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

DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE FASES
EM ZrO_2 – MgO - Y_2O_3 UTILIZANDO O
MÉTODO DE RIETVELD

ANTONIO CARLOS DE CASTRO

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de Mestre
em Ciências na área de Tecnologia
Nuclear- Materiais

Orientador: **Dr. Nelson Batista de Lima**

São Paulo

2007

*`A minha esposa Angela e
aos meus filhos Marcus e
Antonio, pelo apoio e
constantemente incentivos e
sobretudo pelo carinho.*

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN – CNEN/SP) pela oportunidade concedida para a realização deste trabalho.

Ao Dr. Nelson Batista de Lima, em especial, pela orientação numa atmosfera de bom humor e amizade, meu reconhecimento e gratidão.

Ao amigo René R. de Oliveira, pelo comprometimento e incansável ajuda na preparação de amostras e ensaios ceramográficos.

À Dra. Chieko Yamagata, pelo constante apoio e interesse na co-orientação desta dissertação e por oferecer o material necessário para as análises.

Ao Dr. José Octávio Armani Paschoal, pela amizade e pelas contribuições e sugestões durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Dra. Vera L. Salvador e ao MSc. Marcos Scarpin, pelas análises de fluorescência de raios X.

À equipe de Caracterização Microestrutural, em especial ao Nildemar A. Messias e Celso V. de Moraes pelo trabalho de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Dr. Valter Ussui, do Laboratório de Insumos, pela cessão dos fornos para esta pesquisa.

À Bel. Sandra M. Cunha, do Laboratório de Insumos, pela preparação das amostras.

`A Amanda A. Aguiar, pela cumplicidade no auxílio da preparação de amostras.

À todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização desta Dissertação de Mestrado.

DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE FASES EM ZrO_2 (MgO) (Y_2O_3) UTILIZANDO O MÉTODO DE RIETVELD

ANTONIO CARLOS DE CASTRO

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho é a caracterização cristalográfica da zircônia co-estabilizada com ítria e magnésia, aplicando o método de Rietveld aos dados de difração de raios X, para a análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia (monoclínica, tetragonal e cúbica). As amostras de zircônica foram obtidas com dopagem de óxidos de magnésia e ítria, com concentrações molares definidas.

Sua estabilidade durante o recozimento subeutetóide a 1350°C foram determinados para investigar a degradação das fases $\text{ZrO}_2 - \text{MgO} - \text{Y}_2\text{O}_3$ e definir o ambiente de estabilidade de soluções sólidas.

A quantidade relativa de polimorfos cúbico, tetragonal e monoclínico de ZrO_2 , presentes em amostras de dopadas com 8 mol % de MgO e 1 mol % de Y_2O_3 e 9 mol % de MgO e 0 mol% de Y_2O_3 foram determinadas por difração R-X, utilizando o método de Rietveld. As amostras foram calcinadas a 550°C , sinterizadas a 1550°C , com envelhecimento a 1350°C por 1h, 2h, 4h, 16hs, respectivamente e caracterizadas pelo método de Rietveld usando dados obtidos por difração de raios X. A variação no parâmetro de rede, a composição das fases e a microestrutura são discutidas. A análise revelou em todas as amostras que não houve indicação da formação da fase tetragonal, e que nas amostras dopadas com 1% de ítria, ocorre redução da transformação para a fase monoclínica durante o envelhecimento.

QUANTITATIVE DETERMINATION OF PHASES IN ZrO_2 (MGO) (Y_2O_3) USING THE RIETVELD METHOD

ANTONIO CARLOS DE CASTRO

ABSTRACT

The key objective of this work is the crystallographic characterization of the zircon co-doped with yttria and magnesium with the application of the Rietveld method for quantitative phase analysis of zircon polymorphs (zircon monoclinic, tetragonal, and cubic). Samples of zircon polymorphs were obtained from zircon doped with yttria and magnesium at defined molar concentrations.

The zircon polymorphs stability during subeutectoid aging at 1350°C were investigated to determine $\text{ZrO}_2 - \text{MgO} - \text{Y}_2\text{O}_3$ phases degradation and to define the solid solutions stability environment.

ZrO_2 powders doped with 8 mol% of MgO and 1 mol% of Y_2O_3 , and 9 mol% of MgO and 0 mol% of Y_2O_3 have been prepared by chemical route using the co-precipitation method. These samples have been calcinated at 550°C , sintered at 1500°C and characterized by the Rietveld method using the X-ray diffraction data. The variation of the lattice parameter, changes in the phase composition and their microstructures are discussed. The application of the Rietveld method for quantitative phase analysis of zircon polymorphs (zircon tetragonal and cubic) reveals no formation of tetragonal phase and indicating that the matrix is the cubic phase with low concentration of monoclinic phase.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABELAS	vii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 <i>Objetivos</i>	5
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	7
2.1 <i>Difração de Raios X</i>	7
2.2 <i>Considerações Gerais</i>	8
2.3 <i>Estrutura Cristalina</i>	10
2.4 <i>Lei de Bragg</i>	15
2.5 <i>Difratômetro de raios X</i>	17
2.6 <i>Análise por difração de raios X</i>	19
3 MÉTODO DE RIETVELD	22
3.1 <i>Método dos mínimos quadrados</i>	27
3.2 <i>Funções do perfil de padrões de difração</i>	29
3.3 <i>Análise quantitativa de fases pelo método de Rietveld</i>	32
3.4 <i>Avaliação do refinamento</i>	37
3.4.1 <i>Resíduos, correlação serial e matriz de correlação</i>	37
3.4.2 <i>Gráficos dos padrões calculado e observado</i>	40
3.5 <i>Tamanho médio de cristalitos e microdeformação</i>	41
3.5.1 <i>Tamanho médio de cristalitos e microdeformação pelo método de Rietveld</i>	43

3.5.2. Considerações Gerais dos modelos matemáticos durante o refinamento	45
4 MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1 Preparação dos pós	49
4.2 Caracterização dos pós	50
4.3 Tratamento térmico	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 Sistema ZrO_2 - MgO e ZrO_2 - MgO - Y_2O_3	52
6 CONCLUSÕES	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 – Índices de Miller para diferentes planos.....	12
FIGURA 2 – Difração de Bragg por um cristal	16
<i>FIGURA 3 – Comparação entre as funções gaussiana, lorentziana e pseudo-Voigt</i>	<i>31</i>
FIGURA 4 – Diagrama de Fases do sistema $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$	52
FIGURA 5 – Micrografia obtida por MEV dos pós calcinados a 550°C por 1h das amostras ZMY-09C (a) e ZMY-18C (b).....	55
<i>FIGURA 6 – Micrografia obtida por MEV da superfície polida e submetida ao ataque térmico, das amostras ZMY-09S (a) e ZMY-18S (b) sinterizadas a 1500°C por 1h, mostrando a diferença na morfologia dos grãos de c-ZrO_2 (grãos maiores) e m-ZrO_2 (grãos menores)</i>	<i>55</i>
<i>FIGURA 7 – Padrão de difração calculado e observado para as amostras ZMY09 (a) e ZMY18 (b) calcinadas a 550°C.....</i>	<i>57</i>
<i>FIGURA 8 – Padrão de difração calculado e observado para as amostras ZMY09 (a) e ZMY18 (b) sinterizadas a 1500°C por 1h</i>	<i>58</i>
FIGURA 9 – Padrão de difração calculado e observado para a amostra ZMY18 sinterizadas a 1500°C , por 1h, sem patamar e resfriada à taxa de 30°C/min	61

FIGURA 10 – Padrão de difração calculado e observado para a amostra ZMY18 sinterizadas a 1500⁰C, por 1h, resfriada à taxa de 30 ⁰C/min. e mantido, por 1 hora, à temperatura de 1350 ⁰C e posterior resfriamento no forno até a temperatura ambiente 62

FIGURA 11 – Padrão de difração calculado e observado para a amostra ZMY18 sinterizadas a 1500⁰C, por 1h, resfriada à taxa de 30 ⁰C/min. e mantido, por 2 horas, à temperatura de 1350 ⁰C e posterior resfriamento no forno até a temperatura ambiente 63

FIGURA 12 – Padrão de difração calculado e observado para a amostra ZMY18 sinterizadas a 1500⁰C, por 1h, resfriada à taxa de 30 ⁰C/min. e mantido, por 4 horas, à temperatura de 1350 ⁰C e posterior resfriamento no forno até a temperatura ambiente 64

FIGURA 13 – Padrão de difração calculado e observado para a amostra ZMY18 sinterizadas a 1500⁰C, por 1h, resfriada à taxa de 30 ⁰C/min. e mantido, por 16 horas, à temperatura de 1350 ⁰C e posterior resfriamento no forno até a temperatura ambiente 65

FIGURA 14 - Padrão de difração calculado e observado para a amostra ZM09 sinterizadas a 1500 ⁰C, por 1h, resfriada à taxa de 30 ⁰C/min. e mantido, por 1 hora, à temperatura de 1350 ⁰C e posterior resfriamento no forno até a temperatura ambiente 66

FIGURA 15 - Padrão de difração calculado e observado para a amostra ZM09 sinterizadas a 1500 ⁰C, por 1h, resfriada à taxa de 30 ⁰C/min. e mantido, por 2 horas, à temperatura de 1350 ⁰C e posterior resfriamento no forno até a temperatura ambiente 67

FIGURA 16 - Padrão de difração calculado e observado para a amostra ZM09 sinterizadas a 1500 ⁰C, por 1h, resfriada à taxa de 30 ⁰C/min. e mantido, por 4

horas, à temperatura de 1350 °C e posterior resfriamento no forno até a temperatura ambiente 68

FIGURA 17 - Padrão de difração calculado e observado para a amostra ZM09 sinterizadas a 1500 °C, por 1h, resfriada à taxa de 30 °C/min. e mantido, por 16 horas, à temperatura de 1350 °C e posterior resfriamento no forno até a temperatura ambiente 69

FIGURA 18 – Transformação de fases para diferentes tratamentos térmicos..... 70

FIGURA 19 – Micrografia obtida por MEV da superfície polida e submetida ao ataque térmico, das amostras ZMY-09S (a) e ZMY-18S (b) sinterizadas a 1500°C por 1h, sem patamar de temperatura 71

FIGURA 20 – Micrografia obtida por MEV da superfície polida e submetida ao ataque térmico, das amostras ZMY-09S (a) e ZMY-18S (b) sinterizadas a 1500°C por 1h, resfriado à taxa de 30 °C/min e mantido, por 1 hora, à temperatura de 1350 °C e posterior resfriamento no forno até a temperatura ambiente 71

FIGURA 21 – Micrografia obtida por MEV da superfície polida e submetida ao ataque térmico, das amostras ZMY-09S (a) e ZMY-18S (b) sinterizadas a 1500°C por 1h, resfriado à taxa de 30 °C/min e mantido, por 2 horas, à temperatura de 1350 °C e posterior resfriamento no forno até a temperatura ambiente 72

FIGURA 22 – Micrografia obtida por MEV da superfície polida e submetida ao ataque térmico, das amostras ZMY-09S (a) e ZMY-18S (b) sinterizadas a 1500°C por 1h, resfriado à taxa de 30 °C/min e mantido, por 4 horas, à temperatura de 1350 °C e posterior resfriamento no forno até a temperatura ambiente 72

FIGURA 23 – Micrografia obtida por MEV da superfície polida e submetida ao ataque térmico, das amostras ZMY-09S (a) e ZMY-18S (b) sinterizadas a 1500°C por 1h, resfriado à taxa de 30 °C/min e mantido, por 16 horas, à temperatura de 1350 °C e posterior resfriamento no forno até a temperatura ambiente 73

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 – Dados cristalográficos das estruturas polimórficas da zircônia	
.....	2
TABELA 2 – Relações entre o espaçamento interplanar para os sistemas cristalinos	
.....	13
TABELA 3 – Relações entre o espaçamento interplanar para os sistemas cristalinos da zircônia	
.....	14
TABELA 4 – Fração em peso e resíduos obtidos no refinamento das amostras sinterizadas e calcinadas	
.....	59
TABELA 5 – Parâmetro de rede obtido no refinamento das amostras sinterizadas e calcinadas	
.....	60
TABELA 6 – Valores de resíduo do refinamento para as amostras ZYM18 e ZM09 em função do tempo de envelhecimento	
.....	70

1 INTRODUÇÃO

Cerâmicas à base de zircônia (ZrO_2) apresentam grande interesse devido ao conjunto de suas propriedades, que incluem excelente resistência química, caráter refratário e condutividade iônica. Assim, estas propriedades tornam a zircônia propícia para a aplicação em altas temperaturas e em ambientes agressivos ou onde a boa condutividade iônica e integridade estrutural são importantes, como por exemplo, em sensores e condutores iônicos e em células a combustível de alta temperatura (Stevens, 1986; Reathcote, 1993; Minh, 1993; Ramamoorthy et al, 1999; Yamamoto, 2000). Além disso, a zircônia apresenta aplicação cada vez maior em componentes de biomateriais, próteses e enxertos, devido à sua boa compatibilidade biológica e resistência mecânica associada à tenacidade (Picioni & Maccauro, 1999).

A zircônia na forma pura sofre transformações de fases cristalinas no processo de aquecimento e resfriamento. À pressão ambiente, a zircônia apresenta a estrutura monoclinica, que é estável a temperatura de até 1170 °C quando se transforma em tetragonal, que é estável até 2370 °C, que por sua vez assume a fase cúbica a partir desta temperatura até o ponto de fusão a 2680 °C. No processo de resfriamento, ocorre a transformação tetragonal → monoclinica, com variação de 3 a 5% em volume. Esta variação é suficiente para provocar um colapso na estrutura da cerâmica, causando problemas na integridade estrutural. A adição controlada de certos óxidos denominados dopantes ou estabilizantes, possibilita a estabilização das fases tetragonal e cúbica em temperatura ambiente, resultando numa diversidade de tipos de cerâmicas à base de zircônia estabilizada com potencial aplicação de acordo com a estrutura cristalina apresentada (Bressiani & Bressiani, 1989; Yamagata, 2004).

A estabilização destas fases resulta em cerâmicas denominadas zircônias estabilizadas, que são classificadas como: **TZP** (*tetragonal zirconia polycrystals*) – zircônia tetragonal policristalina, **PSZ** (*partially stabilized zirconia*) – zircônia parcialmente estabilizada e **CSZ** (*cubic stabilized zirconia*) – zircônia estabilizada na fase cúbica (Stevens, 1986; Bressiani & Bressiani, 1989; Yamagata, 2004).

Na Tabela 1 são apresentados os principais dados cristalográficos das estruturas polimórficas da zircônia (Stevens, 1986; Lee & Rainforth, 1994).

Tabela 1 – Dados cristalográficos das estruturas polimórficas da zircônia:

Estrutura Cristalina	Grupo Espacial	Parâmetros de Rede (Å)		Densidade (g/cm ³)
Monoclínica	P2 ₁ /c	a = 5,3129 b = 5,2125 c = 5,1471 β = 99,218°		5,83
Tetragonal	P4 ₂ /nmc	Face centrada	Corpo Centrado	6,10
		a = 5,04 c = 5,177	a = 3,64 c = 5,27	
Cúbica	Fm 3m	a = 5,124		6,09

Conforme comentado anteriormente, a aplicação das cerâmicas à base de zircônia é devida a estabilização das fases tetragonal e cúbica, à temperatura ambiente, por adição controlada de óxidos dopantes como ítria, magnésia, cálcia, céria e alguns óxidos, que irão evitar a transformação de fases, dependendo da concentração dos dopantes. Dentre estes, a magnésia apresenta uma vantagem competitiva pois, possibilita o controle do processamento cerâmico, possibilitando também atingir a microestrutura necessária para as aplicações em questão além de apresentar baixo custo. Geralmente, os materiais comerciais à base de ZrO_2 – MgO são preparados no intervalo de 8 a 10% mol em MgO .

Algumas das mais desejáveis propriedades de cerâmicas à base de zircônia são encontradas nas ligas conhecidas como Zircônia Parcialmente Estabilizada (PSZ) (Fisher, 1986; Hughan & Hannink, 1986).

A cerâmica de zircônia parcialmente estabilizada com MgO (**Mg-PSZ**) é utilizada como material estrutural em ambientes agressivos e abrasivos devido a sua resistência mecânica e química, tenacidade e baixa condutividade térmica. Seu coeficiente de expansão térmico é próximo ao dos aços, sendo indicado para aplicações em junções metal/cerâmica. A alta condutividade iônica da **Mg-CSZ** representa um importante fator para aplicação como sensor de oxigênio (Drennan & Hannink, 1986; Marshall et al, 1989; Montross, 1992; Mucillo, 1993).

Um problema inerente às cerâmicas do tipo Mg-PSZ é a decomposição (degradação subeutetóide) das fases tetragonal e cúbica em monoclinica e magnésia, em altas temperaturas (Duwez & Odell, 1949)

Ma & Jia-Qi (2000) em seus estudos, revelaram que a co-dopagem do sistema MgO-ZrO_2 com Y_2O_3 inibe a reação de decomposição subeutetóide e favorece a nucleação e o crescimento de precipitados de zircônia tetragonal (t – ZrO_2) em matriz de zircônia cúbica (c- ZrO_2) e promove melhoria nas propriedades mecânica e elétrica da cerâmica.

A identificação das fases cristalinas da zircônia pode ser realizada por difração de raios X (DRX), difração de nêutrons ou ainda por espectroscopia Raman (Casellas et al, 2001).

A difração de raios X é uma técnica de análise muito utilizada na caracterização de materiais que possibilita as análises qualitativa e quantitativa de fases, determinação da cristalinidade, parâmetros de rede cristalina e medidas mais específicas, como tensão residual e textura cristalográfica.

Embora outros métodos, como microscopia eletrônica, têm contribuído largamente para o entendimento da relação entre microestrutura e propriedades de cerâmicas à base de zircônia, a difração de raios X é ainda o meio mais comum de obtenção quantitativa de fases (Evans & Stevens, 1984; Toraya, 1986).

Entretanto, os estudos através da difração de raios X são complicados em função dos seguintes aspectos:

- 1) os resultados são representativos somente a poucos micrômetros da superfície do material, visto que são as propriedades do “bulk” que determinam muitas das características da cerâmica;
- 2) os procedimentos de preparação da amostra (ex: moagem, polimento, etc.) modificam a composição da superfície iniciando transformações de fases, especificamente, tetragonal para monoclínica e tetragonal para ortorrômbica;
- 3) misturas das três fases apresentam sobreposição substancial de picos (especialmente formas cúbica e tetragonal);
- 4) os modelos de difração podem ser severamente afetados pela orientação preferencial da ZrO_2 monoclínica (Toraya, 1986).

Estas e outras dificuldades com o método de difração de raios X foram discutidas e sumarizadas em vários trabalhos (Toraya, 1986; Rietveld, 1969; Hill & Howard, 1987; Howard & Hill, 1991).

A distinção das fases tetragonal e cúbica por DRX é dificultada pela superposição das reflexões $\{111\}$ que estão situadas em valores de 2θ próximo a 30° . Como consequência, é necessário que essas fases sejam observadas pelas reflexões $\{200\}$ e $\{400\}$ em torno de 2θ de aproximadamente 35° e 73° , respectivamente, para a radiação Cu-K α . Esta metodologia apresenta baixa precisão na quantificação das fases presentes. De acordo com Howard & Hill (1991) e Fancio (1999), o *Método de Rietveld*, utilizando a técnica de Difração de Raios X é considerado o mais adequado para a análise das fases polimórficas da zircônia, em função da análise de todo o espectro.

Nos últimos anos, melhorias significativas foram feitas nos métodos de análise para a difração de pós, em particular, no método de Rietveld para refinamento de estruturas cristalinas e perfil de picos. Esta melhoria resolveu muitos dos problemas de difração de raios X, permitindo a extração de valores precisos para dimensões de células unitárias, parâmetros de estruturas cristalinas, quantidade de fases, tamanho médio de cristalito e propriedades de deformação.

1.1 Objetivos

Neste estudo, foram preparados pós precursores de cerâmicas do sistema $\text{ZrO}_2 - \text{MgO} - \text{Y}_2\text{O}_3$. Os pós preparados foram sinterizados para o estudo da influência da adição de Y_2O_3 na microestrutura e propriedades mecânicas da cerâmica do sistema $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$.

No presente trabalho, os dados da análise de pós (Rietveld de difração de raios X) foram usados para determinar a quantidade de fases em PSZ obtidos por co-precipitação e submetidos a diferentes tratamentos térmicos.

O estudo quantitativo da decomposição de soluções sólidas em sistemas de óxidos tem sido pouco estudado, apesar da necessidade básica de entendimento do fenômeno. Neste trabalho o objetivo principal é a caracterização cristalográfica da zircônia co-estabilizada com ítria e magnésia, aplicando o método de Rietveld aos dados de difração de raios X. Sua estabilidade durante o recozimento subeutetoide a 1350 °C foram determinadas, para investigar a degradação das fases ZrO_2 – MgO - Y_2O_3 e definir o ambiente de estabilidade de soluções sólidas.

2 Fundamentação teórica

2.1 Difração de raios X

Wilhelm Conrad Röntgen, em 1895, após intensas pesquisas relatou a descoberta de um novo tipo de radiação que foi anunciada no encontro de dezembro, do mesmo ano, da Sociedade Físico - Médica de Würzburg: “Deduziu-se corretamente que a radiação invisível, passando através do ar, emitida dentro de um tubo, excitava a fluorescência de uma tela de platinocianida de bário”. Esta radiação foi denominada raios X devido ao desconhecimento de sua natureza até então. Por esta descoberta, Röntgen recebeu o prêmio Nobel de Física em 1901.

Max von Laue, em 1912, descobriu que os raios - röntgen, ou raios X, poderiam ser difratados ou espalhados pelo perfeito ordenamento dos arranjos dos átomos no cristal. Seu principal interesse, naquela época, estava direcionado no sentido de estabelecer a natureza dos raios X. Neste ano, a difração de raios X por um cristal foi descoberta provando a natureza ondulatória desta radiação, que conduziu a uma nova metodologia de investigação da estrutura da matéria.

O desenvolvimento da cristalografia de raios X revelou a maneira pela qual os átomos estão arranjosados nas diferentes formas da matéria mas, também, trouxe informações sobre a natureza das forças entre os átomos e as propriedades da matéria. Este conhecimento permitiu uma fundamental revisão dos conceitos em outros campos da ciência bem como, proporcionou a von Laue um prêmio Nobel em 1914.

W. H. Bragg e seu filho W. L. Bragg, físicos ingleses, estabeleceram as condições necessárias para a ocorrência do fenômeno da difração de raios X por um cristal. Em 1914, a partir dos experimentos efetuados por Laue, aqueles

cientistas conseguiram dar um tratamento matemático ao fenômeno que ficou, posteriormente, conhecido como Lei de Bragg.

A maioria dos pesquisadores pioneiros na área de raios X sofreu algum tipo de doença, deformação ou morte causadas pelos efeitos da exposição a esta radiação. Os malefícios envolvidos são derivados da exposição à própria radiação e também devido às altas voltagens requeridas para a sua geração. Atualmente, o conhecimento dos danos físicos causados pela exposição aos raios X é melhor compreendido e permite que os experimentos feitos nestes equipamentos sejam cercados por toda a segurança possível. Além disso, os modernos geradores comerciais de raios X são construídos dentro padrões de segurança visando à proteção do operador .

A dose efetiva absorvida está relacionada ao dano causado pela exposição à radiação, cuja unidade de medida é o rad (roentgen absorbed dose) e a unidade de dose efetiva biológica é o rem (roentgen equivalente humano). No caso da radiação X em difração, a dose em rads e em rems são equivalentes numericamente à taxa de exposição em roentgens medida no ar.

2.2 Considerações gerais

Raios X são radiações eletromagnéticas de mesma natureza que a luz visível porém, apresentando menor comprimento de onda. Eles estão situados entre os raios gama e ultravioleta no espectro eletromagnético, numa faixa de comprimento de onda entre 0,1 Å a cerca de 700 Å. Os raios X de interesse na difração possuem comprimento de onda na faixa de 0,5 a 2,5 Å.

Os cristais tendem a atuar como uma rede de difração para a análise dos raios X e medida do seu comprimento de onda . Utilizando um cristal de cloreto de

sódio (NaCl) é possível obter o espectro da radiação pelo bombardeamento de um alvo de tungstênio, que mostra uma distribuição contínua de comprimentos de onda além de uma linha espectral constituída por várias raias de diferentes intensidades de comprimentos de onda. O bombardeamento por elétrons em um alvo de um elemento qualquer gera a emissão de raios X que possui uma distribuição contínua de comprimentos de onda além de linhas espectrais constituídas por várias raias de diferentes intensidades e de comprimentos de onda. A primeira delas é devida à luz, na região visível, e é conhecida como radiação branca ou radiação contínua. As demais raias que são características do metal alvo são denominadas linhas características. Estas linhas estão agrupadas de acordo com as camadas atômicas K, L, M, etc ... que juntas formam o espectro característico do metal utilizado como alvo.

Dentre elas, a camada K apresenta três comprimentos de onda importantes para o uso em difração de raios X que são: $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ e $K\beta_1$. Os componentes $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ possuem comprimentos de onda muito próximos e difíceis de serem resolvidos e por isso são denominados dubletos ou simplesmente referidos como a linha $K\alpha$. De menor intensidade e menor comprimento de onda, a linha $K\beta$ pode ser separada da linha $K\alpha$ pelo uso adequado de filtros ou monocromadores.

O filtro escolhido deverá absorver o componente $K\beta$ mais fortemente que o componente $K\alpha$ devido à abrupta mudança do coeficiente de absorção entre os comprimentos de onda apresentados. Para o uso adequado de um filtro deverá ser escolhido um elemento químico cujo coeficiente de absorção limite (K_{edge}) seja aquele que apresenta o menor comprimento de onda da linha $K\alpha$ do metal alvo (Cullity, 1959; Klug & Alexander, 1974).

2.3 Estrutura Cristalina

No mundo antigo, os cristais exerciam um enigma fascinante ao homem. Toda matéria sólida era considerada como constituída como um material amorfo. Após a descoberta de Laue, ficou demonstrado que poucos materiais sólidos eram amorfos, ou seja, mais de 95% das substâncias químicas inorgânicas analisadas por meio de raios X eram cristalinas.

As propriedades de um material policristalino são dependentes de como os cristais individuais estão arranjados e a compreensão do fenômeno cristalográfico inicia-se a partir do estudo de um monocristal.

Um cristal é constituído por inúmeras unidades estruturais de menor dimensão cada uma pertencente a um mesmo arranjo atômico. Estas unidades apresentam uma ordem ou periodicidade no arranjo, como se fosse um padrão, que se repetem nas 3 dimensões no espaço e são conhecidas como reticulados ou redes espaciais.

Um reticulado espacial é um arranjo tridimensional “infinito” de pontos, no qual todo ponto tem a mesma vizinhança formando células de mesma identidade, que são denominadas células unitárias.

Estudos referentes à geometria dos cristais indicam que os elementos de simetria são, basicamente, de três tipos: eixos, planos e centros de simetria. O tamanho e a forma da célula unitária pode ser descrito por três vetores: $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$ nas direções x, y e z, respectivamente, e são denominados eixos cristalográficos. Estes são descritos em termos dos comprimentos dos lados da célula unitária (a, b, c) e dos ângulos entre as suas faces (α , β , γ). Estes comprimentos e ângulos definem os parâmetros de rede da célula unitária.

Bravais, em 1848, demonstrou que os sistemas cristalinos conhecidos podem estar arranjados de maneira diferente formando, no total, 14 formas de estruturas cristalinas que são conhecidas como sistemas cristalinos de Bravais.

As suas simetrias são : 3 cúbicas , 2 tetragonal , 4 ortorrômbico , 1 romboédrico , 1 hexagonal , 2 monoclinico e 1 triclínico .

A orientação dos planos em uma rede cristalina pode ser representada de acordo com o sistema proposto por Miller. De uma maneira geral, um determinado plano pode sofrer uma rotação em relação aos eixos cristalográficos e, desde que estes eixos formem uma grade de referência, eles podem descrever a orientação do plano fornecendo as distâncias reais medidas a partir da origem até o ponto em que esta intercepta os 3 eixos .

Quando um determinado plano é paralelo a certos eixos cristalográficos , a intersecção com este eixo só se dará no infinito. Para evitar este problema é utilizado o recíproco da intersecção fracionada sendo, este recíproco considerado como zero quando o plano e o eixo são paralelos entre si .

Assim, os índices de Miller (hkl) podem ser definidos como sendo os recíprocos da fração interceptada entre o plano e os eixos cristalográficos , conforme mostrado na Figura 1.

Os vários conjuntos de planos em uma rede cristalina possuem diferentes valores de espaçamento interplanar. Os planos de maior espaçamento apresentam baixos índices e uma maior densidade de pontos na rede, enquanto que, o reverso é válido para planos de menor espaçamento. A distância interplanar d_{hkl} é função dos índices de planos (hkl) e das constantes cristalográficas (a , b , c , α , β , γ). A simetria de um material pode ser determinada através do espaçamento interplanar (Cullity, 1959; Klug & Alexander, 1974) .

Figura 1 – Índices de Miller para diferentes planos

As equações que exprimem a distância interplanar para todos os sistemas cristalinos é apresentada na Tabela 2 .

Tabela 2 – Relações entre o espaçamento interplanar para os sistemas cristalinos

Sistema	Eixos	Ângulos Axiais	dhkl
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ < 120^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)}$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta > 90^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{\frac{h}{a} \left \frac{h}{a} \dots \cos \gamma \dots \cos \beta \right + \frac{k}{b} \left \frac{h}{a} \dots \cos \beta \right + \frac{l}{c} \left \frac{h}{a} \dots \cos \gamma \dots \frac{h}{a} \right }{\left \frac{h}{a} \dots \cos \gamma \dots \cos \beta \right + \left \frac{k}{b} \dots \cos \alpha \right + \left \frac{l}{c} \dots \cos \alpha \dots 1 \right }$ $\frac{1}{d^2} = \frac{\left \frac{h}{a} \dots \cos \gamma \dots \cos \beta \right + \left \frac{k}{b} \dots \cos \alpha \right + \left \frac{l}{c} \dots \cos \alpha \dots 1 \right }{\left \frac{h}{a} \dots \cos \gamma \dots \cos \beta \right + \left \frac{k}{b} \dots \cos \alpha \right + \left \frac{l}{c} \dots \cos \alpha \dots 1 \right }$

Os planos em uma rede cristalina podem ser representados pelos índices de Miller (hkl) que são definidos como sendo os recíprocos da fração interceptada entre o plano e os eixos cristalográficos (Cullity, 1959; Klug & Alexander, 1974).

Quando um determinado plano é paralelo a certos eixos cristalográficos, a intersecção com este eixo só se dará no infinito. Para evitar este problema é utilizado o recíproco da intersecção fracionada sendo, este recíproco considerado como zero quando o plano e o eixo são paralelos entre si.

Os vários conjuntos de planos em uma rede cristalina possuem diferentes valores de espaçamento interplanar. A distância interplanar d_{hkl} é função dos índices de planos (hkl) e das constantes cristalográficas (a, b, c, α , β , γ). A estrutura cristalina de um material pode ser determinada através do espaçamento interplanar, intensidades relativas entre as reflexões em conjunto com os dados do JCPDS – ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Centre of Diffraction Data).

Para os sistemas cristalinos da zircônia, objeto de estudo neste trabalho, os parâmetros cristalográficos, o espaçamento interplanar e o ângulo entre planos são dado por Cullity (1959) e apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Relações entre o espaçamento interplanar para os sistemas cristalinos da zircônia

Sistema	Eixos	Ângulos Axiais	d_{hkl}
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta > 90^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$

2.4 Lei de Bragg

O fenômeno da difração de raios X por cristais é resultante de um processo de espalhamento pelos elétrons dos átomos sem haver modificações no comprimento de onda. Um feixe difratado é produzido pelo espalhamento quando são satisfeitas certas condições geométricas que são expressas pela Lei de Bragg. Os padrões de difração que compreendem a posição e a intensidade dos efeitos da difração, são importantes propriedades físicas da substância que servem não somente para a sua identificação mas, também, para a determinação de sua estrutura cristalina .

De acordo com Bragg, quando um feixe de raios X atinge um cristal e é refletido, não se trata de um fenômeno de reflexão da superfície como aquele que acontece com a luz. Paralelo à face do cristal existe uma infinita série de planos cristalinos eqüidistantes nos quais ocorre a penetração dos raios X numa profundidade de milhares de camadas antes de serem absorvidos. Para cada plano cristalino, uma diminuta porção do feixe pode ser considerada como refletida que irá emergir como um feixe de muita intensidade. Se as condições neste arranjo apresentarem uma interferência construtiva, todos os planos irão contribuir para a reflexão .

Considerando um feixe monocromático de raios X (AB , $A'B'$) com comprimentos de onda λ incidindo em um conjunto de planos cristalinos (p_1p_1 , p_2p_2) com espaçamento interplanar d , segundo um ângulo de incidência θ e apresentando reflexão na direção CD , conforme apresentado na figura 2. É possível verificar que as reflexões dos vários planos se reforçam e a reflexão resultante é forte. Assim, ocorrerá a difração com a interferência construtiva quando a distância a ser percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de λ ,

Figura 2 – Difração de Bragg por um cristal .

ou seja :

$$B'C - BC = n\lambda \quad (1)$$

que após um tratamento trigonométrico irá resultar na expressão :

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

onde d é a distância interplanar para um determinado comprimento de onda λ para várias ordens n de reflexão que somente ocorrem para determinados ângulos de incidência θ . O fenômeno da difração de raios X por cristais é resultante de um processo de espalhamento pelos elétrons dos átomos sem haver modificações no comprimento de onda. Um feixe difratado é produzido pelo espalhamento quando são satisfeitas certas condições geométricas. Esta relação foi postulada por W. L. Bragg e é conhecida como Lei de Bragg (equação 2).

Os padrões de difração que apresentam posição e intensidade de picos bem definidos são importantes não somente para a sua identificação mas, também, para a determinação da estrutura cristalina.

2.5 Difratorômetro de raios X

Um difratômetro de raios X é constituído, basicamente, pelos seguintes componentes:

- uma fonte de raios X composta pelo gerador de alta tensão e pelo tubo onde os raios X são produzidos;
- um goniômetro; e
- um detector associado a módulos eletrônicos utilizados para a detecção e discriminação da radiação além de controle, aquisição e tratamento de dados.

O gerador é basicamente um transformador altamente estabilizado que permite a seleção da tensão de excitação do tubo de raios X e da corrente aplicada no filamento.

Os tubos de raios X são dispositivos no qual ocorrem a interação de elétrons de alta velocidade com um metal alvo, com o propósito de produzir raios X. Os tubos de raios X são constituídos por dois eletrodos, o anodo (metal alvo) e o catodo (filamento de tungstênio).

Existem diferentes radiações que são empregadas em raios X e a escolha deverá ser aquela mais adequada ao tipo de substância a ser analisada. Preferencialmente, o comprimento de onda característico da radiação deverá ser maior que o coeficiente de absorção limite (K_{edge}) da substância em questão, com o intuito de prevenir a emissão da radiação fluorescente.

Atualmente, os tubos de raios X são dispositivos altamente sofisticados e são projetados procurando aumentar a intensidade dos raios X, minimizar a

absorção do feixe pelas janelas do tubo bem como, evitar a contaminação da radiação como, por exemplo, o tungstênio depositado no metal alvo.

O goniômetro é um conjunto mecânico de precisão que executa os movimentos do detector e da amostra mantendo a geometria da técnica empregada. Deve possuir grande precisão na determinação das posições angulares do feixe incidente, da amostra e do detector além de, garantir uma velocidade constante para a técnica de varredura contínua.

A colimação e a filtragem do feixe acontece no goniômetro. A primeira através de um sistema de fendas e a segunda pela utilização de finas folhas de metal capazes de tornar a radiação emitida por um determinado tubo de raios X a mais monocromática possível. O sistema de fendas é composto por 4 tipos de fendas diferentes:

- fendas definidoras (soller slits): consistem de finas folhas de metal paralelas ao plano do círculo do foco e espaçadas de tal modo que o ângulo de divergência vertical do feixe que sai do tubo seja limitado. Isto é necessário uma vez que, uma grande parte do feixe forma com o círculo de foco um ângulo elevado comprometendo a resolução do pico e a precisão na sua posição;
- fendas de divergência (divergence slits, D.S.): é a que determina o ângulo de divergência horizontal do feixe. Cada equipamento dispõe de um certo número de fendas de divergência cujas aberturas, em geral, variam desde $1/6^\circ$ até 4° . Esta fenda é inserida entre o tubo de raios X e a amostra logo após as fendas definidoras;
- fendas de recepção (receiving slits, R.S.): é utilizada para limitar a largura do feixe difratado que atinge a janela do contador e está diretamente relacionada com a resolução e a intensidade dos picos difratados. Está localizada entre a amostra e o detector e, em geral, tem a sua largura entre 0,1 a 0,6 mm; e

- fendas de espalhamento (scattering slits, S.S.): limitam o espalhamento do feixe difratado que atinge o contador. Formam um par com a fenda de divergência e devem possuir a mesma abertura angular. Está localizada entre a fenda de recepção e o contador.

A intensidade da radiação está diretamente ligada a largura da fenda de divergência (D.S.) e a resolução do pico é afetada pela largura da fenda de recepção (R.S.). A utilização de fendas mais largas resultará em um aumento da intensidade difratada e diminuição da resolução, enquanto que, fendas mais estreitas produzem o efeito contrário.

Os difratômetros de raios X da atualidade são equipamentos sofisticados e totalmente controlados por computadores. Além do controle eletrônico do goniômetro e do gerador, permitem a aquisição e o tratamento de dados por meio de programas computacionais específicos para cada finalidade, como a identificação e análise quantitativa de fases cristalinas, análise de textura cristalográfica, determinação de tamanhos de cristalitos e microtensões, análise de tensões residuais entre outros.

2.6 Análise por difração de raios X

Algumas metodologias experimentais são utilizadas para a obtenção do padrão de difração de substâncias cristalinas. Estes métodos diferem entre si, pelo tipo de equipamento utilizado, pelo tipo de amostra e pela razão e qualidade de informações que se deseja obter sobre estes materiais. Dentre aquelas, as mais utilizadas são o método de Laue, para monocristais, e a difratometria de pó.

O método de Laue é o mais antigo e diz respeito à orientação de um monocristal. Quando um fino feixe colimado de radiação policromática incide num cristal, que permanece fixo, os planos cristalinos selecionam os comprimentos de onda que obedecem a Lei de Bragg e os difratam formando um conjunto de pontos que são detectados por um filme. Existem duas geometrias diferentes empregadas neste método, a de transmissão e a de reflexão, que dependem da posição relativa do feixe da radiação, do cristal e do filme. A única restrição a este método está relacionada com o tamanho do cristal que deverá ser menor que o feixe incidente de raios X.

A difratometria de pó foi desenvolvida, independentemente, por Debye e Scherrer na Alemanha (1916) e por Hull nos Estados Unidos (1917). Trata-se de uma técnica muito empregada em análises de raios X pois, através dela, é possível identificar inúmeras informações relativas a estrutura cristalina do material sob investigação. De uma maneira geral, esta metodologia envolve a difração de um feixe monocromático de raios X em uma amostra policristalina. Além de ser um método não destrutivo, a preparação das amostras não requer nenhum tratamento especial. O principal mérito desta técnica reside no fato que pequenas quantidades de amostra são necessárias para a análise. A amostra pode estar fisicamente na forma de pó ou de um sólido policristalino. A radiação empregada é, geralmente, a raia de emissão característica $K\alpha$ de um tubo de raios X, filtrada ou monocromatizada por um cristal.

A técnica de difratometria de pó, para a identificação dos materiais policristalinos, tornou-se rotineira a partir de 1938 quando trabalhos pioneiros de Hanawalt, Rinn e Frevel foram publicados, apesar das vantagens e da simplicidade do método de difratometria de pó já terem sido enfatizados por Hull em 1919, os quais são:

- a) o padrão de difração é característico da substância;

- b) uma substância pertencente a uma mistura produz um padrão de difração independente das demais; e
- c) o padrão de difração indica o estado de combinação química dos elementos presentes no material.

A contribuição de Hanawalt, Rinn e Frevel neste período foi a compilação de mais de 1000 compostos químicos testados que formaram uma biblioteca de padrões de referência. Com o passar dos anos, este arquivo de difração foi aumentado, revisado e catalogado pelo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), atualmente ICDD (International Centre of Diffraction Data).

Para a identificação das fases cristalinas o espectro de difração de raios X, ou o difratograma, é comparado com o padrão de difração do respectivo material em relação à presença das 3 linhas de difração de maior intensidade. Neste arquivo, ainda constam o espaçamento interplanar (d_{hkl}) e as intensidades relativas de modo a permitir uma melhor identificação da composição e estrutura cristalina apresentadas por este material.

3 MÉTODO DE RIETVELD

Rietveld (1969) desenvolveu um método para refinamento de estruturas, que foi estendido posteriormente para aplicação na análise quantitativa de fases e estudos de microdeformação. O *Método de Rietveld* é baseado na comparação entre um padrão de difração calculado e o padrão observado. O padrão calculado é obtido utilizando-se a célula unitária como base para a definição das posições dos picos, as posições atômicas e parâmetros térmicos para a definição das intensidades, uma função analítica variando com o ângulo de Bragg para descrever a forma e a largura dos picos, e a intensidade da radiação de fundo. Este padrão calculado é então comparado ao padrão observado, ponto por ponto e os parâmetros do modelo são ajustados pelo método dos mínimos quadrados.

A principal vantagem deste método é a obtenção de um padrão de difração por modelos matemáticos, eliminando a necessidade de preparação de amostras padrão para comparação das intensidades dos picos. A introdução de modelos matemáticos permite, também, a correção de efeitos de aberrações sistemáticas provenientes da estrutura da amostra e da geometria do difratômetro de raios X.

O método permite a definição das posições e intensidades das reflexões de Bragg, de modo que, mesmo havendo sobreposição de picos, as intensidades das reflexões de cada fase podem ser avaliadas com boa precisão. A utilização de todo o padrão de difração possibilita uma maior precisão nos resultados da análise quantitativa quando comparado aos métodos tradicionais que utilizam reflexões isoladas.

O *Método de Rietveld* é baseado na construção de um padrão de difração calculado de acordo com o modelo estrutural. O cálculo das intensidades para definir um padrão calculado que melhor se ajuste ao padrão observado é dado pela equação (Young, 1996) :

$$y_{ic} = S \sum_K L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A S_r + y_{bi} \quad (6)$$

onde :

S é o fator de escala

K representa os índices de Miller

L_k contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade

φ é a função do perfil de reflexão

P_k é a função de orientação preferencial

A é um fator de absorção

F_k é o fator de estrutura da k-ésima reflexão de Bragg

S_r é o fator de rugosidade superficial

y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo no i-ésimo passo

A equação (6) contém os parâmetros variáveis necessários para o ajuste do padrão de difração observado. Os dados coletados a serem refinados pelo *Método de Rietveld* são registrados de forma digitalizada. Os valores das intensidades numéricas (y_i) são registrados por um detector acoplado ao difratômetro, uma a uma, de acordo com o incremento dos passos (i) escolhido para o padrão.

O fator de escala é a constante que ajusta a intensidade em relação à altura dos picos. A aproximação correta do fator de escala é fundamental na análise quantitativa de fases, onde a fração de cada fase é dada pela equação:

$$W_p = S_p (ZMV)_p / \sum_i [S_i (ZMV)_i] \quad (7)$$

onde:

W_p é a fração em peso da fase

S é o fator de escala

Z é o número de fórmulas por célula unitária

M é a massa da célula unitária

V é o volume da célula unitária

O Fator de Estrutura é dado por :

$$F_{hkl} = \sum_{n=1} N_n f_n \exp 2 \pi i (hx_n + Ky_n + lz_n) (\exp [- M_n]) \quad (8)$$

onde:

f_n é o fator de espalhamento para o átomo n

h, k, l são os índices de Miller

x_n, y_n, z_n são as coordenadas de posição do átomo n

N_n é o sítio de ocupação dividido pela multiplicidade do sítio

M_n é o parâmetro de vibração térmica

A obtenção de dados digitais por difratômetros automáticos e a evolução dos métodos de computação, estimulou o desenvolvimento do *Método de Rietveld*. O programa para aplicação do método tem sido constantemente aperfeiçoado por vários autores (Young et al, 1995; Young, 1996).

O método de Rietveld é uma aplicação dos princípios básicos de física da difração e de parâmetros cristalográficos fundamentais, como parâmetros de rede, estados de oxidação e posições de ocupação na célula unitária para o cálculo das intensidades do padrão de difração.

O método de Rietveld é baseado na construção de um padrão de difração calculado, de acordo com o modelo estrutural. O padrão calculado é obtido pela introdução direta dos dados cristalográficos, tais como:

a) simetria do grupo espacial

- b) posições atômicas
- c) fatores de ocupação
- d) parâmetros de rede

O padrão calculado ao se ajustar ao padrão observado fornece parâmetros estruturais do material e parâmetros do perfil de difração. O termo refinamento no método de Rietveld refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração, que seja o mais próximo do observado. O refinamento é conduzido pela minimização da soma do quadrado das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, a cada passo angular do padrão de difração.

Os parâmetros, específicos de cada fase, que variam durante o refinamento são:

- a) estruturais: posições atômicas, parâmetros da célula unitária, fatores de ocupação, parâmetros de deslocamento atômico; e
- b) não estruturais: fator de escala, parâmetros da largura à meia altura (U, V, W), assimetria, 2θ zero, preferencial e coeficientes da radiação de fundo (Young, 1995).

O método de Rietveld é aplicado ao intervalo angular total do padrão de difração, aumentando a precisão dos dados obtidos. O problema de sobreposição de picos é minimizado, permitindo o máximo de extração de informações do padrão de difração.

Os requisitos básicos para o refinamento pelo método de Rietveld são:

- a) medidas precisas de intensidades dadas em intervalos 2θ
- b) um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal
- c) um modelo que descreva a forma, largura e erros sistemáticos nas posições dos picos de Bragg (Hill & Madsen, 1987).

O método de Rietveld pode ser aplicado na análise quantitativa de fases, ajuste de parâmetros de célula e estudos estruturais como: determinação de tamanho de cristalitos, distribuição de cátions, incorporação de átomos e formação de vacâncias, posições atômicas e fatores de ocupação.

A partir de métodos matemáticos é possível a construção de um padrão de difração teórico. O padrão calculado é comparado ao padrão observado experimentalmente e as diferenças nas intensidades são minimizadas pelo método de mínimos quadrados (Young, 1995) :

$$Q_y = \sum_i w_i (y_{i\text{calc}} - y_{i\text{obs}})^2 \quad (9)$$

O método parte de um modelo estrutural que descreve o fator de estrutura:

$$F_{hkl} = \sum N_j f_j \exp [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \exp [-B_j (\sin^2 \theta / \lambda^2)] \quad (10)$$

onde N_j é o fator de ocupação do j -ésimo átomo; f_j é fator de espalhamento; h, k e l são os índices de Miller; x_j, y_j e z_j são as coordenadas atômicas; B_j é o fator de deslocamento atômico isotrópico; θ é o ângulo de difração; λ é o comprimento de onda utilizado na difração de raios X.

A intensidade calculada y_{calc} combinada com as possíveis reflexões hkl e com base no modelo estrutural, constantes físicas e variáveis instrumentais são definidas por:

$$y_{\text{calc}} = S \sum_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} + y_{\text{ib}} \quad (11)$$

onde S é o fator de escala de Rietveld; L_{hkl} é um fator que contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade ; ϕ é a intensidade analítica da função de perfil escolhida; P_{hkl} é a função de orientação preferencial; y_b é a intensidade da radiação de fundo no i -ésimo passo.

Quando S é combinado com Z , número de fórmulas por célula unitária, M massa da fórmula unitária e V , volume da célula unitária, a fração em peso W_p da fase p em uma mistura de n fases é determinada por:

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_{i=1}^n S_i(ZMV)_i} \quad (12)$$

Portanto, além da determinação de estruturas cristalográficas a partir de padrões de difração experimentais, é possível determinar a concentração de cada fase em uma mistura.

A quantificação de fases não depende de padrões internos ou externos ou curvas de calibração. O método dos mínimos quadrados método apresenta algumas vantagens como rapidez de resolução e determinação dos erros estatísticos em cada ciclo do refinamento. Entretanto, devido à grande correlação das variáveis envolvidas, o método pode levar a divergência dos valores durante os ciclos do refinamento. O refinamento inclui os parâmetros estruturais e não estruturais durante a execução dos ciclos, o que pode levar à divergência ou falso mínimo quando o padrão observado apresenta sobreposição ou alargamento de picos.

3.1 Método dos mínimos quadrados

A aproximação entre os padrões calculado e observado é feita pelo método de mínimos quadrados . A quantidade minimizada é o resíduo R :

$$R = \sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2 \quad (13)$$

onde :

$$w_i = 1/y_i$$

y_{io} = intensidade observada no i-ésimo passo

y_{ic} = intensidade calculada no i-ésimo passo

A intensidade observada é dada pela diferença entre a intensidade total y_i em cada posição $2\theta_i$ e intensidade da radiação de fundo, B_i :

$$y_{io} = y_i - B_i \quad (14)$$

Assumindo a estatística de contagem de Poisson, o fator w_i a ser aplicado em y_{io} é:

$$w_i = 1 / [\sigma^2 (y_i) + \sigma^2 (B_i)] \quad (15)$$

A variância $\sigma^2 (B_i)$ é fixada em zero e o fator w_i se reduz a :

$$w_i = 1 / y_i \quad (16)$$

A minimização por mínimos quadrados envolve um conjunto de equações que contém as derivadas das intensidades calculadas , y_{ic} , em relação aos parâmetros ajustáveis.

As equações são resolvidas por inversão de matriz com elementos M_{jk} . Os elementos da matriz são dados pela equação 17:

$$M_{jk} = -\sum_i 2w_i \left[(y_i - y_{ic}) \frac{\partial^2 y_{ic}}{\partial x_j \partial x_k} - \left(\frac{\partial y_{ic}}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial y_{ic}}{\partial x_k} \right) \right] \quad (17)$$

onde x_j e x_k representam os parâmetros ajustáveis.

Os procedimentos de aproximação por mínimos quadrados levam à inversão de uma matriz $m \times m$, onde m é o número de parâmetros refinados. A função residual não é uma função linear, a solução deve ser encontrada através de um procedimento iterativo que considere as modificações infinitesimais, Δx_k :

$$\Delta x_k = \sum \frac{M_{jk}^{-1} \partial S_y}{\partial x_k} \quad (18)$$

As modificações são aplicadas aos parâmetros iniciais, aproximando o modelo a cada ciclo do refinamento.

O modelo inicial deve ser o mais próximo possível da realidade devido a relação não linear entre os parâmetros ajustáveis as intensidades (Sakata & Cooper, 1979). O desvio padrão para o j -ésimo parâmetro ajustado é dado por :

$$\sigma_j = \left[\frac{M_{jj}^{-1} \sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{N - P + C} \right]^{1/2} \quad (19)$$

M_{jj}^{-1} é o elemento diagonal da inversa da matriz normal, N é o número de observações, P é o número de parâmetros ajustados, e C é o número de vínculos impostos.

3.2 Funções do perfil de padrões de difração

A adaptação de uma função matemática que defina adequadamente a forma, largura e posições das reflexões de Bragg é fundamental para obtenção de um ajuste adequado entre o padrões calculado e observado .

O ajuste da forma do perfil dos picos para os padrões de difração de raios X é difícil devido à dependência angular da forma e características microestruturais do material. Estas características são geradas pela combinação dos efeitos instrumentais e da amostra.

As funções do perfil que foram aplicadas no programa DBWS9411 são (Young et al.,1995) :

1) PSEUDO-VOIGT

$$pV = \eta L + (1-\eta) G \quad (20)$$

$$= \eta \frac{C_L^{1/2}}{\pi H_K} \frac{1}{\left[1 + C_L \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right]} + (1-\eta) \frac{C_G^{1/2}}{\pi H_K^{1/2}} \exp \left[\frac{-C_G (2\theta_i - 2\theta_K)}{H_K^2} \right]$$

O parâmetro η , pode ser refinado como função linear de 2θ através das variáveis refináveis NA e NB :

$$\eta = NA + NB (2\theta)$$

2) THOMPSON-COX-HASTINGS PSEUDO VOIGT Modificada

$$TCHZ = \eta L + (1-\eta)G \quad (21)$$

onde :

$$\eta = 1.36603 q - 0.47719 q^2 + 0.1116 q^3$$

$$q = \Gamma_L / \Gamma$$

$$\Gamma = (\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^4\Gamma_L + B\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + C\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + D\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{0.2} = H_K$$

$$A = 2.69269$$

$$B = 2.42843$$

$$C= 4.47163$$

$$D=0.07842$$

$$\Gamma_G = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + Z/\cos^2 \theta)^{1/2}$$

$$\Gamma_L = X \tan \theta + Y/\cos \theta$$

A Figura 3 apresenta a comparação entre as funções Gaussiana, Lorentziana e Pseudo Voigt, onde b, c e d representam as formas de perfil intermediárias (Jones, 1986):

Figura 3: Comparação entre as funções gaussianas, lorentzianas e pseudo-Voigt.

A utilização de uma função gaussiana quando os picos tem caráter lorentziano significativo pode causar a exclusão parcial da intensidade difratada dos picos e a incorporação desta parte da intensidade na radiação de fundo. Quando o ajuste não é adequado os fatores de ocupação e parâmetros térmicos são fortemente afetados. (Ahtee et al., 1984).

3.3 Análise quantitativa de fases pelo método de Rietveld

A teoria envolvida na descrição da análise quantitativa de fases pelo método de Rietveld é semelhante as teorias aplicadas nas análises por métodos tradicionais.

O método consiste no ajuste do padrão de difração experimental com os perfis calculados e radiação de fundo, obtendo-se a informação quantitativa de fases através dos fatores de escala para cada fase na mistura.

A intensidade de uma linha de difração $h k l$ de uma fase α é dada por :

$$I_{\alpha,hkl} = \frac{K_{\alpha,hkl}}{\rho_{\alpha}(\mu/\rho)_m} \quad (22)$$

onde :

X_{α} = fração em peso da fase α

ρ_{α} = densidade da fase α

$(\mu/\rho)_m$ = coeficiente de absorção de massa da mistura

$K_{\alpha,hkl}$ é uma constante para uma dada estrutura cristalina α e conjunto de condições experimentais é dado por:

$$K_{\alpha,hkl} = \frac{I_o \lambda^3 e^4}{32 \pi r m_e^2 c^4} \frac{M}{2V_{\alpha}^2} \frac{|F_{i\alpha}|^2 (1+\cos^2 2\theta) \cos^2 2\theta_m e^{-2m}}{(\sin^2 \theta \cos \theta)} \quad (23)$$

onde :

I_o = intensidade do feixe incidente

r = raio do difratômetro (distância da amostra ao detector)

λ = comprimento de onda da radiação X

c = velocidade da luz

e , m_e = carga e massa do elétron

M = multiplicidade da reflexão i

V_α = volume da célula unitária da fase α

$$(1 + \cos^2 2\theta) \cos^2 2\theta_m e^{-2m}$$

$$\frac{(1 + \cos^2 2\theta) \cos^2 2\theta_m e^{-2m}}{(\sin^2 \theta \cos \theta)} = \text{correções de Lorentz, polarização e monocromador}$$

$2\theta_m$ é o ângulo de difração do monocromador

$F_{i\alpha}$ = fator de estrutura para a reflexão i , que relaciona a intensidade a estrutura cristalina

A constante $K_{i\alpha}$ da equação (18) pode ser dividida em dois termos, sendo o primeiro termo dependente das condições experimentais e é independente dos efeitos de ângulo e da amostra.

$$K = \left[\left(\frac{I_o \lambda^3}{32 \pi r} \right) \left(\frac{e^4}{m_e^2 c^4} \right) \right] \quad (24)$$

O segundo termo :

$$R_{hkl} = \left(\frac{M}{V^2} \right) |F|^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_m e^{-2m}}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)_{hkl} \quad (25)$$

A equação (22) pode ser escrita em termos de (24) e (25) :

$$I_{hkl} = K (1/2\mu) R_{hkl} \quad (26)$$

Em uma mistura a intensidade da reflexão hkl da fase α é :

$$I_{\alpha,hkl} = C_{\alpha} K (1/2 \mu_m) R_{\alpha,hkl} \quad (27)$$

onde C_{α} é a concentração da fase α e μ_m é o coeficiente de absorção linear da mistura.

Em termos da fração em peso, W_{α} a equação (27) pode ser escrita :

$$I_{\alpha,hkl} = \frac{W_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} \frac{K \rho_m}{2\mu_m} R_{\alpha,hkl} \quad (28)$$

A intensidade em um dado passo é determinada pela equação :

$$y_i(c) = S \sum L_k / F_k^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{ib}(c) \quad (29)$$

O fator de escala, S , que determina o ajuste das intensidades, pode ser escrito :

$$S = K / V^2 \mu \quad (30)$$

onde V é o volume da célula unitária e μ é o coeficiente de absorção linear da mistura.

Para uma mistura multifásica a equação (29) pode ser reescrita em função das p fases contidas na mistura:

$$y_i(c) = \sum_p S_p \sum_k J_{kp} L_{kp} / F_{kp}^2 \phi_{ikp} + y_{ib} \quad (31)$$

O fator de escala para cada fase é :

$$S_{\alpha} = C_{\alpha} K / V_{\alpha}^2 \mu_m \quad (32)$$

C_{α} é a fração de volume da fase α μ_m é o coeficiente de absorção linear da mistura.

Reescrevendo a equação (32) em termos das frações em peso e do coeficiente de absorção linear da mistura, temos:

$$S_{\alpha} = W_{\alpha} K / \rho_{\alpha} V_{\alpha}^2 \mu^* \quad (33)$$

onde:

μ^* é o coeficiente de absorção linear da amostra

W_{α} é a fração em peso da fase α

ρ_{α} e V_{α} são a densidade e o volume da célula unitária da fase α

Portanto na análise por Rietveld os fatores de escala contém a informação necessária sobre a fração em peso de cada fase. Para uma mistura bifásica :

$$W_{\alpha} = W_{\alpha} / (W_{\alpha} + W_{\beta}) \quad (34)$$

A equação (34) pode ser resolvida para as frações das fases α e β , resultando em uma equação para a fração em peso da fase α em termos da informação do fator de escala:

$$W_{\alpha} = S_{\alpha} \rho_{\alpha} V_{\alpha}^2 / (S_{\alpha} \rho_{\alpha} V_{\alpha}^2 + S_{\beta} \rho_{\beta} V_{\beta}^2) \quad (35)$$

As frações em peso são facilmente determinadas, desde que os fatores de escala são refinados no programa e as densidades são avaliadas pelo volume e conteúdo da célula unitária .

A fração em peso do i-ésimo componente de uma mistura de n fases pode ser obtida a partir da equação :

$$W_i = S_i M_i V_i / \sum_j S_j M_j V_j \quad (36)$$

Um segundo procedimento que pode ser aplicado ao método de Rietveld é a adição de uma fração em peso conhecida, de um material padrão, como silício ou alumina por exemplo.

Um parâmetro adicional C pode ser obtido do padrão, sendo W_α um valor conhecido:

$$C = S_\alpha \rho_\alpha / W_\alpha = K (\rho_m / 2\mu_m) \quad (37)$$

Este parâmetro pode ser utilizado para determinar a fração em peso de outras fases da mistura. A fração em peso da fase β :

$$W_\beta = S_\beta \rho_\beta V_\beta^2 / C \quad (38)$$

S_β é um parâmetro refinável, ρ_β pode ser calculado da composição e parâmetros de célula da fase e C é determinada através do padrão. Este método é análogo aos métodos tradicionais de análise quantitativa.

A fração em peso de um componente amorfo pode ser determinada por este método se o perfil do componente amorfo puder ser ajustado pelo polinômio de Rietveld para a radiação de fundo ou por interpolação. A diferença entre a soma das frações em peso dos componentes cristalinos e a unidade é a fração em peso total dos componentes amorfos.

3.4 Avaliação do refinamento

O refinamento pode ser avaliado pela verificação dos parâmetros estruturais e de perfil obtidos e comparação dos resultados com aqueles obtidos para monocristais, observação da plotagem dos padrões calculado e observado e comparação dos mesmos parâmetros para diferentes funções de perfil e resíduos obtidos. O objetivo dos algoritmos de refinamento aplicados ao ajuste do perfil é obter um conjunto de parâmetros que cause um erro mínimo entre os perfis calculado e observado.

3.4.1 Resíduos, correlação serial e matriz de correlação

As quantidades utilizadas para avaliar o progresso do refinamento e a concordância entre o perfil observado e calculado são os resíduos obtidos a partir das diferenças das intensidades observadas e calculadas. O resíduo R_p é estimado a partir da seguinte expressão onde i é o i -ésimo passo.

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \quad (39)$$

O resíduo R_{WP} considera o erro associado a cada valor da intensidade uma função do número de contagens, utilizando o fator de ponderação $w(2\theta)$ onde $w(2\theta_i) = 1/[\text{variança de } y_{io}] = 1/y_{io}$

O efeito do fator de ponderação é reduzir a contribuição do erro devido ao desajuste na parte superior dos picos, portanto as regiões mais próximas da borda inferior dos picos devem ser observadas.

Os valores para R_{WP} para bons resultados é de 2-10%, enquanto que os valores típicos obtidos variam de 10-20% . Para avaliar a qualidade do ajuste

compara-se o valor final de R_{WP} com o valor do erro esperado. O erro esperado é derivado do erro estatístico associado as intensidades medidas, onde N = número de observações e P = número de parâmetros variáveis.

$$R_{WP} = \left[\frac{\sum_i w_i (2\theta_i) (y_{i0} - y_{ic})^2}{\sum_i w(2\theta_i) y_{i0}^2} \right]^{1/2} \quad (40)$$

$$\left[\sum_i w_i (2\theta_i) (y_{i0} - y_{ic})^2 \right]^{1/2}$$

O denominador contém a soma das intensidades observadas, e quanto maior a intensidade no intervalo menor será o resíduo. Estes resíduos dependem da intensidade da radiação de fundo: o aumento da intensidade da radiação de fundo, implica a redução dos valores de R.

O cálculo do parâmetro *Índice de qualidade do refinamento* (“Goodness of fit”- *Gof*) inclui o número de variáveis sob refinamento . Através deste parâmetro pode se avaliar se uma mudança no número de parâmetros podendo diminuir o erro residual.

$$Gof = S^2 = \left[\frac{\sum w(2\theta_i) (y_{io} - y_{ic})^2}{(N - P)} \right]^{1/2} = (R_{WP} / R_{EXP})^2 \quad (41)$$

Os valores dos desvios padrão são calculados a partir da expressão:

$$\sigma_m^2 = A_{mm}^{-1} S^2 \quad (42)$$

onde A_{mm}^{-1} é o elemento diagonal da inversa da matriz normal no procedimento de minimização por mínimos quadrados. Se S^2 é diferente da unidade e/ou varia com as condições experimentais, pode se concluir que os fatores de ponderação não são apropriados (a estatística de contagem não é a fonte primária do erro), ou os modelos teóricos para a estrutura ou picos de difração estão incompletos ou incorretos.

O resíduo R_B é uma medida da concordância entre as intensidades de Bragg medidas e calculadas. As intensidades observadas estão ligadas ao modelo estrutural e R_B é um indicador do ajuste dos parâmetros estruturais.

$$R_B = \frac{\sum_K |I_{ko} - I_{kc}|}{\sum_K I_{ko}} \quad (43)$$

onde I_{ko} e I_{kc} são as intensidades observada e calculada, respectivamente ,para as reflexões de Bragg.

R_{WP} é o indicador estatístico que melhor representa a aproximação já que o numerador é o resíduo minimizado no procedimento de mínimos quadrados. Os fatores que modificam R_{WP} são as diferenças na forma dos picos (como a largura) e a estatística da radiação de fundo. R_B é menos afetado pela estatística da radiação de fundo, sendo também um indicador importante principalmente da aproximação entre o modelo estrutural calculado e a estrutura real.

A estatística “ d ” de Durbin-Watson é um teste fundamental para o refinamento no que diz respeito a correlação serial entre os valores sucessivos das intensidades. O valor desta estatística indica a qualidade do ajuste da forma e da área entre as funções de perfil calculadas e observadas. O valor final de “ d ” deve ser próximo a 2,00.

As fontes de correlação serial são :

- a) Deficiências nas coordenadas atômicas e modelos de parâmetros térmicos para as intensidades integradas.
- b) Variações nas intensidades devido a orientação preferencial
- c) Modelos inadequados para forma e largura de picos
- d) Erros no modelo do parâmetro de célula para as posições dos picos.
- e) Variações não sistemáticas na posições dos picos, forma e largura devido ao tamanho de cristalito e efeitos de deformação.
- f) Parâmetros instrumentais e da amostra incoerentes.

A estatística “ d ” é calculada a partir da soma sobre as diferenças entre resíduos adjacentes Δ_i no padrão:

$$d = \frac{\sum_{i=2}^N (\Delta_i / \sigma_i - \Delta_{i-1} / \sigma_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^N (\Delta_i / \sigma_i)^2} \quad (44)$$

$$\Delta_i = y_{io} - y_{ic} \quad e \quad \sigma_i^2 = y_{io}$$

A matriz de correlação identifica o grau de correlação entre os parâmetros variáveis durante o refinamento. Os valores contidos na matriz de correlação estão relacionados aos desvios padrão nos cálculos dos parâmetros e aos fatores de relaxação definidos no arquivo de entrada.

A avaliação pode ser feita para cada ciclo e o valor obtido pode variar entre ~100% até valores negativos, que também devem ser considerados. Os valores obtidos devem ser os menores possíveis em módulo, na escala de 0 a 100%.

3.4.2 Gráficos dos padrões calculado e observado

Os gráficos do padrão observado, antes do início do refinamento pode ser utilizada na determinação dos valores iniciais para os coeficientes da radiação de fundo, largura à meia altura e parâmetros de célula. Após cada ciclo do refinamento o gráfico do padrão calculado e observado, junto aos valores dos resíduos determinam a adequação dos valores obtidos.

Os detalhes de aproximação para forma e intensidade dos picos e a diferença entre os padrões calculado e observado podem ser avaliados. Além disso, é possível identificar erros relativos ao fator de escala, parâmetros de célula, determinação da estrutura e presença de componentes amorfos.

3.5 Tamanho médio de cristalitos e microdeformação

O tamanho médio de cristalitos como indicação da cristalinidade é definido como o tamanho médio do domínio no qual uma partícula do pó tem uma estrutura cristalina que difrata coerentemente.

Para a HAP pode ser estimado da reflexão de maior intensidade ($2\theta = 31,74^\circ$), ainda que esta linha seja composta de duas reflexões coincidentes,

(211)e (121). A determinação do tamanho de cristalitos pode ser feita pela fórmula de Scherrer (Klug & Alexander,1974) :

$$\Lambda_{hkl} = K\lambda (\beta_{1/2} \cos\theta)^{-1} \quad (45)$$

onde K é a constante de Scherrer (relacionada a forma do cristalito e a definição de Λ e β , $K=0,9$); λ é o comprimento de onda utilizado em Angstrom; $\beta_{1/2} = B_{1/2}-b$ é o alargamento do perfil do pico de difração na intensidade à meia altura; b é o alargamento instrumental, a ser medido a partir de um padrão de pó cristalino perfeito e θ é a metade do valor do ângulo de difração para a reflexão hkl.

A dimensão do cristalito é encontrada em Å quando a largura experimental $B_{1/2}$ (medida em graus 2θ) é substituída em radianos. Esta fórmula presume a ausência de imperfeições na rede do cristalito e dá como resultado o efeito de alargamento de um pequeno cristalito isolado. Um cristalito é definido como um pequeno pacote de planos hkl arranjados ordenadamente com distância interplanar d_{hkl} característica. A espessura do pacote pode ser definida como :

$\Lambda_{hkl} = N d_{hkl}$ (Å) , onde N deve ser no mínimo 10. Então cristalitos são partes do espalhamento coerente que ocorre dentro de um grão ou partícula ($1\mu\text{m}$ ou mais). Dentro do cristalito o arranjo atômico é aproximadamente periódico nas três dimensões. Para cristalitos com $10.000\text{\AA}$ ($1\mu\text{m}$) o efeito de alargamento não é mensurável (Koch et al.,1990).

A largura de um pico de difração depende da contribuição de dois fatores : alargamento instrumental e da amostra. O alargamento instrumental é devido a divergência do feixe incidente e das fendas de incidência e divergência. O alargamento dependente da amostra consiste da contribuição do tamanho de cristalitos e tensão. O alargamento ocorre quando quando os cristalitos são pequenos o suficiente para que a interferência destrutiva dos raios X não ocorra para os ângulos próximos aos ângulos de Bragg devido ao reduzido número de planos.

O alargamento por tensão ocorre quando a rede cristalina é distorcida por defeitos e maclas, alterando os espaçamentos interplanares, e portanto, a posição dos ângulos de Bragg. Pode-se estimar o alargamento pela equação :

$$\beta_e = 2 \epsilon \tan \theta_B \quad (46)$$

onde β_e é a largura devida à deformação e, considerando a contribuição pequena, se comparada ao alargamento pela amostra :

$$\beta_{tot} = \frac{\lambda}{t \cos \theta_B} + 2 \epsilon \tan \theta_B \quad (47)$$

As deformações residuais podem ser estimadas a partir de um determinado plano de reflexão pela equação:

$$\epsilon = \frac{d_o - d_s}{d_s} \quad (48)$$

onde ϵ é a deformação para o plano considerado, d_o é a distância interatômica observada e d_s é a distância interatômica dada pelo padrão do plano de reflexão.

A tensão residual pode ser calculada usando a relação aplicável para tensão em planos bidimensionais:

$$\sigma = \frac{E \epsilon}{1 - \nu} \quad (49)$$

onde σ é o valor da tensão (Mpa), E e ν são os módulos de elasticidade (34Gpa) e razão de Poisson (0,28) da HAP e ϵ é a deformação para membros paralelos de um dado plano de reflexão. Esta relação assume que as tensões

paralelas ao plano da amostra, σ_x e σ_y são aproximadamente iguais devido a geometria. O terceiro valor da tensão σ_z pode ser considerado igual a zero se a espessura da amostra for pequena.

3.5.1 Tamanho médio de cristalitos e microdeformação pelo método de Rietveld

O programa dbws9411 foi adaptado para fornecer resultados diretos nas análises de tamanho de cristalitos e microdeformação pela implementação de uma subrotina (Paiva-Santos et al., 1999). Os parâmetros instrumentais U_i , X_i e Y_i , relacionados a determinação da largura à meia altura são lidos em um arquivo com extensão ".dat".

A função TCHZ modificada é dada por:

$$TCH-pv = \eta L + (1-\eta)G \quad (50)$$

$$\text{Com } \eta = 1,3660q - 0,4771q^2 + 0,116q^3$$

e

$$q = H_L / H$$

A largura à meia altura H é dada por Thompson, Cox e Hastings :

$$H = [H_G^5 + A H_G^4 H_L + B H_G^3 H_L^2 + C H_G^2 H_L^3 + D H_G H_L^4 + H_L^5]^{0,2}$$

onde :

$$A = 2,69269$$

$$B = 2,42843$$

$$C = 4,47163$$

$$D = 0,07842$$

Os componentes de Gauss (H_G) e Lorentz (H_L) são :

$$H_G = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + Z / \cos^2 \theta)^{1/2} \quad (51)$$

$$H_L = X \tan \theta + Y / \cos \theta \quad (52)$$

Após a leitura dos parâmetros da largura à meia altura, eles são subtraídos dos parâmetros da largura à meia altura da amostra (U_s , X_s e Y_s) :

$$\Delta U = U_s - X_s \quad (53)$$

$$\Delta X = X_s - X_i \quad (54)$$

$$\Delta Y = Y_s - Y_i \quad (55)$$

Os componentes de H , relacionados à microdeformação e tamanho de cristalitos, H_d e H_p , podem ser separados em :

$$H_{dG}^2 = (\Delta U) \tan^2 \theta \quad (56)$$

$$H_{pG}^2 = Z / \cos^2 \theta \quad (57)$$

$$H_{dL} = (\Delta X) \tan \theta \quad (58)$$

$$H_{pL} = (\Delta Y) / \cos \theta \quad (59)$$

Estes valores de H (Å), podem ser utilizados para o cálculo de microdeformação e tamanho de cristalitos, depois de convertidos para radianos. Podem ser utilizados também para o cálculo de tamanho médio de cristalitos (p) e alargamento por microdeformação (d) , de acordo com as equações 60 e 61 :

$$H_p = [H_{pG}^5 + A H_{pG}^4 H_{pL} + B H_{pG}^3 H_{pL}^2 + C H_{pG}^2 H_{pL}^3 + D H_{pG} H_{pL}^4 + H_{pL}^5]^{0,2} \quad (60)$$

$$H_d = [H_{dG}^5 + A H_{dG}^4 H_{dL} + B H_{dG}^3 H_{dL}^2 + C H_{dG}^2 H_{dL}^3 + D H_{dG} H_{dL}^4 + H_{dL}^5]^{0,2} \quad (61)$$

O tamanho médio de cristalitos é obtido em Å e calculado, após a conversão de H_p em radianos pela equação de Scherrer:

$$H_p(2\theta) = k\lambda / (p \cos\theta) \quad (62)$$

e a microdeformação é dada por:

$$H_d(2\theta) = k_d \langle \varepsilon \rangle \tan\theta \quad (63)$$

3.5.2 Considerações gerais dos modelos matemáticos durante o refinamento

A aplicação do método de Rietveld depende da formulação de modelos matemáticos que contenham os conceitos físicos da difração de raios X. Além disso, é necessário definir modelos que tratem os efeitos provenientes das características instrumentais e da amostra.

A quantidade e qualidade das informações que poderão ser extraídas do refinamento dependem da definição adequada das condições experimentais instrumentais, condições da coleta de dados e das características do material.

A otimização do padrão de difração coletado é o primeiro passo para facilitar o modelamento das variáveis e obter o melhor resultado possível. Os fatores envolvidos nesta etapa são a preparação adequada da amostra, qualidade do alinhamento e calibração do equipamento, escolha da geometria do equipamento, tipo de radiação e comprimento de onda, intervalo angular, tempo e passo de contagem, escolha das fendas.

Além disso é necessária a extração do máximo de informações do material, visando a minimização dos erros provenientes das características da amostra. O tamanho das partículas e a microestrutura da amostra (defeitos cristalinos, como falhas de empilhamento e substituição) são fatores que podem influenciar o ajuste do perfil de difração obtido (Solovyov, 2000; Scardi et al.2001).

Entretanto, estas definições são difíceis de estabelecer, pois dependem de um grande número de variáveis. Os critérios de coleta de dados podem variar em função das características do material.

Algumas fontes de erro na aplicação do método são a orientação preferencial, definição da radiação de fundo, alargamento anisotrópico do perfil, formas do perfil, absorção, deslocamento da amostra, transparência da amostra, deslocamento da amostra, extinção, 2θ -zero, instabilidade do feixe incidente, instabilidade mecânica ou elétrica do equipamento (Young, 1995). Entretanto, alguns destes erros podem ser minimizados mas não totalmente eliminados, de modo que deverão ser incluídos tratamentos matemáticos a serem aplicados durante o refinamento.

A formulação de modelos para determinação dos efeitos de orientação superficial, rugosidade superficial, assimetria, parâmetros térmicos de vibração atômica, absorção, microabsorção, funções de perfil, funções de definição da radiação de fundo têm sido constantemente estudadas.

Os programas de aplicação contém algumas opções para o tratamento destas características do perfil de difração. O ajuste correto do padrão observado ao padrão teórico, depende da escolha de funções adequadas para o padrão de difração obtido (McCusker et al., 1999).

Um efeito importante na análise quantitativa de fases é o efeito de microabsorção, que depende do tamanho de partículas e do contraste dos coeficiente de absorção dos materiais envolvidos na análise. Este efeito tem sido tratado pelo método de Brindley com bons resultados (Brindley, 1945; Taylor & Matulis, 1991; Elvati & Lutterotti, 1999).

Os resultados do refinamento são influenciados também pela correlação de variáveis, que deve ser observada cuidadosamente. Podem ser citadas as correlações entre os parâmetros térmicos, rugosidade superficial e determinação da radiação de fundo e a influência do refinamento dos fatores de ocupação atômica no fator de escala (McCusker et al., 1999).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia implementada neste trabalho foi baseada no estudo quantitativo das fases presentes em materiais cerâmicos pelo *Método de Rietveld*, mais especificamente na análise da zircônia e suas fases (monoclínica, tetragonal e cúbica) estabilizada com magnésia(MgO) e ítria(Y₂O₃). Este material foi escolhido por apresentar grande interesse tecnológico, devido a enorme gama de aplicações, e por apresentar características que dificultam a análise quantitativa por métodos tradicionais.

As amostras de Mg – PSZ escolhidas para o estudo são materiais cerâmicos comerciais à base de ZrO₂ – MgO - Y₂O₃ e foram preparados no intervalo de 8 e 9% mol em MgO e 1% mol de Y₂O₃. Uma das vantagens do sistema MgO-ZrO₂ é o fato de que, controlando o processamento cerâmico, é possível obter a microestrutura necessária para uma aplicação específica. A solução precursora da precipitação foi preparada misturando-se as soluções de cloreto de zircônio, cloreto de magnésio e cloreto de ítria na proporção de ZrO₂ : MgO : Y₂O₃, previamente definida. As amostras de zircônia foram dopadas com 9 e 8% mol de MgO, respectivamente e, apenas a que continha 8% mol de MgO foi co-dopada com 1% mol de Y₂O₃.

As amostras foram codificadas da seguinte forma: ZYM-18, contendo 8 mol% de magnésia e 1 mol% de ítria; ZYM-09, contendo apenas 9 mol% de magnésia.

O coprecipitado obtido foi separado por filtração a vácuo, lavado com água destilada para eliminação de íons cloreto, que foi verificado pelo teste do cloreto de prata. Após a lavagem com água, o precipitado foi lavado com álcool (etanol, isopropanol ou butanol), separado por filtração a vácuo, seco (em estufa ou evaporador) e calcinado em mufla a 500 °C (definada por análise

termogravimétrica) por 1 hora gerando as amostras ZYM-18C e ZYM-09C. Após a calcinação, o produto foi submetido à moagem em moinho de alta energia por 4 horas.

Os pós cerâmicos foram conformados em forma de pastilhas por prensagem uniaxial, utilizando-se pressão de 150 MPa em matriz cilíndrica de diâmetro 10 mm.

4.1 Preparação dos pós:

O trabalho consistiu na preparação e caracterização dos pós precursores de $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ co-estabilizada com Y_2O_3 , para a aplicação do método estabelecido no trabalho e sinterização e caracterização da microestrutura e propriedades mecânicas das cerâmicas obtidas a partir dos pós preparados.

A matéria-prima, hidróxido de zircônio hidratado, foi produzida na Usina de Zircônio do IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares), com tecnologia já consolidada.

Como reagentes utilizou-se o óxido de ítrio da Johnson Matthey Co. de 99,99% de pureza e os demais reagentes, todos de grau PA.

As amostras de Mg – PSZ escolhidas para o estudo são materiais cerâmicos comerciais à base de $\text{ZrO}_2 - \text{MgO} - \text{Y}_2\text{O}_3$ e foram preparados no intervalo de 8 e 9% mol em MgO e 1% mol de Y_2O_3 . Uma das vantagens do sistema MgO-ZrO_2 é o fato de que, controlando o processamento cerâmico, é possível obter a microestrutura necessária para uma aplicação específica. A solução precursora da precipitação foi preparada misturando-se as soluções de cloreto de zirconilo ($\text{ZrO}_2 = 161,30 \text{ g/L}$), cloreto de magnésio ($\text{MgO} = 162,46 \text{ g/L}$) e cloreto de ítrio ($\text{Y}_2\text{O}_3 = 132,3 \text{ g/L}$) na proporção de $\text{ZrO}_2 : \text{MgO} : \text{Y}_2\text{O}_3$, previamente definida.

As amostras de zircônia foram dopadas com 9 e 8% mol de MgO, Esta solução precursora foi gotejada em solução de hidróxido de amônio, num volume previamente calculado obedecendo à relação $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-] =$ respectivamente e, apenas a que continha 8% mol de MgO foi co-dopada com 1% mol de Y_2O_3 .

As amostras foram codificadas da seguinte forma: ZYM-18, contendo 8 mol% de magnésia e 1 mol% de ítria; ZYM-09, contendo apenas 9 mol% de magnésia. O coprecipitado obtido foi zircônia hidrosa e hidróxidos de magnésio e ítrio.

4.2 Caracterização dos pós:

A caracterização química e física dos pós calcinados e moídos de zircônia estabilizada foi realizada empregando-se as técnicas abaixo relacionadas.

- Fluorescência de raios X:

RIX 3000, Rigaku, para determinação dos teores de zircônio, ítrio, terras raras pesadas e impurezas metálicas, como ferro, silício e alumínio.

- Microscopia eletrônica de varredura:

XL 30, Philips, para observação da forma de partículas e dos aglomerados.

- Difração de Raios X:

Foi utilizado um difratômetro de raios X, marca Rigaku, modelo DMAX 2000 acoplado a um computador. O anodo de Cobre, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$) foi utilizado para a obtenção dos padrões de difração observados. O passo utilizado foi de $0,02^\circ$ com tempo de contagem de 6 segundos. Os dados foram coletados na faixa de 2θ entre 10° e 140° . As fendas utilizadas foram $\text{DS}=1/2^\circ$, $\text{RS}=0.3$ e $\text{SS}=1/2^\circ$ com monocromador de grafite e geometria de Bragg-Brentano. Para o *Método de Rietveld* foi utilizado o programa GSAS de domínio público.

4.3 Tratamento térmico:

A sinterização das pastilhas foi realizada em um forno elétrico tipo caixa (Lindberg – BLUE) programável nas seguintes condições:

- taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até $1200^\circ\text{C min}^{-1}$, sem patamar nesta temperatura;
- taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} de 1200°C até a temperatura de sinterização, 1500°C , definida pela análise dilatométrica, com patamar de 1 hora; resfriado à taxa de $30^\circ\text{C min}^{-1}$ até a temperatura de 1350°C , com patamares de 1, 2, 4 e 16 horas nesta temperatura, e posterior resfriamento no forno à temperatura ambiente.

A sinterização das pastilhas geraram 08 amostras: ZYM-18/1h e ZYM-09/1h; ZYM-18/2h e ZYM-09/2h; ZYM-18/4h e ZYM-09/4h; ZYM-18/16h e ZYM-09/16h.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Sistema ZrO_2 - MgO e ZrO_2 - MgO - Y_2O_3

A combinação das propriedades da cerâmica Mg-PSZ resulta da sua microestrutura constituída essencialmente de precipitado tetragonal metaestável em grão cúbico. O mecanismo de reforço por transformação induzida é um fator que contribui para o aumento da dureza e tenacidade das cerâmicas à base de zircônia, incluindo a Mg-PSZ. A Figura 4 mostra o diagrama de fases do sistema ZrO_2 - MgO (Grain, 1967).

Figura 4 – Diagrama de Fases do sistema ZrO_2 - MgO

De acordo com o diagrama de fases, a solubilidade de MgO é pequena ou nula até a temperatura de transformação tetragonal, aumentando gradativamente com a temperatura, mas é inferior a 1% até 1300 °C. Acima de 1400 °C, a solução sólida cúbica torna-se estável com a composição do eutetóide de 13% mol em MgO e têm-se uma solução homogênea com estrutura de fluorita.

Um problema inerente às cerâmicas do tipo Mg-PSZ é a decomposição (degradação subeutetóide) das fases tetragonal e cúbica em monoclinica e magnésia, em altas temperaturas (Vechnicki & Stubican, 1965).

Mechke & Claussen (1995) estudaram o efeito da adição de Y_2O_3 como coestabilizador das fases cristalinas (contra a degradação subeutetóide) em cerâmica do sistema MgO-ZrO₂. Prepararam uma cerâmica do sistema ternário Y_2O_3 -MgO-ZrO₂ ou (Mg-Y)-PSZ. No estudo verificou-se o comportamento da degradação de (Mg-Y)-PSZ e concluíram que a (Mg-Y)-PSZ exibe resistência maior em relação à degradação subeutetóide comparado à Mg-PSZ, porém observou-se uma diminuição na resistência hidrotérmica. Mesmo assim, ainda apresentou melhor resistência quando comparada à resistência da Y-TZP (zircônia tetragonal policristalina dopada com ítria).

Glushkova e colaboradores (1970) concluíram que a adição de Y_2O_3 , mesmo em pequenas concentrações, aumenta a estabilidade da solução ternária em temperaturas entre 1100 e 1400 °C. A adição de 2% mol de Y_2O_3 em Mg-PSZ (8-12% mol em MgO) é suficiente para obter solução cúbica estável desde a temperatura ambiente até 2000 °C. Concluíram que a adição otimizada de Y_2O_3 previne a decomposição da solução cúbica, permitindo a obtenção sólida (ZrO₂-MgO- Y_2O_3) com alta condutividade elétrica.

Scott (1981), em seus estudos, determinou que a adição de Y_2O_3 na Mg-PSZ auxilia na estabilização da solução sólida e que a baixa mobilidade de Y^{+3} na solução sólida evita a sua decomposição em MgO, Y_2O_3 e ZrO₂ e também a formação de fase monoclinica.

Ma & Jia-Qi (2000) revelam em seu trabalho que a co-dopagem do sistema MgO-ZrO₂ com Y_2O_3 inibe a reação de decomposição subeutetóide e favorece a nucleação e crescimento de precipitados de t-ZrO₂ (zircônia tetragonal) em matriz de c-ZrO₂ (zircônia cúbica). O material obtido apresentou propriedades mecânicas melhores em relação a zircônia sem a presença de co-dopante. O

tamanho médio dos aglomerados obtidos por difração a laser está na faixa de 1 a 3 μm , para ambas as amostras.

Montross (1992) em seu estudo do comportamento do crescimento do precipitado de Mg – PSZ (9,5 mol% MgO) após sinterização e tratamento térmico a 1400 $^{\circ}\text{C}$ e 1320 $^{\circ}\text{C}$, revelou que se os precipitados crescem dentro de um tamanho crítico, a matriz cúbica e os precipitados vizinhos não terão retração elástica suficiente e os precipitados tetragonais irão espontaneamente se transformar em fase monoclinica após o resfriamento. Montross em seu estudo, sugere a prática do rápido resfriamento à temperatura ambiente para prevenir crescimento anormal de precipitados ou mudanças de fases cristalinas.

No presente trabalho, a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para a caracterização morfológica dos pós e amostras estudados. As micrografias apresentadas na Figura 5 mostram aglomerados de morfologia arredondada com partículas finas (submicrométricas) e de aparência não rígida.

Na Figura 6 é mostrada a micrografia da amostra ZMY-09S sinterizada. É observado uma microestrutura típica de cerâmicas do tipo Mg-PSZ, apresentado uma distribuição bi-modal de tamanho de grão. Os grãos maiores (c-ZrO₂) são circundados por grãos menores (m-ZrO₂).

Os grãos menores de m-ZrO₂ na microestrutura da Mg-PSZ apresentam características de fase tetragonal transformada ($t \rightarrow m$), onde pode ser observada a superfície (banded structure – Swain et al, 1983) típica devido a formação de maclas (Basani, 1992) no processo de resfriamento, após a sinterização.

(a)

(b)

Figura 5: Micrografia obtida por MEV dos pós calcinados a 550°C por 1h das amostras ZMY-09C (a) e ZMY-18C (b).

(a)

(b)

Figura 6: Micrografia obtida por MEV da superfície polida e submetida ao ataque térmico, das amostras ZMY-09S (a) e ZMY-18S (b) sinterizadas a 1500°C por 1h, mostrando a diferença na morfologia dos grãos de c-ZrO₂ (grãos maiores) e m-ZrO₂ (grãos menores).

Grãos de c-ZrO₂ contendo precipitados alongados de fase tetragonal (t-ZrO₂) também são característicos da microestrutura das cerâmicas do tipo Mg-

PSZ. A microestrutura da ZMY-09S não apresentou esta característica, como pode ser observada na Figura 6.

Os refinamentos foram conduzidos incluindo para todas as amostras as fases cúbica, tetragonal e monoclinica, além das fases ortorrômbica da zircônia e delta ($\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$) que são reportadas na literatura em materiais PSZ envelhecidos em temperaturas sub-eutetóides.

As amostras calcinadas são umas misturas de fase tetragonal e monoclinica, enquanto que as amostras sinterizadas são mistura de fases cúbica e monoclinica. Para o refinamento pelo método de Rietveld foram utilizados os dados disponíveis no ICSD nº 85322 para a estrutura tetragonal da zircônia 89426 para a estrutura monoclinica, e 89429 para a estrutura cúbica.

A Figura 7 apresenta o espectro de difração de raios X das amostras calcinadas denominadas ZMY-18C e ZMY-09C e a figura 8 apresenta o espectro de difração de raios X das amostras sinterizadas ZMY-18S e ZMY-09S.

Os resultados dos refinamentos são apresentados nas tabelas 4 e 5. Não foi detectada por difração de raios X a presença das fases ortorrômbica e delta em nenhuma das amostras. Os refinamentos foram conduzidos incluindo para todas as amostras as fases cúbica, tetragonal e monoclinica, além das fases ortorrômbica da zircônia e delta ($\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$) que são reportadas na literatura em materiais PSZ envelhecidos em temperaturas sub-eutetóides.

Figura 7 - Padrão de difração calculado e observado para as amostras ZMY09 (a) e ZMY18 (b) calcinadas a 550 °C.

Figura 8 - Padrão de difração calculado e observado para as amostras ZMY09 (a) e ZMY18 (b) sinterizadas a 1500 °C por 1h.

Tabela 4 - Fração em peso e resíduos obtidos no refinamento das amostras sinterizadas e calcinadas.

material	Chi**2	F**2	fração da fase tetragonal (% em peso)	fração da fase cúbica (% em peso)	fração da fase monoclinica (% em peso)
ZMY-18C	2,352	0,019	93,9	ND	6,1
ZMY-09C	2,571	0,035	87,3	ND	12,7
ZMY-18S	5.415	0,289	ND	98,9	1,1
ZMY-09S	2,665	0,092	ND	96,7	3,3

Por outro lado, o ítrio provoca uma expansão maior da rede cúbica do que o magnésio, reduzindo a formação da fase monoclinica que ocorre com expansão em volume. Os valores obtidos para o parâmetro de rede das duas amostras sinterizadas mostram que o ítrio formou solução sólida junto com o magnésio para estabilizar a estrutura cúbica da zircônia.

As frações das fases variam com o teor dos dopantes Mg e Y, de modo que a redução de magnésio acarretou no aumento da fase monoclinica. De acordo com o diagrama de fase Zr-Mg, o aumento de magnésio favorece o aparecimento de fase cúbica a partir de 1400 °C. A formação da fase cúbica consome o Mg, criando regiões pobres em Mg, onde se forma a zircônia monoclinica que é a fase estável sem a presença de dopante.

Tabela 5 - Parâmetro de rede obtido no refinamento das amostras sinterizadas e calcinadas

material	Parâmetro de rede fase tetragonal	Parâmetro de rede fase cúbica	Parâmetro de rede fase monoclinica
ZMY-18C	$a_0=3,605$ $b_0=5,153$	ND	$a_0=5,139$ $b_0=5,245$ $c_0=5,218$ $\beta=97,52$
ZMY-08C	$a_0=3,600$ $b_0=5,142$	ND	$a_0=5,201$ $b_0=5,298$ $c_0=5,299$ $\beta=98,423$
ZMY-18S	ND	$a_0=5,121$	$a_0=5,162$ $b_0=5,216$ $c_0=5,338$ $\beta=99,24$
ZMY-09S	ND	$a_0=5,081$	$a_0=5,123$ $b_0=5,181$ $c_0=5,347$ $\beta=99,68$

Não foi detectado pelo método de Rietveld a presença da fase tetragonal nas amostras sinterizadas da mesma forma que não foi possível identificar precipitados de zircônia tetragonal nas micrografias. Quando ocorrem estes precipitados, eles são de forma alongada e se situam no interior do grão cúbico e dependendo da concentração é possível sua detecção por difração de raios x. Os grão da fase monoclinica estão nos contornos dos grãos cúbico e tem tamanho ao redor de 1 μm , sendo possível de ser detectado por DRX.

Difratogramas obtidos das amostras ZMY (1 mol% Y_2O_3 e 8 mol% MgO) de distintos tratamentos térmicos são apresentados nas figuras 9 a 13.

Os efeitos da variação de intensidade das fases monoclinica e cúbica não foram tão acentuados quanto à variação apresentada nas amostras de ZM (9 mol% MgO), demonstrado na Figura 18.

Figura 9 - Padrão de difração calculado e observado para a amostra ZMY18 sinterizadas a 1500 °C, por 1h, sem patamar e resfriada à taxa de 30 °C/min.

Figura 10 - Padrão de difração calculado e observado para a amostra ZMY18 sinterizadas a 1500 °C, por 1h, resfriada à taxa de 30 °C/min. e mantido, por 1 hora, à temperatura de 1350 °C e posterior resfriamento no forno até a temperatura ambiente.

Figura 11 - Padrão de difração calculado e observado para a amostra ZMY18 sinterizadas a 1500 °C, por 1h, resfriada à taxa de 30 °C/min. e mantido, por 2 horas, à temperatura de 1350 °C e posterior resfriamento no forno até a temperatura ambiente.

Figura 12 - Padrão de difração calculado e observado para a amostra ZMY18 sinterizadas a 1500 °C, por 1h, resfriada à taxa de 30 °C/min. e mantido, por 4 horas, à temperatura de 1350 °C e posterior resfriamento no forno até a temperatura ambiente.

Figura 13 - Padrão de difração calculado e observado para a amostra ZMY18 sinterizadas a 1500 °C, por 1h, resfriada à taxa de 30 °C/min. e mantido, por 16 horas, à temperatura de 1350 °C e posterior resfriamento no forno até a temperatura ambiente.

Difratogramas obtidos das amostras ZM (9 mol% MgO) de distintos tratamentos térmicos são apresentados nas figuras 14 a 17.

Os resultados demonstram que os refinamentos foram adequados, e comprovados pela Tabela 6 que apresenta os resíduos do refinamento.

Figura 14 - Padrão de difração calculado e observado para a amostra ZM09 sinterizadas a 1500 °C, por 1h, resfriada à taxa de 30 °C/min. e mantido, por 1 hora, à temperatura de 1350 °C e posterior resfriamento no forno até a temperatura ambiente.

Percebe-se, nos difratogramas, que com o aumento do envelhecimento aumenta a fase monoclínica, situado em $2\theta=28,10^\circ$ e a diminuição da fase cúbica em $2\theta=30,23^\circ$. O magnésio sai da solução sólida, formando MgO em $2\theta=42,79^\circ$. Este comportamento não é tão acentuado para as amostras que contem 1% de ítria.

O comportamento das concentrações estão apresentados na Figura 18.

Figura 15 - Padrão de difração calculado e observado para a amostra ZM09 sinterizadas a 1500 °C, por 1h, resfriada à taxa de 30 °C/min. e mantido, por 2 horas, à temperatura de 1350 °C e posterior resfriamento no forno até a temperatura ambiente.

Figura 16 - Padrão de difração calculado e observado para a amostra ZM09 sinterizadas a 1500 °C, por 1h, resfriada à taxa de 30 °C/min. e mantido, por 4 horas, à temperatura de 1350 °C e posterior resfriamento no forno até a temperatura ambiente.

Figura 17 - Padrão de difração calculado e observado para a amostra ZM09 sinterizadas a 1500 °C, por 1h, resfriada à taxa de 30 °C/min. e mantido, por 16 horas, à temperatura de 1350 °C e posterior resfriamento no forno até a temperatura ambiente.

Tabela 6 – Valores de resíduo do refinamento para as amostras ZYM18 e ZM09 em função do tempo de envelhecimento

Tempo (hs)	chi ² da amostra ZYM18	chi ² da amostra ZM09 (chi ²)
0	4,7	7,2
1	5,7	6,0
2	5,1	5,4
4	5,8	6,1
16	7,0	5,8

Os resultados da análise quantitativa de fases pelo método de Rietveld, das amostras utilizadas neste trabalho, comprova os estudos que revelaram que co-dopando o sistema MgO – ZrO₂ com Y₂O₃ inibe a reação de decomposição sub-eutetóide.

Figura 18 - Transformação de fases para diferentes tratamentos térmicos.

Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nas amostras ZrMgY (1 mol% Y e 8 mol% Zr) e ZrMg (9 mol% Zr) de distintos tratamentos térmicos são apresentados nas figuras 19 a 23.

Figura 19 - Micrografia obtida por MEV da superfície polida e submetida ao ataque térmico, das amostras ZMY-09S (a) e ZMY-18S (b) sinterizadas a 1500°C por 1h, sem patamar de temperatura, mostrando a diferença na morfologia dos grãos de c-ZrO₂ (grãos maiores) e m-ZrO₂ (grãos menores).

Figura 20 - Micrografia obtida por MEV da superfície polida e submetida ao ataque térmico, das amostras ZMY-09S (a) e ZMY-18S (b) sinterizadas a 1500°C por 1h, resfriado à taxa de 30 °C/min e mantido, por 1 hora, à temperatura de 1350 °C e posterior resfriamento no forno até a temperatura ambiente.

Figura 21 - Micrografia obtida por MEV da superfície polida e submetida ao ataque térmico, das amostras ZMY-09S (a) e ZMY-18S (b) sinterizadas a 1500°C por 1h, resfriado à taxa de 30 °C/min e mantido, por 2 horas, à temperatura de 1350 °C e posterior resfriamento no forno até a temperatura ambiente.

Figura 22 - Micrografia obtida por MEV da superfície polida e submetida ao ataque térmico, das amostras ZMY-09S (a) e ZMY-18S (b) sinterizadas a 1500°C por 1h, resfriado à taxa de 30 °C/min e mantido, por 4 horas, à temperatura de 1350 °C e posterior resfriamento no forno até a temperatura ambiente.

Figura 23 - Micrografia obtida por MEV da superfície polida e submetida ao ataque térmico, das amostras ZMY-09S (a) e ZMY-18S (b) sinterizadas a 1500°C por 1h, resfriado à taxa de 30 °C/min e mantido, por 16 horas, à temperatura de 1350 °C e posterior resfriamento no forno até a temperatura ambiente.

As amostras envelhecidas a 1350 °C do sistema (Mg,Y)-PSZ, o conteúdo máximo de transformação de fase tetragonal não coincidiu com as varias teorias de transformação martensitica. As amostras foram medidas como função do tempo nas regiões de temperatura subeutetoide e resultados comparados com a teoria. Estudos recentes investigaram que o crescimento de precipitados subeutetoide tetragonal de Mg-PSZ abaixo de um tamanho critico (0-2µm), a matriz cúbica e precipitados da vizinhança não irão restringir elasticidade suficiente e os precipitados tetragonais irão, expontâneamente, se transformar em fase monoclinica, após o resfriamento.

As amostras foram resfriadas, após o envelhecimento, no próprio forno. Como sugestão para estudos posteriores, recomendamos o resfriamento rápido à temperatura ambiente, a fim de prevenir o crescimento de precipitados estranhos ou potenciais mudanças de fases.

6 CONCLUSÕES

Atualmente o refinamento de Rietveld é, provavelmente, o mais confiável método para determinação quantitativa de fases. Múltiplas fases podem ser refinadas simultaneamente e a quantidade de fases calculadas em separados fatores de escala.

Amostras obtidas pelo processo de co-precipitação estabilizam a fase tetragonal da zircônia como sendo a matriz e pequenas frações da fase monoclinica após a calcinação e após a sinterização estabilizam a fase cúbica da zircônia como matriz com pequenas frações da fase monoclinica. Além disto a amostra com ítrio apresenta menor quantidade de fase monoclinica.

Foi demonstrado que, o nível de concentração (9% mol) Mg-PSZ não estabiliza a fase cúbica da zircônia após o envelhecimento.

O refinamento pelo método de Rietveld mostrou-se efetivo na medida da variação do parâmetro de rede da fase cúbica devido à dopagem com 1% em mol de ítrio.

O padrão de difração deve ser bem definido, observando-se as condições de necessárias de passo e tempo de contagem. Além disso, a preparação das amostras deve ser feita de modo que se obtenha amostras planas e com distribuição homogênea.

É necessário ter o conhecimento das características do material a ser analisado pelo método de Rietveld, como número e composição de fases, condições de preparação de mistura de fases, possibilidade da existência de componentes amorfos e formação de fases durante o processo de preparação e tamanho médio de partículas de cada fase.

A ordem em que os parâmetros refináveis são introduzidos no arquivo de entrada pode influenciar no resultado final. A correlação entre as variáveis no método de mínimos quadrados é um fato que pode levar a uma forte divergência na aproximação.

(Mg,Y)-PSZ demonstra melhor resistência à degradação subeutetóide, quando comparada à Mg-PSZ.

O aumento da estabilidade térmica é comprovado com adição de somente 1 mol % de ítria.

O método de Rietveld demonstrou ser uma ferramenta eficiente para a determinação de fases cristalinas no sistema (Mg,Y)-PSZ.

Foi demonstrado que é possível, através de tratamento térmico subeutetóide, produzir polimorfos da zircônia com concentrações conhecidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHTEE,M.;UNONIUS,L.;NURMELA,M.;SUORTTI,P.; A Voigtian as ProfileShape Function in Rietveld Refinements. **J.Appl.Cryst.****17**,p.352-357,1984.

BASANI, H. ***Influência da microestrutura na tenacidade à fratura e resistência à flexão da zircônia tetragonal policristalina com adição de ítria.*** Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brasil, 1992.

BISH,L.D.;POST,E.J.; ***Reviews in Mineralogy*** , vol.20 , Modern PowderDiffraction; The Mineralogical Society of America,Washington ,D.C.,1989.

BRESSIANI, J.C. & BRESSIANI, A.H.A. ***Publicação IPEN***, n. 253, Maio 1989.

BRINDLEY,G.W.; On the Effect of Grain or Particle Size on X ray Reflections.*Philos.Mag.***36**,p.347-369,1945.

CASELLAS, D.; CUMBRERA, F.; SÁNCHEZ-BAJO, F.; FORSLING, W.; LLANES, L.; ANGLADA, M. ***J. Euro. Ceram. Soc.***, v. 21, p. 765 – 77, 2001.

CULLITY, B.D. ***Elements of X-ray diffraction.*** New York, N.Y. : Addison-Wesley Publishing Company, 1959.

DRENNAN, J. & HANNINK, R. H. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 69 (7), p. 541 – 6, 1986.

DUWEZ, P. & ODELL, F. *J. Am. Ceram. Soc.*, 32 (5), 180-83, 1949.

EVANS; P.A.; STEVENS, R.; BIMER, J.G.P. *Br. Ceram. Trans. J.*, 83, p. 39-43, 1984

FANCIO, E. *Aplicação do Método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brasil, 1999.

FISCHER, G. Zirconia: Ceramic Engineering's Toughness Challenge. *Am. Ceram. Soc. Bull*, 65 (10), 1355-60, 1986.

GARVIE, C. R. & NICHOLSON, S. P. Analysis in zirconia systems. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 55, p. 303 – 5, 1972.

HANNINK, R.H.J.; M. V. SWAIN, M.V.; J. AUST, *J. Ceram. Soc.*, 18 (2), p. 53-62, (1982).

HANNINK, R.H.J. *Mat. Sci*, 18 (2), p. 457-470, 1983.

HASTING,B.J.;THOMLINSON,W.; COX,E.D.; Synchrotron X ray Powder Diffraction. *J.Appl.Cryst.***17**,p.85-95,1984.

HEUER, A.H. & LENZ, L.K. *J. Am.Ceram. Soc.*, p.192, 1982.

HILL,J.R.;MADSEN,C.I.; Data Collection Strategies for Constant WavelengthRietveld Analysis.*Powder Diffraction.***2**,p.146-163,1987.

HILL, R.J. & HOWARD, C.J. *J. Appl. Crystallogr.*, 20, p.467-74, 1987.

Hill, R.J.; Howard, C.J.; Reichert, B.E. ***Mater Sci. Forum***, 34-36, p. 159-63, 1988.

HOWARD, C. J. & HILL, R. J. ***J. Mat. Sci.***, v. 26, p. 127 – 34, 1991.

HUGHAN, R.R. & HANNINK, R.H.J. ***J.Am.Ceram. Soc.***, 69 (7) p.556-563, 1986.

KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York, N.Y. : John Wiley & Sons, Inc., A Wiley-Interscience Publication, 2nd edition, 1974.

LEE, W. E. & RAINFORTH, W. M. ***Ceramic microstructure property control by processing***. London, U. K. : Chapman & Hall, p. 317 – 87, 1994.

MA, Ya Lu & JIA-QI, Y. ***J. of Rare Earths***, v. 18, (2), p. 105-109, 2000.

MARSHALL, M. R.; JAMES, M. R.; PORTER, J. ***J. Am. Ceram. Soc.***, v. 72 (3), p. 218 – 27, 1989.

MINH, N. Q. ***J. Am. Ceram. Soc.***, v. 76 (3), p. 563 – 88, 1993.

MONTROSS, C. ***J. Mat. Sci.***, v. 27, p. 2218 – 22, 1992.

MUCILLO, E. ***Espectroscopia de impedância e atrito interno de eletrólitos sólidos ZrO₂ : Mg***. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brasil, 1993.

OLIVEIRA, A . P. & TOREM, M. L. ***Powder Tech.***, v.119, p. 181 – 93, 2001.

PICIONI, C. & MACCAURO, G. ***Biomaterials***, v. 20, p. 1 – 5, 1999.

RAMAMOORTHY, R.; SUDARARAMAN, D.; RAMASAMY, S. ***Solid State Ionics***, v. 123, p. 271 – 8, 1999.

REATHCOTE, R., **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 72 (6), p. 123 – 4, 1993.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **J. Appl. Cryst.**, v. 2, p. 65 – 71, 1969.

SCHMID, H.K. **J. Am. Ceram. Soc.**, 70 (5), 367-76, 1987.

SMITH, K. D. **Metals Handbook**. Diffraction Methods, v. 10, p. 326 – 55, 1981.

STEVENS, R. **Zirconium and Zirconia Ceramics**. Magnesium Elektron, p. 34 – 47, 1986.

SWAIN, M.V.; GARVIE; R.C.; ANNINK, H.J. **J. Am. Ceram. Soc.**, 66, p. 3558, 1983.

TAYLOR, C.J.; MATULIS, E.C.; Absorption Contrast Effects in the Quantitative XRD Analysis of Powder by Full Multiphase Profile Refinement. **J. Appl. Cryst.** **24**, p. 14-17, 1991

TORAYA, H.; YOSHIMURA, M.; SOMIYA, S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic – tetragonal ZrO_2 system by X ray diffraction. **J. Am. Ceram. Soc.**, Communications, p. C 119 – 21, 1984.

TORAYA, H. **J. Appl. Crystallogr.**, 19, P. 440-47, 1986.

VECHNICKI, D. & STUBICAN, V.S. **J. Am. Ceram. Soc.**, 48 (6), p. 292-297, 1965.

YAMAGATA, C. **Influência das condições de síntese por precipitação nas características da zircônia estabilizada com MgO e aplicação no sistema $ZrO_2 - MgO - Y_2O_3$** . Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brasil, 2004.

YAMAMOTO, O. *Electrochem Acta*, v. 45, p. 2423 – 35, 2000.

YOUNG, R. A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T. S.; SANTOS, C. O. P. *Users Guide to Program DBWS9411 for Rietveld Analysis of X ray and neutron powder diffraction patterns*. School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, 1995.

YOUNG, R. A. *The Rietveld Method*. New York, N. Y. ; Oxford University Press Inc., 1996.