

DETERMINAÇÃO DA ORIENTAÇÃO RELATIVA DE BLOCOS MOSAICOS
PELO MÉTODO DO FEIXE DE RAIOS-X DIVERGENTES.

Teomar Soledade Jr.

Orientador

Prof.Dr. S. Caticha Ellis

Tese apresentada no Instituto de
Física "Gleb Wataghin" para a
obtenção do Título de Mestre em
Ciências.

JULHO DE 1976.

A Isa e ao
Elmano S. Portugal.

Reconhecidos Agradecimentos:

Ao Dr. S. Caticha Ellis pela orientação;

Aos Drs. W.A. Keller e F. Pompignac, pelo apoio e incentivo;

*Ao Itanajara, Graça, Irani, Ana Carolina, José Alfredo,
Maria del Rosário, H. Closs, Dr. E. Ozawa, Dr. H. Vargas,
aos meus colegas pelo estímulo e amizade;*

*AO CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro durante a realização
do trabalho.*

I N D I C E

OBJETIVOS DO TRABALHO	4
CAPÍTULO I - "DIAGRAMAS DE KOSSEL"	6
1.1 - Introdução	6
1.2 - Métodos e diagramas de Kossel	8
1.2.1- Diagramas de pseudo-Kossel	9
1.2.2- Métodos de interpretação dos diagramas	10
1.3 - Equação das curvas de pseudo-Kossel	12
CAPÍTULO II - "FRONTEIRAS INTERCRISTALINAS"	
2.1 - Introdução	16
2.2 - Modelos de Burgers-Bragg para fronteiras	17
2.2.1- Descrição	17
2.3 - Propriedades das fronteiras. Efeitos do ângulo de desorientação dos blocos nas propriedades das fronteiras.	19
2.3.1- Propriedades químicas	19
2.3.2- Outras propriedades	20
2.4 - Determinação dos ângulos de desorientação entre blocos cristalinos.	22
2.4.1- Métodos de medidas.	22
CAPÍTULO III - "MÉTODO EXPERIMENTAL"	
3.1 - Condições de tomada dos diagramas	25
3.2 - Preparação das amostras	26
CAPÍTULO IV - "RESULTADOS, ANÁLISE E DISCUSSÃO"	
4.1 - Introdução	27
4.2 - Aplicação do método ao caso de um cristal de LiF.	28
4.2.1- Reprodução analítica	28
4.2.2- Interpretação dos dados	29
4.2.3- Aplicação do método dos mínimos quadrados	30

4.2.4- Cálculos	38
4.2.5- Testes do Programa	41
4.3 - Discussão.	43
4.3.1- Apreciação crítica da abordagem do proble <u>ma</u> das fronteiras cristalinas.	44
4.4 - Conclusões.	46

OBJETIVOS DO TRABALHO

Na atualidade, as exigências tecnológicas por um lado, e o interesse científico por outro, tem provocado grandes progressos no estudo dos defeitos cristalinos.

Em particular o estudo de defeitos estendidos do tipo das fronteiras de grãos de baixo ângulo em monocristais tem despertado a atenção de inúmeros pesquisadores, (10, 15, 16, 19, 20, 21, 22) que usam métodos de estudo muito variados: microscopia optica e eletrônica, difração de raios-X, e muito especialmente a topografia de raios-X além do método de feixe-divergente.

Os diferentes métodos usados possuem bastante limitações sendo em geral necessário o uso de vários deles em conjunto para se obter informações significativas.

O método de feixe de raios-X divergentes ou de KOSSEL, revela-se como um dos mais eficazes, sendo de realização fácil e rápida, mas cuja interpretação é em geral relativamente difícil, constituindo-se atualmente tema de pesquisa em muitos laboratórios importantes como pode ser visto na bibliografia citada.

Não existe ainda hoje, uma teoria geral para a interpretação das anomalias destes diagramas. Nos propusemos então a estabelecer um método de análise dos diagramas de feixe divergente para obter informação sobre a orientação relativa dos diferentes blocos de um cristal. Essa informação provém fundamentalmente das descontinuidades das pseudo-cônicas que já tem sido estudadas por outros autores (ARISTOV et al) cujos resultados são muito limitados. As limitações decorrem do fato destes autores terem usado somente pequenos segmentos das curvas e da incerteza na medida da distância radial da descontinuidade.

Neste trabalho tentamos levantar essas restrições usando as informações contidas em todas as curvas e correlacionando as anomalias com as observações realizadas pelos métodos ópticos.

CAPÍTULO I

DIAGRAMAS DE KOSSEL

1.1. INTRODUÇÃO

Uma rápida consulta bibliográfica^{1,2} permite-nos acompanhar o desenvolvimento das técnicas de Kossel que tem o seu início assinalado a partir da observação de W.H. Bragg (1914), que com a utilização de um espectrometro de ionização, mostrou haver uma diminuição na radiação total transmitida através um cristal de diamante para o ângulo de reflexão. Ainda naquela década, Rutherford e S. Andrade (1914) utilizando uma fonte pontual divergente de raios γ fizeram fotografias das linhas resultantes da reflexão ou absorção em um cristal de NaCl, e H. Seemann (1916-1919) após construir um tubo de raios-X de Cu de grande ângulo de divergência obteve diagramas de difração para o mesmo cristal.

Outros trabalhos usando a técnica de difração de raios-X de feixe divergente foram então realizados, tornando-se preocupação dos pesquisadores uma melhora na performance do equipamentos (GERLACH - 1921), LINNIK - 1929 - 1930). No primeiro caso conseguindo um aumento do ângulo de divergência e no segundo, substituindo a geometria divergente do feixe por movimentos de rotação da amostra e do filme. Neste época foi também despertada a atenção (SEEMAN & KANTOROWICZ - 1930), para a simetria apresentada pelos diagramas de transmissão e reflexão; LINNIK (1930) sugeriu que o método poderia ser usado para a determinação das posições dos elementos de simetria.

Até o ano de 1935 a geração do feixe de raios - X divergente era feita fora do cristal sobre um alvo de metal qualquer, do qual ele tinha o comprimento de onda característico. Nesse ano, e em datas posteriores KOSSEL & VOGES utili-

zaram o próprio cristal como fonte geradora dos raios - X, simplesmente fazendo chegar até a sua superfície um feixe colimado de eletrons. O feixe característico era gerado interiormente ao cristal e difratado de acordo com a Lei de Bragg, dos vários planos do cristal antes de atravessá-lo totalmente.

O resultado obtido em uma placa fotográfica colocada além do cristal era o mesmo que nos casos anteriores: linhas brancas e mais escuras que o escurecimento de fundo do filme, as chamadas cônicas de absorção e reflexão respectivamente. Kossel utilizou o método para efetuar medidas precisas dos parâmetros de rede de Cu, e Van Berger (1937, 1938, 1941) estendeu estas medidas a calcita NaCl, Al, α - Fe. A limitação do método para este tipo de medida residia então na largura natural da linha de emissão e estabelecia um limite de precisão da ordem de 10^{-5} .

Em 1947, como decorrência da preparação de um "REPORT" para a PHYSICAL SOCIETY OF LONDON, LONSDALE¹ fez um extenso estudo destes diagramas de Kossel e apresentou novos métodos para interpretação baseados no uso da projeção estereográfica. Estes métodos foram aplicados a investigação de cristais orgânicos, gelo e diamante.

R. Tixier e C. Waché (1970)² elaboraram uma revisão dos vários métodos para interpretação dos diagramas de Kossel e dos seus usos para a efetivação da orientação e realização de medidas precisas das constantes de rede de um cristal.

A técnica dos diagramas de Kossel é um método de estudo cristalográfico no qual é formado um feixe divergente de raios-X a partir do choque de um fluxo de eletrons com um pequeno alvo que pode estar próximo a superfície da amostra ou então ser a própria superfície.

1.2. MÉTODOS E DIAGRAMAS DE KOSSEL

O posicionamento do alvo para o fluxo de elétrons define na nomenclatura atual³ dois métodos distintos a saber: Método de Kossel, quando os raios-X são gerados no interior da amostra, e o método de pseudo-Kossel, quando o alvo já não é mais a amostra em estudo. Os diagramas de Kossel são realizados em microssondas ou microscópios eletrônicos, enquanto que os de pseudo-Kossel em um gerador de raios-X tipo Microflex fabricado por Rigaku-Denki Corporation Japão.

O nosso trabalho foi desenvolvido utilizando este último método. Lembramos que, quando os raios-X são gerados no interior da amostra, esta é aquecida pelo feixe de elétrons focalizado, e como consequência aparece um gradiente de temperatura. A temperatura originada desta fonte pode ser difícil de ser medida ou calculada e desse modo se torna altamente incomoda quando desejamos medir parâmetros de rede com grande precisão.

A expansão térmica pode também provocar um deslocamento do grupo consistindo da amostra e da fonte de raios-X em relação ao filme, o que pode resultar no alargamento da linha do diagrama. Além do fator aquecimento é importante notar que a radiação gerada será característica da composição química da amostra. Raramente acontece que a radiação características das espécies atômicas que compõe a amostra será a mais conveniente para a obtenção dos diagramas. Este tipo de inconveniente pode ser eliminado se evaporarmos Ag ou qualquer outro elemento, sobre a superfície da amostra para que este filme fino possa servir de alvo. Tal procedimento não elimina contudo de maneira eficaz o aquecimento localizado da espécime. Outras vantagens de muita importância que podem ser obtidas quando a geração do feixe de raios-X é realizada fora da amostra são: o melhor controle desta com relação a temperatura, pressão, etc.

1.2.1. DIAGRAMAS DE PSEUDO-KOSSEL

Ressaltadas as vantagens que oferecem a geração de raios-X exteriormente ao material que se pretende estudar, pode-se compreender melhor o esquema experimental envolvido na obtenção dos diagramas de pseudo-Kossel com a ajuda da figura (1).

Naquela-figura pode ser visto um filamento que dá origem a uma corrente de elétrons que ao penetrar no tubo capilar é colimada por uma lente eletromagnética e então este fluxo de elétrons se choca com um alvo, que é uma folha de metal muito fina refrigerada convenientemente de modo a evitar o seu aquecimento, produzindo um feixe divergente de radiação X não monocromatizada com o comprimento de onda característico do metal alvo que está sendo usado Cu, Ag etc.

As interações dos raios-X com a rede cristalina tridimensional dão origem a cones de difração que são registrados por uma chapa fotográfica, que tanto pode ser colocada antes ou depois do cristal. Os cones de difração interceptam o filme produzindo figuras que chamamos de elipses, muito embora em um estudo mais rigoroso elas não o sejam. A formação dessas elipses é melhor vista na figura (2).

Dependendo da posição do filme temos o método de transmissão ou retroreflexão. Este trabalho é realizado com o último método. O método de transmissão se complica um pouco mais porque a amostra tem que ser convenientemente preparada de acordo com o coeficiente de absorção para a radiação característica que é usada na oportunidade. Além disso não são obtidos diagramas satisfatórios se o cristal é muito perfeito ou imperfeito, ou se o cristal tem dimensões impróprias. Um cristal perfeito ou quase perfeito que está refletindo um feixe, age com se ele tivesse um coeficiente de absorção muito alto naquela direção devido aos efeitos de extinção do feixe primário. Como decorrência deste efeito, as cônicas de absorção observáveis aparecem na região de transmissão, se o cris-

tal tem espessura própria. A radiação de fundo (escurecimento) nas outras direções, que não aquelas satisfazendo a lei de Bragg é determinada pela lei de absorção usual como tínhamos mencionado anteriormente, a partir do cálculo do coeficiente de absorção linear para todos os comprimentos de onda presentes. Expressões detalhadas têm sido encontradas para a espessura ideal t para um máximo contraste, porém alguns autores descobriram que a seguinte relação foi estabelecida como uma aproximação adequada para a linha de Kossel de transmissão de vários cristais metálicos: $t \approx 1/0.2\mu_1$ onde μ_1 é o coeficiente de absorção linear para a linha K_α usada. Após deixar o cristal, a intensidade das conicas difratadas é proporcional a $1/d^2$ onde d é a distância amostra-filme. Assim deve-se obter uma relação adequada entre tempo de exposição e a geometria de modo a se conseguir um bom contraste. Para um cristal perfeito, muitos fatores contribuem para o alargamento das linhas, tais como o tamanho efetivo da fonte de radiação, a largura natural da linha característica etc. Outros efeitos de alargamento são produzidos por imperfeições cristalinas.

1.2.2. MÉTODOS DE INTERPRETAÇÃO DOS DIAGRAMAS

A interpretação dos diagramas de Kossel pode ser efetivada com a simples indexação das linhas. A partir deste trabalho podemos então realizar a orientação do cristal e as medidas dos parâmetros.

Um conhecimento anterior dos elementos de simetria do cristal difratante é muito vantajoso na indexação das linhas de Kossel desde que aparece uma pseudo simetria correspondente nos diagramas.

Efetuamos a indexação do diagrama usando algum dos métodos existentes que descrevemos mais abaixo. Estes métodos podem ser divididos em dois grupos, dependendo de ser ou não necessária uma determinação precisa do centro do diagrama; (is

to é, a projeção ortogonal da fonte de raios-X no filme).

Peters & Ogilvie (1965) desenvolveram um método bastante geral para a indexação dos diagramas, sendo entretanto muito pouco usado em virtude de requerer muitas construções gráficas. Mackay (1966) apresentou um método de análise que possui a vantagem de usar o conceito de espaço recíproco. Neste método, visualiza-se os diagramas de Kossel, como uma família de círculos inscritos em uma esfera de raio unitário, envolvendo a amostra e centrada na fonte pontual de raios-X divergentes. A distância do plano de cada círculo do centro da esfera é característica do plano de difração correspondente e sua equação é encontrada de forma simples para todos os cristais. Os planos obedecem uma relação direta na rede recíproca, tornando-se possível construir um diagrama de Kossel a partir do conhecimento da rede.

Por sugestão de A. Muller, Lonsdale¹ utilizou com grande acerto, a projeção estereográfica para reproduzir os diagramas de Kossel, porque neste método a projeção de círculos na esfera de referência aparecem como círculos na projeção, o que facilita a indexação que agora pode ser feita por simples comparação. A maior desvantagem reside no fato que a projeção do centro de um círculo não está no centro do círculo projetado, e que conseqüentemente círculos tendo centros comuns na esfera (correspondendo a círculos de difração para o mesmo plano em diferentes ordens, ou usando diferentes comprimentos de onda de radiação) projetam-se em círculos com diferentes centros no plano; em outras palavras, círculos ou cônicas que são paralelas em uma fotografia e que poderiam ser paralelas na esfera não o são na projeção estereográfica. O raio do círculo projetado é uma função do ângulo θ de difração de Bragg para o plano difratante com o qual está relacionado o círculo. É também função do ângulo ϕ que este plano forma com o plano tomado como polo de projeção. A figura (3) mostra a construção geométrica usada por Lonsdale para provar que círculos na esfera projetam-se como círculos no plano de projeção, e que a projeção do centro do círculo não está no

centro do círculo projetado. Da figura também é visto que se a esfera tem raio unitário, encontramos a distância do centro do círculo projetado ao centro da esfera. CT' , e o raio deste círculo $M'T'$, em termos de \emptyset e θ como dado na equação (1.1)

$$CT' = 1/2 \tan 1/2 (\emptyset + \theta - 90^\circ) + \tan 1/2 (\emptyset - \theta + 90^\circ)$$

$$M'T' = 1/2 \tan 1/2 (\emptyset - \theta + 90^\circ) - \tan 1/2 (\emptyset + \theta - 90^\circ)$$

Este método de projeção é o mais usado pelos pesquisadores, e a partir do processo de automatização elaborado por Morris (1966) diagramas padrão podem ser montados por um computador acoplado de plotter. A indexação é feita por simples comparação. A construção da projeção estereográfica pelo computador segue o procedimento usual que é: i) listar todos os planos difratantes para um dado cristal e a radiação-X usada; ii) calcular o ângulo θ de difração de Bragg para cada plano; iii) escrever um círculo de raio $(90^\circ - \theta)$ na projeção estereográfica sobre o polo de cada plano difratante. Os cálculos são realizados usando-se o conceito de rede recíproca.

1.3. EQUAÇÃO DAS CURVAS DE PSEUDO-KOSSEL

Desde os primeiros trabalhos^{3, 7} com o método de pseudo-Kossel onde os autores mediram por exemplo os parâmetros de rede cristalinos, já aparecia claramente na literatura que, as figuras geradas pela difração de raios-X em retro-reflexão apresentadas pelas chapas fotográficas não eram cônicas. Alguns autores nomearam estas curvas de pseudo-cônicas.

A partir da proposição de um novo método para medir com precisão espaçamentos interplanares de monocristais de qualquer simetria e construindo para isso uma pequena câmara compacta para amostra e filme, V.V. Lider and V.N. Rozhanskii⁸ estabeleceram as equações das curvas para os seus filmes. Nesta configuração, a distância entre a fonte de raios-X e o

crystal era a mesma que para o conjunto filme-cristal. O feixe divergente era gerado em uma placa metálica colocada no mesmo plano do filme, que por sua vez era paralelo ao plano da superfície da amostra. As equações encontradas tinham então a forma

$$b = 2h \frac{\cotg \theta}{\cos \phi} \quad (1.2)$$

$$a = 2h \frac{\text{sen } 2\theta}{\cos 2\phi - \cos 2\theta}$$

onde θ é o ângulo de difração de Bragg, h a distância fonte-filme, e ϕ é o ângulo de inclinação do plano de reflexão $(h k \ell)$ considerado e a superfície do cristal. Os parâmetros a e b assim definidos são os semi-eixos da quase elipse.

Como pode ser notado, para a descrição de uma dada curva era necessário que se tivesse a curva completa no filme de modo a determinar os semi-eixos. Entretanto, como sabemos e estudaremos em mais detalhes pois é objeto do presente trabalho, as linhas de pseudo-Kossel são descontínuas quando o cristal difratante não é formado por um único bloco.

B.A. Newman estendeu o tratamento anterior e pode encontrar que as equações das linhas não eram cônicas mas sim equações de quarto grau, apresentando ainda uma relação geral para todos os pontos da curva e não somente uma relação entre eixos. A extensão desenvolvido pelo autor é esquematizada na figura (4). Neste trabalho o autor coloca o filme no mesmo plano, de modo que as distâncias fonte-cristal, cristal-filme são iguais. Esta é a geometria usada em microsondas e microscópicos eletrônicos. Para chapas obtidas em geradores do tipo Microflex, onde a distância filme-amostra é muito grande, algumas modificações se fazem necessárias. Introduzimos estas

modificações de maneira direta utilizando o mesmo esquema daquele autor. Temos então as relações:

$$\overline{OP} = \frac{\overline{SO} \operatorname{sen} \alpha}{\operatorname{sen} (\beta - \alpha)} = \frac{D \operatorname{sen} \alpha}{\cos \phi} \frac{1}{\operatorname{sen} (\beta - \alpha)}$$

$$\overline{OQ} = \frac{D \operatorname{sen} \alpha}{\cos \phi} \left[\frac{1}{\operatorname{sen} (\pi - (\alpha + \beta))} \right] = \frac{D \operatorname{sen} \alpha}{\cos \phi} \left[\frac{1}{\operatorname{sen} (\alpha + \beta)} \right]$$

$$\text{Como } \overline{SR} = \overline{PO} + \overline{OQ} \Rightarrow \overline{SR} = \frac{D \operatorname{sen} \alpha}{\cos \phi} \left[\frac{1}{\operatorname{sen} (\alpha + \beta)} + \frac{1}{\operatorname{sen} (\beta + \alpha)} \right]$$

$$\text{Da figura, vemos ainda que } \frac{(A-D)}{\cos \phi} / \operatorname{sen} (\alpha + \beta) = \frac{WN}{\operatorname{sen} \alpha}$$

$$WN = \frac{(A-D) \operatorname{sen} \alpha}{\cos \phi} \frac{1}{\operatorname{sen} (\alpha + \beta)} \quad \text{lembrando que } \overline{O''K} = \overline{O''N} + \overline{NK}$$

e $\alpha = \pi/2 - \theta$, vem:
 $\overline{O''N} = \overline{SR}$

$$O''K = r(\gamma) = \frac{\cos \theta}{\cos \phi} \left[\frac{A}{\cos (\beta - \theta)} - \frac{D}{\cos (\beta + \theta)} \right] \quad (1.3)$$

onde $\cos \beta = \operatorname{sen} \phi \cos \gamma$

os parâmetros A e D são respectivamente distâncias cristal-filme e foco-cristal; θ ângulo de Bragg; $\alpha = (\pi/2 - \theta)$; γ é o ângulo polar; ϕ é o ângulo entre o plano cristalino e a superfície do cristal.

Esta formula aparece no trabalho de V.V. Aristov et al¹⁰, na seguinte forma

$$R(\phi) = \frac{\cos \theta}{\cos \alpha} \left[\frac{D}{\text{sen}(\theta - \theta_1)} + \frac{A}{\text{sen}(\theta + \theta_1)} \right] \quad (1.4)$$

onde

$$\theta_1 = \text{arc sen}(\text{sen } \alpha \cos \phi)$$

A equação das pseudo-cônicas qualquer que seja a sua forma sômente é aplicável quando a superfície do cristal e o filme são rigorosamente paralelos.

W. KELLER et al.⁴⁷ generalizaram a equação, de modo a tornar desnecessária a condição de paralelismo superfície da amostra filme. A equação geral tem a forma

$$R(\psi) = \frac{\cos \theta}{\cos \alpha} \frac{A}{\text{sen}(\theta + \gamma' - \alpha)} \left[1 + \phi \frac{\text{sen}(\theta + \beta' - \theta_1)}{\text{sen}(\theta - \beta' + \theta_1)} \right] \quad (1.5)$$

onde $\phi = D/A$, α continua sendo o ângulo entre o plano cristalográfico e a superfície do cristal, γ' , β' são ângulos que fazem o plano do filme e o plano paralelo à superfície do cristal.

A aplicação desta equação para reproduzir um diagrama qualquer tem um grande inconveniente. Justamente pela sua generalidade, o número de parâmetros é aumentado de 2. Podemos naturalmente, medir experimentalmente as distâncias A e D, que como os ângulos γ' e β' dependem da posição filme-cristal; entretanto, os ângulos não podem ser medidos no aparato experimental atual. Caso as medidas pudessem ser realizadas, seria mais natural efetuar as correções e usar a equação para filme e cristal paralelos. Assim, a solução que se afigura como a mais simples, é a construção de uma câmara semelhante àquela de Lider and Rozhanskii⁸, que não só assegure a condição de paralelismo, como também permita medidas das distâncias A e D precisas.

CAPÍTULO II

FRONTEIRAS INTERCRISTALINAS

2.1. INTRODUÇÃO

As áreas de contato nos materiais policristalinos são usualmente chamadas camadas intercristalinas ou fronteiras de grãos. Após a realização de trabalhos que puseram em evidência o fenômeno da poligonalização^{11,12} que compreende a formação de uma sub estrutura em grãos de policristais ou num monocristal como um todo, ficou estabelecido o conceito de sub-fronteiras - áreas de contato entre os grãos.

Ainda nos primordiais da difração de raios-X por cristais, surgiu o conceito de cristal idealmente imperfeito proposto inicialmente por Darwin¹³, como explicação para reflexões que ocorreriam para um alargamento do ângulo de Bragg maior do que o calculado para planos difratantes perfeitamente paralelos. A proposição consistia em supor o cristal formado de pequenas regiões perfeitas, ou blocos, cada um deles de volume δV , ligeiramente desorientados entre si. Mais tarde, P.P. Ewald denominou aos cristais assim formados de CRISTAL MOSAICO. A separação das camadas cristalinas ou blocos no cristal foram chamadas de fronteiras de blocos.

Assim podemos evidenciar uma distinção na nomenclatura atual para os tamanhos e ângulos de orientação mútua dos elementos em corpos cristalinos.

ELEMENTO ESTRUTURAL	DIMENSÕES, mm	GRAU DE ORIENTAÇÃO MÚTUA
Blocos mosaicos	$10^{-5} - 10^{-3}$	$5'' - 5'$
Sub-grãos	$10^{-3} - 1$	$5' - 2^\circ$
Grãos de policristais	10^{-3} em diante	$1^\circ - 90^\circ$

Por muito tempo, os pesquisadores das estruturas cristalinas trataram as camadas intergranulares e sub-fronteiras como objeto de investigação em separado, ainda que se tivesse indicação da sua natureza comum, como por exemplo no trabalho de P. Lacombe¹⁴. O interesse no estudo desta parte do elemento cristalino era justificado porque constitui problema importante no conhecimento de propriedades dos materiais tais como resistência ao calor, a tensões etc.

Baseados em trabalhos^{15,16} contemporâneos aos seus que afirmavam que a estrutura das fronteiras dependiam do ângulo de orientação mútua entre os grãos, Burgers e Bragg em 1940, propuseram um modelo para explicar fronteiras de blocos com pequenos ângulos de desorientação baseado na teoria de deslocamentos. O modelo permite uma descrição completa dos tipos de fronteira para todos os corpos cristalinos, englobando assim um estudo que até então era diversificado.

2.2. MODELOS DE BURGERS - BRAGG PARA FRONTEIRAS

2.2.1. DESCRIÇÃO

Neste modelo a fronteira entre dois grãos é representada por uma linha de deslocamentos tipo cunha* ou então do tipo parafuso**. Deslocamentos cunha são representadas como uma linha na extremidade final do plano atômico no interior do cristal.

A figura (5) mostra a distorção em uma rede cúbica simples no entorno de um plano contendo deslocamentos tipo cunha.

A figura mostra que cada deslocamento induz distorções locais na rede e é uma fonte de tensões internas.

Uma linha de deslocamentos e a distorção da rede

* deslocamento tipo cunha - edge dislocation

** deslocamento tipo parafuso - screw dislocation

provocada por esta linha estabelece a rotação das regiões vizinhas (blocos) por um certo ângulo θ , que como pode ser visto na figura (5) é igual a

$$\theta = \frac{b}{D} \quad 2.1$$

se θ é pequeno. D é a distância entre deslocações e b é o módulo do vetor de Burgers. Para grandes ângulos de desorientação temos

$$b/D = 2 \text{ sen } (\theta/2) \quad 2.2$$

Estas relações Eq. 1, Eq. 2 dão o significado físico para a dependência da estrutura e propriedades da fronteira no ângulo de desorientação dos blocos. Em vista disto vale considerar quantos graus de liberdade uma fronteira de bloco mais geral que a apresentada pode ter, e que ângulos de desorientação podem existir entre os blocos, se nós assumirmos para simplificar o problema, fronteiras planas.

No caso geral as fronteiras tem cinco graus de liberdade caracterizadas pelos ângulos de rotação: três ângulos de rotação dos blocos em torno de três eixos de coordenadas mutuamente perpendiculares, θ_1 , θ_2 , θ_3 , e dois ângulos de rotação do próprio plano de fronteira ϕ_1 , ϕ_2 . Neste último caso somente rotações em torno do eixo perpendicular a ela não tem nenhum sentido como pode ser facilmente imaginado.

As fronteiras com cinco graus de liberdade representam casos muito complexos. Em cristais formados por pequeno número de blocos, os graus de liberdade são naturalmente reduzidos. A mais simples das fronteiras é aquela com um grau de liberdade, que é determinada por um ângulo de rotação dos blocos θ com relação a um eixo das coordenadas, enquanto que o ângulo de rotação com relação ao outro eixo será zero. Além disso, o plano da fronteira está localizado simetricamente com

relação aos blocos cortando o ângulo de desorientação em dois. A fronteira desse tipo é normalmente chamada fronteira rotacionada simples ou fronteira simétrica. A figura (5) representa este caso para uma rede cúbica simples. Ali θ é o ângulo formado por blocos de uma rede cúbica simples.

A figura (6) representa um caso mais complexo, onde o plano da fronteira desvia-se de sua posição simétrica por um ângulo ϕ . Temos então dois graus de liberdade θ , ϕ e a fronteira é então chamada de assimétrica. Os eixos de rotação mútua dos blocos estão no plano da própria fronteira. Então o ângulo de rotação em torno do eixo perpendicular ao plano da fronteira é zero. Os dois tipos de fronteira com um ou dois graus de liberdade são puramente rotacionais e por isto mesmo composta de uma linha de deslocações do tipo cunha. A afirmativa é feita com o objetivo de distinguir as fronteiras rotacionais das fronteiras torcidas* que são formadas quando os blocos são girados somente em torno de eixos perpendiculares ao plano da fronteira. Neste caso a fronteira é representada por algum plano cristalográfico comum a ambos os blocos. O arranjo é composto de deslocações tipo parafuso.

A construção de todos os tipos de fronteiras compostos dos diferentes tipos de deslocações pode ser efetivada a partir da formulação matemática geral apresentada por Read and Shockley¹⁸.

2.3. PROPRIEDADES DAS FRONTEIRAS. EFEITOS DO ÂNGULO DE DESORIENTAÇÃO DOS BLOCOS NAS PROPRIEDADES DAS FRONTEIRAS:

2.3.1. PROPRIEDADES QUÍMICAS

Considerada uma das mais importantes propriedades das fronteiras do ponto de vista de alguns autores, além da tensão superficial, difusão preferencial ao longo da fronteira e movimento das fronteiras com pequenos ângulos sob o efei

* fronteiras torcidas - twist boundary

to de tensões aplicadas, as propriedades químicas das fronteiras (susceptibilidade ao ataque químico**) consistem na mais rápida dissolução do material que forma a inter-camada dos grãos que os próprios grãos, quando atacado por substância química convenientemente escolhida e por intervalo de tempo também determinado.

Os primeiros experimentos relacionados a susceptibilidade química*** das inter-camadas foram feitos por Lacombe e Yannaquis¹⁹ com ligas ou com metais contendo baixa quantidade de impurezas. Esses autores concluíram até então que a taxa de ataque sofrida pela amostra não decrescia com o aumento da pureza do material e que as impurezas tinha papel secundário no aumento da susceptibilidade das fronteiras intergranulares além disso que nem todas as fronteiras de grão são atacadas com a mesma taxa, ela aumenta com a diferença na orientação de dois grãos vizinhos. Nestes experimentos a taxa de ataque foi determinada enquanto que a desorientação dos grãos foi estudada pelo uso dos diagramas de Laue.

Read e Shockley²⁰ usando a equação (1) que correlaciona a densidade ou a distância entre deslocações na fronteira com o ângulo de rotação dos grãos formando esta fronteira, encontraram em 1949 que se o ângulo entre os grãos é da ordem de um grau então a distância entre deslocações deve ser em torno de 100 \AA . A distância está no alcance do poder de resolução do microscópio eletrônico. Para um sub-grão com um ângulo de $20'$ a distância entre os defeitos será maior que $3 \times 10^{-3} \text{ mm}$, que pode ser resolvida com um microscópio ótico. Entretanto, a melhor confirmação da correção do modelo de deslocações das sub-fronteiras veio de Vogel e seus colaboradores^{21,22} que validou definitivamente a Eq. 2.1 trabalhando com monocristais de germanio. Estas pesquisas tornaram-se clássicas no estudo de fronteiras.

2.3.2. OUTRAS PROPRIEDADES

Quando Burger¹⁷ propos um modelo de deslocações

** ataque químico - etching

*** susceptibilidade química - etchability

para as fronteiras de bloco, ele previu a possibilidade de movimento para tais fronteiras sob o efeito de tensões aplicadas. Read e Shockley¹⁸ fizeram uma investigação detalhada do problema. Eles mostraram que existem dois mecanismos diferentes de movimento de fronteiras com pequenos ângulos. Um dos mecanismos está relacionado ao movimento simultâneo de todas as deslocações da fronteira em seu próprio plano de deslizamento. O outro mecanismo está relacionado ao movimento da deslocação na direção normal a este plano.

Em 1954 Bainbridge, Li e Edwards²³ publicaram os resultados de uma pesquisa na qual eles descreviam o movimento de fronteiras de pequenos ângulos no zinco, para temperaturas em uma faixa muito larga de variação (de -196 a + 400 °C). Eles introduziram um número de novos mecanismos experimentais que garantiram a permanência constante da tensão de cisalhamento durante o movimento da fronteira. As fronteiras movem-se sob o efeito de tensões de cisalhamento aplicadas na direção do vetor de Burger (direção de deslizamento) das deslocações cunha localizadas na fronteira. Eles encontraram, sendo confirmado mais tarde por outros autores²⁴, uma relação entre a velocidade de movimento da fronteira e o ângulo de desorientação que é representada na figura (7). A figura mostra que com o aumento nos ângulos de desorientação a velocidade do movimento da fronteira decresce de acordo com uma relação quase hiperbólica.

Poderíamos ainda consultando outros autores^{25, 26, 27, 28, 29, 30} ressaltar a influência do ângulo de desorientação entre blocos nas propriedades das fronteiras como, a tensão superficial, difusão preferencial, segregação de impurezas, fusão das fronteiras etc; entretanto julgamos preferível salientar que o modelo de fronteiras por deslocações tornou possível predizer um grande número de fenômenos e encontrar relações quantitativas como funções do ângulo de desorientação.

2.4. DETERMINAÇÃO DOS ÂNGULOS DE DESORIENTAÇÃO ENTRE BLOCOS CRISTALINOS

2.4.1. MÉTODOS DE MEDIDAS

O estudo das fronteiras de grãos em materiais policristais com o objetivo de determinar os ângulos de desorientação entre os elementos componentes tem sido realizado fundamentalmente com Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)* ou com técnicas mais elaboradas de difração de raios-X.

O método de (TEM) se constitui no mais versátil para o estudo de deslocamentos e por consequência para a determinação de orientação entre blocos ou grãos. Ele foi desenvolvido muito principalmente no Laboratório de Cavendish em Cambridge por Hirsch, Whelan, Howie, e seus colaboradores^{31, 32, 33} e independentemente por Bollmann e também por Shimizu.

Trabalhos realizados com esta técnica por Bishop and Chalmers³⁴ discutem a estrutura das fronteiras simétricas de altos ângulos em metais com componentes tilt ou twin. K. Sadananda³⁵ apresentou uma análise geométrica da deformação das fronteiras internas usando o sistema de slip como os eixos coordenados de referência para descrever a orientação das duas fases adjacentes a fronteira. As formulas encontradas foram então aplicadas a casos simples para determinar a natureza das deslocamentos na região.

Outro método usado com muita frequência para o estudo de fronteiras partindo da observação da superfície cristalina após a realização de etching*, revela em microscópio ótico, pontos de emergência de linhas de deslocamentos na superfície. Estes pontos podem fornecer uma medida direta das densidades de deslocamentos. Desde que os pontos de emergência tem uma certa profundidade eles podem também dar alguma indicação

* (TEM) - Transmission Eletron Microscopy

* etching - ataque químico.

relacionada a direção geral da linha de deslocações. A remoção gradual de camadas superficiais alternando-se com o ataque químico da nova superfície permite a exploração das configurações de deslocações no espaço. Esta técnica foi aplicada por Gilman and Johnston³⁶ para fazer um mapeamento de circuitos fechados de deslocações, os chamados LOOPS, em cristais de LIF.

Há algum tempo, muitas técnicas para observação de defeitos cristalinos estendidos tem sido propostas por Schulz³⁷, Newkirk³⁸, Borrmann³⁹ e Lang⁴⁰, fazendo uso dos efeitos da difração de raios-X.

No método usado por Newkirk, que era uma versão refinada da técnica de Berg-Barret, o cristal é colocado no ângulo de Bragg com respeito ao feixe de raios-X paralelo monocromático e o feixe difratado é registrado em uma chapa fotográfica que é montada muito perto da amostra de modo a se conseguir descrições topográficas não distorcidas. Maiores detalhes da estrutura cristalina são em alguns casos obtidos com a técnica desenvolvida por Lang. Um feixe muito fino, estritamente colimado, de radiação caracteristicamente penetrante é estabelecido através um cristal de espessura conveniente. O cristal é posicionado de modo a estabelecer com o feixe incidente o ângulo de Bragg para um conjunto de planos da rede aproximadamente perpendicular a sua face laminar. O feixe diretamente transmitido é interceptado por um anteparo, enquanto que o feixe difratado passa através de uma fenda do anteparo. Uma placa fotográfica montada normal ao feixe difratado registra a distribuição de intensidade neste feixe.

Diversos outros métodos de topografia de raios-X com feixes monocromatizados são usados na atualidade com muito sucesso na descrição da estrutura cristalina e das conformações dos arranjos de deslocações em particular.

Outros trabalhos voltados a pesquisa das fronteiras cristalinas, dos seus ângulos de desorientação, densidade

de deslocações etc, podem ser ainda mencionados com os de T. Bedynska¹⁴ que determinou por meio de um espectrometro de raios-X com filme oscilante, a distribuição de deslocações e a densidade em cristais de germanio deformados e não deformados.

A técnica do feixe divergente de raios-X foi usada por I. Imura⁴² em 1954 com o objetivo de melhor entender estas regiões em cristais formados de grandes blocos. Somente foram estabelecidas relações qualitativas entre as descontinuidades das linhas de Kossel e as regiões de fronteiras no cristal. Estes trabalhos foram complementados por Fujiwara e Doi⁴¹.

Com o advento da microsonda eletrônica que possibilita a geração de um feixe de raios-X divergente pela própria amostra a partir de um fluxo de eletrons foram obtidos resultados muito significativos no estudo da deformação plástica de macrocristais de alumínio (M. Umeno, H. Kawabe)⁴⁵, na determinação e orientação de novos grãos formados por recristalização ainda em alumínio (G. L. Ferran et al)⁴⁶.

Um dos mais recentes trabalhos sobre o tema das fronteiras cristalinas a partir da interpretação das descontinuidades nas linhas de pseudo-Kossel, devido a V. V. Aristov et al¹⁰, estabelece relações mais gerais entre a distancia de afastamento entre as linhas descontínuas que aparecem no filme, geradas por blocos distintos e os ângulos de desorientação entre estes blocos. Estas relações foram discutidas anteriormente por Gindil et al (1970) Kostyukova, Pischik & Roviskii (1971) e Vasiljen & Ivanov (1970) entretanto estes autores não tomaram em conta nos seus trabalhos a totalidade dos graus de liberdade que tem uma fronteira cristalina, o que faz com que os resultados obtidos sejam de natureza bastante limitada.

CAPÍTULO III

MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1. CONDIÇÕES DE TOMADA DOS DIAGRAMAS

Os diagramas de pseudo-Kossel de retro-reflexão foram realizadas em uma unidade geradora Microflex, fabricada pela Rigaku-Denki Co. esquematizada na figura (1). O feixe de raios-X como pode ser visto é gerado exteriormente ao cristal em alvos previamente escolhidos.

Os diagramas foram sempre realizados nas mesmas condições de funcionamento do gerador que aparecem na Tabela I a seguir.

Os diagramas são feitos com chapas fotográficas de 30 x 24 cm colocadas em uma câmara plana. O tempo de exposição varia naturalmente de acordo com o tipo de filme usado e depende também da radiação, amostra, intensidade do feixe etc. Entretanto, comparado aos métodos usuais de difração o tempo de exposição para a obtenção dos diagramas é extremamente pequeno.

Foram usados inicialmente filmes para radiografias médicas comuns, de alta sensibilidade, de grãos relativamente grandes com as dimensões especificadas de modo a se obter as pseudo-elipses pertencentes a cada conjunto de planos (h k l) completas.

O filme foi processado da forma usual, incrementando-se apenas o tempo de lavagem da película para fins de preservação.

Posteriormente foi exposto um outro tipo de filme, de dimensões reduzidas, com tamanho de grãos muito pequeno (7 μ aproximadamente), de alto contraste para permitir um estudo detalhado das regiões de descontinuidade das linhas de pseudo-Kossel. Neste caso, o tempo de exposição foi aumentado significativamente e novos cuidados exigidos no processo de revela

ção. Os filmes de alto contraste foram colocados sobre as chapas radiográficas maiores após estas terem sido expostas e reveladas. Asseguramos assim a reprodução mais contrastada da região do diagrama julgada mais interessante.

3.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os cristais usados neste trabalho foram escolhidos de modo a evidenciar de maneira objetiva o efeito da desorientação entre blocos cristalinos nas linhas de pseudo-Kossel. Inicialmente foram feitos diagramas em um cristal de Si, DISLOCATION FREE, crescido pela Nippon Kagaku Co figura (8) onde podemos notar a perfeita definição e continuidade das linhas correspondentes aos diversos conjuntos de planos cristalográficos. Estes diagramas mostraram o cristal como formado por um só bloco.

Escolhemos em seguida cristais de LiF formados de apenas dois blocos cristalinos. O processo de escolha consistiu em fazer polimento e ataque químicos nas diversas amostras e então com microscópio ótico separar um cristal com uma linha de fronteira bem definida.

O polimento da superfície cristalina foi realizado por uma solução a 1,5% de hidróxido de amoníá ($\text{NH}_4 \text{OH}$) em água destilada, a temperatura ambiente, agitada fortemente por um pequeno sistema de agitação mecânica construído para este fim. A taxa de remoção segundo alguns autores¹ é ao redor de $1 \mu\text{m}/\text{min}$. para esta solução. Após o polimento, os cristais foram mergulhados em álcool etílico e secos em corrente de ar.

Para efetuar o ataque químico (etching) utilizamos solução de FeF_3 em água destilada. O cristal era mergulhado e levemente agitado por um tempo nunca superior a 3 minutos.

Esta parte dos trabalhos experimentais além da possibilidade de ajudar na escolha dos cristais, foi importante para a visualização das fronteiras de blocos.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS, ANÁLISE E DISCUSSÃO

4.1. INTRODUÇÃO

Os diagramas com feixe divergente do cristal de LiF foram realizados sobre a face de clivagem, ou seja, (001), por cuja razão os filmes apresentam aproximadamente simetria quaternária.

Afastamentos desta simetria quaternária são devidos à existência de blocos com orientações levemente diferentes e que, como já vimos, produzem descontinuidades nas pseudo-conicas.

O método de indexação proposto por LONSDALE¹, descrito no Cap. I, que usa a projeção estereográfica, foi automatizado por G. MORRIS⁶. Nesse método determinam-se os polos dos diversos conjuntos de planos (hkl). Em torno desses polos, os autores estabelecem círculos cujos raios são função do ângulo θ de difração de Bragg. Os círculos são então comparados com as pseudo-elipses no filme.

Assim, o plano cristalográfico de índice (001), por exemplo, paralelo à superfície do cristal considerado perfeito, ou do nosso ponto de vista formado de um só bloco, tem como representação no filme, que é colocado paralelo à superfície cristalina, um círculo perfeito com centro no ponto de projeção fonte-filme. Outros planos (hkl) deste cristal não geram círculos, mas pseudo-elipses, como já foi visto.

As relações entre o filme e a projeção estereográfica do cristal permitem realizar a análise dos diagramas, o que foi feito em várias etapas a saber:

A - Reprodução de um diagrama.

B - Interpretação dos dados.

C - Uso do método dos mínimos quadrados para estabelecer em definitivo que partes das linhas do diagrama pertencem a cada um dos blocos, e os respectivos ângulos de desorientação destes.

4.2. Aplicação do método ao caso de um cristal de LiF

O diagrama de pseudo-Kossel de um cristal de LiF foi reproduzido analiticamente fig. (17). Nesta figura aparecem superpostos diagrama e reprodução. A sistemática de reprodução e interpretação dos dados é descrita de maneira detalhada nos próximos parágrafos. Os resultados conseguidos para este cristal aparecem na tabela VII. Os desvios indicam a hipótese mais provável.

4.2.1. Reprodução Analítica

No primeiro capítulo vimos que as pseudo-elipses no filme podem ser descritas pela equação em coordenadas polares (R, ϕ) , (ARISTOV ET. AL. ¹⁰):

$$R(\phi) = \frac{\cos \theta}{\cos \alpha} \left[\frac{D}{\sin(\theta - \theta_1)} + \frac{A}{\sin(\theta + \theta_1)} \right] \quad (1.4)$$

com $\theta_1 = \arcsin(\sin \alpha \cos \phi)$.

Esta equação está referida a uma origem situada no ponto de intersecção do eixo do cone com o filme.

Muito embora a equação (1.4) tenha sido descrita em outros trabalhos¹⁰, não temos informação do seu uso na reconstituição completa de um determinado diagrama de pseudo-Kossel. Na sua dedução foi admitido que o filme e a superfície do cristal são rigorosamente paralelos o que é uma aproximação às vezes grosseira. A aplicação dela requer o conhecimento dos seguintes parâmetros com muita precisão: i) o ângulo α que faz o plano (hkl) considerado e o plano da superfície cristalina; ii) as distâncias foco-cristal (D na equação) e filme-cristal (A). Além destes dados, é da maior importância a localização precisa da projeção no filme da fonte de raios X divergente, considerada pontual. Este ponto no filme é então a nova origem do sistema coordenado.

O ângulo α é usado nos cálculos posteriores como um dos parâmetros da orientação de cada bloco. Isto é, não se trata do ângulo formado pelo plano (hkl) e o (001) da superfície, a menos que estivéssemos tratando de planos do mesmo bloco. Contudo, os valores de α não estarão muito

modo, pelo menos um bloco do cristal mosaico tem plano (001) paralelo à superfície. Tomando este bloco como referência para a construção da projeção estereográfica, vemos que polos pertencentes a outros blocos estarão deslocados da posição padrão.

Os ângulos α e β , como definidos na fig. (15) e constantes na tabela (II) para o cristal de LiF, localizam na projeção estereográfica um polo qualquer. Assim, estabelecemos os cossenos diretores para os vetores normais a cada um dos planos (hkl), pelas relações:

$$\begin{aligned}\cos\xi_1 &= \operatorname{sen}\alpha \cos(270^\circ - \beta) = -\operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}\beta \\ \cos\xi_2 &= \operatorname{sen}\alpha \cos(\beta - 180^\circ) = -\operatorname{sen}\alpha \cos\beta \quad (4.2) \\ \cos\xi_3 &= \operatorname{cos}\alpha\end{aligned}$$

Pequenos cálculos permitem então construir a tabela (III) comparativa dos vários ângulos interplanares.

Fazendo uma comparação triangular dos ângulos entre alguns planos podemos separar em primeira aproximação quais as linhas pertencentes a um e outro bloco. Este primeiro resultado não tem um caráter definitivo em virtude dos erros experimentais introduzidos no cálculo dos ângulos para cada pseudo-elipse. Um resultado final deve levar em conta a dispersão das medidas do conjunto de planos do diagrama que compõe cada bloco cristalino.

Com o uso do método dos mínimos quadrados separamos os planos cristalográficos para os vários blocos, bem como estabelecemos a orientação relativa entre eles.

4.2.3) Aplicação do Método dos Mínimos Quadrados.

A aplicação do método dos mínimos quadrados neste estudo tem os seguintes objetivos:

- a) Estabelecer em definitivo que linhas (hkl) ou parte delas no diagrama pertencem a cada um dos blocos.
- b) Obter uma matriz de rotação para cada bloco cristalino. Estas matrizes aplicadas aos versores re -

representativos dos polos (hkl) pertencentes a cada bloco, deve levá-los a coincidir com os seus respectivos polos padrão a menos dos erros inerentes ao processo de medidas. Este processo fornece então a posição de cada bloco com relação ao sistema coordenado arbitrário que foi estabelecido na superfície do cristal, e por consequência a orientação relativa entre os blocos.

Conhecemos os versores \vec{X}_i , representação dos polos no mesmo sistema coordenado através de seus cossenos diretores, eq. (4.2). Sejam A_i as matrizes de rotação que levariam cada um dos \vec{X}_i a coincidir com os seus equivalentes no estereograma padrão. Nomeamos a representação dos polos padrão daqui por diante dos versores \vec{Y}_i . Assim temos:

$$A_i \vec{X}_i = \vec{Y}_i \quad (4.3)$$

Sabemos, por outro lado, que uma rotação em torno de um eixo qualquer pode ser decomposta em três rotações independentes em torno dos eixos coordenados X, Y, Z. A equação anterior pode ser escrita:

$$A_i \vec{X}_i = A_{yi} A_{xi} A_{zi} \vec{X}_i = \vec{Y}_i \quad (4.4)$$

E as matrizes de rotação são:

$$A_z = \begin{vmatrix} \cos\phi & -\text{sen}\phi & 0 \\ \text{sen}\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad A_x = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\phi & -\text{sen}\phi \\ 0 & \text{sen}\phi & \cos\phi \end{vmatrix}$$

$$A_y = \begin{vmatrix} \cos\psi & 0 & -\text{sen}\psi \\ 0 & 1 & 0 \\ \text{sen}\psi & 0 & \cos\psi \end{vmatrix} \quad (4.5)$$

Como exemplo podemos dizer que o versor $\vec{X}_i = (001)$ deveria ser rotado por três passos dos ângulos ϕ_1, ϕ_1, ψ_1 , de modo a coincidir com o seu equivalente $\vec{Y}_i = (001)$ que por nossa definição do sistema coordenado deve estar na direção do eixo Z.

Para um único versor \vec{X}_i podemos obter a ma

triz de rotação que assegura a coincidência, como explícita na eq. (4.3). Entretanto, temos mais de um plano (hkl) para cada um dos blocos.

Desse modo devemos encontrar a matriz que leva um conjunto de versores (ou direções de planos cristalográficos) pertencentes a um bloco, para as posições mais próximas possíveis dos seus respectivos padrões.

Para estabelecer a matriz A_i de transformação devemos determinar os seus nove elementos. Estes elementos são formados por três parâmetros independentes, os ângulos ϕ , Φ , Ψ .

É necessário usar um método no cálculo da matriz, que leve em conta os erros inerentes ao processo de medida dos ângulos α , β com os quais calculamos os cosenos diretores de cada vetor \vec{X}_i .

Torna-se assim imperativo o uso do método dos mínimos quadrados para se conseguir a melhor solução de compromisso entre os vetores pertencentes a cada bloco.

Desenvolvemos então um processo de resolução baseado no método dos mínimos quadrados. Com este método podemos estabelecer os ângulos de desorientação entre blocos, separar as linhas (hkl) pertencentes a um e outro bloco.

É princípio básico do método desenvolvido que a melhor solução para a rotação conjunta dos versores de cada bloco é aquela onde a soma quadrática dos desvios dos ângulos que fazem entre si os versores já rotacionados e os seus respectivos padrões for a menor possível.

Podemos exprimi-la para pequenos ângulos de giro como:

$$M_x = \sum_{i=1}^n \delta_i^2 \approx \sum_{i=1}^n \text{sen}^2 \delta_i = n - \sum_{i=1}^n \text{cos}^2 \delta_i =$$
$$= n - \sum_{i=1}^n |A_x(\Phi) \vec{X}_i \cdot \vec{Y}_i|^2$$

$$M_y = n - \sum_{i=1}^n |A_y(\psi) \vec{X}_i \cdot \vec{Y}_i|^2 \quad (4.6)$$

$$M_z = n - \sum_{i=1}^n |A_z(\phi) \vec{X}_i \cdot \vec{Y}_i|^2$$

onde n é o número de planos (hkl) envolvidos em cada cálculo. Então a melhor solução impõe

$$\frac{dM_x}{d\phi} = 0 \quad \frac{dM_y}{d\psi} = 0 \quad \frac{dM_z}{d\phi} = 0 \quad (4.7)$$

Escrevemos

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \frac{dM_x}{d\phi} &= \sum_{i=1}^n (A_x \vec{X}_i \cdot \vec{Y}_i) \frac{d}{d\phi} (A_x \vec{X}_i \cdot \vec{Y}_i) = 0 \\ -\frac{1}{2} \frac{dM_y}{d\psi} &= \sum_{i=1}^n (A_y \vec{X}_i \cdot \vec{Y}_i) \frac{d}{d\psi} (A_y \vec{X}_i \cdot \vec{Y}_i) = 0 \\ -\frac{1}{2} \frac{dM_z}{d\phi} &= \sum_{i=1}^n (A_z \vec{X}_i \cdot \vec{Y}_i) \frac{d}{d\phi} (A_z \vec{X}_i \cdot \vec{Y}_i) = 0 \end{aligned} \quad (4.8)$$

Decompondo cada uma das partes vem:

$$\begin{aligned} A_x \vec{X}_i &= \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\phi & -\text{sen}\phi \\ 0 & \text{sen}\phi & \cos\phi \end{vmatrix} \begin{vmatrix} X_{1i} \\ X_{2i} \\ X_{3i} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} X_{1i} & & \\ X_{2i} \cos\phi - X_{3i} \text{sen}\phi & & \\ X_{2i} \text{sen}\phi + X_{3i} \cos\phi & & \end{vmatrix} \\ A_y \vec{X}_i &= \begin{vmatrix} \cos\psi & 0 & -\text{sen}\psi \\ 0 & 1 & 0 \\ \text{sen}\psi & 0 & \cos\psi \end{vmatrix} \begin{vmatrix} X_{1i} \\ X_{2i} \\ X_{3i} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} X_{1i} \cos\psi - X_{3i} \text{sen}\psi & & \\ & X_{2i} & \\ X_{1i} \text{sen}\psi + X_{3i} \cos\psi & & \end{vmatrix} \\ A_z \vec{X}_i &= \begin{vmatrix} \cos\phi & (-\text{sen}\phi) & 0 \\ \text{sen}\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} X_{1i} \\ X_{2i} \\ X_{3i} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} X_{1i} \cos\phi - X_{2i} \text{sen}\phi & & \\ X_{1i} \text{sen}\phi + X_{2i} \cos\phi & & \\ & & X_{3i} \end{vmatrix} \end{aligned}$$

$$|\phi(X_{2i}Y_{3i} - X_{3i}Y_{2i})| \cdot |(X_{2i}Y_{3i} - X_{3i}Y_{2i})| = \phi(X_{2i}Y_{3i} - X_{3i}Y_{2i})^2 =$$

$$= \phi \left[\det \begin{vmatrix} X_{2i} & Y_{2i} \\ X_{3i} & Y_{3i} \end{vmatrix} \right]^2$$

$$\{X_{1i}Y_{1i} + X_{2i}Y_{2i} + X_{3i}Y_{3i}\} \cdot \{-\phi(X_{2i}Y_{2i} + X_{3i}Y_{3i})\} =$$

$$= -\phi \left\{ (X_{2i}Y_{2i} + X_{3i}Y_{3i}) \cdot (X_{1i}Y_{1i} + X_{2i}Y_{2i} + X_{3i}Y_{3i}) \right\}$$

$$\{X_{1i}Y_{1i} + X_{2i}Y_{2i} + X_{3i}Y_{3i}\} \cdot \{(X_{2i}Y_{3i} - X_{3i}Y_{2i})\} =$$

$$= \left[\det \begin{vmatrix} X_{2i} & Y_{2i} \\ X_{3i} & Y_{3i} \end{vmatrix} \right] \cdot (X_{1i}Y_{1i} + X_{2i}Y_{2i} + X_{3i}Y_{3i})$$

$$(A_x \vec{X}_i \cdot \vec{Y}_i) \frac{d}{d\phi} (A_x \vec{X}_i \cdot \vec{Y}_i) = \phi \cdot \left[\det \begin{vmatrix} X_{2i} & Y_{2i} \\ X_{3i} & Y_{3i} \end{vmatrix} \right]^2 -$$

$$- \left\{ (X_{2i}Y_{2i} + X_{3i}Y_{3i}) \cdot (X_{1i}Y_{1i} + X_{2i}Y_{2i} + X_{3i}Y_{3i}) \right\} +$$

$$+ \left\{ (X_{1i}Y_{1i} + X_{2i}Y_{2i} + X_{3i}Y_{3i}) \right\} \cdot \left[\det \begin{vmatrix} X_{2i} & Y_{2i} \\ X_{3i} & Y_{3i} \end{vmatrix} \right]$$

Revendando cada termo e definindo novas igualdades, vem;

$$\{X_{1i}Y_{1i} + X_{2i}Y_{2i} + X_{3i}Y_{3i}\} = X_i Y_i \cos(\alpha_i) = S_i, \quad \text{onde}$$

$$X_i = |\vec{X}_i| \quad \text{ou m\u00f3dulo de } \vec{X}_i.$$

$$\alpha_i \text{ \u00e9 o \u00e2ngulo entre } (\vec{X}_i, \vec{Y}_i) \quad Y_i = |\vec{Y}_i|$$

$$(X_{2i}Y_{2i} + X_{3i}Y_{3i}) = X_i^{(x)} Y_i^{(x)} \cos(\alpha^{(x)}) = S_i^{(x)}$$

$$A_x \vec{X}_i \cdot \vec{Y}_i = X_{1i} Y_{1i} + (X_{2i} \cos \phi - X_{3i} \operatorname{sen} \phi) Y_{2i} + (X_{2i} \operatorname{sen} \phi + X_{3i} \cos \phi) Y_{3i}$$

$$A_y \vec{X}_i \cdot \vec{Y}_i = (X_{1i} \cos \psi - X_{3i} \operatorname{sen} \psi) Y_{1i} + Y_{2i} X_{2i} + (X_{1i} \operatorname{sen} \psi + X_{3i} \cos \psi) Y_{3i}$$

$$A_z \vec{X}_i \cdot \vec{Y}_i = (X_{1i} \cos \phi - X_{2i} \operatorname{sen} \phi) Y_{1i} + (X_{1i} \operatorname{sen} \phi + X_{2i} \cos \phi) Y_{2i} + Y_{3i} X_{3i}$$

$$\frac{d}{d\phi} (A_x \vec{X}_i \cdot \vec{Y}_i) = \left[-(X_{2i} \operatorname{sen} \phi + X_{3i} \cos \phi) Y_{2i} + (X_{2i} \cos \phi - X_{3i} \operatorname{sen} \phi) Y_{3i} \right]$$

$$(A_x \vec{X}_i \cdot \vec{Y}_i) \frac{d}{d\phi} (A_x \vec{X}_i \cdot \vec{Y}_i) = \left[X_{1i} Y_{1i} + (X_{2i} \cos \phi - X_{3i} \operatorname{sen} \phi) Y_{2i} + \right. \\ \left. + (X_{2i} \operatorname{sen} \phi + X_{3i} \cos \phi) Y_{3i} \right] \cdot \left[-(X_{2i} \operatorname{sen} \phi + X_{3i} \cos \phi) Y_{2i} + \right. \\ \left. + (X_{2i} \cos \phi - X_{3i} \operatorname{sen} \phi) Y_{3i} \right]$$

Para $\phi \ll 1$ $\operatorname{sen} \phi \cong \phi$ $\cos \phi \approx 1$

$$(A_x \vec{X}_i \cdot \vec{Y}_i) \frac{d}{d\phi} (A_x \vec{X}_i \cdot \vec{Y}_i) = \left[X_{1i} Y_{1i} - \phi X_{3i} \right] Y_{2i} + (X_{2i} \phi + X_{3i}) Y_{3i} \cdot \\ \cdot \left[-(\phi X_{2i} + X_{3i}) Y_{2i} + (X_{2i} - \phi X_{3i}) Y_{3i} \right]$$

$$(A_x \vec{X}_i \cdot \vec{Y}_i) \frac{d}{d\phi} (A_x \vec{X}_i \cdot \vec{Y}_i) = \left[X_{1i} Y_{1i} + X_{2i} Y_{2i} - \phi X_{3i} Y_{2i} + \right. \\ \left. + X_{2i} Y_{3i} \phi + X_{3i} Y_{3i} \right] \cdot \left[-\phi X_{2i} Y_{2i} - X_{3i} Y_{2i} + X_{2i} Y_{3i} - \phi X_{3i} Y_{3i} \right] = \\ = \left[\phi (X_{2i} Y_{3i} - X_{3i} Y_{2i}) + (X_{1i} Y_{1i} + Y_{2i} Y_{2i} + X_{3i} Y_{3i}) \right] \cdot \\ \cdot \left[-\phi (X_{2i} Y_{2i} + X_{3i} Y_{3i}) + (X_{2i} Y_{3i} - X_{3i} Y_{2i}) \right]$$

$$\left[(X_{2i} Y_{3i} - X_{3i} Y_{2i}) \right] \cdot \left[- (X_{2i} Y_{2i} + X_{3i} Y_{3i}) \right] \cong 0, \text{ porque } \phi \ll 1.$$

onde $\vec{X}_i(x)$, $\vec{Y}_i(x)$ significa projeção dos dois vetores no plano perpendicular ao eixo X, e

$$\alpha_i(x) = \angle(\vec{X}_i(x), \vec{Y}_i(x))$$

$$\det \begin{vmatrix} X_{2i} & Y_{2i} \\ X_{3i} & Y_{3i} \end{vmatrix} = \vec{X}_i(x) \wedge \vec{Y}_i(x) = v_i(x)$$

Assim, escrevemos finalmente:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \frac{dM_x}{d\phi} &= \phi \sum_{i=1}^n |(v_i(x))^2 - s_i(x) S_i| + \sum_{i=1}^n v_i(x) S_i = 0 \\ -\frac{1}{2} \frac{dM_y}{d\psi} &= \psi \sum_{i=1}^n |(v_i(y))^2 - s_i(y) S_i| + \sum_{i=1}^n v_i(y) S_i = 0 \\ -\frac{1}{2} \frac{dM_z}{d\phi} &= \phi \sum_{i=1}^n |(v_i(z))^2 - s_i(z) S_i| + \sum_{i=1}^n v_i(z) S_i = 0 \end{aligned} \quad (4.9)$$

Destas relações acima são encontrados os ângulos de rotação. Devemos, entretanto, fazer uma breve análise das equações nas suas formas mais explícitas para cada limite.

Explicitando o ângulo ϕ vem:

$$\phi = \frac{\sum_{i=1}^n v_i(x) \cdot S_i}{\sum_{i=1}^n |(v_i(x))^2 - s_i(x) S_i|}$$

$$\phi = \frac{\sum_{i=1}^n X_i Y_i X_i^{(x)} Y_i^{(x)} \cos(\alpha_i) \operatorname{sen}(\alpha_i^{(x)})}{\sum_{i=1}^n (X_i^{(x)})^2 (Y_i^{(x)})^2 \operatorname{sen}^2(\alpha_i^{(x)}) - X_i Y_i \cdot X_i^{(x)} Y_i^{(x)} \cos(\alpha_i^{(x)}) \cdot \cos \alpha_i}$$

$$\phi = \sum_{i=1}^n \operatorname{tg}(\alpha_i(x)) \frac{1}{\left[\frac{X_i(x) Y_i(x) \operatorname{sen}^2(\alpha_i(x))}{X_i Y_i \cos(\alpha_i(x)) \cos(\alpha_i)} - 1 \right]}$$

Se definirmos $K_i = \frac{X_i(x) Y_i(x) \operatorname{sen}^2(\alpha_i(x))}{X_i Y_i \cos(\alpha_i(x)) \cos(\alpha_i)} =$

$$= \frac{V_i(x)}{S_i} \left[\frac{\operatorname{sen}(\alpha_i(x))}{\cos(\alpha_i(x))} \right] = \frac{V_i(x)}{S_i} \operatorname{tg}(\alpha_i^x)$$

Então, escrevemos:

$$\phi = \sum_{i=1}^n \left[\frac{1}{1-K_i} \right] \operatorname{tg}(\alpha_i(x))$$

Analisemos a igualdade para $n = 1$, ou seja, tomando um único plano (hkl) de polo representativo situado no equador da esfera de projeção que tem o eixo X como norte-sul, o que equivale dizer $\alpha_i(x) = \alpha_i$ Fig. (9). Ainda $X_i(x) = X_i$, $Y_i(x) = Y_i$, vem:

$$\phi = - \operatorname{tg} \alpha \frac{1}{\operatorname{tg}^2 \alpha - 1} = \frac{1}{2} \operatorname{tg} 2 \alpha \approx \alpha$$

para pequenos ângulos. A assertiva inicial do problema.

Esta relação torna evidente o fato de que se o polo está no grande círculo do equador, seu deslocamento angular na superfície da esfera de projeção coincide com o ângulo do eixo de rotação. Em qualquer outra posição o polo terá um deslocamento menor.

Fica assim estabelecido um método geral para orientação a pequenos ângulos de cristais compostos de um único bloco, ou para estabelecer a orientação relativa entre blocos de um mesmo cristal.

Os cálculos são realizados com o auxílio de um computador.

4.2.4) Cálculos

Nas equações (4.9) n é o número de planos (hkl) envolvidos nos cálculos dos ângulos de rotação do conjunto de polos, Φ , ϕ , ψ . Deste modo, se pretendemos estabelecer a orientação a pequenos ângulos de um cristal constituído de um único bloco, n é igual ao número de elipses que aparecem no filme. Se, por outro lado, o cristal tem dois blocos e no filme temos dez pseudo-elipses, como é o caso de um cristal de Lif que usamos para verificação do método, devemos então estabelecer os valores de n para cada bloco n_1 , n_2 , de modo que $n_1+n_2=10$.

No segundo caso, o processo de estabelecer o valor de n para cada bloco, e dizer se um determinado (hkl) pertence a um bloco ou outro, é um processo de tentativa e erro.

Teoricamente deveriam ser testados todas as combinações possíveis, o que nos levaria a um número muito grande de cálculos. Entretanto, a tabela III sugere as combinações mais prováveis. O cálculo do desvio médio quadrático em cada combinação é o indicador da melhor ou pior escolha.

Apresentamos aqui um fluxograma do programa usado nos cálculos e uma listagem em linguagem Fortran no apêndice II. Os resultados finais aparecem na Tabela VII.

O fluxograma, ou diagrama de blocos, foi dividido em três partes de modo a facilitar a sua compreensão.

PARTE I - (fig.10) É composta dos seguintes blocos:

Bloco de Entrada de Dados : Os dados são duas matrizes formadas por cossenos diretores que chamamos matriz padrão e matriz experimental. Na matriz padrão os cossenos diretores são calculados a partir dos índices de

Miller dos planos que forem considerados no diagrama após a indexação do filme. Eles são dados na forma h/D , k/D , l/D onde $D = (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$. A matriz experimental é encontrada pelo conhecimento dos ângulos α_i e β_i como explícito nas equações (4.2).

Bloco Hipótese : Aqui é determinado para cada cálculo a ser feito, que planos (hkl) pertencem aos vários blocos cristalinos. Como um exemplo, podemos dizer que na hipótese 1 o plano de nº 8 pertence a um certo bloco; na hipótese 2 ele pode pertencer a outro bloco.

PARTE 2 - Esta parte é o núcleo principal do programa. Ela permite calcular os ângulos Φ , ϕ , ψ de rotação (chamados no programa, A_4 , B_4 e C_4) por aproximações sucessivas. É conveniente nesta exposição dividir os processos de cálculo em dois estágios para melhor entendimento. (Figs. 11 e 12).

Primeiro estágio: O processo começa pela matriz de medidas $X^{(0)}$ e pela matriz padrão Y . A sub-rotina ANG (pequenos ângulos) ou GRANG (caso geral) calcula a partir das equações (4.9) os ângulos $\Delta\phi^{(i)}$, $\Delta\phi^{(i)}$, $\Delta\psi^{(i)}$ que servem para a construção da matriz de rotação $A^{(1)}$, produto das matrizes elementares $A_x A_y A_z$. Aplicando as rotações $(\Delta\phi^{(i)}, \Delta\phi^{(i)}, \Delta\psi^{(i)})$ à matriz $X^{(0)}$ obtemos a matriz $X^{(1)}$.

Escrevemos:

$$X^{(1)} = A^{(1)} X^{(0)}$$

A matriz $X^{(1)}$ está mais próxima da matriz padrão Y , entretanto, devemos repetir este processo de maneira iterativa pelo circuito (lop) direito (CD) na figura (13). E o processo pode ser escrito,

$$X^{(i)} = A^{(i)} X^{(i-1)}$$

São comparados, todas as vezes, os valores dos ângulos $\Delta\phi^{(i)}$, $\Delta\phi^{(i)}$, $\Delta\psi^{(i)}$ com um valor predeterminado, arbitrariamente escolhido, que chamamos de valor de precisão.

Segundo estágio: se os valores dos ângulos $\Delta\phi^{(i)}$, $\Delta\phi^{(i)}$, $\Delta\psi^{(i)}$ em uma dada iteração forem inferiores ao valor de precisão estabelecido, voltamos à matriz $X^{(0)}$ (que foi guardada em memória sob o nome G) e aplicamos uma rotação que é a soma de todas as rotações sucessivas anteriores, ou seja:

$$A_4 = \Delta\phi = \sum_i \Delta\phi^{(i)}$$

$$B_4 = \Delta\phi = \sum_i \Delta\phi^{(i)}$$

$$C_4 = \Delta\psi = \sum_i \Delta\psi^{(i)}$$

Este passo é dado no (loop) circuito esquerdo (CE) na Fig. (13). Por causa da soma dos valores precedentes, o critério de precisão não pode ser satisfeito, o que leva mais uma vez o processo a percorrer o circuito direito. Isso permite confirmar se estamos suficientemente perto da solução. Nesse caso os resultados são enviados para a parte 3, senão o processo iterativo continua. De qualquer modo, o critério de decisão ($N_1 = 2?$) do esquema permite terminar o cálculo somente depois de o processo ter percorrido o circuito esquerdo seguido de uma vez no circuito direito, a menos que $X^{(0)}$ se encontre tão perto de Y, que a precisão seja atingida já na primeira iteração. É importante a verificação dos valores A_4 , B_4 , C_4 porque trata-se de uma rotação total que é a soma de rotações pequenas sucessivas. Para um monocristal, a rotação total de um bloco relativa aos outros não chega a ser muito alta (menos de 1° a 2°), o que permitiria ainda trabalhar com um sistema linear nos ângulos Φ , ϕ e ψ . Entretanto, o programa feito permite também trabalhar no caso de ângulos grandes.

Os esquemas das figuras (13a) e (13b) ilustram um dado processo para um dos ângulos. Na figura (13a) (primeiro estágio) a precisão, representada simbolicamente por um segmento no desenho, é atingida depois de quatro iterações. No segundo estágio, o circuito esquerdo permite uma aproximação da solução suficientemente boa, o que é verifi-

cado pelo circuito direito.

PARTE 3: Aqui são impressos os resultados relativos a cada hipótese sugerida. Nesta parte também é testado se todas as hipóteses foram examinadas.

4.2.5) Testes do Programa

De modo a analisar os resultados obtidos pelos cálculos computacionais foram realizados vários testes no programa.

Teste 1: O objetivo deste teste é verificar o bom funcionamento do método quando realizamos rotações independentes. Dez vetores padrões \vec{Y}_i correspondentes a dez planos cristalográficos escolhidos ao acaso, são girados para simular os vetores medidos \vec{X}_i . Os valores de rotação são então conhecidos de antemão, e o programa deve, a partir dos \vec{X}_i voltar aos valores iniciais \vec{Y}_i . O teste foi aplicado de maneira sistemática para vários valores de rotação ao redor do eixo x. Os resultados são apresentados na Tabela IV. Devem ser registradas as seguintes observações: a velocidade de convergência aumenta como seria razoável supor, quando os ângulos de rotação são menores; portanto, de maneira inversa com relação ao ângulo de rotação. Foi necessária a utilização da precisão estendida do computador. Mesmo em um sistema que consideramos livre de erros experimentais, vemos que o desvio quadrático não é nulo devido ao arredondamento.

Teste 2: Neste teste foram calculados os ângulos de rotação para vários conjuntos com planos diferentes, os que foram previamente rotados no Teste 1 de ângulos pre-determinados. Os valores impostos e os calculados figuram na Tabela V, assim como os desvios ocasionados pelas aproximações do programa. Esses desvios são o bastante pequenos para serem aceitáveis, sendo praticamente independentes dos planos integrantes de cada conjunto.

Teste 3: Mediante este programa pode-se determinar que planos (hkl) pertencem a um ou outro bloco cristalino. Para isso, calculamos o desvio quadrático entre os versores dos planos correspondentes às linhas medidas (simuladas no teste) e os versores das direções padrões. Se este desvio for por exemplo, maior do que 2° , deve haver um (ou mais) planos do conjunto que pertencem a um bloco diferente.

Neste teste, portanto, uma lista de planos foi dividida em dois blocos, cada um sendo girado separadamente. Temos na verdade dois conjuntos de vetores \vec{Y} , - padrões que após duas rotações diferentes formam dois conjuntos distintos de vetores "medidos" \vec{X}_i . Como no teste 1, o programa deve a partir dos \vec{X}_i voltar aos vetores iniciais \vec{Y}_i . A diferença é que agora na realização deste processo um dos blocos contém planos que não lhe pertence, enquanto que o outro contém menos planos que originalmente. Exemplificando, para melhor compreensão: tomamos dez planos cristalográficos e fazemos uma divisão arbitrária em dois conjuntos de planos que chamamos blocos. Cada um desses blocos possui cinco planos, e são girados de rotações diferentes. Informamos ao programa que os planos dos blocos são agora 4 e 6. Um bloco tem menos planos que originalmente e o outro tem o seu número de planos aumentados com um plano estranho rotado diferentemente do resto do conjunto. Foram testadas várias composições inclusive o caso em que um único plano é introduzido em um bloco de muitos planos. Várias foram as possibilidades testadas e os resultados são apresentados nas figs. (14) e (15). Dos gráficos podemos observar que: o desvio aumenta linearmente com o ângulo de rotação; a ordem de grandeza do desvio para ângulos de rotação de 1° a 3° não é função dos índices de Miller dos planos, com exceção das direções cristalográficas paralelas ao eixo de rotação geral; a ordem de grandeza do desvio não varia muito com o número de planos do bloco.

Nos gráficos podemos ver a contribuição máxima do erro de arredondamento e a introduzida por um plano

estranho. Com dados experimentais reais nós obtemos resultados para desvios cujos valores permitem determinar se no conjunto de planos proposto para formar um determinado bloco existe ou não um plano estranho ao conjunto real.

Teste 4: Os resultados apresentados nos testes anteriores dizem respeito a rotações por pequenos ângulos. Este método pode ser entendido para ângulos de rotação maiores, embora este cálculo não apresente muito interesse para o estudo dos diagramas de Kossel, já que como vimos, os ângulos de rotação entre blocos é bastante pequeno, não superior a, digamos, 2° , se considerarmos também o caso em que existem sub-grãos no exemplar. O cálculo foi assim mesmo realizado, devendo usar um outro processo que para rotações a grandes ângulos seja convergente.

A opção natural é usar as clássicas matrizes de rotação com o limite inferior estabelecido a 5° , longe, portanto, dos erros experimentais.

Como no teste 1, alguns planos compondo dois blocos distintos foram rotados de ângulos conhecidos e então foram acionados os dois processos de rotação angular. Os resultados são apresentados na Tabela V. Quando os três ângulos de giro estão perto deste valor (5°), ou a valores inferiores, é então usado o método dos mínimos quadrados.

Os desvios encontrados para os dois blocos asseguram a precisão dos processos.

4.3 - DISCUSSÃO

No trabalho de V.V. ARISTOV¹⁰ et al. (1973) apresenta-se uma análise crítica dos resultados conseguidos por GINDIN et al. (1970), KOSTYUKOVA et al. (1971) e VASILJEV & IVANOV (1970). Nesse artigo V.V. ARISTOV mostra-se teoricamente que os métodos desenvolvidos pelos outros autores eram fundamentalmente incorretos.

Este autor apontou como razões para as incorreções nos outros trabalhos, o fato de que não foram levados em conta a direção da projeção do eixo de rotação no plano difratante, e a direção da fronteira entre os blocos

com relação a descontinuidade da linha de pseudo-Kossel. Ele introduziu então dois ângulos γ e β definidos na fig. 16, e apresentou as duas fórmulas para determinar os ângulos entre os mesmos planos cristalinos em blocos vizinhos, no caso em que os planos de reflexão são paralelos à superfície do cristal:

$$m_R = \frac{(A - D)}{\sin^2 \theta} \delta \sin \gamma \quad m_A = 2A\delta \cos \gamma - \frac{(A + D)}{\sin^2 \theta} \delta \sin \gamma \tan \beta$$

onde m_R era o deslocamento radial e m_A o azimutal.

Entretanto, uma só reflexão não é suficiente para determinar o ângulo entre blocos, desde que a descontinuidade nas linhas de Kossel é devida à rotação dos blocos sobre a projeção do eixo de rotação no plano refletante. Por isto, esses autores pretenderam solucionar os problemas do ângulo de desorientação entre blocos, da direção do eixo de rotação, da direção da linha de fronteira no ponto da descontinuidade da linha de difração, fazendo uso de múltiplas exposições.

4.3.1 - Apreciação Crítica da Abordagem do Problema das Fronteiras Cristalinas.

Embora tenham feito restrições aos trabalhos anteriores, ARISTOV et al. obtiveram seus resultados no problema da desorientação entre blocos cristalinos de um tratamento similar aos seus antecessores, utilizando segmentos muito restritos das curvas na região das descontinuidades. Desse modo, esses autores também cometeram incorreções inerentes a esta abordagem do problema.

O trabalho que desenvolvemos aqui possui nesse sentido, muito maior generalidade. Vale a pena, então, estabelecer um paralelismo entre os resultados apresentados nos dois casos:

i) Aqueles autores levaram em consideração nas medidas, somente segmentos das linhas de pseudo-Kossel no filme, ao contrário do presente trabalho que

toma em conta a pseudo-elipse completa.

Pela natureza do problema, as medidas feitas são sobre esses segmentos devem introduzir erros bem maiores nos resultados. Esse efeito é agravado porque as linhas que formam as pseudo-elipses não são interrompidas bruscamente dificultando assim a medida da distância de superposição (o m_A de Aristov). Ao contrário, a intensidade diminui gradativamente até o escurecimento de fundo do filme. No método usado neste trabalho, esse efeito não tem nenhuma consequência, já que m_A não intervem na teoria.

ii) O método usado por ARISTOV et al. também tem inconvenientes quando é medida a distância radial (m_R). Na maioria dos casos, ver fig. (16), os segmentos das linhas de pseudo-Kossel no filme, não são segmentos de círculos concentricos, mesmo no caso de planos paralelos à superfície cristalina e ao filme. Por esse motivo, pode-se obter diferentes resultados na medida de distâncias radiais num mesmo segmento da linha de pseudo-Kossel no filme. Em outros termos também m_R é um parâmetro bastante mal definido.

iii) NEWMAN e SHRIER (1970), e também ARISTOV et al. , usaram o método de dupla exposição para obter os cossenos diretores de alguns raios difratados por certos planos cristalográficos. Os raios tocariam o filme em pontos de descontinuidade da linha. As pseudo-elipses eram interrompidas por anteparos convenientemente colocados.

Este método permite a determinação mais precisa do ângulo de Bragg para cada plano difratante e por consequência, os parâmetros de rede.

No caso de um cristal formado por blocos, ARISTOV usou o mesmo artifício para determinar o ângulo entre planos de mesmo índice de Miller, mas pertencentes a blocos diferentes. Estes ângulos possibilitaram estabelecer o eixo de rotação dos blocos, o que permitiu a determinação dos dois parâmetros angulares da fronteira cristalina.

O método desenvolvido neste trabalho encontra a matriz de rotação para cada bloco em separado.

iv) O enfoque dado por ARISTOV et. al. ao problema da orientação relativa entre blocos cristalinos toma em conta nos seus cálculos algumas das pseudo-elipses que aparecem no filme, o tratamento desenvolvido neste trabalho abrange todas as curvas no filme, reproduzindo-as analiticamente, e permitindo além do mais, a identificação dos blocos na parte iluminada da amostra, assim como a orientação de cada um deles com relação à superfície do cristal.

4.4. CONCLUSÃO

Neste trabalho desenvolvemos um método analítico para interpretar os diagramas de pseudo-Kossel, que permite estabelecer a orientação relativa dos blocos, assim como o número dos mesmos na amostra. Este método consegue superar alguns dos inconvenientes de métodos anteriores e deve possuir uma precisão bem mais elevada como foi explicado anteriormente.

A aplicação deste método ao caso de um cristal de LiF, cujo diagrama de Kossel na direção (001) é apresentado na fig. (14), permitiu decidir que ele está formado por dois blocos principais girados entre si e obter toda a informação sobre a orientação dos mesmos.

Deve-se observar que todo o cálculo feito presupõe o estrito paralelismo do filme e da superfície cristalina, que por sua vez tem a direção do plano cristalográfico (001). Sem dúvida, esta é a maior fonte de erros dos resultados, já que o paralelismo filme-cristal pode ser assegurado apenas dentro de erros da ordem de alguns poucos graus.

A equação (1.4) usada nos cálculos, ARISTOV et al (10), deve ser generalizada para o filme em qualquer posição, o que aliás foi realizado por W.A. KELLER⁴⁷, embora nos tenha sido comunicada quando estes cálculos já estavam concluídos.

A equação generalizada poderia ser usada, tomando-se A, D, γ' , β' como parâmetros adicionais de ajuste no método dos mínimos quadrados, o que permitiria levantar a maior fonte de erros dos nossos resultados.

BIBLIOGRAFIA

1. LONSDALE, K. (1947) Phil. Trans. A 240, 219.
2. R. TIXIER, C. WACHÉ, Journ. of Appl. Crystallography vol. 3, part 6, Dec. 1970.
3. ELLIS, T., NANNI, L.F. SHRIER, WEISSMANN, S., PADAWER G. e HOSOKAWA, N. (1964). J. Appl. Phys. 35, 3364.
4. PETERS, E.T. & OGILVIE, R.E. (1965). Trans. AIME 233, 89.
5. MACKAY, K. J. H. (1966) Proc. IV Congr. X-Ray Optics and Microanalysis, p. 544, Paris Hermann.
6. MORRIS, W.G. (1968) J. Appl. Phys. 39, 1813.
7. IMURA, T., WEISSMANN, S. & SLADE, J.J. Jr. (1962) Acta Cryst. 15, 786.
8. V.V. LIDER and V.N. Rozhanskii - Sov. Physics - Solid State, vol. 9, n° 12, June (1968), 2787.
9. B.A. Newman, J. Appl. Cryst. (1970) 3, 191.
10. ARISTOV, V.V. , SHMITKO, I.M., and Shulakov, E.V. - J. Appl. Cryst. (1974) 7, 409.
11. KONOBEVSKI, S.J., and MIRER, I, "Die Rontgenographische Bestimmung Blastischer Spannungen Kristallen" Z. Kristallogr. 81, 69 (1932).
12. CRUSSARD, C. , "Etude ou Recuit de L'Aluminium". Rev. Métallurgie 41, 133 (1944).
13. DARWIN, G.C., "The Theory of X-Ray Reflection" Phil. Mag. 27, 315 (1914).
14. LACOMBE, P. and BEAUJARD, L., "The Application of Etch Figures on Pure AL (99,99%) to the Study of some Micrographic Problems", J. Inst. Metals 74, 1 (1947).
15. CHALMERS, B., "The Influence of the Difference of Orientation of two Crystals on the Mechanical Effect of their boundary", Proc. Roy. Soc. A 162 120 (1937).

16. CHALMERS, B., "Crystal Boundaries in TIN", Proc. Roy. Soc. A, 175, 100 (1940).
17. BURGERS, J.M., "Geometrical considerations concerning the Structural Irregularities to be assumed in a crystal", Proc. Phys. Soc. 52, 23 (1940).
18. READ, W.T. and SHOCKLEY, W., "Dislocation models of crystal grain boundaries", Phys. Rev. 78, 275 (1950).
19. LACOMBE, P. and YANNAQUIS, N., "Subboundary and Boundary structures in High-purity aluminium". Report of the Conference on strenght of solids, Bristol 1947 (Phys. Soc. London, 1948).
20. SHOKLEY, W. and READ, W.J., "Quantitative Predictions from dislocation models of crystal grain boundaries", Phys. Rev. 75, 692 (1949).
21. VOGEL, F.L., PFANN, W.G., COREY, H.E. and THOMAS, E.E., "Observations of dislocations in lineare boundaries in Germanium", Phys. Rev. 90, n^o 3, 489 (1953).
22. VOGEL, F.L., "Dislocations in Low-Angle Boundaries in Germanium", Acta Metallurg. 3, n^o 3, 245 (1955).
23. BAINBRIDGE, D.W., CHON-HSIEN LI, and EDWARDS, E.H., "Recent Observations on the Motion of small angle dislocation boundaries", Acta Metallurg. 2, n^o 2, 322 (1954).
24. BUCKLEY, S.N. and ENTWISTLE, K.M., "The Bauschinger Effect in Superpure Aluminium Single crystals and Polycrystals", Acta Metallurg. 4, n^o 4, 352 (1956).
25. SMITH, C.S., "Grains, Phases and Interfaces: An Interpretation of Microstructure", Trans. AIME, 175, 15 (1948).
26. DUNN, C.G., "The Effect of orientation difference on Grain Boundary Energies", Trans. AIME 185, 125 (1949).
27. DUNN, C.G., DANIELS, F.D. and BOTTON, M.J., "Relative Energies of Grain Boundaries in Silicon Iron". Trans. AIME 188, 1245 (1950).

28. GREENOUGH, A.P. and KING, R., "Grain Boundary energies in Silver, J. Inst. Metals 79, 415 (1951).
29. BECK, P.A., SPERRY, P.R. and HU, H., "The orientation Dependence of the Rate of Grain Boundary Migration", J. Appl. Phys. 21, 420 (1950).
30. COULING, S.R.L. and SMOLUCHOWSKI, R., "Anisotropy of diffusion in grain boundaries", J. Appl. Phys. 25, 1538 (1954).
31. HIRSCH, P.B., WORNE, R.W. and WHELAN, M.J., Phil. Mag. 8, 1, 677 (1956).
32. HIRSCH, P.B., HOWIE, A. and WHELAN, M.J., Phil. Trans. Roy. Soc. A. 252, 499.
33. HIRSCH, P.B., HOWIE, A. and WHELAN, M.J., Proc. 4th. Intern. Conf. on Electron Microscopy, Berlin, 1958, 1 527 (1960).
34. BISHOP, G.H., CHALNERS, B., Phil. Mag. 24 (1971) 515.
35. SADANANDA, K., MARCINKOWSKI, M.J., Journal of Materials Science 9 (1974) 245 - 257.
36. GILMAN, J.J. and JOHNSTON, W.G., In "Dislocations and Mechanical Properties of Crystals" - (J.C. Fisher et al Eds.) p. 116 Wiley, New York, 1957.
37. SCHULZ, L.G., Journ. Met. 6, 1082 (1954).
38. NEWKIRK, J.B., J. Appl. Phys. 29, 995 (1958).
39. BORRMAN, G., HARTWIG, W. and IRMLER, H., Zs. f. Naturforsch 13 a 423 (1958).
40. LANG, A.R., Acta Met. 51, 358 (1957).
41. FUJIWARA, T. and DOHT, S., J. Phys. Soc. Japan 18, 1963.
42. IMURA, T., Bull. Naniwa Univ. A2 51 (1954).
43. NEWKIRK, J., Phys. Rev. 110, 1465 (1958).
44. BEDYNSKA, T. - Acta Physica Polonica, vol. XXIII (1963).

45. UMENO, M., KAWABE, H. and SHINODA, G. - Electron Probe Microanalysis Kossel Techniques Applied to the Plastic Deformation of Aluminium Macrocrystal - X-Ray Optics and Microanalysis (1956).
46. FERRAN, G.L., DOHERTY, R.D. and CAHN, R.W. - Acta Metallurgica, vol. 19, (1971), 1019.
47. KELLER, W.A. e POMPIGNHAC, F. - Um estudo sobre as linhas de pseudo-Kossel. Comunicação interna IF/UFBa.

ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS

FIG. Nº

- 1 Descrição esquemática da difração de raios-X por feixe divergente no método de pseudo-Kossel.
- 2 Geração das quádricas de difração.
- 3 Construção geométrica devida a Lonsdale ¹ para provar que um círculo na esfera de projeção projeta-se como um círculo no plano diametral.
- 4 Construção geométrica devida a Newman ⁹ (a) com a posição do filme modificada (b) para estabelecimento das equações das pseudo-elipses no filme.
- 5 Modelo de Burgers-Bragg para fronteiras cristalinas.
- 6 Descrição de dois dos cinco graus de liberdade.
- 7 Relação estabelecida por alguns autores entre a velocidade de deslocamento da fronteira e o ângulo de desorientação.
- 8 Diagrama de pseudo-Kossel em cristal de Si livre de deslocamentos. As pseudo-elipses são contínuas.
- 9 Rotação de um polo em posição qualquer, vista com a ajuda da esfera de projeção.
- 10,11 e 12 Partes do fluxograma do programa principal usado nos cálculos.
- 13 Esquemas dos processos de convergência. Na parte (a) o processo converge para um valor próximo do procurado já na primeira tentativa.
- 14,15 Projeções dos resultados obtidos no teste 3 do programa para diversos casos.
- 16 Esquema das linhas de pseudo-Kossel na região de descontinuidade. Distâncias azimutais m_A e radiais m_R como descritas por Aristov ¹⁰.

- 17 Diagrama de pseudo-Kossel, cristal de LiF com a reprodução analítica superposta.
- 18 Projeção estereográfica para um sistema cúbico, caso do cristal de LiF, onde são vistas as relações angulares entre α , β , ξ_1 , ξ_2 e ξ_3 .

TABELA Nº

- I Tabela das condições experimentais para a tomada de diagramas.
- II Numeração e indexação das pseudo-elipses do filme e os respectivos ângulos medidos após a reprodução analítica.
- III Ângulos entre os dez planos considerados.
- IV Resultados do teste número 1. Planos são introduzidos rotacionados de valores de ângulos conhecidos e o processo de convergência é acionado para encontrar estes valores. O desvio é um indicador da precisão dos cálculos.
- V Resultados do teste número 2. É avaliada a importância do número e tipo de planos envolvidos no processo.
- VI Resultados do teste número 4. Uma extensão do teste 1 para grandes ângulos de giro.
- VII Resultados obtidos para o cristal de LiF em estudo.

TABELA I

GERADOR:

Tensão de aceleração dos elétrons	50 kV
Corrente de filamento	600 mA
Corrente do feixe	150 μ A
Alvo	Cu
Diâmetro do foco	50 μ m
Distância cristal-foco (D)	3,0 mm

FILMES:

Distância cristal-filme (A) 74,8 mm

Tipo 1 - Medical type 3M

Dimensões 30 x 24 cm

Dupla camada

Tempo de exposição - 5 minutos

Revelador e Fixador Kodak raios-X tempo 18°C

Lavagem em água corrente 2 horas.

Tipo 2 - X-Ray Industrial type Safety filme Ro - Kodak

Dimensões 12,5 x 17,8 cm.

Dupla camada

Tempo de exposição - 10 horas

Revelador e Fixador Kodak raios-X tempo 12°C

Lavagem em água corrente 30 minutos

TABELA I I

PLANO	ÍNDICES (hkl)	ÂNGULOS MEDIDOS	
		α	β
1	(0 $\bar{2}$ 4)	28.90	0.00
2	(0 0 2)	2.00	5.75
3	($\bar{2}$ $\bar{2}$ 4)	37.00	42.90
4	($\bar{2}$ 0 4)	26.90	86.00
5	($\bar{2}$ 2 4)	34.35	132.60
6	(0 2 4)	25.10	179.60
7	(2 2 4)	34.55	226.60
8	(2 0 4)	27.10	274.00
9	(2 $\bar{2}$ 4)	37.10	316.90
10	(0 0 2)	3.45	352.40

TABELA III

PLANO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	* ** ***									
2	26.01 26.57 0.56									
3	24.20 24.09 0.11	35.42 35.26 0.16								
4	36.13 36.87 0.74	25.74 24.09 0.35	24.48 24.09 0.33							
5	56.56 56.79 0.23	35.48 35.26 0.22	48.55 48.19 0.35	24.11 24.09 -0.02						
6	52.95 53.13 0.18	26.94 26.57 -0.37	57.36 56.79 -0.57	36.52 36.87 0.35	24.31 24.09 -0.22					
7	56.93 56.79 0.14	35.98 35.26 -0.72	71.41 70.53 -0.83	56.65 56.79 0.14	48.74 48.19 -0.55	24.44 24.09 -0.35				
8	36.60 36.87 0.27	27.21 26.57 -0.64	57.27 56.79 -0.45	52.95 53.13 0.18	57.72 56.79 -0.93	37.75 36.87 -0.88	24.93 24.09 -0.84			
9	24.20 24.09 0.20	35.81 35.26 -0.55	48.45 48.19 -0.25	56.61 56.79 0.18	71.29 70.53 -0.76	57.61 56.79 -0.82	49.08 48.19 -0.89	24.15 24.09 -0.06		
10	24.58 26.57 1.99	1.57	34.89 35.26 0.37	26.43 26.57 0.14	36.96 36.87 -0.09	28.38 26.57 -1.81	36.56 36.87 0.31	26.58 26.57 -0.01	34.34 35.26 0.92	

Tabela III - ângulos entre os vários planos

* calculados ** tabelados *** diferença

TABELA (IV) - TESTE 1

ROTAÇÃO AO REDOR DE (100)				
ÂNGULO DE ROTAÇÃO	N_1	$\Delta\theta(i)$	$\Delta\theta$	DESVIO
0.10 E002	1	-0.104269 E002	-0.999999 E001	0.649549 E-02
	2	0.427010 E000		
	3	-0.316088 E-04		
	0	-0.999999 E001		
	1	-0.733711 E-08		
0.10 E001	1	-0.100040 E001	-0.999999 E000	0.635271 E-02
	2	0.406350 E-03		
	3	0.519436 E-08		
	0	-0.999999 E000		
	1	-0.650335 E-08		
0.10 E000	1	-0.100000 E000	-0.999999 E-01	0.672672 E-02
	2	0.394031 E-06		
	0	-0.999999 E-01		
	1	-0.296507 E-08		
0.10 E-01	1	-0.999999 E-02	-0.999999 E-02	0.668111 E-02
	2	-0.472183 E-08		
	0	-0.999999 E-02		
	1	-0.197302 E-08		
0.10 E-04	1	-0.999427 E-05	0.000000 E000	0.413777 E-02

PLANOS ENVOLVIDOS NOS CÁLCULOS	ÂNGULOS DE ROTAÇÃO						$\Delta\theta$	$\Delta\phi$	$\Delta\psi$	DESVIO
	0.30	E001	0.10	E001	0.50	E000				
1,23	0.30	E001	0.10	E001	0.50	E000	0.2999 E001	0,9999 E000	0,5001 E000	0.2019 E-02
	0.30	E000	0.10	E000	0.50	E-01	0.2999 E000	0.9997 E-01	0.5009 E-01	0.2472 E-02
	0.30	E-01	0.10	E-01	0.50	E-02	0.2999 E-01	0.9985 E-02	0.5071 E-02	0.2019 E-02
4,5,6,7,8,9,10	0.30	E001	0.10	E001	0.50	E000	0.3000 E001	0.9999 E000	0.5000 E000	0.2191 E002
	0.30	E000	0.10	E000	0.50	E-01	0.3000 E000	0.9997 E-01	0.4996 E-01	0.3369 E-02
	0.30	E-01	0.10	E-01	0.50	E-02	0.2999 E-01	0.1000 E-01	0.4996 E-02	0.3237 E-02
1,2,3,4,5	0.30	E001	0.10	E001	0.50	E000	0.2999 E001	0.9999 E000	0.5000 E000	0,1915 E-02
	0.30	E000	0.10	E000	0.50	E-01	0.3000 E000	0.1000 E000	0.4998 E-01	0.3667 E-02
	0.30	E-01	0.10	E-01	0.50	E-02	0.2999 E001	0.1000 E-01	0.5049 E-02	0.2472 E-02
6,7,8,9,10	0.30	E001	0.10	E001	0.50	E000	0.3000 E001	0.9999 E000	0.5000 E000	0.2708 E-02
	0.30	E000	0.10	E000	0.50	E-01	0.2999 E000	0.9994 E-01	0.4999 E-01	0.3987 E-02
	0.30	E-01	0.10	E-01	0.50	E-02	0.2999 E-01	0.9909 E-02	0.4986 E-02	0.1915 E-02

TABELA V I TESTE Nº 4

BLOCOS		ROTAÇÕES		INICIAIS		ENCONTRADAS		DESVIOS	
1		θ_1		0.400 E02		-0.400 E02		0.000 E000	
		ϕ_1		0.133 E02		-0.133 E02			
		ψ_1		0.666 E01		-0.666 E01			
2		θ_2		-0.333 E01		0.333 E01		0.1105 E-02	
		ϕ_2		-0.200 E02		0.200 E02			
		ψ_2		-0.444 E01		0.444 E01			
PROCESSO DE CONVERGENCIA									
BLOCO Nº	N ₁	$\Delta\theta$		$\Delta\phi$		$\Delta\psi$		DESVIOS	
ANGULO NÚMERO 1 GRANDE									
1	1	-0.418 E002		0.000 E000		0.000 E000		0.407 E002	
ANGULO NÚMERO 2 GRANDE									
1	2	0.546 E-07		-0.140 E000		0.000 E000		0.133 E002	
1	3	0.392 E000		0.669 E-01		-0.412 E001		0.174 E001	
1	4	0.996 E000		0.348 E000		-0.395 E000		0.914 E000	
1	5	0.929 E-01		0.362 E-01		-0.112 E001		0.476 E000	
1	6	0.269 E000		0.990 E-01		-0.106 E000		0.243 E000	
1	7	0.252 E-01		0.957 E-02		-0.306 E000		0.129 E000	
1	8	0.731 E-01		0.272 E-01		-0.288 E-01		0.677 E-01	
1	9	0.687 E-02		0.258 E-02		-0.833 E-01		0.353 E-01	
1	10	0.199 E-01		0.745 E-02		-0.784 E-02		0.183 E-01	
1	11	0.187 E-02		0.703 E-03		-0.227 E-01		0.957 E-02	
1	12	0.542 E-02		0.203 E-02		-0.213 E-02		0.482 E-02	
1	13	0.510 E-03		0.191 E-03		-0.618 E-02		0.234 E-02	
1	14	0.147 E-02		0.553 E-03		-0.582 E-03		0.135 E-02	
1	15	0.139 E-03		0.521 E-04		-0.168 E-02		0.234 E-02	
1	16	0.402 E-03		0.150 E-03		-0.158 E-03		0.156 E-02	
1	17	0.378 E-04		0.142 E-04		-0.458 E-03		0.135 E-02	
1	18	0.109 E-03		0.410 E-04		-0.432 E-04		0.174 E-02	

TABELA VI- CONTIN.PAG 2 - PROCESSO DE CONVERGENCIA

BLOCO Nº	N ₁	$\Delta\theta$	$\Delta\phi$	$\Delta\psi$	DESVIOS
1	19	0.103 E-04	0.387 E-05	-0.125 E-03	0.110 E-02
1	20	0.298 E-04	0.112 E-04	-0.117 E-04	0.110 E-02
1	0	-0.400 E002	-0.134 E002	-0.621 E001	0.212 E000
1	1	-0.913 E-01	0.833 E-01	-0.387 E000	0.236 E000
1	2	0.926 E-01	0.344 E-01	0.591 E-01	0.110 E000
1	3	-0.141 E-01	-0.530 E-02	-0.105 E000	0.574 E-01
1	4	0.252 E-01	0.943 E-02	0.161 E-01	0.299 E-01
1	5	-0.384 E-02	-0.144 E-02	-0.287 E-01	0.155 E-01
1	6	0.686 E-02	0.257 E-02	0.438 E-02	0.785 E-02
1	7	-0.104 E-02	-0.393 E-03	-0.783 E-02	0.435 E-02
1	8	0.187 E-02	0.701 E-03	0.119 E-02	0.234 E-02
1	9	-0.285 E-03	-0.107 E-03	-0.213 E-02	0.206 E-02
1	10	0.509 E-03	0.191 E-03	0.325 E-03	0.174 E-02
1	11	-0.777 E-04	-0.291 E-04	-0.581 E-03	0.206 E-02
1	12	0.138 E-03	0.520 E-04	0.886 E-04	0.156 E-02
1	13	-0.211 E-04	-0.792 E-05	-0.158 E-03	0.206 E-02
1	14	0.377 E-04	0.141 E-04	0.241 E-04	0.191 E-02
1	0	-0.399 E002	-0.133 E002	-0.666 E001	0.134 E-01
1	1	-0.139 E-01	0.301 E-02	-0.155 E-01	0.176 E-01
1	2	0.371 E-02	0.139 E-02	0.128 E-01	0.823 E-02
1	3	-0.306 E-02	-0.114 E-02	-0.423 E-02	0.383 E-02
1	4	0.101 E-02	0.379 E-03	0.349 E-02	0.221 E-02
1	5	-0.834 E-03	-0.313 E-03	-0.115 E-02	0.000 E000
1	6	0.275 E-03	0.103 E-03	0.952 E-03	0.156 E-02
1	7	-0.227 E-03	-0.852 E-04	-0.314 E-03	0.135 E-02
1	8	0.750 E-04	0.281 E-04	0.259 E-03	0.234 E-02
1	9	-0.619 E-04	-0.232 E-04	-0.355 E-04	0.221 E-02
1	0	-0.399 E002	-0.133 E002	-0.666 E001	0.206 E-02
1	1	-0.869 E-04	-0.117 E-02	0.171 E-02	0.156 E-02

TABELA VI- CONTIN.PAG 3 - PROCESSO DE CONVERGENCIA

BLOCO Nº	N ₁	$\Delta\theta$	$\Delta\phi$	$\Delta\psi$	DESVIOS
1	2	-0.409 E-03	-0.153 E-03	0.527 E-03	0.247 E-02
1	3	-0.126 E-03	-0.472 E-04	0.467 E-03	0.191 E-02
1	4	-0.111 E-03	-0.418 E-04	0.143 E-03	0.135 E-02
1	5	-0.343 E-04	-0.128 E-04	0.127 E-03	0.135 E-02
1	6	-0.303 E-04	-0.114 E-04	0.391 E-04	0.110 E-02
1	0	-0.400 E002	-0.133 E002	-0.666 E001	0.135 E-02
1	1	0.175 E-03	-0.870 E-04	0.322 E-03	0.156 E-02
1	2	-0.769 E-04	-0.288 E-04	-0.142 E-03	0.191 E-02
1	3	0.340 E-04	0.127 E-04	0.877 E-04	0.156 E-02
1	0	-0.400 E002	-0.133 E002	-0.666 E001	0.000 E000
1	1	-0.118 E-04	0.367 E-05	-0.476 E-04	0.174 E-02
ANGULO NÚMERO 2 GRANDE					
2	1	0.237 E001	0.197 E002	0.000 E000	0.187 E002
2	2	-0.983 E-01	-0.323 E-01	0.311 E001	0.149 E001
2	3	0.736 E000	0.293 E000	-0.116 E000	0.779 E000
2	4	-0.274 E-01	-0.103 E-01	0.849 E000	0.407 E000
2	5	0.202 E000	0.771 E-01	-0.314 E-01	0.212 E000
2	6	-0.747 E-02	-0.280 E-02	0.231 E000	0.110 E000
2	7	0.552 E-01	0.207 E-01	-0.853 E-02	0.573 E001
2	8	-0.203 E-02	-0.763 E-03	0.630 E-01	0.301 E-01
2	9	0.150 E-01	0.564 E-02	-0.232 E-02	0.155 E-01
2	10	-0.554 E-03	-0.207 E-03	0.171 E-01	0.789 E-02
2	11	0.409 E-02	0.153 E-02	-0.632 E-03	0.349 E-02
2	12	-0.150 E-03	-0.565 E-04	0.467 E-02	0.191 E-02
2	13	0.111 E-02	0.418 E-03	-0.172 E-03	0.156 E-02
2	14	-0.410 E-04	-0.154 E-04	0.127 E-02	0.156 E-02
2	15	0.304 E-03	0.114 E-03	-0.463 E-04	0.110 E-02
2	16	-0.111 E-04	-0.419 E-05	0.346 E-03	0.781 E-03
2	17	0.828 E-04	0.310 E-04	-0.127 E-04	0.221 E-02

TABELA VI- CONTIN. PAG 4 - PROCESSO DE CONVERGENCIA

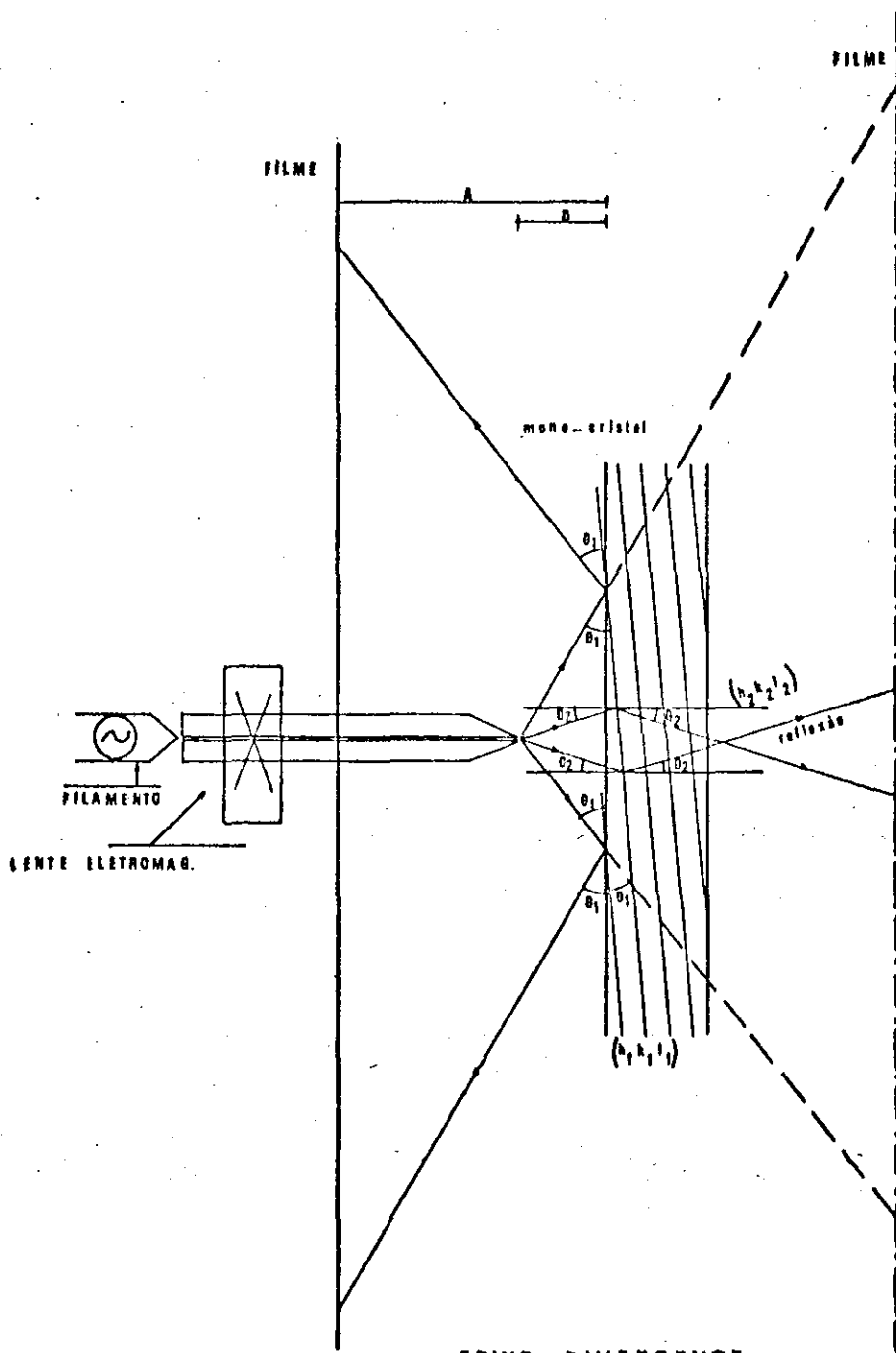
BLOCO Nº	N ₁	$\Delta\theta$	$\Delta\phi$	$\Delta\psi$	DESVIOS
2	0	0.325 E001	0.200 E002	0.412 E001	0.139 E000
2	1	0.699 E-02	-0.808 E-01	0.238 E000	0.142 E000
2	2	0.569 E-01	0.214 E-01	-0.229 E-01	0.636 E-01
2	3	-0.547 E-02	-0.205 E-02	0.649 E-01	0.331 E-01
2	4	0.155 E-01	0.582 E-02	-0.624 E-02	0.171 E-01
2	5	-0.149 E-02	-0.559 E-03	0.176 E-01	0.901 E-02
2	6	0.422 E-02	0.158 E-02	-0.170 E-02	0.455 E-02
2	7	-0.406 E-03	-0.152 E-03	0.482 E-02	0.302 E-02
2	8	0.115 E-02	0.431 E-03	-0.463 E-03	0.000 E000
2	9	-0.110 E-03	-0.414 E-04	0.131 E-02	0.156 E-02
2	10	0.313 E-03	0.117 E-03	-0.126 E-03	0.206 E-02
2	11	-0.301 E-04	-0.112 E-04	0.357 E-03	0.110 E-02
2	12	0.854 E-04	0.320 E-04	-0.343 E-04	0.156 E-02
2	0	0.333 E001	0.200 E002	0.441 E001	0.137 E-01
2	1	-0.522 E-02	-0.808 E-02	0.276 E-01	0.184 E-01
2	2	0.660 E-02	0.247 E-02	-0.825 E-02	0.905 E-02
2	3	-0.197 E-02	-0.739 E-03	0.753 E-02	0.435 E-02
2	4	0.179 E-02	0.674 E-03	-0.224 E-02	0.156 E-02
2	5	-0.537 E-03	-0.201 E-03	0.205 E-02	0.270 E-02
2	6	0.490 E-03	0.183 E-03	-0.612 E-03	0.781 E-03
2	7	-0.146 E-03	-0.548 E-04	0.559 E-03	0.206 E-02
2	8	0.133 E-03	0.500 E-04	-0.166 E-03	0.156 E-02
2	9	-0.398 E-04	-0.149 E-04	0.152 E-03	0.156 E-02
2	10	0.363 E-04	0.136 E-04	-0.454 E-04	0.221 E-02
2	0	0.333 E001	0.200 E002	0.444 E001	0.191 E-02
2	1	-0.469 E-03	-0.142 E-03	0.835 E-03	0.156 E-02
2	2	0.199 E-03	0.748 E-04	-0.522 E-03	0.174 E-02
2	3	-0.124 E-03	-0.468 E-04	0.227 E-03	0.110 E-02
2	4	0.543 E-04	0.203 E-04	-0.142 E-03	0.156 E-02

TABELA V I- CONTIN.PAG 5 - PROCESSO DE CONVERGENCIA

BLOCO Nº	N ₁	$\Delta\theta$	$\Delta\phi$	$\Delta\psi$	DESVIOS
2	5	-0.339 E-04	-0.127 E-04	0.619 E-04	0.191 E-02
2	0	0.333 E001	0.199 E002	0.444 E001	0.206 E-02
2	1	0.134 E-04	0.439 E-04	-0.145 E-03	0.247 E-02
2	2	-0.346 E-04	-0.129 E-04	0.299 E-04	0.191 E-02
2	0	0.333 E001	0.200 E002	0.444 E001	0.191 E-02
2	1	0.991 E-05	0.496 E-05	-0.483 E-04	0.221 E-02

TABELA VII
 APLICAÇÃO DO MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS AO CRISTAL DE LIF.

HIPÓTESE	BLOCO	NÚMERO DOS PLANOS ENVOLVIDOS	ÂNGULOS DE GIRO PARA OS BLOCOS			DESVIOS
			θ	ϕ	ψ	
1	1	1,3,4	-0.2220 E01	0.1493 E00	-0.4098 E-01	0.1638 E00
	2	5,6,7,8,9	-0.1778 E01	-0.1537 E00	-0.1846 E00	0.4708 E00
2	1	1,3,4,5,6	-0.1904 E01	0.2336 E00	-0.2917 E00	0.3257 E00
	2	7,8,9	-0.1863 E01	-0.4065 E00	0.2697 E-01	0.3771 E00
3	1	1,3,4,5,6,7,8	-0.1870 E01	0.2186 E-01	-0.2372 E00	0.4487 E00
	2	9	-0.1753 E01	-0.8189 E00	0.1073 E01	0.0000 E00
4	1	2,1,3,4	-0.2126 E01	0.1958 E00	-0.1803 E00	0.1675 E00
	2	5,6,7,8,9	-0.1778 E01	-0.1535 E00	-0.1846 E00	0.4708 E00
5	1	2,1,3,4,5	-0.2033 E01	0.2556 E00	-0.2440 E00	0.2241 E00
	2	6,7,8	-0.1645 E01	-0.2815 E00	-0.2007 E00	0.3818 E00
6	1	10,1,3	-0.2875 E01	-0.4745 E00	0.1075 E01	0.4427 E00
	2	4,5,2,6	-0.1743 E01	0.2176 E00	-0.3090 E00	0.2229 E00
7	1	2,1,5,6,9	-0.1978 E01	0.1198 E00	-0.1711 E00	0.3958 E00
	2	3,4,7,8,10	-0.2280 E01	-0.2050 E00	-0.1906 E00	0.7223 E00
8	1	2,1,3,4,5,6	-0.1923 E01	0.2273 E00	-0.2761 E00	0.2992 E00
	2	7,8,9,10	-0.2581 E01	-0.4220 E00	-0.8451 E00	0.6580 E00
9	1	4,5,6,7,8,9	-0.1806 E01	-0.7492 E-01	-0.1925 E00	0.4593 E00
	2	1,3	-0.2334 E01	0.3901 E-01	0.2171 E-01	0.4451 E-01
10	1	3,4,5	-0.1866 E01	0.3167 E00	-0.3881 E00	0.1783 E00
	2	6,7,8,9,1	-0.1904 E01	-0.2185 E00	-0.7441 E-01	0.4615 E00



FEIXE DIVERGENTE

FIG. 1

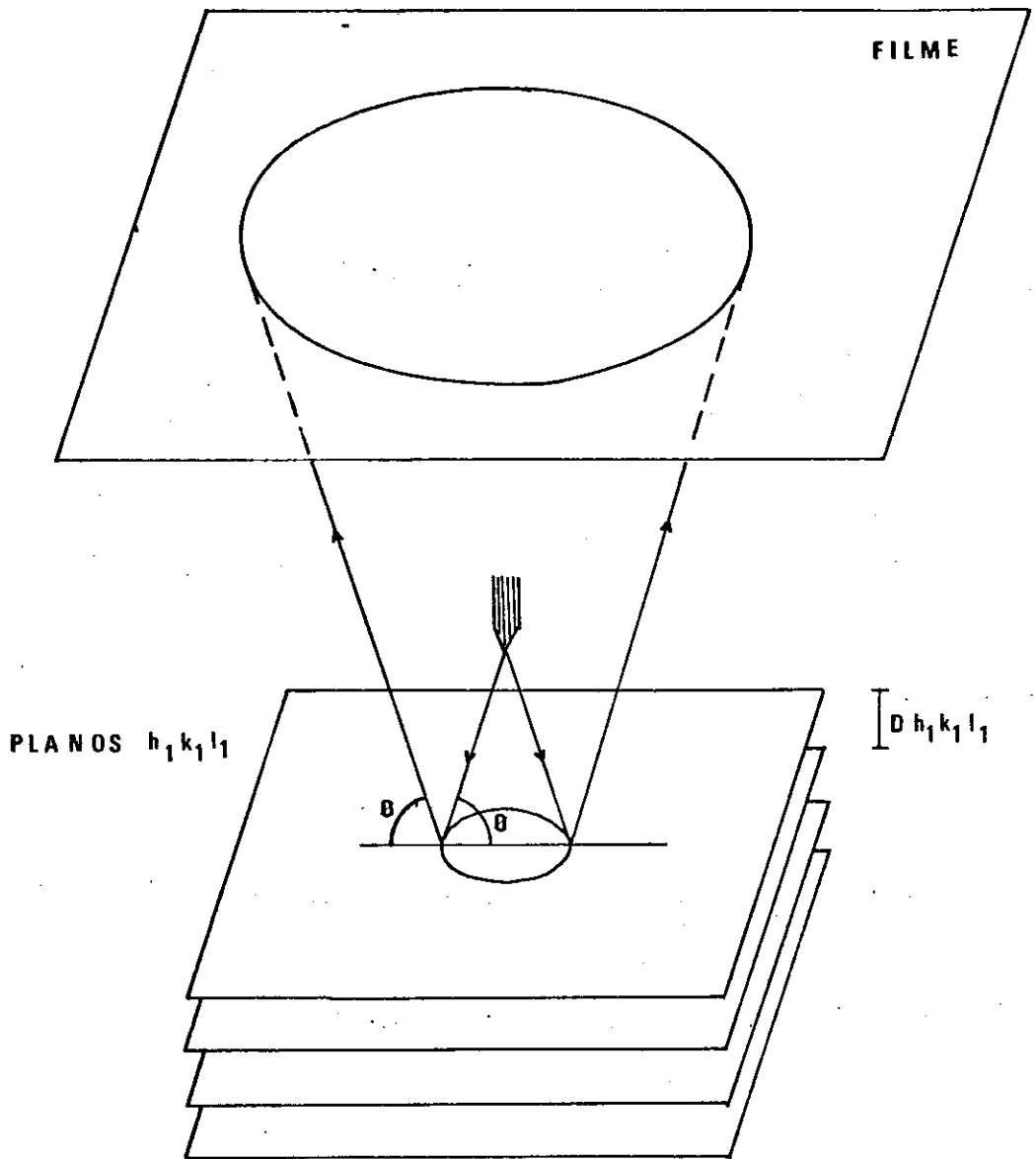


FIG. 2

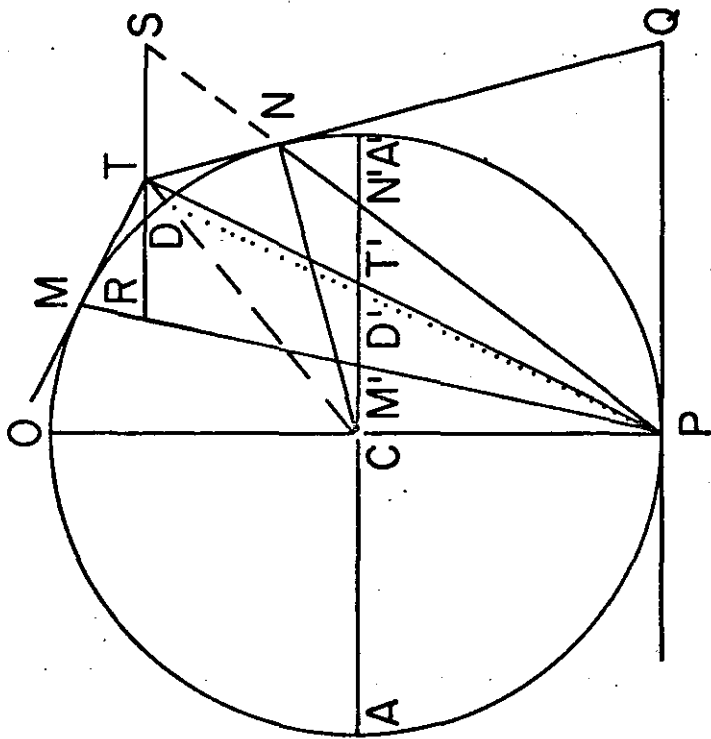


FIG. 3

$$O\bar{S}L = \varphi$$

$$S\bar{O}Q = \beta$$

$$O\bar{S}Q = \alpha = (\pi/2 - \theta)$$

$$S\bar{Q}O = [\pi - (\alpha + \beta)]$$

$$S\bar{P}O = (\beta - \alpha)$$

$$\bar{S}L = D \quad \bar{L}M = A$$

$$\bar{S}O = \frac{D}{\cos \varphi}$$

$$\frac{\bar{P}O}{\text{sen } \alpha} = \frac{\bar{S}O}{\text{sen } (\beta - \alpha)} \quad \frac{\bar{O}Q}{\text{sen } \alpha} = \frac{\bar{S}O}{\text{sen } [\pi - (\alpha + \beta)]}$$

$$\bar{S}R = \bar{P}O + \bar{O}Q \quad \bar{O}''K = \bar{O}''N + \bar{N}K = \bar{S}R + \bar{N}K$$

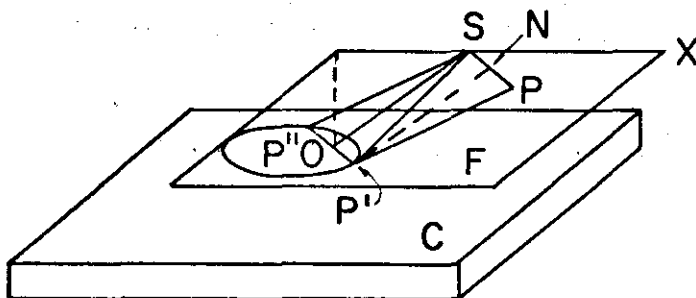
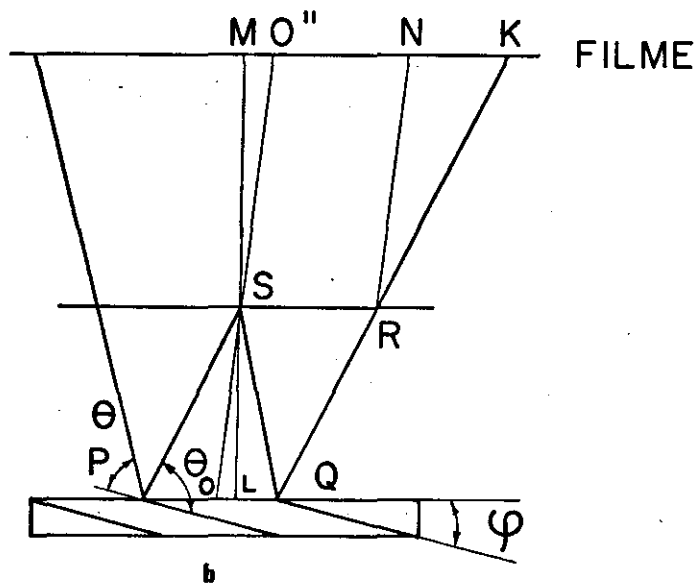


FIG. 4

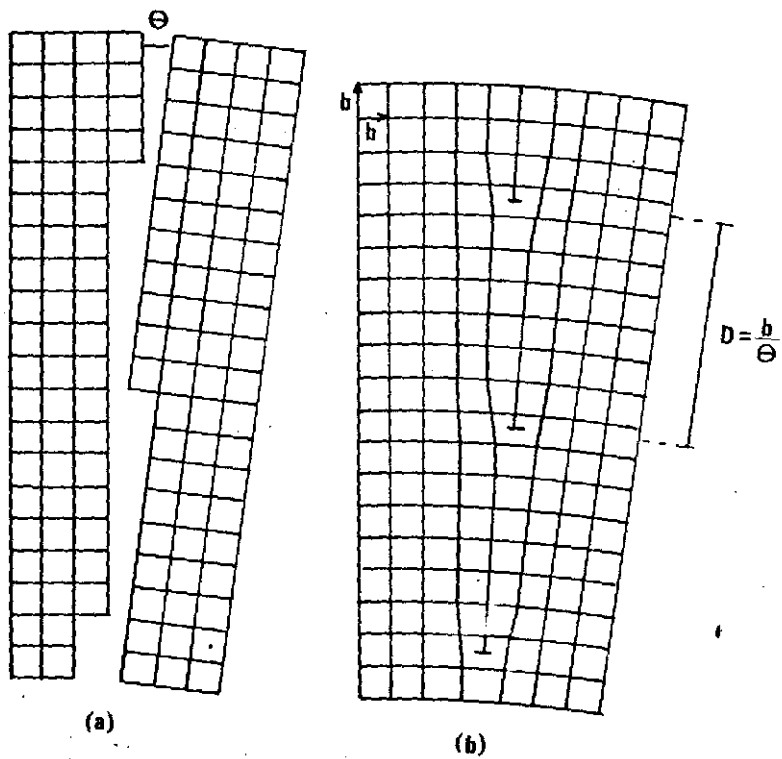


FIG. 5

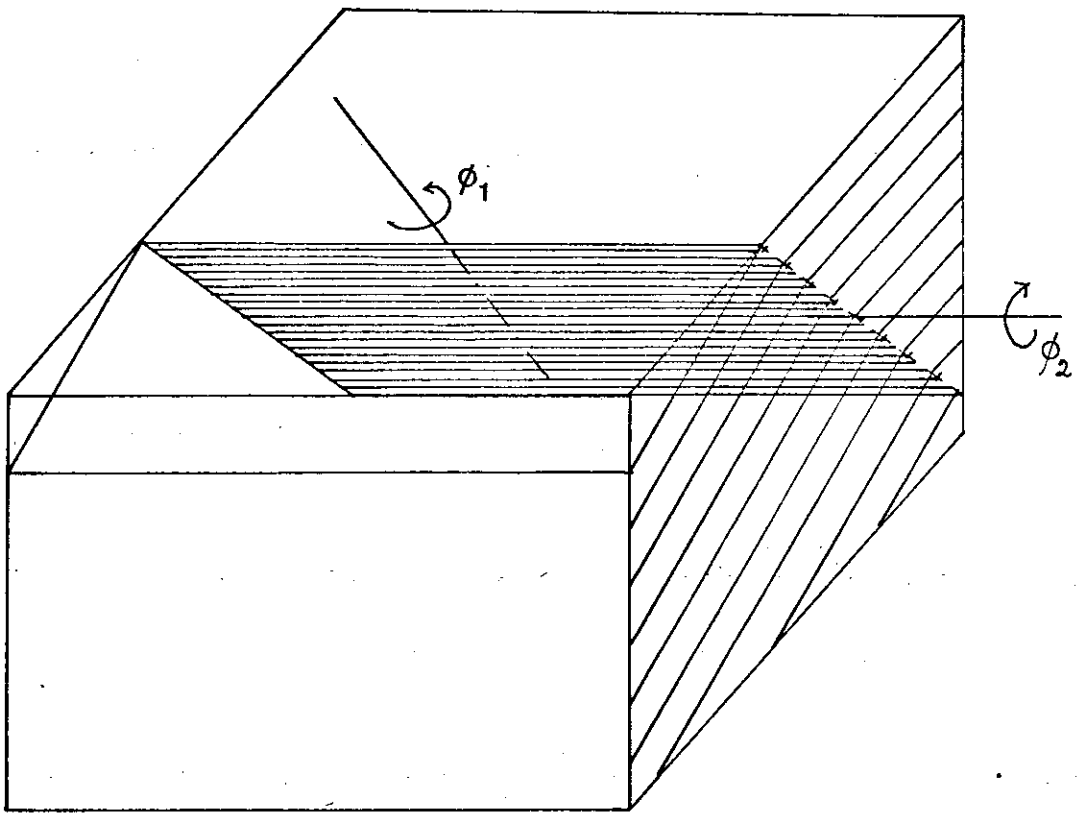
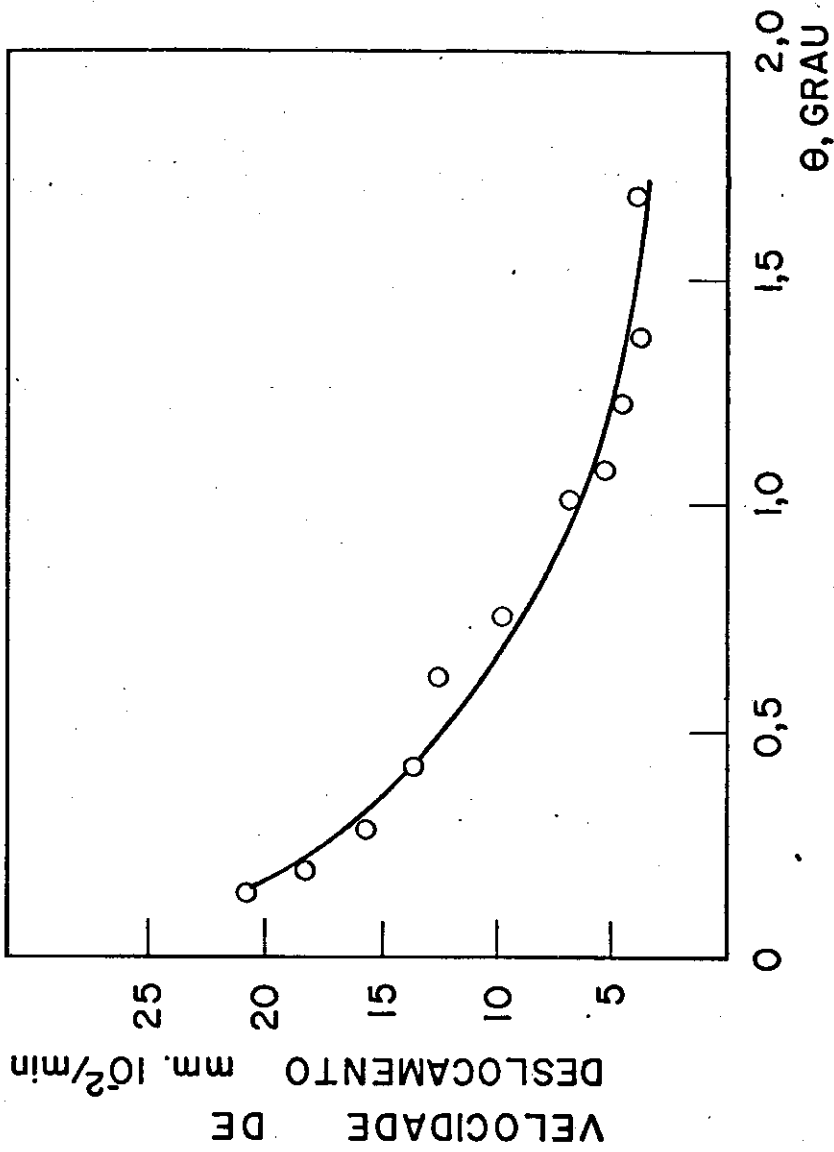
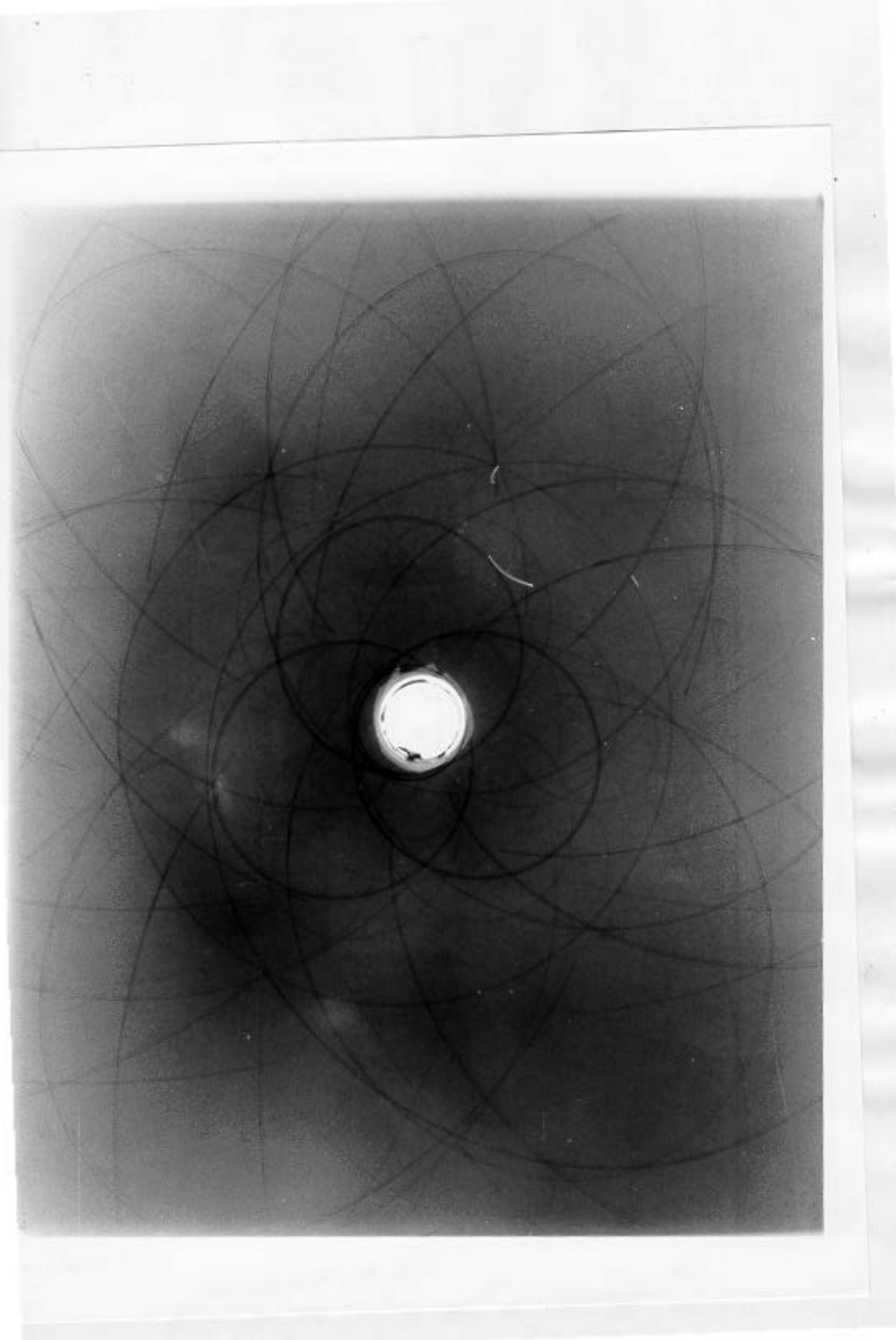


FIG. 6



POR BAINBRIDGE LI
E EDWARDS REF (23)

FIG. 7



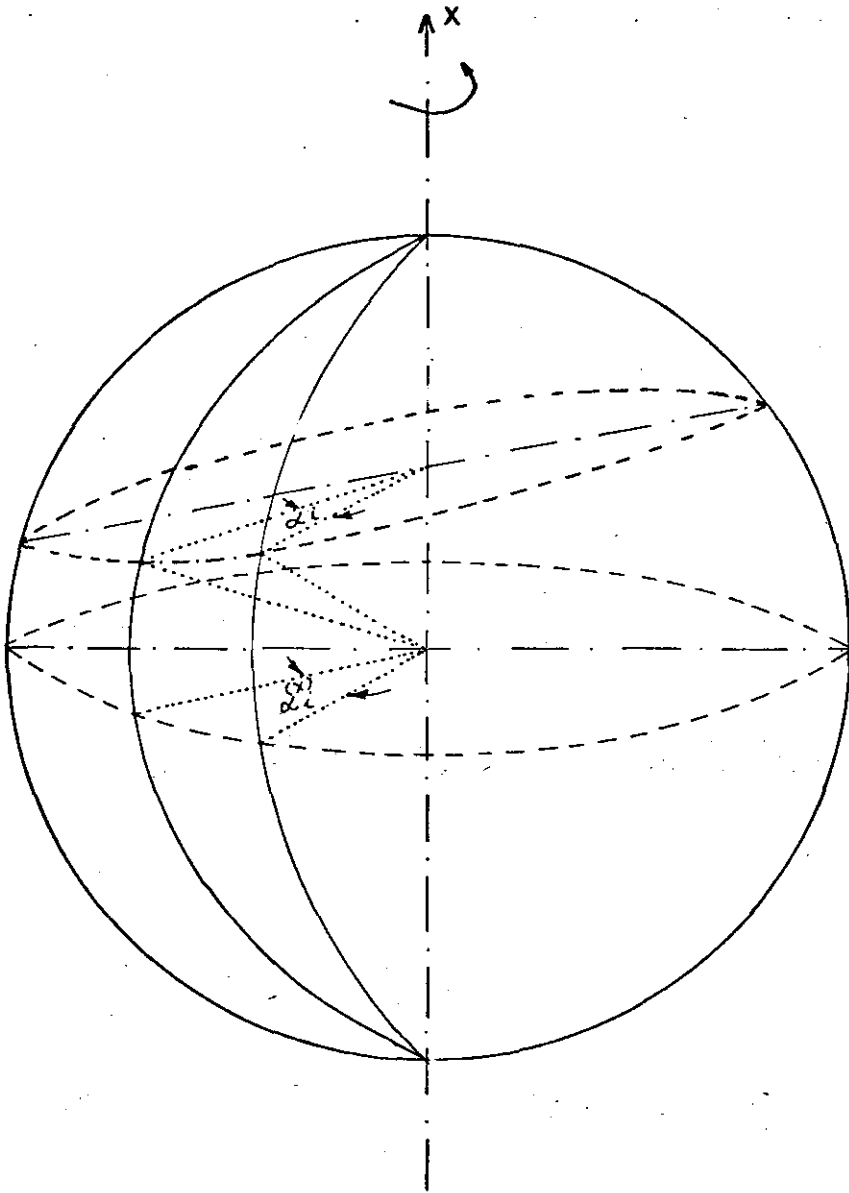


FIG. 9

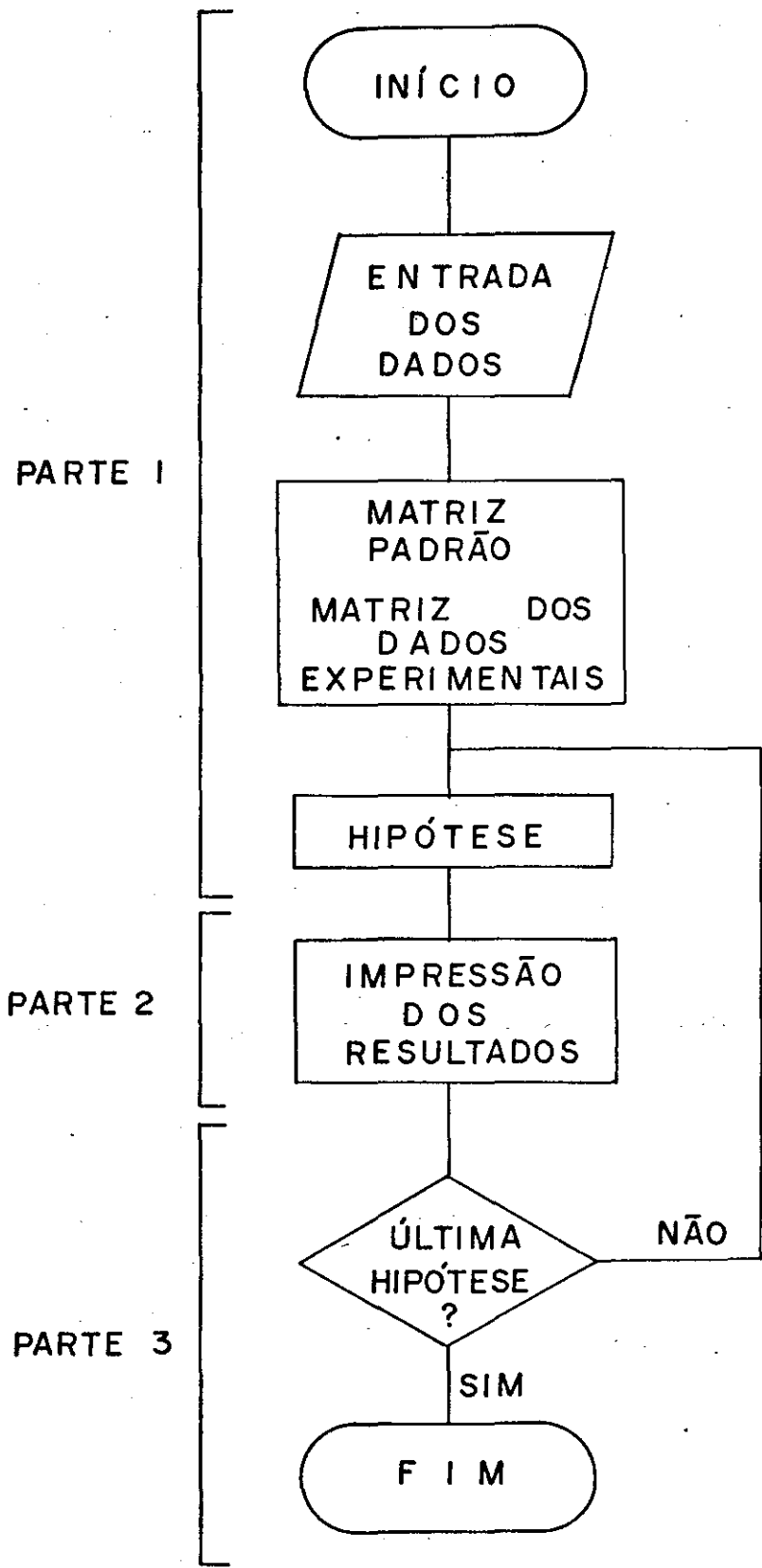


Fig: 10

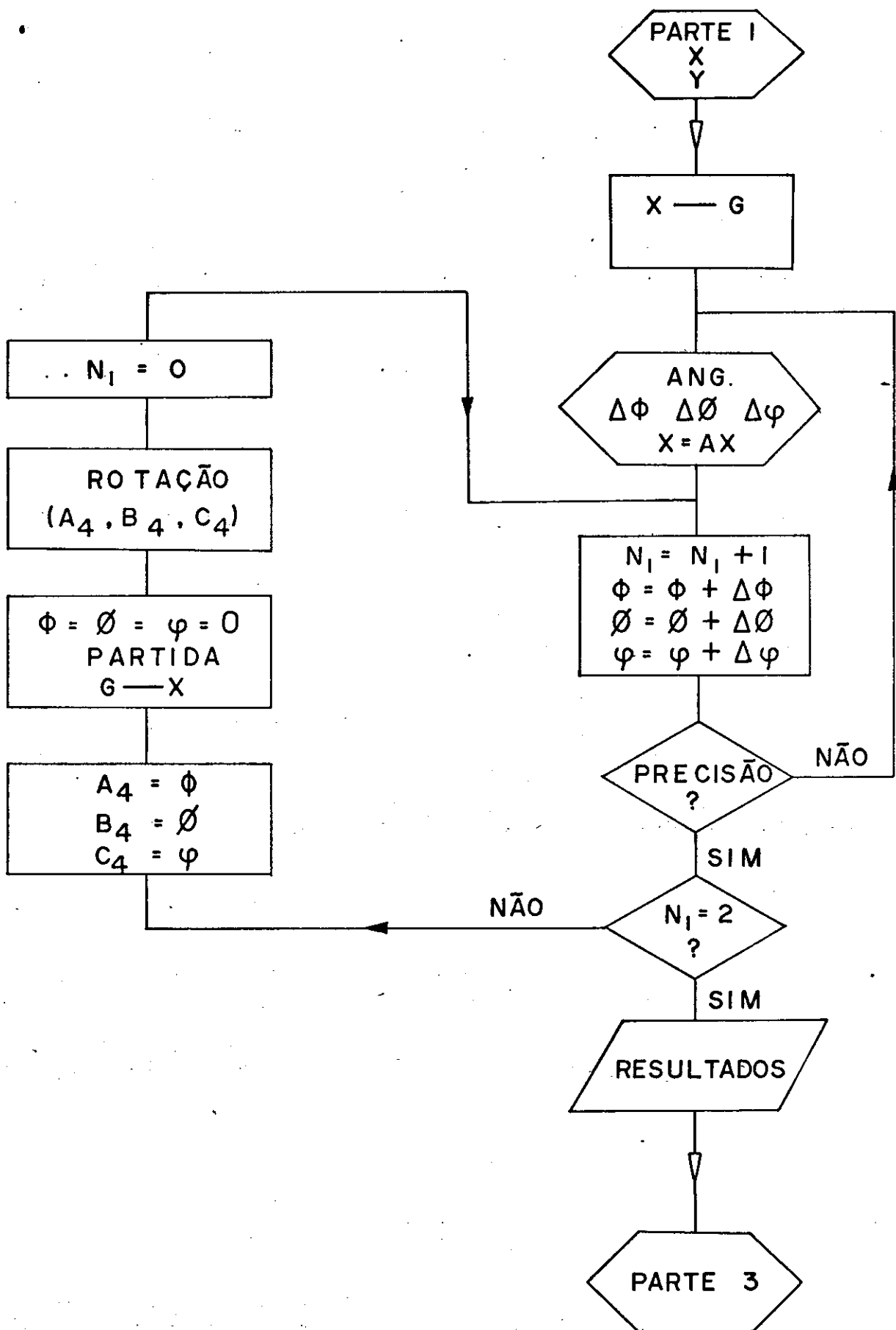


Fig: II

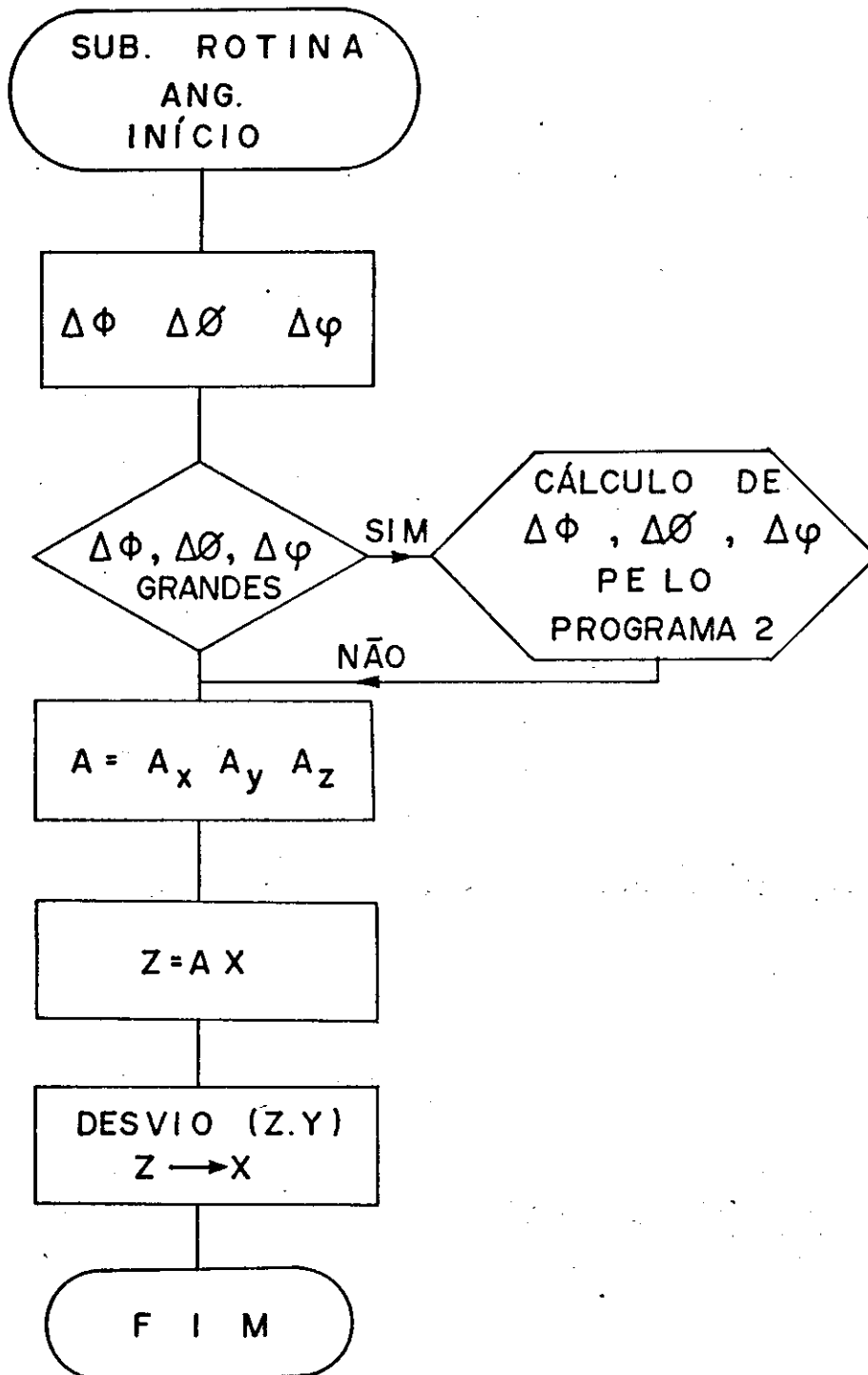


Fig: 12

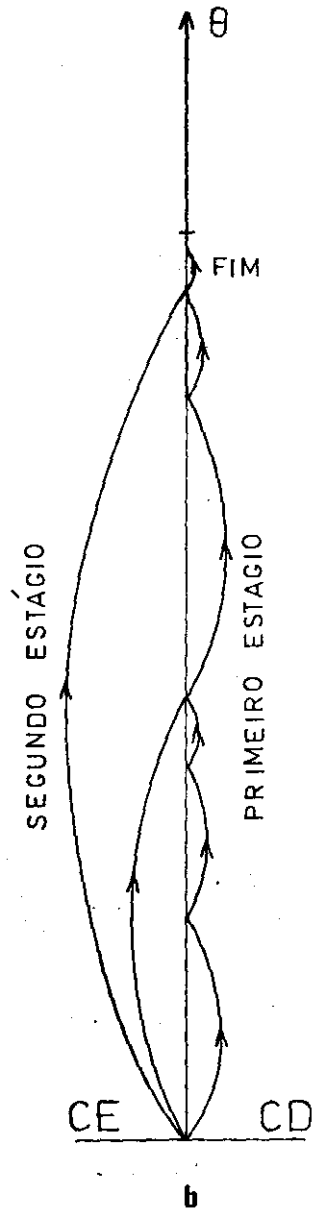
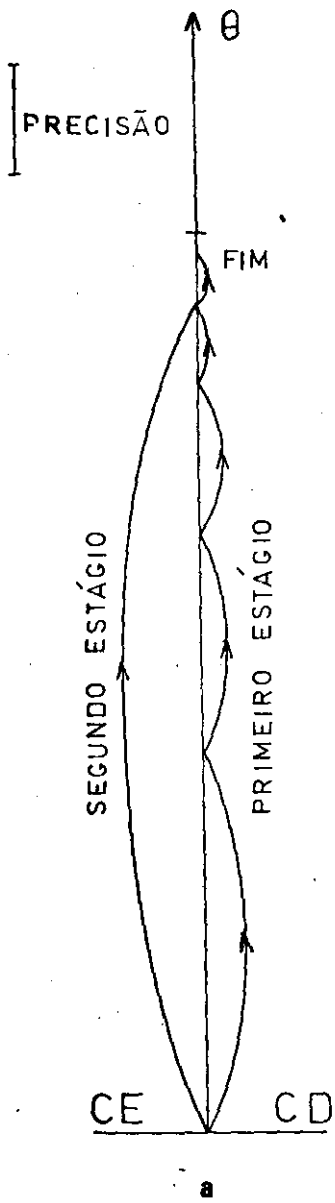


FIG. 13

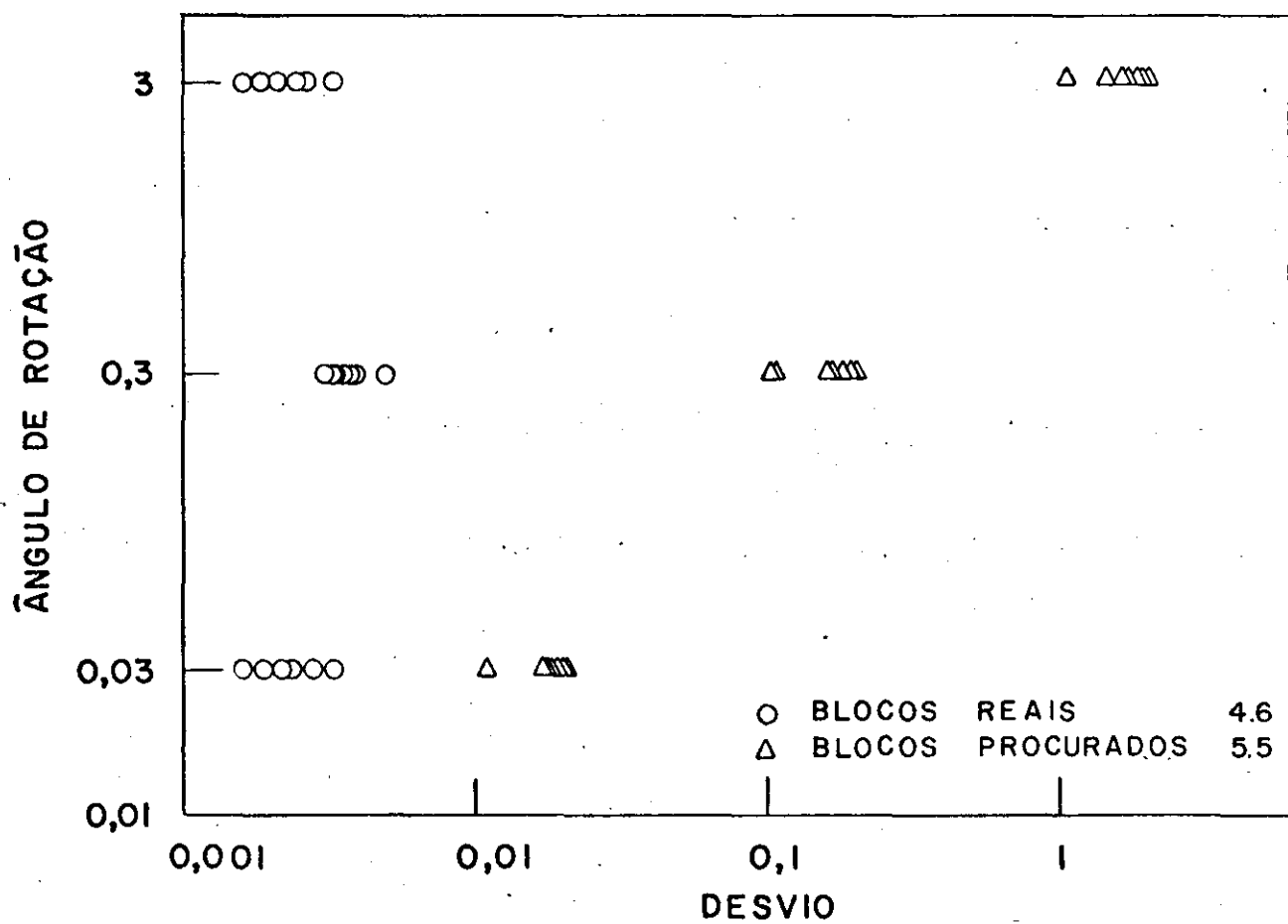
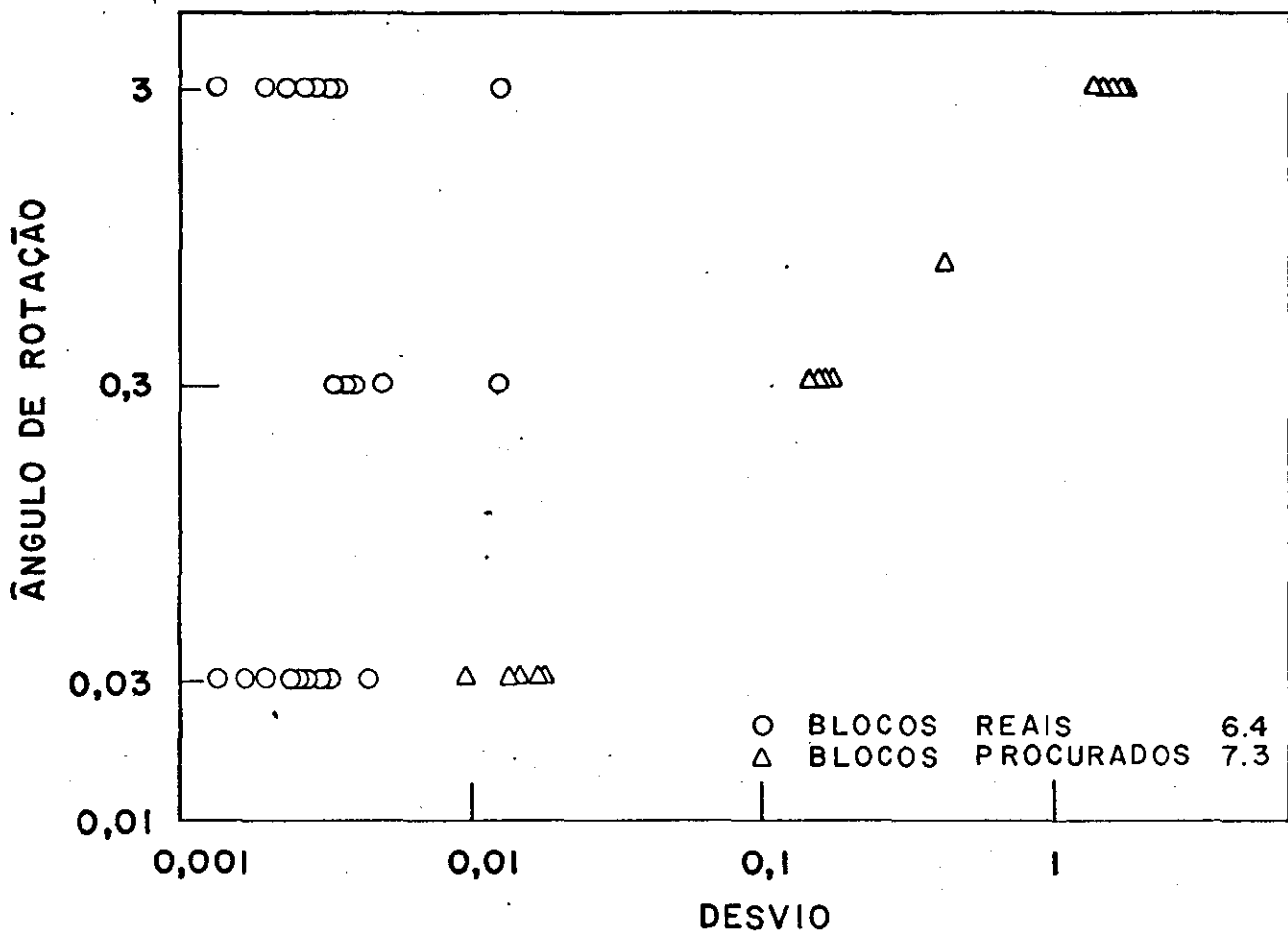


FIG.14

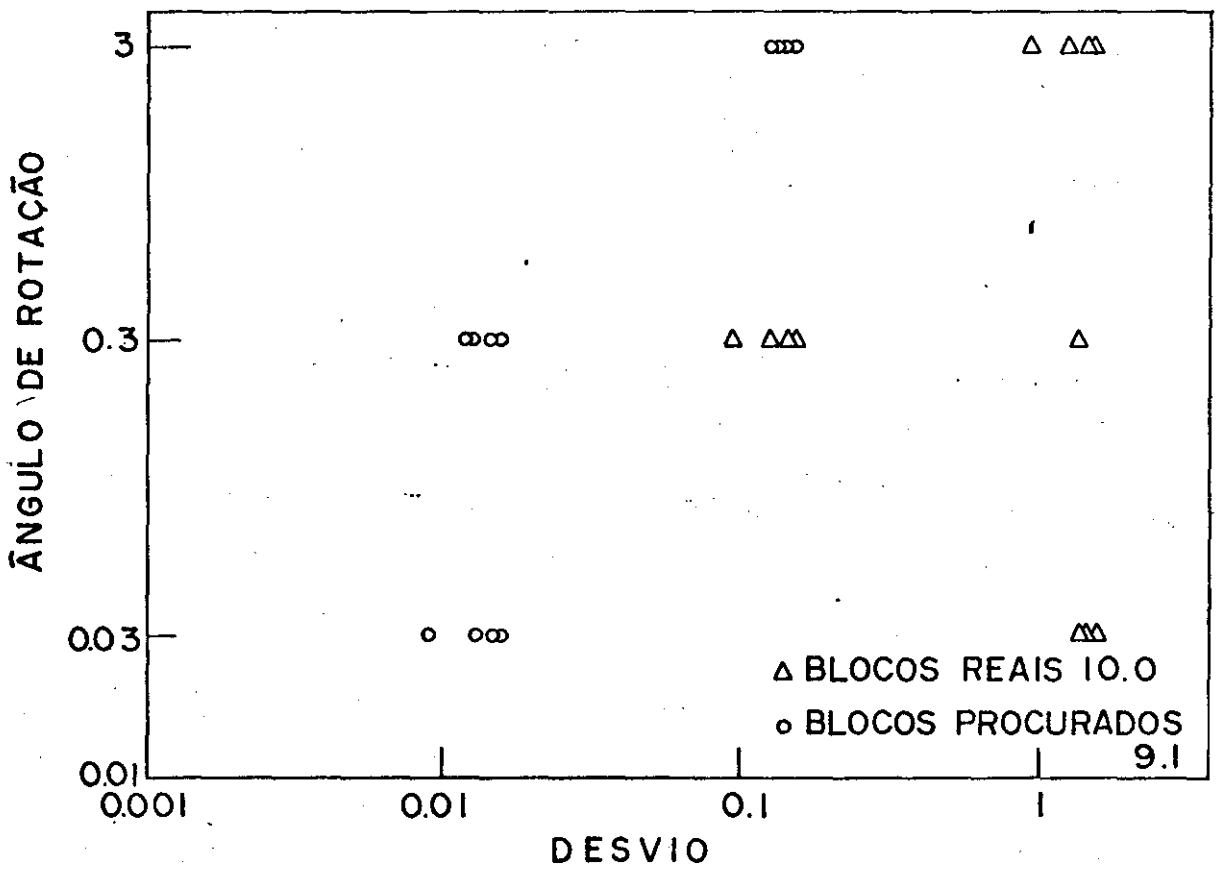
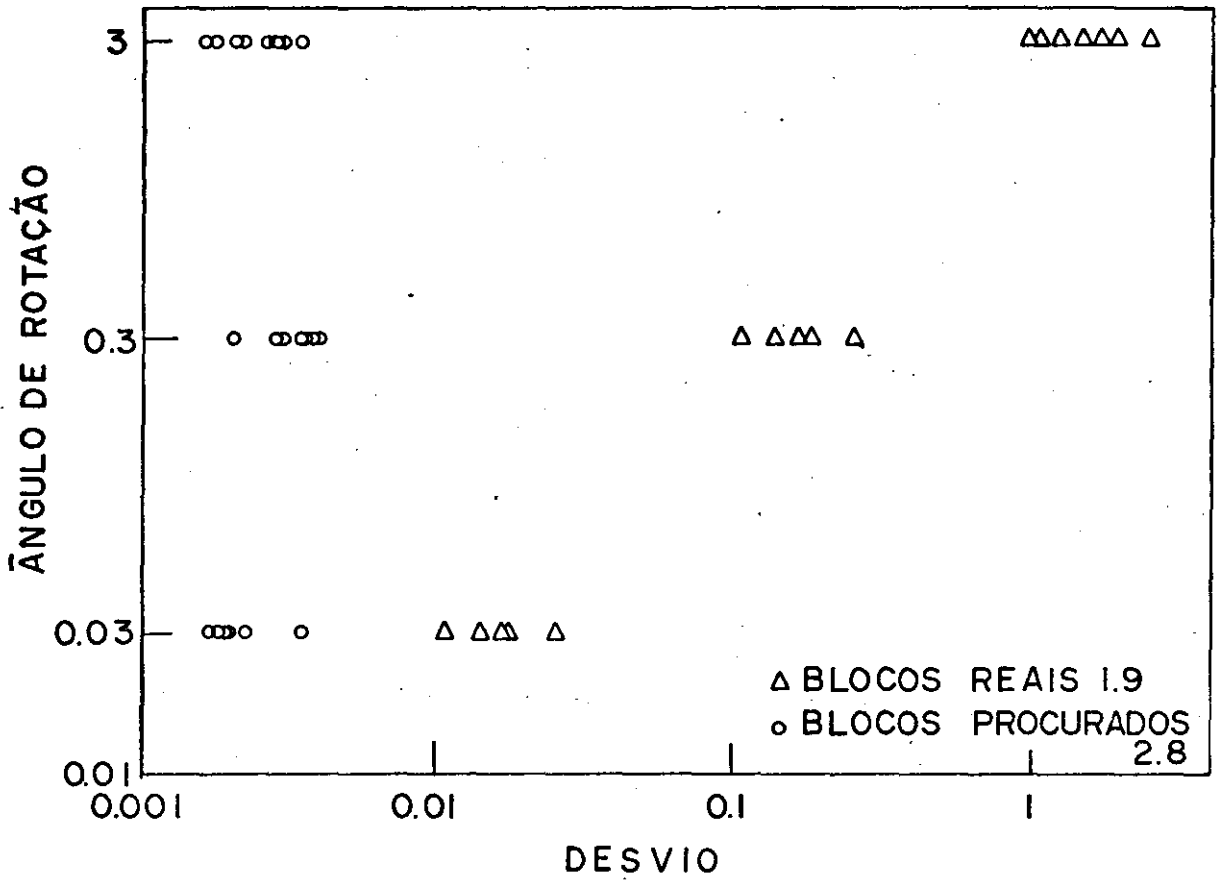


Fig: 15

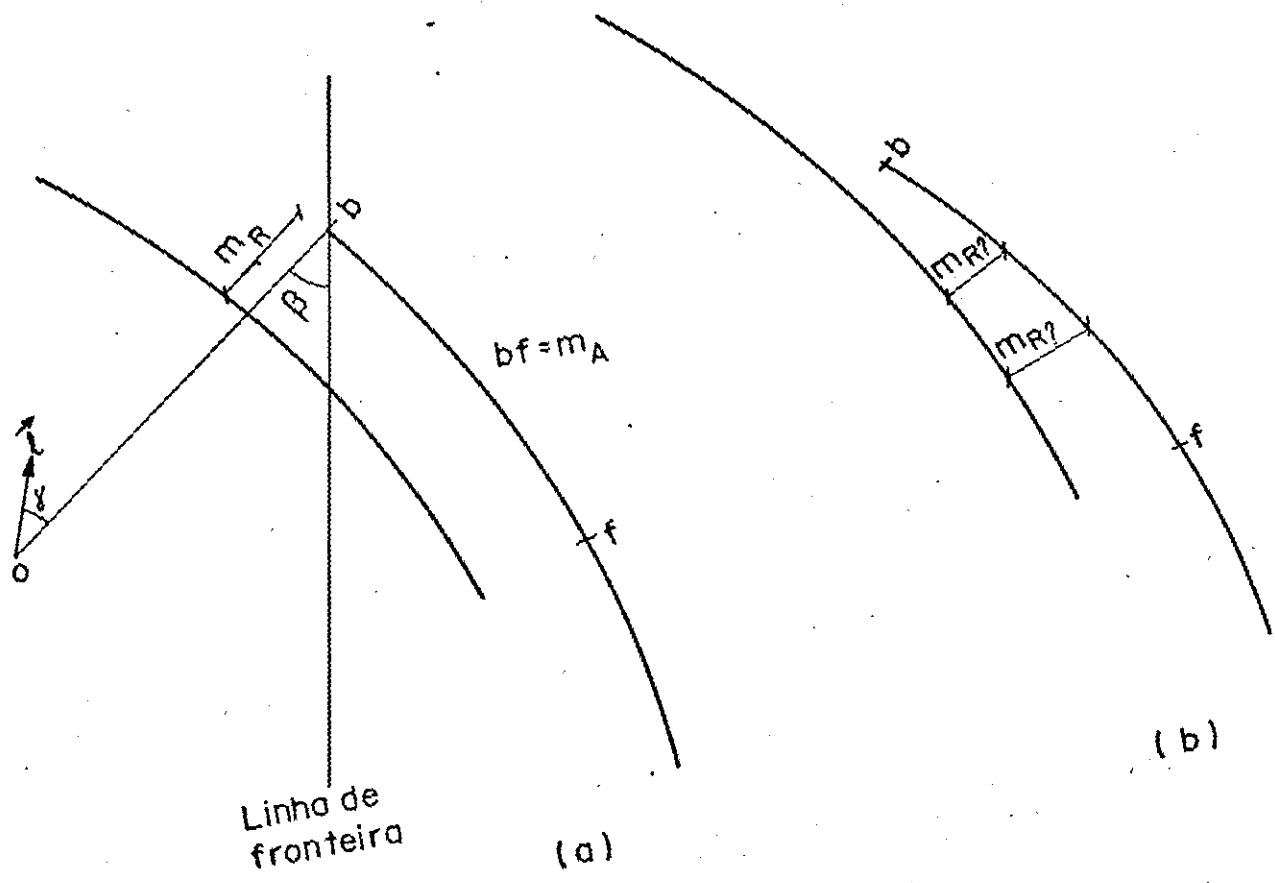


Fig: 16

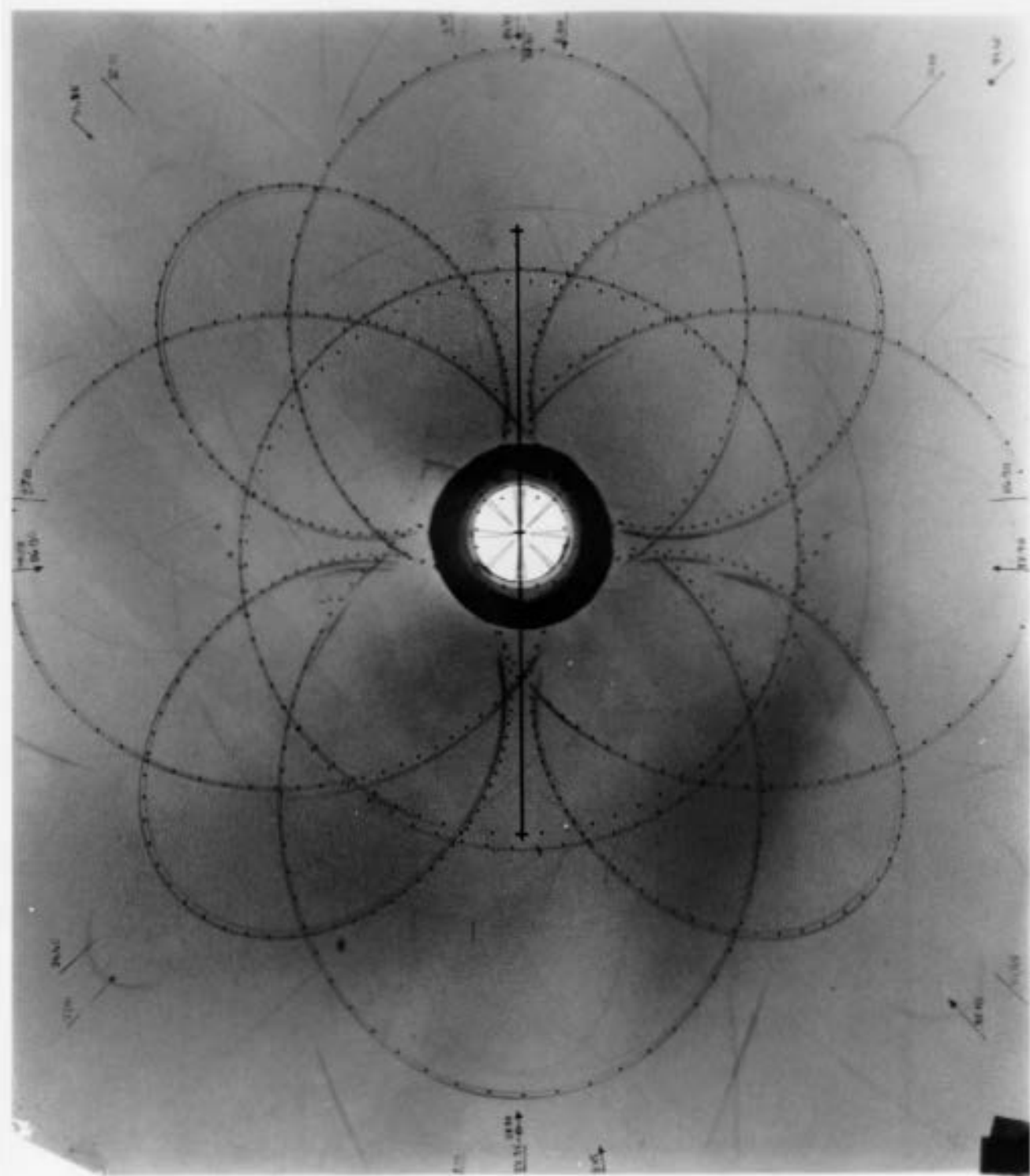


Fig: 17

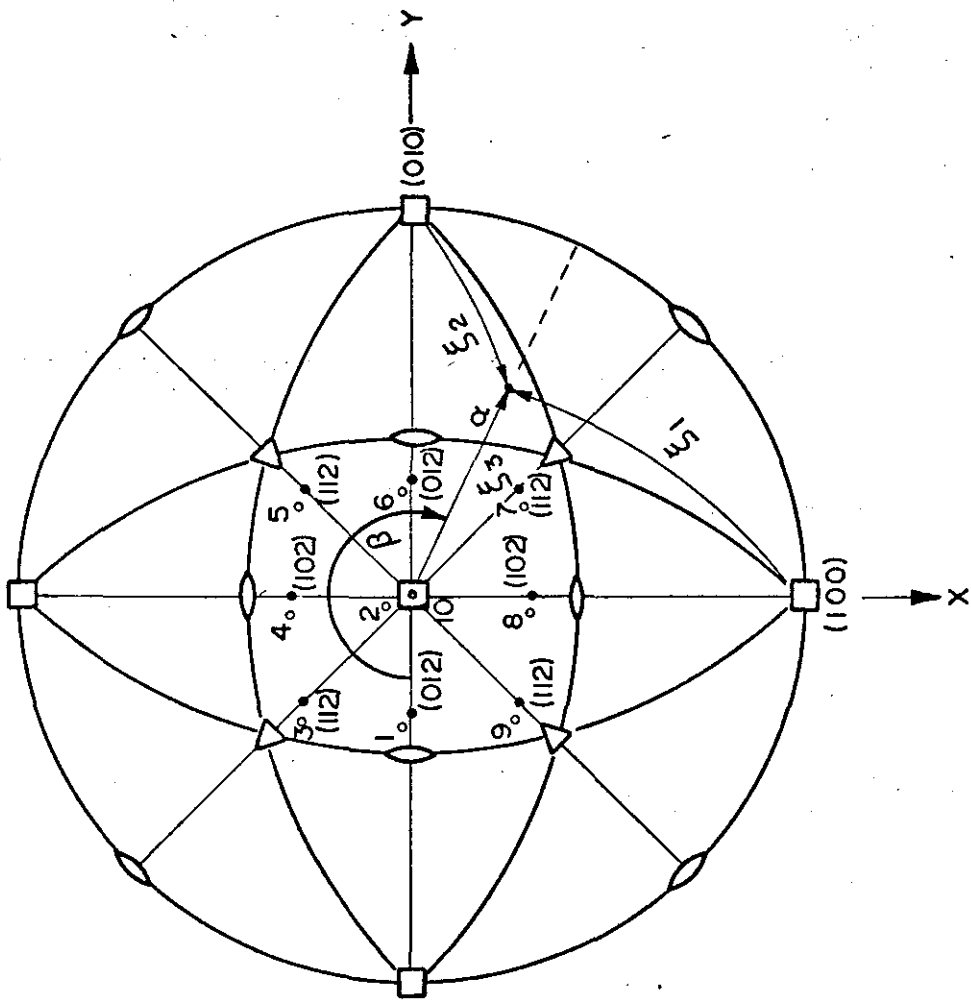


Fig: 18