

Difratometria de Pó com Nêutrons Utilizando o Método de Rietveld.

Professores Responsáveis

Carlos B. R. Parente e Vera L. Mazzocchi

Participantes

Carlos Henrique Gorges Vici (UEL), Luiz Vicente Gomes Tarelho (IPEN) e
Sabrina Metairon (IPEN)

RESUMO

Neste trabalho foi empregado o programa DBWS, de refinamento estrutural a partir de diagramas de difração de pó, obtidos com raios-x ou nêutrons. O programa utiliza o método de Rietveld e permite o refinamento de diagramas obtidos com amostras contendo mais de uma fase cristalina. O objetivo do trabalho foi familiarizar os participantes do curso com este método. Para isto, foram utilizados dados de difração de nêutrons, pré-existent, da fase γ de uma austenita de Fe-Cr-C. Foram refinados o fator de escala entre os diagramas teórico e experimental, a posição zero do difratômetro, a função radiação de fundo, o parâmetro da rede cúbica da fase, o parâmetro térmico isotrópico e os parâmetros da função gaussiana assumida para os picos. No modelo de estrutura adotado, átomos de Fe ocupam totalmente as posições 4b e 24e, do grupo espacial Fm3m, e substitucionalmente as posições 4a, normalmente ocupadas somente por átomos de Cr, na concentração de 34,8 at.%. Por outro lado, os átomos de C ocupam intersticialmente as posições 8c e 24e, em proporções iguais a 5,32 at.%. Os fatores de discordância simples e ponderado, encontrados no último ciclo de refinamento, foram $R = 5,93\%$ e $R_{wp} = 8,14\%$, respectivamente.

INTRODUÇÃO

O baixo fluxo de um feixe monocromático de nêutrons, obtido em um reator, quando comparado com aquele proveniente de uma fonte de raios-x, resulta na necessidade de cristais bastante grandes (pelo menos 1 mm^3 , em um reator de alto fluxo) para a realização de experimentos que utilizam monocristais. A dificuldade na preparação de tais cristais estimulou o desenvolvimento de técnicas de difração de nêutrons com amostras policristalinas, a tal ponto que elas podem agora ser usadas para refinar estruturas de baixa simetria. Um refinamento convencional, usando fatores de estrutura a partir de intensidades integradas isoladas obtidas com amostras policristalinas, é factível para estruturas de alta simetria, mas é impraticável para aquelas com baixa simetria, devido à superposição entre reflexões de Bragg adjacentes.

Rietveld desenvolveu um método de refinamento de estruturas cristalinas, a partir de diagramas de pó obtidos com nêutrons, que usa o perfil do diagrama em lugar das intensidades integradas dos seus picos. O refinamento é feito por mínimos quadrados, de forma a minimizar a diferença entre os perfis observado e calculado. Para isto, é assumido que as reflexões têm a forma gaussiana, e a intensidade calculada em cada ponto no perfil é obtida pela soma das contribuições das gaussianas que se sobrepõem naquele ponto. Adicionalmente aos parâmetros estruturais do refinamento (parâmetros da rede, coordenadas atômicas, ocupância e fatores de temperatura), são necessários outros parâmetros e fatores de correção: um erro na origem do posicionamento angular do contador, três parâmetros que descrevem a forma das gaussianas, o número de fases presentes, a função orientação preferencial, entre outros. O método original de Rietveld (1,2), foi adaptado para ser usado com diagramas obtidos com raios-x, provenientes de fontes comuns ou de síncrotrons.

O refinamento de Rietveld parte da existência de um modelo para a estrutura em estudo, mesmo que esse modelo não seja perfeito (3). Com um

modelo, pode-se calcular a intensidade em uma posição angular i (y_{ic}) e compará-la com a intensidade observada correspondente (y_{io}). De acordo com Rietveld (2), o modelo pode ser refinado pela minimização, por um processo de mínimos quadrados, do resíduo

$$S = \sum w_i |y_{io} - y_{ic}|^2 \quad (1)$$

onde w_i é um peso adequado dado por

$$(w_i)^{-1} = \sigma_i^2$$

onde σ_i é o desvio padrão normalmente composto por duas parcelas, uma associada com a intensidade do pico e a outra com a intensidade da radiação de fundo (y_{ib}). A intensidade y_{ic} é a soma das contribuições das reflexões de Bragg vizinhas e da radiação de fundo. Ela é dada por:

$$y_{ic} = s \sum_k m_k L_k |F_k|^2 G(\Delta\theta_{ik}) + y_{ib}$$

onde s é o fator de escala, L_k é o fator de polarização de Lorentz para a reflexão k , F_k e m_k são os fatores de estrutura e de multiplicidade dessa reflexão, respectivamente, $\Delta\theta_{ik} = 2\theta_i - 2\theta_k$ onde $2\theta_k$ é a posição calculada do pico de Bragg corrigida para o deslocamento da origem da posição do detetor, e $G(\Delta\theta_{ik})$ é a função perfil da reflexão. No caso de nêutrons, esta função é assumida ser uma gaussiana dada por:

$$G(\Delta\theta_{ik}) = [C_0^{1/2} / (H_k \pi^{1/2})] \exp(-C_0 X_{ik}^2)$$

onde $C_0 = 4 \ln 2$, $X_{ik} = \Delta\theta_{ik} / H_k$. H_k é a largura na meia-altura da k -ésima reflexão de Bragg e é dada por:

$$H_k = (U \operatorname{tg}^2 \theta + V \operatorname{tg} \theta - W)^{1/2} \quad (2)$$

onde U , V e W são parâmetros do perfil, também refinados.

A função radiação de fundo y_{ib} e sua variação com o ângulo é usualmente definida pelo refinamento dos coeficientes b_n de uma série de potências em 2θ :

$$y_{ib} = \sum_n b_n (2\theta_i)^n \quad (3)$$

Todos os parâmetros descritos acima são introduzidos no processo de refinamento de Rietveld de acordo com a expressão (1). Os parâmetros a serem ajustados pelo refinamento incluem os parâmetros da cela unitária, os parâmetros das posições atômicas e térmicos, além daqueles que definem as funções G e y_{ib} .

A concordância entre os perfis calculado e observado é estimada por diversos indicadores. Os mais comumente utilizados são:

- o fator de discordância simples $R = \sum |y_{io} - y_{ic}| / \sum y_{io}$.
- o fator de discordância ponderado $R_{wp} = [\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2 / \sum w_i y_{io}^2]^{1/2}$.

Segundo Arbutov et al. (4), as austenitas de Fe-Cr-C apresentam-se ordenadas em uma super-rede cúbica de faces centradas Fe₇Cr, pertencente ao grupo espacial Fm3m, com parâmetro de rede da ordem de 7,2 Å. Os átomos de Fe ocupam as posições especiais 4d e 24d do grupo espacial, os átomos de Cr as posições 4a e os de C as posições 8c e 24e, estes últimos em ocupação parcial. Neste trabalho, foi adotado o modelo proposto por esses autores, porém modificado. A modificação consistiu na introdução de átomos de Fe dividindo a ocupação das posições dos átomos de Cr. Uma melhor descrição do modelo é feita mais adiante.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Toda a parte experimental, de que trata o presente trabalho, foi realizada no difratômetro de nêutrons do IPEN-CNEN/SP. Este é um instrumento de propósitos múltiplos que serve para medições com amostras monocristalinas e policristalinas. Está instalado junto ao Reator de Pesquisas IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP, de 2 MW de potência térmica. É comandado por microcomputador que, além de acionar todos os 5 movimentos angulares do instrumento, providencia a coleta de dados. Um programa de computador permite a

programação da operação do difratômetro, a fim de se obter a coleta automática dos dados. Para as medições de textura, o difratômetro conta com um goniômetro de 4 círculos (ω , ϕ , χ e Σ).

A amostra utilizada é uma liga de composição nominal, em peso, Fe-8%Cr-1,2%C, preparada no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Uma análise química feita nesse Departamento, resultou em uma composição contendo 7,55%-Cr e 1,14%-C. A amostra tinha a forma de um cilindro com aproximadamente 15 mm de diâmetro e 30 mm de altura. Com esta amostra, foi obtido um diagrama no intervalo 2θ de 10 a 68° , com passo angular de $0,1^\circ$. A intensidade de cada ponto foi medida com monitor pré-fixado em 60000 contagens, o que resultou em um tempo de aproximadamente 25 minutos por ponto.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O modelo de estrutura, considerado neste trabalho, é apresentado na Tabela 1 onde as frações atômicas do Cr, nas posições 4a, e do C, nas posições intersticiais 8c e 24e, foram calculadas a partir da composição resultante da análise química já citada. Os valores para as amplitudes de espalhamento coerente de nêutrons, utilizados no cálculo, foram (5): $b_{Fe} = 0,95 \cdot 10^{-12}$ cm, $b_{Cr} = 0,352 \cdot 10^{-12}$ cm e $b_C = 0,665 \cdot 10^{-12}$ cm.

Para efeito de simplificação, foram considerados parâmetros térmicos isotrópicos iguais para todos os tipos de átomos, e não foi refinado o parâmetro de posição atômica x , do átomo de C na posição 24e. O valor adotado foi o mesmo de Arbusov et al. (4), ou seja $x = 0,25$. No total foram feitos 12 ciclos de refinamento, correspondendo aos 12 parâmetros refinados, conforme pode ser visto na Tabela 2. Nesta tabela, os parâmetros aparecem na ordem em que foram sendo refinados, e os valores correspondem aos obtidos após o final de cada ciclo

de refinamento. Deve-se notar que foram considerados 5 termos para a função radiação de fundo, representada pela eq. (3), cujos coeficientes são indicados por b_0 , b_1 , b_2 , b_3 e b_4 . Os valores correspondentes ao ciclo de refinamento no. 12, correspondem aos valores finais obtidos. Deve-se notar que U, V e W, que correspondem aos parâmetros da largura na meia altura da função gaussiana de acordo com (2), foram refinados na ordem apropriada, com o parâmetro térmico isotrópico (B_{iso}) intercalado, de acordo com a praxe de refinamento. O fato do valor de V, após ser refinado, ter resultado negativo, indica uma correta convergência do refinamento.

Tabela 1 - Posições especiais ocupadas pelos átomos da liga no grupo espacial $Fm\bar{3}m$, coordenadas e concentrações atômicas, números de ocupação.

Átomos	Posições Especiais	Coordenadas Atômicas	Concentrações (at. %)	Números de Ocupação
Fe (1)	4a	0,0,0	34,8	0,00725
Fe (2)	4b	1/2,1/2,1/2	100	0,02083
Fe (3)	24d	0,1/4,1/4	100	0,125
Cr	4a	0,0,0	65,2	0,01358
C (1)	8c	1/4,1/4,1/4	5,32	0,00222
C (2)	24e	x,0,0	5,32	0,00665

Tabela 2 - Parâmetros obtidos durante os ciclos de refinamento.

Ciclo	Scale	Zero (°)	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	a (Å)	W	B _{iso} (Å ⁻²)	U	V
1	0,0855											
2	0,120	-0,249										
3	0,117	-0,253	1515,20									
4	0,115	-0,256	1211,20	114,33								
5	0,115	-0,259	1378,73	-70,97	33,42							
6	0,115	-0,261	1232,03	239,76	-103,48	16,07						
7	0,114	-0,263	1413,10	-394,63	401,73	-112,30	12,13					
8	0,115	-0,222	1413,78	-397,24	404,08	-123,04	12,21	7,2060				
9	0,273	-0,184	1436,99	-374,65	253,91	-62,39	5,59	7,2116	0,56394			
10	0,318	-0,187	1435,05	-369,58	244,84	-59,87	5,47	7,2113	0,53449	0,6034		
11	0,290	-0,204	1441,26	-418,68	312,58	-80,78	7,11	7,2083	0,21577	0,0075	2,09785	
12	0,288	-0,205	1443,02	-424,35	315,05	-80,60	7,01	7,2082	0,82643	0,0354	0,00569	-3,1238

A figura 1 apresenta o diagrama experimental, na forma de pontos, e o diagrama teórico, como linha contínua, obtido após o último ciclo de refinamento. Apresenta também o diagrama diferença, obtido em forma ponderada segundo a expressão:

$$y_{iw} = (y_{io} - y_{ic}) / (y_{io})^{1/2}.$$

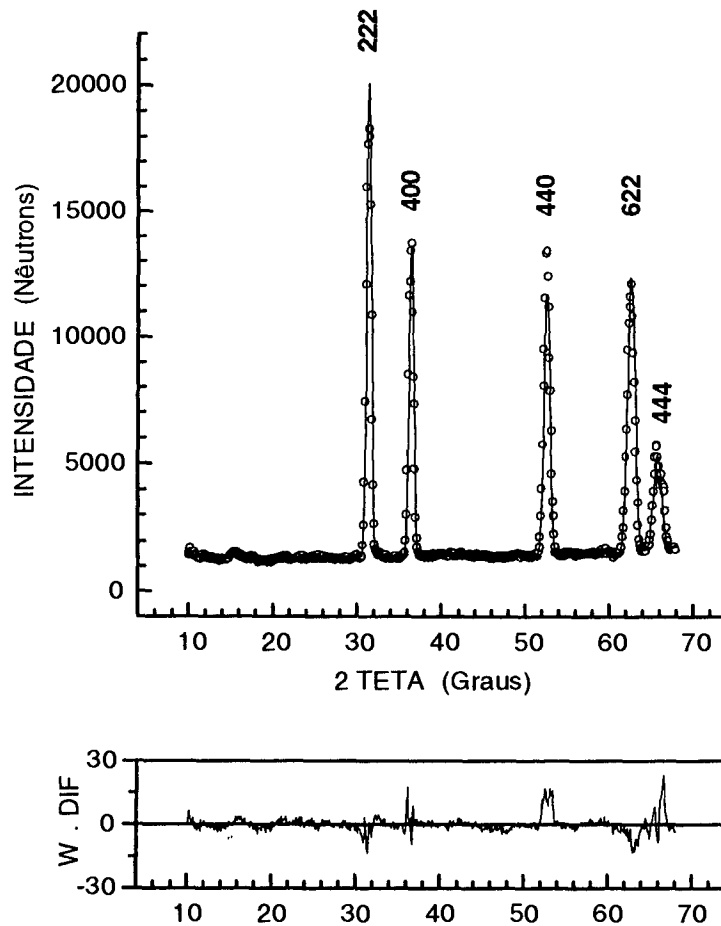


Figura 1 - Diagrama de difração de nêutrons da austenita Fe-8%Cr-1,2%C e o correspondente diagrama diferença. Os índices indicados correspondem às reflexões principais.

Finalmente, os valores para os fatores de discordância simples e ponderado, encontrados após o último ciclo de refinamento, foram $R = 5,93\%$ e $R_{wp} = 8,14\%$, respectivamente.

CONCLUSÕES

A análise realizada neste trabalho, embora simples, permitiu a aplicação dos princípios básicos de um refinamento estrutural, a partir de dados obtidos com difração de nêutrons em uma amostra policristalina, utilizando o método de Rietveld. Levando em conta as simplificações introduzidas no processo de refinamento, os valores dos fatores de discordância, acima indicados, podem ser considerados satisfatórios.

REFERÊNCIAS

- 1) RIETVELD, H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. Acta Cryst. 22, 151-2, 1967.
- 2) RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. J. Appl. Cryst. 2, 65-71, 1969.
- 3) GIACOVAZZO, C.; MONACO, H.L.; VITERBO, D.; SCORDARI, F.; GILLI, G.; ZANOTTI, G.; CATTI, M. Fundamentals of Crystallography. Edited by C. Giacovazzo, International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1994.
- 4) ARBUZOV, M.P.; GOLUB, S.YA.; KARPETS, M.V. Ordering structure of austenite of chromium steel. Phys. Met. Metall. 62, 1, 95-99, 1986.
- 5) BACON, G.E. Neutron Diffraction. 3 ed. Oxford, Clarendon Press, 1975.