach	Ponderado pela área	Deformação quadrática média $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$
Single-Line	Ponderado pelo volume	Deformação máxima (e)

3.7 Ajuste de funções em perfis de difração de raios X

Na análise de perfis de difração de raios X o processo de se ajustar uma função aos picos de difração visa facilitar a condução da análise, como por exemplo calcular a largura a meia altura do perfil ou ainda determinar uma função analítica para que a análise de Fourier possa ser realizada. As funções mais utilizadas nesta área são as funções de Gauss e de Cauchy (Lorentziana) [28] e são dadas pela EQ. 3.7.1 e EQ. 3.7.2 respectivamente.

$$I_G(x) = I_0 \exp \left[-2 \left(\frac{x - x_0}{w\sqrt{\ln 2}} \right)^2 \right] \quad (3.7.1)$$

$$I_C(x) = \frac{I_0}{\left[1 + 2 \left(\frac{x - x_0}{w} \right)^2 \right]} \quad (3.7.2)$$

Onde I_0 é a intensidade máxima do pico, x_0 é a posição de máxima intensidade e w é a largura a meia altura do perfil ajustado.

Muitos estudos [28, 29, 30] no entanto apontam que as funções descritas acima podem muitas vezes não representar corretamente um perfil de difração, sendo que a convolução de uma função Gaussiana e de Cauchy podem representar uma melhor aproximação, a chamada função Voigt, descrita pela EQ. 3.5.3 abaixo.

$$I_V(x) = Re \left\{ \beta_C I_C(0) I_G(0) \omega \left[\frac{\sqrt{\pi} x}{\beta_G} + ik \right] \right\} \quad (3.7.3)$$

$$\omega(z) = \exp(-z^2) \left[1 + \frac{i2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(t^2) dt \right]; k = \frac{\beta_C}{\sqrt{\pi} \beta_G}$$

Onde $\omega(z)$ é a função erro complexa, β_G e β_C são as larguras integradas (o conceito de largura integrada será definida na seção 4.3.1) das partes Gaussiana e de Cauchy respectivamente, x é a posição, $I_G(0)$ e $I_C(0)$ são as intensidades referentes às partes Gaussiana e de Cauchy respectivamente.

Ao se assumir a função Voigt além de se obter uma melhor aproximação para os picos de difração foi possível desenvolver uma teoria [29] de análise de perfis, para a determinação do tamanho médio de cristalitos e microdeformação que será discutida nas próximas seções.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DOS MÉTODOS

4.1 Teoria de Fourier

Nesta seção será apresentada a teoria desenvolvida pelo físico e matemático francês Jean-Baptiste Joseph Fourier no século XIX e para facilitar a compreensão da Teoria de Fourier uma pergunta pode ser feita: “*É possível obter uma função $f(x)$ como uma somatória de séries de senos e cossenos em termos de uma frequência crescente?*”. A resposta para essa pergunta é sim, ou seja, é possível transformar qualquer espaço ou conjunto de dados que variam com o tempo em um domínio diferente, chamado espaço de frequência [31]. Neste capítulo serão apresentadas as aplicações desta teoria atentando para os aspectos mais simples e não aprofundando em demonstrações ou provas matemáticas, o que iria além do objetivo deste trabalho. Para um estudo formal da Teoria de Fourier apresentada neste trabalho pode-se consultar a referência [32].

4.1.1 Série de Fourier

A série de Fourier é a expansão de uma função periódica em termos de um número infinito de termos seno e cosseno, sendo a sua aplicação extremamente vantajosa por permitir escrever uma função periódica arbitrária em um conjunto de simples termos que podem ser conectados, resolvidos individualmente e então recombinaos para obter a solução do problema original ou uma aproximação para esse problema [33].

Definição 4.1.1.1: Seja uma função $f(x)$ com período N , os seus coeficientes c_n são definidos por:

$$c_n = \frac{1}{N} \int_0^N f(x) e^{-i2\pi nt/N} dx$$

para qualquer n inteiro. Dados os coeficientes c_n acima pode-se definir a série abaixo:

$$f \sim \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{i2\pi nt/N}$$

como a Série de Fourier de f [34].

As equações apresentadas na definição acima são a base para a Transformada de Fourier, que pode ser obtida substituindo-se a variável discreta c_n por uma função

contínua $f(x)$ para $N \rightarrow \infty$ e mudando-se a somatória por uma integral [33], como apresentado na próxima seção.

4.1.2 Transformada de Fourier

Definição 4.1.2.1: Seja $f(x)$ uma função contínua dependente de uma variável real x . A Transformada Direta de Fourier de $f(x)$ pode ser definida como:

$$F(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)e^{-i2\pi ux} dx$$

onde u é geralmente chamada de variável de frequência. Aplicando a fórmula de Euler na equação acima tem-se:

$$F(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)(\cos 2\pi ux - i \operatorname{sen} 2\pi u) dx$$

Dada $F(u)$ a função $f(x)$ pode ser calculada aplicando-se a Transformada Inversa:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(u)e^{-i2\pi ux} du$$

Ou aplicando-se a Fórmula de Euler:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(u)(\cos 2\pi ux + i \operatorname{sen} 2\pi u) du$$

Dado o exposto, $F(u)$ é a integral de um número real multiplicado por um número complexo o que deve dar um número complexo:

$$F(u) = A(u) + iB(u) \tag{4.1.1}$$

onde $A(u)$ é uma componente real e $B(u)$ uma componente imaginária.

Uma função $f(x)$ possui Transformada Direta e Inversa desde que:

1. $\int_{-\infty}^{+\infty} |f(x)| dx$ exista;
2. Haja um número finito de descontinuidades;
3. A função tenha variação finita. Uma condição suficiente é obedecer a condição de Lipschitz (ver Apêndice B).

4.1.3 Transformada Discreta de Fourier

Até agora foi visto a aplicação da Transformada de Fourier a uma função definida em termos de uma variável contínua. Mas em muitos casos, como neste trabalho, por exemplo, esta função pode ser definida em termos de uma variável dada por valores discretos, como na difração de raios X em que as medições são realizadas em intervalos regulares de ângulo de Bragg. Portanto, generalizando-se para o caso de uma função discreta, tem-se:

Definição 4.1.3.1: A função $f(x)$ possui uma Transformada Discreta de Fourier $F(u)$ (*Discrete Fourier Transform - DFT*, em inglês) dada por:

$$F(u) = \frac{1}{N} \sum_{x=0}^{N-1} f(x) e^{-i2\pi ux/N} \quad (4.1.2)$$

onde $u = 0, 1, 2, 3, \dots, N-1$. Onde a Transformada Inversa Discreta de Fourier é dada por:

$$f(x) = \sum_{u=0}^{N-1} F(u) e^{i2\pi ux/N}$$

Pode-se ver que a integral foi substituída por uma somatória e pode ser agora facilmente calculada por um simples “looping” utilizando-se qualquer linguagem de programação. Substituindo a fórmula de Euler na EQ. 4.1.2 é possível se ver mais facilmente que a equação toma a forma da EQ. 4.1.3:

$$F(u) = \frac{1}{N} \sum_{x=0}^{N-1} f(x) [\cos(2\pi ux/N) + i \sin(2\pi ux/N)] \quad (4.1.3)$$

onde

$$A(u) = \frac{1}{N} \sum_{x=0}^{N-1} f(x) \cos(2\pi ux/N)$$

$$B(u) = \frac{1}{N} \sum_{x=0}^{N-1} f(x) \sin(2\pi ux/N)$$

onde $A(u)$ e $B(u)$ são os chamados coeficientes real e imaginário de Fourier respectivamente.

A implementação desta Transformada, com as considerações da próxima seção, foi feita na linguagem de programação Python e está disponível no Apêndice A deste trabalho.

4.1.4 Convolução

As definições e deduções apresentadas abaixo foram adaptadas de Weisstein [35].

Definição 4.1.4.1: A convolução é definida como o produto de duas funções f e g que são objetos na álgebra das funções de Schwartz (ver Apêndice C) em $\mathbb{R}^n$. A convolução de duas funções f e g em um intervalo finito $[0, t]$ é dado por:

$$[f * g](t) \equiv \int_0^t f(\tau)g(t - \tau)d\tau$$

onde o símbolo $[f * g]$ representa a convolução de f e g .

A convolução também pode ser dada em um intervalo infinito tal que:

$$[f * g](t) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau)g(t - \tau)d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\tau)f(t - \tau)d\tau$$

Além do importante significado físico a convolução se torna ainda mais relevante devido ao Teorema da Convolução.

Sejam $f(t)$ e $g(t)$ funções arbitrárias com Transformadas de Fourier tais que:

$$f(t) = \mathcal{F}_\nu^{-1}[F(\nu)](t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\nu)e^{i2\pi\nu t}d\nu$$

$$g(t) = \mathcal{F}_\nu^{-1}[G(\nu)](t) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\nu)e^{i2\pi\nu t}d\nu$$

onde $\mathcal{F}_\nu$ representa a Transformada Direta de Fourier e $\mathcal{F}_\nu^{-1}$ representa a Transformada Inversa de Fourier. Lembrando novamente que a convolução pode ser dada por:

$$[f * g](t) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} g(\tau)f(t - \tau)d\tau$$

$$[f * g](t) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} g(\tau)f(t - \tau)d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\tau) \left[\int_{-\infty}^{+\infty} F(\nu)e^{i2\pi\nu(t-\tau)}d\nu \right] d\tau$$

Mudando-se a ordem de integração a equação pode ser reescrita como:

$$[f * g](t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\nu) \left[\int_{-\infty}^{+\infty} g(\tau)e^{-i2\pi\nu\tau}d\tau \right] e^{i2\pi\nu t}d\nu$$

$$[f * g](t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\nu)G(\nu)e^{i2\pi\nu t}d\nu$$

$$[f * g](t) = [F(\nu)G(\nu)](t)$$

Aplicando-se a Transformada de Fourier dos dois lados temos:

$$\mathcal{F}[f * g] = \mathcal{F}[f]\mathcal{F}[g]$$

A expressão acima representa o Teorema da Convolução que é de extrema importância para a análise de perfis de difração e será aplicado no método de Stokes apresentado posteriormente.

4.1.5 Sinal Causal e Não-Causal

Uma importante consideração de ordem prática a ser feita na hora de calcular a DFT é definir o pico de difração analisado como um sinal discreto. Um sinal discreto pode ser definido como uma função matemática f de uma variável independente $x \in \mathbb{Z}$.

Figura 4.1: Exemplo de um sinal discreto.

Ao se fazer isso deve-se atentar para o tipo de sinal considerado: um sinal causal ou um sinal não-causal (ver FIG. 4.2), que pode ser definido como [37]:

- Um sinal $f(x)$ é dito causal se ele é definido somente para $x \geq 0$. Logo se $f(x)$ é causal, então $f(x) = 0$ para $x < 0$.
- Um sinal $f(x)$ é dito não-causal se ele é definido para $x \geq 0$ e $x < 0$.

Figura 4.2: (a) Sinal causal e (b) sinal não-causal.

No caso de um perfil de difração de raios X tem-se sinais causais já que a intensidade de raios X é uma função de θ ($I(2\theta)$), onde $2\theta > 0$. Nas definições apresentadas acima, a DFT se aplica a sinais causais. No desenvolvimento do algoritmo utilizado para o cálculo da DFT e para facilitar a implementação foi considerado que o pico de difração a ser analisado como sendo um sinal não-causal. Para o caso de um sinal não-causal a DFT deve ser calculada utilizando-se a EQ. 4.1.4 [38]:

$$F(u) = \frac{1}{N} \sum_{x=-\frac{N}{2}}^{x=\frac{N}{2}-1} f(x) e^{-i2\pi ux/N} \quad (4.1.4)$$

4.2 Correção Instrumental

A teoria prevê que para um material policristalino livre de microdeformações e tamanho médio de cristalitos grande, os picos presentes em seu difratograma serão extremamente estreitos, como visto na seção 3.6. Porém, a ocorrência de picos desta natureza dificilmente é observado já que há contribuição de fatores instrumentais e físicos fazendo com que os picos apresentados sejam “alargados”.

O pico realmente observado em um perfil de difração de raios X pode ser expressa pela seguinte equação [6]:

$$h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(x-y)dy$$

onde $h(x)$ é a função que descreve o perfil observado, $g(x-y)$ é a função que descreve o perfil de uma amostra livre (ou isenta) de efeitos que provoquem o alargamento do perfil, na qual todo o alargamento é dado por fatores instrumentais. Esta amostra é chamada padrão. $f(y)$ é o perfil no qual não há fatores instrumentais, somente a

contribuição referente a amostra que se quer analisar. A equação acima indica que o perfil de difração observado é dado pela convolução de duas funções: uma referente à contribuição experimental e outra referente somente à amostra (perfil puro livre de fatores instrumentais).

Portanto, para se corrigir a contribuição experimental em um perfil de difração deve-se fazer uma deconvolução envolvendo a função referente ao perfil observado e o perfil de um material padrão, livre de deformações. Nas próximas seções serão discutidos um método de deconvolução por ajuste de funções, mais simples e rápido de se aplicar proposto por Langford em 1978 [28] e um método mais rigoroso proposto por Stokes em 1948 [6].

4.2.1 Correção por Ajuste de Funções

O processo da correção instrumental em análise de perfis de difração geralmente é abordado considerando-se o processo de deconvolução no espaço de Fourier. No entanto, para algumas aplicações, um método mais simples pode ser aplicado ajustando-se funções nos picos de difração. Em um estudo realizado por Langford [28] foram utilizadas duas funções: a função Gaussiana e a função de Cauchy (ou Lorentziana) definidas na seção 3.5. Neste estudo mostrou-se que a convolução de m funções de Cauchy e n funções de Gauss podem ser dadas por:

$$\beta_C = \sum_{i=1}^m \beta_{Ci} \quad (4.2.1)$$

$$\beta_G^2 = \sum_{i=1}^n \beta_{Gi}^2 \quad (4.2.2)$$

onde β_C e β_G são as larguras integradas das funções de Cauchy e de Gauss respectivamente.

Assim sendo, a deconvolução do perfil instrumental da função medida (2 funções) pode ser realizada através das larguras integradas (β) dos perfis, ou seja, considerando-se que $m = 2$ e $n = 2$ na EQ. (4.2.1) e (4.2.2), tem-se que :

$$\begin{aligned} \beta_C^f &= \beta_C^h - \beta_C^g \\ (\beta_G^f)^2 &= (\beta_G^h)^2 - (\beta_G^g)^2 \end{aligned}$$

Portanto, a correção instrumental pode ser facilmente realizada através de uma subtração simples, caso os picos de difração possam ser aproximados por uma função de Cauchy e por uma subtração dos quadrados das larguras integradas dos perfis, caso os picos sejam aproximados por uma Gaussiana.

4.2.2 Método de Stokes

O método de Stokes [6] é basicamente a aplicação formal do Teorema da Convolução apresentado na seção 4.1.4. Este método não assume nenhuma forma analítica e pode ser considerado o método mais rigoroso para se efetuar a correção instrumental em perfis de difração de raios X. Deve-se observar no entanto que este método se torna instável quando o alargamento do perfil físico é pequeno comparado ao alargamento instrumental, quando há superposição de picos e/ou quando o “background” é difícil de ser corretamente corrigido [40].

Sendo os coeficientes de Fourier números complexos deve-se considerar a parte real e imaginária nos cálculos que serão denotados por r e i subscritos respectivamente nos coeficientes de Fourier do perfil medido e instrumental. Os coeficientes de Fourier do perfil medido serão representados pela letra H , enquanto os coeficientes de Fourier do perfil instrumental serão denotados por G . Portanto, aplicando-se o teorema da convolução tem-se

$$\mathcal{F}[h] = \mathcal{F}[f]\mathcal{F}[g] = H_r + i.H_i = (F_r + i.F_i).(G_r + i.G_i)$$

Onde F_r e F_i são os coeficientes de Fourier do perfil puro (devido somente à amostra), ou seja, do perfil livre da contribuição instrumental.

Portanto, os coeficientes de Fourier do perfil puro podem ser obtidos da razão dos coeficientes de Fourier do perfil medido e instrumental, tal que

$$F_r + i.F_i = \frac{H_r + i.H_i}{G_r + i.G_i}$$

Separando-se as partes real e imaginária tem-se [6]

$$F_r = \frac{H_r G_r + H_i G_i}{G_r^2 + G_i^2}; F_i = \frac{H_i G_r - H_r G_i}{G_r^2 + G_i^2}$$

Caso se queira visualizar o pico corrigido no espaço real, basta efetuar a Transformada Inversa de Fourier. Porém, nos métodos de análise de perfis de difração onde os cálculos são realizados no espaço de Fourier pode-se utilizar diretamente os coeficientes obtidos acima, como no caso do método de Warren-Averbach.

4.3 Determinação do Tamanho Médio de Cristalitos e Micro-deformação

Nesta seção será apresentada uma revisão dos métodos de análise de perfis de difração mais utilizados. Começando-se pelo método de Scherrer que apenas considera a contribuição do tamanho médio de cristalitos no perfil de difração. Seguindo-se os

métodos de Williamson-Hall, Warren-Averbach e Single-Line são apresentados como os métodos em que se é possível calcular o tamanho médio de cristalitos e microdeformação a partir da análise dos perfis de difração do material a ser analisado.

4.3.1 Método de Scherrer

Ao estudar a estrutura e o tamanho de partículas coloidais de prata e ouro [3] Paul Scherrer introduziu a sua famosa equação em um artigo de 1918 [41]:

$$w = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\lambda}{D \cdot \cos \theta}$$

Onde w é a largura a meia altura (*FWHM - Full Width at Half Maximum*, em inglês) do perfil de difração considerado, D é a medida para o tamanho médio de cristalitos, λ é o comprimento de onda e θ é o ângulo de Bragg. O fator $2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}$ converte w em largura integrada, assumindo que o perfil de difração possui a forma de uma função Gaussiana. Este fator foi posteriormente substituído pela constante de Scherrer ($K \approx 0,89$) que converte o valor D em um chamado “valor verdadeiro” (L), definido como a raiz cúbica do volume do cristalito.

$$L = \frac{K\lambda}{w \cdot \cos \theta}$$

É importante ressaltar que a equação de Scherrer não considera a presença de deformação na rede. Logo, w é considerado como sendo a largura a meia altura do perfil dado somente pelo tamanho de cristalito.

Empregando o uso das larguras integradas (β - *integral breadth*, em inglês), Stokes e Wilson [19] desenvolveram um tratamento mais geral para o alargamento do perfil de difração relacionado ao tamanho de cristalito que é independente da sua distribuição de forma e simetria. A sua formulação nos leva ao chamado tamanho efetivo de cristalito L_{hkl} , que é o tamanho médio de cristalitos ponderado pelo volume normal aos planos refletos hkl [42].

$$\beta = \frac{\lambda}{L_{hkl} \cdot \cos \theta}$$

Para uma definição mais formal:

$$L_{hkl} = \frac{1}{V} \int L dV$$

Onde L é o comprimento de coluna de celas unitárias introduzido por Bertaut [5]. A largura integrada, $\beta(2\theta)$, pode ser definida como [11]:

$$\beta(2\theta) = \frac{\int I(2\theta)d(2\theta)}{I_{max}(2\theta)}$$

Ou seja, é a razão entre a área do pico de difração por sua altura máxima.

É interessante notar que o desenvolvimento envolvendo as larguras integradas dada por Stokes e Wilson leva a equação de Scherrer a menos de sua constante K , que assume neste caso o valor unitário. Para um melhor detalhamento sobre a constante de Scherrer uma grande revisão envolvendo o seu estudo e determinação foi realizada por Langford e Wilson em 1978 [43].

4.3.2 Método de Williamson-Hall

Em 1953 Williamson e Hall [44] propuseram um método que permitiu a separação das contribuições relacionadas ao tamanho médio de cristalitos e da microdeformação no perfil de difração considerando as suas ordens de reflexão. O chamado método de Williamson-Hall baseia-se na construção de um gráfico dado pela fórmula:

$$\beta^* = \beta \frac{\cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{t} + \frac{\eta}{2} d^*$$

Onde β é a largura integrada do pico de difração analisado, λ é o comprimento de onda da radiação, t é a estimativa do chamado tamanho de cristalito aparente, η é uma estimativa para a microdeformação (chamada de deformação aparente) e $d^* = 1/d$, onde d é a distância interplanar. Logo, através de um gráfico de β^* por d^* o tamanho de cristalito t pode ser obtido do coeficiente linear de uma reta ajustada aos pontos, sendo a microdeformação obtida através do seu coeficiente angular, conforme mostra a FIG. 4.3.

Figura 4.3: Gráfico de Williamson-Hall, o tamanho de cristalito aparente é obtido pelo coeficiente linear e a deformação aparente pelo coeficiente angular.

Outra importante consideração reside no fato deste método assumir que as contribuições relativas ao tamanho de cristalitos e deformação na rede cristalina no perfil de difração podem ser aproximadas por uma função Lorentziana para ambas as contribuições. Tal fato, no entanto, é muito improvável de ocorrer na prática, o que leva a esse gráfico nos dias de hoje ser usado apenas para o fornecimento de informações qualitativas sobre a microestrutura do material analisado. Ou quando os picos de difração podem ser muito bem ajustados por uma função Lorentziana, caso de um material padrão, por exemplo.

Ungár [45] utilizou o gráfico de Williamson-Hall para demonstrar que a alta dispersão dos pontos no gráfico pode significar a presença de uma alta anisotropia na microdeformação e ressalta que apesar de não se poder estimar o tamanho médio de cristalitos e a microdeformação de forma mais precisa, a alta anisotropia na microdeformação pôde ser qualitativamente verificada com este gráfico.

4.3.3 Método de Warren-Averbach

O perfil de difração medido pode ser representado como uma série de Fourier no espaço recíproco [4]:

$$P(2\theta) = \frac{KNF^2}{\sin^2\theta} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (A_n \cos 2\pi nh + B_n \sin 2\pi nh)$$

onde $P(2\theta)$ é o perfil de difração medido ao longo de 2θ , F é o fator de estrutura e K é o fator angular. N representa o número de celas unitárias no material analisado, n é o número harmônico e h é dado por:

$$h = \frac{2\sin\theta}{\lambda|\vec{b}|} = \frac{2|\vec{a}|\sin\theta}{\lambda}$$

Os coeficientes A_n e B_n são dados por:

$$A_n = N' \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle; B_n = -N' \langle \sin 2\pi l Z_n \rangle$$

onde N' é um termo relacionado à média de colunas de celas unitárias e Z_n é a distância entre pares de celas unitárias que possuem um n -ésimo vizinho com o mesmo número de colunas e pode ser representado por $Z_n = n\langle \epsilon_L \rangle$, onde $\langle \epsilon_L \rangle$ é a deformação média causada por uma distorção na rede cristalina ao longo da direção $\vec{a}$ [46].

Dada a definição de que $Z_{-n} = -Z_n$ [4], a somatória sobre seno (função ímpar) será nula, logo:

$$P(2\theta) = \frac{KNF^2}{\sin^2\theta} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (A_n \cos 2\pi nh) \quad (4.3.1)$$

Portanto a intensidade de um pico de difração pode ser dada pela EQ. 4.3.1, onde o coeficiente de Fourier real (A_n) é o produto de dois termos, um dependente do **comprimento de colunas de celas unitárias** [5] e, portanto relacionado ao tamanho médio de cristalitos (dada a definição apresentada na seção 3.4) por outro relacionado à deformação na rede cristalina e que depende da ordem de reflexão do perfil considerado. O coeficiente real pode ser considerado como:

$$A_n = A_n^T A_n^D \quad (4.3.2)$$

onde A_n^T é o termo relacionado ao tamanho e A_n^D é o termo relacionado à deformação. Como o termo relacionado à deformação depende da ordem de reflexão, a separação dos dois termos pode ser realizada aplicando-se o logaritmo nos dois lados da EQ. 4.3.2.

$$\ln(A_n) = \ln(A_n^T A_n^D) = \ln(A_n^T) + \ln(A_n^D) \quad (4.3.3)$$

Neste ponto é necessário considerar algumas aproximações. Como A_n^D é dado por $\langle \cos 2\pi l Z_n \rangle$, considerando-se valores muito pequenos para l ($l \rightarrow 0$) a seguinte aproximação pode ser feita expandindo o termo cossenoidal em uma série de Taylor (ou série de McLaurin, já que se expande o termo em torno de zero):

$$\langle \cos 2\pi l Z_n \rangle \approx 1 - 2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle \quad (4.3.4)$$

Substituindo a EQ. 4.3.4 na EQ. 4.3.2, tem-se:

$$\ln(A_n) = \ln(A_n^T) + \ln(1 - 2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle) \quad (4.3.5)$$

Como l tende a zero o segundo termo logarítmico da parte direita da EQ. 4.3.5 pode ser aproximada por $-2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle$, portanto a equação fica:

$$\ln(A_n) = \ln(A_n^T) - 2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle \quad (4.3.6)$$

nde $\langle Z_n^2 \rangle$ é um termo relacionada à deformação quadrática média (*mean squared strain*) relacionada a L .

Portanto, utilizando-se múltiplas ordens de reflexão (pelo menos duas) é possível separar os dois coeficientes construindo-se um gráfico de $\ln(A_n)$ por l^2 (FIG. 4.4). O coeficiente relacionado ao tamanho A_n^S é obtido pelo coeficiente linear da reta ajustada no gráfico e $2\pi^2 \langle Z_n^2 \rangle$ pode ser obtido do coeficiente angular.

Figura 4.4: Gráfico para a separação do tamanho médio de cristalitos e microdeformação nos coeficientes de Fourier. Figura adaptada da referência [4].

Até este ponto foram apresentados apenas termos relacionados ao tamanho médio de cristalitos e à microdeformação. Para que se obtenha valores que realmente apresentem os valores procurados é necessário considerar uma distância L . A grandeza L representa uma distância não deformada entre celas [11] (L também é conhecido como comprimento de Fourier) e pode ser calculada por:

$$L = \frac{n\lambda}{2(\sin\theta_2 - \sin\theta_1)}$$

onde n é o número harmônico, θ_2 e θ_1 são os ângulos que correspondem ao ângulo final e inicial do pico de difração analisado.

Caso haja uma deformação, L é alterado por um ΔL , tal que

$$\Delta L = \frac{Z_n\lambda}{2(\sin\theta_2 - \sin\theta_1)}$$

Sendo que a razão $\Delta L/L$ é a componente da deformação (ϵ_L) ao longo do eixo cristalográfico calculado sobre L [11].

$$\frac{\Delta L}{L} = \epsilon_L$$

Podemos verificar a grande importância em se definir o comprimento de Fourier, para se dar significados físicos aos termos relacionados ao tamanho médio de cristalitos e à microdeformação. Os termos a partir de agora serão redefinidos em termos de L . Portanto, o coeficiente angular da reta definida pela EQ. 4.3.6 fornece a média dos valores de deformação ao quadrado $\langle\epsilon_L^2\rangle$ que pode ser utilizada para calcular a deformação quadrática média ($RMSS$) conforme visto na seção 3.6.2. Já o tamanho médio de cristalitos pode ser obtido a partir de um gráfico de $A^S(L)$ por L . Onde a

derivada de $A^S(L)$ em relação a L , para L tendendo a zero, nos dá o tamanho médio de cristalitos. Ou seja, a intersecção da reta ajustada à inclinação inicial da curva no gráfico no eixo L fornece o tamanho médio de cristalitos e conforme demonstrado por Bertaut, este tamanho é o tamanho ponderado pela área $\langle L \rangle_A$ (*area-weighted column length*, em inglês) [25, 26] conforme mostra a FIG. 4.5.

Figura 4.5: Gráfico de $A^S(L)$ por L para o cálculo do tamanho médio de cristalitos ponderado pela área $\langle L \rangle_A$. Figura adaptada da referência [4].

Efeito “*Hook*”

Na aplicação do método de Warren-Averbach o ajuste do “background” é a maior fonte de erros experimentais [47].

Em geral, ao construirmos o gráfico dos coeficientes de Fourier relacionados ao tamanho médio de cristalitos corrigidos para microdeformação, observamos uma parte côncava para baixo na região próxima a $L = 0$, isso implica uma derivada positiva, o que é em princípio impossível devido à definição da derivada dos coeficientes de Fourier dada na Seção 4.3.3 (e que será discutido em mais detalhes na seção 4.4). Várias correções foram propostas para a eliminação deste efeito conhecido como efeito “*Hook*” (gancho, em português) devido ao seu formato característico (FIG. 4.6). O método mais simples considera que para $L = 0$ o valor do coeficiente de Fourier é muito incerto para ser usado [24]. Logo, os valores dos coeficientes para L muito pequeno são extrapolados para $L = 0$ e todos os valores são então renormalizados para obtermos uma nova intersecção igual a 1.

Figura 4.6: Gráfico de $A^S(L)$ por L onde é possível visualizar o Efeito “Hook”, uma reta é ajustada para efetuar a correção. Figura adaptada da referência [24].

Outro método considera que um pequeno truncamento não deve afetar significativamente os coeficientes de Fourier para valores de L intermediários [48, 47]. Isso implica que para valores intermediários de L o gráfico de $\ln(A_L^S)$ por L deve apresentar um comportamento linear. Este comportamento linear deve ser o mesmo caso o pico não fosse truncado. Podemos, portanto, extrapolar a curva linear para $L = 0$ e renormalizar os valores dos coeficientes para 1.

Em um estudo mais recente [7] o efeito “Hook” foi corrigido fazendo-se um ajuste linear para valores de L intermediários, após isso considera-se uma reta paralela a esse ajuste que interseccione o eixo y (valores de A_L^S) em 1, este método foi adotado para a correção do efeito “Hook” neste trabalho.

4.3.4 Método da Single-Line

Há casos em que somente um pico de difração correspondente a uma reflexão de primeira ordem pode ser utilizada em um difratograma, casos onde os picos de difração correspondentes à reflexões maiores não podem ser observadas (por exemplo, em materiais muito deformados, composições com muitas fases presentes, materiais com orientação preferencial, entre outros). Foi visto anteriormente que a separação da contribuição do tamanho médio de cristaltos e da microdeformação só é possível devido a estes parâmetros dependerem das ordens de reflexão, e no caso do método de Warren-Averbach essas reflexões devem ser paralelas (pelo menos duas). Portanto, utilizar apenas uma linha levaria a uma contradição. Para que este método possa ser utilizado deve-se levar em conta várias considerações e aproximações, por este motivo,

os métodos Single-Line somente devem ser utilizados quando não há outra opção [15]. Todos os métodos Single-Line de espaço real partem sempre da mesma premissa: o alargamento do perfil relacionado ao tamanho é descrito por uma função Lorentziana e o alargamento relacionado à microdeformação é descrito por uma função Gaussiana, ou seja por um função Voigt (ver FIG. 4.7).

Figura 4.7: A convolução de uma função Gaussiana (linha tracejada e pontilhada) e Lorentziana (linha tracejada) fornece uma função Voigt (linha contínua).

Em um minucioso estudo feito por Delhez et al. [49] foram comparados nove métodos Single-Line, sendo que o método proposto por de Keijser et al. em 1982 [29] foi considerado como o mais apropriado e será apresentado e aplicado neste trabalho.

Seja o perfil de difração medido h a convolução do perfil correspondente à contribuição experimental g com o perfil alargado devido à amostra f e assumindo que estes perfis possam ser aproximados por uma função Voigt, temos:

$$h_L = g_L * f_L$$

$$h_G = g_G * f_G$$

Conforme discutido anteriormente, para se efetuar a separação da contribuição no perfil de difração devida ao tamanho médio de cristalitos e da contribuição devida à microdeformação deve-se assumir que estes efeitos possuem uma forma em particular. No caso do método Single-Line assume-se que a componente Lorentziana é somente devida ao tamanho médio de cristalitos, enquanto a componente Gaussiana é devida

à microdeformação. Nesta análise o tamanho médio de cristalitos ($\langle L \rangle_V$) e a microdeformação local (e) podem ser calculados como:

$$\langle L \rangle_V = \frac{\lambda}{\beta_L^f \cdot \cos \theta}$$

$$e = \frac{\beta_G^f}{4 \cdot \tan \theta}$$

onde λ e θ são o comprimento de onda e o ângulo de Bragg do perfil analisado, respectivamente.

4.4 Distribuição do Tamanho de Cristalitos

Em trabalhos realizados por Bertaut [5, 26] foi demonstrado que a partir da derivada segunda dos coeficientes reais de Fourier relacionados ao tamanho médio de cristalitos do perfil de difração analisado, informações a respeito da distribuição de tamanhos poderiam ser obtidas, procedimento também conhecido como método de Bertaut [50]. Bertaut [26] e Warren [4] demonstraram que a derivada segunda dos coeficientes de Fourier relacionados ao tamanho médio de cristalitos está relacionada à função distribuição de tamanhos tal que:

$$\frac{d^2 A^S(L)}{dL^2} \propto F(L) \quad (4.4.1)$$

Portanto, a derivada segunda dos coeficientes de Fourier não pode ser negativa, já que $F(L)$ é uma função distribuição. Isso implica que o gráfico de $A^S(L)$ por L pode ser côncavo para cima ($\frac{d^2 A^S(L)}{dL^2} > 0$), mas nunca côncavo para baixo ($\frac{d^2 A^S(L)}{dL^2} \not\geq 0$). Conforme visto anteriormente, caso haja o comportamento côncavo para baixo (“Efeito Hook”) é sempre necessário a sua correção.

Caso haja uma expressão analítica para $A^S(L)$ a função distribuição pode ser calculada. Em um estudo realizado por Balzar [22], considerando que o pico de difração possa ser ajustado por uma função Voigt, uma expressão analítica para $A^S(L)$ foi apresentada, o que permitiu a dedução da função distribuição analiticamente. Neste trabalho, no entanto, foi escolhida a teoria que propõe aproximar a distribuição de tamanhos de cristalitos por uma função lognormal. Para isto considera-se que os cristalitos possuem um formato esférico.

4.4.1 Distribuição Log-normal e Cristalitos Esféricos

A distribuição de tamanhos de cristalitos em uma amostra de pó ou em um sólido policristalino depende de inúmeros fatores, como por exemplo a natureza do material, a condição e o método de preparação, entre outros [50] e portanto varia de acordo

com tais parâmetros. Em vários estudos [1, 50, 51, 52] foi verificado que a distribuição log-normal parece ser a mais apropriada para descrever a distribuição de tamanhos de cristalitos.

Para que essa distribuição possa ser aplicada é necessário que haja uma aproximação para o formato do cristalito. Em um estudo realizado por Scardi e Leoni [53] foi observado que frequentemente os cristalitos podem assumir simples formas geométricas, como sólidos convexos (sólido naquele em que a linha que conecta dois pontos pertence ao sólido) [53]. Dentre esses sólidos a distribuição de tamanhos pode ser mais facilmente deduzida ao se considerar esferas, cubos, tetraedros e octaedros por exemplo, por poderem ser descritos por apenas um parâmetro de comprimento. Outras formas também podem ser levadas em consideração como por exemplo cilindros, que seriam uma boa aproximação para cristalitos com formas aciculares [50], porém cilindros necessitam ser descritos pela altura e diâmetro.

Figura 4.8: Aproximação de um cristalito “real” para um cristalito com forma esférica.

Neste trabalho será aplicado o caso mais simples para se calcular a distribuição de tamanhos de cristalitos de um material, considerando-se para isso a distribuição log-normal e cristalitos esféricos (FIG. 4.8), já que modelamentos envolvendo outras distribuições e formas para o cristalito necessitariam de um maior aprofundamento teórico, o que iria além do objetivo deste trabalho que visa a aplicação desses métodos de forma mais prática.

Os tamanhos médios de cristalitos apresentados na seção 3.2.1 ($\langle L \rangle_A$ e $\langle L \rangle_V$) podem ser relacionados a um modelo esférico para os cristalitos, o que permite estimar os chamados diâmetros ponderados pela área ($\langle D \rangle_A$) e pelo volume ($\langle D \rangle_V$) destes cristalitos esféricos. Tal procedimento foi proposto e demonstrado por Krill et al. [1]:

$$\langle D \rangle_A = \frac{3}{2} \langle L \rangle_A = D_0 e^{(5/2) \ln^2 \sigma} \quad (4.4.2)$$

$$\langle D \rangle_V = \frac{4}{3} \langle L \rangle_V = D_0 e^{(7/2) \ln^2 \sigma} \quad (4.4.3)$$

onde D_0 é o diâmetro mediano (*median diameter*, em inglês) e σ^2 é a variância log-normal (*log-normal variance*, em inglês).

É importante observar que os parâmetros acima não correspondem à média e à variância da distribuição. As variáveis D_0 e σ^2 estão relacionadas ao diâmetro médio ($\langle D \rangle_M$) e a variância ($\sigma_{\langle D \rangle}^2$) da distribuição por [54]:

$$\begin{aligned} \langle D \rangle_M &= D_0 e^{\ln^2 \sigma_0 / 2} \\ \sigma_{\langle D \rangle}^2 &= D_0^2 e^{\ln^2 \sigma_0} (e^{\ln^2 \sigma_0} - 1) \end{aligned}$$

Figura 4.9: Distribuição para o tamanho de cristalitos conforme a teoria proposta por Krill et al.[1]. A figura foi adaptada da referência [1]

É interessante notar que, caso a razão ($\langle L \rangle_A / \langle L \rangle_V$) para os valores de tamanho médio de cristalitos seja igual a 1,125 a distribuição de tamanhos $F(D)$ é uma função δ em D_0 .

$$F(D) = \delta(D) = \infty; D = D_0$$

e

$$F(D) = \delta(D) = 0; \forall D \neq D_0$$

ou seja, todos os cristalitos possuem o mesmo tamanho.

Na prática, porém, temos que esta razão quase sempre é maior que 1,125 indicando que os cristalitos não possuem todos o mesmo tamanho e necessitam de uma

distribuição para melhor descrevê-los [51, 54]. Conforme dito anteriormente, uma distribuição que foi amplamente estudada e aplicada para estes casos é a log-normal dada por:

$$F(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D^2 \ln^2 \sigma}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(D/D_0)}{\ln \sigma} \right)^2 \right]$$

Das EQ's. (4.4.2) e (4.4.3) pode-se verificar que os valores para o diâmetro mediano (D_0) e para a variância log-normal (σ^2) podem ser obtidos através da resolução de um sistema de equações, caso os valores para $\langle L \rangle_A$ e $\langle L \rangle_V$ sejam conhecidos. No entanto, tais valores podem ser obtidos aplicando-se os métodos acima descritos, de espaço real (como o método da Single-Line) e de espaço de Fourier (método de Warren-Averbach).

Resolvendo-se o sistema de equações para D_0 e σ temos que:

$$D_0 = \frac{3}{2} \langle L \rangle_A \cdot \exp \left\{ -\frac{5}{2} \ln^2 \left[\exp \sqrt{\ln \left(\frac{8 \langle L \rangle_V}{9 \langle L \rangle_A} \right)} \right] \right\} \quad (4.4.4)$$

e

$$\sigma = \exp \sqrt{\ln \left(\frac{8 \langle L \rangle_V}{9 \langle L \rangle_A} \right)} \quad (4.4.5)$$

Através dos valores obtidos acima podemos finalmente calcular a distribuição log-normal considerando-se cristalitos esféricos.

Das EQ's. 4.4.3 e 4.4.4 pode-se deduzir um valor para a razão $\langle L \rangle_V / \langle L \rangle_A$ para que a distribuição exista. Conforme dito anteriormente este valor deve ser sempre maior que $9/8 = 1,125$. Tal condição vem do fato desta razão estar dentro de um logaritmo que por sua vez encontra-se dentro de uma raiz quadrada, como pode-se verificar das EQ's. 4.4.3 e 4.4.4. Como não é possível valores negativos dentro da raiz, o valor para o argumento do logaritmo deve ser sempre maior que 1, tal que:

$$\frac{8 \langle L \rangle_V}{9 \langle L \rangle_A} > 1 \Rightarrow \frac{\langle L \rangle_V}{\langle L \rangle_A} > \frac{9}{8} = 1,125$$

5 MÉTODOS EXPERIMENTAIS E MATERIAIS

As medições de difração de raios X analisadas neste trabalho foram realizadas em um difratômetro Rigaku modelo Ultima-IV com monocromador de grafite pirolítica no feixe secundário (feixe difratado), detector de cintilação (cristal cintilador de NaI(Tl)), fotomultiplicadora e com raio do goniômetro de 285 mm. Todas as medições foram feitas utilizando-se radiação $\text{CuK}\alpha$ com 40kV e 30mA, no Laboratório de Cristalografia Aplicada à Ciências dos Materiais (CristalMat) do IPEN.

5.1 Óxido de Ítrio (Y_2O_3)

Para se efetuar a correção da contribuição experimental dada pelo difratômetro de raios X foi utilizado óxido de ítrio como material padrão de referência para medidas de difração. O Y_2O_3 possui estrutura cristalina cúbica (grupo espacial $Ia-3$) com parâmetro de rede $a = 10,60 \text{ \AA}$ [55] e o seu difratograma pode ser visualizado na FIG. 5.1.

Figura 5.1: Difratograma da amostra de Y_2O_3 padrão. Na figura estão identificados os picos correspondentes às reflexões dos planos (411) e (822) considerados nas análises.

Neste trabalho este material foi utilizado como padrão para análises microestruturais já que possui tamanho médio de cristalitos grande e nenhuma ou muito pouca

microdeformação. O método de preparação deste material padrão foi estudado em detalhes por Galvão [55] e a sua caracterização por Martinez et al. [56].

5.2 Óxido de Zinco nanoestruturado (ZnO)

O estudo de óxido de zinco (ZnO) vem se tornando cada vez mais importante devido às suas propriedades únicas e versatilidade com aplicações na eletrônica, em emissores de luz ultravioleta (UV), dispositivos piezoelétricos, sensores químicos e na spintrônica [57]. Devido às excelentes propriedades do ZnO e com o avanço da miniaturização de componentes hoje em dia, um grande esforço vem sendo realizado para a sua síntese, caracterização e aplicação em dispositivos [57].

Neste trabalho foram analisadas três amostras de ZnO produzidas por Gusatti et al. [58] com diferentes temperaturas de reação pelo processo soloquímico. As temperaturas foram: 50°C, 70°C e 90°C. Para a aplicação do método de Warren-Averbach foram feitas medições individuais dos picos referentes aos planos paralelos correspondentes às reflexões dos planos (101) e (202) necessários para a aplicação do método. Foi utilizado o padrão de referência para difração de Y_2O_3 [56, 55] como material padrão para se corrigir a contribuição experimental. Também foi utilizada, como padrão, uma amostra de ZnO especialmente preparada para essa finalidade, o seu difratograma pode ser visualizado na FIG. 5.2. Esta amostra de ZnO de alta pureza foi selecionada e tratada nas mesmas condições do padrão de Y_2O_3 descritas por Martinez et al. [56] e será referida neste trabalho como ZnO STD (*Standard* - STD, padrão, em inglês). O ZnO apresenta estrutura cristalina hexagonal (grupo espacial $P6_3mc$) com parâmetros de rede $a = 3,250 \text{ \AA}$ e $c = 5,207 \text{ \AA}$ [58].

Figura 5.2: Difratoograma da amostra de ZnO - STD. Na figura estão identificados os picos correspondentes às reflexões dos planos (101) e (202) considerados nas análises.

As medições foram realizadas com radiação $\text{CuK}\alpha$, utilizando fendas $1/2^\circ$, 5 mm, $1/2^\circ$ e 0,3 mm (divergência - Div, altura - HL, espalhamento - Sct e recepção - Rec, respectivamente) e com as condições dadas na TAB. 5.1:

Tabela 5.1: Condições das medições por DRX para as amostras de ZnO 50°C, 70°C e 90°C, STD e para o Y_2O_3 utilizado como padrão.

Amostra/Pico	Intervalo ($^\circ$)	Tempo (s)	Passo ($^\circ$)
ZnO (101)	35,2 - 37,7	10	0,02
ZnO (202)	75,8 - 78,2	60	0,02
Y_2O_3 (411)	35 - 37	45	0,01
Y_2O_3 (822)	76,8 - 78	70	0,01

5.3 Zircaloy-4

O zircônio começou a ser utilizado mais extensivamente na indústria ao ser escolhido como encamisamento de combustível em reatores nucleares pelo programa nuclear da Marinha americana [59]. O projeto de reatores nucleares cada vez mais eficientes requer o uso de materiais para revestimento que possuam baixa seção de choque para a absorção de nêutrons, em conjunto com outras combinações de boas propriedades mecânicas e de corrosão. As ligas de zircônio foram escolhidas como

material para revestimento pela Marinha americana após se demonstrar, através de estudos, possuírem seção de choque para absorção de nêutrons extremamente baixa, além de boa resistência à corrosão em água a temperaturas próximas de 300°C [60]. Atualmente, ligas de zircônio, por exemplo, os Zircalloys, são utilizadas em todos os reatores de água leve, assim como nos reatores de água pesada CANDU.

Em um trabalho de doutorado que vem sendo desenvolvido no Laboratório de Cristalografia Aplicada à Ciência dos Materiais - CristalMat, estão sendo estudados processos para o reaproveitamento de cavacos de Zircaloy-4, provenientes da usinagem deste material para a fabricação de peças dos elementos combustíveis dos reatores nucleares de potência brasileiros pelas Indústrias Nucleares Brasileiras - INB [61]. Este reaproveitamento é realizado através da refusão dos cavacos de Zircaloy-4 via forno a arco elétrico em vácuo (*Vacuum Arc Remelting* - VAR, em inglês) e também por métodos de metalurgia do pó. Em temperatura ambiente o Zircaloy-4 apresenta estrutura hexagonal compacta (fase α), apresentando estrutura cúbica de corpo centrado quando aquecido a temperaturas maiores que 810°C [62]. Informações a respeito da composição química e estrutura cristalina do Zircaloy-4 são apresentadas em detalhes nas referências [62, 63]

No presente estudo, três amostras de Zircaloy-4 foram analisadas para a determinação de seus tamanhos médios de cristalitos e microdeformações. O material “bruto de fusão” (BRF) é aquele proveniente diretamente do processo de refusão em forno VAR, o material “recozido” (REC) é o BRF tratado termicamente com resfriamento lento e o material temperado (TEMP) é o BRF tratado termicamente com resfriamento brusco.

Neste estudo, foram testados dois materiais como padrão para se corrigir a contribuição experimental no alargamento dos perfis: uma amostra do próprio Zircaloy-4 e um padrão de Y_2O_3 . O objetivo deste estudo foi verificar as diferenças entre a utilização de um padrão do mesmo material analisado e um padrão de alargamento instrumental certificado. A amostra de Zircaloy-4 sinterizado (SINT), por ter sido produzida por metalurgia do pó, possui baixos níveis de microdeformação e cristalitos grandes, o que a torna adequada, em tese, para ser utilizada como padrão instrumental para análise de perfis de difração das outras amostras de Zircaloy-4. O seu difratograma pode ser visualizado na FIG. 5.3. O padrão de Y_2O_3 é um padrão de alargamento instrumental certificado e produzido no IPEN [56].

Figura 5.3: Difratoograma da amostra de Zircaloy-4 sinterizada. Na figura estão identificados os picos correspondentes às reflexões dos planos (101) e (202) considerados nas análises.

Os resultados obtidos utilizando-se como padrão o Zircaloy-4 sinterizado foram comparados aos obtidos utilizando-se o padrão de Y_2O_3 [56]. As três amostras tiveram os picos correspondentes às reflexões dos planos (101) e (202) medidas com as condições apresentadas na TAB. 5.2:

Tabela 5.2: Condições das medições por DRX para as amostras de Zircaloy-4.

Reflexão	Intervalo (°)	Tempo (s)	Passo (°)
(101)	35,5 - 37	20	0,02
(202)	76 - 79	50	0,02

As medições foram realizadas com radiação $CuK\alpha$, utilizando fendas $1/2^\circ$, 5 mm, $1/2^\circ$ e 0,6 mm (Div., Div. H. L., Sct e Rec, respectivamente).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Desenvolvimento e Aplicabilidade do Programa

Para se efetuar o tratamento do pico de difração, efetuar a Transformada Discreta de Fourier (*Discrete Fourier Transform* - DFT, em inglês) e realizar a deconvolução de perfis através do Método de Stokes, um programa computacional foi desenvolvido utilizando-se a linguagem Python de programação.

Figura 6.1: Imagem da tela do programa onde é possível visualizar o gráfico de um pico de difração, o formato do arquivo de entrada dos dados deve ser em duas colunas (x,y).

O programa foi desenvolvido utilizando-se a versão Python 2.7 com o auxílio das bibliotecas de código aberto Numpy 1.6.2, Scipy 0.10.1 [64] e da biblioteca gráfica matplotlib 1.1.0 [65]. O programa desenvolvido utilizou a interface gráfica desenvolvida por Holtwic, D. et al. “frogedit” [67] disponibilizada como exemplo no pacote wxPython 2.9 [66].

O arquivo de entrada para o programa deve estar no formato de duas colunas (Intensidade e 2θ , respectivamente) para o caso de um pico de difração ou difratograma, e no formato de três colunas (Número harmônico, Coeficiente de Fourier Real e Imaginário, respectivamente) para o caso de um arquivo de Transformada de Fourier.

Para se aplicar o método de Warren-Averbach, um roteiro para o tratamento dos picos deve ser seguido. Este roteiro já foi aplicado anteriormente em um estudo realizado por Martinez [47] e demonstrou ser apropriado para agilizar e otimizar o método.

O primeiro tratamento, opcional, consiste na aplicação de uma suavização no perfil de difração no caso de haver muito ruído ou flutuação nos dados, devido à baixas taxas de contagem ou reflexões pouco intensas, entre outros fatores. A suavização pode ser aplicada utilizando-se o conhecido algoritmo de Savitzky-Golay [68] de suavização ou o método de pontos adjacentes. Neste último método o procedimento é realizado atribuindo-se a cada ponto medido a média dos valores dos 3, 5 ou 7 pontos adjacentes. No entanto, a suavização deve ser utilizada criteriosamente e somente em casos onde o pico não apresenta condições ideais para análise, já que este procedimento pode afetar a forma do pico. Na FIG. 6.2 é mostrado um exemplo da aplicação da suavização por 3 pontos adjacentes em um perfil de difração cujas medidas apresentam ruído.

Figura 6.2: (a) Pico de difração sem tratamento; (b) Pico de difração suavizado, neste caso foi aplicado a suavização utilizando-se 3 pontos adjacentes.

O próximo passo é a correção da radiação difusa ou “background”. Tal correção é feita escolhendo-se 4 pontos nas “caudas” em ambos os lados dos picos (à esquerda e à direita) onde as intensidades se estabilizam. Uma reta é ajustada aos pontos de ambos os lados através do Método dos Mínimos Quadrados e é subtraída ponto a ponto do perfil de difração. Quando é feita essa subtração podem surgir valores negativos de intensidade, devido à oscilação dos valores medidos, o que não tem sentido físico. Para corrigir esse efeito é realizado um procedimento que consiste em “zerar” os valores negativos. Os valores antes do último valor negativo à esquerda do pico e os valores depois do primeiro valor negativo à direita do pico têm as suas intensidades levadas à zero. Este procedimento é ilustrado com um exemplo na FIG. 6.3.

Figura 6.3: (a) Pico de difração com o “background” corrigido oscilando entre valores positivos e negativos; (b) Pico de difração com o “background” corrigido pelo processo que se chamou de “zerar” o “background”.

Neste ponto do tratamento pode-se realizar a correção de Lorentz-Polarização [69, 47]. Este fator é composto pelo fator de polarização (devido ao espalhamento da radiação não polarizada) e pelo fator de Lorentz (que considera fatores trigonométricos) [47].

A finalização do tratamento é feita centralizando-se o pico e normalizando a sua intensidade. A centralização é realizada para que o algoritmo da Transformada Discreta de Fourier possa ser corretamente aplicada, já que é necessário que haja o mesmo número de pontos em ambos os lados do pico, conforme ilustrado pela FIG. 6.4.

Figura 6.4: (a) Pico de difração centralizado; (b) Pico de difração normalizado.

Após os tratamentos acima descritos pode-se realizar a DFT do pico de difração de acordo com a EQ. 4.1.4 e a sua implementação em linguagem Python de programação pode ser vista no Apêndice A. A saída de resultados fornece um arquivo composto por

3 colunas: o número harmônico, o coeficiente de Fourier real e o coeficiente de Fourier imaginário como pode ser visto na FIG. 6.5.

Figura 6.5: Em primeiro plano é mostrado o gráfico gerado pelo programa mostrando o resultado da DFT. Em segundo plano são mostradas as saídas numéricas do programa de DFT. Em azul os coeficientes reais de Fourier e em vermelho os coeficientes imaginários.

É interessante verificar que apesar dos coeficientes imaginários não serem utilizados na análise é possível visualizar o comportamento característico de uma função ímpar (devido ao seno) no gráfico referente aos coeficientes imaginários, ou seja, ao se realizar a integração obtém-se um valor nulo para um intervalo simétrico, conforme visto na seção 4.3.3.

Figura 6.6: Visualização do resultado da aplicação do Método de Stokes no pico correspondente à reflexão (101) do Zircaloy-4. É possível ver que o pico de difração se torna mais estreito quando a deconvolução é realizada.

Na FIG. 6.6 é interessante notar o comportamento esperado do pico de difração corrigido, no caso o seu estreitamento em relação ao pico observado. O procedimento da DFT inversa (“Inverse Discrete Fourier Transform” - *IDFT*) foi realizada neste caso apenas para ilustrar o que realmente acontece quando o método de Stokes é aplicado, o cálculo da IDFT não é necessária para que o método de Warren-Averbach seja aplicado, já que todos os cálculos são realizados no espaço de Fourier.

Figura 6.7: Diagrama para a representação do roteiro a ser seguido para o tratamento do pico de difração até a realização da deconvolução pelo método de Stokes.

O procedimento de tratamento de picos descrito anteriormente deve ser aplicado em dois picos: um correspondente ao perfil observado e outro correspondente ao perfil instrumental, para que o Método de Stokes possa ser aplicado e se obter o perfil físico da amostra (sem a contribuição instrumental), conforme descrito pela FIG. 6.7. Um

exemplo pode ser verificado na FIG. 6.6 onde o Método de Stokes foi aplicado ao pico correspondente à reflexão (101) do Zircaloy-4 utilizando-se a reflexão correspondente ao pico (411) de Y_2O_3 para a correção instrumental.

Após a obtenção dos picos corrigidos (são necessários pelos menos duas reflexões referentes a famílias de planos de ordem múltipla) o método de Warren-Averbach pode ser concluído com a ajuda de qualquer programa gráfico que possibilite a utilização de ajustes de funções.

6.2 Aplicação do Método de Warren-Averbach

Para se validar os resultados obtidos através do programa desenvolvido foram analisados seis conjuntos de dados disponibilizados para download na internet [71], pertencentes a um projeto de comparação interlaboratorial internacional (*Size-Strain Round Robin* - SSRR) coordenado pelo pesquisador Davor Balzar, no qual vários laboratórios e instituições de pesquisa mediram e analisaram amostras de CeO_2 para a determinação do tamanho médio de cristalitos e microdeformação através de vários métodos, inclusive o método de Warren-Averbach. Os resultados obtidos neste estudo foram publicados em um artigo [7] que pode ser considerado como o trabalho mais amplo e completo já realizado sobre o assunto.

Os dados analisados neste trabalho foram coletados nos seguintes laboratórios (alguns nomes foram mantidos em inglês): Universidade de Birmingham utilizando-se raios X convencional, Universidade de Maine, Le Mans utilizando-se raios X convencional, *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) utilizando-se radiação síncrotron, *National Synchrotron Light Source* (NSLS) utilizando-se radiação síncrotron, Instituto Laue-Langevin com fonte de nêutrons e *National Institute of Standards and Technology* (NIST) utilizando-se fonte de nêutrons.

6.2.1 Ajuste Polinomial nos Coeficientes de Fourier

Nesta parte do trabalho será discutido um problema ocorrido durante a aplicação do método de Warren-Averbach e a proposição de uma solução. O problema se deu ao calcular o comprimento de Fourier (L) através do número harmônico (n) proveniente da DFT. Como visto na seção 4.3.3 é necessário calcular L para que se possa estimar o tamanho médio de cristalitos, já que n não possui unidades de comprimento, para isso é necessário que o valor de L seja fixado em um mesmo valor para as duas reflexões para que se possa separar os coeficientes relacionados ao tamanho e à microdeformação. Porém, devido ao valor de L depender da largura do pico de difração (o termo a_3) e essa largura depender da amplitude angular onde as intensidades caem a zero (fator que varia de pico para pico), o valor L não se correlaciona entre as duas reflexões (não

é possível obter o mesmo valor de L para as duas reflexões), o que acaba causando um problema para se construir as retas necessárias para a separação das contribuições de tamanho e microdeformação.

Para solucionar este problema neste trabalho foi proposto um ajuste polinomial no gráfico de $A(L)$ vs L para as duas reflexões. Com a equação polinomial obtida é possível, portanto, obtermos valores de L iguais para as duas reflexões. Este procedimento possibilitou solucionar o problema e na próxima seção serão discutidos a validação e os resultados obtidos. Na FIG. 6.8 é possível visualizar um exemplo de ajuste polinomial nos coeficientes de Fourier realizado por meio do programa Origin 8.0 [72].

Figura 6.8: Ajuste polinomial nos coeficientes de Fourier para os picos (111) e (222) do CeO_2 medido no *European Synchrotron Radiation Facility* dos dados do SSRR [7].

Geralmente se verificou que há um bom ajuste para polinômios de ordem 5 e 6. Na TAB. 6.1 são apresentados os valores para a ordem do polinômio ajustado e o valor para R^2 que quantifica a qualidade do ajuste (“Goodness of Fit”, em inglês), sendo chamado de coeficiente de determinação [73]. Este coeficiente varia entre 0 e 1, onde 1 significa um ajuste perfeito.

Tabela 6.1: Valores de R^2 para os 12 ajustes nos gráficos de A vs L para os dados do SSRR. Um valor de R^2 próximo a 1 indica um bom ajuste.

Laboratório	(111)		(222)	
	Ordem do Ajuste	R^2	Ordem do Ajuste	R^2
Birmingham	5	0,99947	5	0,99894
Le Mans	6	0,99983	5	0,99935
ESRF	6	0,99982	6	0,99991
NSLS	6	0,99965	6	0,99974
ILL	6	0,99883	5	0,99998
NIST	6	0,99812	6	0,99992

Da TAB. 6.1 pode-se verificar que os dados se ajustaram bem aos polinômios de ordem 5 e 6, podendo ser considerado com uma boa aproximação para resolver o problema e a separação de tamanho e microdeformação dos coeficientes de Fourier poder ser realizada.

6.2.2 Validação do Programa

Com a equação polinomial obtida do ajuste é possível, portanto, obter valores de L iguais para as duas reflexões paralelas e construir o gráfico para a separação do tamanho médio de cristalitos e microdeformação conforme a teoria já apresentada na seção 4.3.3.

Figura 6.9: Gráfico de $A^S(L)$ por L para o cálculo de $\langle L \rangle_A$ do CeO_2 medido no *European Synchrotron Radiation Facility* dos dados do SSRR [7].

Na FIG. 6.9 é apresentado o gráfico do coeficiente real de Fourier relacionado ao ta-

manho corrigido ($A^S(L)$) pelo comprimento de Fourier (L) para o cálculo do tamanho médio de cristalitos ponderado pela área ($\langle L \rangle_A$) considerando-se os picos correspondentes às reflexões paralelas (111) e (222) do CeO_2 medido no *European Synchrotron Radiation Facility*. O método foi então aplicado nos seis conjuntos de dados e os resultados obtidos foram comparados com os reportados no trabalho coordenado por Balzar [7], conforme é apresentado na TAB. 6.2.

Tabela 6.2: Valores de tamanho médio de cristalitos ($\langle L \rangle_A$) e microdeformação ($RMSS$) para os dados do SSRR.

Laboratório	Este trabalho		SSRR	
	$\langle L \rangle_A$ (nm)	$RMSS(10^{-4})$	$\langle L \rangle_A$ (nm)	$RMSS(10^{-4})$
Birmingham	20,5	0,02	17,7	4,4
Le Mans	18,8	0*	19,8	6,6
ESRF	20,7	0*	19,5	0*
NSLS	19,9	0*	19,6	4,1
ILL	21,1	0*	18,8	4,5
NIST	20,9	0*	19,4	7,1

* MSS é um número negativo muito pequeno.

Pode-se verificar que os valores obtidos neste trabalho são bastante próximos aos reportados no SSRR [7]. As diferenças podem ser atribuídas a diversos fatores, por exemplo, o ajuste do “background” e o método utilizado para se realizar a deconvolução dos perfis para que a correção instrumental pudesse ser aplicada. Neste trabalho utilizou-se o Método de Stokes, enquanto o trabalho de SSRR utilizou um método mais sofisticado conhecido como deconvolução Bayesiana [7]. Para melhor comparação entre os resultados, foram calculadas as médias dos valores de cada coluna de tamanhos de cristalitos $\langle L \rangle_A$. O valor médio encontrado neste trabalho foi $20,33 \pm 0,85$ nm enquanto que a média dos valores reportados no SSRR foi de $19,13 \pm 0,78$ nm, ou seja, uma diferença de aproximadamente 6%. Portanto, pode-se considerar que mesmo devido aos diferentes métodos empregados neste trabalho, uma boa estimativa para o tamanho médio de cristalitos pode ser encontrada, já que na comparação os valores mostraram-se compatíveis dentro de um desvio padrão. Quanto à microdeformação, no trabalho de SSRR devido aos valores de $RMSS$ serem relativamente pequenos (da ordem de $\sim 10^{-4}$) pode-se considerá-los como sendo nulos [7].

6.3 Aplicação dos métodos em ZnO nanoestruturado

Na análise das amostras de ZnO foi aplicado o método de Stokes para correção instrumental utilizando-se dois materiais: ZnO STD e padrão de Y_2O_3 para comparação

entre os resultados e verificar a possibilidade de se usar um padrão do próprio ZnO para essa finalidade. Em um estudo realizado por Martinez et al. [56], foi demonstrado que o Y_2O_3 utilizado neste trabalho pode ser considerado como um material ideal para a sua utilização como padrão de alargamento instrumental, sendo comparável às amostras padrão produzidas pelo NIST. Na FIG. 6.10 estão apresentados, para comparação, os perfis de difração na região em torno de 36° (2θ) das amostras de ZnO analisadas, do padrão ZnO STD e do padrão de Y_2O_3 .

Figura 6.10: Perfis de difração na região em torno de 36° das amostras de ZnO analisadas, do padrão ZnO STD e do padrão de Y_2O_3 .

Para a aplicação do método de Warren-Averbach foi aplicado o roteiro de tratamento nos picos de difração correspondentes às reflexões dos planos (101) e (202) do ZnO STD, ZnO 50°C , ZnO 70°C e ZnO 90°C e também nos picos de difração correspondentes às reflexões dos planos (411) e (822) para o Y_2O_3 , uma vez que estas reflexões do Y_2O_3 se apresentam em ângulos de Bragg próximos às reflexões (101) e (202) de ZnO. Após o tratamento dos picos foi realizada a deconvolução do perfil relacionado à contribuição instrumental do perfil medido, utilizando-se as duas amostras padrão. Na FIG. 6.11 é possível visualizar o gráfico de $\ln[A(L)]$ por $1/d^2$ para a separação do tamanho médio de cristalitos e microdeformação dos coeficientes de Fourier utilizando-se o ZnO STD.

Figura 6.11: Gráfico de $\ln[A(L)]$ por $1/d^2$ para as três amostras de ZnO utilizando-se ZnO STD para a correção instrumental. (a) ZnO 50°C, (b) ZnO 70°C e (c) ZnO 90°C.

Os gráficos de $\ln[A(L)]$ por $1/d^2$ utilizando-se o padrão de Y_2O_3 são apresentados na FIG. 6.12.

Figura 6.12: Gráfico de $\ln[A(L)]$ por $1/d^2$ para as três amostras de ZnO utilizando-se Y_2O_3 para a correção instrumental. (a) ZnO 50°C, (b) ZnO 70°C e (c) ZnO 90°C.

Da FIG. 6.11 e FIG. 6.12 é possível observar o comportamento característico do gráfico de Warren-Averbach para a separação da contribuição de tamanho e deformação. A inclinação negativa em todos os gráficos mostra que deve haver a presença de alguma microdeformação nas amostras. Após a construção dos gráficos é possível obter os valores para os tamanhos médios de cristalitos ponderados pela área ($\langle L \rangle_A$) fazendo-se os gráficos de $A^S(L)$ por L . Na FIG. 6.13 são mostrados estes gráficos para

a análise utilizando-se ZnO STD como padrão. Vale lembrar que foi aplicado o ajuste polinomial nos coeficientes de Fourier correspondentes às duas reflexões paralelas para os três materiais (já deconvoluídos da contribuição instrumental), para que o gráfico de $\ln A(L)$ por $1/d^2$ pudesse ser construído.

Figura 6.13: Gráfico de $A^S(L)$ por L para as três amostras de ZnO utilizando-se ZnO STD para a correção instrumental. (a) ZnO 50°C, (b) ZnO 70°C e (c) ZnO 90°C. A intersecção do ajuste linear fornece $\langle L \rangle_A$.

Vale salientar que nos gráficos apresentados na FIG. 6.13 e FIG. 6.14 já foram realizadas as correções para o efeito “Hook”.

Os gráficos de $A^S(L)$ por L utilizando-se o padrão de Y_2O_3 são apresentados na FIG. 6.14.

Figura 6.14: Gráfico de $A^S(L)$ por L para as três amostras de ZnO utilizando-se Y_2O_3 para a correção instrumental. (a) ZnO 50°C, (b) ZnO 70°C e (c) ZnO 90°C. A intersecção do ajuste linear fornece $\langle L \rangle_A$.

Os resultados obtidos aplicando-se o método de Warren-Averbach para o ZnO utilizando-se os dois materiais padrão são apresentados na TAB. 6.3.

Tabela 6.3: Valores para o tamanho médio de cristalitos ponderado pela área ($\langle L \rangle_A$) e microdeformação (R_{MSS}) para as três amostras de ZnO analisadas utilizando ZnO STD e Y_2O_3 como materiais padrão.

ZnO STD			Y_2O_3	
ZnO	$\langle L \rangle_A$ (nm)	$R_{MSS}(10^{-4})$	$\langle L \rangle_A$ (nm)	$R_{MSS}(10^{-4})$
50° C	22,9	11,5	28,2	12,4
70° C	24,0	9,2	32,9	12,2
90° C	13,2	24,3	14,8	27,2

Os valores de microdeformações e tamanhos médios de cristalitos são (de 10% a 28%) maiores quando é utilizado, como padrão instrumental, Y_2O_3 em comparação com os resultados quando é usado ZnO STD. Isto pode ser justificado pelo fato do padrão de Y_2O_3 ter o perfil mais estreito que o do ZnO STD. Assim, quando é feita a correção do alargamento instrumental usando o padrão ZnO STD essa correção pode ser considerada como superestimada, resultando em perfis corrigidos mais estreitos que o valor real. Quando o padrão certificado de Y_2O_3 é utilizado, que possui a largura dos perfis representando apenas o alargamento instrumental, a correção pode ser considerada mais correta e, portanto, neste caso os valores obtidos para as microdeformações e os tamanhos médios de cristalitos também serem considerados mais corretos.

Para o cálculo do tamanho médio de cristalitos ponderado pelo volume ($\langle L \rangle_V$) foi aplicado o método da *Single-Line* conforme apresentado seção 4.3.4. Foi ajustada a função Voigt nos picos de difração correspondentes à reflexão do plano (101) nas amostras de ZnO e (411) para a amostra de Y_2O_3 . Os valores de R^2 obtidos dos ajustes podem ser visualizados na TAB. 6.4.

Tabela 6.4: Valores de R^2 para os ajustes das funções de Voigt aos perfis de difração das amostras de ZnO, do ZnO STD e do padrão de Y_2O_3 .

Material/Reflexão	R^2
ZnO STD (101)	0,95258
ZnO 50° C (101)	0,99840
ZnO 70° C (101)	0,99852
ZnO 90° C (101)	0,99870
Y_2O_3 (411)	0,99197

Apesar do valor de $R^2 = 0,95258$ para o ajuste no pico de difração da amostra de

ZnO STD não ter sido tão próximo de 1 quando comparada às outras amostras, ainda se pode considerar que um bom ajuste foi conseguido. Tal valor pode ser justificado pelo fato das caudas desse pico de difração não terem sido perfeitamente ajustadas, resultando em um valor de R^2 um pouco menor. Porém o ajuste na largura a meia altura do pico foi bem realizada conforme pode ser visto na FIG. 6.15 em que são apresentadas os ajustes da função Voigt nos picos de difração dos dois padrões. Vale lembrar que o método *Single-Line* utiliza apenas a largura a meia altura para o cálculo e, portanto, essa diferença no ajuste da cauda não deve interferir nos resultados.

Figura 6.15: Ajustes de funções Voigt nos picos de difração do ZnO STD e Y_2O_3 para a aplicação do método da *Single-Line*.

Na FIG. 6.16 são apresentadas os ajustes da função Voigt nos picos de difração das três amostras de ZnO analisadas.

Figura 6.16: Ajustes de funções Voigt nos picos de difração das três amostras de ZnO analisadas para a aplicação do método da *Single-Line*.

Os resultados obtidos para $\langle L \rangle_V$ e $RMSS$ são apresentados na TAB. 6.5.

Tabela 6.5: Valores para o tamanho médio de cristalitos ponderado pela volume ($\langle L \rangle_V$) e microdeformação ($RMSS$) para as três amostras de ZnO analisadas utilizando ZnO STD e Y_2O_3 como materiais padrão.

	ZnO STD		Y_2O_3	
ZnO	$\langle L \rangle_V$ (nm)	$RMSS(10^{-4})$	$\langle L \rangle_V$ (nm)	$RMSS(10^{-4})$
50° C	27,4	0*	41,8	11,0
70° C	54,4	0*	56,2	13,9
90° C	17,0	0*	17,2	10,3

* MSS é um número negativo muito pequeno.

A diferença nos valores obtidos pelos dois métodos pode ser explicada pelo fato de o método da *Single-Line* fornecer o tamanho médio de cristalitos ponderados pelo volume ($\langle L \rangle_V$), enquanto o método de Warren-Averbach fornece os tamanhos médios de cristalitos ponderados pela área ($\langle L \rangle_A$), conforme foi discutido na seção 4.4.1. Dos resultados apresentados na TAB. 6.5 é interessante verificar o mesmo comportamento

nos valores para os tamanhos médios de cristalitos obtidos pelo método da *Single-Line*, quando comparados aos obtidos pelo método de Warren-Averbach, quando é utilizado, como padrão instrumental, Y_2O_3 e ZnO STD. Tal fato, reforça a ideia de que o padrão de Y_2O_3 , por possuir o perfil mais estreito que o do ZnO STD e a largura dos seus perfis representar apenas o alargamento instrumental, leva a uma correção que pode ser considerada mais confiável e, conseqüentemente fornecendo valores também mais confiáveis.

Analizando-se os valores para as microdeformações nos dois métodos aplicados, pode-se verificar que os resultados fornecidos pelo método da *Single-Line* diferiram quando comparados aos do método de Warren-Averbach, o que pode ser explicado pelo comportamento da deformação não poder ser perfeitamente aproximada por uma função Gaussiana como assume o método.

É interessante também verificar que os valores para a microdeformação foram maiores quando Y_2O_3 é utilizado para se corrigir a contribuição experimental quando o método de Warren-Averbach é aplicado, tal fato reforça a idéia que o padrão de Y_2O_3 não apresenta alargamento devido ao tamanho médio de cristalitos nem devido à microdeformação e, portanto seu alargamento representa apenas o alargamento instrumental. Já o padrão de ZnO apresenta algum alargamento estrutural e, portanto, quando é utilizado na correção há uma subtração “a mais” do alargamento experimental, o que leva a valores maiores de tamanho médio de cristalitos e/ou menores de microdeformações. Porém, para uma estimativa dessas grandezas, o ZnO STD é uma opção quando não se dispõe de padrões adequados.

Apesar de ter sido verificado que a amostra ZnO STD pode não ser a mais adequada para análises mais rigorosas para a determinação de tamanho-deformação, o seu estudo foi importante por possibilitar validar o material Y_2O_3 como um material isento de microdeformação e com tamanho médio de cristalitos alto, tais propriedades são requisitos de um padrão ideal para análise de tamanhos médios de cristalitos e microdeformações.

A próxima etapa, foi a construção do gráfico de Williamson-Hall para as três amostras de ZnO.

Figura 6.17: Gráfico de Williamson-Hall para as três amostras de ZnO analisadas.

Conforme visto da aplicação do método da *Single-Line* os perfis de difração das três amostras de ZnO foram bem ajustadas por uma função Voigt, o que invalidaria a aplicação do gráfico para uma análise de tamanho-deformação. Porém, conforme visto na seção 4.3.2 o gráfico ainda tem a sua importância para se analisar de forma qualitativa a presença de anisotropia na microdeformação. Tal fato pôde ser confirmado devido a dispersão dos pontos apresentados na FIG. 6.17.

Por fim, foram calculadas as distribuições de tamanhos de cristalitos considerando-se o modelo teórico descrito na seção 4.4.1. Devido ao fato de ter sido confirmado que os resultados obtidos utilizando-se Y_2O_3 são mais confiáveis do que utilizando-se ZnO STD, para o cálculo das distribuições somente foram considerados os resultados para o tamanho médio de cristalitos ponderados pela área ($\langle L \rangle_A$) e volume ($\langle L \rangle_V$) quando Y_2O_3 foi utilizado como material padrão. Os resultados obtidos pela aproximação foram então comparados aos apresentados em um recente estudo realizado por Gusatti et al. [58] onde os cristalitos das três amostras de ZnO foram diretamente observados através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e um histograma do diâmetro dos cristalitos foi obtido conforme mostra a FIG 6.18:

Figura 6.18: Micrografias dos cristaltos de ZnO sintetizados a temperatura: (a) 50° C; (b) 70° C e (c) 90° C (Retirado da referência [58]); Histograma dos diâmetros dos cristaltos de ZnO sintetizados a temperatura: (a₁) 50° C; (b₁) 70° C e (c₁) 90° C (Retirado da referência [58]); (a₂) Distribuição dos tamanhos de cristaltos considerando-se a distribuição log-normal e cristaltos esféricos, em preto a distribuição de tamanhos e em azul a distribuição cumulativa.

Os valores dos resultados obtidos considerando-se a distribuição log-normal e cristaltos esféricos foram sumarizados na TAB. 6.6.

Tabela 6.6: Valores para a razão do tamanho médio de cristaltos $\langle L \rangle_V / \langle L \rangle_A$, o valor do diâmetro médio dos cristaltos $\langle D \rangle_M$ e o desvio padrão σ para as três amostras de ZnO analisadas.

Distribuição Log-normal - Y ₂ O ₃			
ZnO	$\langle L \rangle_V / \langle L \rangle_A$	$\langle D \rangle_M$ (nm)	σ (nm)
50° C	1,479	24,5	13,7
70° C	1,710	21,3	15,4
90° C	1,167	20,6	4,0

Da TAB. 6.6 verificou-se que a distribuição de tamanhos pode ser calculada para

todas as amostras, já que os valores para a razão $\langle L \rangle_V / \langle L \rangle_A$ são maiores que 1,125, conforme foi visto na seção 4.4.1, essa condição é necessária para que a distribuição possa ser calculada. Além disso, é possível verificar que a distribuição é mais larga para as amostras ZnO 50° C e 70° C e mais estreita para a amostra ZnO 90° C, considerando-se os valores obtidos para o desvio padrão. Comparando-se os resultados das médias obtidas pelo estudo de Gusatti et al. [58] e a aproximação considerada neste trabalho pode-se verificar que para a amostra de ZnO 50° C os valores são bem próximos. Isto indica que a distribuição log-normal e o formato esférico pode ser considerada neste caso. Já para a amostra de ZnO 70° C os valores para a média não são comparáveis aos do estudo de Gusatti et al. [58]. Tal fato pode sugerir que o formato esférico dos cristalitos pode não ser uma boa aproximação para este caso, além da consideração da distribuição log-normal.

Para a amostra de ZnO 90° C pode-se verificar pela micrografia apresentada na FIG. 6.18(c) que os cristalitos possuem o formato mais esférico, tal fato também é reforçado na referência [58], o que confirmaria a utilização da aproximação proposta pela teoria. O comportamento da distribuição para esta amostra inclusive é compatível com o histograma obtido pelo estudo de Gusatti et al. [58] conforme pode ser visualizado na FIG. 6.18. Porém os valores para a média não são. Esta diferença pode ser atribuída ao fato das análises de raios X considerarem uma maior fração da amostra analisada quando em comparação ao estudo realizado por microscopia eletrônica de transmissão, já que a área iluminada pelo feixe de raios X é consideravelmente maior.

6.4 Aplicação dos métodos em Zircaloy-4

Os métodos aplicados no ZnO foram igualmente aplicados ao Zircaloy-4. Nesta parte do estudo procurou-se estudar a influência dos tratamentos térmicos, aos quais as amostras foram submetidas, nos tamanhos médios de cristalitos e microdeformações. *A priori* pode se esperar que o material recozido (Zry REC) apresente o menor valor de microdeformação, já que o recozimento tem como objetivo o alívio de tensões. Para se efetuar a correção instrumental nos perfis de difração das amostras de Zircaloy-4 analisadas foram utilizados dois materiais, Zircaloy-4 sinterizado (Zry SINT) e novamente Y_2O_3 , com o objetivo de verificar se é possível utilizar o material sinterizado como um material padrão na falta de um material padrão ideal. Na FIG. 6.19 pode-se visualizar os picos de difração das amostras utilizadas na análise.

Figura 6.19: Picos de difração das três amostras de Zircaloy-4 analisadas, o material testado como padrão Zry SINT e o padrão de Y_2O_3 .

Foram aplicados os tratamentos descritos na seção 6.1 às reflexões (101) e (202) das amostras Zry BRF, REC, TEMP e SINT e às reflexões (411) e (822) do material padrão Y_2O_3 . Após isso foi possível realizar a deconvolução dos perfis referentes a contribuição instrumental e a contribuição dada puramente pelo material utilizando Zry SINT e Y_2O_3 como material padrão, assim como realizado na seção anterior com ZnO.

Na FIG. 6.20 pode-se visualizar os gráficos de $\ln[A(L)]$ por L para realizar a separação dos termos relacionados ao tamanho médio de cristalitos e microdeformação dos coeficientes de Fourier deconvoluídos para o caso da análise utilizando-se Zry SINT como material padrão.

Figura 6.20: Gráfico de $\ln A(L)$ por $1/d^2$ para as três amostras de Zircaloy-4: (a) BRF, (b) REC e (c) TEMP utilizando-se Zry SINT para a correção instrumental.

Os gráficos de $\ln[A(L)]$ por L para realizar a separação dos termos relacionados ao tamanho médio de cristalitos e microdeformação dos coeficientes de Fourier deconvoluídos para o caso da análise utilizando-se Y_2O_3 como material padrão podem ser visualizados na FIG. 6.21.

Figura 6.21: Gráfico de $\ln A(L)$ por $1/d^2$ para as três amostras de Zircaloy-4: (a) BRF, (b) REC e (c) TEMP utilizando-se Y_2O_3 para a correção instrumental.

Para os gráficos das amostras de Zry BRF e TEMP apresentados nas FIG. 6.20 e FIG. 6.21 é possível verificar que em todos os casos há presença de microdeformação devido ao comportamento característico das retas que apresentam inclinação negativa (caso não houvesse microdeformação ou muito pouca as retas não deveriam estar

inclinadas, o coeficiente angular seria igual ou muito próximo de zero).

No entanto é interessante notar que para o caso da amostra Zry REC os gráficos praticamente não apresentam inclinação e até mesmo uma leve inclinação positiva conforme L aumenta, o que pode ser interpretado como MSS igual a zero [7], implicando em um $RMSS$ igual a zero ($RMSS = \sqrt{MSS}$).

Vale lembrar que foi aplicado o ajuste polinomial nos coeficientes de Fourier correspondentes às duas reflexões paralelas para os três materiais (já deconvoluídos da contribuição instrumental), para que o gráfico de $\ln A(L)$ por $1/d^2$ pudesse ser construído.

Logo, através dos coeficientes lineares dos gráficos é possível se obter os coeficientes de Fourier relacionados somente ao tamanho médio de cristaltos ($A^S(L)$), o que permite a construção dos gráficos de $A^S(L)$ por L . A FIG. 6.22 mostra estes gráficos quando Zry SINT é utilizado como material padrão.

Figura 6.22: Gráfico de $A^S(L)$ por L para as três amostras de Zircaloy-4: (a) BRF, (b) REC e (c) TEMP utilizando-se Zry SINT para a correção instrumental.

Da intersecção do ajuste linear com a abscissa (L) do gráfico é possível calcular o tamanho médio de cristalitos ponderados pela área.

Para o caso de Y_2O_3 ser utilizado como material padrão os gráficos de $A^S(L)$ por

L podem ser visualizados na FIG. 6.23.

Figura 6.23: Gráfico de $A^S(L)$ por L para as três amostras de Zircaloy-4: (a) BRF, (b) REC e (c) TEMP utilizando-se Y_2O_3 para a correção instrumental.

Os resultados para o tamanho médio de cristalitos ponderados pela área ($\langle L \rangle_A$) e para a microdeformação ($RMSS$) foram sumarizados na TAB. 6.7.

Tabela 6.7: Valores para o tamanho médio de cristalitos ponderado pela área ($\langle L \rangle_A$) e microdeformação (RMS) para as três amostras de Zry analisadas utilizando Zry SINT e Y_2O_3 como materiais padrão.

Zry	Zry SINT		Y_2O_3	
	$\langle L \rangle_A$ (nm)	$RMS(10^{-4})$	$\langle L \rangle_A$ (nm)	$RMS(10^{-4})$
BRF	7,9	9,5	7,9	13,7
REC	36,6	0*	35,5	0*
TEMP	14,2	8,9	13,0	9,4

Para os valores de tamanhos médios de cristalitos determinados usando os dois padrões de alargamento instrumental podemos observar que não houve diferenças significativas para as amostras BRF e REC (menores que 3%) e da ordem de 8,5% para a amostra TEMP.

Os resultados para o tamanho médio de cristalitos e microdeformação no caso da amostra REC correspondem ao esperado já que com o resfriamento lento das amostras a microdeformação deveria ser muito próxima a zero ou nula, além de ser esperado que o tamanho médio de cristalitos também aumentasse.

Pode-se ver, no entanto, que os resultados para microdeformação das amostras BRF e TEMP foram diferentes para os dois casos e são um pouco maiores quando Y_2O_3 é utilizado, ao invés de Zry SINT. Novamente, assim como no caso do ZnO, tal fato pode ser explicado pela amostra de Y_2O_3 possuir perfis que representam apenas o alargamento instrumental, o que implica em um valor maior para a microdeformação nos materiais em que ela é utilizada para correção instrumental. Isto comprova o fato do padrão SINT possuir alguma microdeformação, já que quando a correção do alargamento instrumental é realizada esta contribuição é superestimada, fazendo com que o perfil corrigido se torne mais estreito e, conseqüentemente, levando a valores menores de microdeformação embora sem alterar significativamente os valores de tamanhos médios de cristalitos. Porém, a sua utilização caso não houvesse um material padrão livre de microdeformação, poderia ser considerada para uma estimativa do tamanho médio de cristalitos, pois como visto da TAB. 6.7, os valores diferiram em menos de 8,5%.

Também se calculou o tamanho médio de cristalitos ponderado pelo volume ($\langle L \rangle_V$) utilizando-se Zry SINT e Y_2O_3 para se efetuar a correção instrumental conforme as EQ. 4.2.1 e EQ. 4.2.2. Para isso foram realizados os ajustes de uma função Voigt no pico de difração correspondente à reflexão (101) para o Zircaloy-4 e correspondente à reflexão (411) para o Y_2O_3 . Os coeficientes de determinação (R^2) para todos os ajustes Voigt podem ser visualizados na TAB. 6.8.

Tabela 6.8: Valores de R^2 para os ajustes das funções Voigt no Zry SINT, nas três amostras de Zry analisadas e em Y_2O_3 .

Material/Reflexão	R^2
Zry SINT (101)	0,98431
Zry BRF (101)	0,99473
Zry REC (101)	0,99326
Zry TEMP (101)	0,95072
Y_2O_3 (411)	0,99197

É possível verificar da TAB. 6.8 que o valor de R^2 para o ajuste realizado no pico de difração do Zry TEMP foi o valor que mais diferiu dos demais. Tal fato pode ser explicado devido a esse pico de difração não ser simétrico, o que pode ter sido causado pelo tratamento térmico pelo qual o material foi submetido, sendo que mais contribuições, além de tamanho de cristalitos e microdeformação, devem estar presentes no perfil de difração. Porém, a análise será conduzida apenas considerando que no pico de difração estão presentes apenas as contribuições de tamanho e deformação, como assumem todos os métodos teóricos apresentados e que estão sendo aplicados neste trabalho.

Os resultados para o tamanho médio de cristalitos ponderados pelo volume podem ser visualizados na TAB. 6.9.

Tabela 6.9: Valores para o tamanho médio de cristalitos ponderado pela volume ($\langle L \rangle_V$) e microdeformação ($RMSS$) para as três amostras de Zircaloy-4 analisadas utilizando Zry SINT e Y_2O_3 como materiais padrão.

Zry STD			Y_2O_3	
Zry	$\langle L \rangle_V$ (nm)	$RMSS(10^{-4})$	$\langle L \rangle_V$ (nm)	$RMSS(10^{-4})$
BRF	35,5	7,2	37,7	0*
REC	82,6	14,0	95,2	2,4
TEMP	25,3	2,8	26,4	0*

Os resultados para microdeformação não apresentaram correlação com os obtidos pelo método de Warren-Averbach. Isto pode ser devido ao fato de a microdeformação não poder ser perfeitamente aproximada por uma função gaussiana, como assume o método. No entanto, deve-se verificar que os resultados para o tamanho médio de cristalitos ponderados pelo volume apresentam certa correlação, já que os valores para a amostra REC são maiores, conforme indicado também pelo método de Warren-Averbach. Comparando-se os resultados obtidos quando Zry SINT e Y_2O_3 são

utilizados como material padrão para se corrigir a contribuição experimental, pode-se verificar que os valores para os tamanhos médios de cristalitos diferiram em menos de

Os gráficos com os ajustes de funções Voigt no pico de difração (101) e (411) para o Zry SINT e Y_2O_3 , respectivamente, podem ser visualizados na FIG. 6.24.

Figura 6.24: Ajustes de funções Voigt nos picos de difração do Zry SINT e Y_2O_3 para a aplicação do método da *Single-Line*.

Na FIG. 6.25 são apresentadas os ajustes da função Voigt nos picos de difração das três amostras de Zry analisadas. É possível verificar o pico de difração não simétrico para o Zry TEMP.

Figura 6.25: Ajustes de funções Voigt nos picos de difração das três amostras de Zircaloy-4 analisadas para a aplicação do método da *Single-Line*.

A próxima etapa, foi a construção do gráfico de Williamson-Hall para as três amostras de ZnO. Assim como para o caso do ZnO e conforme visto da aplicação do método da *Single-Line* os perfis de difração foram bem ajustadas por uma função Voigt. O requerimento, no entanto, para que o gráfico de Williamson-Hall possa fornecer resultados consistentes é o ajuste de uma função Lorentziana nos picos de difração, proveniente da dedução original do método. Tal fato invalidaria a aplicação do gráfico para uma análise de tamanho-deformação.

Ainda assim o gráfico pode fornecer resultados qualitativos, como a verificação de anisotropia na microdeformação caso os pontos estejam muito dispersos no gráfico [45]. Tal comportamento pode ser visualizado mais claramente no material Zry TEMP onde é possível constatar a alta dispersão dos pontos quando comparados aos outros dois materiais, indicando a influência desse tipo de tratamento térmico na microdeformação do material.

Figura 6.26: Gráfico de Williamson-Hall para as três amostras de Zry analisadas.

Por fim, assim como para o caso do ZnO foram calculadas as distribuições de tamanhos de cristalitos conforme o modelo teórico apresentado na seção 4.4, sendo que a distribuição de tamanhos foi calculada apenas para as amostras de Zircaloy-4 corrigidas com Y_2O_3 , já que foi comprovado anteriormente e reconfirmado nesta análise a sua aplicação como um material padrão ideal em análises de tamanho-deformação.

O método para o cálculo das distribuições utiliza a função log-normal e considera cristalitos com formato esférico. Com os valores de $\langle L \rangle_A$ e $\langle L \rangle_V$ as distribuições apresentadas na FIG. 6.27 puderam ser calculadas.

Figura 6.27: Gráficos da distribuição lognormal de tamanhos de cristalitos e a distribuição cumulativa para as amostras de Zircaloy-4 analisadas utilizando-se Y_2O_3 como material padrão. Em preto a distribuição de tamanhos e em azul a distribuição cumulativa.

Os resultados foram sumarizados na TAB. 6.10.

Tabela 6.10: Valores para a razão do tamanho médio de cristalitos e o valor do diâmetro médio dos cristalitos $\langle D \rangle_M$ para as três amostras de Zircaloy-4 analisadas.

Distribuição Log-normal - Y_2O_3			
Zry	$\langle L \rangle_V / \langle L \rangle_A$	$\langle D \rangle_M$ (nm)	σ (nm)
BRF	4,742	0,7	1,2
REC	2,682	9,4	11,0
TEMP	2,027	6,0	5,4

Dos resultados da TAB. 6.10 pode-se verificar que não houve uma correlação entre os diâmetros médios dos cristalitos com o tratamento térmico pelo qual as amostras foram submetidas. Além disso, os valores encontrados para a razão $\langle L \rangle_V / \langle L \rangle_A$ foram altos, o que indica a alta dispersão da distribuição. O alto valor para esta razão em adição do fato de os valores para os tamanhos médios de cristalitos não se correlacionarem, indica a importância em se avaliar esta razão antes de se realizar o cálculo da distribuição. Ainda pode-se dizer que talvez seja necessário também se limitar o

valor desta razão por um limite superior para que a distribuição forneça resultados mais confiáveis. Isto implicaria em se procurar outros tipos de funções que possam descrever melhor a distribuição de tamanhos.

Para a amostra Zry BRF pode-se verificar mais claramente que a razão foi muito maior que para os outros dois casos, novamente tal resultado corrobora com a ideia de que a distribuição log-normal possa talvez não ser a mais adequada, além da consideração feita quanto aos formatos esféricos do cristalito.

7 CONCLUSÕES

Tendo em vista a grande variedade de métodos, e suas variações, disponíveis para a determinação do tamanho médio de cristalitos e microdeformação, este trabalho visou proporcionar uma revisão da aplicabilidade dos métodos mais conhecidos para tal finalidade, em materiais produzidos no IPEN e em outras instituições colaboradoras em adição ao desenvolvimento de um programa computacional que permitisse agilizar a aplicação do método de Warren-Averbach.

Nos casos em que o perfil de difração foi aproximado por uma função, no método *Single-Line*, por exemplo, em que o perfil foi aproximado por uma função Voigt, o não perfeito ajuste pode ser explicado por esta função ser apropriada somente em casos onde o alargamento do pico de difração é dado somente pela contribuição do tamanho de cristalitos e pela microdeformação na rede cristalina. Uma possível solução para este caso seria levar em conta outros tipos de funções que possam representar mais tipos de contribuições e não somente o tamanho médio de cristalitos e a microdeformação, ou seja, um estudo mais sofisticado de modelagem do pico de difração, ou até mesmo do perfil inteiro.

Verificou-se que um ajuste polinomial nos coeficientes de Fourier foi necessário e pode ser considerado para que a aplicação do método de Warren-Averbach possa ser concluída. Verificou-se um bom ajuste para polinômios de ordem 5 e 6, os quais apresentaram um bom coeficiente de determinação, muito próximo a 1. Além disso, o programa que visou agilizar e aumentar a aplicabilidade do método de Warren-Averbach foi validado com sucesso quando os seus resultados foram comparados aos publicados no estudo de colaboração interlaboratorial da referência [7].

Por fim, no modelo teórico utilizado neste trabalho para o cálculo da distribuição de tamanhos, onde foi considerada a distribuição log-normal e cristalitos esféricos, verificou-se a importância de se avaliar a razão $\langle L \rangle_V / \langle L \rangle_A$. Foi mostrado que esta razão deve ser sempre maior que 1,125 para que a distribuição exista, além disso, verificou-se que para o caso do Zircaloy-4, valores muito altos para esta razão foram obtidos (o que indica uma alta dispersão na distribuição). Isto pode indicar a importância de também se avaliar o valor desta razão para um limite superior.

8 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Para uma eventual continuidade deste trabalho pode-se considerar a aplicação de métodos mais sofisticados e que permitem a modelagem de mais parâmetros que estejam contribuindo para a formação do perfil de difração. Métodos como Williamson-Hall Modificado, Warren-Averbach Modificado [74] e “*Whole Powder Pattern Modelling*” [75] podem ser aplicados.

Pode-se desenvolver teorias que não imponham formas específicas para os cristallitos, assim como diferentes funções que melhor possam descrever as distribuições.

Pode-se tentar correlacionar propriedades do material com o tamanho médio de cristallitos bem como a sua distribuição.

Pode-se utilizar outros métodos para a deconvolução dos picos de difração quando a correção instrumental é realizada. Já há um método baseado na teoria da Máxima Entropia Bayesiana [54] aplicado à dados de difração, que vêm fornecendo resultados satisfatórios.

Além disso, pode-se ainda estudar casos onde o pico de difração apresente um formato assimétrico para uma análise mais severa quanto a determinação de imperfeições na rede cristalina [76].

Referências Bibliográficas

- [1] Krill, C. E.; Haberkorn, R., Birringer, R.: Specification of Microstructure and Characterization by Scattering Techniques. In Nalwa, H. S.: Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology. Volume 2: Spectroscopy and Theory. 2000. Academic Press.
- [2] Ungár, T.: The meaning of size obtained from broadened X-ray diffraction peaks. Adv. Eng. Mater., v. 5, n. 5, p. 323 - 329.
- [3] Mittemeijer, E.J.; Scardi, P.: Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2004.
- [4] Warren, B. E.; Averbach. B. L.: The Effect of Cold Work Distortion on X-Ray Patterns. J. Appl. Phys., v. 21, p. 595 - 599, 1950.
- [5] Bertaut, F. Signification de la dimension cristalline mesurée d'après la largeur de raie Debye-Scherrer. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences., v. 228, p. 187-189, 1949.
- [6] Stokes, A. R.: A Numerical Fourier-analysis Method for the Correction of Widths and Shapes of Lines on Xray Powder Photographs. Proc. Phys. Soc., v. 61, p. 382 - 391, 1948.
- [7] Balzar, D.; Audebrand, N.; Daymond, M. R.; Fitch, A.; Hewat, A., Langford, J. I.; Le Bail A.; Louër, D.; Masson, O.; McCowan, C. N.; Popa, N. C.; Stephens, P. W.; Toby, B .H.. Size-strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample. J. Appl. Cryst., v. 37, p. 911 - 924, 2004.
- [8] Eckert, M.: Max von Laue and the discovery of X-ray diffraction in 1912. Ann. Phys., v. 524, n. 5, p. 83 - 85, 2012.
- [9] Pecharsky, V. K.; Zavalij, P. Y.: Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. Springer Science+Business Media, Inc. 2005.
- [10] Guinebretière, R.: X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials. Lavoisier. 2007.
- [11] Warren, B. E.: X-Ray Diffraction. Addison-Wesley, (Addison-Wesley Series in Metallurgy and Materials), 1969.

- [12] Langford, J.; Louer, D.: Powder Diffraction. Rep. Prog. Phys., v. 59, p. 131 - 234, 1996.
- [13] Ungár, T.; Gubicza, J.; Ribárik, G.; Borbély, A.: Crystallite size distribution and dislocation structure determined by diffraction profile analysis: principles and practical application to cubic and hexagonal crystals. J. Appl. Cryst., v. 34, p. 298 - 310, 2001.
- [14] Gubicza, J.; Ungár, T. Characterization of defect structures in nanocrystalline materials by X-ray line profile analysis. Z. Kristallogr., v. 222, p. 567 - 579, 2007.
- [15] Balzar, D.: X-ray Diffraction Line Broadening: Modeling and Applications to High-Tc Superconductors. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, v. 98, p. 321 - 35, 1993.
- [16] Carvalho Pinheiro, B.: Etude Par Diffraction des Rayons X des Modifications Microstructurales en Cours de Fatigue. 2011. Tese (Doutorado) - Université Lille 1 - Sciences et Technologies, Ecole Doctorale Sciences pour L'Ingénieur, Lille - França.
- [17] Suryanarayana, C.: Mechanical Alloying and Milling, New York, Marcel Dekker, 2005.
- [18] Cockcroft, J. K.; Barnes, P.: Course of Powder Diffraction on the Web. Birkbeck College. University of London. Disponível em: <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/peaks/size.htm>. Acesso em 01 ago. de 2013.
- [19] 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.
- [20] Stokes, A. R.; Wilson, A. J. C.: The diffraction of X-rays by distorted crystal aggregates - I. Proc. Phys. Soc. London 56 (1944) 174 - 181.
- [21] Langford, J. I.; Delhez, R.; de Keijser, Th. H.; Mittemeijer, E. J. Profile Analysis for microcrystalline properties by the Fourier and other methods. Aust. J. Phys., v. 41, p. 173 - 187, 1988.
- [22] Balzar, D.: Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis. In R. L. Snyder, H. J. Bunge, and J. Fiala. Microstructure Analysis from Diffraction. International Union of Crystallography, 1999.
- [23] Weisstein, Eric W. Root-Mean-Square. MathWorld—A Wolfram Web Resource. Disponível em: <http://mathworld.wolfram.com/Root-Mean-Square.html>. Acesso em: 20 ago. 2013.

- [24] Warren, B. E.: X-ray studies of deformed metals. *Prog. Metal. Phys.*, v. 8, p. 147 - 202, 1959.
- [25] Lucks, I.; Lamparter, P.; Mittemeijer, E. J.: An evaluation of methods of diffraction-line broadening analysis applied to ball-milled molybdenum. *J. Appl. Cryst.*, v. 37, p. 300 - 311, 2004.
- [26] Bertaut, E. F.: Raies de Debye-Scherrer et Répartition des Dimensions des Domaines de Bragg dans les Poudres Polycristallines. *Acta Cryst.*, v. 3, p. 14 - 18, 1950.
- [27] Rane, G. K.: Microstructure and grain growth of nanosized materials. 2012. Tese (Doutorado) - Universität Stuttgart - Max Planck Institut für Intelligente Systeme (ehemals Max Planck Institut für Metallforschung), Stuttgart - Alemanha.
- [28] Langford, J. I.: A Rapid Method for Analysing the Breadths of Diffraction and Spectral Lines using the Voigt Function. *J. Appl. Cryst.*, v. 11, p. 10 - 14, 1978.
- [29] de Keijser, Th. H.; Langford, J. I.; Mittemeijer, E. J.; Vogels, A. B. P.: Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening. *J. Appl. Cryst.*, v. 15, p. 308 - 314, 1982.
- [30] Balzar, D.; Ledbetter, H.: Voigt-Function Modeling in Fourier Analysis of Size- and Strain-Broadened X-ray Diffraction Peaks. *J. Appl. Cryst.*, v. 26, p. 97 - 103, 1993.
- [31] Yoo, Y.: Tutorial on Fourier Theory. University of Otago. Department of Computer Science. New Zealand. 2001. Acessado em 17 de fevereiro de 2013. Disponível em: http://www.cs.otago.ac.nz/cosc453/student_tutorials/fourier_analysis.pdf
- [32] Figueiredo, D. G.: Análise de Fourier e Equações Diferenciais Parciais. Instituto Nacional de Matemática Pura e Aplicada. Projeto Euclides. 2007.
- [33] Weisstein, Eric W.: Fourier Series. MathWorld—A Wolfram Web Resource. Acessado em 11 de março de 2013. Disponível em: <http://mathworld.wolfram.com/FourierSeries.html>
- [34] Pupin, J. R.: Introdução às Séries e Transformadas de Fourier e Aplicações no Processamento de Sinais e Imagens. Trabalho (Conclusão de Curso) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2011.
- [35] Weisstein, Eric W.: Convolution. MathWorld—A Wolfram Web Resource. Acessado em 15 de março de 2013. Disponível em: <http://mathworld.wolfram.com/Convolution.html>

- [36] Weisstein, Eric W. Convolution Theorem. MathWorld—A Wolfram Web Resource. Acessado em 15 de março de 2013. Disponível em: <http://mathworld.wolfram.com/ConvolutionTheorem.html>
- [37] Kani, A. N.: Signals and Systems. Tata McGraw Hill. New Delhi. 2010.
- [38] Ho, P.: Lectures Notes - ENSC 429 Discrete Time Systems. Simon Fraser University's Engineering Science. 2006. Acessado em 16 de março de 2013. Disponível em: <http://www2.ensc.sfu.ca/people/faculty/ho/ENSC429/Chapter>
- [39] de Keijser, Th. H.; Mittemeijer, E. J.: The Determination of Size and Strain from the Analysis of X-ray Diffraction line profiles using a non-ideal standard specimen. In de Keijser, Th. H.; Mittemeijer, E. J.: Diffraction Studies of Concentrations Variations., p. 51 - 63, 1978.
- [40] Balzar, D.: Profile Fitting of X-ray Diffraction Lines and Fourier Analysis of Broadening. J. Appl. Cryst., v. 25, p. 559 - 570, 1992.
- [41] Scherrer, P.. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, v. 1918, p. 98 - 100, 1918.
- [42] Klug, H. P., Alexander, L. E.: X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1974.
- [43] Langford, J. I., Wilson, A. J. C.: Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size. J. Appl. Cryst., v. 11, p. 102 - 113, 1978.
- [44] Williamson, G. K.; Hall, W. H.: X-ray line broadening from filled aluminium and wolfram. Acta Metallurgica., v. 1, p. 22-31, 1953.
- [45] Ungár, T.: Dislocation Model of Strain Anisotropy. Powder Diffraction., v. 23, p. 125 - 132, 2008.
- [46] Chen, H.; Lawrence Yao, Y.; Kysar, J. W.; Cev Noyan, I.; Youneng Wang: Fourier Analysis of X-ray micro-diffraction profiles to characterize laser shock peened metals. International Journal of Solids and Structures, v. 42, p. 3471 - 3485, 2005.
- [47] Martinez, L. G.: Desenvolvimento e implantação de uma técnica de análise de perfis de difração de raios-X, para a determinação da energia de falha de empilhamento de metais e ligas de estrutura CFC. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo. 1989.

- [48] Rothman, R. L.; Cohen, J. B.: A New Method for Fourier Analysis of Shapes of X-ray Peaks and Its Application to Line Broadening and Integrated Intensity Measurements. *Advances in X-Ray Analysis*, v. 12, p. 208 - 235, 1969.
- [49] Delhez, R.; de Keijser, Th. H.; Mittemeijer, E. J.: Determination of Crystallite Size and Lattice Distortions through X-ray Diffraction Line Profile Analysis. *Fresenius Z Anal. Chem.*, v. 312, p. 1 - 16, 1982.
- [50] Langford, J. I.; Louër, D.; Scardi, P.: Effect of a crystallite size distribution on X-ray diffraction line profiles and whole-powder-pattern fitting. *J. Appl. Cryst.*, v 33, p. 964 - 974, 2000.
- [51] Popa, N. C.; Balzar, D.: An analytical approximation for a size-broadened profile given by the lognormal and gamma distributions. *J. Appl. Cryst.*, v. 35, p. 338 - 346, 2002.
- [52] Ida, T.; Shimazaki, S.; Hibino, H.; Toraya, H.: Diffraction peak profiles from spherical crystallites with lognormal size distribution. *J. Appl. Cryst.*, v. 36, p. 1107 - 1115, 2003.
- [53] Scardi, P.; Matteo, L.: Diffraction line profiles from polydisperse crystalline systems. *Acta Cryst.*, A57, p. 604 - 613, 2001.
- [54] Armstrong, N.; Kalceff, W.; Cline, J. P.; Bonevich, J. A Bayesian/Maximum Entropy Method for the Certification of a Nanocrystallite-Size NIST Standard Reference Material. In: Mittemeijer, E. J.; Scardi, P. *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2004.
- [55] Galvão, A. S. A.: Desenvolvimento de amostras padrão de referência para difratometria. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo. 2010.
- [56] Martinez, L. G.; Galvão, A. S. A.; Rossi, J. L.; Orlando, M. T. D.; Corrêa, H. P. S.; Turrillas, X.: Development of standard reference materials for powder diffraction. In: LNLS Activity Report, 2010.
- [57] Fan, Z.; Lu, J. G.: Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, v. 5, n. 10, p. 1561 - 1573, 2005.
- [58] Gusatti M., Campos C.E.M., Souza D.A.R., Kuhnen N.C., Riella H.G. and Pizani P.S.: Effects of reaction temperature on structural properties of ZnO nanocrystals prepared via solchemical technique. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, v. 12, p. 7986-7992, 2012.

- [59] Olander, D.; Motta, A.: Light Water Reactors Materials. 2009.
- [60] Krishnan, R.; Asundi, M. K.: Zirconium alloys in nuclear technology. Academy Proceedings in Engineering Sciences, v. 4, n. 1, p. 41 - 56, 1981.
- [61] Pereira, L. A. T.; Mucsi, C. S.; Corrêa, H. P. S.; Orlando, M. T. D.; Sato, I. M.; Rossi, J. L.; Martinez, L. G.: Fusões de Cavaco de Zircaloy por VAR: Resultados preliminares. In: 19º Cbecimat. Campos do Jordão, SP, Brasil, 2010.
- [62] Lobo, R. M.: Análise Microestrutural do Zircaloy-4 submetido a diferentes tratamento termo-mecânicos. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo. 2002.
- [63] Sato, I. M.; Pereira, L. A. T.; Scapin, M. A.; Cotrim, M. B.; Mucsi, C. S.; Rossi, J. L.; Martinez, L. G.: Chemical and microstructural characterization of remelted Zircaloy by X-ray fluorescence techniques and metallographic analysis. J. Radioanal. Nucl. Chem., v. 294, p. 283 - 289.
- [64] Oliphant, T. E.: Python for Scientific Computing. Comput. Sci. Eng., v. 9, n. 3, p. 10 - 20, 2007.
- [65] Hunter, J. D.: Matplotlib: A 2D Graphics Environment. Comput. Sci. Eng., v. 9, n. 3, p. 90 - 95, 2007.
- [66] Talbot, H.: wxPython, a GUI Toolkit. Linux J., v. 74es, n. 5, 2000.
- [67] Holtwic, D.; Dunn R.; Feuer, A.; Howell S.: FrogEdit. Adam Feuer and Steve Howell. Copyright 2001.
- [68] Savitzki, A.; Golay, M. J. E.: Smoothing and Differentiation of Data Simplified by Least Squares Procedures. Anal. Chem., v. 36, n. 8, p. 1627 - 1639, 1964.
- [69] Cullity, B. D.; Stock, S. R.: Elements of X-ray Diffraction. 3^a Ed. Prentice Hall. 2001.
- [70] Gangulee, A.: Separation of the $K\alpha_{1-2}$ doublet in X-ray diffraction profiles. J. Appl. Cryst., v. 3, p. 272-277, 1970.
- [71] Size/Strain Round Robin Data. Disponível em: http://mysite.du.edu/~balzar/s-s_rr.htm. Acesso em: 10 fev. 2013.
- [72] OriginPro 8.0 (OriginLab, Northampton, MA).
- [73] Goodness of Fit. Disponível em: http://originlab.com/www/helponline/Origin/en/UserGuide/Goodness_of_Fit.html. Acesso em: 19 ago. 2013.

- [74] Ungár, T.: Strain Broadening Caused by Dislocations. Mater. Sci. Forum, v. 278-281, p. 151 - 157, 1998.
- [75] Scardi, P.; Leoni, M.: Whole Powder Pattern Modelling: Theory and Applications. In Mittemeijer, E. J.; Scardi, P.: Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Germany. 2004.
- [76] Mittemeijer, E. J.; Welzel, U.: The “state of the art” of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain. Z. Kristallogr., v. 223, p. 552 - 560, 2008.

A Apêndice - Implementação da DFT em Linguagem Python de Programação

Neste trabalho a Transformada Discreta de Fourier (“Discrete Fourier Transform” - DFT) foi implementada de acordo com a EQ. (4.1.6.1) com algoritmo desenvolvido pelo próprio autor deste trabalho. Vale salientar que o algoritmo foi construído de forma a facilitar a manipulação e entendimento da Transformada e não é necessariamente o algoritmo mais eficiente em termos de velocidade de processamento. O trecho do código na Linguagem Python é dado abaixo:

```
# inicializa variáveis
x1 = []
y1 = []

xv = np.array(x1)
yv = np.array(y1)

# Encontra o valor máximo na array yv
maxyv = 0
for num in yv:
    if num > maxyv:
        maxyv = num
    print "The maximum value is", maxyv

# Verifica quantos números há na array yv e se a quantidade é par ou ímpar
nt = len(yv)
if nt % 2 == 0:
    print "The number of terms is even:", nt
else:
    print "The number of terms is odd:", nt

# Encontra a posição da variável maxyv na array yv
for pos, item in enumerate(yv):
    if item == maxyv:
        position = 0
        print "The maximum value is in position", pos
        position = pos
```

```

#Centraliza o pico de difração
ysv = []
xsv = []

nt2 = nt/2

# print nt2

if position >= nt2:
    j = position - (nt - (position + 1))
    ysv[0:nt]=yv[j:nt] #Array centralizada
    xsv[0:nt]=xv[j:nt]
else:
    j = (nt - (position + 1)) - position
    ysv[0:nt-j]=yv[0:nt-j] #Array centralizada
    xsv[0:nt-j]=xv[0:nt-j]

# Encontra a nova posição da variável maxyv na nova array centralizada
for pos2, item2 in enumerate(ysv):

    if item2 == maxyv:
        position2 = 0
        print "The new maximum value is in position", pos2
        nt2 = len(ysv)
        print "The new number of terms is", nt2
        position2 = pos2

# Arrays que receberão os coeficientes reais
coefreal = []
coefreal2 = []

coefimag = []
coefimag2 = []

# Arrays usadas para o argumento da somatória no calculo da DFT
argreal = []
argreal2 = []
argreal3 = []
argreal4 = []

```

```

argimag = []
argimag2 = []
argimag3 = []
argimag4 = []

N = nt2

# Variaveis que o valor do ângulo discreto
thetamenos = -1*(N-1)/2
thetamais = (N-1)/2

theta = []

# Joga na array theta os valores "discretizados" obtidos anteriormente
for k in range(thetamenos,thetamais):
    theta.append(k)

# COMEÇO DA DFT

# COEFICIENTES REAIS

for n in range(0, N):

    for i in range(0,N-1):

        argreal2 = []

        # Argumento da parte real do coeficiente de Fourier
        argreal.append(float(ysvf[i])*math.cos(2*math.pi*theta[i]*n/N))
        argreal2.append(sum(argreal))

        argreal3 = argreal2

    argreal = []

    print argreal3

    argreal4.append(argreal3)

    print "n value is", n

```

```

coefreal = numpy.array(argreal4)

coefreal2 = coefreal/N # COEFICIENTE REAL DE FOURIER

print coefreal2

# COEFICIENTES IMAGINARIOS

for n in range(0, N):

    for i in range(0,N-1):

        argimag2 = []

        # Argumento da parte imaginaria do coeficiente de Fourier
        argimag.append(float(ysvf[i])*math.sin(2*math.pi*theta[i]*n/N))
        argimag2.append(sum(argimag))

        argimag3 = argimag2

    argimag = []

    print argimag3

    argimag4.append(argimag3)

    print "n value is", n

coefimag = numpy.array(argimag4)
coefimag2 = coefimag/N # COEFICIENTE IMAGINÁRIO DE FOURIER

print coefimag2

# Criando uma lista para os valores de n (numero harmônico)
l = len(coefimag2)

n = [] # Array para o numero harmônico

for a in range(0,l): # Joga os valores harmônicos na array n

```

B Apêndice - Condição de Lipschitz

Uma função $f : [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$ satisfaz a condição de Lipschitz se existe uma constante M tal que:

$$|f(x) - f(x')| \leq M|x - x'|; \forall x, x' \in [a, b]$$

C Apêndice - Funções de Schwartz

Uma função $f(x) \in \mathbb{C}^\infty(\mathbb{R}^n)$ é chamada de função de Schwartz se ela vai a zero quando $|x| \rightarrow \infty$ mais rapidamente que qualquer inverso da potência de x , bem como todas as suas derivadas.