

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RITEVELD PARA DETERMINAÇÃO DAS FASES ROMBOÉDRICA E HEXAGONAL NO PROCESSO DE SÍNTESE DE DIAMANTE A PARTIR DO ANTRACENO*

Camila Mendonça Romero Sales¹
Luciana Lezira Pereira de Almeida²
Ana Lucia Diegues Skury³
Sergio Neves Monteiro⁴

Resumo

Este trabalho teve como objetivo observar o percentual de transformação das fases (romboédrica e hexagonal), após tratamento termobárico do hidrocarboneto aromático Antraceno. As amostras foram tratadas sob pressão fixada em 4,5GPa e temperatura variando entre 900 e 1300°C, com o intuito de obter estruturas grafiticas. O percentual de fases foi obtido a partir de dados de difração de Raios X e através de refinamento pelo método de Rietveld, sendo que na temperatura de 1300°C foi possível observar um aumento na fase romboédrica e melhores parâmetros de refinamento. Pode-se concluir que o Antraceno ao ser submetido a altas temperaturas e alta pressão torna possível o aumento da fase romboédrica do material grafitico, o que resulta em melhores condições de síntese do diamante.

Palavras-clave: Antraceno; Hidrocarboneto aromático; Grafitização; Método de Rietveld.

RIETVELD METHOD OF APPLICATION FOR DETERMINATION OF HEXAGONAL RHOMBOHEDRAL PHASES IN THE DIAMOND SYNTHESIS PROCESS FROM ANTHRACENE

Abstract

This study aimed to observe the percentage of transformation phase (rhombohedral and hexagonal) after thermobaric treatment of aromatic hydrocarbon anthracene. The samples were treated under pressure and fixed to 4,5GPa temperature ranging between 900 and 1300°C in order to obtain graphitic structures. The percentage of phases was obtained from data and X-ray diffraction using the Rietveld refinement, and at a temperature of 1300°C was possible to observe an increase in the rhombohedral phase and the best refinement parameters. It can be concluded that the anthracene to be subjected to high temperature and high pressure makes it possible to increase the phase of the rhombohedral graphite material, which results in better conditions for diamond synthesis.

Keywords: Anthracene; Graphitization; Rietveld method.

¹ Engenheira, DSC, LAMAV/Setor de Materiais de Alta Dureza, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

² Bacharelado e Licenciatura em Física, Doutora, Professora, LAMAV/Setor de Materiais de Alta Dureza, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

³ Física, DSc., Professora, LAMAV/Setor de Materiais de Alta Dureza, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

⁴ Engenheiro, PhD, Professor, Instituto Militar de Engenharia, IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os diamantes sintéticos derivam da síntese de carbono cristalizado no sistema cúbico, possuem a mesma composição química e estrutura do diamante natural, entretanto, são produzidos artificialmente. A primeira Síntese de Diamante (SD) considerada de qualidade gemológica, ocorreu em 1970, pela empresa General Electric (GE), contudo, os custos não compensavam a sua produção [1,2].

A Síntese de Diamante a partir de materiais carbonáceos, principalmente grafite, sob Altas Pressões e Altas Temperaturas (APAT), constitui-se em um processo bastante complexo e altamente dependente de algumas variáveis, entre as quais tipo de material carbonáceo de partida, tipo de liga utilizada como solvente / catalisador, estrutura cristalina do material carbonáceo de partida, pressão, temperatura e dispositivos de alta pressão [3,4].

Os materiais carbonáceos mais suscetíveis à transformação em diamante são aqueles que possuem a estrutura hexagonal perfeita do grafite, que é a forma termodinâmica mais estável do carbono em pressão atmosférica e temperatura ambiente [5].

A partir do primeiro sucesso alcançado na Síntese de Diamante, aumentou-se o interesse nos estudos na área de nucleação e crescimento. A SD, realizada em APAT, requer um ajuste delicado dos parâmetros de síntese, mantendo-os sempre próximo à linha de equilíbrio [6].

O Método de Rietveld baseia-se na simulação do difratograma de raios X a partir de um modelo envolvendo parâmetros instrumentais e da amostra (parâmetros da estrutura cristalina e as espécies atômicas que ocupam os sítios da rede). Uma grande quantidade de cálculos está envolvida no método e, portanto, são necessários programas especialmente desenvolvidos para este fim [7-9].

O objetivo geral deste trabalho foi analisar a influência do teor de fases cristalinas sobre o processo de nucleação e crescimento de diamantes, utilizando o antraceno como material carbonáceo de partida utilizando o método de Rietveld.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a execução do processo de carbonização/grafitização foi utilizada a prensa hidráulica industrial de 2500 toneladas com Dispositivo de Alta Pressão (DAP) acoplado, marca *RayzanTyazhPressMash* e modelo D0044, onde foi utilizado como matéria prima o Antraceno puro. O processo de grafitização para a produção de diamantes sintéticos foi realizado a incorporação de 50% (em peso) de liga (Ni-Mn), com o material carbonáceo (50% em peso) adquirido no processo de carbonização do Antraceno, onde foi utilizado neste trabalho como fonte de carbono. As amostras foram tratadas sob pressão fixa em 4,5GPa e temperatura de 1100 a 1300°C.

O ensaio de difração de raios X foi realizado no equipamento da marca SHIMADZU, modelo XRD 7000, instalado no LAMAV/UENF, com radiação Cu-K α e com passo de varredura de 2°/min, em temperatura ambiente. A utilização da análise foi de extrema importância, pois através dela foram observados os parâmetros de estrutura cristalina das amostras estudadas e a análise de qualificação e quantificação das fases cristalinas através do método de Rietveld. Para esta análise o aglomerado obtido após o tratamento termobárico

foi analisado. As interpretações qualitativas de difratograma foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados DD View PDF02 do programa Bruker Diffrac [10]. A análise quantitativa das fases presentes foi realizado através do programa EXPGUI General Structure Analysis System (GSAS), que faz o refinamento matemático por meio do método de Rietveld [11].

3 RESULTADOS

O método de Rietveld tem sido amplamente empregado na determinação de estruturas cristalinas e análise quantitativa de fases. O programa utiliza um algoritmo baseado no ajuste por mínimos quadrados para refinar um modelo estrutural teórico em relação à difratogramas reais. Este método foi aplicado para o refinamento de dados das amostras APT1100, APT1200 e APT1300 para a realização da Análise Quantitativa de Fases (AQF), para comparar o percentual de fase romboédrica e hexagonal formadas após o processo de síntese de diamante a partir do hidrocarboneto aromático Antraceno.

A primeira etapa do refinamento é a análise qualitativa que consiste na identificação de fases e seleção das estruturas cristalinas. Os arquivos gerados pelo difratômetro são convertidos para o formato binário (XY). Posteriormente, estes arquivos são carregados no programa Powder 4, dentro deste é selecionada a opção CW-STD (comprimento de onda constante - standard), que habilita a opção de salvar o arquivo no formato GSA. Cabe ressaltar que este arquivo deve possuir exatamente 81 colunas, caso contrário o programa GSAS não funcionará corretamente [12].

O programa GSAS necessita de dois arquivos de entrada. O primeiro é o de dados de raios X (GSA). Já o segundo é o instrumental com o formato PRM, que contém informações iniciais sobre o comprimento de onda utilizado e alguns parâmetros de perfil. Os dados utilizados do difratômetro DRX 7000 são: Comprimentos de onda das radiações de 1,540500, Razão entre as intensidades dessas radiações de 0,5, tipo da função de perfil utilizada foi de 2 e Largura da base do pico de difração de 0,001.

Foi utilizado o banco de dados da Crystallography Open Database (COD) para a escolha das informações das estruturas cristalinas dos compostos envolvidos. Uma abreviação pode ser visualizada nas Tabelas 1, com os parâmetros de cela, volume e sistema cristalino utilizados na cela unitária [13].

Tabela 1 - Parâmetros de cela das estruturas dos compostos utilizadas nas análises das amostras.

| Fórmula | a(Å) | b(Å) | c(Å) | β (Å) | Volume | Sistema Cristalino |
|-----------------------------------------------------|--------|-------|-------|-------------|--------|--------------------|
| C | 2,47 | 2,47 | 6,79 | 90 | 35,9 | Hexagonal |
| C | 2,46 | 2,46 | 33,45 | 90 | 175,3 | Romboédrica |
| C ₁₄ H ₁₀ MnN ₆ Ni | 15,684 | 7,459 | 7,067 | 104,93 | 798,8 | - |

A divergência maior vem do refinamento dos parâmetros de perfil antes do ajuste da radiação de fundo, do fator de escala, e do posicionamento do pico calculado exatamente sobre o observado. Desta forma, torna-se necessário seguir uma ordem adequada para um bom refinamento.

A Figura 1 ilustra o início do refinamento sem nenhum parâmetro refinado. Pode-se observar que a diferença ($y_{obs} - y_{calc}$) está praticamente igual ao

observado, ou seja, a intensidade calculada está extremamente baixa e requer o refinamento do fator de escala.

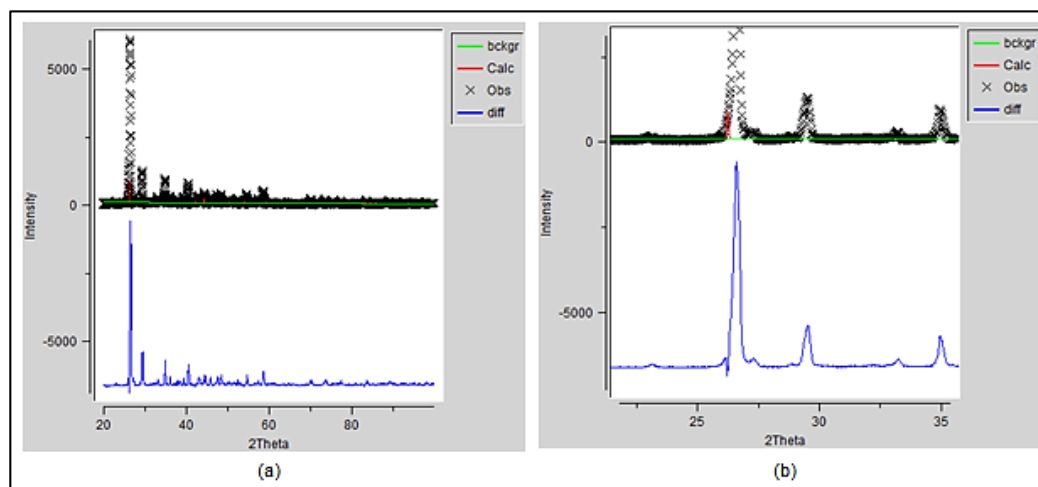


Figura 1 - Início do refinamento de Rietveld para APT1100. (a) Gráfico de Rietveld. (b) Ampliação do pico principal.

Foram realizados refinamento do fator de escala e da radiação de fundo. Devendo ambos refinados simultaneamente, pois caso a radiação de fundo estiver fora, o fator de escala pode convergir para valores até negativos, o que não possui sentido físico. Para a correção do deslocamento do pico calculado em relação ao pico observado do difratograma foi necessário refinar os parâmetros da cela unitária e o deslocamento da amostra. É importante ressaltar que quando as intensidades não estão concordando, mesmo com picos em $y_{obs} - y_{calc}$ acima e abaixo de zero. Esse não é mais um problema de rugosidade superficial. Desta forma, é importante o refinamento do deslocamento atômico individual (UIISO).

A Figura 2 ilustra o gráfico do Rietveld após as alterações realizadas durante o refinamento da amostra APT1100. As amostras APT1200 e APT1300 apresentaram o mesmo comportamento de refinamento.

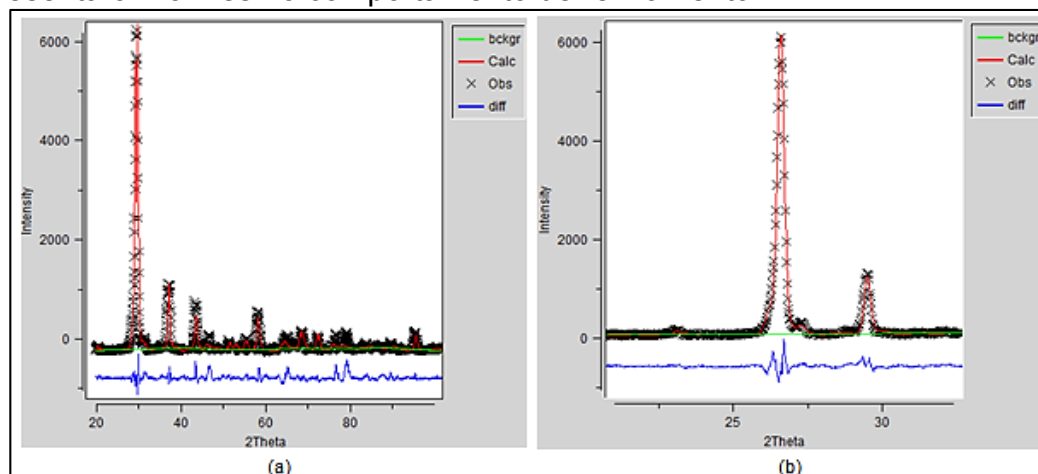


Figura 2 - Gráfico de Rietveld final. (a) Gráfico de Rietveld. (b) Ampliação do pico principal.

A Tabela 2 exibe os resultados como parâmetros de rede, coordenadas atômicas e parâmetros relacionados ao alargamento das linhas de difração, bem como os critérios de qualidade para cada refinamento, tais como R_{wp} , R_p , χ^2 e $R(F^2)$. Este resultado foi obtido após varias interações durante novos

ajustes do refinamento, observa-se que, como era esperado, o ajuste da intensidade melhorou, assim como, os índices de refinamento ficaram mais baixos.

Tabela 2 - Resultados do refinamento obtidos utilizando-se o método Rietveld, após algumas modificações nos parâmetros de refinamento, para as amostras APT1100, ATP1200 e APT1300.

| Rietveld | 1100°C | 1200°C | 1300°C |
|---------------------|------------|------------|------------|
| WRP % | 29,91 | 27,69 | 27,03 |
| RP % | 22,14 | 20,59 | 19,77 |
| CHI ² % | 12,35 | 10,58 | 10,13 |
| R(F ²)% | 98,99 | 83,97 | 93,55 |
| Hexagonal % | 60,40 | 60,38 | 59,78 |
| Romboédrica % | 39,504 | 39,619 | 40,22 |
| a e b (Å) | 2,4670 | 2,4666 | 2,4667 |
| c (Å) | 6,7109 | 6,7109 | 6,7143 |
| Volume Å | 35,371 | 35,361 | 35,387 |
| GU | 1.315E+03 | 1.315E+03 | 0.000E+00 |
| GV | -6.721E+01 | -9.522E+01 | 1.637E+02 |
| GW | 7.286E+01 | 7.266E+01 | 7.9360E+01 |
| GP | 1.812E+00 | 1.714E+00 | 1.021E+01 |

O refinamento foi realizado a fim de detectar duas fases do grafite romboédrica (R) e hexagonal (H). Percebe-se que ao aumentar o percentual da fase R, o padrão correspondente a essa fase aumenta e o da fase H reduz. A intensidade relativa de R ira aumentar e da fase H diminuir. Por outro lado, aumentando o tempo de medição, todo o difratograma teve a intensidade aumentada, mas a intensidade relativa entre os dois padrões não foi alterada. Devido a estas características que Hill e Howard desenvolveram o método implementado em todos os programas de refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld [14].

Na Figura 3 as fases foram plotadas em função da temperatura utilizada, e demonstra que o aumento de uma fase está ligado a diminuição da outra.

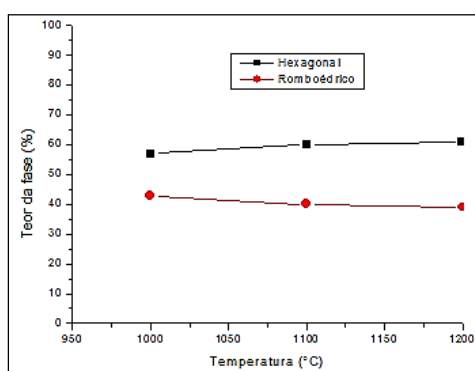


Figura 3 - Variação do teor das fases Hexagonal e Romboédrica em função da temperatura nas amostras APT1100, APT1200 e APT1300.

Apesar de alguns dos gráficos terem apresentado diferença entre a curva do difratograma calculado (y_{calc}) e a curva do difratograma observado (y_{obs}), nota-se que o maior pico (002) possui intensidade maior que a intensidade dos demais picos.

Desta forma, o pico de maior intensidade corresponde a maior parte do difratograma e como em todas as amostras ele foi muito bem refinado, essa diferença não acarretou em grandes divergências entre os valores calculados e os valores reais.

4 CONCLUSÃO

No refinamento realizado pelo método de Rietveld constatou-se que na amostra APT1300 houve aumento do teor da fase romboédrica e redução da fase hexagonal, sugerindo que a fase romboédrica contribui para a formação dos cristais de diamante. A quantificação das fases presente na amostra APT1300 apresentou melhores desempenhos durante todo processo de refinamento, tanto no percentual de fase romboédrica (40,22%), quanto nas variáveis qualitativas. Pode-se identificar que ao aumentar a temperatura dos experimentos, o percentual de fase romboédrica também tende ao aumento. O refinamento pelo método de Rietveld é eficaz e contribui expressivamente na compreensão das variáveis que influenciam a transformação das fases de materiais carbonáceos.

Agradecimentos

Os autores gostariam de expressar seus agradecimentos à Faperj, CNPq pelo suporte financeiro concedido para o desenvolvimento deste trabalho.

REFERENCIAS

- 1 Danese, L. C.; Carlotto, M. B. De M. Diamante. Publicação do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), 2014. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3990>.
- 2 Davis, J. The diamond wars have begun. *Wired*, v. 31 , n. 2, p. 96, 2003.
- 3 Almeida, L. L. P. *et al.* Influence of Rhombohedral Graphite Phase on the Diamond Nucleation. *Materials Science Forum*, v. 727-728, p. 1364-1368, ago. 2012.
- 4 Skury, A. L. D.; Bobrovitchii, G. S.; Monteiro, S. N. The role of the “graphitization degree” on the high pressure-high temperature diamond synthesis. *Diamond and Related Materials*, v. 12, n. 10-11, p. 1999-2002, out. 2003.
- 5 Skury, A. L. D.; Bobrovitchii, G. S.; Monteiro, S. N. Influence of the graphitization process in the synthesis of diamonds from a C - Ni -Mn system. *Journal of Superhard Materials*, v. 5, p. 3-8, 2001.
- 6 Shulshenko, A. A.; Varga, L.; Hidas, B. Diamond and graphite crystallization from metallic melt under high static pressure and high temperature. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 11, n. 5, p. 275-283, jan. 1992.
- 7 Rietveld, H. M. Research Report RCN-104. Reactor Centrum Nederland, 1969a.
- 8 Rietveld, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, n. Reactor Centrum Nederland, Petten (NH.), The Netherlands, p. 65-71, 1969b.
- 9 Paiva-Santos, C. O. Aplicação do Método de Rietveld. Publicação do Instituto de Química da Universidade Estadual de São Paulo, 2009. Disponível em: http://labcacc3.iq.unesp.br/PDF/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf.
- 10 Guimarães, L. M. Estudo Do Processo Síntese Do Nitreto Cúbico De Boro - Cbn Utilizando Mg Como Catalisador. Dissertação de Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais-Campos dos Goytacazes - RJ: Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 2013.



- 11 Larson, A. C.; Dreele, R. B. V. General Structure Analysis System (GSAS). Publicação de Los Alamos National Laboratory (ANL), 1994. Disponível em: <<http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/>>.
- 12 Dragoë, N. Powder : <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/webmirrors/ndragoe/html/software.html#powder4> .Acesso em: 12 jan. 2015.
- 13 COD. Crystallography Open Database - COD. Disponível em: <http://www.crystallography.net/cod/search.html> . Acesso em: 1 dez. 2015.
- 14 Hill, R. J.; Howard, C. J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. Journal of Applied Crystallography, v. 20, n. 6, p. 467-474, 1 dez. 1987.