UFES CEUNES

Universidade Federal do Espírito Santo
Prof. Paulo Moscon

Prova 2 de Ciência dos Matereiais - 2023/02

Questão 1 [2,5] Em temperaturas acima de 727 °C o Ferro cristalino se torna austenítico (um tipo de arranjo atômico). A aresta da célula unitária e sua densidade são de $a = 3,5778$ Å e 8,099 g/cm^3, respectivamente. Encontre o número de átomos por célula unitária e o tipo de célula que corresponde à definição de fase austenítica.

Dados: Massa molar do Ferro = 55,85 g.mol^{-1}; número do Avogrado $N_A = 6,022 \times 10^{23}$

Solução:

$$\rho = \frac{\text{Massa}}{\text{Volume}} \; ;$$

Temos a densidade e o volume da célula unitária (a^3). Não temos a massa M dentro de uma célula unitária e o tipo de célula.

De forma geral Massa é dada por

$$M = N \cdot m$$

m → Massa de um átomo de Fe.

N → Número de átomos dentro da cél

$$\Rightarrow \rho = \frac{N \cdot m}{a^3}$$

onde a massa em 1 mol ($6,022 \times 10^{23}$ átomos) é de 56 g

$$\Rightarrow \quad 6,022 \times 10^{23} \text{ átomos} \; — \; 55,85 \text{ g}$$
$$1 \text{ átomo} \; — \; x \text{ g}$$

$$x = \frac{55,85}{6,022 \times 10^{23}} \, g$$

$$x = \frac{55,85}{6,022} \times 10^{-23} \, g$$

$$\Rightarrow \; m = \frac{55,85}{6,022} \times 10^{-23} \, g$$

$$m = \frac{55,85}{6,022} \times 10^{-26} \, Kg$$

Nota: Melhor não fazer a conta de divisão agora. Isso gera arredondamentos que afastam o resultado final do valor mais próximo do correto.

$$\Rightarrow \quad \rho = \frac{Nm}{a^3}.$$

A única variável não conhecida é $\underline{N}$.

$$N = \frac{\rho . a^3}{m}$$

dados atualizados:

$$\rho = 8,009 \, g/cm^3 = 8,009 \cdot \frac{10^{-3} \, Kg}{(10^{-2} \, m)^3}$$

$$\rho = 8,009 \times \frac{10^{-3}}{10^{-6}} \, Kg/m^3$$

$$\rho = 8009 \, Kg/m^3$$

$$\Rightarrow \quad N = \frac{\rho a^3}{m}$$

$$N = \frac{8009 \times (3{,}5778 \times 10^{-10})^3}{\frac{55{,}85}{6{,}022} \times 10^{-26}} \quad \frac{\cancel{kg}}{\cancel{m^3}} \cdot \frac{\cancel{m^3}}{\cancel{kg}/\text{átomo}}$$

$$N = \frac{8009 \times 3{,}5778^3 \times 6{,}022}{55{,}85} \times \frac{10^{-30}}{10^{-26}} \quad \text{átomos}$$

$$N \cong 3{,}955$$

$N = 4$ átomos "Só pode ser inteiro"

$$\boxed{N = 4 \text{ átomos}}$$

$\Rightarrow$ Célula unitária com 4 átomos corresponde à Cúbica de Face centrada (CFC).

Questão 2) [2,5] Esboce o gráfico de DRX para os quatro primeiros picos de difração **(a)** indicando os ângulos de difração (2θ) e **(b)** indexando os picos {h k l}.

OBSs: (1) Considerar o mesmo sistema abordado na questão 1. (2) considere uma radiação com omprimento de onda $\lambda = 1,54 \times 10^{-10}$ m.

Sei que será necessário indexar; vou listar os {hkl} em ordem crescente de $h^2+k^2+l^2$.

tabela:

{h k l}	$h^2+k^2+l^2$	cúbico simples	CCC	FCC
1 0 0	1	✓	✗	✗
1 1 0	2	✓	✓	✗
1 1 1	3	✓	✗	✓
2 0 0	4	?	✓	✓
2 1 0	5	✓	✗	✗
2 1 1	6	✓	✓	✗
2 2 0	8	?	✓	✓
2 2 1, 3 0 0	9	✓	✗	✗
3 1 0	10	✓	✓	✗
3 1 1	11	✓	✗	✓
2 2 2	12	?	✓	✓
3 2 0	13	✓		
3 2 1	14	✓	✓	✗

400	16	✓	✓	✓
322, 410	17	✓	✗	✗
330, 411	18	✓	✓	✗
331	19	✓	✗	✓
420	20	✓	✓	✓
421	21	✓	✗	✗
332	22	✓	✓	✗
422	24	✓	✓	✓
430, 500	25	✓		
431, 510	26	✓	✓	✗
333, 511	27	✓	✗	✓
432, 520	29	✓	✗	✗
521	30	✓	✓	✗

Obs: Desnecessário uma tabela tão completa. Umas 5 ou 6 linhas deviam suficientes

Solução:

Já sabemos que a estrutura é <u>CFC</u>; portanto os <u>4</u> primeiros hkl's são

$$\{111\},\ \{200\},\ \{220\} \text{ e } \{311\}$$

Esses serão os índices para indexação.

Para a obtenção dos ângulos temos a relação

$$2d\,\text{sen}(\theta) = m\lambda \qquad \text{"}m = 1\text{"}.$$

$$\theta = \text{sen}^{-1}\left(\frac{\lambda}{2d}\right),$$

Para os picos 1, 2, 3 e 4:

$$\theta_{1,2,3,4} = \text{sen}^{-1}\ \frac{\lambda}{2a}\sqrt{h^2_{1,2,3,4} + k^2_{1,2,3,4} + l^2_{1,2,3,4}}$$

Inserindo os dados:

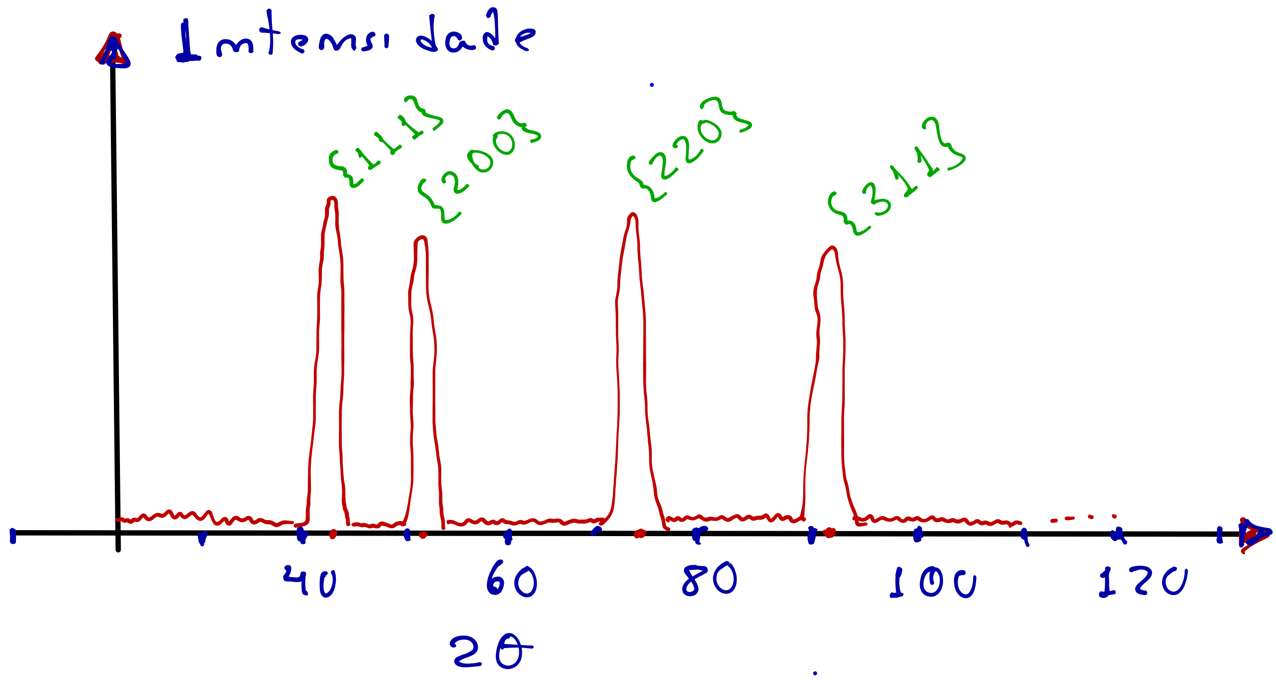
$$\theta_1 = \text{sen}^{-1}\left(\frac{1{,}54 \cdot \cancel{10^{-10}}}{2 \cdot 3{,}5778 \cdot \cancel{10^{-10}}}\sqrt{1^2+1^2+1^2}\right) \simeq 21{,}89^\circ$$

$$\theta_2 = \text{sen}^{-1}\left(\frac{1{,}54 \cdot \cancel{10^{-10}}}{2 \cdot 3{,}5778 \cdot \cancel{10^{-10}}}\sqrt{2^2+0^2+0^2}\right) \simeq 25{,}49^\circ$$

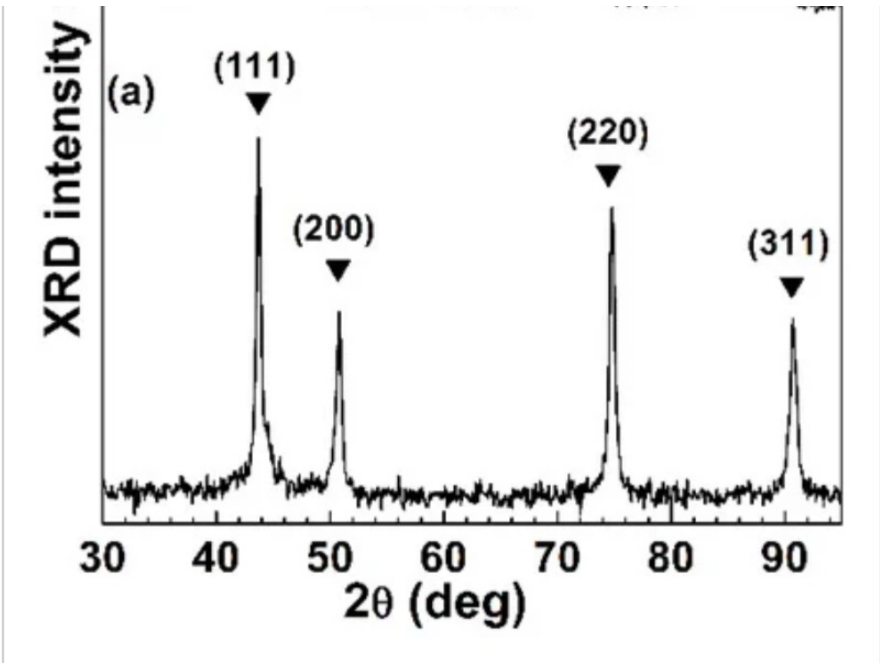
$$\theta_3 = \text{sen}^{-1}\left(\frac{1{,}54 \cdot \cancel{10^{-10}}}{2 \cdot 3{,}5778 \cdot \cancel{10^{-10}}}\sqrt{2^2+2^2+0^2}\right) \simeq 37{,}50^\circ$$

$$\theta_4 = \text{sen}^{-1}\left(\frac{1{,}54 \cdot \cancel{10^{-10}}}{2 \cdot 3{,}5778 \cdot \cancel{10^{-10}}}\sqrt{3^2+1^2+1^2}\right) \simeq 45{,}54^\circ$$

Esboço do gráfico I(θ).



Compare com o espectro real



Questão 3)[2,5] Explique - com a ajuda de alguma ilustração - a característica do experimento de DRX que nos permite considerar $n = 1$ para os primeiros picos de difração., É possível ocorrer picos com $n = 2$?; justifique (em que condição?).

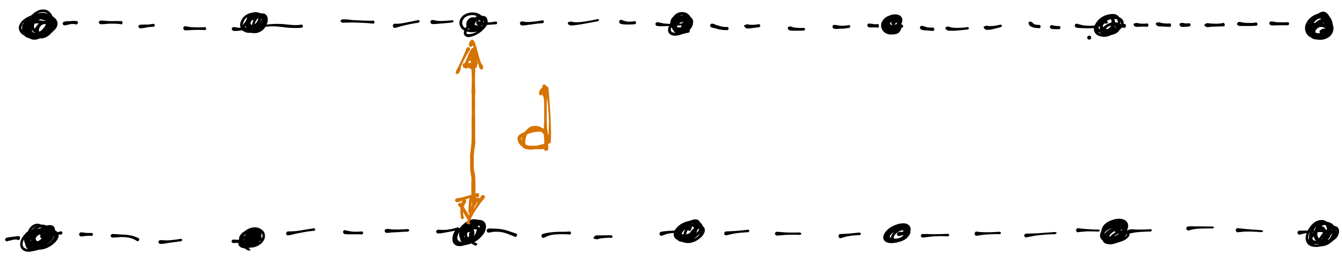
Resposta: A resposta para esta questão é discursiva/qualitativa.

Escolhe-se comprimento de onda da radiação-X da ordem das distâncias interplanares. Assim, a distância percorrida a mais, pela fração da radiação que inside sobre um plano subsequente (mais fundo), é também da ordem de 1λ. Para ângulos pequenos a diferença é mínima (menor que 1λ); a medida que o ângulo de incidência aumenta essa diferença cresce. O primeiro pico de difração ocorre para uma diferença (atraso) de 1λ ($n=1$), para a maior distância interplanar da amostra. O segundo pico para a 2ª maior distância (outra família de planos) também com $n=1$. Segue de forma similar para os vários picos dos maiores d's.

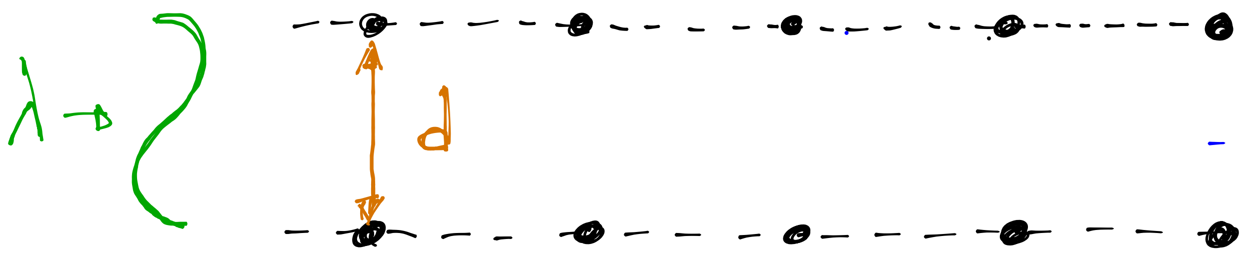
Obs: $n=2$ pode ocorrer para altos ângulos. Normalmente desnecessários para o processo de caracterização do material.

Ilustração do processo justificado acima

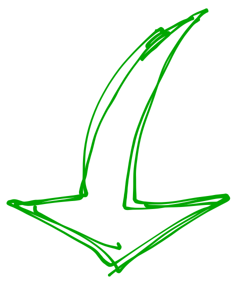
Consideremos um conjunto de planos com distância interplanar $\underline{d}$



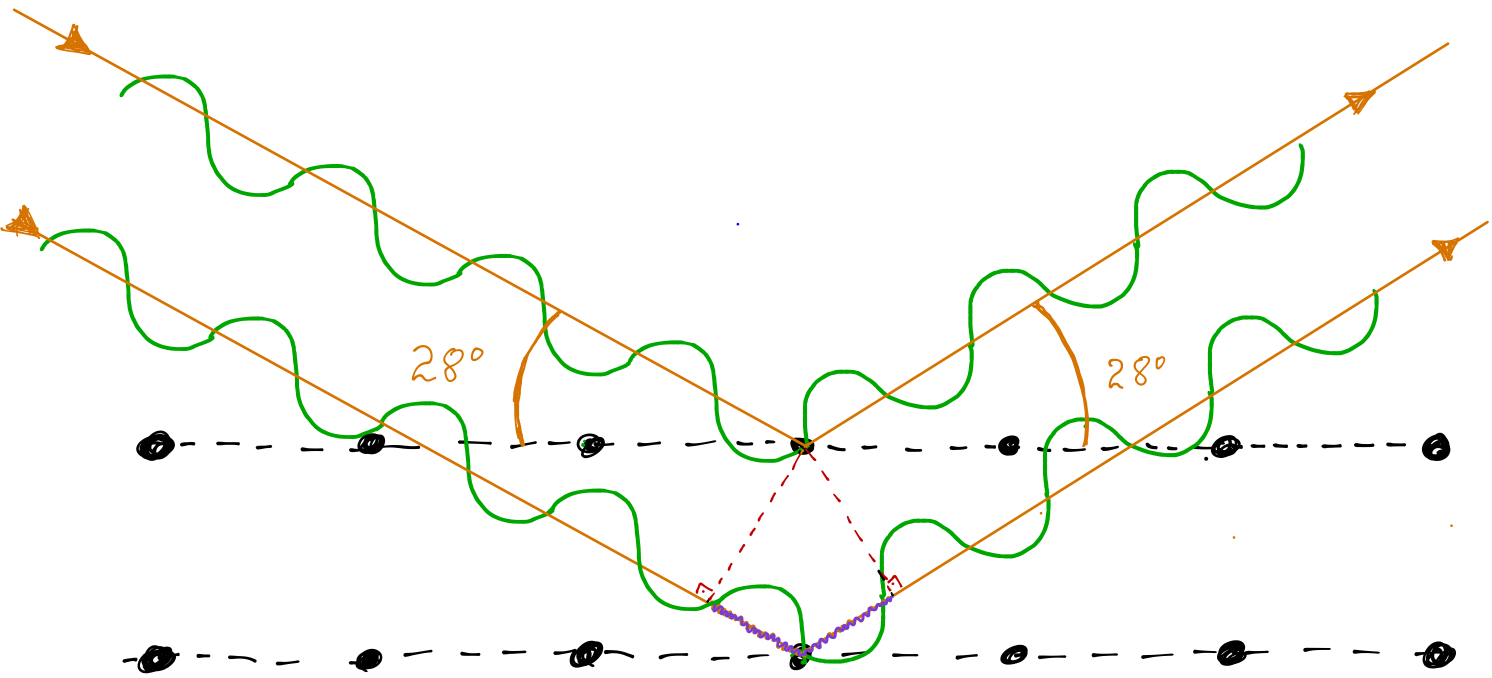
Consideremos também um feixe de radiação com comprimento de onda da ordem da distância interplanar; digamos $\lambda \simeq d$.



Façamos a onda incidir sobre os planos, mantendo as dimensões similares.

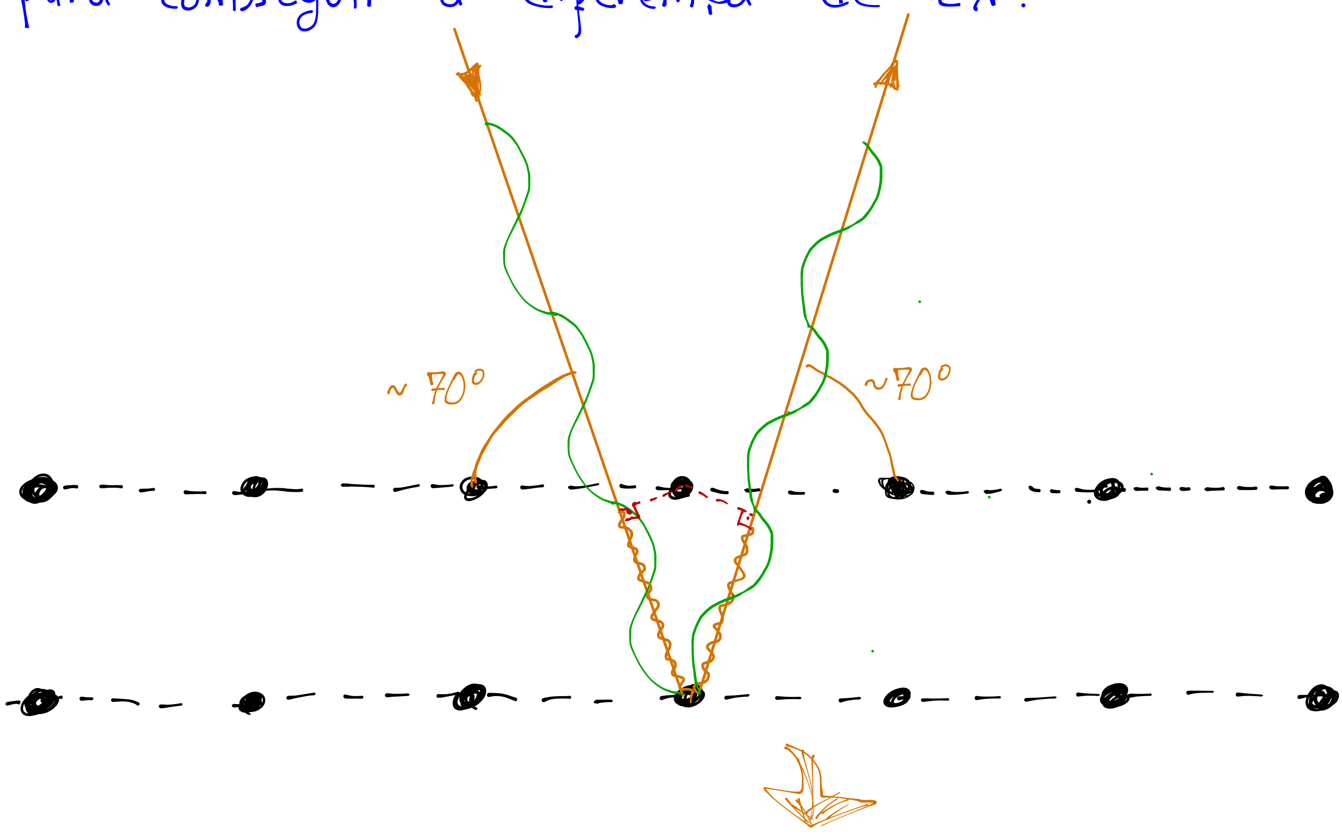


Em baixos ângulos:



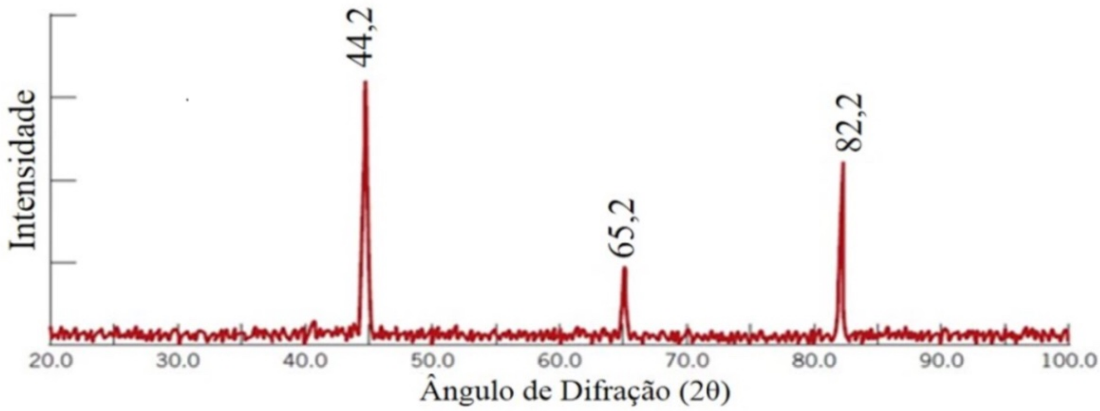
A parte hachurada em cor roxa corresponde à diferença de caminho. Para $\lambda \simeq d$, a diferença de 1λ ocorre para $\theta \simeq 28°$ (ver na figura acima).

Notar que $n=2$, para esse λ e d, só ocorre para $\theta \simeq 90°$; pois como $\lambda \simeq d$ é necessário ir e voltar para conseguir a diferença de 2λ.



Resulta que $n=2$ (2λ) só tem chance de ocorrer para os maiores d's em ângulos próximos de 90°. Antes da ocorrência de $n=2$ obtém-se $n=1$ para os diversos d's em ordem decrescente. O primeiro $n=2$ ocorrerá (se ocorrer) para em altos ângulos e será referente à maior distância interplanar.

Questão 4)[2,5] A figura mostra um padrão de difração de raios-X para o ferro que foi tomado usando um difratômetro e radiação X monocromática com comprimento de onda de 0,1542 nm. Cada pico de difração no difratograma foi identificado. Calcule o espaçamento interplanar para cada conjunto de planos identificados e determine também o parâmetro de rede do Fe para cada um dosnpicos. Determine também o tipo de estrutura (CFC ou CCC).



Solução:

(a) Distâncias interplanares:

Como o gráfico fornece os ângulos de difração com interferências construtivas, recorremos à relação

$$2d\,\mathrm{sen}(\theta) = m\lambda \quad , \text{ com } m = 1.$$

$$\rightarrow \quad d = \frac{\lambda}{2\,\mathrm{sen}(\theta)}$$

→ Para os três picos:

$$d_{1,2,3} = \frac{\lambda}{2\,\mathrm{sen}(\theta_{1,2,3})} \quad , \text{ sendo } \theta_1 = 22{,}1^\circ,\ \theta_2 = 32{,}6^\circ,\ \theta_3 = 41{,}1^\circ$$

$$\rightarrow \quad d_1 \simeq 2{,}05\ \text{Å}$$

$$d_2 \simeq 1{,}43\ \text{Å}$$

$$d_3 \simeq 1{,}17\ \text{Å}$$

(b) Obtenção do parâmetro de rede (a).

O parâmetro de rede (a) pode ser obtido da relação

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}};$$

Neste caso é necessário conhecer os índices h, k e l dos picos, o que só é possível se conhecermos o tipo de estrutura cristalina.

A fim de descobrirmos o tipo de estrutura cristalina, vamos dividir d_2^2 por d_1^2.

$$\Rightarrow \frac{d_2^2}{d_1^2} \simeq \frac{1{,}43^2}{2{,}05^2} \simeq 0{,}49 \qquad \text{Eq. } (*)$$

Com auxílio da tabela montada no problema 2

$$\text{Mas } \frac{d_2^2}{d_1^2} = \frac{h_1^2+k_1^2+l_1^2}{h_2^2+k_2^2+l_2^2}$$

$$\text{CFC} \Rightarrow \frac{1^2+1^2+1^2}{2^2+0^2+0^2} = \frac{3}{4} = 0{,}75$$

$$\text{CCC} \Rightarrow \frac{1^2+1^2+0^2}{2^2+0^2+0^2} = \frac{2}{4} = 0{,}5$$

Comparando com a Eq. (*), conclui-se que a estrutura é do tipo <u>CCC</u>.

→ O parâmetro de rede pode ser calculado com qualquer dos picos. Vamos calcular para os três:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

Pico 1: $d_{110} \simeq 2{,}05\ \text{Å}$

$$a = d_{110} \cdot \sqrt{1^2+1^2+0^2}$$

$$a = 2{,}05 \cdot \sqrt{1^2+1^2+0^2}\ \text{Å}$$

$$\boxed{a \simeq 2{,}90\ \text{Å}}$$

Pico 2: $d_{200} \simeq 1{,}43\ \text{Å}$

$$a = d_{200} \cdot \sqrt{2^2+0^2+0^2}$$

$$a = 1{,}43 \cdot 2$$

$$\boxed{a \simeq 2{,}86\ \text{Å}}$$

Pico 3: $d_{211} \simeq 1{,}17\ \text{Å}$

$$a \simeq d_{211} \cdot \sqrt{2^2+1^2+1^2}$$

$$a \simeq 1{,}17 \cdot \sqrt{6}\ \text{Å}$$

$$\boxed{a \simeq 2{,}87\ \text{Å}}$$

Os valores devem ser iguais (teoricamente). Contudo, em experimentos obtém-se valores próximos, devido à incertezas experimentais. Em nosso caso o melhor valor seria uma média dos obtidos.

$$\langle a \rangle = \frac{(2{,}90 + 2{,}86 + 2{,}87)}{3}\ \text{Å} \simeq 2{,}88\ \text{Å}.$$

(c) Tipo de estrutura.

$\Longrightarrow$ Já resolvido acima $\Rightarrow$ (CCC).