

**COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA ANÁLISE
QUANTITATIVA DE FASES DOS POLIMORFOS DA ZIRCÔNIA POR DIFRAÇÃO
DE RAIOS X COM APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RIETVELD E MÉTODOS
TRADICIONAIS**

Elizabeth Fancio; Dolores Ribeiro Ricci Lazar; Nelson Batista de Lima

IPEN/CNEN-SP

Caixa Postal 11049- CEP 05422-970 – Pinheiros/SP

E-mail : beth@imexis.com.br

Resumo

A concentração de fases de amostras de zircônia monoclinica, dopada com várias concentrações molares de ítria (2% a 8,5% mol de Y_2O_3), foi analisada pelo método polimorfo e pelo método de Rietveld. Os polimorfos da zircônia, obtidos para estas concentrações de Y_2O_3 apresentam sobreposição de picos, o que dificulta a análise por métodos tradicionais. A análise qualitativa mostrou a presença de duas fases (monoclinica + tetragonal ou tetragonal + cúbica) em cada amostra. O tamanho médio de partículas, verificado por microscopia eletrônica de varredura, variou de 5 a 10 μ m para todas as fases. Este tamanho médio de partículas é adequado para difração de raios X e espera-se a redução dos efeitos de absorção. Os resultados obtidos na análise quantitativa de fases, com aplicação do método de Rietveld, apresentaram-se coerentes com os valores esperados, para cada concentração de ítria. A aplicação do método polimorfo, levou a resultados com diferenças de porcentagens de fases de até 10%, quando comparados ao método de Rietveld. O método polimorfo utiliza as intensidades integradas de picos isolados, determinando as porcentagens de fase com a aplicação de fatores de correção teóricos à soma das áreas dos picos.

O método de Rietveld utiliza o padrão de difração total, e portanto, os resultados obtidos por este método foram considerados mais exatos.

Palavras-chaves: zircônia, difração de raios X, método de Rietveld

Abstract

The scope of this research is the application of the Rietveld method and traditional methods for quantitative phase analysis of zirconia polymorphs (monoclinic, tetragonal and cubic). The analysis of the zirconia polymorphs was chosen due to the difficulties related to the peaks overlap.

The samples of zirconia polymorphs were obtained from zirconia doped with yttria at 2% to 8.5 molar % concentrations. The data were collected in a X-ray diffractometer Rigaku, Dmax2000 model, with counting step of 0.02° and counting time of 8 seconds.

The samples of zirconia polymorphs have two phases (monoclinic + tetragonal or tetragonal + cubic) and the particle size was in the range of 5-10 μm for all powders. This particle size is adequate for X-ray diffraction and it is expected a reduction for the absorption effects. The absorption coefficients for polymorphic materials are very close and, considering the reduced particle size, microabsorption effect is negligible. When the refinement was applied for the high angle interval, the results were practically the same for the total pattern. It may be concluded that surface roughness has no effects on the results.

The polymorph method, compared with Rietveld method, yields differences in percentages up to 10%. The phase abundances, determined by Rietveld analysis were considered more accurate than by using the polymorph method, as Rietveld method makes use of the whole diffraction pattern rather than a few reflections.

Keywords : zirconia, X-ray diffraction, Rietveld method

1. Introdução

A zircônia é um material cerâmico utilizado em várias aplicações tecnológicas, devido a suas excelentes propriedades elétricas e estruturais. As cerâmicas produzidas a partir da zircônia apresentam valores elevados de dureza e tenacidade à fratura, boa resistência química e baixa condutividade térmica.

A zircônia apresenta três polimorfos bem definidos: as fases monoclinica, tetragonal e cúbica. À pressão e temperatura ambiente a estrutura estável é a monoclinica, que sofre transformações em torno de 1170°C, adquirindo estrutura tetragonal. A partir de temperaturas próximas a 2370°C, a forma tetragonal transforma-se em cúbica tipo fluorita, que é estável até o ponto de fusão (cerca de 2680°C)⁽¹⁾.

A adição de estabilizantes como óxido de magnésio, de cério ou ítrio, em diferentes concentrações, permite a estabilização das fases tetragonal e/ou cúbica à temperatura ambiente. Os materiais obtidos por este processo podem ser de três tipos: zircônia totalmente estabilizada na fase cúbica (cubic stabilized zirconia - CSZ), zircônia parcialmente estabilizada (partially stabilized zirconia - PSZ) e zircônia tetragonal policristalina (tetragonal zirconia polycrystals - TZP)⁽²⁾.

A estabilização das fases da zircônia com adição de Y_2O_3 tem sido estudada por vários autores⁽³⁻⁶⁾ e as pequenas diferenças encontradas na formação das fases, em função da quantidade de dopante, são decorrentes das diferenças na preparação do material, taxas de resfriamento e tratamento térmico.

Os resultados da análise quantitativa podem ser estimados: para 2 mol % de Y_2O_3 é provável que seja encontrada uma pequena quantidade de fase monoclinica em matriz tetragonal. O aumento da concentração do dopante resultará em um aumento da quantidade da fase tetragonal. A partir de 4,5 mol % de Y_2O_3 começa a formação da fase cúbica, junto à fase tetragonal. O aumento da quantidade de fase cúbica atinge o máximo para 8,5 mol % Y_2O_3 .

A quantificação das fases na zircônia dopada é fundamental para a determinação das propriedades e aplicações do material. Contudo, esta análise é bastante dificultada pela coexistência de fases, que impossibilita a utilização de padrões para comparação no cálculo das porcentagens das fases contidas na amostra. Além disso, ocorre sobreposição dos picos em quase toda a extensão do padrão de difração.

O objetivo deste trabalho é o estudo comparativo dos métodos aplicados para quantificação de fases dos polimorfos da zircônia.

Os métodos mais utilizados para quantificação de fases na zircônia por difração de raios X são: método polimorfo e método de matriz⁽⁷⁾. Nestes dois métodos são utilizadas intensidades de picos isolados para análise.

Dentre os métodos tradicionais, o método polimorfo tem sido escolhido para os cálculos porque leva a melhores resultados⁽⁸⁾. Os intervalos angulares utilizados no método polimorfo são^(9,10) : $27^\circ \leq 2\theta \leq 33^\circ$, $33^\circ \leq 2\theta \leq 38^\circ$, $72^\circ \leq 2\theta \leq 75^\circ$. Os picos de difração situados entre $27^\circ \leq 2\theta \leq 33^\circ$ são $(1\ 1\ \bar{1})$, $(1\ 1\ 1)$ da zircônia monoclinica e $(1\ 0\ 1)$ da zircônia tetragonal. Os cálculos das intensidades para as fases cúbica e tetragonal podem ser feitos nos intervalos: $33^\circ \leq 2\theta \leq 38^\circ$, utilizando-se as reflexões $(002)_t$, $(200)_t$ e $(200)_c$ ou $72^\circ \leq 2\theta \leq 75^\circ$ referentes aos picos $(400)_c$, $(400)_t$ e $(004)_t$. Ainda que estes intervalos sejam os mais viáveis para o cálculo, a sobreposição dificulta a deconvolução dos picos.

O método de Rietveld⁽¹¹⁾, por utilizar o padrão de difração total e métodos matemáticos de aproximação, leva a resultados precisos. Entretanto, exige mais tempo para a coleta de dados e análise dos padrões. O método polimorfo é mais rápido, tanto na execução quanto na coleta de dados, e pode ser utilizado quando a rapidez da análise é mais importante do que a precisão dos resultados.

2. O método polimorfo

a. Sistema monoclinico + tetragonal

Pode ser demonstrado que a intensidade calculada para uma reflexão (hkl) é dada pela equação⁽⁷⁾:

$$H_{hkl} = \frac{p(1 + \cos 2\theta \cos^2 2\theta_m)F(hkl)}{\mu(\sin \theta \sin 2\theta)U^2} \quad (1)$$

Onde k é uma constante, p é a multiplicidade da reflexão hkl, μ é o coeficiente de absorção linear, θ é o ângulo de Bragg, θ_m é o ângulo de Bragg para o monocromador, F(hkl) é o fator de estrutura, e U o volume da célula unitária.

A razão das intensidades integradas é definida por:

$$X_m = \frac{I_m(111) + I_m(11\bar{1})}{I_m(111) + I_m(11\bar{1}) + I_t(101)} \quad (2)$$

onde I_m e I_t representam as intensidades das fases monoclinica e tetragonal respectivamente.

A razão X_m pode se escrita :

$$X_m = \frac{v_m [H_m(\bar{1}11) + H_m(111)]}{v_m [H_m(\bar{1}11) + H_m(111)] + (1 - v_m) H_t(101)} \quad (3)$$

Onde v_m é a fração volumétrica da fase monoclinica e $v_t = (1 - v_m)$ é a fração da fase tetragonal.

Resolvendo a equação (3) para v_m :

$$v_m = \frac{PX_m}{1 + (P - 1)X_m} \quad (4)$$

Onde P é :

$$P = \frac{H_t(101)}{H_m(11\bar{1}) + H_m(111)} \quad (5)$$

O valor de P determinado por Toraya⁽⁸⁾ e outros é 1,340.

b. Sistema (cúbico + tetragonal)

A região analisada para o sistema cúbico + tetragonal contém os picos $(400)_c$, $(400)_t$ e $(004)_t$, situados entre $72,5^\circ$ e 75° . Outra região que pode ser analisada está entre 34° e 36° e contém o grupo de reflexões $\{200\}$. A linha $(200)_c$ está situada entre as linhas $(002)_t$ e $(200)_t$, causando a sobreposição destas três linhas de difração.

Analogamente à equação (2):

$$X_t = \frac{I(002)_t + I(200)_t}{I(002)_t + I(200)_t + I(200)_c} \quad (6)$$

A relação resultante não é linear e a curva deve ser aproximada para a relação pelo cálculo de P, como no caso anterior. O valor de P determinado por Schmid⁽⁷⁾ e outros é 0,727. Este método torna-se cada vez mais sujeito a erros, com o aumento da concentração da fase cúbica, quando a sobreposição fica mais evidente.

Para as reflexões $\{400\}$:

$$X_t = \frac{I(004)_t + I(400)_t}{I(004)_t + I(400)_t + I(400)_c} \quad (7)$$

O valor de P determinado por Howard⁽⁹⁾ e outros é 0,866. As intensidades integradas podem ser calculadas por três procedimentos: triangulação da área dos picos, intensidades observadas integradas pelo método de Rietveld e ajuste de curvas por métodos matemáticos, com a aplicação de curvas lorentzianas.

3. O método de Rietveld

O método de Rietveld permite a definição das posições e intensidades das reflexões de Bragg de modo que, mesmo havendo sobreposição dos picos, as intensidades das reflexões de cada fase podem ser avaliadas com boa precisão. A versão do programa de aplicação do método de Rietveld utilizada neste trabalho é a versão dbws9807, desenvolvida por R.A. Young, A. Saktivel, T.S.Moss, C.O. Paiva Santos⁽¹²⁾.

O fator de escala é a constante que ajusta a intensidade em relação a 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⁽¹³⁾:

$$W_p = \frac{S_p (ZMV)_p}{\sum [S_i (ZMV)_i]} \quad (8)$$

onde :

W_p = fração em peso da fase p

S = fator de escala

Z = número de fórmulas por célula unitária

M = massa da célula unitária

V = volume da célula unitária

4. Procedimento experimental

a. Preparação das amostras

As amostras de zircônia estabilizada foram obtidas a partir das soluções de oxicloreto de zircônio e de cloreto de ítrio, pela rota de co-precipitação de hidróxidos. Os precipitados obtidos foram submetidos a etapas de lavagem e tratamento por destilação azeotrópica. Após secagem a 80°C por 24h foram calcinados a 800°C por 1h. A estabilização da zircônia foi realizada com adição de Y_2O_3 em concentrações de 2 mol % a 8,5 mol %. As amostras foram analisadas por fluorescência de raios X para confirmação das concentrações de Y_2O_3 . As concentrações obtidas estavam de acordo com os valores nominais.

b. Coleta de dados

Os padrões de difração foram coletados nas seguintes condições: 40kV, 20mA, radiação de $\text{CuK}\alpha$, intervalo angular de 10° a 150° , fenda de divergência $1/2^\circ$, fenda de recepção 0,3mm, passo de contagem $0,02^\circ$ e tempo de contagem 8s.

c .Dados iniciais

Os dados cristalográficos necessários para iniciar os refinamentos foram coletados na literatura^(14,15) e são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Dados iniciais para o refinamento

Sistema cristalino	Grupo espacial	Parâmetros de rede
Monoclínico	$P2_1 / c$ (14)	$a = 5,1505 \text{ \AA}$ $b=5,2116\text{\AA}, c= 5,3137 \text{ \AA}$
Tetragonal	$P4_2 / nmc$ (137)	$a \ \&b = 3,6055\text{\AA}$ $c= 5,1797 \text{ \AA}$
Cúbico	$Fm3m$ (225)	$a =b =c = 5,0858 \text{ \AA}$

5. Resultados e discussão

a. Efeitos de absorção e rugosidade superficial

O tamanho das partículas do material pode alterar as intensidades integradas por efeitos de absorção^(16,17), influenciando os resultados finais da análise.

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura revelando uma variação de 5 a 10 μ m para as partículas do material. O método adotado para correção do efeito de microabsorção é o método de Brindley⁽¹⁸⁾. Os coeficientes de absorção linear dos polimorfos da zircônia são : $\mu_{\text{ZrO}_2\text{-c}} = 675,27 \text{ cm}^{-1}$; $\mu_{\text{ZrO}_2\text{-t}} = 637,73 \text{ cm}^{-1}$ e $\mu_{\text{ZrO}_2\text{-m}} = 633,27 \text{ cm}^{-1}$. Estes valores quando levados à relação de Brindley⁽¹⁸⁾, resultam em valores de correção muito próximos de 1. Portanto, considerando a homogeneidade do material e a variação do tamanho médio de partículas dentro de limites aceitáveis, não foi considerada a correção para o efeito de microabsorção.

Os efeitos de extinção e rugosidade superficial são dependentes do ângulo de difração, sendo mais evidentes em ângulos baixos . Os resultados obtidos para o refinamento com a exclusão dos ângulos baixos foram muitos próximos dos resultados para o padrão total. Pode-se concluir que estes efeitos não alteraram significativamente os resultados finais da análise.

b. Análise dos padrões de difração observados

A análise qualitativa das fases contidas no padrão de difração é um procedimento importante para verificação dos resultados esperados na análise quantitativa das fases. Esta análise permite a confirmação das fases presentes na amostra e estimativa da relação entre intensidades dos picos destas fases.

A análise qualitativa dos padrões obtidos para as concentrações 2 e 3 mol % de Y₂O₃, mostrou a presença do pico (1 1 $\bar{1}$) mais intenso da ZrO₂ monoclinica em $2\theta = 28,3^\circ$ e picos da ZrO₂ tetragonal. O resultado esperado para a análise quantitativa de fases é uma pequena porcentagem de ZrO₂ monoclinica, pois a razão das intensidades é bastante alta, como mostra a figura 1.

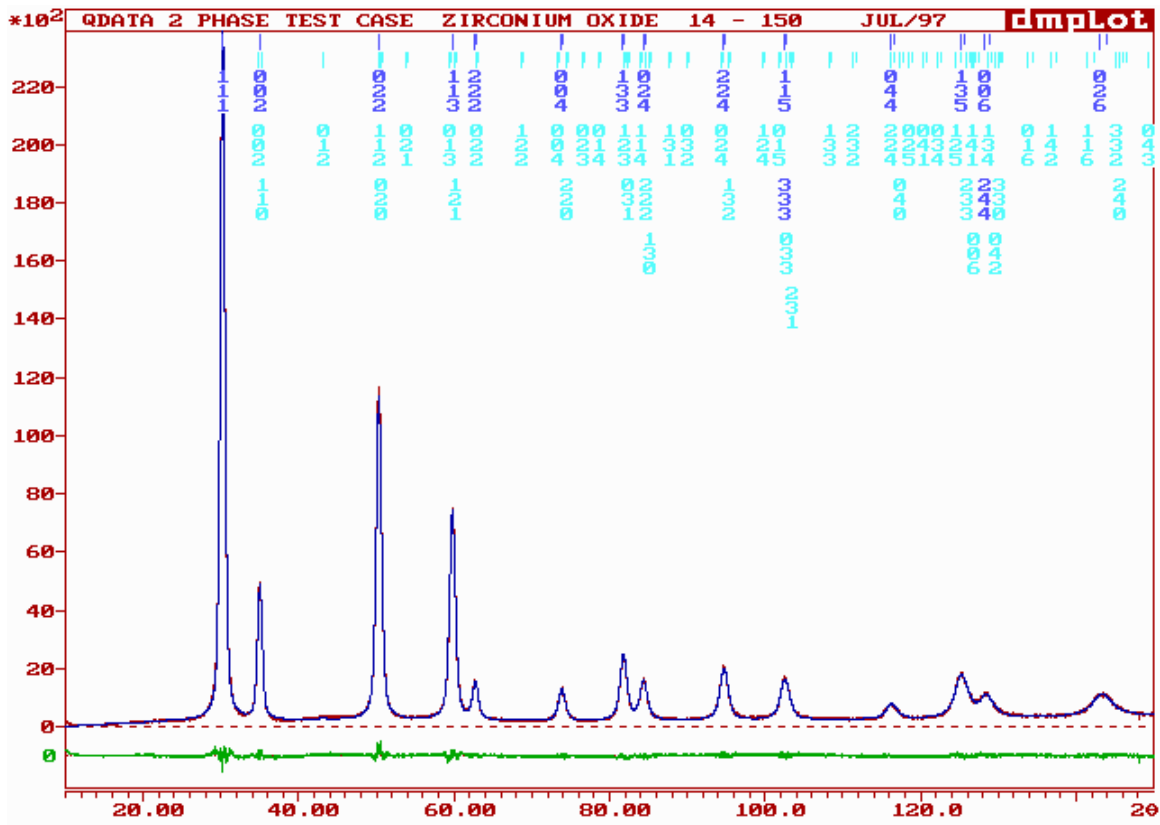


Figura 2 - Plotagem do refinamento de Rietveld para a ZrO_2 estabilizada com 8,5 mol % de Y_2O_3 .

A avaliação das intensidades individuais foi feita utilizando a plotagem dos padrões observados com aplicação do método polimorfo para todas as concentrações de Y_2O_3 . Os resultados estão na tabela 2.

As curvas lorentzianas mostraram melhor ajuste quando comparadas às gaussianas, mas a determinação das áreas depende da posição angular, o que torna o método instável.

A figura 3 mostra o resultado do ajuste de curvas lorentzianas para para ZrO_2 dopada com 4,5%mol de Y_2O_3

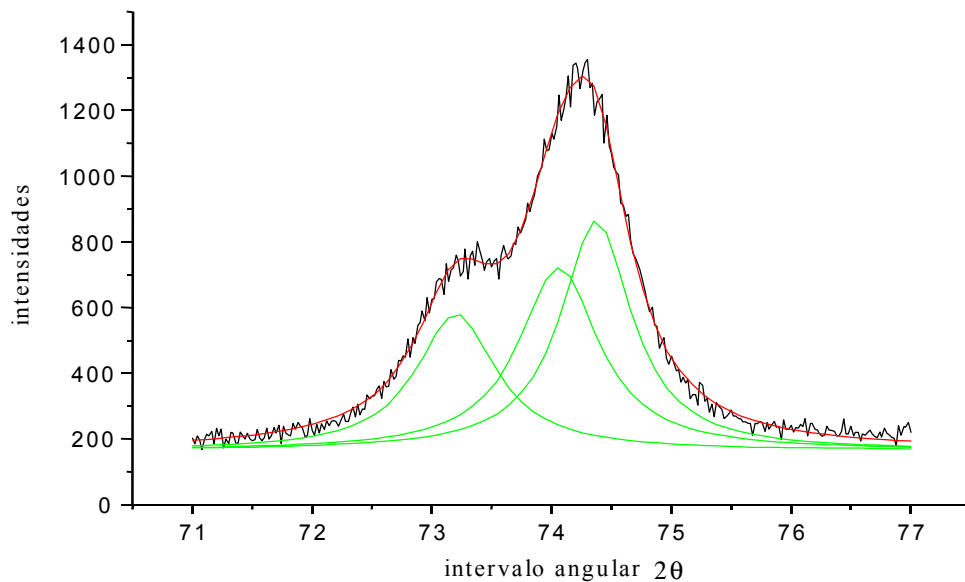


Figura 3 – Ajuste de curvas lorentzianas para ZrO₂ dopada com 4,5%mol de Y₂O₃

A determinação das porcentagens de fase por ajuste de curvas, não foi possível para algumas concentrações devido às dificuldades na avaliação das áreas e a reduzida concentração da zircônia tetragonal. Nestes casos, foram feitas estimativas por triangulação e pelas intensidades observadas.

Tabela 2 – Resultados da análise quantitativa de fases das amostras de ZrO₂-Y₂O₃ pelo método polimorfo e método de Rietveld

Y ₂ O ₃ mol%	<u>Metodo polimorfo</u>			<u>Rietveld</u>			
	<u>Δ^a</u>	<u>I_{obs}^b</u>	<u>Ajuste^c</u>				
2%	6,4%M	3,7%M	2,5%M				4,2%M
3%	4,6%M	2,8%M	2,0%M				2,4%M
				<u>hkl {200}</u>		<u>hkl {400}</u>	
Y ₂ O ₃ mol%	<u>Δ^a</u>	<u>I_{obs}^b</u>	<u>Ajuste^c</u>	<u>Δ^a</u>	<u>I_{obs}^b</u>	<u>Ajuste^c</u>	
4,5%	70,2%T	79,6%T	_____	71,1%T	77,8%T	69,4%T	77,3%T
6%	53,8%T	56,0%T	57,3%T	51,6%T	54,9%T	58,6%T	56,4%T
7,5%	30,9%T	30,9%T	22,4%T	20,4%T	24,2%T	_____	24,6%T
8,5%	4,7%T	5,8%T	_____	4,3%T	3,7%T	_____	8,2%T

a) Cálculo das intensidades por triangulação da área dos picos
 b) Intensidades observadas no método de Rietveld
 c) Cálculo das intensidades por métodos de ajuste de curvas

A função utilizada para os refinamentos de Rietveld foi a pseudo- Voigt. Esta função contém os coeficientes η_a e η_b , que definem a proporção entre as características lorentziana e gaussiana do perfil.

Os resultados do refinamento, apresentados na tabela 3, estão de acordo com as estimativas qualitativas. Os picos de difração foram obtidos com altas intensidades de contagem, mantendo R_e (resíduo esperado) em valores baixos. Os outros resíduos apresentam valores baixos e condizentes com R_e , mostrando uma boa aproximação entre os padrões observado e calculado. Os refinamentos foram refeitos eliminando-se a região de ângulos baixos, com o objetivo de avaliar a possibilidade da ocorrência de efeitos de absorção que poderiam alterar as intensidades. O refinamento de um intervalo angular menor, não alterou os resultados finais, apesar das intensidades maiores estarem localizadas em ângulos baixos. Os resultados obtidos por métodos tradicionais, comparados aos resultados obtidos pelo método de Rietveld, apresentam diferenças nas porcentagens calculadas que atingem até 10%.

Tabela 3- Resultados do refinamento pelo método de Rietveld da ZrO_2 estabilizada com Y_2O_3 .

Y ₂ O ₃ mol%	Resíduos (10°a 150°)/ (55°a150°)			Porcentagens calculadas	
	R _e	R _{wp}	S	(10°a 150°)	(55°a 150°)
2%	3,57/3,80	5,71/5,20	1,60/1,37	4,2%M	4,6%M
3%	3,41/4,08	5,85/6,08	1,57/1,49	2,4%M	2,8%M
4,5%	3,35/3,96	5,88/5,11	1,75/1,29	77,3%T	78,9%T
6%	3,60/4,00	6,36/5,18	2,20/1,29	56,4%T	57,8%T
7,5%	3,51/4,02	6,28/5,14	1,79/1,28	24,6%T	25,7%T
8,5%	3,55/4,07	5,72/5,30	1,61/1,30	8,2%T	8,7%T

4. Conclusões

A determinação das porcentagens de fase para a zircônia monoclinica, pelo método polimorfo é confiável, pois neste caso é possível isolar o pico ($\bar{1} 1 1$), situado em 28,03°.

O cálculo das áreas dos picos analisados para o caso tetragonal/cúbico é difícil e é extremamente sensível à metodologia utilizada, uma vez que um único pico pode ter reflexões sobrepostas de outras fases.

O aumento da porcentagem da fase cúbica e/ou tetragonal, nas amostras, dificulta ainda mais a análise para o método polimorfo. As variações das porcentagens obtidas é maior e o ajuste de curvas torna-se instável. Considerando-se esses aspectos e comparando-se os procedimentos adotados nos métodos de quantificação de fases estudados neste trabalho, verificou-se uma melhor precisão para o método de Rietveld, uma vez que este utiliza o padrão de difração total, ajustando a posição e as intensidades das reflexões.

5. Referências Bibliográficas

- 1- R.Stevens, Zirconia and zirconia ceramics. London,U.K. ;Magnesium Elektron,1986.
- 2- H.A.Heuer, M.Ruhle, Advances in Ceramics.**12** (1984),p.14-31.
- 3- M.Ruhle, N.Claussen, H.A.Heuer, Advances in Ceramics.**24**, (1988),p.352-369.
- 4- V.Lanteri, ,H.A.Heuer, E.T. Mitchell, Advances in Ceramics.**12** (1984),p.118-130.
- 5- H. Schubert, G..Petzow, Advances in Ceramics.**24** (1988),p.21-27.
- 6- A.C.Leach, J.Mater. Sci. Letters **6** (1987),p.303-304.
- 7- K.H.Schimd, J.Am.Ceram.Soc.**70** (1987),p.367-376.
- 8-,H.Toraya, M.Yoshimura, S.Somiya, J.Am.Ceram.Soc.**C-119-121**(1984).
- 9- C.J.Howard,E.H.Kisi, J.Am.Ceram.Soc.**73** (1990), p.3096-99.
- 10- C.J.Howard,R.J.Hill, J.Mater. Sci. **26** (1991),p.127-134.
- 11- H.M.Rietveld, J.Appl.Cryst.**2** (1969),p.65-71.
- 12- R.A.Young, A. Sakthivel, T.S.Moss, C.O. Paiva Santos, User's guide to program dbws9807 for Rietveld analysis of X Ray And Neutron Powder Diffraction Patterns; School of physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta,(1998).
- 13- R.A.Young, Using Rietveld method; School of Physics, Georgia Institute of Technology ;Atlanta,(1994).
- 14- K.D.Smith, W.H .Newkirk, Acta Cryst.**18** (1965), p.983-990.
- 15- C.J.Howard,J.R.Hill,E.B.Reichert, Acta Cryst.**B44** (1988), p.116-120.

- 16- W.Pitschke, H.Hermann, N. Mattern, Powder Diffr..**8** (1993), p.75-83.
- 17- C.J.Taylor, E.C. Matulis, J.Appl.Cryst.**24**(1991), p.14-17.
- 18- G.W. Brindley, Philos.Mag.**36** (1945), p.347-369.
- 19- H.G. Scott, J.Mater.Sci.**10** (1971), p.196-199.
- 20- S.V. Stubican, Advances in Ceramics **24** (1988), p.71-81.