

RELATÓRIO TÉCNICO-CIENTÍFICO

Projeto: Difratômetro de raios X para material policristalino

Professor Pesquisador Líder: Juan Alfredo Guevara Carrió

Professores participantes do projeto: Waldemar Alfredo Monteiro, Mauro César Terence, Terezinha Jocelen Masson

Introdução

Difração de raios-X

A pesquisa multidisciplinar Ciência dos Materiais centra seu interesse na síntese e caracterização de novos materiais com propriedades físicas e químicas específicas. Como uma grande parte da matéria sólida é cristalina, essas propriedades, nos materiais sólidos, provêm diretamente das propriedades dos cristais, da sua simetria fundamental, grupo espacial e célula unitária. Essa é a razão pela qual o estudo da estrutura cristalina é o estudo da matéria sólida na sua forma mais simples [1]. As diferenças entre as propriedades de um monocristal e as do material sólido mais abundante na natureza, ou mais frequentemente sintetizado, são devidas ao caráter policristalino deste último. Nas últimas três décadas, entre os avanços fundamentais da Cristalografia, está o constante desenvolvimento das técnicas e métodos de análise estrutural a partir da difração em amostras de material policristalino.

A desvantagem da difração em pó com relação à difração em monocristais se deve à superposição dos picos, por estarem condensados em uma única dimensão, porém os métodos recentes de decomposição de padrão permitem realizar o refinamento de estruturas, análises quantitativas e estudos da microestrutura do material policristalino. A determinação de estruturas também é possível neste caso, embora a superposição seja um fator que limita o número de átomos na unidade assimétrica. A difração em pó constitui-se hoje numa das técnicas mais usadas nas pesquisas em matéria condensada. Do ponto de vista industrial, tende-se cada vez mais a usar o método para realizar análise quantitativa e para obter informação sobre a microestrutura [1].

O Método de Rietveld, desenvolvido por Hugo Rietveld em 1966, permite uma separação efetiva dos dados superpostos e, com isso, uma determinação da estrutura quase tão precisa como no caso dos monocristais. Anualmente, se publicam numerosos trabalhos científicos que utilizam o método de Rietveld para uma ampla variedade de aplicações, tais como re-determinação de estruturas, refinamento de estruturas, análises quantitativas, análises de tamanho de cristalito e micro-deformação, detecção da presença de dopantes em interstícios interatômicos, e

análise do grau de cristalinidade, entre outras. O método também apresenta vantagens quando é aplicado como técnica de rotina para a análise qualitativa de produtos de sínteses.

Parte experimental

Neste projeto foi instalado um difratômetro Rigaku Miniflex II, como o qual têm sido coletados dados de difração em amostras policristalinas relacionadas a vários temas de pesquisa do Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais da UPM. Os resultados formam parte de publicações, projetos de pesquisa, trabalhos de conclusão de curso e dissertações de mestrado, alguns concluídos e outros em andamento. A continuação são apresentados resumidamente alguns resultados.

- Dureza ultra-alta localizada em austenita expandida

Amostras de aço AISI 316 nitretadas a plasma superficialmente foram caracterizadas metalograficamente. A microdureza Vickers foi medida em vários pontos diferentes das amostras. Em sítios cuja morfologia é típica da chamada austenita expandida foi encontrado um valor de 1300 MPa e, em outros sítios, a uma distância muito pequena, o valor medido foi de 800 MPa. Estes resultados diferem de outros valores de microdureza para austenita expandida reportados na literatura. Foram coletados dados de difração de raios X de uma série de 10 amostras com o difratômetro Miniflex II e com radiação síncrotron no LNLS para estudar a estrutura cristalina desses locais com dureza ultra-alta e a correlação de sua formação com as condições de nitretação utilizadas. A análise estrutural das amostras está sendo realizada pelo Método de Rietveld [2].

- Análise qualitativa e quantitativa de argilas naturais

Foi realizada uma análise comparativa de argilas naturais de três regiões diferentes para aplicações, entre elas, a neutralização de poluentes industriais. As estações de tratamento de efluentes da indústria automotiva brasileira produzem uma quantidade considerável de resíduos sólidos, os quais contêm alguns metais pesados. Várias amostras desses resíduos foram misturadas com argila e quartzo com o objetivo de serem recicladas industrialmente. Através de sua inserção nas argilas, os resíduos ficam inertes após sinterização. Os principais metais presentes nas amostras são Pb, Ca, Mg, Ni e Zn. O efeito deles na estrutura da argila foi analisado através de espectroscopia FT-IR e DRX. Foi realizada uma análise qualitativa de fases e uma análise quantitativa com maior precisão usando radiação síncrotron com dados

coletados na linha de luz XRD2 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) [3] [4].

- Sistemas de Liberação Controlada

Pelo processo sol-gel [5,6], foi sintetizada pseudoboemita para utilização como excipiente. A incorporação do Glucantime® foi realizada no processamento dos comprimidos, por prensagem direta e a seco. Os comprimidos foram caracterizados por Difração de Raios X (XRD), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Termogravimetria (TG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando detector de elétrons secundários e EDS. O medicamento Glucantime® cujo princípio ativo é o antimoniato de meglumina, é utilizado comumente no tratamento da Leishmaniose, sua toxicidade deve-se, sobretudo, a presença de antimônio em sua estrutura, determinando assim, o controle das doses como um fator imprescindível no tratamento. O Perfil de Liberação foi obtido através de Espectroscopia UV/Vis para simulação in vitro. Os resultados permitiram observar que não houve reação entre o fármaco e o excipiente. Foi verificada a constância dos níveis plasmáticos, observados através da simulação in vitro. Os Sistemas de Liberação Controlada são, atualmente, foco de muitos estudos frente a sua eficiência no tratamento de doenças e desempenho favorável em relação aos métodos convencionais.

- Refinamento da estrutura e análise da orientação preferencial de uma chapa da liga Al-6063

O refinamento da estrutura de uma amostra com orientação preferencial foi realizado usando dados de difração de raios x de uma chapa de alumínio Al-6063 laminada. Esta liga comercial pertence à série 6XXX das ligas de alumínio– magnésio- silício, que são muito utilizadas em produtos extrudados. A liga Al-6063 é de grande interesse industrial devido a sua alta produtividade por ser altamente extrudável, além de possuir uma elevada resistência mecânica. Na composição típica desta liga, a quantidade em peso de Mg₂Si pode variar aproximadamente de 0,65% até 1,85%. Os Para o refinamento da estrutura foi utilizado o modelo estrutural do arquivo aluminium.cif da MAS (“American Mineralogical Society”), com estrutura cúbica de grupo espacial Fm-3m. O refinamento foi realizado até os parâmetros de discordância $R_{wp} = 14,98 \%$, $R_p = 10,55\%$, $R_{Bragg} = 1,27 \%$ e $\chi^2 = 2.710$ [7] [8]. O refinamento da orientação preferencial por harmônicos esféricos foi realizado usando uma simetria de amostra mmm (laminado) até a ordem de 10, embora os termos harmônicos fossem significativos só até a oitava ordem. Foi realizada uma comparação das intensidades obtidas para chapa com as intensidades teóricas de uma amostra aleatória, assim como uma comparação das figuras de polo foram calculadas a partir dos refinamentos com figuras de polo obtidas com um goniômetro de textura. Os resultados mostraram que o refinamento pelo Método de Rietveld pode fornecer um índice de textura confiável, o qual é calculado a partir da simulação por harmônicos esféricos.

- Síntese por co-precipitação e caracterização de um cerâmico multicatiônico:

Para a síntese do composto BSCCO foi adotado o procedimento descrito na literatura [9] [10]. Foi preparada solução aquosa dos acetatos $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ e $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ na proporção 1:1:1:2 em mol. Posteriormente, foi dissolvido ácido oxálico em solução de água e isopropanol (1:1,5) em volume. A solução dos acetatos foi vertida na solução de isopropanol sobre agitação vigorosa e banho termostatizado a 0 °C. O gel obtido na co-precipitação foi seco em estufa a 70 °C por 24 horas. O produto seco da co-precipitação foi analisado por calorimetria exploratória diferencial para determinar a faixa de temperatura de liberação dos voláteis, com a consequente formação da rede de óxidos. A partir dessa informação foi determinada a temperatura ótima para realizar o tratamento de calcinação e posterior sinterização. Uma análise da distribuição e de tamanhos de partículas do co-precipitado com um equipamento N4 PLUS. Os difratogramas coletados com o difratômetro Rigaku Miniflex II mostram que, antes do processo de sinterização, a fase maioritária é a fase supercondutora do sistema BSCCO [11].

- Obtenção e caracterização de ligas de Cu-Ni-Al por metalurgia do pó

Visando a implementação de ligas ternárias a base de cobre em aplicações que exijam alta condutividade elétrica e alta resistência mecânica, por meio do processo de metalurgia do pó, foram sintetizadas ligas ternárias compostas de Cobre, Níquel e Alumínio com as composições Cu-99%-Ni0,5%-Al0,5%, Cu-98%-Ni1,5%-Al0,5%, Cu98,5%-Ni1,0%-Al0,5%, Cu98,0%-Ni1,0%-Al1,0%, Cu97,0%-Ni2,0%-Al1,0%, Cu90%-Ni5,0%-Al5,0%. As ligas foram preparadas a partir de metais de alta pureza no formato de pós de cobre, níquel e alumínio, dos quais foi tomada a distribuição de tamanho de partículas, antes de serem misturados durante uma hora utilizando uma mesa agitadora orbital. A etapa seguinte foi compactação mediante prensagem isostática a frio, utilizando uma matriz cilíndrica de 10 mm de diâmetro e uma pressão de 50 MPa. Foi realizada uma caracterização metalográfica de todas as amostras para observação dos micro-constituintes e obtenção de medidas de microdureza para estudar sua resistência mecânica. Após a compactação as amostras passaram pela sinterização em um forno sob atmosfera de argônio, à temperatura de 800 °C durante 3 horas e foram resfriadas naturalmente. Por último, foi realizada a homogeneização em metade das amostras no mesmo forno da sinterização sob atmosfera de argônio, à temperatura de 500 °C durante 48 horas e resfriadas em processo de têmpera. Dados de difração de raios x foram coletados usando radiação convencional e radiação sincrotron de 10 keV na linha de luz XRD2 do LNLS. Os resultados dos refinamentos de perfil indicam que todas as amostras apresentam tensões internas decorrentes das etapas de compactação, sinterização e homogeneização. Foram realizadas medidas das dimensões das amostras e medidas de resistência elétrica, usando um milliohmímetro Agilent 4338B, para o cálculo da condutividade elétrica em dependência da temperatura. De todas as composições, os melhores resultados foram obtidos para a composição Cu98%-Ni1,5%-Al0,5%, cuja condutividade elétrica resultou ser a mais alta: de 85,6% IACS. Essa composição também possui o maior aumento de

condutividade elétrica em nitrogênio líquido e é a amostra de segunda maior resistência mecânica: 686 MPa [12] [13].

- Obtenção e caracterização estrutural, microestrutural e elétrica de ligas de Cu-Ni-Ag usadas como substrato para grafeno

Amostras de 90,0%Cu-2,0%Ni-8,0%Ag (% em peso) foram fabricadas usando os métodos de metalurgia do pó. As ligas foram produzidas a partir de precursores de alta pureza de cobre, níquel e prata. Os componentes foram misturados na composição nominal de e depois compactados a frio em uma prensa uniaxial. Após compactadas, as amostras, foram sinterizadas a uma temperatura de 800 °C por 90min em um forno Carbolite em vácuo simples. Por último, parte das amostras, lacradas em vidro pirex sob vácuo, foram homogeneizadas a 500 °C por um tempo de 48 horas. A dureza Vickers das amostras polidas foi medida em duas regiões diferentes das amostras, uma delas rica cobre e outra rica em prata. As medidas de condutividade elétrica das amostras foram realizadas com um miliohmímetro Agilent 4338B a temperatura ambiente. Os dados de difração de raios x foram coletados usando radiação síncrotron de energia de 8,0 keV e 10,0 keV na linha de luz XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A media dos valores de micro-dureza para a região rica em prata é de 441,3 MPa. Foi realizada uma análise estrutural pelo Método de Rietveld usando dados de difração coletados tanto na região rica em cobre como na região rica em prata, obtendo-se ajustes do perfil do pico com fatores de discordância $R_p = 1,17\%$ e $R_{wp} = 1,84\%$. A condutividade das amostras produzidas foi, em média, 45,15% IACS para as amostras apenas sinterizadas, enquanto que as amostras que foram homogeneizadas apresentaram, em média, aproximadamente 47,55% IACS. A micro-estrutura não homogênea das ligas permitiu que estas fossem usadas como substrato para amostras de grafeno obtido por esfoliação mecânica e química. As amostras foram caracterizadas por microscopia óptica e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) Os resultados mostram uma alta aderência das amostras na região rica em prata.

Referências

[1] Newsletter No. 1, June 2006, Commission on Crystallographic Teaching, International Union of Crystallography, L. Cranswick, A. Mackay, J.D. Bernal, W.

A. Wooster; J.D.H. Donnay, & L.J. Spencer].

[2] Mariana Zicari, Efeito do encruamento em aços inoxidáveis submetidos ao tratamento de nitretação, Dissertação de Mestrado, 2012, Mestrado profissional em Engenharia de Materiais, Universidade Presbiteriana Mackenzie

- [3] Caracterização de uma argila caulinitica por Rietveld, O.M. Oliveira, J.A.G. Carrió, M.V. Surmani Martins, N. Batista de Lima, A.H. Munhoz Jr, 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica
- [4] Caracterização de uma argila de Vitória da Conquista – Bahia, por Análise Térmica, O. M. Oliveira; A. R. Zandonadi, M. V. Surmani Martins, J. A. G. Carrió, A.H. Munhoz Jr
- [5] A. H. Munhoz Jr, L. F. Miranda, G. N. Uehara. Study of pseudoboehmite by sol-gel synthesis. AST - Advances in Science and Technology, v.45, p.260 - 265, 2006.
- [6] J. A. G. Carrió, S. B. Faldini, L. F. De Miranda, P. K. Kiyohara, L. G. A. Silva, A. H. Munhoz Jr.1, Zeitschrift fur Kristallogr. Suppl. 26 (2007) 537-542.
- [7] Carrió, J. A. G.; Lima, N. B.; Couto, A. A.; Aguiar, A. Abati ; Hattori, C. S. ; Miranda, L. F.; Domingues Jr., N. I., Refinamento Pelo Método de Rietveld de uma Chapa Laminada com Orientação Preferencial da Liga Al-Mg-Si 6063, Anais do 19 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat 2010, 2010. p. 5357-5364
- [8] Affonso Sérgio Fambrini, Estudo da Orientação Preferencial pelo Método de Rietveld em Amostras de Ligas de Alumínio, Dissertação de Mestrado, Mestrado Profissional em Engenharia de Materiais, Universidade Presbiteriana Mackenzie. Orientador: Prof. Dr. Juan Alfredo Guevara Carrió, São Paulo, 2010.
- [9] I. Hamadneh S. A. Halim C. K. Lee, Characterization of Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr₂Ca₂Cu₃O_y ceramic superconductor prepared via coprecipitation method at different sintering time, J Mater Sci (2006) 41:5526–5530
- [10] The effect of a large amount of Ag introduced into the Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O₁₀; (110 K phase) high-T_c superconductor, Supercond. Sci. Technol. 19 (2006) 1253–1258
- [11] Fernando Mantovani Kondo. Estudo dos métodos de síntese de cerâmicos supercondutores de YBCO e BSCCO. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Bacharelado em Química) - Universidade Presbiteriana Mackenzie. Orientador: Juan Alfredo Guevara Carrió.
- [12] Maysa Mayumi Takata, Thales Temerloglou de Abreu. Caracterização elétrica e mecânica de ligas ternárias a base de cobre por metalurgia do pó. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Presbiteriana Mackenzie. Orientador: Juan Alfredo Guevara Carrió.
- [13] Vanessa Mayuri Kodama. Análise da micro-estrutura de ligas metálicas de alta condutividade fabricadas por metalurgia do pó. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Presbiteriana Mackenzie. Orientador: Juan Alfredo Guevara Carrió.