



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

ANTONIO NELCIONE CARVALHO LIMA

**REFINAMENTO RIETVELD DAS FUNÇÕES INSTRUMENTAIS E
CONSTRUÇÃO DE FIGURA DE POLOS INVERSA**

FORTALEZA

2015

ANTONIO NELCIONE CARVALHO LIMA

REFINAMENTO RIETVELD DAS FUNÇÕES INSTRUMENTAIS E CONSTRUÇÃO
DE FIGURA DE POLOS INVERSA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciências de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki

FORTALEZA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

-
- L696r Lima, Antonio Nelcione Carvalho.
 Refinamento Rietveld das funções instrumentais e construção de figura de polos inversa / Antonio Nelcione Carvalho Lima. – 2015.
 67 f. : il. color. , enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2015.
 Área de Concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.
 Orientação: Prof. Dr. José Marcos Sasaki.
1. Ciência dos materiais. 2. Raios X - Difração. I. Título.

ANTONIO NELCIONE CARVALHO LIMA

REFINAMENTO RIETVELD DAS FUNÇÕES INSTRUMENTAIS E CONSTRUÇÃO
DE FIGURA DE POLOS INVERSA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciências de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Aprovada em: 10/07/2015.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Marcos Sasaki (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos
Universidade Estadual Paulista (Unesp)

Dedico este trabalho a todas as pessoas que
contribuíram direta ou indiretamente com a
sua realização.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela força.

À FUNCAP, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Ao Prof. Dr. José Marcos Sasaki, pela excelente orientação.

Aos professores participantes da banca examinadora Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu e Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos companheiros do grupo de pesquisa do LRX pelas reflexões, críticas e sugestões, em especial ao Tiago Muniz e ao Anderson Lima.

Aos colegas da turma de mestrado, em especial à Janaína Sobreira.

Ao LACAM, em especial ao Mohammad Masoumi.

À minha família, em especial à minha mãe Nenem Carvalho.

Aos meus tios Junior Teles e Antonia Carvalho pelo apoio.

“A história da difração de raio X é classificado como uma das descobertas que marcaram época na história da ciência”

Sir W. H. Bragg e Sir W. L. Bragg (1937)

RESUMO

A difração de raio X de pó permite a investigação direta da microestrutura, e o refinamento Rietveld é um dos métodos mais empregados para analisar esses dados. As posições dos perfis fornecem os parâmetros de rede, a intensidade fornece informações sobre densidade eletrônica, direções preferenciais e quantificação de fases, entre outros, a forma dos perfis é o resultado dos efeitos instrumentais, tamanho de cristalitos e microdeformação. Em materiais metálicos com altas deformação e textura, gerados pelo processo de laminação, apresentam mudanças significativas nas posições e intensidades dos picos de difração dificultando o refinamento Rietveld. Com isso, foi escrito um software de refinamento Rietveld baseado na teoria cinemática de difração de raio X para refinar a estrutura de materiais laminados, e proposto e implementado um método para construção de figuras de pólos inversa a partir dos parâmetros refinados da função de orientação preferencial. O software de refinamento foi aplicado para obter a figura de polos do aço ferrítico submetido a diferentes laminações e tratamentos térmicos. Também foi implementado o cálculo da convolução de funções que representam o perfil instrumentais para difratômetro com geometria Bragg-Brentano. Foi avaliado o ajuste dessas funções e sua influência sobre o valor refinado dos parâmetros de rede. Os valores dos parâmetros refinados das funções instrumentais foram utilizados como parâmetros de entrada no refinamento do aço ferrítico.

Palavras-chave: Difração de raio X. Refinamento Rietveld. Funções Instrumentais. Orientação preferencial. Figura de Polos Inversa.

ABSTRACT

The powder X-ray diffraction allows direct investigation of the microstructure, and Rietveld refinement is one of the most widely used method for analyzing such data. The position of the profiles provide the network parameters, the intensity provides information on electron density, preferred directions and quantization stages, among others, the shape of the profile is the result of the instrumental effects, crystallite size and microstrain. In metallic materials with high strain and texture generated by the lamination process, show significant changes in the positions and intensities of the diffraction peaks difficult Rietveld refinement. Thus, it was a written Rietveld refinement software based on kinematic theory of X-ray diffraction to refine the structure of laminate material, and proposed and implemented a method for construction of inverse pole figure from the refined parameters of preferred orientation function. The refinement software was used for the inverse pole figure of ferritic steel subjected to laminations and thermal treatments different. It was also implemented to calculate the convolution function representing the profile instrumental for diffractometer with Bragg-Brentano geometry. It assessed the adjustment of these functions and their influence on the refined value of the network parameters. The values of the parameters refined instrumental functions were used as input parameters in the refinement of the ferritic steel.

Keywords: X-ray diffraction. Rietveld refinement. Instrumental functions. Preferred orientation. Inverse pole figure.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Representação geométrica da lei de Bragg. | 22 |
| Figura 2 – Fator de Lorentz-polarização. | 27 |
| Figura 3 – Gráfico das funções gaussianas e lorentzianas com FWHM de 0.1. | 30 |
| Figura 4 – Funções instrumentais para difratômetros com geometria Bragg-Brentano com fenda receptora. | 31 |
| Figura 5 – Dependência do perfil espectral do Cu K_{α} com o ângulo 2θ . Gráfico da Equação (24) para $\rho = 1/3$, $\lambda_1 = 1.5405981 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.54443 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda_1 = 0.00058 \text{ \AA}$ e $\Delta\lambda_2 = 0.00077 \text{ \AA}$ | 32 |
| Figura 6 – Dependência da divergência axial, f_A , com o ângulo 2θ . (a) Gráfico da Equação (27) para $\Phi_A = 5^\circ$, (b) componente f_{A-} Equação (25), e (c) componente f_{A+} Equação (26). | 33 |
| Figura 7 – Dependência da função divergência equatorial com o ângulo 2θ . Gráfico da Equação (28) para $\Phi_F = 2^\circ$ | 34 |
| Figura 8 – Dependência da função transparência da amostra com o ângulo 2θ . Gráfico da Equação (29) para $\mu = 2000 \text{ m}^{-1}$ e $R = 0.185 \text{ m}$ | 35 |
| Figura 9 – Efeito das deformações nos perfis de difração. | 35 |
| Figura 10 – Perfil de figura de polo inversa para o modelo de March-Dollase e os modelos da Tabela 2. | 39 |
| Figura 11 – Exemplo de ajuste para determinados conjuntos de pontos fornecidos. | 45 |
| Figura 12 – Pseudo-código do algoritmo de Levenberg-Marquardt utilizado na construção do algoritmo de mínimos quadrados não lineares. | 49 |
| Figura 13 – Pontos calculados para plotar a figura de polos inversa do sistema cúbico. | 50 |
| Figura 14 – Cella unitária do LaB ₆ . La em cinza e B em amarelo. | 51 |
| Figura 15 – Cella unitária do Fe cúbico de corpo centrado. | 52 |
| Figura 16 – Gráfico do deslocamento do perfil instrumental em função dos parâmetros das funções instrumentais assimétricas, com $w_F=0.06^\circ$, $\lambda=1.54050 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda K_{\alpha_1}=0.001207 \text{ \AA}$. a) Variação da transparência da amostra com $\Phi_A=2^\circ$ e $\Phi_F=1^\circ$. b) Variação da divergência axial e equatorial com $\mu = 1000 \text{ cm}^{-1}$ | 54 |
| Figura 17 – Gráfico do refinamento Rietveld das funções instrumentais para o difratômetro Rigaku modelo D/MAX-B com tubo de Cu usando o LaB ₆ SRM 660b. a) CDI. b) SDI. | 55 |
| Figura 18 – a) Gráfico da FWHM e FWHM Integrada em função de 2θ para os refinamentos CDI e SDI. b) Gráfico do deslocamento do perfil instrumental em função de 2θ | 56 |

| | |
|---|----|
| Figura 19 -a) Gráfico em curva de nível do S_y para os parâmetros das funções divergência axial e equatorial. b) Gráfico do mínimo global para o parâmetro de rede. | 57 |
| Figura 20 -Gráfico das funções instrumentais para o refinamento CDI. | 58 |
| Figura 21 -Gráfico do refinamento Rietveld das funções instrumentais para o difratômetro Rigaku modelo D/MAX-B com tubo de Mo usando o LaB_6 SRM 660b. | 59 |
| Figura 22 -a) Gráfico da FWHM e FWHM Integrada. b) Gráfico do deslocamento do perfil instrumental. | 60 |
| Figura 23 -Triângulo estereográfico para o sistema cúbico com os pontos observados experimentalmente para o aço ferrítico API 5L X70 em destaque. | 61 |
| Figura 24 -Gráficos dos refinamentos Rietveld do aço ferrítico API 5L X70, e das figuras de pólos inversa obtidas no refinamento. a) A, b) B, c) C. | 62 |
| Figura 25 -Gráfico da convolução do perfil instrumental com o microestrutural gerando o perfil calculado para 20° , 46° e 71° | 63 |
| Figura 26 -Gráfico da FWHM e FWHM integrada do perfil instrumental, microestrutural do aço ferrítico API 5L X70 e convolucionado em função de 2θ | 63 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Os sete sistemas cristalinos. | 20 |
| Tabela 2 – Outros modelos para correção de orientação preferencial no refinamento Rietveld. | 38 |
| Tabela 3 – Valores do coeficiente de absorção linear das fases em cm^{-1} | 53 |
| Tabela 4 – Valores dos parâmetros estruturais do LaB_6 SRM 660b e dos parâmetros das funções instrumentais para o difratômetro Rigaku modelo D/MAX-B com tubo de Cu. | 56 |
| Tabela 5 – Valores dos parâmetros estruturais do LaB_6 SRM 660b e dos parâmetros das funções instrumentais para o difratômetro Rigaku modelo D/MAX-B com tubo de Mo. | 60 |
| Tabela 6 – Valores dos parâmetros refinados para as amostras A, B e C do aço ferrítico API 5L X70. | 61 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------|---|
| FWHM | Largura à meia altura |
| pV | Função pseudo-Voigt |
| TCHZ | Função Thompson Cox modificada |
| WH | Gráfico de Williamson-Hall |
| NIST | <i>National Institute of Standards and Technology</i> |
| SRM | <i>Standard Reference Material</i> |
| ICSD | <i>Inorganic Crystal Structure Database</i> |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|--------------|---|
| Z | Número de formulas químicas na cela unitária |
| hkl | Índices de Miller |
| E | Energia do fóton |
| h | Constante de Planck |
| c | Velocidade da luz no vácuo |
| λ | Comprimento de onda |
| d_{hkl} | Distância interplanar |
| V | Volume da cela unitária |
| θ_B | Ângulo de Bragg |
| \mathbf{H} | Vetor de espalhamento |
| E_a | Amplitude de espalhamento do átomo |
| E_e | Amplitude de espalhamento do elétron |
| f_a | Fator de espalhamento atômico |
| f_0 | Fator de espalhamento atômico (átomo em repouso) |
| f | Fator de espalhamento de uma distribuição de carga |
| $\Delta f'$ | Correção de espalhamento anômala parte real |
| $\Delta f''$ | Correção de espalhamento anômala parte imaginária |
| u_s | Deslocamento médio do átomo |
| F_{hkl} | Fator de estrutura |
| μ | Coefficiente de absorção linear |
| T | Espessura |
| I | Intensidade |
| I_o | Intensidade do feixe incidente |
| μ_m | Coefficiente de absorção linear da mistura |
| w | Fração em massa |
| ρ | Densidade do material |
| F''_0 | Parte imaginaria do fator de estrutura para o plano (000) |
| r_e | Raio clássico do elétron |
| m_e | Massa do elétron |
| ϵ_0 | permissividade elétrica no vácuo |
| F_μ | Fator de absorção |
| F_{LP} | Fator de Lorentz-polarização |
| F_L | Fator de Lorentz |
| F_P | Fator de polarização |
| θ_m | Ângulo do monocromador |
| \otimes | Operador convolução |
| f_{pd} | Perfil de difração |

| | |
|------------------|---|
| f_i | Perfil instrumental |
| f_m | Perfil microestrutural |
| f_L | Função lorentziana |
| β_L | FWHM da função lorentziana |
| f_G | Função gaussiana |
| β_G | FWHM da função gaussiana |
| η | Fator de mistura da função pV |
| X | parâmetros da função TCHZ |
| U | parâmetros da função TCHZ |
| Y | parâmetros da função TCHZ |
| Z | parâmetros da função TCHZ |
| V | parâmetros da função TCHZ |
| W | parâmetros da função TCHZ |
| ε | Diferença entre os ângulos de espalhamentos ($2\theta - 2\theta_B$) |
| f_f | Função perfil focal |
| w_f | FWHM do perfil focal |
| f_r | Função fenda receptora |
| l_r | Largura da fenda receptora |
| R | Raio do goniômetro |
| f_e | Função perfil espectral |
| $\Delta\lambda$ | FWHM da radiação |
| f_A | Função divergência axial |
| Φ_A | Parâmetro da divergência axial |
| f_F | Função divergência equatorial |
| Φ_F | Parâmetro da divergência equatorial |
| f_μ | Função transparência da amostras |
| ϵ | Microdeformação |
| β_ϵ | FWHM da microdeformação |
| β_D | FWHM do tamanho do cristalito |
| D | Tamanho do cristalito |
| K | Fator de forma do cristalito |
| ρ_{hkl} | Coefficiente de textura para o plano hkl |
| I_{hkl} | Intensidade integrada sem textura |
| I'_{hkl} | Intensidade integrada com textura |
| ϕ | Ângulo entre as normais de dois planos |
| r | Parâmetro da função March-Dollase |
| (X, Y) | Coordenadas da projeção estereográfica |
| f_{pi} | Função figura de polos inversa |
| S_y | Resíduo |

| | |
|-----------------------|---|
| y_{oi} | Intensidade observada |
| y_{ci} | Intensidade calculada |
| w_i | Desvio padrão |
| y_{bi} | Intensidade do background |
| s | Fator de escala |
| m_{hkl} | Multiplicidade da família de planos hkl |
| R_{wp} | Resíduo ponderado |
| R_{exp} | Resíduo esperado |
| S | “Goodness of fit” |
| N | Número de pontos observados |
| P | Número de parâmetros refinados |
| $\Delta 2\theta_{dv}$ | Função deslocamento vertical da amostra |
| d_v | Deslocamento vertical da amostra |
| $2\theta_Z$ | Desalinhamento do feixe de raio X |
| S_r | Função rugosidade da amostra |
| p, q | Parâmetro da função rugosidade da amostra |
| T_n | Polinômios de Tchebychev |
| M | Massa molecular |
| τ | Fator de microabsorção da partícula |
| v | Volume das partículas |
| $\bar{\mu}$ | Coefficiente de absorção linear da matriz |
| h | Direção de busca |
| H | Matriz Hessiana |
| h_n | Direção de busca Newton |
| J | Matriz Jacobiana |
| h_{gn} | Direção de busca Gauss-Newton |
| I | Matriz identidade |
| ξ | Damping |
| h_{lm} | Direção de busca Levenberg-Marquardt |

SUMÁRIO

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 18 |
| 2 | DIFRAÇÃO DE RAIOS X | 20 |
| 2.1 | Geometria dos Cristais | 20 |
| 2.1.1 | <i>Sistemas cristalinos</i> | 20 |
| 2.1.2 | <i>Cela unitária</i> | 20 |
| 2.1.3 | <i>Índices de Miller, planos e direções</i> | 20 |
| 2.2 | Descoberta do Raio X | 21 |
| 2.3 | Lei de Bragg | 22 |
| 2.3.1 | <i>Distância interplanar</i> | 22 |
| 2.4 | Espalhamento de Raios X | 23 |
| 2.4.1 | <i>Espalhamento por um elétron</i> | 23 |
| 2.4.2 | <i>Fator de espalhamento atômico</i> | 23 |
| 2.4.3 | <i>Dispersão anômala</i> | 24 |
| 2.4.4 | <i>Deslocamento atômico</i> | 24 |
| 2.4.5 | <i>Fator de estrutura</i> | 25 |
| 2.5 | Absorção de Raios X | 26 |
| 2.5.1 | <i>Coefficiente de absorção linear</i> | 26 |
| 2.5.2 | <i>Fator de absorção</i> | 26 |
| 2.6 | Fator de Lorentz-polarização | 27 |
| 3 | PERFIL DE DIFRAÇÃO | 29 |
| 3.1 | Convolução | 29 |
| 3.2 | Função Perfil | 29 |
| 3.3 | Perfil Instrumental | 30 |
| 3.3.1 | <i>Perfil focal</i> | 31 |
| 3.3.2 | <i>Fenda receptora</i> | 31 |
| 3.3.3 | <i>Perfil espectral</i> | 32 |
| 3.3.4 | <i>Divergência axial</i> | 32 |
| 3.3.5 | <i>Divergência equatorial</i> | 34 |
| 3.3.6 | <i>Transparência da amostra</i> | 34 |
| 3.4 | Análise de Tamanho de Partícula e Microdeformação | 35 |
| 3.4.1 | <i>Microdeformação</i> | 35 |
| 3.4.2 | <i>Equação de Scherrer</i> | 36 |
| 3.4.3 | <i>Gráfico de Williamson-Hall</i> | 36 |
| 4 | TEXTURA CRISTALOGRAFICA | 37 |
| 4.1 | Análise de Textura na Difração de raios X em Amostras policristalinas | 37 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.1.1 | <i>Modelo para orientação preferencial</i> | 38 |
| 4.2 | Figura de Polos Inversa | 39 |
| 5 | MÉTODO DE REFINAMENTO RIETVELD | 41 |
| 5.1 | Método de Refinamento Rietveld | 41 |
| 5.1.1 | <i>Crítérios de ajuste</i> | 42 |
| 5.2 | Funções de Correção | 43 |
| 5.2.1 | <i>Deslocamento vertical da amostra</i> | 43 |
| 5.2.2 | <i>Desalinhamento do feixe de raio X</i> | 43 |
| 5.2.3 | <i>Rugosidade da Amostra</i> | 43 |
| 5.2.4 | <i>Background</i> | 44 |
| 5.3 | Análise Quantitativa de Fase | 44 |
| 5.4 | Mínimos Quadrados Não Lineares | 45 |
| 5.4.1 | <i>Método de Newton</i> | 46 |
| 5.4.2 | <i>Método de Gauss-Newton</i> | 46 |
| 5.4.3 | <i>Método de Levenberg-Marquardt</i> | 46 |
| 6 | MATERIAL E MÉTODOS | 48 |
| 6.1 | Desenvolvimento e Recursos do Software | 48 |
| 6.2 | Procedimentos Experimentais | 50 |
| 6.2.1 | <i>Difratômetro Rigaku modelo D/MAX-B</i> | 50 |
| 6.2.2 | <i>LaB₆ SRM 660b</i> | 51 |
| 6.2.3 | <i>Aço ferrítico API 5L X70</i> | 51 |
| 7 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 53 |
| 7.1 | Coeficiente de Absorção Linear | 53 |
| 7.2 | Perfil Instrumental | 53 |
| 7.2.1 | <i>Rigaku modelo D/MAX-B - Tubo de Cu</i> | 54 |
| 7.3 | Refinamento do Aço Ferrítico API 5L X70 | 59 |
| 7.3.1 | <i>Perfil Instrumental do Difratômetro Rigaku modelo D/MAX-B - Tubo de Mo</i> | 59 |
| 7.3.2 | <i>Refinamento do Aço Ferrítico API 5L X70</i> | 60 |
| 8 | CONCLUSÃO | 64 |
| | REFERÊNCIAS | 65 |

1 INTRODUÇÃO

A microestrutura de materiais policristalinos ou de nanomateriais sintetizados na forma de pó pode ser investigada diretamente por meio da difração de raio X, nêutrons ou elétrons. A difração de raio X é de longe a mais utilizada, pois além de permitir análise de um grande número de cristalitos ou grãos em amostras com dimensões de áreas da ordem de cm^2 , é relativamente rápida e barata (PADILHA and SICILIANO Jr., 2005).

O conjunto de dados obtidos através da difração de raio X de pó é chamado de difratograma e traz informações valiosas. Por exemplo, a posição dos perfis de difração fornece os parâmetros de rede, a intensidade integrada relativa fornece informações sobre posições e ocupações atômicas ou de densidade eletrônica, orientações preferenciais e quantificação de fases, a forma permite a investigação da microestrutura do material, como tamanho dos cristalitos e a microdeformação (CULLITY and STOCK, 2001). A geometria do equipamento, propriedades do feixe de raio X, coeficiente de absorção linear e preparo da amostra provocam alterações na posição, intensidade integrada relativa e forma do perfil, e sua determinação é fundamental para a obtenção de melhores resultados (KLUG and ALEXANDER, 1974). Essas informações podem ser obtidas por meio de softwares que executam o método de refinamento de estrutura desenvolvido por RIETVELD (1969), que consiste no ajuste dos valores dos parâmetros usados para calcular o difratograma teórico minimizando o resíduo.

Em aços laminados a presença de textura e deformação dificultam o refinamento Rietveld e a obtenção de informações através desse método (MIRANDA, 2004). Nesse contexto é necessário o desenvolvimento de softwares de refinamento Rietveld que considerem os efeitos da textura e da deformação na intensidade e posição dos perfis, respectivamente. Nesse trabalho, propôs-se o desenvolvimento de um software de refinamento Rietveld que considera os efeitos instrumentais e que possa refinar materiais com textura obtendo a figura de polos inversa na direção do vetor de difração.

Os capítulos 2, 3, 4 e 5 trazem uma revisão bibliográfica cuja principal intenção é discutir as equações utilizadas na construção do software de refinamento Rietveld, seus parâmetros refináveis e conceitos necessários para o entendimento do processo e dos resultados do refinamento Rietveld. Os capítulos 6, 7 e 8 mostram respectivamente a metodologia, os principais resultados e as conclusões.

O capítulo 2 mostra os conceitos iniciais de cristalografia, como cela unitária, posição atômica e planos cristalográficos e uma breve história sobre a difração de raio X em cristais. Mostra também a lei de Bragg e o fator de estrutura, que são a base para construção do software de refinamento, os efeitos da absorção de raio X e o fator de Lorentz-polarização.

O capítulo 3 trata do perfil de difração, que é a convolução perfil microestrutural e instrumental. Mostra a função pseudo-Voigt utilizada para ajustar o perfil de

difração, e as funções que representam os efeitos instrumentais de um difratômetro com geometria Bragg-Brentano com fenda receptora. Por fim mostra a equação de Scherrer e os efeitos da microdeformação.

O capítulo 4 mostra os efeitos da textura cristalográfica na intensidade integrada relativa, e as funções utilizadas para modelar esse efeito. Por fim, foi proposto um método para obter a figura de polos inversa na direção do vetor de difração utilizando os parâmetros da função de orientação preferencial obtidos no refinamento Rietveld.

O capítulo 5 mostra detalhes sobre o método de refinamento Rietveld, o cálculo da intensidade, do fator de espalhamento atômico e dos R' s utilizados para acompanhar o processo de refinamento. Também mostra o método dos mínimos quadrados não lineares implementado no software de refinamento.

O capítulo 6 apresenta o desenvolvimento do software de refinamento Rietveld, seus principais recursos e parâmetros refináveis. Descreve o equipamento e as amostras utilizadas.

O capítulo 7 mostra os principais resultados e gráficos gerados a partir dos dados do software desenvolvido neste trabalho. Inicialmente foi estudado o ajuste das funções instrumentais e sua influência sobre os parâmetros de rede do padrão de LaB₆ SRM 660b. Foi refinado a estrutura das amostras do aço ferrítico API 5L X70 e plotado a figura de polos inversa na direção do vetor de difração.

O capítulo 8 traz as conclusões a respeito do software desenvolvido, da utilização das funções instrumentais e do método de construção de figura de polos inversa proposto. Por fim traz algumas possíveis melhorias no software e sugestões para futuros trabalhos.

2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

2.1 Geometria dos Cristais

2.1.1 *Sistemas cristalinos*

Um cristal pode ser definido como um sólido composto por átomos, íons ou moléculas arranjadas em um padrão periódico de três dimensões. Sistemas cristalinos são conjuntos de eixo de referência definidos por sua direção e magnitude e portanto são vetores. Os três eixos de referência são denominados \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} , e os ângulos entre esses eixos α , β e γ , sendo que α situa-se entre \vec{b} e \vec{c} , β entre \vec{a} e \vec{c} , e γ entre \vec{a} e \vec{b} (TILLEY, 2014).

Tabela 1 – Os sete sistemas cristalinos.

| Sistema cristalino | Relações axiais |
|--------------------|--|
| Cúbico | $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Tetragonal | $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Ortorrômbico | $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Romboédrico | $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ |
| Hexagonal | $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ |
| Monoclínico | $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ |
| Triclínico | $a \neq b \neq c, \alpha \neq 90^\circ, \beta \neq 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$ |

Fonte: Adaptada de CULLITY and STOCK (2001).

2.1.2 *Cela unitária*

Cela unitária são volumes elementares regulares cujas arestas são paralelas aos eixos vetoriais \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} . Os comprimentos a , b e c e os valores α , β e γ são denominadas parâmetros de rede da cela unitária. Um conceito central em cristalografia é a formação de um cristal pelo empilhamento de cópias idênticas de celas unitárias com a mesma orientação. A menor quantidade de informações necessárias para definir uma estrutura cristalina é o tipo de cela unitária, os parâmetros da cela unitária e a posição de todos os átomos na cela unitária. As posições atômicas são expressas por três coordenadas, x , y e z , que são frações das arestas da cela unitária a , b e c . O número Z indica quantas vezes a fórmula química do material está presente na cela unitária (TILLEY, 2014).

2.1.3 *Índices de Miller, planos e direções*

Os índices de Miller, (hkl) , são usados para identificar os planos internos de uma estrutura cristalina. Os valores de h , k e l são recíprocos às frações das arestas a , b e c da cela unitária, respectivamente, intersectadas por um dado plano; portanto um conjunto de planos paralelos a uma das arestas da cela unitária recebe o índice 0 (zero)

em relação a essa aresta. As interseções negativas são escritas com um barra sobre o número correspondente do índice de Miller como \bar{h} , \bar{k} e \bar{l} . A notação $\{hkl\}$ indica uma família de planos relacionados entre si por simetria. À quantidade de planos presente em cada família damos o nome de multiplicidade. As direções são escritas de modo genérico por notação entre colchetes, $[uvw]$. Os índices u , v e w representam os recíprocos das coordenadas em relação as unidades de repetição a , b e c e definem as coordenadas de um ponto no interior do retículo (TILLEY, 2014).

2.2 Descoberta do Raio X

A descoberta dos raios X é atribuída ao físico alemão W. C. Röntgen no ano de 1895 quando passou a estudar raios catódicos (ZACHARIASEN, 1945), que são radiações eletromagnéticas transversais, como a luz visível, mas de comprimento de onda mais curto, que podem ser produzidos quando a matéria é irradiada por um feixe de partícula ou fótons de alta energia. Os comprimentos de onda usados geralmente para cristalografia de raio X estão entre 0,5 a 2,5 Å (GUINIER, 1963). A energia desses fotons será então:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo e λ é o comprimento de onda.

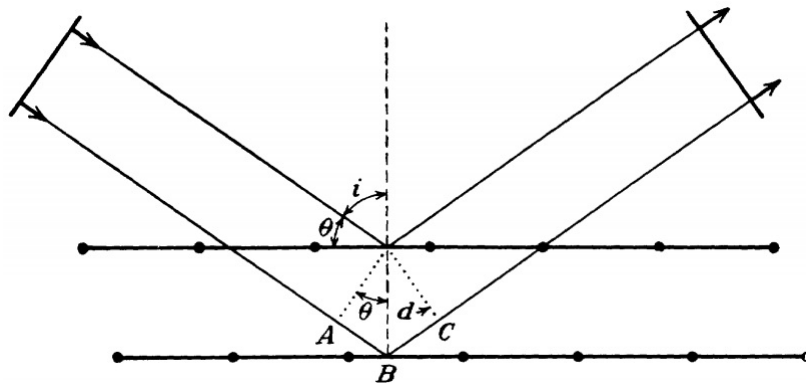
Após a descoberta Van Laue em 1912 sugeriu a possibilidade de usar difração de raio X em cristais, essa possibilidade foi imediatamente confirmada por experimentos, também percebeu que o efeito observado podia ser interpretado com a difração de ondas eletromagnéticas em uma grade tridimensional, e que estava ligado à periodicidade da estrutura cristalina. O melhorado experimento de W. H. e W. L. Bragg contribuiu tanto para o estudo do raio X, como para o estudo da estrutura cristalina, e seus trabalhos demonstraram as consequências fundamentais da descobertas de Von Laue (ZACHARIASEN, 1945).

A difração ocorre devido essencialmente a existência de certas relações entre duas ou mais ondas, caso as ondas estejam em fase ocorre interferência construtiva, do contrário a interferência é destrutiva (CULLITY and STOCK, 2001). A difração de raio X é resultado da combinação de dois diferentes fenômenos: espalhamento por cada átomo individualmente, e interferência entre ondas espalhadas por esses átomos (GUINIER, 1963). A geometria da interferência em cristais pode ser satisfatoriamente discutida apenas com elementos básicos, mas o tratamento da intensidade é uma questão que requer intensas considerações teóricas (ZACHARIASEN, 1945).

2.3 Lei de Bragg

A lei de Bragg proposta por BRAGG and BRAGG (1913) basea-se na idéia de que raios X são refletidos por conjuntos de planos atômicos igualmente espaçados. É essencialmente uma condição para que haja a interferência construtiva, que ocorrerá quando a diferença de caminho entre os feixes incidentes e difratados for um múltiplo inteiro do comprimento de onda do raio X (CULLITY and STOCK, 2001).

Figura 1 – Representação geométrica da lei de Bragg.



Fonte: Adaptada de AZÁROFF (1968).

A Figura 1 mostra a diferença de caminho entre os feixes dos dois planos consecutivos é igual a $\overline{AB} + \overline{BC}$ ocorrendo a interferência construtiva quando for igual a um múltiplo inteiro de comprimento de onda

$$\begin{aligned}\overline{AB} + \overline{BC} &= 2d_{hkl} \sin \theta, \\ n\lambda &= 2d_{hkl} \sin \theta_B,\end{aligned}\quad (2)$$

onde n é um inteiro que representa a ordem da difração, λ é o comprimento de onda do raio X incidentes, d_{hkl} é a distância interplanar e θ_B é o ângulo de incidência, conhecido com ângulo de Bragg.

2.3.1 Distância interplanar

Para usar a lei de Bragg é preciso calcular a distância interplanar d_{hkl} , que é a distância da origem da cela unitária ao plano (hkl) . Conhecendo os parâmetros de rede, tem-se

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V^2} \left[(hbc \sin \alpha)^2 + (kac \sin \beta)^2 + (lab \sin \gamma)^2 + 2hkabc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2hlab^2c (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) + 2kla^2bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \right], \quad (3)$$

$$V = abc \left(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

onde V é volume da cela unitária (NUFFIELD, 1966).

2.4 Espalhamento de Raio X

2.4.1 *Espalhamento por um elétron*

Considerando o espalhamento de um feixe de raio X colimado por um elétron que está na origem de um sistema de coordenadas. Os vetores unitários \mathbf{s}_0 e \mathbf{s} representam a direção do feixe incidente e espalhado, e o vetor espalhamento que é dado por:

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda},$$

o módulo de \mathbf{H} é função do ângulo de espalhamento 2θ , como segue,

$$H = \frac{2|\sin \theta|}{\lambda}.$$

O vetor \mathbf{H} está descrito no espaço onde cada eixo de seu sistema de coordenadas tem dimensões do recíproco da distância, e é chamado espaço recíproco.

2.4.2 *Fator de espalhamento atômico*

O fator de espalhamento atômico f_a é usado pra descrever a eficiência do espalhamento de um dado átomo em uma dada direção, e é definida como a razão entre a amplitude de espalhamento do átomo E_a e do elétron E_e , sobre condições idênticas (CULLITY and STOCK, 2001)

$$f_a = \frac{E_a}{E_e}.$$

O valor máximo de f_a é o número de elétrons presentes no átomo e ocorre quando os elétrons espalham em fase na direção de incidência. As distâncias dos elétrons no átomo são da dimensão do comprimento de onda do raio X fazendo com que conforme aumenta-se o ângulo de espalhamento as ondas espalhadas pelos elétrons sofram interferências parcialmente destrutiva diminuindo E_a e consequentemente f .

Considerando um átomo com uma distribuição esférica de carga com centro coincidente na origem do sistema de coordenadas, e a quantidade de carga, representada pela densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$, presente num dado elemento de volume dV na posição \mathbf{r} será

$$dq = \rho(\mathbf{r})dV.$$

A razão entre as amplitudes espalhadas por esse elemento de volume e pelo elétron na

mesma direção é a razão entre as cargas

$$df = \frac{dE_a}{E_e} = \frac{dq}{e} = \frac{\rho(\mathbf{r})dV}{e}.$$

Ao somar a contribuição de diferentes elementos de volume precisa-se levar em conta a diferença de fase $2\pi i\mathbf{r} \cdot \mathbf{H}$, ou seja, a amplitude da onda espalhada sera igual a

$$df = \frac{\rho(\mathbf{r})}{e} \exp(2\pi i\mathbf{r} \cdot \mathbf{H})dV.$$

O total da onda espalhada por um átomo é calculado somando todos os elementos de volume dV

$$f = \int_V \frac{\rho(\mathbf{r})}{e} \exp(2\pi i\mathbf{r} \cdot \mathbf{H})dV. \quad (5)$$

2.4.3 *Dispersão anômala*

Nas interações de ondas eletromagnéticas com a matéria ocorre dispersão anômala quando o fóton incidente interage com um elétrons ligado, transferindo para ele toda sua energia, deixando o átomo excitado. O fator de espalhamento deve ter um termo complexo adicional devido os efeitos de absorção da radiação pelo átomo

$$f_0 = f + \Delta f' + i\Delta f'',$$

onde $\Delta f'$ e $\Delta f''$ são, respectivamente, a parte real e imaginária da dispersão anômala, que depende da energia dos fótons do feixe incidente. Seus valores geralmente vêm de modelos teóricos para átomos isolados e são bastantes precisos longe da borda de absorção dos átomos do material, no entanto os efeitos de átomos vizinhos são bastantes significativos próximo da borda de absorção.

2.4.4 *Deslocamento atômico*

Os efeitos produzidos por pequenas vibrações dos átomos em torno da sua posição de equilíbrio na rede cristalina no fator de espalhamento atômico do j-ésimo átomo é dado por:

$$f_{aj} = f_{0j} \exp \left[-8 \left(\frac{\pi u_s \sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right]$$

onde f_{0j} é o fator espalhamento do j-ésimo átomo em repouso, u_s é o deslocamento médio do átomo paralelo ao vetor de difração (CULLITY and STOCK, 2001).

2.4.5 Fator de estrutura

Considerando o espalhamento do feixe de raio X pelos n átomos da cela unitária posicionados pelos vetores de posição \mathbf{r}_j . A posição do elemento de volume do j -ésimo átomo com relação a origem da cela unitária é $\mathbf{r}_j + \mathbf{r}$ e o espalhamento é

$$f_j = \int_V \frac{\rho(\mathbf{r})}{e} \exp[2\pi i(\mathbf{r}_j + \mathbf{r}) \cdot \mathbf{H}] dV = f_{aj} \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{H}),$$

$$f_{aj} = \int_V \frac{\rho(\mathbf{r})}{e} \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{H}) dV. \quad (6)$$

O total de onda espalhada pelos n átomos da cela unitária é calculado somando as contribuições de todos os átomos

$$F = \sum_{j=1}^n f_{aj} \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{H}). \quad (7)$$

O espalhamento só será observado quando as três equações de Laue forem satisfeitas

$$\begin{aligned} \mathbf{a} \cdot \mathbf{H} &= h \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{H} &= k \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{H} &= l \end{aligned} \quad (8)$$

onde h , k e k são números inteiros. Os vetores de posição \mathbf{r}_j são dados por $x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}$, onde x_j , y_j , z_j são as coordenadas fracionárias do j -ésimo átomos. Assim temos

$$\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{H} = x_j \mathbf{a} \cdot \mathbf{H} + y_j \mathbf{b} \cdot \mathbf{H} + z_j \mathbf{c} \cdot \mathbf{H} = hx_j + ky_j + lz_j,$$

portanto

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]. \quad (9)$$

Essa equação é conhecida como fator de estrutura, e é simplesmente a combinação das ondas espalhadas pelos n átomos da cela unitária (AZÁROFF, 1968). Na teoria cinemática de difração de raio X a intensidade integrada é proporcional ao quadrado do módulo do fator de estrutura $|F_{hkl}|^2$.

2.5 Absorção de Raio X

Incidindo uma intensidade I_0 de raio X sobre um material homogêneo parte é transmitida e parte é absorvida. A intensidade I em uma espessura T é dado por:

$$I(T) = I_0 e^{-\mu(\lambda)T} \quad (10)$$

onde o $\mu(\lambda)$ é o coeficiente de absorção linear que depende do material, da densidade ρ e do comprimento de onda da radiação incidente. O coeficiente de absorção de massa μ/ρ é uma constante do material e independe do estado físico.

O coeficiente de absorção linear para um material ou amostra com n fases pode ser escrito como:

$$\frac{\mu_m}{\rho_m} = \sum_{i=1}^n w_i \frac{\mu_i}{\rho_i} \quad (11)$$

onde μ_m é o coeficiente de absorção linear do material, ρ_m é a densidade do material, i é o índice da fase e w_i é a fração em massa da i -ésima fase (CULLITY and STOCK, 2001).

2.5.1 Coeficiente de absorção linear

O coeficiente de absorção linear está relacionado com a parte imaginária do fator de estrutura F_0'' para o plano (000), sendo função apenas da parte imaginária do fator de espalhamento atômico, independentemente da posição dos átomos na cela unitária. Que é

$$\mu = \frac{2\pi}{\lambda} \Gamma F_0'', \quad (12)$$

$$\Gamma = \frac{r_e \lambda^2}{\pi V} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} \right) \frac{\lambda^2}{\pi V},$$

onde r_e , m_e , e são respectivamente o raio clássico, a massa e a carga do elétron, c é a velocidade da luz no vácuo e ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo (BATTERMAN and COLE, 1964).

2.5.2 Fator de absorção

A intensidade integrada é proporcional ao fator de absorção que é independente do ângulos de Bragg devido ao equilíbrio de dois efeitos opostos: quando o 2θ é pequeno, a área da amostra irradiada pelo feixe incidente de corte fixo é grande, mas a profundidade de penetração eficaz de raios X é pequena; quando o 2θ é grande a área irradiada é pequena, mas a profundidade de penetração é relativamente grande (CULLITY

and STOCK, 2001). O fator de absorção é dado por:

$$F_{\mu} = \frac{1}{2\mu_m}. \quad (13)$$

2.6 Fator de Lorentz-polarização

A intensidade integrada é proporcional ao modulo quadrado do fator de estrutura, ao fator de absorção e ao fator de Lorentz-polarização

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 F_{\mu} F_{LP}. \quad (14)$$

A radiação característica de tubos de raio X não é estritamente monocromática e possui uma divergência, assim a intensidade do feixe espalhada é proporcional à:

$$F_L = \frac{1}{\sin 2\theta \sin \theta}, \quad (15)$$

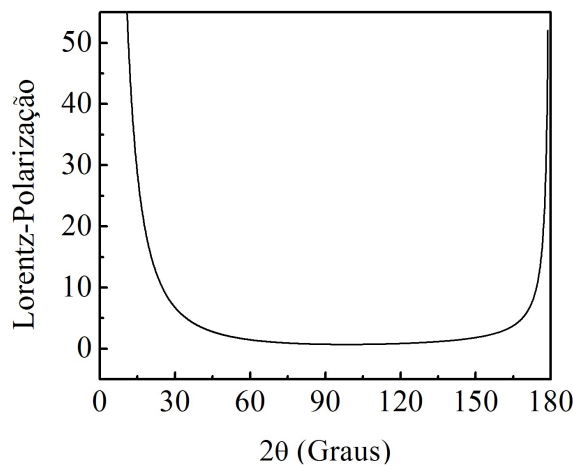
onde F_L é o fator de Lorentz monocromática.

Essa fonte de raio X é considerada não polarizada, mas depois de ter sido espalhada é polarizada. A quantidade de polarização depende do ângulo através do qual ela é espalhada e a intensidade do feixe espalhado é proporcional à:

$$F_P = \frac{(1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta)}{2}, \quad (16)$$

onde F_P é chamado fator de polarização e θ_m é o ângulo do monocromador.

Figura 2 – Fator de Lorentz-polarização.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Das equações 15 e 16 temos

$$F_{LP} = \frac{1}{\sin 2\theta \sin \theta} \frac{(1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta)}{2}, \quad (17)$$

que é o fator de Lorentz-polarização (KLUG and ALEXANDER, 1974), ilustrado na Figura 2.

3 PERFIL DE DIFRAÇÃO

O perfil de difração em um difratograma, representado aqui pela função $f_{pd}(\varepsilon)$, é o resultado dos efeitos instrumentais e de características microestruturais das fases da amostra em estudo. Esse perfil pode ser obtido pela convolução de funções que representam esses efeitos. Representamos essa operação da seguinte forma:

$$f_{pd}(\varepsilon) = f_i(\varepsilon) \otimes f_m(\varepsilon),$$

onde $\varepsilon = 2\theta - 2\theta_B$, $2\theta_B$ é o ângulo de Bragg.

3.1 Convolução

A convolução, ou transformada de área, é um operação matemática entre duas funções resultando em outra função. Para convolução de funções contínuas $f(x)$ e $g(x)$ resultando em $h(x)$ temos

$$(f \otimes g)(x) = h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\zeta)g(x - \zeta)d\zeta,$$

3.2 Função Perfil

Nos softwares de refinamento Rietveld comumente usam-se funções pseudo-Voigt para ajustar o perfil de difração. Essa função caracteriza-se pela combinação linear das funções lorentziana e gaussiana, dada respectivamente pelas equações:

$$f_L(x; \beta_L, x_0) = \frac{2}{\beta_L \pi} \left[1 + \frac{4(x - x_0)^2}{\beta_L^2} \right]^{-1}, \quad (18)$$

$$f_G(x; \beta_G, x_0) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\pi^{\frac{1}{2}}\beta_G} \exp \left[\frac{-4 \ln 2(x - x_0)^2}{\beta_G^2} \right], \quad (19)$$

onde β_L e β_G são as larguras à meia altura, FWHM, das funções e x_0 é a posição do máximo da função. O fator de mistura da função pseudo-Voigt, η , usado no ajuste do perfil de difração é função de 2θ , e dado por:

$$pV = \eta f_L + (1 - \eta) f_G, \quad (20)$$

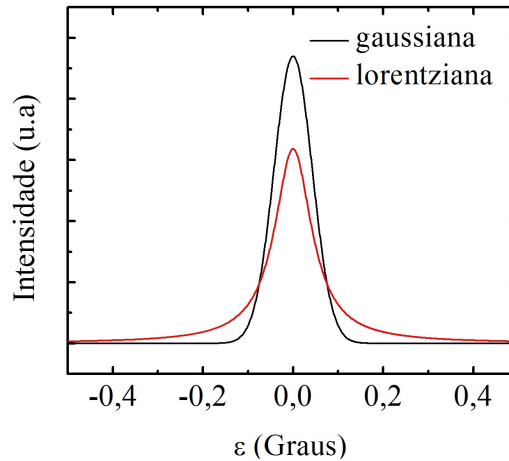
$$\eta(2\theta) = N_A + N_B 2\theta,$$

onde N_A e N_B são os parâmetros de ajuste. A FWHM pode ser expressa por meio da função de Caglioti (CAGLIOTI, PAOLETTI, and RICCI, 1958), dado por

$$(FWHM)^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W,$$

onde U , V e W são parâmetros refináveis. A Figura 3 mostra o gráfico das funções gaussiana e lorentziana.

Figura 3 – Gráfico das funções gaussiana e lorentziana com FWHM de 0.1.



Fonte: Elaborada pelo autor.

THOMPSON, COX, and HASTINGS (1987) proporam uma modificação na maneira de calcular o parâmetros de mistura e a FWHM

$$TCHZ = \eta f_L + (1 - \eta) f_G,$$

onde

$$\eta(\beta_L, \beta_G) = 1.36603q - 0.47719q^2 + 0.1116q^3,$$

$$q = \frac{\beta_L}{\beta},$$

$$\beta = (\beta_G^5 + A\beta_G^4\beta_L + B\beta_G^3\beta_L^2 + C\beta_G^2\beta_L^3 + D\beta_G\beta_L^4 + \beta_L^5),$$

$$A = 2.69269, \quad B = 2.42843, \quad C = 4.47163, \quad D = 0.07842,$$

$$\beta_G = \left(U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{Z}{\cos^2 \theta} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (21)$$

$$\beta_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta}. \quad (22)$$

Esses parâmetros são comumente relacionados aos diferentes fatores que provocam o alargamento dos perfis de difração: V e W relacionados com os efeitos instrumentais, U e X com alargamento provocado pela microdeformação, e Z e Y pelo alargamento devido ao tamanho de cristalito.

3.3 Perfil Instrumental

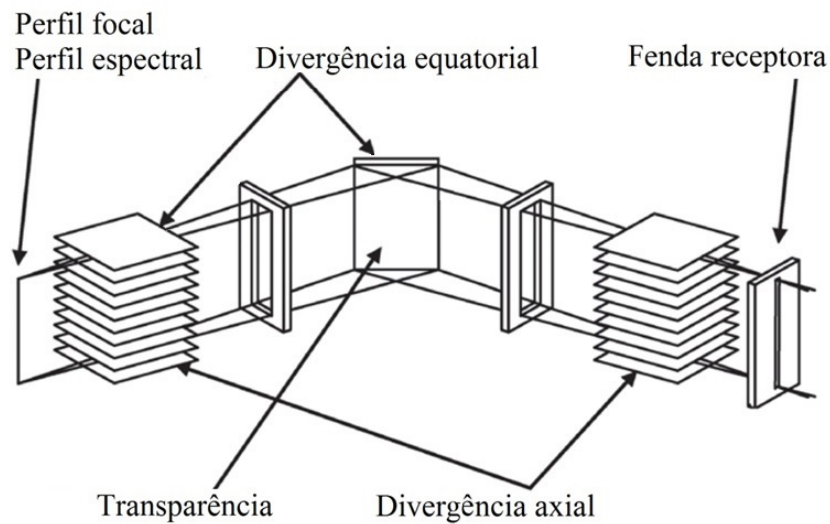
A influência da geometria do difratômetro e de propriedades do feixe de raio X na medida pode ser determinada conhecendo o perfil instrumental f_i , que pode ser

calculado como a convolução múltipla de funções que representam diferentes efeitos instrumentais (KLUG and ALEXANDER, 1974). Para difratômetros com geometria Bragg-Brentano com fenda receptora tem-se as seguintes funções:

$$f_i(\varepsilon) = f_f \otimes f_r \otimes f_e \otimes f_A \otimes f_F \otimes f_\mu,$$

onde f_f , f_r , f_e , f_A , f_F e f_μ são, respectivamente, perfil focal, fenda receptora, perfil espectral, divergência axial, divergência equatorial e transparência da amostra. A Figura 4 ilustra a relação das funções instrumentais com diferentes partes do difratômetro.

Figura 4 – Funções instrumentais para difratômetros com geometria Bragg-Brentano com fenda receptora.



Fonte: Adaptada de HIMEDA (2012).

3.3.1 Perfil focal

O perfil focal do feixe de raio X incidente pode ser aproximado por uma função gaussiana (KLUG and ALEXANDER, 1974) como segue:

$$f_f(\varepsilon; w_f) = f_G(\varepsilon; w_f, 0),$$

onde f_G é a função gaussiana, w_f é a FWHM do perfil focal.

3.3.2 Fenda receptora

Muitos difratômetros comerciais tem uma seleção de fenda receptora variando de 0.05 mm a 0.3 mm de largura. A função de aberração de uma fenda receptora perfeitamente alinhada é uma função impulso dado por:

$$f_r(\varepsilon; l_r) = \begin{cases} \frac{1}{2w_r} & \text{para } -w_r \leq \varepsilon \leq w_r \\ 0 & \text{para outro} \end{cases} \quad (23)$$

onde $w_r = \frac{l_r}{2R}$, l_r é a largura da fenda e R é o raio do goniômetro (CHEARY, COELHO, and CLINE, 2004).

3.3.3 Perfil espectral

O efeito do espectro da radiação Cu $K\alpha$ sobre o difratograma é aproximado por duas funções Lorentziana como segue:

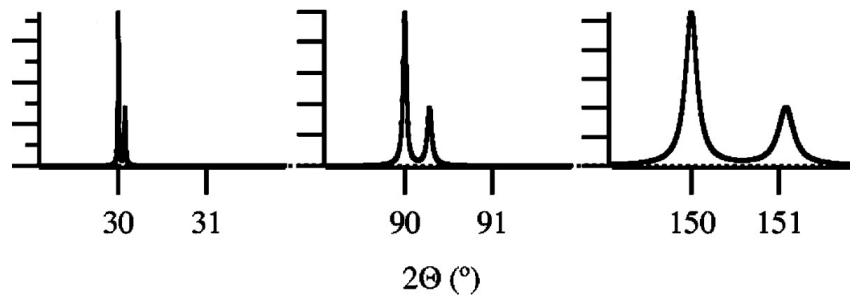
$$f_e(\varepsilon; \Delta\lambda_i, \lambda_i) = \rho f_L(\varepsilon; \beta_{L1}, 0) + (1 - \rho) f_L(\varepsilon; \beta_{L2}, \Delta 2\theta), \quad (24)$$

$$\Delta 2\theta = 2 \arcsin \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \sin \theta_{B1} \right) - 2\theta_{B1},$$

$$\beta_{Li} = \frac{\Delta\lambda_i}{\lambda_i} \tan \theta_{Bi},$$

onde ρ é a relação da intensidade do $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, e λ_i e $\Delta\lambda_i$ são o comprimento e a FWHM do $K\alpha_i$ (IDA and TORAYA, 2002). A Figura 5 mostra a dependência da função com 2θ .

Figura 5 – Dependência do perfil espectral do Cu $K\alpha$ com o ângulo 2θ . Gráfico da Equação (24) para $\rho = 1/3$, $\lambda_1 = 1.5405981 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.54443 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda_1 = 0.00058 \text{ \AA}$ e $\Delta\lambda_2 = 0.00077 \text{ \AA}$.



Fonte: Adaptada de IDA and TORAYA (2002).

3.3.4 Divergência axial

A aberração divergência axial é a principal causadora da assimetria no perfil de difração. A Função devido a essa é dada por:

$$f_A(\varepsilon; \Phi_A, 2\theta_B) = \frac{2}{\pi\psi^2} \exp \left[\left(t - \frac{1}{t} \right) \frac{\varepsilon}{\psi^2} \right] K_0 \left[\left(t - \frac{1}{t} \right) \frac{|\varepsilon|}{\psi^2} \right]$$

onde $t = \tan \theta_B$, $\psi = \frac{\Phi_A}{2\sqrt{\ln 2}}$ é a FWHM, Φ_A é o parâmetro que define a função divergência axial, e $K_0(x)$ é a função de Bessel modificada de segundo tipo (IDA, 1998). A Figura 6 mostra os efeitos da divergência axial e sua dependência com 2θ .

Essa função é exatamente equivalente à convolução de duas outras funções (IDA and TORAYA, 2002):

$$f_{A-}(\varepsilon; \Phi_A, 2\theta_B) = \begin{cases} \frac{2t}{\pi^{1/2}t\psi^2} \left(\frac{-\psi^2}{2t\varepsilon}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{2t\varepsilon}{\psi^2}\right) & \text{se } \varepsilon \leq 0 \\ 0 & \text{se } \varepsilon > 0 \end{cases} \quad (25)$$

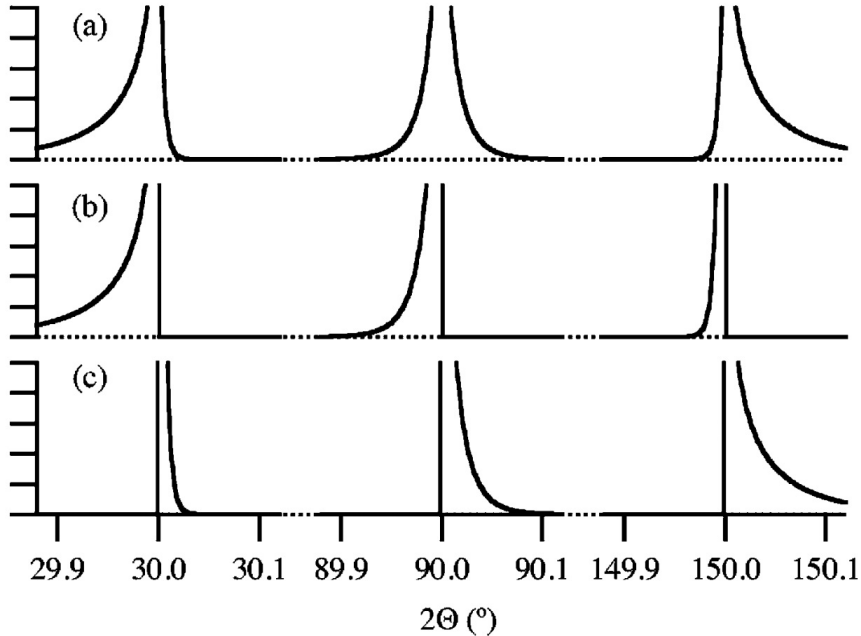
e

$$f_{A+}(\varepsilon; \Phi_A, 2\theta_B) = \begin{cases} \frac{2}{\pi^{1/2}t\psi^2} \left(\frac{t\psi^2}{2\varepsilon}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{2\varepsilon}{t\psi^2}\right) & \text{se } \varepsilon \geq 0 \\ 0 & \text{se } \varepsilon < 0 \end{cases} \quad (26)$$

que é

$$f_A(\varepsilon; \Phi_A, 2\theta_B) = f_{A-}(\varepsilon; \Phi_A, 2\theta_B) \otimes f_{A+}(\varepsilon; \Phi_A, 2\theta_B). \quad (27)$$

Figura 6 – Dependência da divergência axial, f_A , com o ângulo 2θ . (a) Gráfico da Equação (27) para $\Phi_A = 5^\circ$, (b) componente f_{A-} Equação (25), e (c) componente f_{A+} Equação (26).



Fonte: Adaptada de IDA and TORAYA (2002).

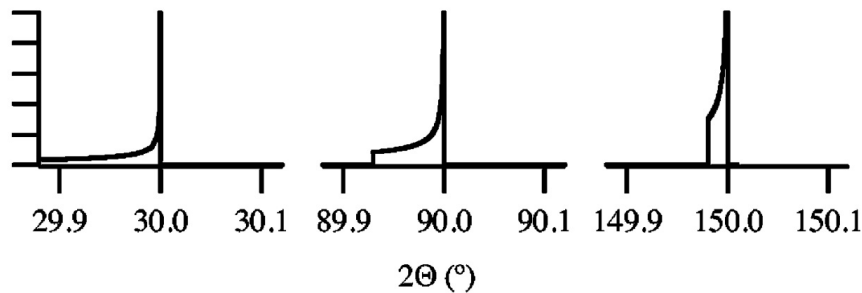
3.3.5 Divergência equatorial

Embora o efeito de assimetria nos perfis de difração seja predominantemente devido a divergência axial, os efeitos da divergência equatorial, também chamado de amostra plana, contribuem para essa assimetria. Essa função é dado por:

$$f_F(\varepsilon; \Phi_F, 2\theta_B) = \begin{cases} -\frac{1}{2\gamma_F} \left(\frac{\varepsilon}{\gamma_F}\right)^{1/2} & \text{para } \gamma_F < \varepsilon < 0 \\ 0 & \text{para outro} \end{cases} \quad (28)$$

onde $\gamma_F = -\frac{\Phi_F^2}{2\tan\theta_B}$ para o ângulo de divergência equatorial Φ_F (IDA and KIMURA, 1999a). A Figura 7 mostra os efeitos da divergência equatorial e sua dependência com 2θ .

Figura 7 – Dependência da função divergência equatorial com o ângulo 2θ . Gráfico da Equação (28) para $\Phi_F = 2^\circ$.



Fonte: Adaptada de IDA and TORAYA (2002).

3.3.6 Transparência da amostra

Para amostras muito absorvedoras os efeitos de assimetria nos perfis de difração são predominantemente devido à divergência axial e equatorial, no entanto o efeito de transparência também contribui e não é insignificante para amostras pouco absorvedoras. O efeito de transparência para uma amostra de espessura infinita é dada por por (IDA and KIMURA, 1999b):

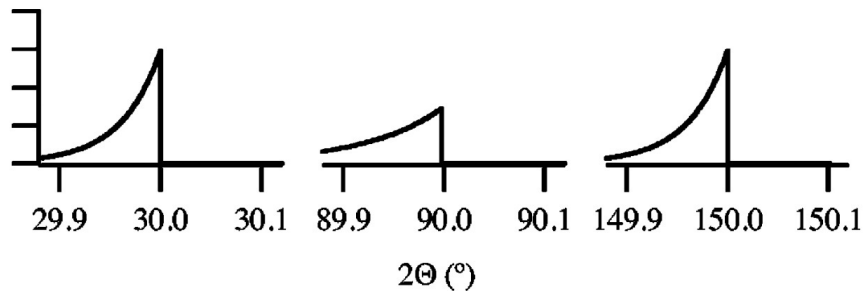
$$f_\mu(\varepsilon; \mu_m, R, 2\theta_B) = \begin{cases} \frac{1}{\delta} \exp\left(\frac{\varepsilon}{\delta}\right) & \text{para } \varepsilon \leq 0 \\ 0 & \text{para outro} \end{cases} \quad (29)$$

onde $\delta = \frac{\sin 2\theta_B}{2\mu_m R}$, μ é o coeficiente de absorção linear, e R é o raio do goniômetro. A Figura 8 mostra os efeitos da transparência da amostra e sua dependência com 2θ . Em amostras poucos absorvedoras que não podem ser consideradas infinitas, ε tem um limite inferior dado por $\gamma_\mu = -\frac{2T \cos\theta_B}{R}$, onde T é espessura da amostra (CHEARY, COELHO,

and CLINE, 2004), e a função tem a seguinte forma:

$$f_{\mu}(\varepsilon; \mu_m, R, 2\theta_B) = \begin{cases} \frac{1}{\delta \left[1 - \exp\left(\frac{\gamma\mu}{\delta}\right) \right]} \exp\left(\frac{\varepsilon}{\delta}\right) & \text{para } \gamma\mu < \varepsilon < 0 \\ 0 & \text{para outro} \end{cases}$$

Figura 8 – Dependência da função transparência da amostra com o ângulo 2θ . Gráfico da Equação (29) para $\mu = 2000 \text{ m}^{-1}$ e $R = 0.185 \text{ m}$.



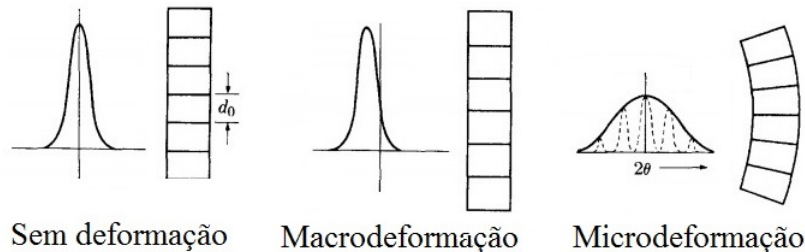
Fonte: Adaptada de IDA and TORAYA (2002).

3.4 Análise de Tamanho de Partícula e Microdeformação

3.4.1 Microdeformação

As deformações na rede cristalina são variações no parâmetro de rede e são responsáveis pelo alargamento e deslocamento dos perfis. Temos dois tipos de deformação: microdeformação e macrodeformação, ilustradas na Figura 9. A Microdeformação varia de um cristalito para outro ou até mesmo de parte do grão para outra. No outro caso a deformação pode ser uniforme em longas distâncias, então é referido como macrodeformação (CULLITY and STOCK, 2001).

Figura 9 – Efeito das deformações nos perfis de difração.



Fonte: Adaptada de CULLITY and STOCK (2001).

Uma pequena variação não uniforme nos parâmetros de rede Δd provoca uma microdeformação ϵ , definida por

$$2\epsilon = \frac{\Delta d}{d}. \quad (30)$$

Diferenciando a lei de Bragg tem-se

$$\frac{\Delta d}{d} = \cot \theta \Delta \theta,$$

$$\Delta(2\theta) = 2 \frac{\Delta d}{d} \tan \theta.$$

O primeiro membro da equação representa a FWHM devido a microdeformação, β_ϵ . Da Equação 30 tem-se

$$\beta_\epsilon = 4\epsilon \tan \theta. \quad (31)$$

3.4.2 Equação de Scherrer

Scherrer relaciona o tamanho de partículas com o alargamento de um perfil no padrão de difração (GUINIER, 1963), através da seguinte equação

$$\beta_D = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} \quad (32)$$

onde D é o tamanho médio das partículas, K é um fator de forma, λ é o comprimento de onda, β_D é FWHM do perfil provocada pelo tamanho de cristalito.

3.4.3 Gráfico de Williamson-Hall

O gráfico de Williamson-Hall (WH) (WILLIAMSON and HALL, 1953) é uma ferramenta que possibilita extrair o tamanho de partícula e a microdeformação a partir da posição e das larguras dos perfis nos padrões de difração. Considerando que a FWHM do perfil estrutural é a convolução de perfis lorentzianos para o tamanho de partícula e a microdeformação, temos que essa nova FWHM é dada por

$$\beta = \beta_D + \beta_\epsilon. \quad (33)$$

Das Equações 31, 32 e 33 temos

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{K}{D} + \frac{4\epsilon \sin \theta}{\lambda}. \quad (34)$$

A aplicação prática dessa equação consiste na construção de um gráfico de $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ versus $\frac{4 \sin \theta}{\lambda}$, semelhantemente à equações do tipo $y = a + bx$. Explorando a linearidade do WH pode-se obter os valores de microdeformação e tamanho de partículas a partir do coeficiente angular e linear da reta.

4 TEXTURA CRISTALOGRÁFICA

Cada cristalito em um agregado policristalino tem orientação cristalográfica diferente dos seus vizinhos da ordem de dezenas de graus. As orientações de todos os cristalitos podem tanto estarem concentradas, em maior ou menor grau, ao redor de alguma ou de algumas orientações particulares, pode-se então dizer que o agregado cristalino tem orientação preferencial ou textura cristalográfica. Define-se, então, textura como a forma de distribuição das orientações dos cristais constituintes do material. Quando a distribuição dos cristalitos se dá em direções preferenciais, diz-se que o material possui textura, logo um material com uma distribuição aleatória dos cristalitos pode ser considerado sem textura (PADILHA and SICILIANO Jr., 2005).

Muitas propriedades físicas de sólidos cristalinos são anisotrópicas, isto é, dependem da direção cristalográfica em que são medidas, por exemplo: módulo de elasticidade, condutividade elétrica e índice de refração. A correspondente propriedade medida em um material policristalino é a média das propriedades dos cristalitos individuais e dependerá da distribuição dos cristais no material (WENK, 1985).

Em geral textura cristalográfica é dado por componente, que é uma orientação cristalina onde se concentram um razoável porção dos cristalitos da amostra. Em chapas laminadas fixamos a posição do cristalito em relação ao eixos da DL (direção de laminação), DN (direção normal) e DT (direção transversal), a componente de textura é representada pelo plano (hkl) cristalino paralelo à DN, e pela direção $[uvw]$ pertencente ao plano (hkl) , que é paralelo à DL.

4.1 Análise de Textura na Difração de raio X em Amostras policristalinas

A textura cristalográfica pode causar variação considerável na intensidade integrada. Essa variação é proporcional à densidade de planos ρ_{hkl} cuja normal é paralelo ao vetor de difração \mathbf{H} ,

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 F_{\mu} F_{LP} \rho_{hkl}. \quad (35)$$

Para um material sem textura cristalográfica essa densidade é igual a 1.

Assim é possível estudar a textura cristalográfica através da densidade ρ_{hkl} , também chamada de coeficiente de textura. Pode-se calcular o coeficiente de textura através da equação

$$\rho_{hkl} = \frac{\frac{I'_{hkl}}{I_{hkl}}}{\frac{1}{n} \sum \frac{I'_{hkl}}{I_{hkl}}},$$

onde I'_{hkl} e I_{hkl} são respectivamente as intensidades integradas de uma amostra com

textura e de uma sem textura ou calculada teoricamente.

Se apenas algumas reflexões são disponíveis a equação torna-se inexata, por isso é importante maximizar o número de perfis observados no difratograma (BARRETT and MASSALSKI, 1992). Para isso uma sugestão é usar comprimentos de ondas curtos com o $K\alpha$ do Mo.

4.1.1 Modelo para orientação preferencial

A intensidades integrada pode ser corrigida para orientação preferencial com um perfil de densidade de polos. Uma forma conveniente é aproximar esse perfil com uma função de parâmetros ajustáveis durante o refinamento Rietveld de estrutura (DOLLASE, 1986).

O modelo de March-Dollase (1986) é bastante utilizado nas correções da orientação preferencial no refinamento Rietveld, e é dado por

$$\rho_{hkl}(\phi; r) = \left(r^2 \cos^2 \phi + \frac{1}{r} \sin^2 \phi \right)^{-\frac{3}{2}},$$

onde ϕ é o ângulo entre as direções normais ao plano preferencial ($h'k'l'$) e a um plano qualquer (hkl) e r é o parâmetro refinável. Para r igual a 1 tem ausência de orientação preferencial e ao se aproximar de zero tem aumento da densidade para planos próximos do ($h'k'l'$). Para uma cela unitária arbitraria o ângulo ϕ pode ser calculado através da seguinte equação

$$\begin{aligned} \cos \phi = & \frac{1}{V^2} [hh' (bc \sin \alpha)^2 + kk' (ac \sin \beta)^2 + hh' (ab \sin \gamma)^2 + \\ & (kl' + lk') a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + (hl' + lh') ab^2 c (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \\ & (hk' + kh') abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)]. \end{aligned} \quad (36)$$

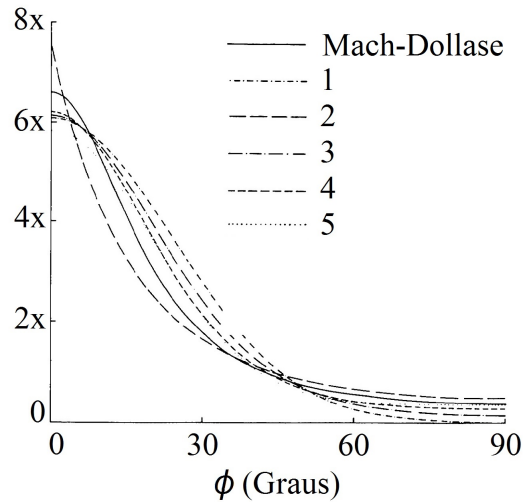
Tabela 2 – Outras modelos para correção de orientação preferencial no refinamento Rietveld.

| Índice da função | Funções |
|------------------|--|
| 1 | $\rho_{hkl}(\phi; G) = \exp[-G\phi^2]$ |
| 2 | $\rho_{hkl}(\phi; G) = \exp \left[-G \left(\frac{\pi}{2} - \phi \right)^2 \right]$ |
| 3 | $\rho_{hkl}(\phi; G) = \exp[-G \sin^2 \phi]$ |
| 4 | $\rho_{hkl}(\phi; G) = \exp[-G(1 - \cos^3 \phi)]$ |
| 5 | $\rho_{hkl}(\phi; G, G_2) = G + (1 - G) \exp(G_2 \phi^2)$ |

Fonte: Adaptada de DOLLASE (1986).

Na tabela 2 estão listadas outras funções utilizadas para correção da orientação preferencial, onde G e G_2 são os parâmetros refináveis. A Figura 10 mostra o gráfico dessas seis funções.

Figura 10 – Perfil de figura de polo inversa para o modelo de March-Dollase e os modelos da Tabela 2 .



Fonte: Adaptado de DOLLASE (1986).

4.2 Figura de Polos Inversa

Na figura de polo inversa registra-se a densidade de planos (hkl) normais a uma determinada direção da amostra sobre um triângulo estereográfico característicos do sistema cristalino do material, e é representado por linha de isodensidade de polos.

Convencionalmente para construir uma figura de polos inversa através da difração de raio X de pó primeiro obtém-se um difratograma com o vetor de difração normal à superfície a qual queira obter a figura de polo inversa, em seguinte calcula-se o coeficiente de textura para os perfis observados e associa-o ao ponto da projeção estereográfica, ou ao triângulo estereográfico que representa o sistema cristalino do material em estudo. Esse método é limitado pelo número de planos difratantes no intervalo angular da medida.

É proposto um método para construção de figuras de polos inversas com os parâmetros das funções modelo para orientação preferencial obtidos ao final do refinamento Rietveld. Para isso é preciso associar as coordenadas (X, Y) da projeção estereográfica ao valor da densidade de polos, ρ_{hkl} , expresso pela função orientação preferencial.

As coordenadas (X, Y) estão relacionadas com a direção $[uvw]$ normal a um dado plano (hkl). Para isso foi utilizado as relações contidas no trabalho de LIU and LIU (2012). Tomando o sistema cartesiano (x_1, x_2, x_3) como padrão na representação da direção $[uvw]$, pode-se transformá-la em coordenadas (X, Y) utilizando as equações

$$u_i = \frac{x_i}{(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2)^{\frac{1}{2}}}, \quad (37)$$

$$X = \frac{u_1}{1 + u_3}, \quad Y = \frac{u_2}{1 + u_3}.$$

Para cristais com sistemas cúbicos os índices das direções são os mesmos dos

planos e são o recíproco do sistema cartesiano (x_1, x_2, x_3) . No entanto para cristais com sistema arbitrário, por exemplo triclinico, os índices das direções não são necessariamente os mesmos dos planos, necessitando fazer uma transformação representada pela equação matricial

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\sin^2 \alpha}{a^2 V} & \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{abY} & \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{acV} \\ \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{abV} & \frac{\sin^2 \beta}{b^2 V} & \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{bcY} \\ \frac{abV}{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta} & \frac{b^2 V}{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha} & \frac{bcY}{c^2 V} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}.$$

E a direção pode ser representada em termo de coordenadas cartesianas. Com o eixo a da cela unitária do cristal paralelo ao eixo x_1 do sistema cartesiano temos a transformação representada pela equação matricial

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a \sin \beta & \frac{a(\cos \gamma - \cos \alpha \cos \beta)}{\sin \beta} & 0 \\ 0 & b \sin \alpha (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{\frac{1}{2}} & 0 \\ a \cos \beta & b \cos \alpha & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}.$$

Seja $f_{pi} : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$ a função figura de polos inversa para uma fase com n orientações preferenciais, expressa como

$$f_{pi}(X, Y) = \sum_{i=1}^n \rho_{hkl}(\phi_{hkl}, r_i),$$

onde a coordenada (X, Y) está relacionadas com a direção $[uvw]$ normal a um dado plano (hkl) , ρ_{hkl} é a função de orientação preferencial, ϕ_{hkl} é o ângulo entre as direções normais ao plano da i -ésima direção preferencial $(h'k'l')_i$ e a um plano qualquer (hkl) , e r_i é o parâmetro refinável da i -ésima direção preferencial.

5 MÉTODO DE REFINAMENTO RIETVELD

5.1 Método de Refinamento Rietveld

O método de refinamento de estrutura desenvolvido por Rietveld (RIETVELD, 1969) é uma poderosa ferramenta utilizada na análise microestrutural de amostras cristalinas, fazendo uso de dados de difração por pó de raio X ou nêutron.

No método de refinamento Rietveld inserimos as informações da cela unitária da estrutura cristalina de cada fase e utilizamos o método dos mínimos quadrados não lineares para ajustar os parâmetros das funções utilizadas para calcular o difratograma teórico afim de aproximá-lo do difratograma medido. O método dos mínimos quadrados consiste na minimização de uma quantidade denominada resíduo, dada pela equação:

$$S_y = \sum_i^n w_i (y_{oi} - y_{ci})^2, \quad (38)$$

em que n é o número de pontos experimentais, y_{oi} e y_{ci} são, respectivamente, as intensidades observadas experimentalmente e calculadas no i -ésimo ponto e w_i é o desvio para cada ponto da intensidade dado por $\frac{1}{y_{oi}}$.

A intensidade do i -ésimo ponto do difratograma calculado usado durante o refinamento Rietveld é dada pela equação:

$$y_{ci} = S_R F_{LP} F_\mu s \sum_{hkl} (m_{hkl} |F_{hkl}|^2 \rho_{hkl}) f_{pd}(\varepsilon + \Delta 2\theta_Z + \Delta 2\theta_{dv}) + y_{bgi},$$

onde S_R é função rugosidade da amostra, F_{LP} é o fator de Lorentz-polarização, F_μ é o fator de absorção, s é o fator de escala, hkl representa os índices de Miller para a reflexão de Bragg $2\theta_B$, m_{hkl} é a multiplicidade da família de planos hkl , F_{hkl} é o fator de estrutura da família de plano hkl , ρ_{hkl} é a função direção preferencial, f_{pd} é a função perfil difratado, $\varepsilon = 2\theta - 2\theta_B$, $\Delta 2\theta_Z$ é o desalinhamento do feixe de raio X, $\Delta 2\theta_{dv}$ é a função deslocamento vertical da amostra e y_{bgi} é a intensidade da função background.

O fator de estrutura é dado por:

$$F_{hkl} = \sum_j n_j f_{aj} \sum_r \exp[2\pi i(hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})],$$

onde

$$f_{aj} = f_{0j} \exp \left[-8 \left(\frac{\pi u_s \sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right]$$

é o fator de espalhamento atômico do j -ésimo átomo, f_{0j} e u_{sj} são, respectivamente, fator de espalhamento do átomo em repouso e o deslocamento atômico do j -ésimo átomo, n_j é o fator de ocupação do j -ésimo átomo, x_{jr} , y_{jr} e z_{jr} é a posições do r -ésimo sítio do

j-ésimo átomo na cela unitária.

Na ausência de resultados experimentais confiáveis para calcular os fatores de espalhamento, o melhor é usar os resultados teóricos nos cálculos. O fator de espalhamento é complexo e seu módulo determina a amplitude do espalhamento (GUINIER, 1963),

$$f_0 = f + \Delta f' + i\Delta f'',$$

onde os termos $\Delta f'$ e $\Delta f''$ são respectivamente a parte real e imaginária da dispersão anômala, e seus valores dependem da energia do feixe incidente e estão tabelados (MERRITT, 2010). A parte real do fator de espalhamento atômico f que depende do ângulo de espalhamento é calculado a partir da equação

$$f = \sum_{i=1}^4 a_i \exp \left[-b_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right] + c$$

onde valores de a_i , b_i e c estão tabelados.

5.1.1 Critérios de ajuste

No refinamento Rietveld tem-se a minimização do resíduo, Equação (38), no entanto a convergência pode ser acompanhada verificando os valores dos R' s ao final de cada ciclo de refinamento, valores estes calculados baseados nas intensidades observadas e calculadas, número de pontos medidos e de parâmetros refinado, e que indicam para o usuário como prosseguir no refinamento.

O R ponderado ou R_{wp} , é definido como:

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_i^n w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i^n w_i y_{oi}^2} \right)^{\frac{1}{2}},$$

e é o mais significativo dos R' s devido seu numerador ser a própria função resíduo, por essa razão reflete melhor a evolução do refinamento. No decorrer do refinamento esse valor deve estar sendo minimizado, caso ele esteja aumentando é indicativo que algum parâmetro está divergindo do seu valor real.

Outro fator importante é o S que é a razão entre o R_{wp} e seu valor estatisticamente esperado R_{exp} ,

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \left(\frac{S_y}{N - P} \right)^{\frac{1}{2}},$$

$$R_{exp} = \left(\frac{N - P}{\sum_i^n w_i y_{oi}^2} \right)^{\frac{1}{2}},$$

onde N é o número de pontos observados e P o número de parâmetros refinados. Ao

final do refinamento o valor do S deve estar próximo de 1.0, indicando que o para aquelas dados experimentais o R_{wp} já atingiu seu valor mínimo (YOUNG, 2002).

5.2 Funções de Correção

O modo de preparo da amostra e do equipamento de medida pode interferir no difratograma medido. Deslocamento vertical da amostra, desalinhamento do feixe e rugosidade, por exemplo podem trazer conseqüências na posição e intensidades dos perfis de difração necessitando de funções de correção globais aplicadas a todas as fases.

5.2.1 *Deslocamento vertical da amostra*

No posicionamento da amostra podem ocorrer desvios verticais com relação ao centro no goniômetro, esses desvios provocam deslocamentos nas posições dos perfis de difração (CULLITY and STOCK, 2001). A correção desse efeito consiste na utilização da equação

$$\Delta 2\theta_{dv} = \frac{2d_v}{R} \cos \theta,$$

onde d_v é o parâmetros refinável que representa o deslocamento vertical da amostra com relação ao centro do goniômetro.

5.2.2 *Desalinhamento do feixe de raio X*

Um desalinhamento no feixe de raio X por um valor $2\theta_Z$, provoca um deslocamento nos perfis de difração de $2\theta_Z$ constante para todo o difratograma.

5.2.3 *Rugosidade da Amostra*

Trabalhos como os de SUORTTI (1972) e PITSCHKE, HERMANN, and MATTERN (1993) mostram que a rugosidade da amostra pode diminuir a intensidade dos picos a baixo ângulo. Em seus trabalhos foram apresentados modelos para corrigir esse efeito que são largamente utilizados em software de refinamento, em que p e q são os parâmetros refináveis.

Modelo de Suortti:

$$S_R = 1 - pe^{-q} + pe^{-\frac{q}{\sin \theta}},$$

Modelo de Pitschke:

$$S_R = 1 - pq(1 - q) - \left(\frac{pq}{\sin \theta}\right) \left(1 - \frac{q}{\sin \theta}\right).$$

5.2.4 Background

O background ocorre principalmente por porções de material amorfo presentes na amostra. Para representar o background usamos o somatório de 10 polinômios de Tchebychev de primeira ordem:

$$y_{bgi} = \sum_{n=0}^9 a_n T_n(2\theta_i),$$

onde a_n é parâmetro refinável que representa o n -ésimo coeficiente do polinômio e T_n é o n -ésimo polinômios de Tchebychev. Os primeiros 10 polinômios de Tchebychev de primeira ordem são:

$$\begin{aligned} T_0(x) &= 1, \\ T_1(x) &= x, \\ T_2(x) &= 2x^2 - 1, \\ T_3(x) &= 4x^3 - 3x, \\ T_4(x) &= 8x^4 - 8x^2 + 1, \\ T_5(x) &= 16x^5 - 20x^3 + 5x, \\ T_6(x) &= 32x^6 - 48x^4 + 18x^2 - 1, \\ T_7(x) &= 64x^7 - 112x^5 + 56x^3 - 7x, \\ T_8(x) &= 128x^8 - 256x^6 + 160x^4 - 32x^2 + 1, \\ T_9(x) &= 256x^9 - 576x^7 + 432x^5 - 120x^3 + 9x. \end{aligned} \tag{39}$$

5.3 Análise Quantitativa de Fase

Se não é usado padrão interno e o conteúdo amorfo é considerado insignificante. Considerando que as n fases cristalinas presentes constituem 100% da amostra pode-se calcular a fração em massa através da relação

$$w_i = \frac{s_i Z_i M_i V_i}{\sum_{j=1}^n s_j Z_j M_j V_j},$$

onde i e j são índices das fases, w_i é a fração em massa da i -ésima fase, s_i é o fator de escala da i -ésima fase, $Z_i M_i$ e V_i são a massa atômica e o volume da cela unitária da i -ésima fase (TAYLOR and MATULIS, 1991).

Considerando agora o coeficiente de absorção linear, o tamanho, forma e distribuição das partículas de cada fase é necessário corrigir o efeito da microabsorção. A

equação para a quantificação das fases é

$$w_i = \frac{s_i Z_i M_i V_i / \tau_i}{\sum_{j=1}^n s_j Z_j M_j V_j / \tau_j},$$

onde τ_i é o fator de microabsorção das partículas da i -ésima fase, dada pela equação

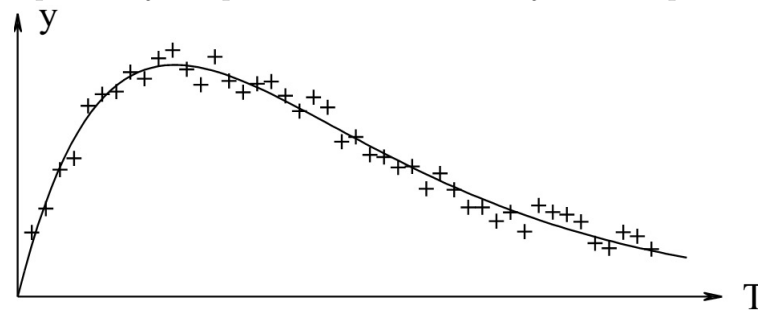
$$\tau_i = \frac{1}{v_i} \int_0^{v_i} \exp [-(\mu_i - \bar{\mu})x] dv_i,$$

onde v_i é o volume da partícula da i -ésima fase, μ_i é o coeficiente de absorção linear da i -ésima fase, x é o caminho da radiação dentro da partícula da i -ésima fase e $\bar{\mu}$ é o coeficiente de absorção linear da parte sólida da matriz do pó (BRINDLEY, 1945).

5.4 Mínimos Quadrados Não Lineares

Problemas de mínimos quadrados têm como objetivo encontrar o melhor ajuste para um conjunto de dados de tal modo que a soma dos quadrados das distâncias verticais entre o modelo e cada um dos pontos dados seja a menor possível. Essa diferença entre a curva ajustada e cada um dos dados é denominado resíduo, Equação 38. A Figura 11 ilustra o melhor ajuste da função $y(x^*, T)$ para os pontos fornecidos.

Figura 11 – Exemplo de ajuste para determinados conjuntos de pontos fornecidos.



Fonte: adaptada de MADSEN, NIELSEN, and TINGLEFF (1999)

Existem diversas maneiras de se resolver um problema de mínimos quadrados não lineares, neste trabalho utilizamos o método de Levenberg-Marquardt, que é uma variação do método de Gauss-Newton que por sua vez é um aperfeiçoamento do método de Newton. O método de Levenberg-Marquardt é iterativo, ou seja, toma um conjunto inicial de parâmetros x produz novos valores até atingir um mínimo local x^* . O estudo do método foi realizado utilizando o trabalho de MADSEN, NIELSEN, and TINGLEFF (1999).

5.4.1 Método de Newton

O método de Newton basea-se no fato de que a função S_y tem um mínimo no vetor de parâmetros x^* ,

$$S'_y(x^*) = 0. \quad (40)$$

Expandindo em uma série de Taylor para valores pequenos de h tem-se:

$$S_y(x + h) = S_y(x) + S'_y(x)h,$$

diferenciando tem-se:

$$S'_y(x + h) = S'_y(x) + S''_y(x)h, \quad (41)$$

Das Equações 40 e 41, podemos encontrar o valor de h_n , ou a direção de busca no método de Newton, resolvendo-se a seguinte equação:

$$Hh_n = -S'_y(x),$$

onde $H(x) = S''_y(x) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 S_y}{\partial x_1^2}(x) & \frac{\partial^2 S_y}{\partial x_1 \partial x_2}(x) & \cdots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_n}(x) \\ \frac{\partial^2 S_y}{\partial x_2 \partial x_1}(x) & \frac{\partial^2 S_y}{\partial x_2^2}(x) & \cdots & \frac{\partial^2 S_y}{\partial x_2 \partial x_n}(x) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 S_y}{\partial x_n \partial x_1}(x) & \frac{\partial^2 S_y}{\partial x_n \partial x_2}(x) & \cdots & \frac{\partial^2 S_y}{\partial x_n^2}(x) \end{bmatrix}$ é conhecida com matriz Hessiana.

A próxima iteração é dada por: $x \leftarrow x + h_n$. No entanto a construção e avaliação dessa matriz pode ser extremamente complexa para alguns problemas, para contornar isso foram propostos métodos que aproximam essa matriz, chamados de Quasi-Newton, dentre os quais se encontram o método de Gauss-Newton e Levenberg-Marquardt.

5.4.2 Método de Gauss-Newton

A direção de decida pelo método de Gauss-Newton é dado pela seguinte equação

$$(J^T J)h_{gn} = -J^T S_y,$$

onde é a matriz Jacobiana dada por $J(x) = S'_y(x) = \begin{bmatrix} \frac{\partial S_y}{\partial x_1}(x) & \frac{\partial S_y}{\partial x_2}(x) & \cdots & \frac{\partial S_y}{\partial x_n}(x) \end{bmatrix}$. Encontrado o valor de h_{gn} tem-se que a próxima iteração é dada por: $x \leftarrow x + h_{gn}$. Mas não a garantia que exista a inversa dessa matriz, necessária para calcular o h_{gn} .

5.4.3 Método de Levenberg-Marquardt

O método de Levenberg-Marquardt, para contornar essa situação, propõe somar uma parcela ξI à matriz Hessiana, aproximada pelo método de Gauss-Newton, onde

ξ é um escalar denominado parâmetro de damping e I é a matriz identidade.

Com essa modificação a direção do passo do método Levenberg-Marquardt pode ser calculada da seguinte maneira:

$$(J^T J + \xi I)h_{gn} = -J^T S_y.$$

A próxima iteração é dada por: $x \leftarrow x + h_{lm}$, e o parâmetro de damping ξ promove diferentes comportamentos do método.

6 MATERIAL E MÉTODOS

6.1 Desenvolvimento e Recursos do Software

Foi desenvolvido um software de refinamento Rietveld, baseado na metodologia apresentada nos capítulos anteriores, com a possibilidade de construir ao final do refinamento uma figura de polos inversa na direção do vetor de difração. O software foi escrito na linguagem C++ na plataforma Windows no Code::Blocks 13.12 e utilizando o compilador GCC 4.6 com um conjunto de ferramentas GNU, MinGW.

O software ainda não conta com interface gráfica. Os dados iniciais e os novos parâmetros obtidos no decorrer do refinamento são editados diretamente no código fonte, compilado e executado para um novo ciclo de refinamento. Os resultados de cada ciclo são exibidos na tela e também salvo em arquivos de saídas. Com esse software é possível refinar parâmetros normalmente refináveis em outros software de refinamento como:

- Parâmetros de rede,
- Posição atômica,
- Ocupação atômica,
- Deslocamento atômico,
- Função perfil (instrumental e microestrutural),
- Orientação preferencial,
- Fator de escala,
- Rugosidade da amostra,
- Background,
- Deslocamento vertical da amostra,
- Zero na escala 2θ .

A posição dos perfis de difração é calculada usando a lei de Bragg, e feita as correções de deslocamento vertical da amostra, zero na escala 2θ e efeitos instrumentais. A intensidade integrada dos perfis é calculado utilizando a teoria cinemática de difração de raio X, e feitas as correções de orientação preferencial e rugosidade da amostra. Para os cálculos do fator de estrutura é necessário inserir todos os átomos da cela unitária e suas posições diretamente no código fonte, fazendo essa previa interpretação dispensamos a necessidade de uma tabela relacionando os símbolos de Wyckoff com a simetria da estrutura cristalina.

Os perfis de difração são calculados pela convolução da função TCHZ com as seis funções que representam os efeitos instrumentais. Dessa maneira pode-se refinar os parâmetros das funções instrumentais que estão ligados diretamente aos efeitos e aberrações causadas pela geometria e sistema ótico do equipamento utilizando uma amostra padrão, e nas demais amostra refinar somente os parâmetros da função TCHZ ligados aos efeitos de microdeformação e tamanho de cristalito de cada fase.

No método de refinamento Rietveld é necessário a utilização de um método iterativo de mínimos quadrados não lineares, que é responsável por realizar a convergência dos parâmetros refinados minimizando o resíduo. No software foi implementado o método de Levenberg-Marquardt conforme fundamentado em MADSEN, NIELSEN, and TINGLEFF (1999), cujo pseudo-código está ilustrado na Figura 12.

Figura 12 – Pseudo-código do algoritmo de Levenberg-Marquardt utilizado na construção do algoritmo de mínimos quadrados não lineares.

```

begin
   $k := 0;$    $\nu := 2;$    $\mathbf{x} := \mathbf{x}_0$ 
   $\mathbf{A} := \mathbf{J}_f(\mathbf{x})^\top \mathbf{J}_f(\mathbf{x});$    $\mathbf{g} := \mathbf{J}_f(\mathbf{x})^\top \mathbf{f}(\mathbf{x})$ 
   $found := (\|\mathbf{g}\|_\infty \leq \varepsilon_1);$    $\mu := \tau * \max\{a_{ii}\}$ 
  while (not found) and ( $k < k_{\max}$ )
     $k := k + 1;$   Solve  $(\mathbf{A} + \mu \mathbf{I})\mathbf{h}_M = -\mathbf{g}$ 
    if  $\|\mathbf{h}_M\| \leq \varepsilon_2 \|\mathbf{x}\|$ 
      found := true
    else
       $\mathbf{x}_{\text{new}} := \mathbf{x} + \mathbf{h}_M$ 
       $\varrho := (F(\mathbf{x}) - F(\mathbf{x}_{\text{new}})) / (L(\mathbf{0}) - L(\mathbf{h}_M))$ 
      if  $\varrho > 0$ 
         $\mathbf{x} := \mathbf{x}_{\text{new}}$ 
         $\mathbf{A} := \mathbf{J}_f(\mathbf{x})^\top \mathbf{J}_f(\mathbf{x});$    $\mathbf{g} := \mathbf{J}_f(\mathbf{x})^\top \mathbf{f}(\mathbf{x})$ 
         $found := (\|\mathbf{g}\|_\infty \leq \varepsilon_1)$ 
         $\mu := \mu * \max\{\frac{1}{3}, 1 - (2\varrho - 1)^3\};$    $\nu := 2$ 
      else
         $\mu := \mu * \nu;$    $\nu := 2 * \nu$ 
  end

```

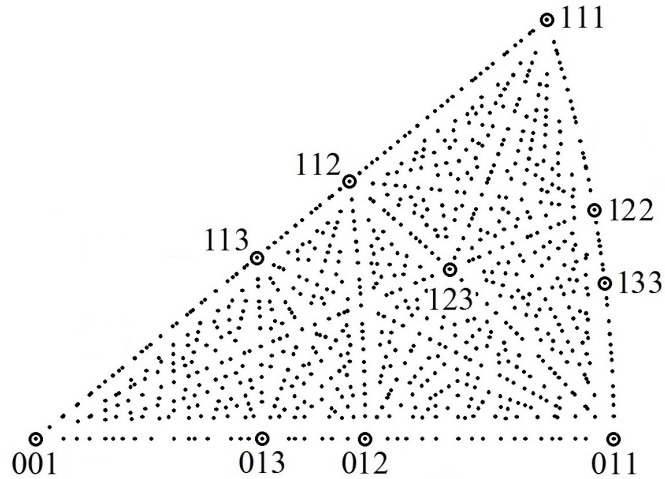
Fonte: Adaptado de MADSEN, NIELSEN, and TINGLEFF (1999)

De forma complementar ao método de Levenberg-Marquardt foi desenvolvido um identificador de mínimos locais e globais. A verificação do mínimo global é feita construindo e avaliando um gráfico do resíduo S_y em função de um ou dois parâmetros refináveis. Esse recurso é útil principalmente no refinamento de parâmetros cujos valores iniciais não são determinados.

Em materiais que apresentam orientações preferenciais ocorre variação nas intensidades integradas. Essas variações podem ser corrigidas com a utilização de funções como a de March-Dollase. No software desenvolvido é possível escolher quantas e quais funções de orientação preferencial utilizar. Terminado o refinamento pode-se ainda construir uma figura de polos inversa na direção do vetor de difração utilizando os parâmetros

refinados da função orientação preferencial. Este recurso esta disponível apenas para estruturas com simetria cúbica. A Figura 23 ilustra o triângulo estereográfico para o sistema cúbico com os pontos calculados.

Figura 13 – Ponto calculados para plotar a figura de polos inversa do sistema cúbico.



Fonte: Elaborada pelo autor.

6.2 Procedimentos Experimentais

Foi realizado o refinamento do LaB_6 SRM 660b medida no difratômetro Rigaku modelo D/MAX-B com tubo de Cu e Mo para obter os valores dos parâmetros das funções instrumentais nessas duas radiações. E três medidas do aço ferrítico API 5L X70 com radiação de Mo para construção das figuras de polos inversa. Segue alguns detalhes do difratômetro e das amostras utilizadas, outra informações podem ser obtidas nas referências indicadas.

6.2.1 Difratômetro Rigaku modelo D/MAX-B

Foi utilizado um difratômetro convencional de raio X de pó com geometria Bragg-Brentano da marca Rigaku modelo D/MAX-B com raio do goniômetro de 185 mm e passo de 0.02 graus, equipado com tubo de Cu ou Mo. Possui fenda de espalhamento de 1 grau, duas fendas soller, fenda de divergência de 1 grau e fenda receptora de 0.3 mm. A contagem de raio X é feita por meio de detector de cintilação (D/MAX-B, 2000).

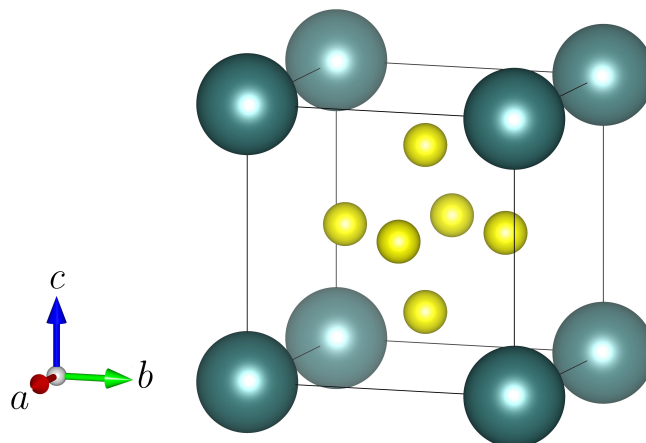
Equipado com tubo de Cu opera a uma tensão de 40 KV e corrente de 45 mA, emite radiação $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ de 1.54050 Å; 1.54443 Å respectivamente. Enquanto equipado com tubo de Mo opera a uma tensão de 45 KV e corrente de 30 mA, e emite radiação $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ e $K\beta$ de 0.70930 Å, 0.71360 Å e 0.63150 Å respectivamente.

6.2.2 LaB_6 SRM 660b

Para interpretar os dados de difração de raio X de pó deve-se ter um difratômetro alinhado e conhecer o perfil instrumental. Um método para avaliar esse perfil instrumental é usar um padrão certificado. O *National Institute for Standards and Technology* (NIST) certifica um conjunto de Materiais Padrão de Referência (SRM) para tratar aspectos de difratômetros de pó. Usamos o hexaborreto de lantânio LaB_6 SRM 660b, adquirido do NIST, certificado em relação ao parâmetro de rede ($a = 4.15691 \text{ \AA}$) e preparado especificamente para ter alargamento mínimo (SRM 660b, 2010).

As informações cristalográficas do hexaborreto de lantânio foram extraídas do arquivo cristalográfico 40947-ICSD (ELISEEV *et al.*, 1986), exceto o parâmetro de rede. O LaB_6 possui sistema cúbico de grupo espacial Pm-3m, e $Z = 1$. Os átomos de La ocupam o sítio 1a na posição $(0, 0, 0)$, e os átomos de B ocupam o sítio 6f nas posições $(x_{La}, 1/2, 1/2)$, $(1 - x_{La}, 1/2, 1/2)$, $(1/2, x_{La}, 1/2)$, $(1/2, 1 - x_{La}, 1/2)$, $(1/2, 1/2, x_{La})$, $(1/2, 1/2, 1 - x_{La})$, onde x_{La} é o parâmetro refinável da posição atômica do La com valor inicial 0.1975. A Figura 14 ilustra a cela unitária do LaB_6 .

Figura 14 – Cella unitária do LaB_6 . La em cinza e B em amarelo.



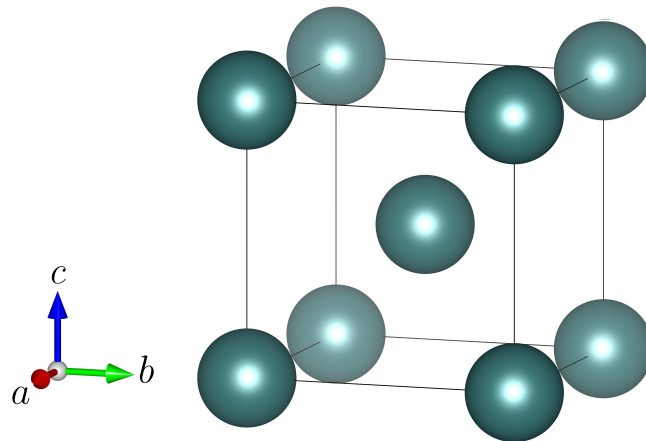
Fonte: Elaborada pelo autor

6.2.3 Aço ferrítico API 5L X70

Na certificação do método para construção de figura de polos inversa utilizamos o aço ferrítico API 5L X70, que são empregados na construção de tubos utilizados no transporte de gás natural. Utilizamos 3 amostras submetidas a diferentes tratamentos térmicos e laminações (MOHAMMAD, HERCULANO, and ABREU, 2015).

- A - solubilizada, medida feita na superfície;
- B - laminada em 43% a frio, tratamento térmico a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, resfriada a ar, medida feita na superfície;
- C - laminada em 43% a frio, tratamento térmico a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, resfriada a água, medida feita em 0.25 da espessura.

Figura 15 – Cella unitária do Fe cúbico de corpo centrado.



Fonte: Elaborada pelo autor

A composição do aço ferrítico API 5L X70 foi simplificada para apenas Fe e suas informações cristalográficas foram extraídas do arquivo cristalográfico 40947-ICSD (ELISEEV *et al.*, 1986). A Figura 15 ilustra a célula unitária do aço ferrítico API 5L X70, que possui sistema cúbico de parâmetro de rede $a = 2.8664 \text{ \AA}$, grupo espacial $Im\bar{3}m$, e $Z = 1$. Os átomos de Fe ocupam o sítio 2a na posição $(0, 0, 0)$ e $(1/2, 1/2, 1/2)$ sem parâmetro refinável para posição atômica.

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados mostrados a seguir foram obtidos utilizando o software de refinamento Rietveld desenvolvido segundo a metodologia apresentada nos capítulos anteriores.

7.1 Coeficiente de Absorção Linear

A determinação do coeficiente de absorção linear é de grande relevância no estudo das interações de ondas eletromagnéticas com a matéria. Em difração de raio X, este influencia no cálculo da intensidade transmitida, na quantificação de fases utilizando o coeficiente de micro-absorção, na assimetria dos perfis de difração para amostras pouco absorvedoras e outros efeitos descrito pela teoria dinâmica de difração de raio X.

O cálculo do coeficiente de absorção linear foi realizado utilizando as informações da cela unitária para a radiação de Cu e Mo e estão representados na Tabela 3. Seus valores são usados como entrada na função instrumental transparência da amostra.

Tabela 3 – Valores do coeficiente de absorção linear das fases em cm^{-1} .

| Fase | Cu | | Mo | | |
|------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------|
| | $K\alpha_1$ | $K\alpha_2$ | $K\alpha_1$ | $K\alpha_2$ | $K\beta$ |
| LaB ₆ | 1096 | 1103 | 137 | 139 | 99 |
| Fe | | | 286 | 291 | 206 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

7.2 Perfil Instrumental

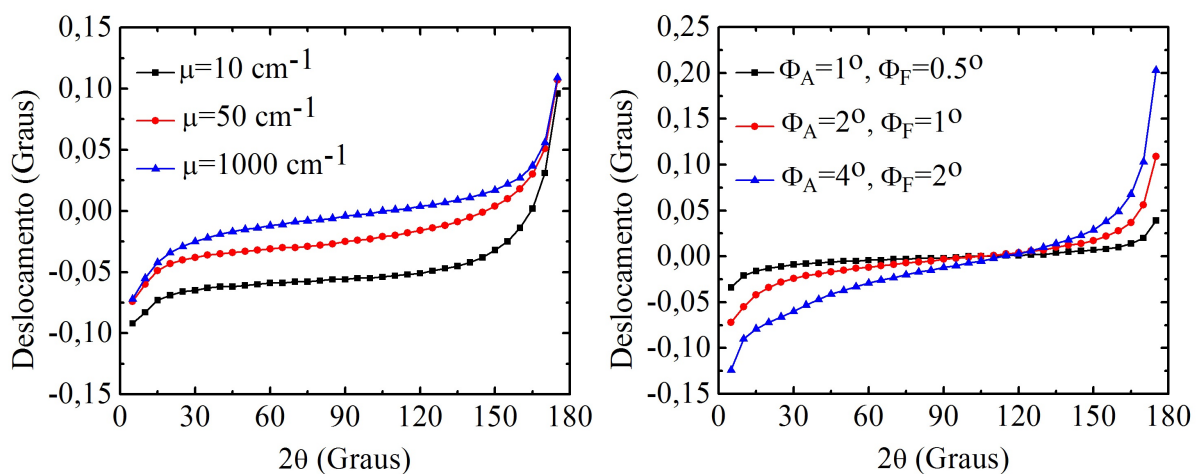
Para conhecer o perfil instrumental de equipamentos com geometria Bragg-Brentano com fenda receptora temos que determinar os parâmetros de seis funções que convolucionadas resultam no perfil instrumental conforme mostrado na seção 3.3. São elas: função fenda receptora, transparência da amostra, perfil focal, perfil espectral, divergência axial e divergência equatorial.

A função fenda receptora é determinada conhecendo a largura da fenda receptora, a função transparência da amostra conhecendo o raio do goniômetro e o coeficiente de absorção linear da amostra. As funções perfil focal, perfil espectral, divergência axial, divergência equatorial estão ligadas a propriedades do feixe de raio X e seus parâmetros foram determinados exclusivamente através de refinamento. Valores dos parâmetros da função perfil espectral estão disponíveis em IDA and TORAYA (2002) e foram usados como entrada no refinamento.

Ao convolucionar as seis funções foi observado que as funções assimétricas: transparência da amostra, divergência axial e divergência equatorial provocam um deslocamento no perfil instrumental proporcional à sua assimetria. A Figura 16 mostra o

gráfico do deslocamento do perfil instrumental em função dos parâmetros das três funções instrumentais assimétricas. Observando a Figura 16 percebe-se que para amostras pouco absorvedoras ocorre um deslocamento mais uniforme enquanto que para feixe mais divergente o deslocamento é acentuado em baixo ângulo. Na próxima seção é mostrado o estudo do efeito desse deslocamento no refinamento do parâmetro de rede e deslocamento vertical da amostra.

Figura 16 – Gráfico do deslocamento do perfil instrumental em função dos parâmetros das funções instrumentais assimétricas, com $w_F=0.06^\circ$, $\lambda=1.54050 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda K\alpha_1=0.001207 \text{ \AA}$. a) Variação da transparência da amostra com $\Phi_A=2^\circ$ e $\Phi_F=1^\circ$. b) Variação da divergência axial e equatorial com $\mu = 1000 \text{ cm}^{-1}$.



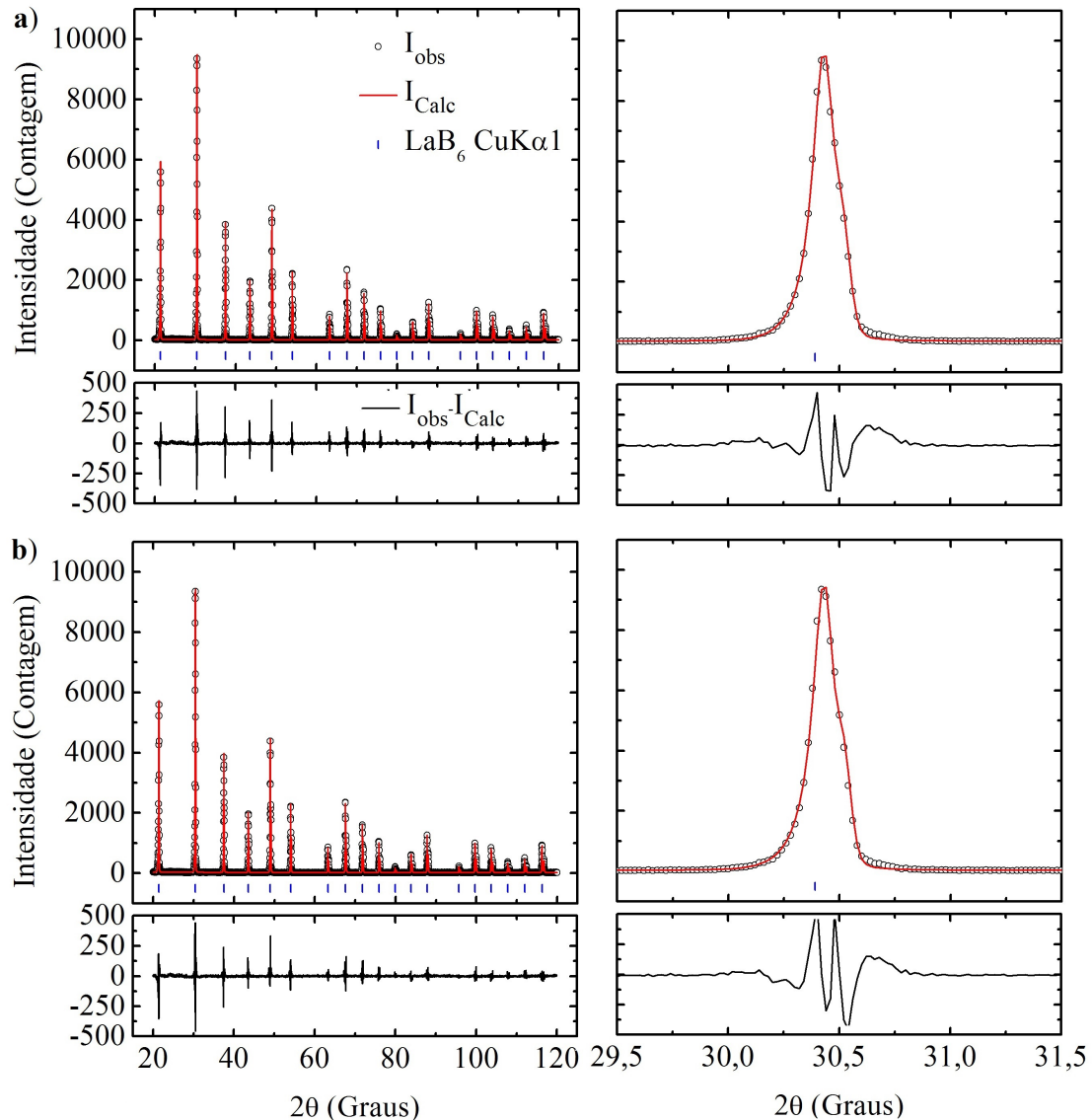
Fonte: Elaborada pelo autor.

7.2.1 Rigaku modelo D/MAX-B - Tubo de Cu

Para o estudo das funções que representam o perfil instrumental foi utilizado o difratograma obtido da amostra de LaB_6 SRM 660b. A medida foi realizada no difratômetro Rigaku modelo D/MAX-B equipado com tubo de Cu, intervalo angular de 20 à 120 graus e tempo de contagem de 0.5 graus por minuto.

Inicialmente foi verificado a qualidade do ajuste das funções instrumentais no refinamento Rietveld. Os fatores $S = 1.44$ e $R_{wp} = 15.09\%$ indicam um bom refinamento, que também pode ser percebido observando a Figura 17a, que representa o gráfico do refinamento Rietveld. Esse refinamento com deslocamento instrumental foi nomeado de CDI. Para observar o efeito do deslocamento do perfil instrumental, devido à assimetria, nos parâmetros responsáveis pela posição dos perfis, foi realizado um novo refinamento corrigindo esse deslocamento e posicionando o ponto de máximo do perfil instrumental no $2\theta_B$. Esse refinamento sem deslocamento instrumental foi nomeado de SDI. Os fatores $S = 1.40$ e $R_{wp} = 14.67\%$ também indicam um bom refinamento, assim como pode ser percebido na Figura 17b que representa o gráfico do refinamento Rietveld SDI.

Figura 17 – Gráfico do refinamento Rietveld das funções instrumentais para o difratômetro Rigaku modelo D/MAX-B com tubo de Cu usando o LaB₆ SRM 660b. a) CDI. b) SDI.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 4 mostra os valores dos parâmetros obtidos ao final dos refinamentos CDI e SDI da amostra de LaB₆ SRM 660b com tubo de Cu. Percebe-se uma pequena diferença entre os valores dos parâmetros nos refinamentos CDI e SDI, e no parâmetro de rede e deslocamento da amostra essa diferença é mais acentuada. Essa diferença ocorre porque a posição do perfil no refinamento CDI é definida pelo parâmetro de rede, deslocamento da amostra e pelas funções instrumentais assimétricas, e no refinamento SDI a posição do perfil é definida somente pelo parâmetro de rede e deslocamento da amostra, provocando uma diferença significativa entre esses parâmetros do refinamento DCI e SDI. O parâmetro de rede no refinamento CDI está mais próximo do valor certificado, indicando que realmente deve-se considerar esse deslocamento.

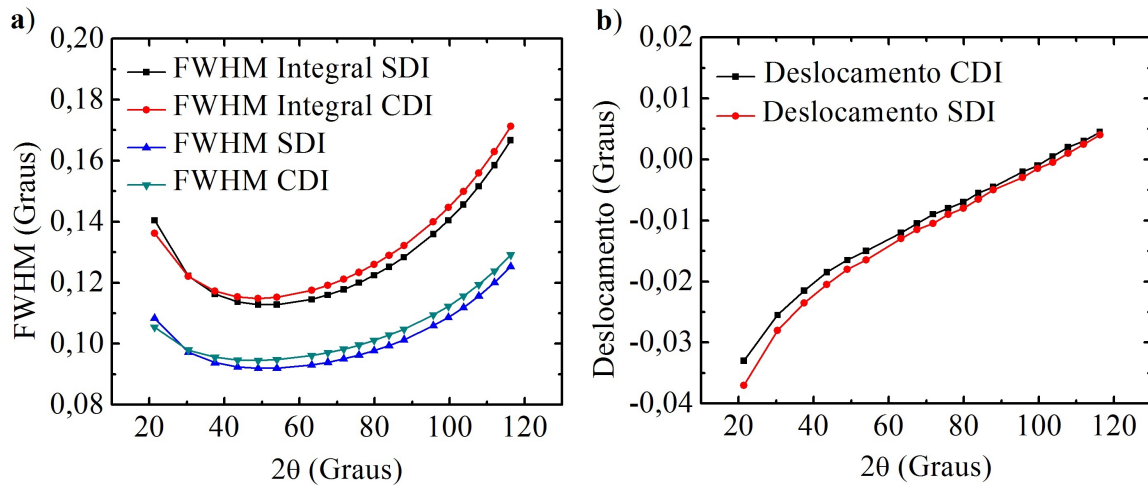
Na Tabela 4 percebe-se um ligeiro aumento no valor do parâmetros da di-

Tabela 4 – Valores dos parâmetros estruturais do LaB₆ SRM 660b e dos parâmetros das funções instrumentais para o difratômetro Rigaku modelo D/MAX-B com tubo de Cu.

| Nome da função | Parâmetro | Literatura | Valores refinados | |
|---------------------------------|-------------------------------|------------|-------------------|----------|
| | | | CDI | SDI |
| Parâmetro de rede | a (Å) | 4.15691 | 4.15711 | 4.15652 |
| Posição atômica | x (Å) | 0.1975 | 0.2016 | 0.2010 |
| Deslocamento atômico | u_{uLa} (Å) | 0.0052 | 0.0845 | 0.0858 |
| | u_{uB} (Å) | 0.0041 | 0.0736 | 0.0705 |
| Perfil focal | w_F (°) | | 0.0645 | 0.0600 |
| Divergência axial | Φ_A (°) | | 2.643 | 2.729 |
| Divergência equatorial | Φ_F (°) | | 0.968 | 1.101 |
| Perfil espectral | $\Delta\lambda K\alpha_1$ (Å) | 0.00116 | 0.000627 | 0.000615 |
| | $\Delta\lambda K\alpha_2$ (Å) | 0.00085 | 0.000850 | 0.000907 |
| Razão $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ | $\rho K\alpha$ | 0.334 | 0.354 | 0.355 |
| Deslocamento da amostra | d_a (mm) | | 0.154 | 0.072 |
| Fator de escala | s | | 0.00947 | 0.00952 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 18 – a) Gráfico da FWHM e FWHM Integrada em função de 2θ para os refinamentos CDI e SDI. b) Gráfico do deslocamento do perfil instrumental em função de 2θ .



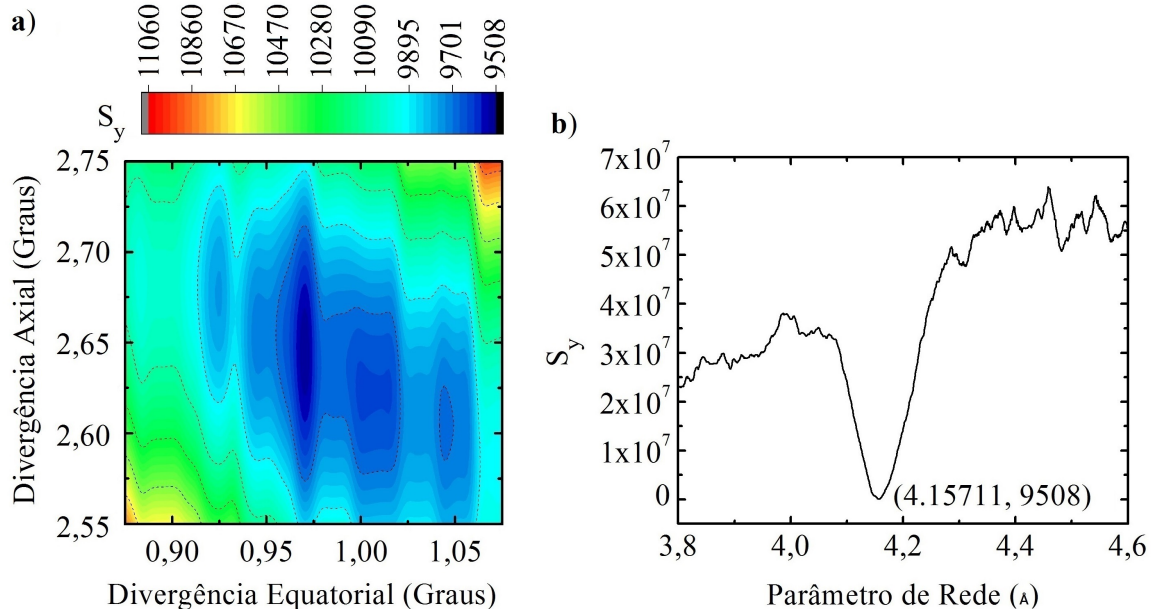
Fonte: Elaborada pelo autor.

vergência axial e equatorial e uma diminuição no valor do parâmetros do perfil focal no refinamento SDI se comparado com o refinamento CDI. As consequências desse aumento podem ser percebidas na Figura 18a, que mostra o gráfico da FWHM e FWHM integrada em função de 2θ , observando que para o primeiro perfil a FWHM e FWHM integral do refinamento SDI são maiores devido a assimetria ser mais acentuada para baixo ângulo. Outra consequência disso é aumento do deslocamento instrumental para o refinamento SDI observado na Figura 18b, que mostra o gráfico do deslocamento do perfil instrumental em função de 2θ .

Ao refinar os parâmetros das funções instrumentais ocorre o inconveniente da ausência de valores iniciais dos parâmetros dessas funções, e ainda mais se consideramos

as variações desses parâmetros em cada equipamento. Como o método de mínimos quadrados não lineares utilizado no refinamento Rietveld, dependendo dos valores iniciais dos parâmetros, pode obter apenas um mínimo local, ou seja somente seria possível encontrar o mínimo global dos parâmetros das funções instrumentais se os valores dos parâmetros iniciais estivessem na vizinhança desse mínimo. Para contornar esse problema utilizamos o identificador de mínimos locais e globais para os parâmetros da divergência axial e equatorial. Na Figura 19a, que traz o gráfico em curva de nível do S_y para os parâmetros de funções divergência axial e equatorial, podemos identificar pelo menos 3 mínimos locais e 1 mínimo global em (0.968, 2.643), valores que dificilmente conseguiríamos com um refinamento onde não sabemos os valores iniciais desses parâmetros. Na Figura 19b ilustra o mínimo global para o parâmetro de rede.

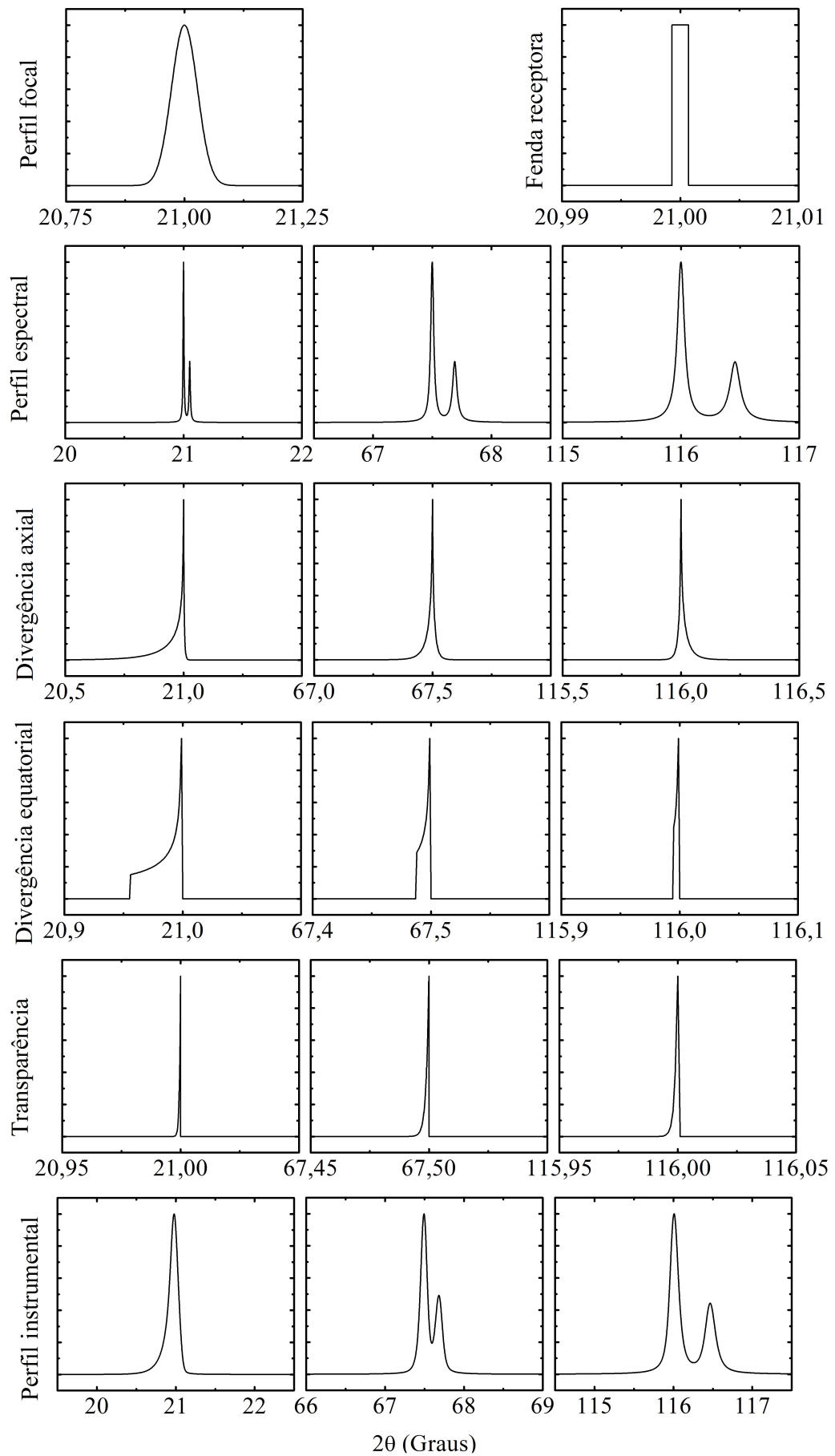
Figura 19 – a) Gráfico em curva de nível do S_y para os parâmetros das funções divergência axial e equatorial. b) Gráfico do mínimo global para o parâmetro de rede.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 20 mostra os gráficos das funções instrumentais para os ângulos 21° , 67.5° e 116° . Podemos observar a influência de cada função no perfil instrumental observando sua escala no eixo 2θ . As funções perfil focal e fenda receptora não variam com $2\theta_B$. O perfil espectral tem seu efeito acentuado com o crescimento do $2\theta_B$, e domina a perfil instrumental para alto ângulo. A assimetria do perfil instrumental é provocada pelas funções transparência da amostra e divergência axial e equatorial é evidenciada para baixo ângulo. A transparência da amostra depende do coeficiente de absorção da amostra e possui pouca relevância para amostras muito absorvedoras como o LaB_6 .

Figura 20 – Gráfico das funções instrumentais para o refinamento CDI.



Fonte: Elaborada pelo autor.

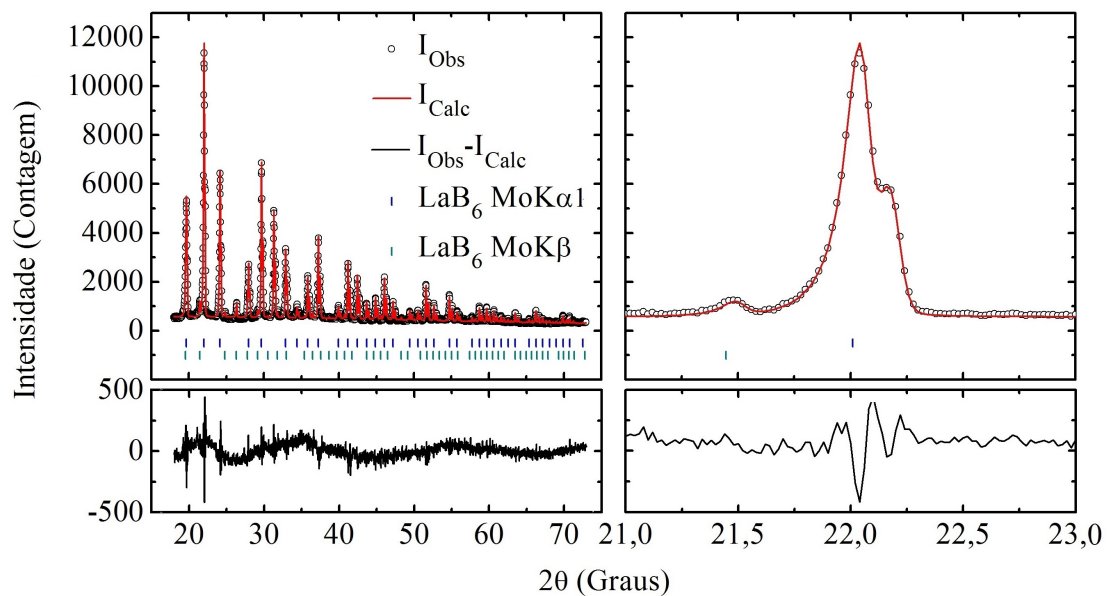
7.3 Refinamento do Aço Ferrítico API 5L X70

As medidas de DRX do aço ferrítico API 5L X70 para o estudo de textura foram realizadas no difratômetro Rigaku modelo D/MAX-B equipado com tubo de Mo no intervalo angular de 18 à 73 graus e tempo de contagem de 0.25 graus por minuto. Também foi medido a amostra de LaB₆ SRM 660b para o refinamento dos parâmetros das funções instrumentais no mesmo intervalo angular e tempo de contagem de 0.5 graus por minuto.

7.3.1 Perfil Instrumental do Difratômetro Rigaku modelo D/MAX-B - Tubo de Mo

No refinamento Rietveld dos parâmetros das funções instrumentais para o difratômetro Rigaku modelo D/MAX-B com tubo de Mo foi utilizado a amostra de LaB₆ SRM 660b. Como observado na Figura 21, que mostra o gráfico desse refinamento, foi obtido bons ajustes nos perfis e um mal ajuste no background obtendo assim $S = 2.09$ e $R_{wp} = 7.75\%$.

Figura 21 – Gráfico do refinamento Rietveld das funções instrumentais para o difratômetro Rigaku modelo D/MAX-B com tubo de Mo usando o LaB₆ SRM 660b.



Fonte: Elaborada pelo autor.

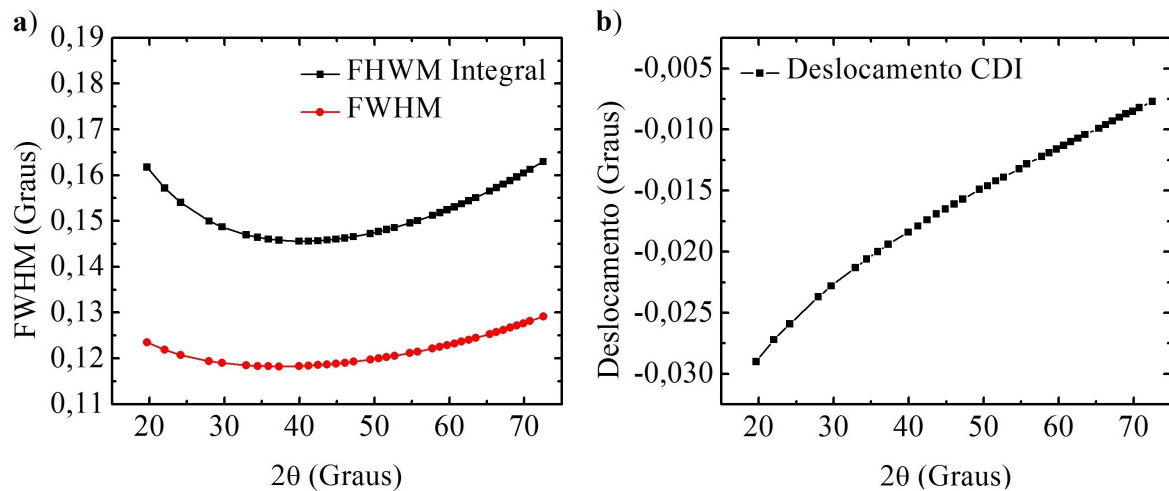
Foi adotado o refinamento CDI e os valores dos parâmetros refinados para as funções instrumentais são mostrados na Tabela 5. Esses valores foram utilizados como entrada no refinamento das três amostras do aço ferrítico API 5L X70. A Figura 22a mostra o gráfico da FWHM e FWHM integrada e a Figura 22b o gráfico do deslocamento do perfil instrumental, ambos em função de 2θ .

Tabela 5 – Valores dos parâmetros estruturais do LaB₆ SRM 660b e dos parâmetros das funções instrumentais para o difratômetro Rigaku modelo D/MAX-B com tubo de Mo.

| Nome da função | Parâmetro | Literatura | Valores refinados CDI |
|---------------------------------|-------------------------------|------------|-----------------------|
| Parâmetro de rede | a (Å) | 4.1570 | 4.15661 |
| Posição atômica | x (Å) | 0.1975 | 0.2021 |
| Deslocamento atômico | u_{uLa} (Å) | 0.0052 | 0.1036 |
| | u_{uB} (Å) | 0.0041 | 0.1104 |
| Perfil focal | w_F (°) | | 0.0805 |
| Divergência axial | Φ_A (°) | | 2.788 |
| Divergência equatorial | Φ_F (°) | | 0.704 |
| Perfil espectral | $\Delta\lambda K\alpha_1$ (Å) | | 0.000956 |
| | $\Delta\lambda K\alpha_2$ (Å) | | 0.000885 |
| | $\Delta K\beta$ (Å) | | 0.000854 |
| Razão $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ | $\rho K\alpha$ | | 0.338 |
| Escala $K\beta$ | $\rho K\beta$ | | 0.0550 |
| Deslocamento da amostra | d_a (mm) | | 0.1536 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 22 – a) Gráfico da FWHM e FWHM Integrada. b) Gráfico do deslocamento do perfil instrumental.



Fonte: Elaborada pelo autor.

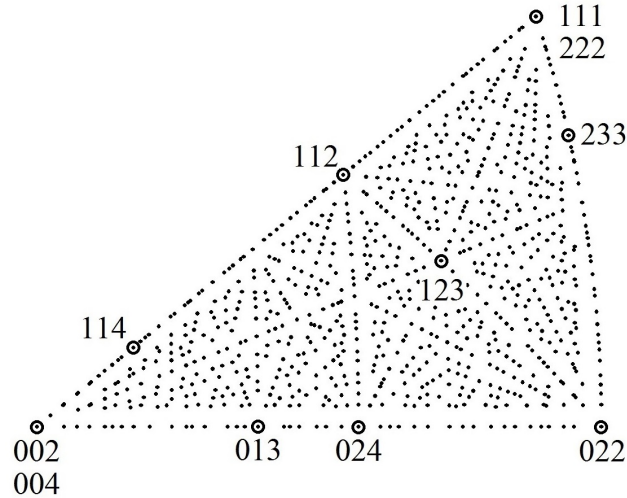
7.3.2 Refinamento do Aço Ferrítico API 5L X70

O software de refinamento Rietveld desenvolvido permite refinar os parâmetros de n funções de orientação preferencial e plotar integralmente a figura de pólos inversa na direção do vetor de difração \mathbf{H} conforme mostrado na Seção 4.1. A confiabilidade desse método é proporcional ao número de reflexões e sua distribuição dos pólos na projeção estereográfica. Ainda precisa-se conhecer as possíveis orientações preferenciais da fase cristalina em estudo.

No difratograma das amostras A, B e C do aço ferrítico API 5L X70 foram observadas experimentalmente 11 reflexões, cujos pólos estão bem distribuídos no triângulo

estereográfico para o sistema cúbico conforme mostradas na Figura 23.

Figura 23 – Triângulo estereográfico para o sistema cúbico com os pontos observados experimentalmente para o aço ferrítico API 5L X70 em destaque.



Fonte: Elaborada pelo autor.

No refinamento Rietveld do aço ferrítico API 5L X70, como mostrado na Figura 24, foram obtidos bons ajustes dos perfis e das intensidades integradas, no entanto devido ao mal ajuste do background foram obtidos altos valores para os resíduos: amostra A $S = 4.71$, $R_{wp} = 16.87$; amostra B $S = 4.86$, $R_{wp} = 20.79$; Amostra C $S = 6.00$, $R_{wp} = 21.40$.

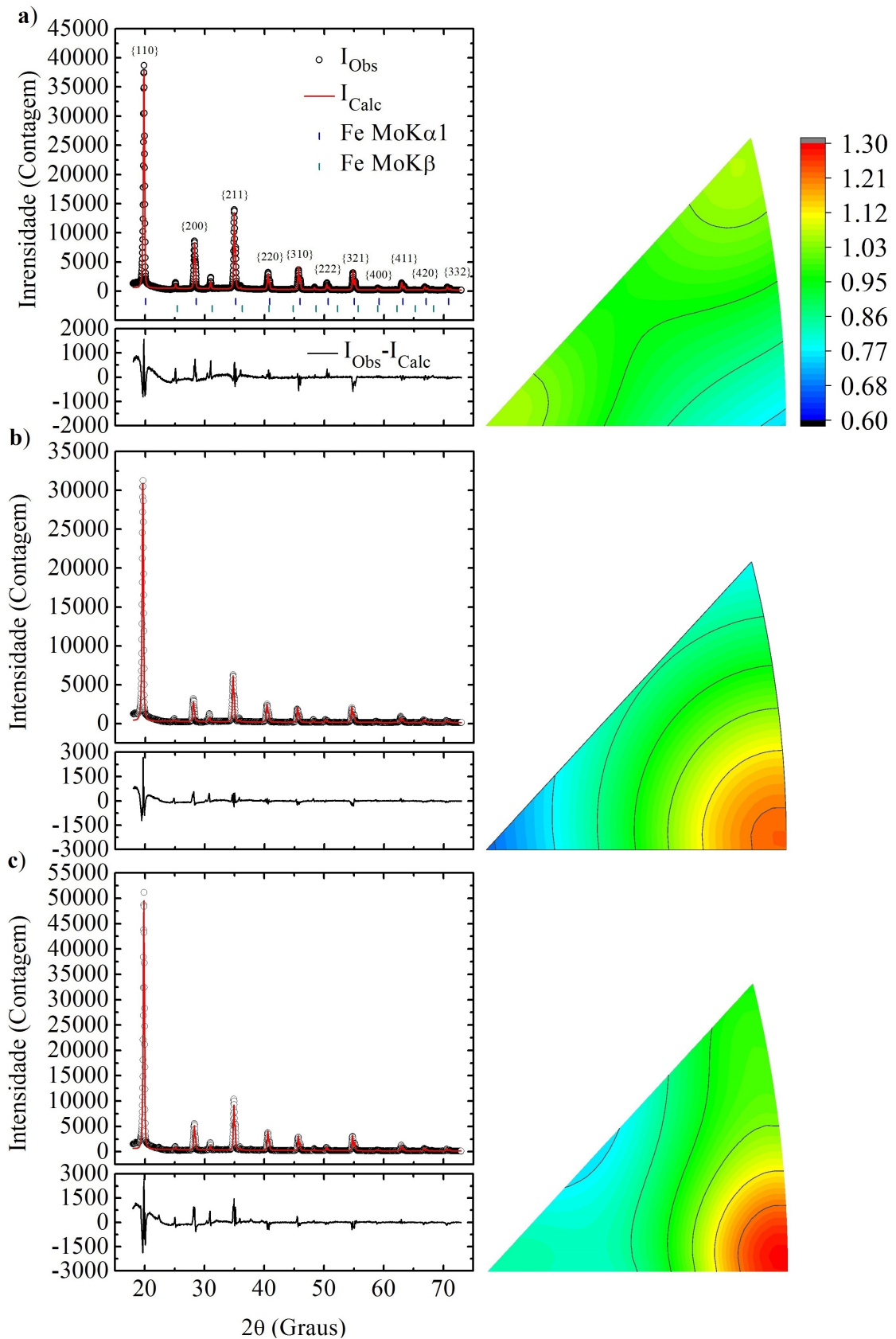
As amostras de aço ferrítico API 5L X70 foram refinado com orientações preferenciais nas direções $[100]$, $[110]$ e $[111]$ e os valores desses parâmetros podem ser observado na Tabela 6, que mostra os valores dos parâmetros refinados para as amostra A, B e C. A Figura 24 também mostra as figuras de pólos inversa calculadas com os parâmetros refinados das funções de orientação preferencial.

Tabela 6 – Valores dos parâmetros refinados para as amostras A, B e C do aço ferrítico API 5L X70.

| Nome da função | Parâmetro | Literatura | Valores refinados | | |
|-------------------------|--------------|------------|-------------------|--------|--------|
| | | | A | B | C |
| Parâmetro de rede | a (Å) | 2.8664 | 2.8693 | 2.8686 | 2.8730 |
| Deslocamento atômico | u_{Fe} (Å) | 0 | 0.0648 | 0.0247 | 0.0341 |
| | r $[100]$ | | 0.671 | 0.914 | 0.594 |
| Orientação | r $[110]$ | | 0.911 | 0.645 | 0.518 |
| | r $[111]$ | | 0.685 | 0.856 | 0.580 |
| TCHZ | U | | 0.094 | 0.127 | 0.076 |
| | X | | 0.252 | 0.252 | 0.115 |
| | Y | | 0.054 | 0.051 | 0.062 |
| | Z | | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Deslocamento da amostra | d_a (mm) | | -0.525 | -0.898 | -0.483 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

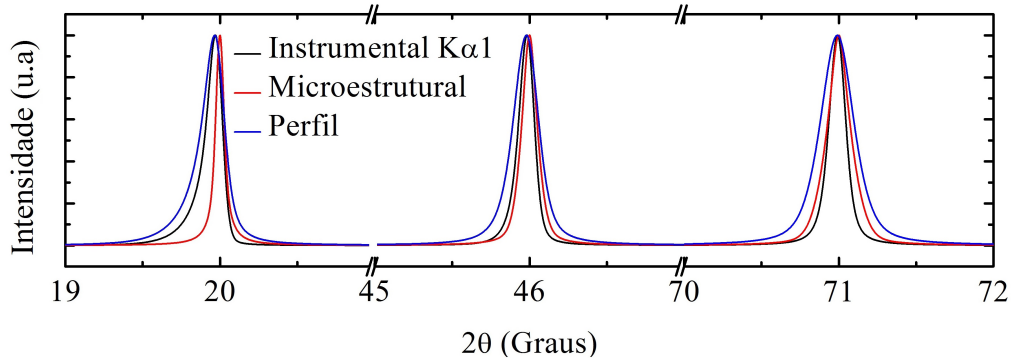
Figura 24 – Gráficos dos refinamentos Rietveld do aço ferrítico API 5L X70, e das figuras de pólos inversa obtidas no refinamento. a) A, b) B, c) C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Realizando os cálculos dos perfis como a convolução dos perfis instrumentais com os microestruturais e determinando previamente os parâmetros das funções instrumentais pode-se analisar unicamente o efeito da microestrutura das fases no alargamento do perfil. A Figura 25 mostra o perfil instrumental, perfil microestrutural e perfil convolucionado para diferentes ângulos.

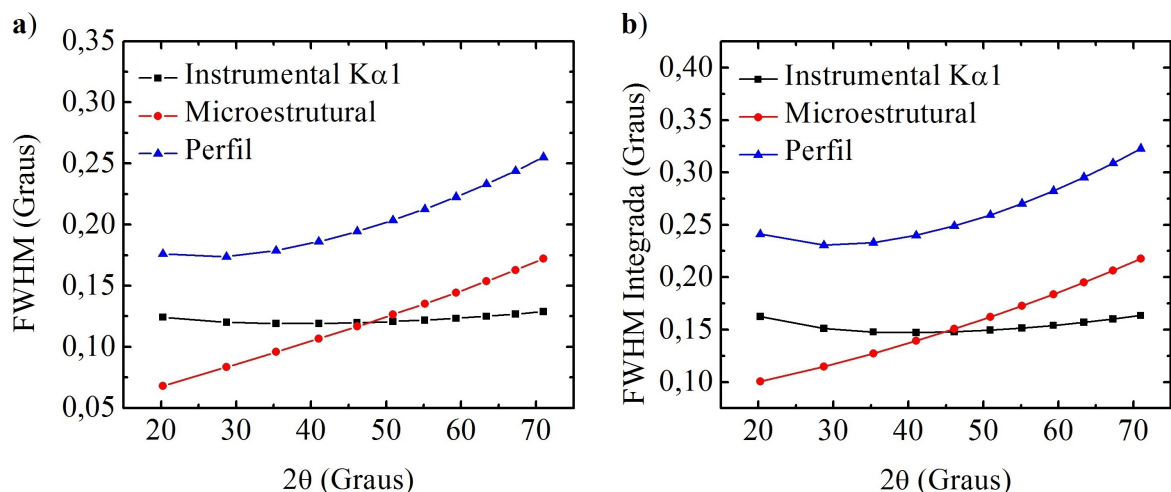
Figura 25 – Gráfico da convolução do perfil instrumental com o microestrutural gerando o perfil calculado para 20° , 46° e 71° .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim podemos obter a FWHM dos efeitos microestruturais e usá-la para calcular tamanho de cristalito e microdeformação por métodos como a equação de Scherrer, Williamson-Hall, entre outros.

Figura 26 – Gráfico da FWHM e FWHM integrada do perfil instrumental, microestrutural do aço ferrítico API 5L X70 e convolucionado em função de 2θ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

8 CONCLUSÃO

Os valores dos parâmetros obtidos no refinamento do LaB_6 SRM 660b estão em acordo com os presentes na literatura e os baixos valores dos resíduos indicando a confiabilidade dos resultados obtidos com o software.

A convolução das seis funções instrumentais ajusta bem o perfil instrumental para a geometria Bragg-Brentano com fenda receptora, e seus parâmetros estão ligados diretamente ao coeficiente de absorção da amostra, geometria do equipamento e propriedades do feixe de raio X. A negligencia do deslocamento do perfil instrumental devido as funções assimétrica resulta em diferenças significativas no parâmetro de rede e em outros parâmetros responsáveis pela posição dos perfis. Assim é importante usar funções próprias para o perfil instrumental.

A convolução da função TCHZ com o perfil instrumental ajusta bem o perfil medido para o aço ferrítico API 5L X70 e permite uma melhor avaliação do tamanho de cristalito e da microdeformação, pois já conhecemos o alargamento e a assimetria do perfil instrumental.

A função de March-Dollase permite um bom ajuste nas intensidades de amostras com orientação preferencial e permitir a construção da figura de polos inversa na direção do vetor de difração. Esse método para construção de figuras de polos inversas amplia as possibilidades do uso da difração de raios X em pó, permitindo o estudo da textura de materiais laminados, filmes finos, entre outros.

O software de refinamento Rietveld mostrado nesse trabalho está em desenvolvimento. Destaco aqui algumas das implementações prevista:

- Desenvolver rotina para leitura dos dados de entrada presentes de arquivo cristalográfico(.CIF),
- Desenvolver rotina para a quantificação de fase em diversos casos,
- Melhorar a convergência da rotina de mínimos quadrados não lineares,
- Desenvolver uma interface gráfica “amigável” para permitir o uso acadêmico.

REFERÊNCIAS

AZÁROFF, L. V. **Elements of X-ray crystallography**. International Student Edition. New York: McGraw-Hill Book Company, 1968.

BARRETT, C. S.; MASSALSKI, T. B. **Structure of metals: crystallographic methods, principles and data**. 3 ed. New York: Pergamon Press, 1992.

BATTERMAN, B. W.; COLE, H. Dynamical diffraction of X rays by perfect crystals. **Reviews of Modern Physics**, v. 36, p. 681–717, 1964.

BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. The reflection of X-ray by crystals. **Mathematical Physical & Engineering Sciences**, 1913.

BRINDLEY, G. W. The effect of grain or particle size on X-ray reflections from mixed powders and alloys considered in relation to the quantitative determination of crystalline substances by X-ray methods. **Philosophical Magazine**, v. 36, p. 347–369, 1945.

CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F. P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. 3, p. 223–228, 1958.

CHEARY, R. W.; COELHO, A. A.; CLINE, J. P. Fundamental parameters line profile fitting in laboratory diffraction. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 109, p. 1–25, 2004.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. 3 ed. New Jersey: Addison-Wesley, 2001.

D/MAX-B. New X-ray diffractometer system D/MAX-B series. **The Rigaku Journal**, v. 17, p. 10–19, 2000.

DOLLASE, W. A. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffraction: application of the march model. **Journal of Applied Crystallography**, v. 19, p. 267–272, 1986.

ELISEEV, A.; EFREMMOV, G.; KUZMICHEVA, G.; KONOVALOVA, E.; LAZORENKO, V.; PADERNO, Y.; KHLYUSTOVA, S. X-ray structural investigation of single crystals of Lanthanum, Cerium, and Samarium Hexaborides. **Kristallografiya**, v. 31, p. 803–805, 1986.

GUINIER, A. **X-Ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies**. 2 ed. USA: W. H. Freeman and Company, 1963.

HIMEDA, A. Size-strain analysis using the fundamental parameter(FP) method. **The**

Rigaku Journal, v. 28, p. 11–14, 2012.

IDA, T. Formula for the asymmetric diffraction peak profiles based on double soller slit geometry. **Review of Scientific Instruments**, v. 69, p. 2268–2272, 1998.

IDA, T.; KIMURA, K. Flat-specimen affect as a convolution in powder diffractometry with Bragg-Brentano geometry. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 634–640, 1999a.

IDA, T.; KIMURA, K. Effect of sample transparency in powder diffractometry with Bragg-Brentano geometry as a convolution. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 982–991, 1999b.

IDA, T.; TORAYA, H. Deconvolution of the instrumental functions in powder X-ray diffractometry. **Journal of Applied Crystallography**, v. 35, p. 58–68, 2002.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2 ed. Canada: Wiley Interscience, 1974.

LIU, H.; LIU, J. SP2: a computer program for plotting stereographic projection and exploring crystallographic orientation relationships. **Journal of Applied Crystallography**, v. 45, p. 130–134, 2012.

MADSEN, K.; NIELSEN, H. B.; TINGLEFF, O. **Methods for non-linear least squares problems**. Lyngby: Informatics and Mathematical Modelling – Technical University of Denmark, 1999.

MERRITT, E. A. **X-ray absorption edges**, 2010. Disponível em: <http://skuld.bmsc.washington.edu/scatter/AS_periodic.html>. Acesso em: 17 fevereiro 2016.

MIRANDA, M. A. R. **Quantificação das fases austenítica e ferrítica no aço inoxidável duplex submetido a vários tratamentos térmicos**. 96 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2004.

MOHAMMAD, M.; HERCULANO, L. F. G.; ABREU, H. F. G. Study of texture and microstructure evaluation of steel API 5L X70 under various thermomechanical cycles. **Materials Science & Engineering A**, v. 639, p. 550–558, 2015.

NUFFIELD, E. W. **X-ray diffraction methods**. New York: John Wiley & Sons, 1966.

PADILHA, A. F.; SICILIANO Jr., F. **Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura**. 3 ed. São Paulo: ABM, 2005.

PITSCHKE, W.; HERMANN, H.; MATTERN, N. The influence of surface roughness on

diffracted X-ray intensities in Bragg–Brentano geometry and its effect on the structure determination by means of Rietveld analysis. **Powder Diffraction**, v. 8, p. 74–83, 1993.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65–71, 1969.

SRM 660b. **Standard reference material 660b for X-ray metrology**. National Institute of Standards and Technology, 2010.

SUORTTI, P. Effects of porosity and surface roughness on the intensity reflected from a powder specimen. **Journal of Applied Crystallography**, v. 5, p. 325–331, 1972.

TAYLOR, J. C.; MATULIS, C. E. Absorption contrast effects in the quantitative XRD analysis of powder by full multiphase profile refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 24, p. 14–17, 1991.

THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 . **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, p. 79–83, 1987.

TILLEY, R. J. D. **Cristalografia: cristais e estruturas cristalina**. São Paulo: Oficina de Textos, 2014.

WENK, Hans-Rudolf. **Preferred orientation in deformed metals and rocks: an introduction to modern texture analysis**. 1 ed. Orlando: Academic Press, 1985.

WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X-ray line broadening from fcc Aluminum and Wolfram. **Acta Metallurgica**, v. 1, p. 22–31, 1953.

YOUNG, R. A. **The Rietveld method**. 5 ed. New York: Oxford University Press, 2002.

ZACHARIASEN, W. H. **Theory of X-ray diffraction in crystals**. Reprint ed. New York: John Wiley, 1945.