

UTILIZAÇÃO DO MÉTODO DE RIETVELD PARA DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE FASES PARA CERÂMICAS POROSAS DE ALUMINA A 1450°C E 1550°C

André Gustavo de Sousa Galdino¹, Marcelo Henrique Prado da Silva², José Marcos Sasaki³ e Ricardo Emílio F. Quevedo Nogueira³

Resumo: O interesse em cerâmicas porosas vem aumentando à medida que novos processos vão sendo desenvolvidos e as aplicações decorrentes representam oportunidades tecnológicas e econômicas substanciais. As cerâmicas porosas vêm sendo empregadas em várias aplicações, tais como: queimadores, filtros, sensores de gás, biomateriais, dentre outras. Assim, o objetivo deste trabalho foi determinar percentualmente a quantidade de fases presentes de cerâmicas porosas de alumina com três diferentes granulometrias após sinterização em temperaturas diferentes. As peças porosas foram obtidas pelos métodos da esponja polimérica e posteriormente sinterizadas a 1450°C e 1550°C por 2h. Os ensaios realizados foram difração de raios – X (DRX). Os resultados obtidos mostraram-se coerentes com os da literatura.

Palavras-chave: Cerâmicas porosas; Alumina; Microestrutura; Método da esponja polimérica; Refinamento de Rietveld.

USE OF THE RIETVELD METHOD FOR PHASE QUANTITY DETERMINATION OF ALUMINA POROUS CERAMICS AT 1450°C AND 1550°C

Abstract: The interest on porous ceramics has been increasing as soon as new processes have been developed and their applications represent technological and economical substantial opportunities. Those materials have been employed in many applications, such as burners, filters, gas sensors, biomaterials, etc. This research aimed to determine phase quantity of porous ceramics of three aluminas with different granulometry after sinterization at different temperatures. Porous parts were made by the polymeric sponge method and then sintered at 1450°C e 1550°C for 2h. Samples were characterized by X-Ray diffraction. Results proved to be in accordance with those of the literature.

Keywords: Porous ceramics; Alumina; Microstructure; Polymeric sponge method; Rietveld refinement.

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo – Ifes, *campus* Vitória. E-mail para contato: andregsg@ifes.edu.br.

² Instituto Militar de Engenharia – IME.

³ Universidade Federal do Ceará – UFC.

INTRODUÇÃO

Materiais porosos vêm sendo utilizados em várias aplicações, com destaque em várias áreas. Como exemplos de aplicação pode-se citar o uso em filtros para gás quente, membranas para processos químicos, isolantes térmicos, sensores térmicos, biomateriais, dentre outras (DING et al., 2002). A alumina (Al_2O_3) é uma das matérias-primas mais utilizadas para a fabricação de cerâmicas porosas, uma vez que algumas de suas propriedades atendem aos requisitos para materiais cerâmicos, a saber: alta dureza, elevada resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito, alta resistência à corrosão ao ar, tanto em temperatura ambiente como em altas temperaturas, ausência de transformações no estado sólido, e manutenção de sua resistência mecânica mesmo a altas temperaturas (1500°C – 1700°C) (DÖRRE; HÜBNER, 1984).

O estudo da influência da porosidade sobre as propriedades das peças cerâmicas é de fundamental importância na determinação da aplicação e da qualidade do produto, uma vez os poros funcionam como caminho para evolução de trincas (RICE, 1998). A porosidade está quase sempre presente em materiais cerâmicos sinterizados, onde os poros presentes inicialmente podem mudar de forma, tornando-se canais ou esferas isoladas, sem necessariamente haver alteração de tamanho. À medida que o processo de sinterização ocorre, tanto a forma quanto o tamanho dos poros são alterados, tornando-se muito menores e mais esféricos (SHIELDS, 1991; GALDINO, 2003).

Há vários métodos para se produzir cerâmicas porosas (SAGGIO-WOYANSKY; SCOTT, 1992; BRUMATI, 1995; SILVA et al., 2002). O método da esponja polimérica consiste, resumidamente, na impregnação de uma esponja polimérica com pasta cerâmica, e a estrutura porosa obtida é uma cerâmica reticulada composta de vazios interconectados rodeados por uma rede cerâmica (GALDINO, 2003).

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais cerâmicos, a difração de raios-X é utilizada para determinar a estrutura cristalina, podendo o tamanho e a geometria da célula unitária ser obtidos a partir de posições angulares dos picos de difração, enquanto o arranjo dos átomos no interior da célula unitária está associado às

intensidades relativas desses picos. Também é possível fazer identificação das fases presentes.

O padrão de difração de pó de um material cristalino pode ser pensado como uma coletânea de reflexões, cada uma tendo uma altura de pico, posição do pico, largura, e a área integrada é proporcional à intensidade de Bragg I_k , onde K corresponde ao índice de Miller da reflexão h,k,l . I_k é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura, $|F_K|^2$. O método Rietveld tem a particularidade de resolver picos sobrepostos e, para isso, é necessário que se tenha primeiramente um modelo de partida.

Tipicamente, muitas reflexões Bragg contribuem para a intensidade y_i , observado a qualquer ponto escolhido, i , no padrão de difração. As intensidades calculadas y_{ci} são feitas a partir dos valores calculados de F_K a partir de um modelo de estrutura pela soma das contribuições calculadas das reflexões vizinhas Bragg mais o “background”. A expressão para essa intensidade é dada logo abaixo:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A S_r E + y_{bi} \quad (B)$$

onde s é o fator de escala; K representa os índices de Miller, h,k,l , para uma reflexão Bragg; L_K contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade; Φ é a função perfil da reflexão; P_K é a função orientação preferencial; A é o fator de absorção; S_r é o fator de rugosidade da superfície; E é o fator de extinção; F_K é o fator de estrutura para o K -ésimo reflexão Bragg; e Y_{bi} é a intensidade do “background” para o i -ésimo ponto.

O refinamento de estrutura aplicado nos padrões de difração foi obtido a partir do programa DBWS9807 (YOUNG et al., 1995) usando o Método Rietveld (RIETVELD, 1967) de refinamento. A entrada de dados do programa consiste de informações estruturais de cada fase e, de acordo com a escala na intensidade, refinada pelo programa, e o peso atômico de cada fase, podem-se calcular as porcentagens de cada fase cristalina através da seguinte fórmula:

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

onde p é o valor de i para uma particular fase dentro das N_f fases presentes no pó; S_i é o fator de escala refinado pelo programa; ZM é a massa da célula unitária em unidades de massa atômica e V é o volume da célula unitária.

Os métodos utilizados como rotina para determinação da concentração de fase por difratometria de raios-X de amostras policristalinas são extremamente trabalhosos e requerem tempo considerável na preparação, além de uma necessidade de preparar uma série de medidas das misturas: amostra padrão e amostra padrão das fases. Esse método é chamado de método de padrão interno (RIETVELD, 1967; YOUNG, 1995).

O método Rietveld tem grande vantagem com relação ao método do padrão interno porque, numa só medida, podem-se extrair com boa precisão as concentrações das fases existentes no material.

O refinamento é feito pela minimização da soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e calculada em cada ponto do padrão de difração de pó. Esse método necessita de conhecimento prévio da estrutura cristalina de todas as fases que estão contidas na mistura. O erro residual do refinamento Rietveld mais representativo é dado por:

$$Rwp = \frac{\sum_i w_i (I_{Obs} - I_{Calc})^2}{\sum_i w_i I_{Obs}^2} \quad (D)$$

onde I_{Obs} e I_{Calc} são as intensidades observada e calculada em cada ponto da medida, respectivamente, e w_i é a massa.

$$R_p = 100 \times \frac{\sum_i |I_{Obs} - I_{Calc}|}{\sum_i |I_{Obs}|} \quad (E)$$

$$R_{\text{expected}} = 100 \left\{ \frac{N - P + C}{\sum_i w_i Y_{oi}} \right\}^{1/2} \quad (\text{F})$$

onde N é o número total de pontos (observados); P é o número de parâmetros ajustados e C é o número de correlações aplicadas. S é o “goodness of fit” e é calculado de acordo com a Eq. (G).

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{\text{expected}}} \quad (\text{G})$$

O objetivo deste trabalho é determinar a quantidade de fases presentes nos corpos cerâmicos de alumina porosa, confeccionados pelos métodos da esponja polimérica e adição de cera polimérica para alumina com três diferentes granulometrias.

PERCURSO METODOLÓGICO:

Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram três aluminas com diferentes granulometrias, fornecidas pela empresa Baikowski Mallakoff, do grupo Reynolds (a saber, as aluminas RC-LS, RC-HPT e ERC), além de bicarbonato de sódio P. A. da Vetec, álcool comercial da Cooperalcool INPM 92,8°, água destilada e cera polimérica Licowax 520 da Clariant S/A, gentilmente cedidos pelo Laboratório de Biomateriais do DEMP da Universidade Federal do Ceará. A Tabela 1 mostra as características químicas e físicas das aluminas utilizadas, fornecidas pelo fabricante.

Tabela 1 – Características químicas e físicas dos pós de Al_2O_3 ***

Pó	Pureza (%)	Densidade após queima (g/cm^3)	Área Superficial (m^2/g)	TEOR DE IMPUREZAS				
				Na ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
RC – LS	99,75	3,85*	3,3	0,060	0,050	0,013	0,040	0,002
RC – HPT	99,97	3,83**	3,5 – 4,5	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
ERC	99,8	3,92**	7,5	0,050	0,035	0,015	0,035	0,002

* - Sinterizado a 1620°C, por 1h.

** - Sinterizado a 1510°C, por 2h.

*** - Valores fornecidos pelo fabricante.

Métodos

Para a confecção de corpos de prova pelo método da esponja polimérica, utilizou-se o método descrito por Saggio-Woyansky (SAGGIO-WOYANSKY; SCOTT, 1992). O fluxograma deste método está ilustrado na Figura 1.

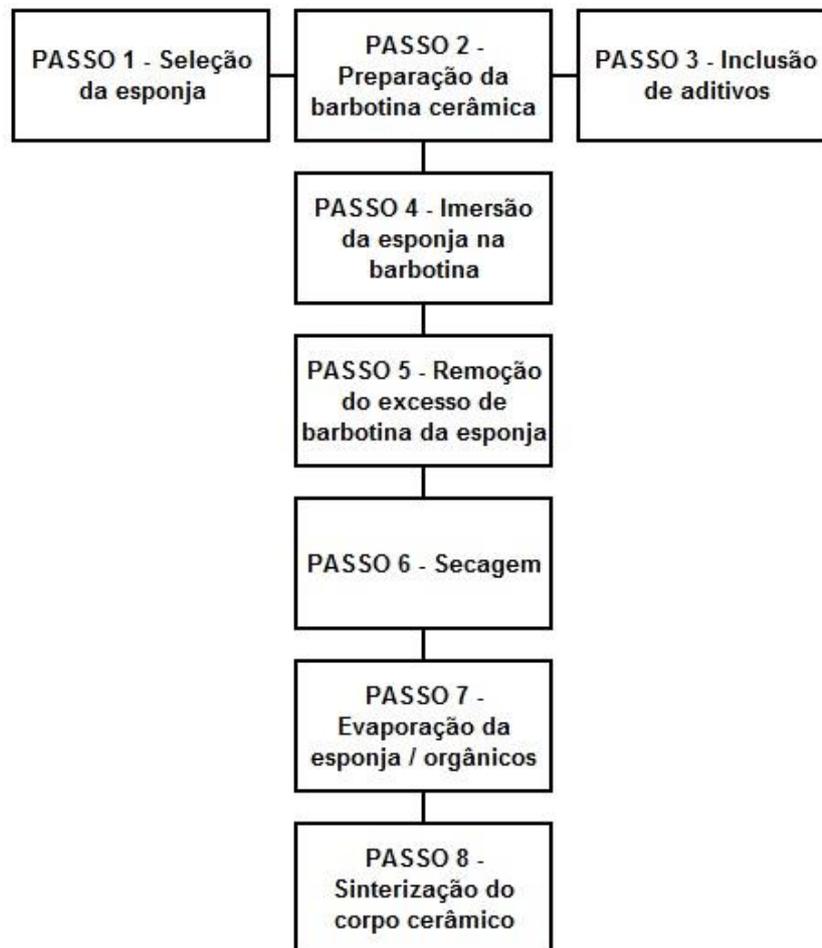


Figura 1 – Fluxograma das etapas de fabricação para o método da esponja polimérica.

O bicarbonato de sódio, o álcool e a água foram utilizados para preparar a barbotina, tendo o bicarbonato de sódio a função de agente reológico e o álcool a de ligante, sendo utilizado na proporção de 40% em volume, juntamente com 60% de água em volume. Os corpos de prova com dimensões de 20x17x17 mm³ foram pré-sinterizados a 550°C para retirada da esponja polimérica, em rampa de aquecimento de 0,5°C/min e em seguida sinterizados a 1450°C e 1550°C, em rampa de aquecimento de 5°C/min, permanecendo em tais temperaturas por duas horas contínuas. Para a retirada da esponja polimérica, utilizou-se um forno EDG de 1300°C e um forno Maitec de

1600°C para a sinterização dos corpos de prova. O resfriamento aconteceu naturalmente durante a noite até a temperatura ambiente.

Os padrões de difração foram obtidos num difratômetro convencional de dois eixos θ e 2θ para amostra policristalinas da marca Rigaku modelo DMAXB operado numa potência de 40kV/30mA com radiação incidente de Cu ($\lambda_{k\alpha}$) e feixe difratado monocromatizado por um monocromador curvo de grafite. As amostras foram medidas num intervalo de 2θ : 20-80° no modo de varredura contínua com velocidade de 1/2°/min com passos de 0.02° a temperatura ambiente (23°C).

Os valores do tamanho de partícula foram calculados a partir da equação de Scherrer (SCHERRER; GOTTINGEN 1918) na qual se utiliza o valor da largura a meia altura e o valor de 2θ obtidos através dos refinamentos pelo método de Rietveld. A equação de Scherrer está representada a seguir:

$$t_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \text{ (H)}$$

onde t é o diâmetro médio dos cristalitos, k é uma constante empírica igual a 0,9; λ é o comprimento de radiação eletromagnética aplicada, tendo sido usado, neste estudo, cobre, que corresponde a 1,54056 Å, θ é o ângulo de Bragg. β corresponde à largura a meia altura e é corrigido, considerando que os picos de difração seguem uma distribuição Gaussiana. Podemos obter o valor de β corrigido pela divergência do feixe incidente, utilizando a seguinte equação:

$$\beta^2 = (B_{obs}^2 - b^2) \text{ (I)}$$

em que B_{obs} é a largura a meia altura do pico difratado da amostra obtida através do refinamento, e b é a largura a meia altura de um pico difratado do padrão de LaB₆.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 ilustra os difratogramas de raios-X dos corpos de prova confeccionados pelos métodos da esponja polimérica.

Pode-se perceber, então, que há a presença dos principais picos da alumina. Na amostra RC-LS, houve redução na intensidade dos principais picos do óxido de sódio; nas amostras ERC e RC-HPT, alguns picos do óxido de sódio não apareceram após aumento de 100°C na temperatura de sinterização. Para o óxido de cálcio, não houve presença de nenhum pico na amostra RC-LS. Para as amostras ERC e RC-HPT, pôde-se perceber a presença de um pico a 1450°C; esse pico não apareceu a 1550°C. Para o óxido de silício, a amostra RC-LS mostrou um pico com maior intensidade a 1550°C que a 1450°C. Para as amostras ERC e RC-HPT, houve três picos a 1450°C; a 1550°C, apareceu apenas um pico deste óxido. Pode-se verificar também que não houve presença de bicarbonato de sódio em nenhuma amostra confeccionada pelo método da esponja polimérica (onde o bicarbonato de sódio foi utilizado como agente reológico), o que mostra não haver interferência desse composto químico nas amostras. Esses resultados sugerem que não houve interferência do método de produção de corpos cerâmicos porosos na estrutura final das amostras. Portanto, a eliminação dos agentes porogênicos durante as etapas de queima e sinterização é efetiva e não altera a composição química / estrutura final dos corpos de prova.

A diferença entre a intensidade medida e a intensidade calculada está ilustrada na Figura 3, e os resultados obtidos estão descritos na Tabela 2.

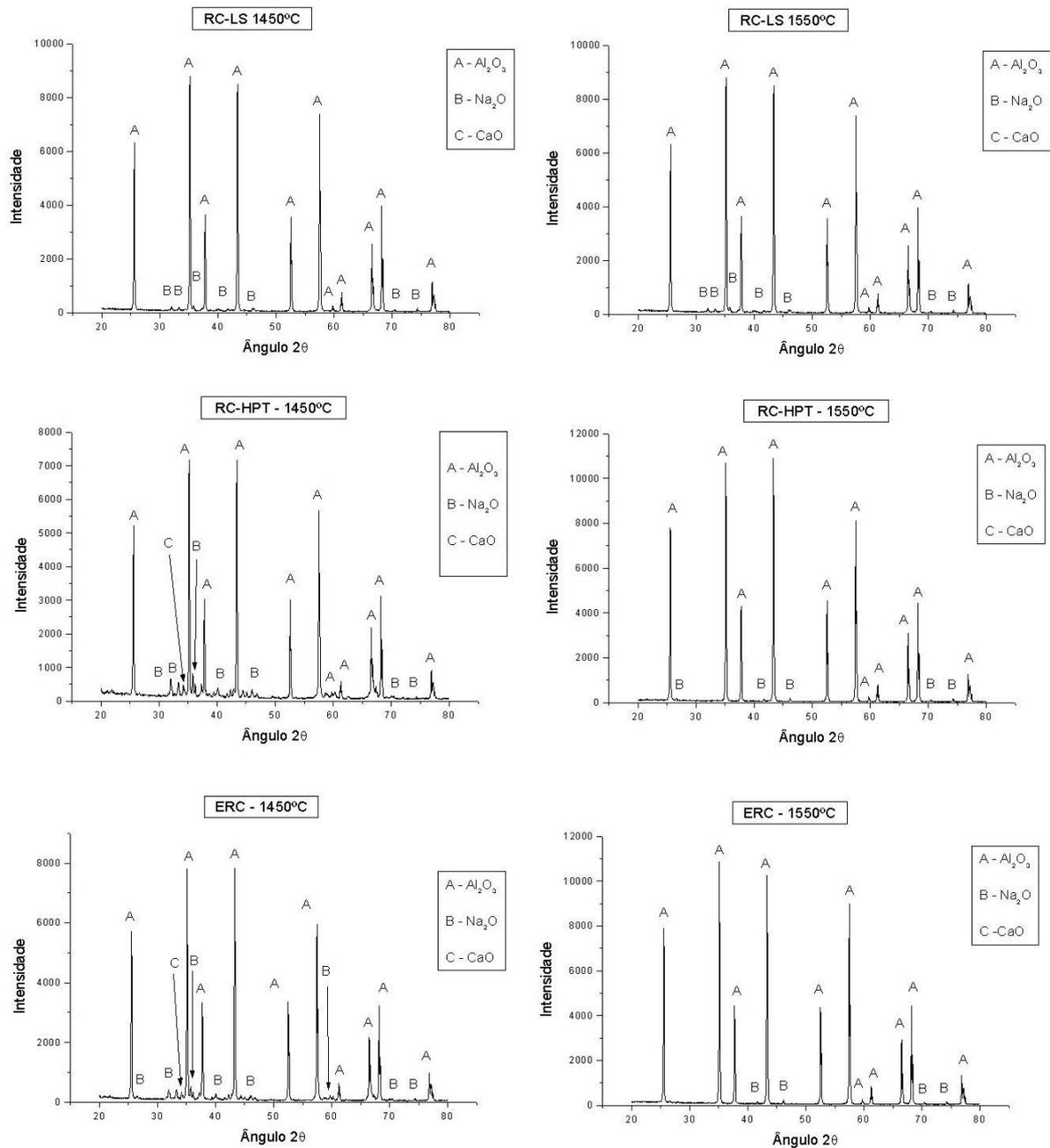


Figura 2 – Difratoformas de análise de raios-x das amostras RC-LS; ERC e RC-HPT a 1450°C e a 1550°C.

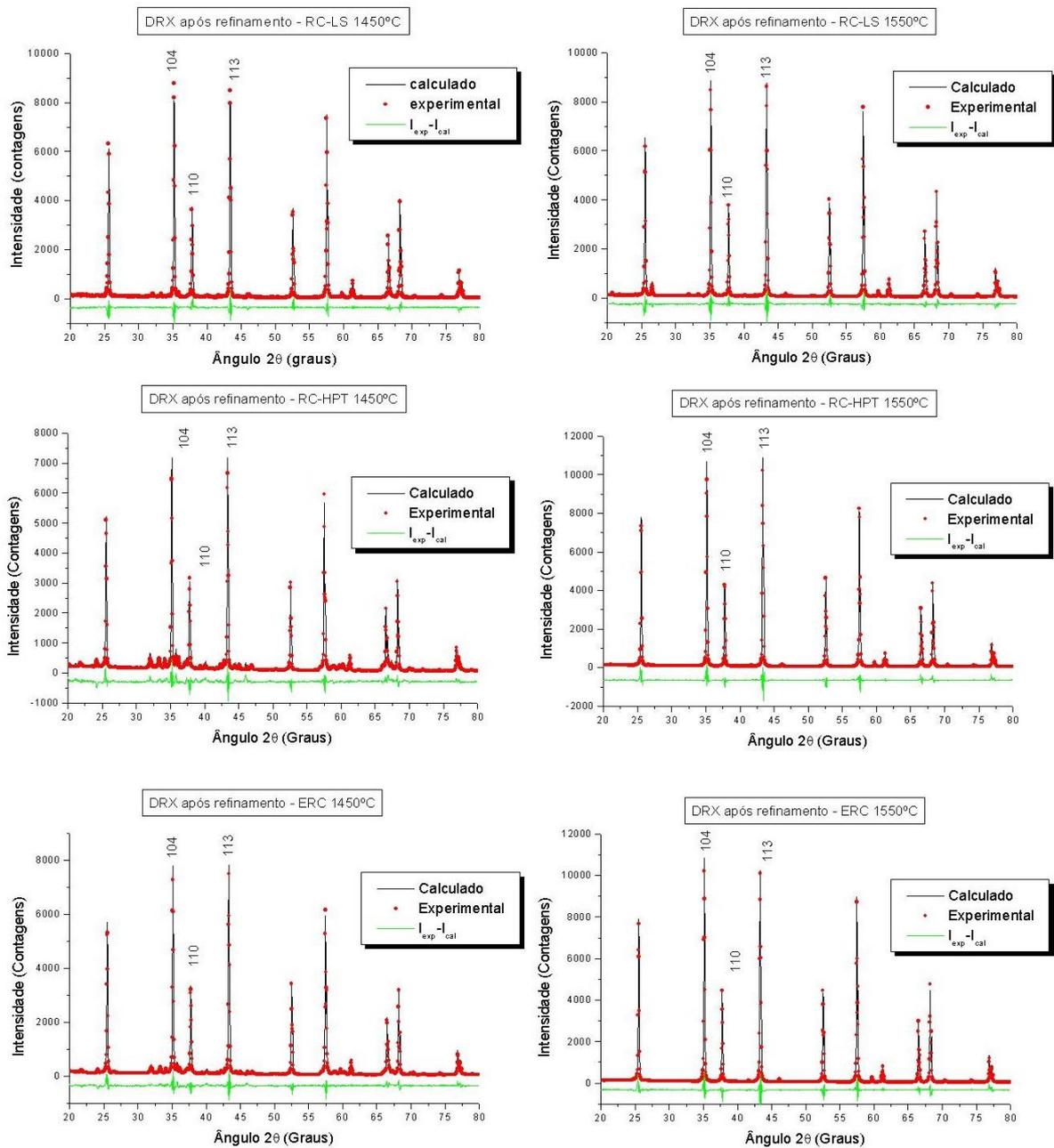


Figura 3 – Diferença entre o valor calculado e o valor experimental para a obtenção do tamanho de partículas de Al_2O_3 .

Tabela 2 – Resultados da concentração em massa, erro residual e tamanho aproximado de partículas para as amostras RC-LS, ERC e RC-HPT após sinterização.

Amostra	Concentração em massa (%)				Rwp (%)	Tamanho de partícula (nm) Al ₂ O ₃		
	Al ₂ O ₃	CaO(Al ₂ O ₃) ₆	SiO ₂	Na ₂ O(Al ₂ O ₃) ₁₁		104	110	113
RC-LS 1450°C	97,51	-	-	2,49	13,21	112 ± 3	115 ± 3	126 ± 5
RC-LS 1550°C	96,78	-	1,56	1,66	12,31	106 ± 2	111 ± 3	119 ± 3
ERC 1450°C	90,20	2,81	0,11	6,88	13,67	106 ± 2	111 ± 3	121 ± 3
ERC 1550°C	99,84	-	0,16	-	12,94	128 ± 4	132 ± 4	141 ± 5
RC- HPT 1450°C	84,44	5,33	-	10,23	14,99	128 ± 4	135 ± 4	148 ± 5
RC- HPT 1500°C	99,90	-	0,10	-	12,67	118 ± 3	124 ± 3	138 ± 4

Com os resultados obtidos, observa-se que há a formação de uma fase em que o Na₂O reagiu com o Al₂O₃, formando uma nova fase. Essa fase está presente em valores percentuais consideráveis em todas as amostras que foram sinterizadas a 1450°C, porém só há presença da mesma a 1550°C na amostra RC-LS. Para a amostra RC-LS, foi constatada a presença de SiO₂ a 1550°C com valor relativamente alto quando comparado com os valores das outras amostras à mesma temperatura.

Em todos os casos, o valor do erro residual foi razoável (menos que 15%), o que garante boa aproximação dos valores obtidos com os valores reais das amostras. Em termos de tamanho de partículas, observa-se que, para todas as amostras, os pós se encontram em ordem de grandeza nanométrica.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram determinados os valores percentuais das fases presentes nas amostras do trabalho após sinterização a 1450°C e 1550°C, onde se constata que para as amostras RC-HPT e ERC praticamente só há presença de alumina; para a amostra RC-LS, há presença de SiO₂ em percentual representativo. Esses valores constataam que o bicarbonato de sódio utilizado para a fabricação da barbotina não influenciou na produção dos corpos de prova, além de estar em conformidade com o grau de pureza das aluminas. Com relação ao tamanho médio dos pós, constatou-se que as amostras possuem tamanhos de pó de ordem de grandeza nanométrica.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à Capes pela bolsa de fomento, ao Dema da Universidade Federal de Campina Grande, por gentilmente ter cedido o forno Maitec de 1600°C e ao Demp da Universidade Federal do Ceará pela utilização do difratômetro de raios-X e microscópio eletrônico de varredura.

REFERÊNCIAS

BRUMATI, P. A. **Utilização de ceras naturais no processo de moldagem de cerâmicas por injeção**. 1995. Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina.

DING, X. et al. Formation of Porous Alumina with Oriented Pores. **Journal of the European Ceramic Society**, 22, p. 411-414, 2002.

DÖRRE, E.; HÜBNER, H. **Alumina**: Processing, properties and applications. Berlin; Heidelberg: Springer Verlag, 1984, p. 75.

GALDINO, A. G. S. **Caracterização mecânica e microestrutural de cerâmicas porosas obtidas a partir de diferentes aluminas**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais), Universidade Federal do Ceará, 2003, p. 23.

RICE, R. W. **Porosity of Ceramics**. New York: Marcel Dekker Inc., 1998, p. 31-36.

RIETVELD, H.M. **Acta Crystallogr.**, 22, p. 151-152, 1967.

SAGGIO-WOYANSKY, J.; SCOTT, C. E. Processing of porous ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, 71, p. 1674-1682, 1992.

SCHERRER, P.; GOTTINGEN, N.G.W. **Math-Phys Kl.** 2, p. 96-100, 1918.

SHIELDS, J. E. **Ceramics and glasses**. Engineered material handbook, vol. 4. The Materials Information Society, 580-584, 1991.

SILVA, M. H. Prado da et al. Production of porous biomaterials based on glass reinforced hydroxyapatite composites. **Key Engineering Materials**, 230, p. 483, 2002.

YOUNG, R.A. **The Rietveld Method**. Oxford university Press, 1995.

YOUNG R.A. et al. Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns. **User's Guide to Program DBWS-9807a**. Atlanta: Georgia Institute of Technology, 1995.