

QUANTIFICAÇÃO DE FASES PELO MÉTODO DE RIETVELD DE ALUMINA COMERCIAL COM ELEVADA ÁREA SUPERFICIAL ADITIVADA COM NIÓBIA

L. B. Gomes*; A. Pokorny; C. P. Bergmann

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Laboratório de Materiais Cerâmicos.
Av. Osvaldo Aranha, 99 – sala 711. CEP 90035-190.
Porto Alegre - RS. *lucas.gomes@ufrgs.br

RESUMO

A análise qualitativa das fases cristalinas presentes em um determinado material é de fundamental importância para sua caracterização, porém a partir da quantificação destas fases é que fenômenos relacionados à difusão de novos elementos em uma matriz cerâmica, formação e precipitação de fases minoritárias, e avaliação microestrutural podem ser melhor estudados e compreendidos. Neste trabalho, alumina comercial com elevada área superficial foi aditivada com nióbia em frações mássicas de 1 a 5%. Os corpos de prova, conformados por prensagem uniaxial (60 MPa), foram sinterizados a 1500°C por 120 min e as fases cristalinas determinadas por Difração de Raios X (DRX) e quantificadas pelo método de Rietveld. Também foi avaliada a microestrutura das amostras obtidas, por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados indicaram o surgimento de fases minoritárias de NaNbO_3 e de AlNbO_4 , presentes nos contornos de grão da alumina.

Palavras-chave: alumina, Nb_2O_5 , sinterização, quantificação de fases, método de Rietveld.

INTRODUÇÃO

O método de Rietveld é reconhecido como uma ferramenta na análise estrutural de materiais cristalinos, especialmente na quantificação das fases cristalinas presentes em uma determinada amostra, uma vez que todo o espectro é utilizado, incluindo os ângulos mais altos e não apenas as reflexões mais intensas ⁽¹⁾.

Este método consiste em minimizar a diferença entre espectros medidos e calculados, passo a passo, possibilitando o refinamento de parâmetros geométricos das fases presentes em um determinado material, assim como suas características cristalográficas ^(2,3).

A quantificação baseia-se no fato de que cada estrutura tem seu próprio espectro de difração caracterizado por posições e intensidades específicas. A superposição dos espectros medidos e calculados é realizada por simples adição e a integral da superfície do espectro de cada fase é proporcional à sua porcentagem mássica e/ou volumétrica na amostra ⁽⁴⁻⁶⁾.

Cada dado quantitativo é deduzido por um fator de escala que, após a superposição e minimização das diferenças de espectros medidos e calculados é obtido a partir do modelamento de cada fase da amostra, conforme Equação (A) ^(4,5).

$$Y_i = \sum_p [S_p \sum_k [L_k P_k H_k | F_k |^2 G(\Delta\theta_{ik}) P_{o_k}]] + Y_{bi} \quad (A)$$

onde:

Y_i : somatória da intensidade do *background* com todas as reflexões de Bragg;

k : reflexões de Bragg;

S_p : fator de escala;

p : fases;

L_k : fator Lorentz;

P_k : fator de polarização;

H_k : fator de multiplicidade;

F_k : fator estrutural;

$G : \Delta\theta_{ik}$: função de perfil da reflexão;

P_{o_k} : função de orientação preferencial;

Y_{bi} : *background* refinado.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação das Amostras

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram Al_2O_3 (alumina), fornecida pela Albemarle-Martinswerk, denominada MARTOXID AN/I-406 e Nb_2O_5 (pentóxido de nióbio) tipo HP311, fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), cujas especificações são apresentadas na Tabela 1, de acordo com informações dos fabricantes.

Tabela 1. Especificações das matérias-primas de acordo com informações dos fabricantes.

	Matéria-prima	
	Al_2O_3	Nb_2O_5
Pureza (%)	98	98,5
Na_2O (%)	0,5	0,0005
CaO (%)	0,02	-
Fe_2O_3 (%)	0,01	0,001
SiO_2 (%)	0,01	0,001
Perda ao Fogo (%)	1	0,5

O Nb_2O_5 foi incorporado à Al_2O_3 em frações mássicas de 1 a 5%. Os pós foram homogeneizados em moinho de bolas tipo planetário durante 30 min, utilizando álcool etílico como meio líquido, seguido de secagem em estufa a 85°C por 24h. Os corpos-de-prova foram conformados por prensagem uniaxial a 60 MPa em peças de aproximadamente 8 x 20 x 60 mm empregando 8% m/m de solução aquosa de PVA como ligante. As amostras foram então aquecidas a 550°C por 60 min para a retirada do PVA e após sinterizadas a 1500°C durante 120 min a uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ em forno Jung modelo 0916.

A Tabela 2 apresenta a distribuição do tamanho de partícula, determinado por dispersão a *laser* e área superficial específica, determinada pelo método BET das matérias-primas utilizadas.

Tabela 2. Distribuição do tamanho de partícula e área superficial específica das matérias-primas.

Material	$D_{10}^{(1)}$ (μm)	$D_{50}^{(1)}$ (μm)	$D_{90}^{(1)}$ (μm)	$D_{\text{médio}}^{(1)}$ (μm)	Área superficial
					específica ⁽²⁾ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Al_2O_3	0,9	5,7	18,6	8,1	160,7
Nb_2O_5	7,4	26,3	46,7	26,9	4,3

⁽¹⁾ CILAS, 1180 LIQUID

⁽²⁾ Quantachrome, NOVA 1000e

Caracterização

A coleta dos difratogramas para a identificação e quantificação das fases cristalinas das amostras sinterizadas se deu em um difratômetro de raios X Philips (X'Pert MPD), equipado com monocromador de grafite e ânodo fixo de Cu, radiação de Cu K α operando a 40 kV e 40 mA. O intervalo de ângulos analisado foi de 20 a 80° 2 θ em passo de 0,01°/5s e fendas de divergência e anti-espalhamento de ½°.

A microestrutura das amostras sinterizadas foi observada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, Hitachi, TM3000).

A Espectroscopia Raman foi realizada em espectrômetro Renishaw Invia utilizando-se laser de 785 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O refinamento pelo método de Rietveld segue etapas de refinamento e muitos ciclos são necessários para a obtenção de refinamentos de boa qualidade.

McCusker e colaboradores (1999), afirmam que o refinamento de uma estrutura de complexidade mediana requer, em média, cem ciclos de refinamentos, enquanto que estruturas de extrema complexidade podem demandar centenas de ciclos para a obtenção de refinamentos aceitáveis ⁽⁶⁾.

Bish & Post (1993), sugerem que a partir da utilização de um difratograma de boa qualidade, as informações de cada fase, previamente identificadas, sejam inseridas e, então, iniciam-se os ciclos de refinamento. Os primeiros ciclos devem ser realizados com os coeficientes de linha de base (*background*) e fator de escala. Após a convergência destes indicadores, o deslocamento ou o zero de goniômetro podem ser refinados, dando início ao refinamento de perfis de pico e assimetria. A partir destes resultados, iniciam-se os ciclos de refinamento para a célula unitária de cada fase identificada ⁽¹⁾.

A qualidade do refinamento é acompanhada de acordo com os indicadores numéricos do refinamento, obtidos a cada ciclo. A verificação da convergência do refinamento se dá pelo índice ponderado (R_w), que deve diminuir a cada ciclo para um refinamento bem sucedido, até o momento em que não ocorram mais variações deste parâmetro, ou seja, seu mínimo tenha sido atingido. São desejados valores de

R_w iguais ou inferiores a 15%, para que o refinamento seja considerado bem sucedido ⁽⁶⁻⁷⁾.

Existem ainda, outros indicadores numéricos, como o índice de Bragg (R_b), que mede a qualidade do ajuste entre as intensidades integradas observadas e calculadas e o índice esperado (R_{exp}), que mede a qualidade das intensidades coletadas. Valores de R_w e R_{exp} próximos indicam que os mesmos apresentam uma mesma tendência, sendo assim possível considerar como satisfatório o refinamento ⁽²⁾.

Por fim, um refinamento pode ser considerado bem sucedido quando apresentar valores de GOF (*godness-of-fit*) inferiores a 2%. O GOF representa a relação entre R_w e R_{exp} , sendo que na prática, valores inferiores a 5% já refletem um refinamento otimizado ⁽²⁾.

A Tabela 1 apresenta a quantificação das fases presentes para cada teor de Nb_2O_5 adicionado e os indicadores numéricos dos refinamentos realizados.

Tabela 1. Quantificação das fases presentes para cada teor de Nb_2O_5 e indicadores numéricos dos refinamentos realizados.

Teor de Nb_2O_5 (%)	Fases Presentes Quantificadas (% m/m)							Indicadores Numéricos (%)			
	Al_2O_3	$NaNbO_3$	$Na_2Nb_4O_{11}$	$Na_2Nb_8O_{21}$	$NaNb_3O_8$	$AlNbO_4$	Total (%)	GOF	R_b	R_w	R_{exp}
0	100	-	-	-	-	-	100	1,5	6,4	10	7
1	97,1	2,9	-	-	-	-	100	1,4	6,2	9,9	6,9
2	82,7	0,6	12,7	3,9	-	-	99,9	1,5	7,4	10,7	7,2
3	68,9	4,2	10,6	14,6	1,7	-	100	2,2	8,5	15,3	7,1
4	61,5	6,8	25,3	4,3	1,9	-	99,8	2,2	9,2	16,3	7,3
5	75	2,5	11	5	-	6,5	100	1,7	7	11,9	7,1

GOF = *godness-of-fit*

R_b = índice de Bragg

R_w = índice ponderado

R_{exp} = índice esperado

A seguir (Figuras 1 a 6) são apresentados os difratogramas após refinamento pelo método de Rietveld e as fases cristalinas identificadas das amostras de Al_2O_3 aditivadas com Nb_2O_5 .

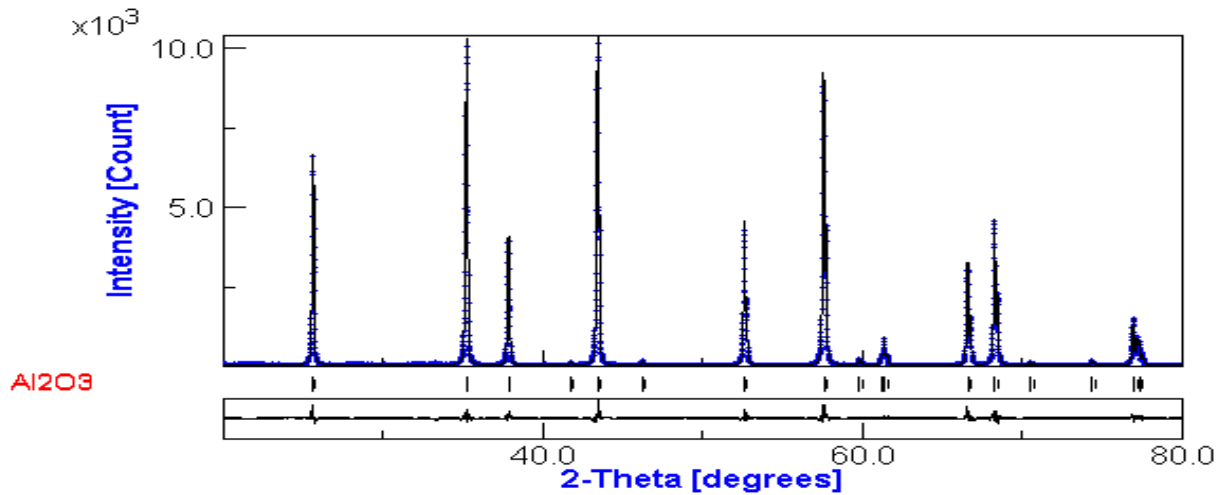


Figura 1. Difratoograma refinado pelo método de Rietveld para a amostra de Al₂O₃ pura, sinterizada a 1500°C por 120 min.

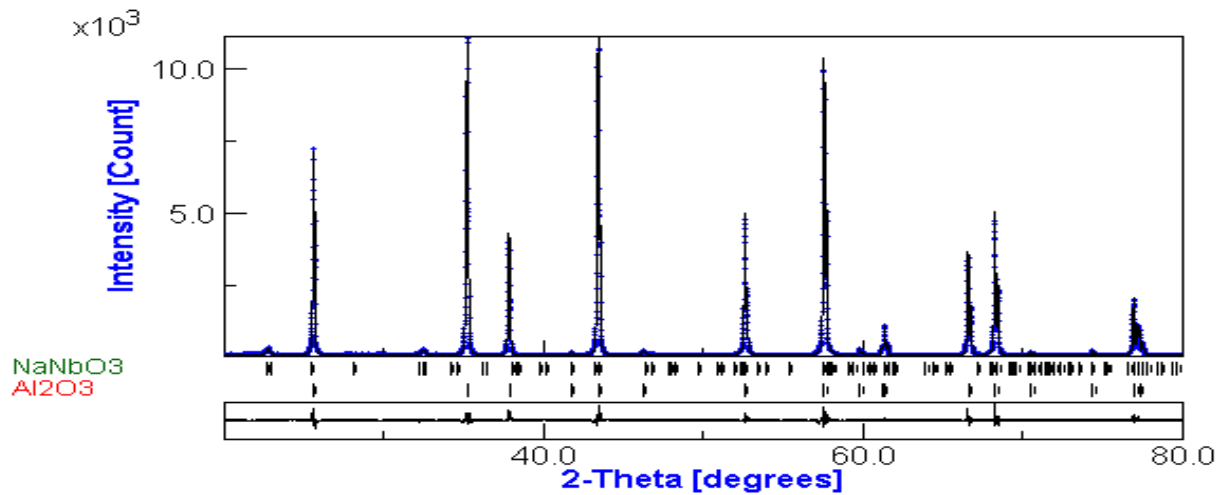


Figura 2. Difratoograma refinado pelo método de Rietveld para a amostra de Al₂O₃ com 1% m/m de Nb₂O₅, sinterizada a 1500°C por 120 min.

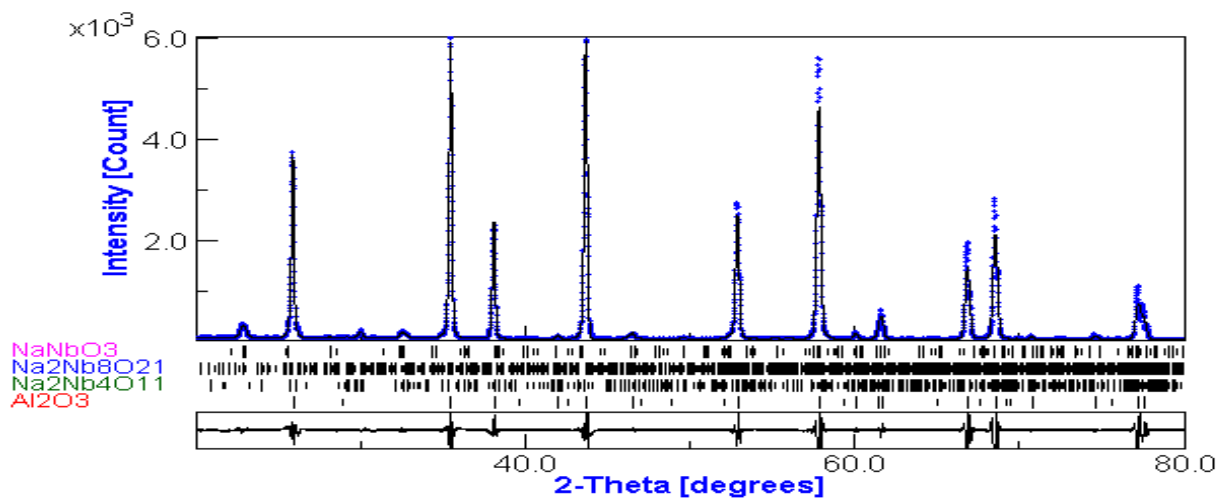


Figura 3. Difratoograma refinado pelo método de Rietveld para a amostra de Al₂O₃ com 2% m/m de Nb₂O₅, sinterizada a 1500°C por 120 min.

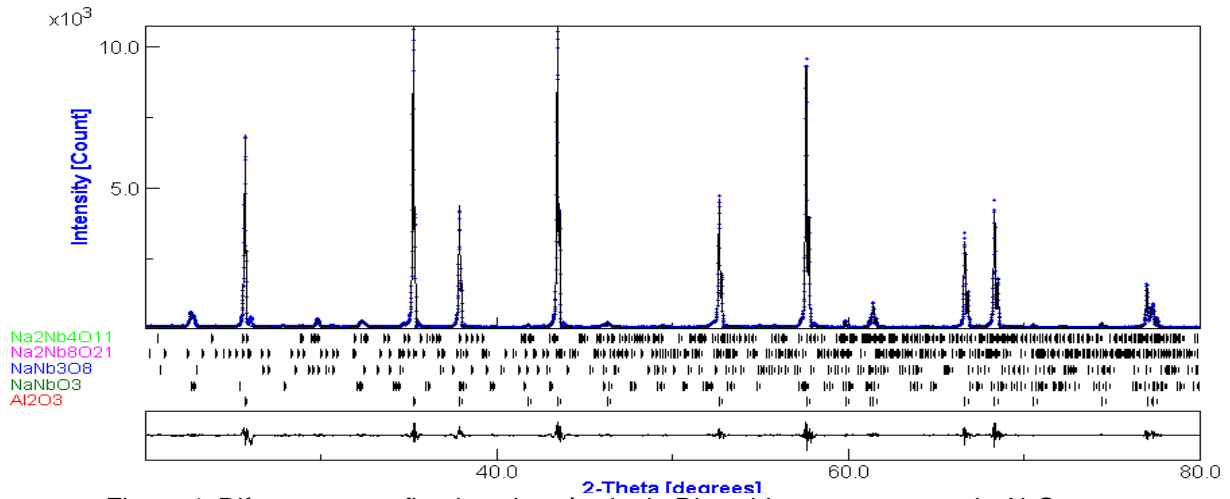


Figura 4. Difratoograma refinado pelo método de Rietveld para a amostra de Al_2O_3 com 3% m/m de Nb_2O_5 , sinterizada a 1500°C por 120 min.

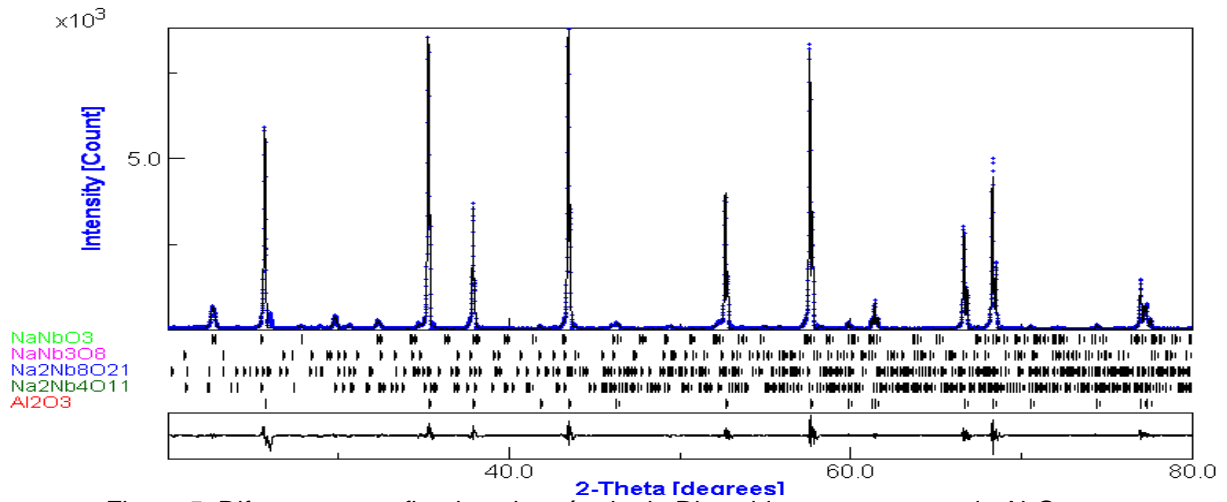


Figura 5. Difratoograma refinado pelo método de Rietveld para a amostra de Al_2O_3 com 4% m/m de Nb_2O_5 , sinterizada a 1500°C por 120 min.

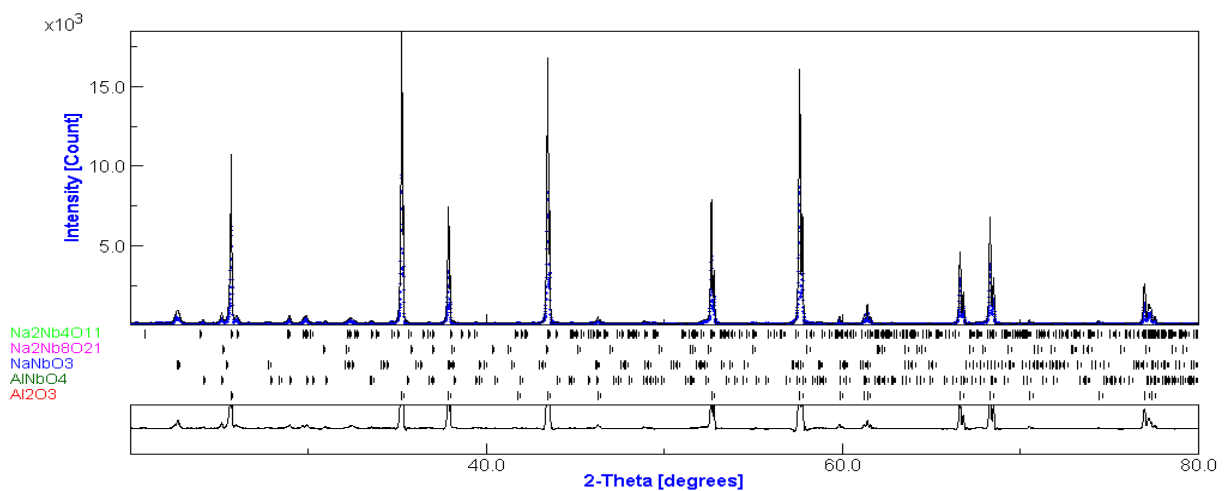


Figura 6. Difratoograma refinado pelo método de Rietveld para a amostra de Al_2O_3 com 5% m/m de Nb_2O_5 , sinterizada a 1500°C por 120 min.

Verificou-se que, a partir da adição da fração mássica de 1% de Nb_2O_5 houve a formação de fases minoritárias de niobatos sódicos. Estes niobatos foram identificados como NaNbO_3 , NaNb_3O_8 , $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ e $\text{Na}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ e suas reflexões podem ser visualizadas nas Figuras de 1 a 6.

A formação destas fases minoritárias de niobatos sódios está possivelmente relacionada à reação do Nb_2O_5 com o Na_2O presente em proporções de 0,5% como impureza da Al_2O_3 (Tabela 1).

Observou-se, também, que a partir de 2% m/m de Nb_2O_5 incorporado à Al_2O_3 , niobatos sódicos com maiores células unitárias como NaNb_3O_8 , $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ e $\text{Na}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ foram formados. A formação de AlNbO_4 (niobato de alumínio), prevista para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ só foi constatada a partir da adição de 5% de Nb_2O_5 , uma vez que a solubilidade do Nb_2O_5 à Al_2O_3 é pequena como relatado por Roth e colaboradores⁽⁸⁻⁹⁾. Desta forma, a reação entre Nb e Na ocorreu de modo preferencial entre 1 e 4% m/m de Nb_2O_5 incorporado, muito possivelmente devido a periodicidade química destes dois elementos.

Nas Figuras de 1 a 6, também podem ser observadas as reflexões características da fase α (alfa) da Al_2O_3 , também conhecida como corundum.

Foram obtidos para os refinamentos, indicadores numéricos considerados satisfatórios. Há uma tendência na elevação destes indicadores com o aumento do teor de Nb_2O_5 adicionado e este fato está relacionado ao maior número de fases minoritárias formadas e, conseqüentemente, maior complexidade de refinamento.

Possivelmente melhores indicadores numéricos poderiam ter sido obtidos se fossem coletados difratogramas até ângulos mais elevados, como $130^\circ 2\theta$, em que todas as reflexões fossem refinadas⁽²⁾.

Deve-se considerar também, que o balanço estequiométrico entre reagentes e produtos é dificultado, uma vez que uma série de fatores pode contribuir para o deslocamento do mesmo, como imprecisões relacionadas ao erro experimental e contaminações químicas inerentes às etapas dos processos utilizados.

As microestruturas por MEV das amostras estudadas são apresentadas na Figura 7.

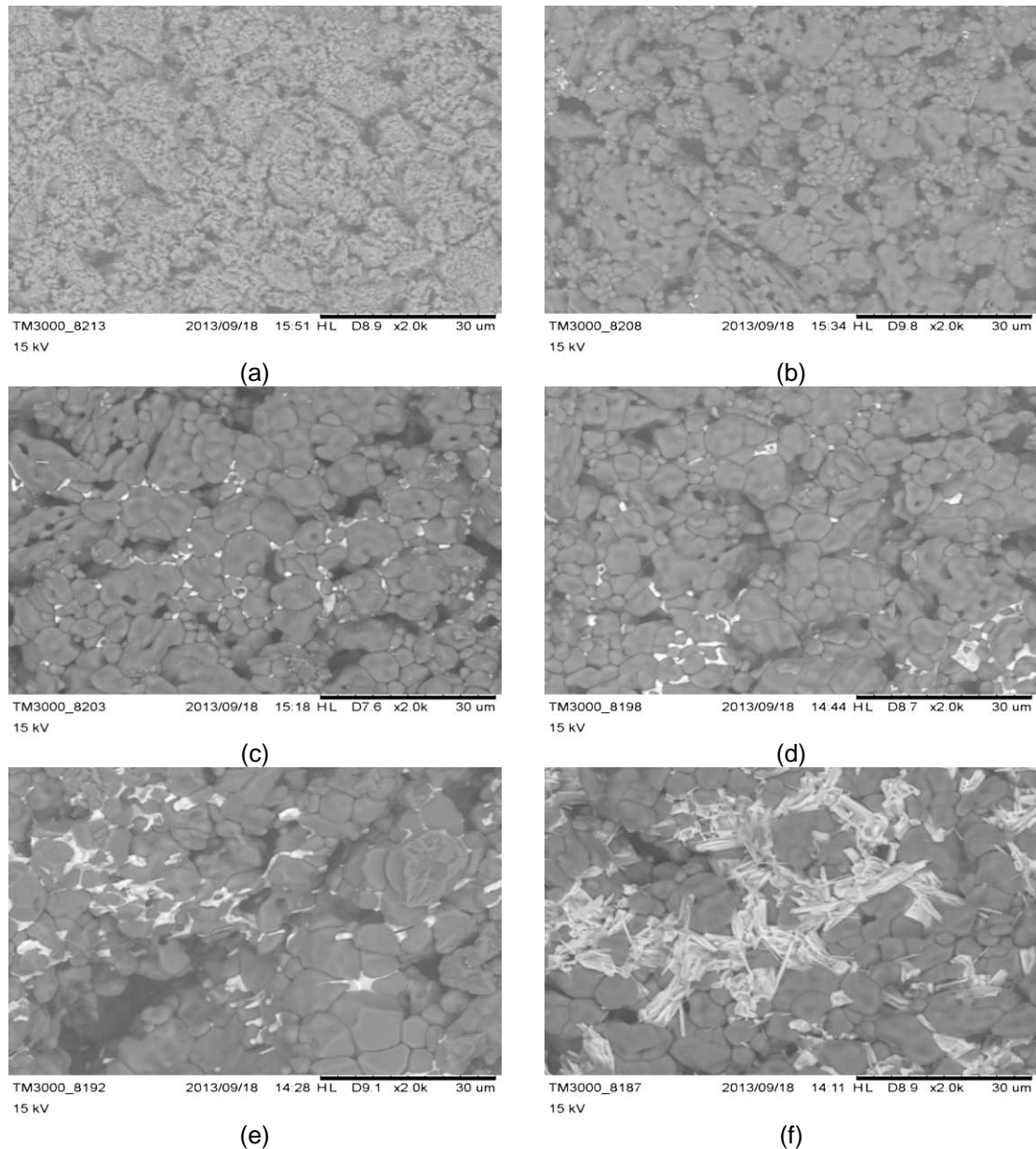


Figura 7. Microestrutura por MEV das amostras de Al₂O₃ contendo (a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%, (e) 4% e (f) 5% de Nb₂O₅ (2000X).

Foi observado que com o aumento da fração mássica de Nb₂O₅ a Al₂O₃, a formação de fase intergranular mostrou-se mais pronunciada ⁽⁹⁾.

Esta fase rica em Nb é condizente com as fases minoritárias de NaNbO₃, NaNb₃O₈, NaNb₃O₈, Na₂Nb₄O₁₁, Na₂Nb₈O₂₁ e AlNbO₄ identificadas por DRX.

A adição de pequenas quantidades de Nb₂O₅, totalmente solubilizadas na matriz de Al₂O₃ pode promover o crescimento do tamanho dos grãos. No entanto, a partir da adição de 1% m/m de Nb₂O₅ já foram observadas fases minoritárias em regiões intergranulares (NaNbO₃, NaNb₃O₈, NaNb₃O₈, Na₂Nb₄O₁₁ e Na₂Nb₈O₂₁), não previstas no sistema Al₂O₃-Nb₂O₅.

A partir de 5% m/m de Nb_2O_5 é evidente a formação de fase intergranular atribuída à formação de AlNbO_4 , prevista no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e identificada por DRX.

Estas fases são responsáveis por barrar o crescimento dos grãos da Al_2O_3 com o aumento da temperatura e tempo de sinterização.

Observaram-se, ainda, poros inerentes à microestrutura do material.

A Figura 8 apresenta os espectros de Raman das amostras estudadas.

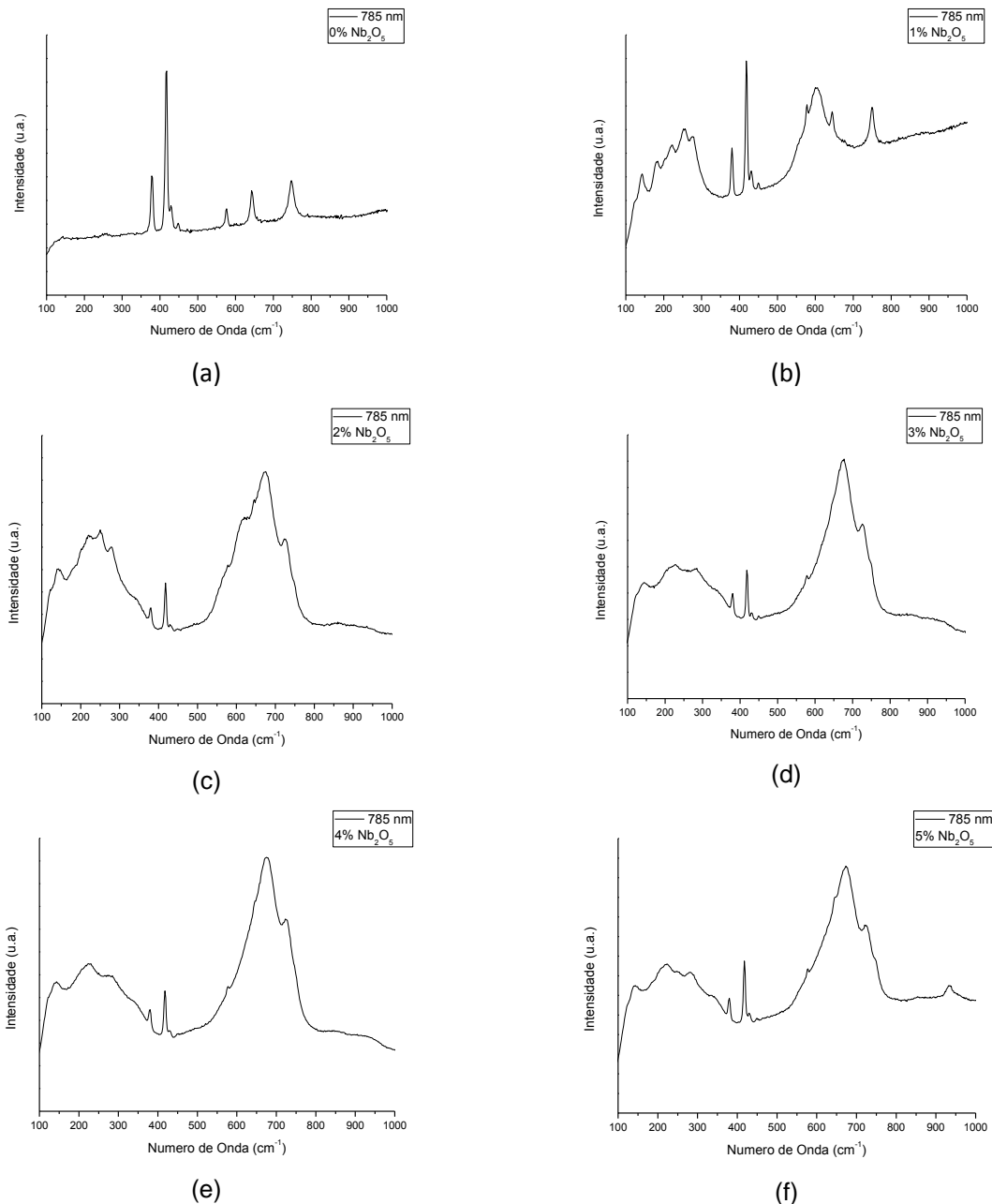


Figura 8. Espectros Raman das amostras de Al_2O_3 contendo (a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%, (e) 4% e (f) 5% de Nb_2O_5 .

Uma vez que os niobatos sódicos identificados e quantificados por DRX não eram esperados para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, foram realizadas espectroscopias de

Raman com a finalidade de comprovação dos resultados prévios. De acordo com os espectros de Raman apresentados na Figura 8, é possível verificar bandas vibracionais específicas da Al_2O_3 (a) sem adição de Nb_2O_5 . A partir da adição de 1% m/m de Nb_2O_5 (b-f) verificam-se bandas vibracionais nas regiões de $200 - 300 \text{ cm}^{-1}$ e 600 a 800 cm^{-1} , características de niobatos sódicos como o NaNbO_3 ^(10,11).

CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados neste trabalho, puderam ser quantificadas pelo método de Rietveld as fases cristalinas formadas a partir da adição de 1% m/m de Nb_2O_5 a Al_2O_3 e identificadas como NaNbO_3 , NaNb_3O_8 , NaNb_3O_8 , $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ e $\text{Na}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$. A fase AlNbO_4 , prevista no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, no entanto, só foi identificada nas amostras com 5% m/m de Nb_2O_5 . A formação das fases sódicas foi atribuída a reações entre o Nb_2O_5 e o Na_2O , indicando uma reação preferencial do Nb com o Na para o tipo de alumina utilizada no trabalho. Estas fases intergranulares também foram observadas por MEV, em maiores proporções para as amostras com maior teor de Nb_2O_5 , assim como a porosidade aberta inerente à microestrutura do material.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Albemarle-Martinswerk e à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pelo fornecimento das matérias-primas.

REFERÊNCIAS

1. BISH, D. L.; POST, J. E. Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method. *Am. Mineral*, 1993.
2. CORDEIRO, L. N. P. Análise da variação do índice de amorfismo da cinza da casca de arroz sobre a atividade pozolânica. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
3. DINNEBIER, R. E.; BILLINGE, S. J. L. Powder Diffraction: theory and practice. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009.
4. PHILLIPPO, S.; NAUD, J.; VERKAEREN, J. Geochemical evaluation of the Lueshe niobium deposit (Zaire) by Rietveld quantitative X-ray diffraction. *Appl. Geochem.*, 1997.
5. WILL, G. Powder Diffraction: The Rietveld method and the Two-Stage method. Springer, Berlim, 2006.

6. MCCUSKER, L. B.; VON-DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUER, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. J. Appl. Cryst., v.32, p.36-50, 1999.
7. YOUNG, R. A. The Rietveld Method. Oxford University Press, 1993.
8. ROTH, R. S., NEGAS, T., COOK, L. P. Phase diagrams for ceramists. J. Am. Ceram. Soc., v.4, p.117, 1981.
9. HSU, Y. Influence of Nb₂O₅ additive on the densification and microstructural evolution of fine alumina powders. Mater. Sci. Eng., A, v.399, p.232-237, 2005.
10. HSIAOA, Y., CHANGA, Y., FANGB, T., CHANGC, Y., CHAID, Y. Microstructural, Raman and dielectric properties of (1-x)NaNbO₃-xBiCrO₃ biphasic ceramics. J. Alloys Compd., v.430, p.313-319, 2007.
11. AYDIA, A., KHEMAKHEMA, H., SIMONB, A., MICHAUB, D., DER MÜHLLB, R. Study of ceramic materials in the SrSnO₃-NaNbO₃ system by X-ray diffraction, dielectric and Raman spectroscopy. J. Alloys Compd., v.484, p.356-359, 2009.

RIETVELD QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS OF HIGH SURFACE AREA COMMERCIAL ALUMINA DOPED WITH NIOBIA

ABSTRACT

Qualitative analysis of crystalline phases present in a given material is crucial for its characterization, but it is from the quantification of these phases that the phenomena related to the diffusion of new elements in a ceramic matrix, the formation and precipitation of minority phases and the microstructural evaluation can be better studied and understood. In this work, high surface area commercial alumina was doped with niobia in mass fractions of 1 to 5%. The specimens, uniaxially pressed (60 MPa), were sintered at 1500 °C for 120 min. The crystalline phases were determined by X-ray Diffraction (XRD) and quantified by the Rietveld method. The microstructure of the samples was also evaluated by scanning electron microscopy (SEM). The results indicated the appearance of minority phases of NaNbO₃ and AlNbO₄, present in the grain boundaries of alumina.

Keywords: alumina, Nb₂O₅, sintering, phase quantification, Rietveld method.