

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RIETVELD PARA A ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES DO GRAFITE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X¹

Joel Gonçalves Damasceno Junior²

Ana Lúcia Diegues Skury³

Rosane Toledo⁴

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo identificar e quantificar as fases cristalinas presentes no grafite tratado em altas pressões e altas temperaturas. O grafite, juntamente com a liga metálica Ni-Mn, foi tratado termobaricamente nas condições de estabilidade termodinâmica do diamante. Após o tratamento as amostras foram trituradas, homogeneizadas e colocadas em suportes apropriados para análise por difração de raios X. A análise quantitativa das fases foi feita a partir do método de Rietveld, através do software GSAS. Os resultados revelaram que com o aumento da pressão, o teor da fase romboédrica sofre um aumento e eleva-se também o rendimento do processo de síntese de diamantes. A partir destes resultados pode-se supor que durante o processo de síntese de diamantes ocorre a recristalização do grafite e que quanto maior o teor da fase romboédrica, melhor é o rendimento do processo de síntese.

Palavras-chave: Grafite; Diamante; Método de Rietveld.

APPLICATION OF THE RIETVELD METHOD FOR GRAFITE X-RAY DIFFRACTION QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS

Abstract

This study aimed to identify and quantify the crystalline phases graphite after the high pressures and high temperatures treatment. The graphite together with a metal alloy Ni-Mn, was thermobaric treated in the conditions of the diamond thermodynamic stability. After processing the samples were crushed, homogenized and placed in brackets suitable for analysis by X-ray diffraction. A quantitative analysis of the stages was made from the Rietveld method, through software GSAS. The results showed that with pressure increasing, the content of the rhombohedral phase and the yield of the process of diamonds synthesis are increased. From these results it can be assumed that during the diamond synthesis process occur the recrystallization of graphite and that the higher the rhombohedral phase content, the better it is the yield of the synthesis process.

Key words: Graphite; Diamond; Rietveld method

¹ Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil

² Aluno de Graduação – LAMAV/CCT/UENF, joelgdjunior@yahoo.com.br

³ D.Sc. Professora, LAMAV - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, CCT/UENF, Av. Alberto Lamego, 2000, 28015-620, Campos dos Goytacazes, RJ – Brasil, lucia@uenf.br

⁴ DSc., Técnica, LCFis/CCT/UENF, rosane.toledo@uenf.br

1 INTRODUÇÃO

A síntese de diamantes a partir de materiais carbonáceos, principalmente grafite, sob altas pressões e temperaturas, constitui-se em um processo bastante complexo e altamente dependente de algumas variáveis, tais como tipo de material carbonáceo de partida, tipo de liga utilizada como solvente/catalisador, estrutura cristalina do material carbonáceo de partida, pressão, temperatura, dispositivos de alta pressão e outros.⁽¹⁾

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.^(1,2)

No entanto, a maioria dos grafites naturais apresenta-se como uma mistura de vários arranjos estruturais, que podem influenciar fortemente sobre o processo de síntese de diamantes.⁽³⁾

Existem vários trabalhos que reportam sobre a influência tanto do tratamento térmico quanto do tratamento combinado de alta pressão e alta temperatura sobre a estrutura e propriedades dos materiais carbonáceos.⁽⁴⁻¹¹⁾

Os materiais carbonáceos possuem partículas cristalinas, denominadas cristalitos com diâmetro da ordem de nanômetros; esses possuem certos parâmetros estruturais, que são: L_c (espessura), L_a (largura), L (dimensão efetiva do cristalito) que variam de acordo com a fase e são alterados com o tratamento térmico e termobárico, e que aliado ao PHP (Percentual de Estrutura Hexagonal Perfeita) do material carbonáceo são de extrema importância para a compreensão do mecanismo de transformação do grafite em diamante.⁽¹⁾

Em alguns trabalhos^(1,2) foi notada a dependência entre os parâmetros estruturais e o PHP no processo de síntese de diamantes. Entretanto, o efeito dos citados parâmetros estruturais encontra-se ainda não muito claro e, portanto, estudos relacionados com a investigação dos mesmos e sua influência sobre o processo de transformação do grafite em diamante, são de grande relevância. Através deles, pode ser possível um melhor entendimento do mecanismo de síntese de diamantes.

Assim sendo, o presente trabalho procurou avaliar a influência do tratamento termobárico sobre os parâmetros estruturais, assim como as fases presentes na estrutura do grafite Unimetal. Pretendeu-se também avaliar a influência do teor das fases romboédrica e hexagonal no processo de síntese de diamantes, utilizando para tal um software de refinamento de estruturas cristalinas que pelo método de Rietveld calcula dentre outras coisas, a porcentagem das fases presentes, a partir de dados de difração de raios X por pó.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado o grafite natural industrializado, fornecido pela empresa Unimetal, juntamente com a liga metálica $Ni_{40\%} - Mn_{60\%}$ (% em peso). Na Tabela 1 estão apresentadas as principais propriedades deste grafite. Os resultados foram obtidos a partir de certificados de análise fornecidos pela empresa Unimetal, A caracterização estrutural foi obtida a partir de trabalhos anteriores.⁽¹⁾

Tabela 1 – Propriedades físicas e parâmetros estruturais do grafite Unimetal.

Grafite	Densidade Aparente (g/cm ³)	Teor de Umidade	Teor de Cinzas	Parâmetros Estruturais				
				PHP (%)	L _c (nm)	L _a (nm)	L (nm)	ε _c (10 ⁻⁴)
Uni100	1,71	12,00%	1,00%	80,87	50,38	47,00	44,37	3,00

Em relação à liga metálica escolhida, a composição de 40%Ni-60%Mn (em peso), apresenta ponto de fusão em aproximadamente 1.180°C, sob pressão de 4,5GPa. A liga Ni-Mn foi obtida por fundição dos metais em forno de indução do tipo Stokes, com capacidade para 16kg. Após a fusão, a liga foi vazada em moldes de areia verde no formato de tarugos. A análise dos metais, sob a forma de certificado de análise, foi fornecida pela empresa SOMIPAL S/A - Indústria de Minérios e está apresentada na Tabela 2 e a produção dos tarugos foi feita no departamento de Pirometalurgia do IPT- São Paulo.

Tabela 2 – Análise dos metais Ni e Mn.

Elementos	Níquel Eletrolítico 2”/2”	Manganês Eletrolítico (escamas)
Ni	99,95%	—
Mn	—	99,90%
C	0,002%	0,005%
Fe	0,003%	0,002%
S	0,004%	0,021%

Os parâmetros de pressão e temperatura utilizados nesta pesquisa estão mostrados na Figura 1. A escolha destes valores teve como objetivo investigar as alterações estruturais e morfológicas provocadas no grafite, devido à aplicação de alta pressão em temperatura constante.

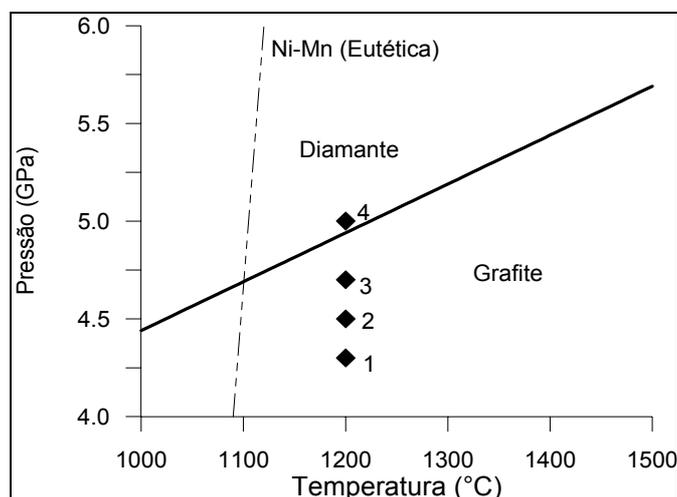


Figura 1 – Diagrama de equilíbrio do carbono ilustrando pontos experimentais.

A determinação dos parâmetros estruturais foi obtida a partir dos resultados das medidas de difração de raios X (DRX). Para a realização das medidas por DRX as amostras foram trituradas, peneiradas para obtenção de uniformidade do pó e então depositadas em lâmina de vidro. Para a fixação do pó foi utilizada vaselina em forma de gel. A varredura da amostra foi feita com 2θ variando de 20° a 120° com passo de varredura de 0,05° por 1s de tempo de acumulação, em difratômetro de

marca Seifert, modelo URD 65 com radiação k_{α} do cobre. Todas as medidas foram efetuadas nas mesmas condições de operação do equipamento.

A determinação do valor do PHP - Percentual de Estrutura Hexagonal Perfeita⁽¹⁾ foi obtido a partir da equação 1:

$$PHP = \frac{(I_{112} / I_{110}) \times 100}{1,5} \quad (1)$$

onde, I_{110} e I_{112} são as intensidades das linhas no espectro de raios X nas direções [110] e [112].

A distância interplanar (d_{002}), é calculada a partir da posição do pico (002) nos difratogramas de cada uma das amostras.

O tamanho dos cristalitos ao longo dos eixos c (L_c) e a (L_a – plano basal) é calculado a partir dos picos (002) e (100), respectivamente, usando a equação de Scherrer^(2,12) (equação 2):

$$L_c = \frac{0,91\lambda}{\beta \cos \theta} \quad e \quad L_a = \frac{1,84\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

onde, λ é o comprimento de onda da radiação característica do cobre e β é a largura do pico à meia altura;

A dimensão efetiva dos cristalitos (L) pode ser calculada a partir da relação proposta na equação (3).

$$L = \left[\left(\frac{\pi}{4} \right) (L_a)^2 \cdot L_c \right]^{1/3} \quad (3)$$

A tensão estrutural (ε_c) ao longo do eixo c, a qual, segundo Inagaki, Hayashia e Naka⁽⁸⁾ é um dos fatores que provocam a alteração da distância interplanar, foi avaliada a partir da equação (4).

$$\frac{1}{L_c(00l)} = L \cdot \frac{\varepsilon_c}{2 \cdot d_{002}} \quad (4)$$

Esta equação é baseada na suposição de que o alargamento dos picos consiste na combinação de dois componentes: alargamento devido ao tamanho dos cristalitos e devido às tensões provenientes pela flutuação no valor da distância interplanar. De acordo com estudos de Ergun,⁽¹²⁾ as tensões estruturais surgem a partir de falhas e defeitos na estrutura cristalina dos materiais carbonáceos.

Portanto, a determinação do valor da tensão estrutural serve também como parâmetro de avaliação da perfeição da estrutura do grafite, e desta forma, pode-se associá-lo ao processo de síntese de diamantes.

Para as etapas de refinamento das fases cristalinas foi utilizada uma versão do GSAS EXPGUI (*General Structure Analysis System*) de 1998, programa desenvolvido por Allen C. Larson e Robert B. Von Dreele em 1988, no LANSLE (*Los Alamos National Laboratory*, Universidade da Califórnia, EUA) que é um dos muitos pacotes de programas que fazem o refinamento matemático pelo método de Rietveld. Tal programa foi utilizado pela melhor interação na preparação de dados e por estar disponível na Internet (programa livre).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1, estão apresentados os resultados obtidos a partir das análises de DRX para as amostras submetidas ao tratamento termobárico e para o grafite não tratado (in natura).

Tabela 1 – Parâmetros estruturais obtidos a partir das análises de DRX.

Amostras	Temperatura (°C)	Pressão (GPa)	PHP (%)	L_c (nm)	L_a (nm)	L (nm)	ϵ_c (10^{-4})	$G_T \frac{I_{D_{111}}}{I_{G_{002}}} (\%)$
Uni 100	Ambiente	Ambiente	80,87	50,38	47,00	44,37	3,00	—
1	1200	4,3	75,65	54,14	50,21	47,50	2,61	0,4
2		4,5	56,50	46,91	71,81	57,48	2,49	0,5
3		4,7	55,92	51,12	79,79	63,45	2,07	0,3
4		5,0	50,10	48,28	88,24	66,58	2,09	1,4

Analisando a Tabela 1, pode-se constatar uma significativa variação dos parâmetros estruturais, verifica-se que o PHP tendeu a diminuir com o aumento da pressão e que o L_c manteve-se praticamente estável, ou seja, variou pouco, o L_a variou de forma crescente.

O Comportamento do PHP pode estar relacionado ao aumento da desordem introduzida pelo tratamento termobárico e pelo aumento da fase romboédrica, já o aumento do parâmetro L_a pode estar associado ao chamado crescimento por coalescência dos cristais na direção do plano basal.

A tensão estrutural apresentou variações pequenas, sendo o maior em torno de $0,93 \times 10^{-4}$. O tamanho efetivo do cristalito L exibiu um crescimento substancial. Em relação ao grau de transformação, as amostras 1, 2 e 3 variaram pouco e as três obtiveram um baixo rendimento (G_T), somente a amostra 4 obteve um rendimento (G_T) maior que um, ou seja, é a amostra em que é mais provável se encontrar diamantes. Na Figura 2 estão apresentados os gráficos relativos à influência do tratamento termobárico sobre os parâmetros estruturais L_c , L_a e L em função da pressão aplicada para a temperatura de 1200°C. Na Figura 1 nota-se um forte aumento nos valores de L_a e L, sendo o mais apreciado o L_a desde pressões de 4,3 GPa até 5,0 GPa. Todavia, o parâmetro L_c permaneceu praticamente constante não apresentando um aumento significativo, ele variou em torno da média 50 nm.

Na Figura 3 estão apresentados os gráficos referentes ao comportamento do PHP e da tensão estrutural em função da pressão aplicada. Nota-se que tanto o PHP como a tensão estrutural diminuem, as curvas apresentam um comportamento similar, sendo o decréscimo da tensão estrutural mais apreciado.

A tensão estrutural está relacionada à falhas e/ou defeitos na estrutura cristalina dos materiais carbonáceos, no gráfico da figura 3 a redução da tensão estrutural com o aumento da pressão pode estar relacionada à extinção de tais defeitos na rede cristalina pela transição da fase hexagonal em fase romboédrica.

Na Tabela 2, são demonstrados os resultados obtidos com o uso do método de rietveld para análise quantitativa das fases presentes. Os termos Qui^2 , R_{Wp} e R_p são os parâmetros estatísticos como já foi dito na revisão bibliográfica. Deve ser ressaltado que o Qui^2 não é adequado para validar os resultados. Ele é apenas um indicador para a verificação da convergência dos resultados da simulação. Já o R_{Wp} enfatiza a qualidade dos resultados. Desta forma, os resultados apresentados na Tabela 2 são aceitáveis.

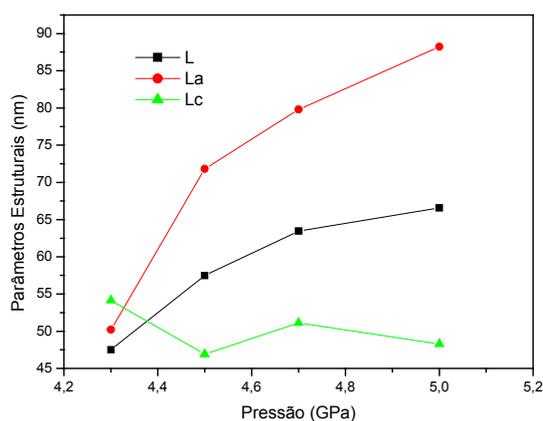


Figura 2 – Variação dos parâmetros estruturais L_c , L_a e L em função da pressão aplicada sob temperatura de 1.200°C .

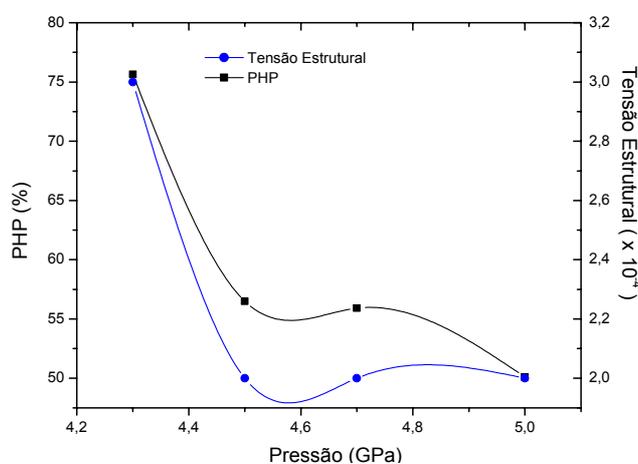


Figura 3– Variação do PHP e da tensão estrutural em função da pressão aplicada sob temperatura de 1.200°C .

Tabela 2 – Tabela com os valores referentes aos resultados obtidos no refinamento.

Amostras	Fase I- Hexagonal (%)	Fase II- Romboédrica(%)	Fase III- Calcita(%)	Qui ²	R _{Wp} (%)	R _p (%)
Uni 100	84,104	15,896	ausente	8.595	13,1	9,2
1	79,771	19,779	0,449	3.928	6,5	4,4
2	70,897	27,447	1,655	1.497	4,9	3,5
3	70,766	27,473	1,760	2.721	6,4	4,4
4	66,270	32,252	1,478	2.762	6,4	4,4

Observou-se que com o aumento da pressão na temperatura de 1.200°C ocorre uma diminuição do teor da fase hexagonal e um aumento do teor da fase romboédrica, ou seja, pode-se afirmar que com o aumento da pressão há uma diminuição da estabilidade termodinâmica da fase hexagonal e um aumento da estabilidade da fase romboédrica, isso devido a “semelhança” dos parâmetros de rede da estrutura romboédrica com os parâmetros de rede do diamante, ou seja, é a presença da fase romboédrica é um facilitador do processo de transformação do grafite em diamante.

Na Tabela 3 os cálculos referentes às fases foram refeitos excluindo a Fase III (Calcita), pois em termos de processo é uma impureza e deve ser descartada, além disso, os novos cálculos padronizam todas as amostras e minimizam os erros.

Tabela 3– Tabela com os valores referentes aos resultados recalculados das fases e de alguns parâmetros obtidos no refinamento.

Amostras	Fase I – Hexagonal (%)	Fase II- Romboédrica (%)	Pressão (GPa)	$G_T \frac{I_{D_{111}}}{I_{G_{002}}}$ (%)
Uni 100	84,104	15,896	Ambiente	Ambiente
1	80,132	19,868	4,3	0,4
2	72,090	27,910	4,5	0,5
3	72,034	27,966	4,7	0,3
4	67,264	32,736	5,0	1,4

Na Figura 4 as fases foram plotadas em função da pressão, e demonstra que o aumento de uma fase está ligado a diminuição da outra.

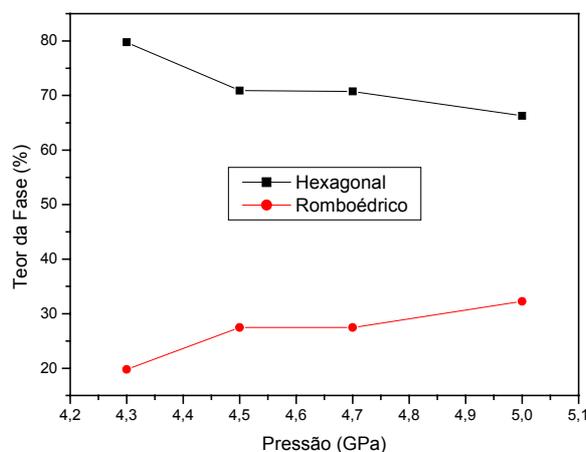
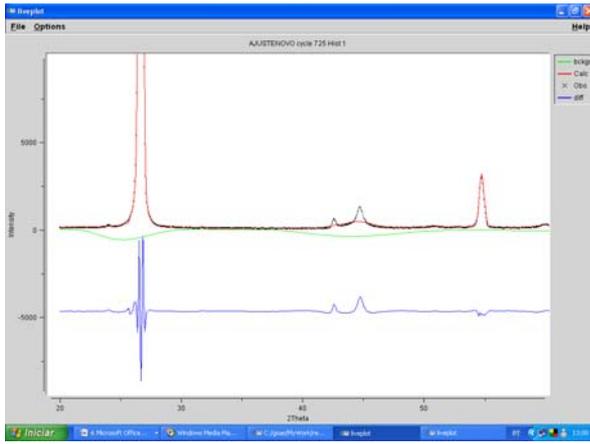


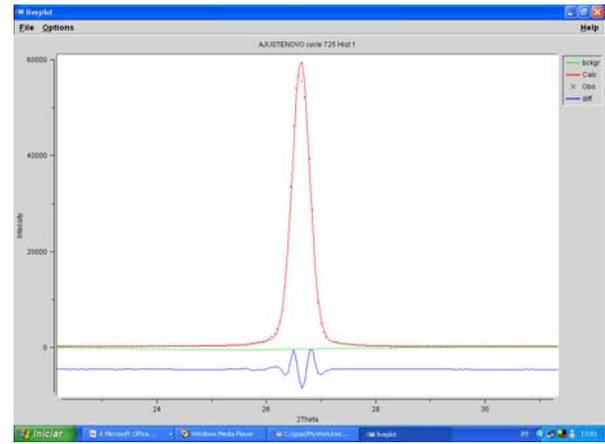
Figura 4 – Variação do teor das fases Hexagonal e Romboédrica em função da pressão na temperatura de 1.200°C.

Nas Figuras 5 a 9 são apresentadas as janelas do programa GSAS EXPGUI, com o resultado do refinamento. Nota-se que a linha vermelha referente ao difratograma calculado esta sobrepondo a linha preta referente ao difratograma observado, isto indica um bom resultado no refinamento das fases que pode ser comprovado pela redução efetiva dos parâmetros estatísticos.

Alguns dos gráficos apresentam uma diferença entre a curva do difratograma calculado (linha vermelha) e a curva do difratograma observado (linha preta), diferença essa que é demonstrada pela curva em azul. Porém, nota-se que o maior pico possui intensidade em média 100 vezes maior que a intensidade dos demais picos. Sendo assim, o pico de maior intensidade corresponde a maior parte do difratograma e como em todas as amostras ele foi muito bem refinado como mostram as figuras (b), essa diferença não acarretará em grandes divergências entre os valores calculados e os valores reais.

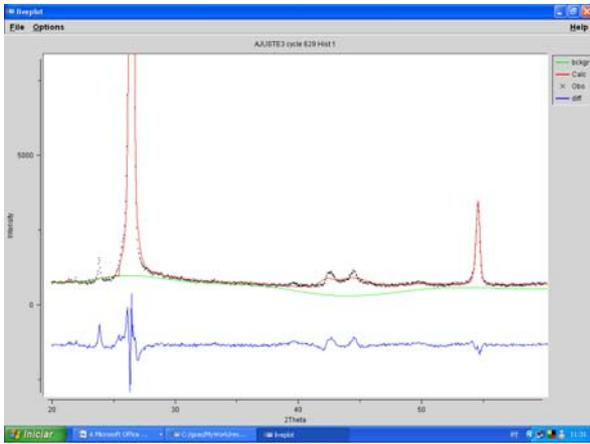


(a)

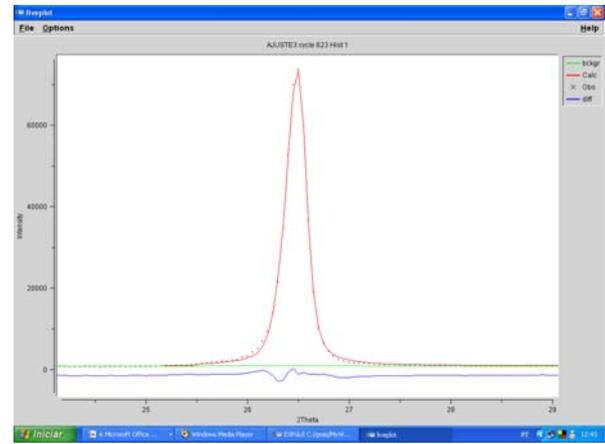


(b)

Figura 5 – Janelas do Gsas, referente a amostra Uni 100. Picos principais (b) Pico de maior intensidade.

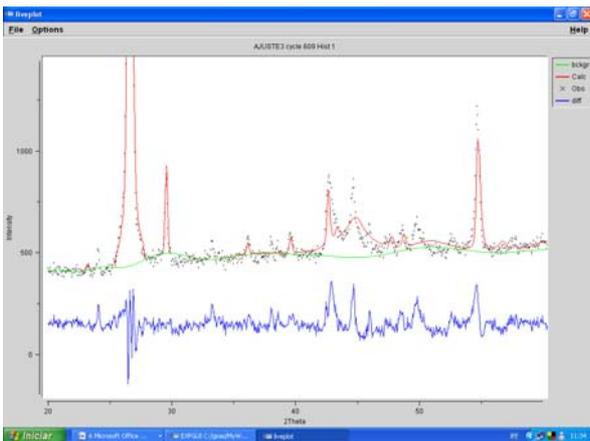


(a)

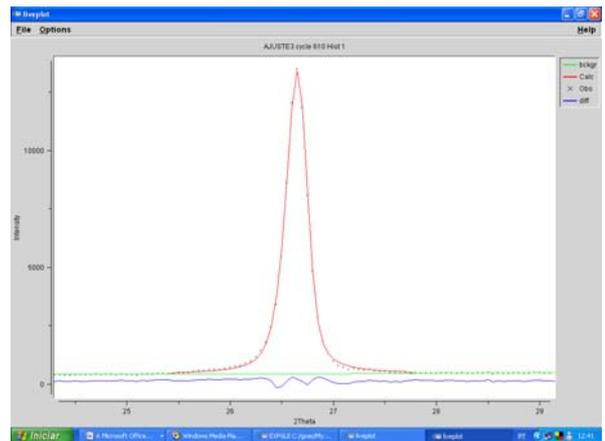


(b)

Figura 6 – Janelas do Gsas, referente a amostra 1. Picos principais (b) Pico de maior intensidade.



(a)



(b)

Figura 7– Janelas do Gsas, referente a amostra 2. Picos principais (b) Pico de maior intensidade.

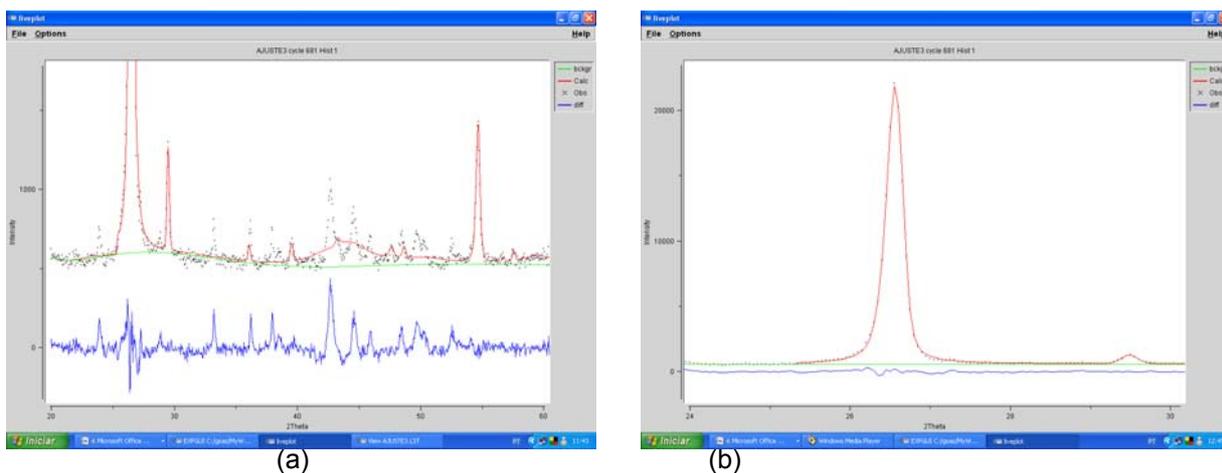


Figura 8 – Janelas do Gsas, referente a amostra 3. Picos principais (b) Pico de maior intensidade.

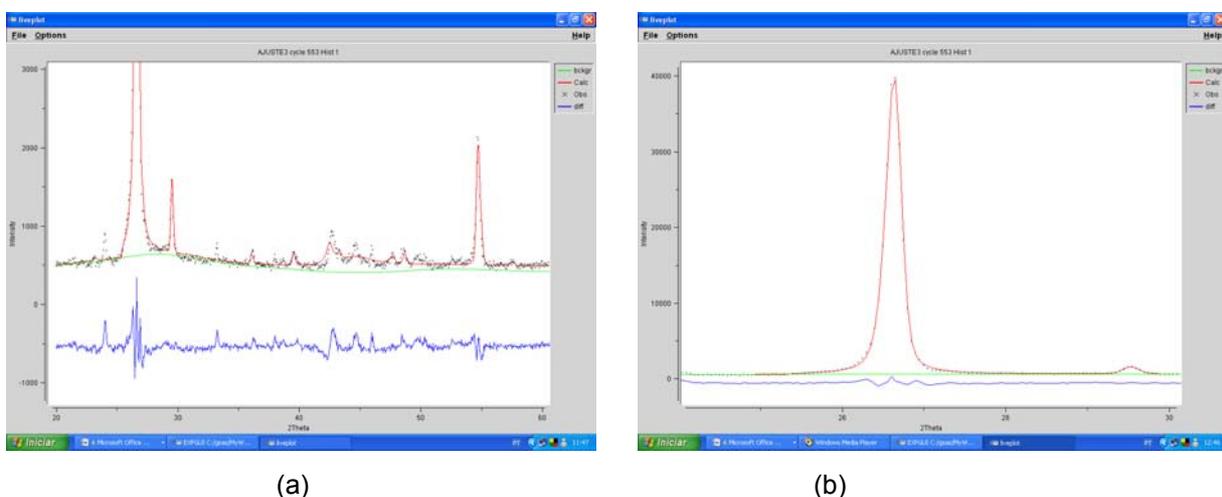


Figura 9 – Janelas do Gsas, referente a amostra 4. Picos principais (b) Pico de maior intensidade.

3 CONCLUSÃO

A partir das considerações teóricas e dos resultados experimentais apresentados na presente trabalho podem-se extrair as seguintes conclusões:

1. Os valores de L_a e L exibiram um aumento significativo em todas as amostras, demonstrando que o crescimento maior se deu na direção a, o valor de L_c permaneceu praticamente constante denotando nenhum aumento expressivo do cristalito na direção c.
2. O PHP tendeu a diminuir com o aumento da pressão, e a amostra que demonstrou o menor PHP foi a que obteve maior G_T e conseqüentemente a que obteve o maior teor da fase romboédrica.
3. Com relação às fases conclui-se que o aumento da pressão na temperatura de 1200°C aumenta o teor da fase romboédrica e diminui o teor da fase hexagonal, o que sugere que a fase romboédrica contribui para a formação dos cristais de diamante.
4. Sobre a utilização do método de Rietveld para a quantificação das fases de grafite, conclui-se que é um método bastante eficaz e que pode contribuir muito para a compreensão e entendimento dos processos e das variáveis que influenciam a transformação das fases de materiais carbonáceos, como também a formação de diamantes.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ e ao CNPq pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 SKURY, A. L. D., BOBROVNITCHII, G. S., MONTEIRO, S. N., (2003) *The role of the 'graphitization degree' on the high pressure-high temperature diamond synthesis*. Diamond and Related Materials, 12, pp 1999-2002.
- 2 SKURY, A. L. D., BOBROVNITCHII, G. S., MONTEIRO, S. N., (2001) *Influence of the graphitization process in the synthesis of diamonds from a C-Ni-Mn system*. Journal Superhard Materials, 5, pp 3-8.
- 3 KASATOTCHKIN, V. I., SHTERENBERG, LE., SLESAREV, V. N., Yu. N., (1971) *Dependence of the the sinthesis of diamond on the nature of the original carbon*. Soviet Physics Doklady, 15(10) 930-932.
- 4 VOLHER, O., NUTSCH, G., COLLIN, G. VON STURM, F., WEGE, E., FROHS, W., HENNING, K. D., VON KIENLE, H., VOLL, M., KLEINSCHMITT, P., (2002) *Carbon graphite, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, sixth ed.*, Electronic Release.
- 5 CHEHAB, S., GUÉRIN, K., AMIELL, J., FLANDROIS, S., (2000) *Magnetic properties o fmixed graphite containing both hexagonal an rhombohedral forms*. The European Phisical Journal B, 13, pp 235-243.
- 6 LIPSON, H. E STOKES, A. R., (1942) *Proc. R. Sot. London, Ser. A* 181, 101.
- 7 HAERING, R.R., (1958) *Can. J. Phys.* 36, 352.
- 8 INAGAKI, M., HAYASHIA, K., NAKA, S., (2000) *High Temperature-High Pressure*, 3, pp 355.
- 9 HARRIS, P.J.F., TSANG, S. C., (1997) *High resolution microscopy studies of non graphitizing carbon*. Philosophical Magazine A-Physics of Condensed Matter Structure, 76, 3, pp 667-677.
- 10 EFREMENKO, M.M., KRAVCHIC, O., (1993) *Structure of polycrystalline (graphitized) carbons*. State Institute of Applied Chemistry, 66, pp 107.
- 11 OBERLIN, A., (1984) *Carbonization and graphitization*. Carbon, 22, 6, pp 521-541.
- 12 Ergun, S., (1968) *X-ray studies of carbon*. In Chemistry and Physics of Carbon, 3 pp 211.