

# ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES PELO MÉTODO DE RIETVELD

Érika Figueiredo Hehnes<sup>1</sup>, Júlio Cesar Dutra<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Mecânica, Centro Universitário FEI

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia de Materiais, Centro Universitário FEI  
erikahehnes@gmail.com<sup>1</sup>, jdutra@fei.edu.br<sup>2</sup>

**Resumo:** Esse trabalho teve como objetivo analisar os difratogramas levantados a partir de três diferentes ligas de chumbo-estanho sintetizadas no laboratório, sendo elas eutética, hipereutética e hipoeutética, com o auxílio do software Maud<sup>®</sup> para a quantificação das fases presentes. Essa análise foi experimentada no projeto pedagógico da disciplina Materiais Metálicos e seu resultado foi satisfatório, ou seja, os alunos foram capazes de realizar a análise com êxito.

## 1. Introdução

Há diversos meios para a obtenção da quantidade das fases em uma liga. Uma maneira simples e precisa é analisar difratogramas gerados a partir da incidência de raios-X em uma amostra, método proposto pelo cientista Hugo M. Rietveld [1,2], nomeado Método de Rietveld. Apesar da complexidade das informações para a geração de um difratograma experimentalmente - como o cálculo de fatores de correção e a determinação de planos cristalográficos nos quais permitem a geração de picos de difração - é possível obtê-lo de maneira eficiente a partir de softwares, o que elimina a necessidade de cálculos complexos. Sendo assim, o software selecionado para a realização desse trabalho foi o Maud<sup>®</sup>, por se tratar de um software gratuito e de uma complexidade de compreensão de funcionamento aceitável para alunos de graduação.

## 2. Diagrama de Fases

O bom entendimento de um diagrama de fases eutético, como também da técnica para efetuar o cálculo da fração mássica de cada componente de uma liga através desse diagrama, é fundamental para a compreensão desse trabalho. Sendo assim, observa-se na Figura 1 um exemplo simplificado do diagrama de fases eutético de uma liga chumbo-estanho. Para calcular a fração mássica de cada fase, é necessário, primeiramente, determinar a temperatura (a uma pressão constante) na qual será feita a análise e a partir desse ponto aplicar a chamada Regra das Frações, que nada mais é do que uma relação entre a massa da fase selecionada e a massa total no campo eutético. Por exemplo, supondo que a temperatura escolhida para os cálculos tenha sido a temperatura eutética, e sabendo que  $C_0$  é a composição mássica da fase da liga em estudo, para se obter a fração mássica das fases presentes ( $\alpha$  e  $\beta$ ), basta efetuar as relações demonstradas nas Equações 1 e 2 abaixo:

$$f_{\alpha} = (C_{\beta} - C_0) / (C_{\beta} - C_{\alpha}) \quad (1)$$

$$f_{\beta} = (C_0 - C_{\alpha}) / (C_{\beta} - C_{\alpha}) \quad (2)$$

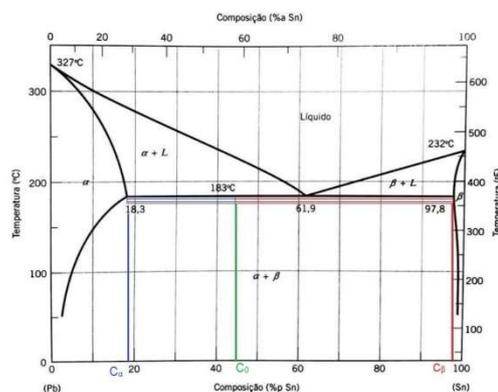


Figura 1 – Diagrama de fases eutético.

## 3. Método de Rietveld

Desenvolvido pelo cientista holandês Hugo Rietveld (1932-2016), o método de Rietveld [1,2] é usado tanto no refinamento de estruturas cristalinas quanto na análise quantitativa de fases presentes na microestrutura do material por meio da difração de raios-X ou de nêutrons. Para se fazer a análise quantitativa e qualitativa por meio do método de Rietveld, é necessário calcular o valor da intensidade de cada pico de difração, uma vez que cada fase tem seu próprio valor de pico. Contudo, é necessário fazer uma análise mais detalhada no cálculo dessas intensidades por estarem em função de fatores que podem tanto influenciar quanto modificar seu valor. A seguir há uma breve explicação sobre os principais fatores [3].

### 3.1 Fator de Estrutura

O fator de estrutura, denominado dessa forma por depender do arranjo estrutural encontrado na fase, descreve o efeito que a estrutura cristalina tem na intensidade do feixe difratado. Com ele é possível determinar a amplitude da onda difratada e sua intensidade.

O fator de estrutura é dado pela Equação 3 onde  $n$  representa o número de átomos da célula unitária;  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller dos planos difratados e  $u_n$ ,  $v_n$  e  $w_n$  a posição dos átomos na célula unitária.

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (3)$$

### 3.2 Fator de Lorentz-Polarização

O fator de Lorentz-Polarização é a combinação de dois fatores que devem ser levados em consideração de modo conjunto. Após ser difratada, a radiação de um tubo de raios-X torna-se polarizada, o que pode influenciar na intensidade do pico da onda difratada. A Equação 4 demonstra como é possível obter o valor desse fator onde  $\theta$  é ângulo dos Bragg.

$$LP_f = (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta) \quad (4)$$

### 3.3 Fator de Temperatura ou Debye-Waller

A necessidade do cálculo do fator de temperatura se dá porque os átomos nunca estão em total repouso (a não ser que sua temperatura seja 0 K). Portanto, esse é um fator de correção para a intensidade de vibração dos átomos, já que quanto maior a temperatura em que o átomo se encontra, menor será sua intensidade de reflexão. Os valores desse fator podem ser facilmente encontrados em tabelas.

### 3.4 Fator de Multiplicidade

A distância interplanar (em alguns planos) é a mesma, resultando assim em um único pico de difração para planos de diferentes valores de (hkl), o que certamente influencia nas análises qualitativa e quantitativa das fases presentes na estrutura. Além de ser necessário o uso desse fator de multiplicidade quando as distâncias interplanares são semelhantes, outra aplicação desse fator é quando há os chamados planos redundantes.

Os valores desse do fator de multiplicidade, como o fator de temperatura, pode ser encontrados em tabelas.

## 4. Experimento e Resultados

Com as amostras preparadas até o polimento com pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ , foram levantados três difratogramas - um para cada liga a ser analisada (eutética, hipoeutética e hipereutética). Tais ligas foram fabricadas em outro trabalho de iniciação didática por Feliciano e Dutra [4]. Os parâmetros utilizados no ensaio de difração podem ser vistos na Tabela I.

Tabela I – Parâmetros de ensaio de difração de raios-X.

Parâmetros de ensaio				
ângulo inicial(gra)	ângulo final(gra)	velocidade(gra/min)	passo(gra)	tempo(min)
30	100	1	0,01	70

Após os difratogramas terem sido levantados, eles foram analisados por meio do software Maud<sup>®</sup>, que compara os picos obtidos experimentalmente com os obtidos dos cartões CIF [5]. Na Figura 2 observa-se a interface do software com os difratogramas sobrepostos bem como a indicação de onde aparecem os resultados das frações mássicas de cada fase da liga após a análise quantitativa.

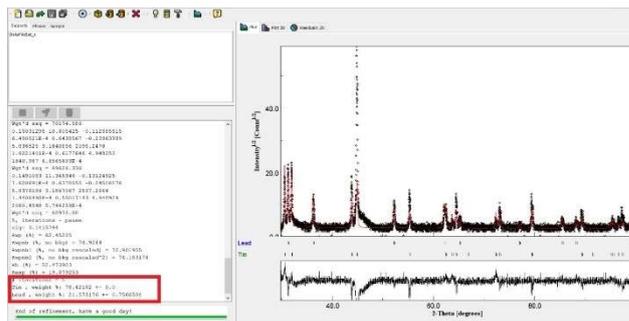


Figura 2 – Interface do software Maud<sup>®</sup>.

Os resultados de cada liga podem ser encontrados na Tabela II. Nota-se que os valores determinados experimentalmente estão muito próximos daqueles propostos pelos cálculos oriundos do diagrama de Thermo-Calc<sup>®</sup> com diferença de no máximo 7,3%.

Tabela II – Resultados experimentais do Maud<sup>®</sup> e dos cálculos a partir do diagrama oriundo do Thermo-Calc<sup>®</sup>.

		Eutética	Hipoeutética	Hipereutética
		Pb-61,9%Sn	Pb-30%Sn	Pb-80%Sn
$C_0$		61,9	30	80
$C_\alpha$		2	2	2
$C_\beta$		99	99	99
Diagrama	$f_\alpha$	0,3825	0,7113	0,1959
Maud	$f_\alpha$	0,3934	0,6822	0,2102
	$\Delta\%$	2,9%	-4,1%	7,3%

Uma pesquisa feita com os alunos que usaram o software Maud<sup>®</sup> para determinar a fração mássica dos elementos da liga de chumbo-estanho mostrou que 95% julgaram que ele contribuiu positivamente para o entendimento dos conceitos relacionados aos diagramas de fase.

## 5. Conclusão

A análise e comparação dos resultados teóricos e experimentais das frações em massa das fases presentes nas ligas estudadas mostrou que sua determinação por meio da difração de raios-X e posterior análise pelo software Maud<sup>®</sup>, além de possível, é satisfatória, uma vez que 95% dos alunos afirmaram ser um processo útil para o aprendizado.

## 6. Referências

- [1] H. M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography*, **2** (1968) 65-71.
- [2] H. M. Rietveld, *Acta Crystallographica*, **22** (1967) 151-152.
- [3] B. D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, Pearson, 2001.
- [4] H. N. F. Feliciano; J. C. Dutra, Projeto Pro-BID007/18, 2018.
- [5] N. Day, *Crystallography Open Database*, <http://crystallography.net/cod>, 2020.

<sup>1</sup> Aluna de ID do Centro Universitário FEI (ProBID-FEI 021/19). Projeto com vigência de 10/19 a 09/20.