

QUANTIFICAÇÃO DE FASES PELO MÉTODO DE RIETVELD DE ALUMINAS ADITIVADAS COM ELEVADO TEOR DE NIÓBIA E SINTERIZADAS EM DUAS ETAPAS

L. B. Gomes (1)*; A. S. Pereira (2); A. Pokorny (1); C. P. Bergmann (1)

(1) Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Laboratório de Materiais Cerâmicos. Av. Osvaldo Aranha, 99 – sala 711. CEP 90035-190, Porto Alegre - RS.

*lucas.gomes@ufrgs.br

(2) Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados. Av. Bento Gonçalves, 9500 – Prédio 43133 – sala 105.
CEP: 91501-970, Porto Alegre – RS.

RESUMO

A quantificação das fases cristalinas presentes em um determinado material pode fornecer informações importantes sobre os fenômenos relacionados à difusão de novos elementos em uma matriz cerâmica, a formação e precipitação de fases minoritárias e sua avaliação microestrutural. No presente trabalho, alumina comercial com elevada área superficial foi aditivada com alto teor de nióbia (16 e 32% m/m). Os corpos-de-prova foram conformados por prensagem uniaxial (200 MPa) e sinterizados em duas etapas, sendo a primeira a 1100°C durante 3, 6 e 9 horas seguida da segunda etapa a 1350°C por 3 horas. As fases cristalinas foram analisadas por Difração de Raios X (DRX) e quantificadas pelo método de Rietveld. A morfologia das amostras foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A partir dos resultados obtidos, puderam ser quantificadas fases de niobatos de alumínio, previstas para o sistema $Al_2O_3-Nb_2O_5$, bem como identificá-las entre os contornos de grão da alumina como uma fase intergranular.

Palavras-chave: alumina, nióbia, quantificação de fases, método de Rietveld.

INTRODUÇÃO

O método de Rietveld é reconhecido como uma ferramenta na análise estrutural de materiais policristalinos. O método baseia-se no refinamento de parâmetros instrumentais e da amostra, definidos a partir de modelos matemáticos, que procuram descrever a forma do padrão total de difração, coletado a partir de métodos do tipo pó. Como resultado, podem ser obtidas diversas informações sobre as fases presentes em um determinado material, como suas características cristalográficas, grau de deformação estrutural, tamanho de cristalito, bem como a quantificação da composição de fases desse material ⁽¹⁻⁶⁾.

Rietveld (1967) ⁽³⁾ propôs inicialmente para a função de perfil uma distribuição Gaussiana com FWHM (*full width at half maximum* – largura total a meia altura), descrita por Caglioti e colaboradores (1958) ⁽⁷⁾. A evolução do método passou a descrever o pico como uma função de distribuição Pseudo-Voigt, combinação linear de uma função Gaussiana e Lorentziana, onde a contribuição da distribuição de Gauss e de Lorentz é função linear em 2Θ ^(2,5,8).

A quantificação baseia-se no fato de que cada fase tem seu próprio padrão de difração caracterizado por picos com posições e intensidades relativas específicas. O padrão de difração resultante é uma superposição dos padrões de difração de cada fase, sendo a intensidade integral (área) dos picos de cada fase proporcional à sua porcentagem na amostra, que pode ser expressa em termos volumétricos ou mássicos ⁽⁹⁻¹¹⁾.

O método de Rietveld consiste no ajuste dos picos de difração teóricos, calculados a partir de informações cristalográficas, ao padrão de difração medido experimentalmente ⁽²⁾. O critério para esse ajuste é a minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as contagens calculadas e observadas na faixa angular medida, conforme Equação (A) ^(5,9,10).

$$S_y = \sum_i w_i (y_{obs.} - y_{calc.})^2 \quad (A)$$

onde:

- $w_i = \frac{1}{\sqrt{y_{obs.}}}$ é uma função de peso;

- $y_{obs.}$ é a contagem observada no i-ésimo passo;
- $y_{calc.}$ é a contagem calculada no i-ésimo passo.

A quantidade $y_{obs.}$ é obtida diretamente a partir dos dados coletados no difratômetro. A quantidade $y_{calc.}$ é fornecida pela Equação (B) ^(5,12).

$$y_{calc.} = S_R \sum_p S_p Ab \sum_k |F(hkl)|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) A_s L_k P_k + y_{bi} \quad (B)$$

onde:

- S_R é uma função para ajustar os efeitos de rugosidade de superfície, pois essa se trata de uma característica da amostra e não de cada fase e está fora do somatório;
- S_p é o fator de escala para cada fase p ;
- $y_{obs.}$ é proporcional a $y_{calc.}$, sendo a constante de proporcionalidade S_p , a relação entre $y_{obs.}$ e $y_{calc.}$, conforme Equação (C).

$$y_{calc.} = S_p y_{obs.} \quad (C)$$

- Ab é um fator de absorção, que no caso de uma medida usando uma geometria tipo Bragg-Brentano, corresponde ao inverso do coeficiente de absorção da amostra;
- $F(hkl)$ é o fator de estrutura;
- $\Phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ é a função de perfil que aproxima os efeitos das características instrumentais e da amostra;

- A_s é uma função de assimetria de perfil;
- L_k contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade;
- P_k é uma função de orientação preferencial;
- y_{bi} é a contribuição de radiação de fundo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação das Amostras

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram Al_2O_3 (alumina), fornecida pela Albemarle-Martinswerk, denominada MARTOXID AN/I-406 e Nb_2O_5 (pentóxido de nióbio - nióbia) tipo HP311, fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), cujas especificações são apresentadas na Tabela 1, de acordo com informações dos fabricantes.

Tabela 1. Especificações das matérias-primas de acordo com informações dos fabricantes.

	Matéria-prima	
	Al_2O_3	Nb_2O_5
Pureza (%)	98	98,5
Na_2O (%)	0,5	0,0005
CaO (%)	0,02	-
Fe_2O_3 (%)	0,01	0,001
SiO_2 (%)	0,01	0,001
Perda ao Fogo (%)	1	0,5

A Tabela 2 apresenta a distribuição do tamanho de partícula, determinado por dispersão a *laser* e área superficial específica, determinada pelo método BET das matérias-primas utilizadas.

Tabela 2. Distribuição do tamanho de partícula e área superficial específica das matérias-primas.

Material	$D_{10\%}^{(1)}$ (μm)	$D_{50\%}^{(1)}$ (μm)	$D_{90\%}^{(1)}$ (μm)	$D_{médio}^{(1)}$ (μm)	Área específica ⁽²⁾ ($m^2 \cdot g^{-1}$)
Al_2O_3	0,9	5,7	18,6	8,1	160,7
Nb_2O_5	7,4	26,3	46,7	26,9	4,3

⁽¹⁾ CILAS, 1180 LIQUID

⁽²⁾ Quantachrome, NOVA 1000e

A nióbia foi incorporada à alumina em frações mássicas de 16 e 32%. Os pós foram homogeneizados em moinho de bolas tipo planetário durante 40 min e

conformados por prensagem uniaxial a 200 MPa em pastilhas cilíndricas de aproximadamente 10 mm de diâmetro, sem utilização de ligante.

A sinterização das amostras foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa, as amostras foram aquecidas a 1100°C e mantidas nesta temperatura por 3, 6 e 9 horas. Na segunda etapa, as amostras foram aquecidas até 1350°C e mantidas nesta temperatura por 3 horas. A taxa de aquecimento para as duas etapas foi de 10°C.min⁻¹ em forno elétrico Jung modelo 0916 com resfriamento lento, dentro do forno.

Caracterização

A coleta dos difratogramas para a identificação e quantificação das fases cristalinas das amostras sinterizadas se deu em um difratômetro marca Philips, modelo X'Pert MPD, equipado com monocromador curvado de grafite no feixe secundário e tubo de ânodo fixo de Cu, operando a 40 kV e 40 mA. O intervalo de ângulos analisados foi de 10 a 80° e o passo utilizado foi de 0,01°/10s em 2 Θ . Foram usadas fendas de divergência e anti-espalhamento de ½°, fenda programável de recebimento de 0,1 mm e máscara de 10 mm.

A microestrutura das amostras sinterizadas foi observada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, Hitachi, TM3000).

Ajuste dos Padrões de Difração

Bish & Post (1993), sugerem que a partir da utilização de um difratograma de boa qualidade, as informações de cada fase, previamente identificadas, sejam inseridas e, então, iniciam-se os ciclos de refinamento. Os primeiros ciclos devem ser realizados com os coeficientes de linha de base (*background*) e fator de escala. Após a convergência destes indicadores, o deslocamento ou o zero de goniômetro podem ser refinados, dando início ao refinamento de perfis de pico e assimetria. A partir destes resultados, iniciam-se os ciclos de refinamento para a célula unitária de cada fase identificada ⁽¹⁾.

Neste trabalho foram utilizadas funções de perfil Pseudo-Voigt, a partir de uma convolução de uma função de Gauss $G(2\theta)$ e uma Lorentz $L(2\theta)$, conforme Equações (D), (E) e (F) em que G representa a função Gaussiana e L a função Lorentziana. Também foram utilizados modelos de perfis isotrópicos, baseados em YOUNG (1995)^(5,12).

$$\Phi(2\theta) = \int G(2\theta) L(2\theta) d2 \quad (D)$$

$$G = \frac{\sqrt{4\ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{4\ln 2 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right)} \quad (E)$$

$$L = \frac{2}{\pi H_k} \left[1 + \frac{4(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^{-1} \quad (F)$$

O refinamento da assimetria dos picos de difração, causados por aberrações instrumentais e físicas das amostras foi realizado de acordo com as Equações (G) e (H) propostos por YOUNG (1995)⁽¹²⁾.

$$As = 1 - \frac{A[\sin \alpha ds (2\theta_i - 2\theta_k)](2\theta_i - 2\theta_k)^2}{\tan \theta_k} \quad (G)$$

onde:

- A é o parâmetro de assimetria que também é ajustado no procedimento de mínimos quadrados⁽¹²⁾.

$$\sum_i \frac{f_i A_s}{tg(2\theta)} \quad (H)$$

onde:

- A_s é o termo refinável e o somatório dos termos f_i dependerá da magnitude da assimetria.

A qualidade do refinamento foi acompanhada de acordo com os indicadores numéricos do refinamento, obtidos a cada ciclo. Esses indicadores são conhecidos

como Índices R ou Critérios de Refinamento. Em uma análise de Rietveld tem-se uma incerteza sobre y_{obs} , denominada de $\sigma[y_{obs}]$ ou incerteza padrão. O primeiro índice R de discordância é o R_{wp} , dado pela Equação (I). Originado da função de minimização e normalizado pelas intensidades observadas, este índice avalia a qualidade do refinamento calculando a diferença percentual da contagem calculada e observada ponto a ponto ^(5,14).

$$R_{wp}^2 = \frac{\sum_i w_i (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2}{\sum_i w_i (y_{obs,i})^2} \quad (I)$$

No caso de um modelo ideal, o valor médio de $(y_{calc} - y_{obs})^2$, pode ser igual a $\sigma[y_{obs}]$, e o valor esperado de $w_i (y_{obs} - y_{calc})^2$ é igual a um. O que se poderia obter com este modelo ideal é, portanto, o melhor valor possível que jamais pode ser obtido para um conjunto de dados reais. O melhor valor possível para R_{wp} é chamado de $R - \text{esperado}$, ou R_{esp} conforme Equação (J) ^(5,12).

$$R_{esp}^2 = \frac{N}{\sum_i w_i (y_{obs,i})^2} \quad (J)$$

onde:

- N é o número de pontos coletados.

Das grandezas R_{wp} e R_{esp} pode-se atribuir um fator de qualidade de refinamento, GOF (*goodness-of-fit*) dado pela Equação (K) ^(5,15).

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{esp}} \quad (K)$$

McCusker e colaboradores (1999) relatam um problema referente a este fator. Baixos valores de R_{esp} , provenientes de uma boa coleta de dados, podem superestimar valores de GOF , e o contrário também ocorre, pois altos valores de R_{esp} implicam em baixos valores para GOF . Devido a esse problema, em geral, fica o critério da boa concordância visual entre os ajustes realizados, observando-se a curva de função $y_{obs} - y_{calc}$. ^(5,11,15).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 ilustra o refinamento da amostra com 16% m/m de nióbia incorporada, pré-tratada a 1100°C por 3 horas e sinterizada a 1350°C por 3 horas.

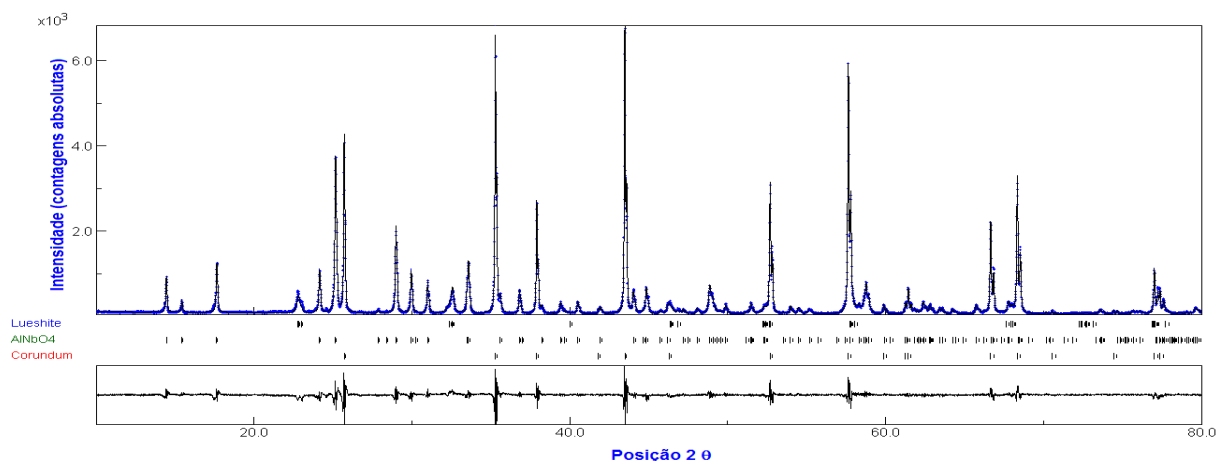


Figura 1. Refinamento da amostra com 16% m/m de nióbia, pré-tratada a 1100°C por 3 horas e sinterizada a 1350°C por 3 horas.

Conforme observado na Figura 1, todas as fases apresentaram uma boa concordância visual entre os ajustes realizados, observando-se a curva de função $y_{obs.} - y_{calc.}$, indicando uma boa qualidade de refinamento.

Para as demais amostras refinadas, também foram observadas boas concordâncias visuais entre os ajustes realizados para quase todo o espectro, exceto para uma reflexão entre 44 e 45° 2 θ , atribuída a fase AlNbO₄. Esta reflexão específica não apresentou boa concordância visual, o que impossibilitou menores valores de R_{wp} e R_{esp} para o refinamento. Primeiramente tentou-se ajustar parâmetros de perfil, especificamente com relação ao alargamento dos picos, causado por deformações da célula unitária utilizando-se o método de Popa⁽²⁰⁾ para perfis anisotrópicos. Este ajuste não se mostrou eficaz para o ajuste da reflexão, desta forma, continuou-se a utilizar modelos isotrópicos de perfil. A segunda tentativa de ajuste, foi tentar realizar o refinamento utilizando-se outras fichas da fase AlNbO₄, com parâmetros de rede distintos, para verificar se formas polimórficas desta fase não estariam afetando a reflexão em questão, porém não foram obtidos bons resultados, uma vez que, se existissem fases polimórficas nas amostras

analisadas, outras reflexões ao longo do difratograma também estariam em desacordo visual entre os perfis observados e calculados.

Desta forma, procurou-se apresentar neste trabalho, os melhores parâmetros de refinamento, com os menores valores de R_{wp} e R_{esp} e a melhor concordância visual possível para as amostras analisadas, pois embora a reflexão entre 44 e 45° 2θ não esteja perfeitamente ajustada, todas as demais reflexões apresentaram boas concordâncias visuais e valores de R_{wp} , R_{esp} e GOF verossímeis para um bom refinamento, conforme observado na Figura 2 e Figura 3 (detalhe). Para melhor visualização, ambas as Figuras foram plotadas em mínimos quadrados (SQRT = *square root*).

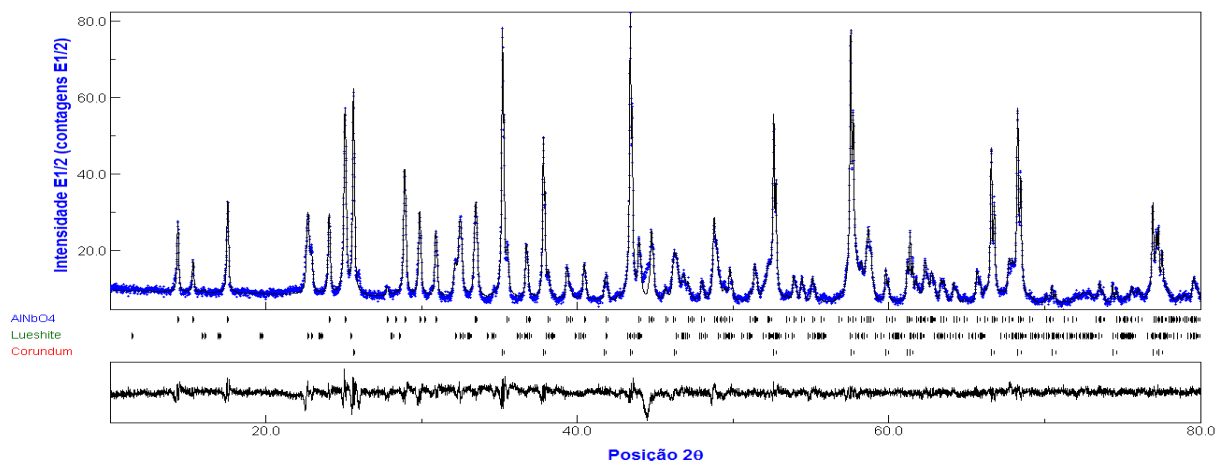


Figura 2. Refinamento da amostra com 16% m/m de nióbia, pré-tratada a 1100°C por 6 horas e sinterizada a 1350°C por 3 horas (em mínimos quadrados).

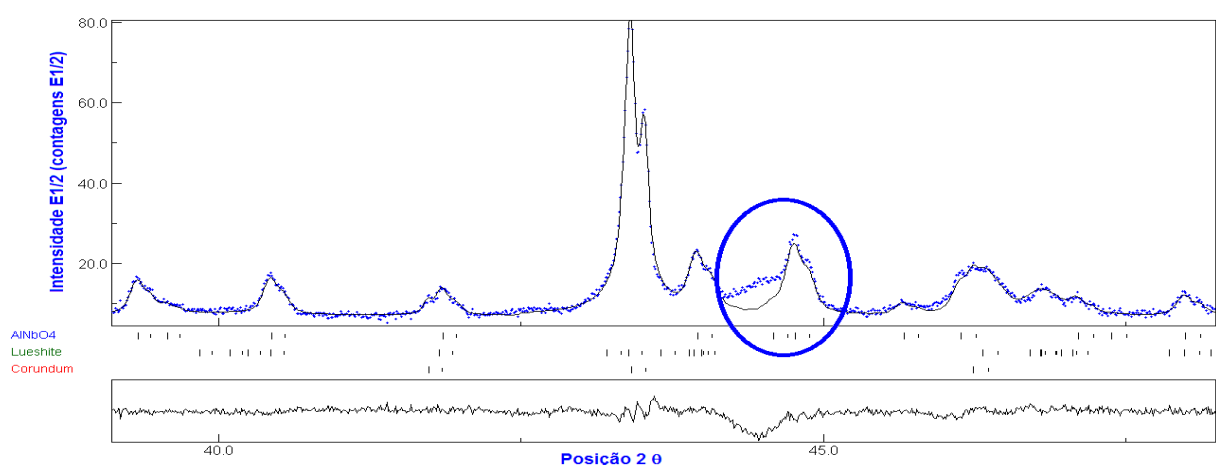


Figura 3. Detalhe da região entre 44 e 45° 2θ da amostra com 16% m/m de nióbia, pré-tratada a 1100°C por 6 horas e sinterizada a 1350°C por 3 horas.

A Tabela 3 apresenta a quantificação das fases presentes para cada teor de nióbia em cada condição de processamento e os Índices R ou Critérios de Refinamento obtidos.

Tabela 3. Quantificação das fases presentes para cada teor de nióbia em cada condição de processamento e índices R dos refinamentos realizados.

Condição de Processamento	Teor de nióbia (%)	Fases Presentes Quantificadas (% m/m)			Total (%)	Índices R (%)		
		$Al_2O_3-\alpha$	Lueshite ($NaNbO_3$)	$AlNbO_4$		R_{wp}	R_{esp}	GOF
1100°C (3h) +	16	74,6	1,5	23,7	99,8	13,4	6,9	1,9
1350°C (3h)	32	56	2,9	41	99,9	14,7	7	2,1
1100°C (6h) +	16	70,1	4,4	25,5	100	13,2	7,1	1,9
1350°C (3h)	32	55,7	1,9	42,3	99,9	17,1	6,9	2,5
1100°C (9h) +	16	56,6	8,9	34,4	99,9	17,1	7,3	2,3
1350°C (3h)	32	47	2,4	50,6	100	14,9	7,2	2,1

R_{wp} = índice ponderado (percentual)
 R_{esp} = índice esperado
 GOF = *goodness-of-fit*

A partir dos dados apresentados na Tabela 3, foi possível identificar que todas as amostras apresentaram três fases distintas: corundum ($Al_2O_3-\alpha$), lueshite ($NaNbO_3$) e $AlNbO_4$.

A fase de lueshite, está, muito possivelmente, relacionada a reações preferenciais do Nb com o Na presente como impureza das matérias-primas, devido à periodicidade química de ambos os elementos. Estudos anteriores ⁽¹⁷⁾ comprovaram a existência desta fase para o tipo de alumina utilizada por espectroscopia Raman.

A quantificação das fases presentes apresentou um comportamento semelhante tanto para as amostras com 16%, quanto para 32% m/m de nióbia adicionada. Com o aumento gradativo da duração do pré-tratamento a 1100°C até o 9 horas, há uma diminuição da fase corundum e aumento das fases lueshite e $AlNbO_4$. Este comportamento é explicado pelo sistema $Al_2O_3-Nb_2O_5$ ⁽¹⁶⁾, em que com elevados teores de nióbia adicionados, a fase preferencial a ser formada é $AlNbO_4$.

Este aumento gradativo da fase $AlNbO_4$ é explicado, de acordo com Matsu e colaboradores (1976) ⁽¹⁸⁾, pela diferença acentuada no tamanho dos cátions Al^{3+} e Nb^{5+} , que impossibilita a formação de solução sólida substitucional do Nb_2O_5 na Al_2O_3 , bem como sua mobilidade na Al_2O_3 (difusão volumétrica). Porém, há a transferência do Nb_2O_5 para a Al_2O_3 , formando uma interface $AlNbO_4$ e $Al_2O_3 \cdot 2Nb_2O_5$. Esta transformação é dependente da temperatura, portanto,

termicamente ativada e o processo é controlado pela difusão. As taxas de reação obtidas são função da densidade da Al_2O_3 , ou seja, a difusão envolvida é difusão superficial e por contorno de grão, proporcionando a formação de uma segunda fase por entre os grãos da Al_2O_3 (observadas por MEV).

Com relação aos índices R ou Critérios de Refinamento, verificou-se que durante os diversos ciclos de refinamento, os valores de R_{wp} foram diminuindo até um limite de estabilização, que ocorreu próximo a valores de 15%. Da mesma forma, os valores de R_{esp} também diminuíram com os ciclos de refinamento, estabilizando-se em valores próximos a 7%. Desta forma, conforme apresentado na Equação (K), foram encontrados valores de GOF próximos a 2%, o que de acordo com a literatura se aproxima de refinamentos de boa qualidade ^(11,19).

A Figura 4 ilustra as micrografias por MEV das amostras aditivadas com 16 e 32% m/m de nióbia, com pré-tratamento a 1100°C por 3, 6 e 9 horas e sinterização a 1350°C por 3 horas.

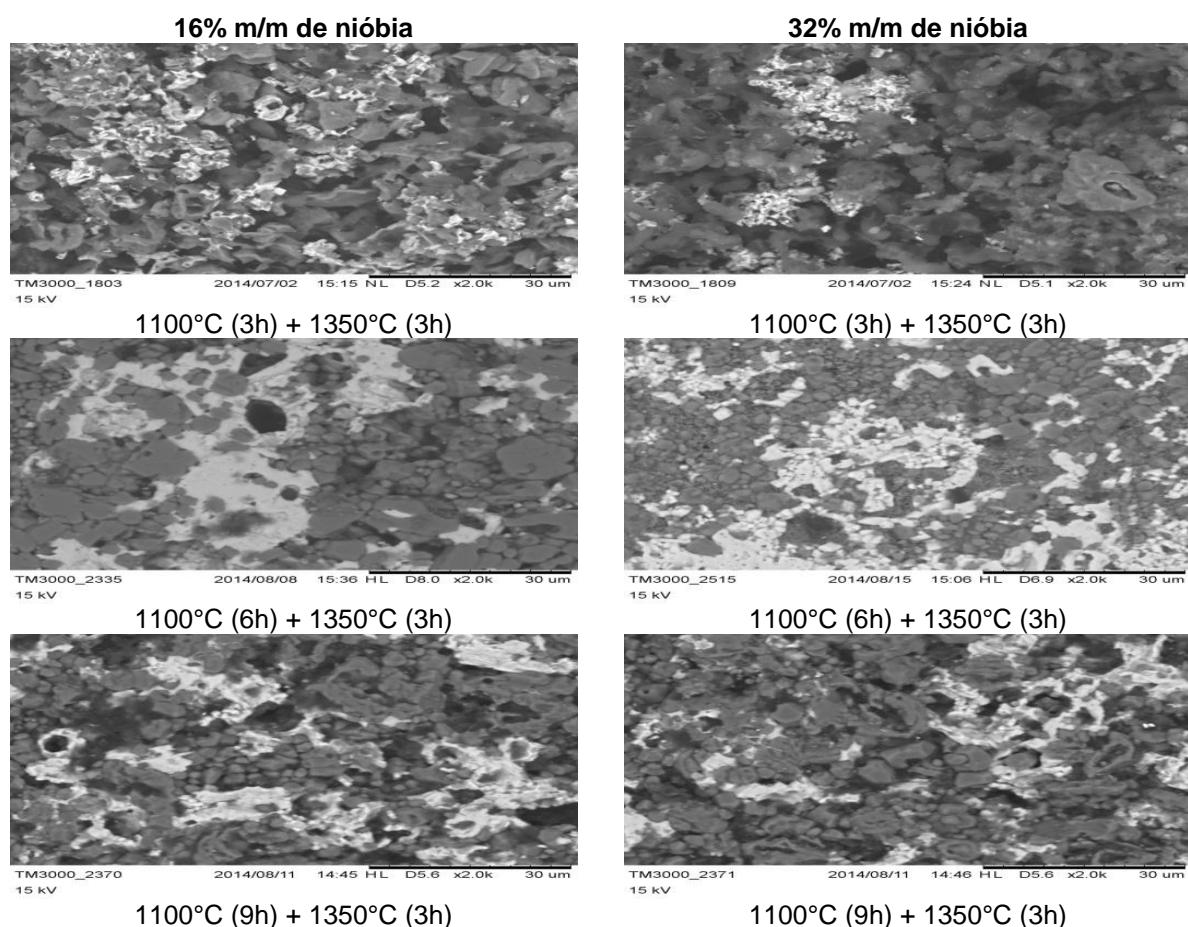


Figura 4. micrografias por MEV das amostras aditivadas com 16 e 32% m/m de nióbia, com pré-tratamento a 1100°C por 3, 6 e 9 horas e sinterizadas a 1350°C por 3 horas (2000X).

A partir das micrografias por MEV observadas na Figura 4, verificou-se que a nióbia (regiões brancas) realmente concentrou-se entre os grãos da alumina, formando fases intergranulares. É bastante perceptível, também, a aglomeração das fases ricas em Nb, indicando que o processo de homogeneização dos pós, que antecedeu a preparação das amostras foi ineficiente.

Era esperada a obtenção destas fases ricas em Nb mais homogêneas na microestrutura da alumina, preenchendo de forma igualitária os contornos dos grãos, bem como barrando o crescimento dos mesmos.

Também foi observada a presença de muitos poros, para ambas as formulações, que não foram eliminados durante a sinterização das amostras a 1350°C por 3 horas.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados neste trabalho, puderam-se quantificar pelo método de Rietveld as fases cristalinas obtidas a partir da adição de 16 e 32% m/m de nióbia em alumina em uma condição de sinterização em duas etapas. As fases cristalinas identificadas e quantificadas foram corundum, NaNbO_3 (lueshite) e AlNbO_4 . Verificou-se que o aumento do tempo de pré-tratamento a 1100°C contribuiu para a diminuição da fase corundum e aumento das fases NaNbO_3 e AlNbO_4 . Os refinamentos puderam ser considerados satisfatórios, uma vez que foram observadas boas concordâncias visuais aliadas a critérios de refinamento aceitáveis, embora não se tenha conseguido refinar uma única reflexão entre 44 e 45° 2 θ com perfeição. Observou-se, por MEV, que as fases de niobatos formadas, preencheram os contornos de grão da alumina, formando, então, fases intergranulares.

Análises complementares, como análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA) estão sendo realizadas para compreender os mecanismos de sinterização que ocorrem quando utilizado o método de sinterização em duas etapas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Albemarle-Martinswerk e à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pelo fornecimento das matérias-primas.

REFERÊNCIAS

1. BISH, D. L.; POST, J. E. **Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method**. Am. Mineral, 1993.
2. LEITE, W. C. **Qualidade do refinamento do Método de Rietveld em amostras de solo**. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciências. Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2012.
3. RIETVELD, H. M. **Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement**. Acta Cryst., v.22, p.151-152, 1967.
4. RIETVELD, H. M. **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures**. Acta Cryst., v.2, p.65-71, 1969.
5. CORDEIRO, L. N. P. **Análise da variação do índice de amorfismo da cinza da casca de arroz sobre a atividade pozolânica**. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
6. DINNEBIER, R. E.; BILLINGE, S. J. L. **Powder Diffraction: theory and practice**. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009.
7. CAGLIOTI, G.; PAOLETTE, A.; RICCI, F. **Choice of collimators for a Crystal spectrometer for neutron diffraction**. Nucl. Instrum., v.3, n.4, p.223-228, 1958.
8. YOUNG, R. **The Rietveld Method**. IUCr Monographs on crystallography, n.5. Oxford University Press, Oxford, UK, 2002.
9. PHILLIPPO, S.; NAUD, J.; VERKAEREN, J. **Geochemical evaluation of the Lueshe niobium deposit (Zaire) by Rietveld quantitative X-ray diffraction**. Appl. Geochem., 1997.
10. WILL, G. **Powder Diffraction: The Rietveld method and the Two-Stage method**. Springer, Berlin, 2006.
11. MCCUSKER, L. B.; VON-DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUER, D.; SCARDI, P. **Rietveld refinement guidelines**. J. Appl. Cryst., v.32, p.36-50, 1999.
12. YOUNG, R. **The Rietveld Method**. 1.ed. New York: Oxford University Press, 298p. 1995.
13. CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. Ed. New York: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 355p. 1978.
14. SCHWARZENBACH, D.; **Statistical descriptors in crystallography: Report of the IUCr Subcommittee on statistical descriptors**. Acta Cryst., v.45, n.1, p.63-75, 1989.
15. JANSEN, E.; SCHAFFER, W.; WILL, G. **R values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement**. J. Appl. Crystallogr., v.27, n.4, p.492-496, 1994.
16. LAYDEN, G. K.; **The System $Al_2O_3-Nb_2O_5$** . J. Am. Ceram. Soc., v.46, n.10, p.506, 1965.
17. GOMES, L. B.; POKORNY, A.; BERGMANN, C. P. **Quantificação de fases pelo método de Rietveld de alumina comercial com elevada área superficial aditivada com nióbia**. In: 58° Congresso Brasileiro de Cerâmica, p.3390-3401, 2014.
18. MATSUO, S.; HOTTA, N.; OZEKI, H. **Solid State Reaction Between Al_2O_3 and Nb_2O_5** . Yogyo Kyokai Shi, v.84, p.604-609, 1976.
19. YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. Oxford University Press, 1993.
20. POPA, N. C. **The (h k l) dependence of diffraction-line broadening caused by strain and size for all Laue groups in Rietveld refinement**. J. Appl. Cryst., v.31, p.176-180, 1998.

RIETVELD QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS OF HIGH SURFACE AREA COMMERCIAL ALUMINA DOPED WITH NIOBIA

ABSTRACT

The quantification of crystalline phases present in a given material can provide important information about the phenomena related to the diffusion of new elements in a ceramic matrix, as well as the formation and precipitation of minority phases and

their microstructural evaluation. In this work, a high content of niobia (16 and 32 %w.t) was added to a high specific surface commercial alumina powder. The specimens were uniaxially pressed (200 MPa) and sintered in two stages: a first step at 1100°C for 3, 6 or 9 hours followed by a second step at 1350°C for 3 hours. The crystalline phases were analyzed by X-ray Diffraction (XRD) and quantified by the Rietveld method. The morphology of the samples was evaluated by Scanning Electron Microscopy (SEM). From the results obtained, some aluminum niobates phases expected for the Al_2O_3 - Nb_2O_5 system could be identified as an intergranular phase and their relative fraction was quantified,.

Keywords: alumina, niobia, quantification of phases, Rietveld method.