

ANÁLISE QUANTITATIVA DE COMPÓSITO DE ALUMÍNIO REFORÇADO COM CARBETO DE SILÍCIO PELA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E RADIAÇÃO INFRAVERMELHA

Thaís C. Prado, Marcos A. Scapin, Vera L. Salvador, Luís G. Martinez, Sergio C. Moura, André Sassine e J. O. Vega Bustillos

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Av. Lineu Prestes 2.242
05508-900 Butantã, São Paulo, SP, Brasil

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi analisar quantitativamente o Si e C do compósito de alumínio reforçados de carbeto de silício por espectrometria de fluorescência de raios x e radiação infravermelha. Para tal utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda, com anodo de Rh para excitação e produção das radiações características e um analisador de carbono via detector infravermelho, acoplado a um forno de rádio-frequência. Teores de 1,76 % de carbono e 3,27 % de silício foram quantificados nas amostras de carbeto de silício confirmando a estequiometria teórica deste material. Os resultados demonstram a viabilidade desta metodologia para o controle de qualidade deste tipo de material. Foram utilizadas neste trabalho amostras de alumínio 6061 e 6061 reforçadas de carbeto de silício (5%).

Keywords: chemical analysis, composites, fluorescence x-ray spectrometry, infra-red detector

I. INTRODUÇÃO

Os compósitos de matriz metálica são materiais produzidos a partir da dispersão da fase cerâmica em um metal. Pistões para motores de combustão interna e ferramentas de corte são exemplos de aplicações de compósitos com matriz metálica.

A produção e utilização de materiais compósitos têm sido pesquisadas devido as suas propriedades mecânicas, como o módulo de elasticidade, e físicas, como o coeficiente de expansão térmica, resistividade e condutividade térmica.

Esses materiais produzem maiores rendimentos quando submetidos a altas temperaturas de operação. Entretanto, a baixa dureza que estes materiais possuem é uma desvantagem. Este problema tem reduzido a expansão de seu uso em aplicações estruturais como construção civil, estruturas e outras. Um grande esforço tem sido feito no sentido de compreenderem-se os mecanismos que controlam o processo de fratura, sendo uma possível causa, a não homogeneidade do compósito da matriz metálica^[1,2].

A análise quantitativa do SiC na matriz de alumínio é necessária no contexto do controle de qualidade para garantir sua homogeneidade na matriz metálica. Várias técnicas analíticas foram desenvolvidas, sendo a via úmida a mais utilizada, porém todas apresentam problemas de reprodutibilidade analítica devido à dificuldade da detecção e quantificação do silício^[3]. Esta técnica caracteriza-se por sua versatilidade no que se refere a variedades de formas, tamanhos e estados físicos das amostras pois pode-se analisar amostras metálicas diretamente, ou seja, sem tratamento químico. Os pós podem ser analisados diretamente, compactados, fundidos e/ou vitrificados e as

amostras líquidas podem ser analisadas diretamente ou suportadas sobre papel de filtro, o qual é conhecido como filme fino^[4,5].

Desta maneira, o objetivo deste trabalho foi analisar quantitativamente a composição química dos compósitos de alumínio reforçados de carbeto de silício por meio das técnicas de espectrometria de fluorescência de raios-x e da radiação de infravermelho.

II. METODOLOGIA

Análise Quantitativa do Carbono pela Técnica de Infravermelho: O analisador de carbono, marca LECO, modelo CS-400 fundamenta-se na combustão de uma amostra em uma atmosfera de oxigênio, por meio de um forno de rádio-frequência (RF) acoplado a um detector de infravermelho (IR). As amostras de Alumínio (amostras A) e amostras de Al+SiC (amostras B) foram coletadas em forma de aparas, diretamente do elemento metálico. As amostras foram introduzidas dentro de um cadinho de alumina para o aquecimento no forno de radio frequência. Estes cadinhos foram aquecidos previamente a uma temperatura de 1200 °C durante 6 horas com o objetivo de eliminarem-se quaisquer contaminações de carbono dos cadinhos. Após este processo térmico, os cadinhos foram estocados em um dessecador. As análises de carbono via analisador infravermelho são destrutivas. As amostras estavam na forma de aparas, previamente limpas com tetracloreto de carbono e acetona, sendo posteriormente aquecidas a 100 °C, eliminando-se desta forma toda contaminação superficial de carbono da amostra.

Os procedimentos analíticos da calibração e da análise das amostras são descritos a seguir:

Calibração:

- a) Pesa-se 1g de aço padrão de carbono em um cadinho de cerâmica (Padrão LECO).
- b) Adiciona-se 1g de acelerador LECOCEL (acelerador que facilita a combustão).
- c) Analisa-se o padrão via IR.
- d) Registra-se a curva de calibração.
- e) Repete-se 5 vezes este procedimento.

Amostras:

- a) Pesa-se 0,1g da amostra de alumínio (amostra A) ou 0,1g da amostra de alumínio reforçado com carvão de silício (amostra B). Esta quantidade de massa é ideal para este tipo de amostra.
- b) Adiciona-se 1 g de acelerador LECOCEL.
- c) Introduz-se o cadinho no forno de rádio-frequência RF.
- d) Realiza-se quatro análises paralelas das amostras.

Os resultados de carbono analisados foram impressos em tabelas para posterior análise estatística, como precisão e exatidão da análise de carbono.

Análise do Silício via Fluorescência de Raios X: A técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda, consiste em incidir um feixe de raios X em uma amostra e produzir radiações fluorescentes características para cada elemento químico (transições eletrônicas dos elétrons das camadas mais internas dos átomos). Estas radiações são difratadas por um cristal analisador e captadas por um detector [6, 7, 8, 9].

O teor de silício em materiais compósitos como matriz de Al reforçado com SiC, é quantificada via fluorescência de raios X usando o método de parâmetros fundamentais, o qual não necessita de curvas de calibração individuais para a determinação quantitativa. Utilizou-se neste trabalho partículas de SiC numa matriz de alumínio.

Neste trabalho aplicou-se o procedimento de preparação de amostra destrutivo. Isto se deu porque as amostras estavam na forma de aparas, condição desfavorável para análise da técnica de fluorescência de raios X que está diretamente relacionada com a forma e tamanho de amostra, ou seja, quanto maior a área irradiada, melhor a sensibilidade analítica.

As amostras utilizadas foram o alumínio 6061 e o alumínio 6061 reforçado com 5% de carvão de silício.

Parâmetros Fundamentais: O método de Parâmetros Fundamentais (FP) permite obter uma curva de sensibilidade do equipamento.

O método consiste em calcular a intensidade teórica para os elementos químicos a partir de amostra de composição conhecida (cuja composição podendo ser próxima ou não da amostra a ser analisada), submetida aos parâmetros instrumentais bem definidos, como excitação do tubo de raios X e geometria óptica.

Relacionando-se a intensidade fluorescente teórica calculada e a intensidade fluorescente, medida para cada elemento químico, obtêm-se uma curva de sensibilidade do

equipamento e assim determina-se a composição dos argilominerais e impurezas.

O método de Parâmetros Fundamentais foi apresentado em 1955 por Sherman^[7] e passando por modificações em 1966 por Shiraiwa e Fujino^[8]. Nestes últimos algoritmos foi introduzida uma correção para a radiação fluorescente secundária, possibilitada pelo advento dos modernos computadores, possibilitando cálculos mais refinados. Em 1968, Criss and Birks^[9] conseguiram quantificar matematicamente a intensidade fluorescente em termos de parâmetros físicos fundamentais e parâmetros instrumentais, que são as bases para as correções do efeito da matriz. As maiores dificuldades encontradas referem-se às expressões que constavam de integrais múltiplas, laboriosas de serem resolvidas na prática. Outra dificuldade consistia também na obtenção do espectro primário do tubo de raios X com precisão. A partir de 1977, o método começou a ser utilizado para filmes finos e atualmente é utilizado para qualquer tipo de amostra. O cálculo da intensidade fluorescente de raios X teórica baseia-se nos seguintes critérios^[10]:

- 1- Todos elementos devem estar uniformemente distribuídos na amostra.
- 2- A intensidade fluorescente característica é geralmente proporcional à concentração.
- 3- Os efeitos de intensificação ou absorção da matriz podem ser calculados usando-se o coeficiente de absorção de massa.
- 4- A intensidade fluorescente de raios X proveniente da amostra é dependente da configuração do equipamento e das condições de medida.

Dessa forma, a intensidade fluorescente teórica é calculada por meio de relações matemáticas que levam em conta o coeficiente de absorção de massa, rendimento de fluorescência, coeficiente de absorção fotoelétrica, corte de absorção, tensão aplicada ao tubo de raios X e a eficiência do equipamento.

A sensibilidade é uma função do sistema óptico do equipamento, da eficiência de difração do cristal analisador, da eficiência do detector e varia para cada elemento químico.

A curva de sensibilidade do equipamento é obtida utilizando-se a relação entre a intensidade fluorescente medida e a teórica em função de cada elemento químico. Para tanto, são utilizadas amostras puras de composição química bem conhecida e do programa *de software* de Parâmetros Fundamentais instalado no espectrômetro.

Preparação de Amostras: Foram preparadas triplicatas de amostras de Al 6061 e Al 6061 reforçado com 5% de SiC, de acordo com o procedimento abaixo:

- 1- Dissolveu-se 1,5 g de amostra em ácido nítrico.
- 2- Após completa dissolução, transferiu-se a solução para um cadinho de platina e secou-se em banho de areia.
- 3- Após a secagem, as amostras foram calcinadas a 900 °C por 2 horas.
- 4- Após a calcinação, as amostras foram compactadas na forma de pastilha prensada de dupla camada, utilizando-se como base 4,0 g de ácido bórico (H₃BO₃) e 1,8 g de amostra diluída em 0,2 g de cera (Hoechst wax C micropowder).

Para a compactação das pastilhas utilizou-se uma prensa hidráulica de marca Herzog, com acessórios em aço especial, de modo a permitir que o material fosse prensado em forma de pastilha de 40 mm de diâmetro. Para tanto foi aplicada uma pressão de 10 toneladas (203 MPa) por 1 minuto sobre o ácido bórico, posteriormente, a adição da amostra sobre essa base aplicou-se uma pressão de 15 toneladas (304 MPa) por 1 minuto. As pastilhas obtidas apresentaram uma densidade superficial de aproximadamente 100 mg cm⁻².

Avaliação do Método: A precisão e exatidão do método foram verificados através da análise de materiais de referência certificados 55X G900J2 e 55X G900J4, produzidos pela MBH Analytical Ltda. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

TABELA 1. Precisão e Exatidão das Amostras de Referência via Fluorescência de Raios X.

Amostra	55XG900J2	55XG900J4
Valores certificados (%)	0,548	1,338
Valores obtidos (%)	0,509	1,314
Precisão D.P.R. (%)	3	3
Exatidão E.R. (%)	0,51	0,98

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises quantitativas de carbono foram realizadas em dois tipos de amostras, uma de alumínio 6061 e a outra, alumínio 6061 reforçado com carbetto de silício (5%). As amostras de Al-6061, classificadas como Al-1 e Al-2, foram analisadas em eventos diferentes porque as mesmas, tem procedências diferentes. Da mesma forma, as amostras de Al + SiC, classificadas como Al + SiC-1, Al + SiC-2 e Al + SiC-3, foram analisadas em três eventos diferentes.

As Tabelas 2 e 3 apresentam os resultados das análises quantitativas de carbono via analisador infravermelho. As Tabelas 4 a 6 apresentam os resultados das análises quantitativas de carbono via analisador infravermelho nas amostras de Al+SiC.

TABELA 2. Análise de carbono em amostras de alumínio 6061 (Al-1), via detector de infravermelho.

Teor de C (%)	Desvio padrão
0,0221	1,089x10 ⁻⁵
0,0237	2,89 x 10 ⁻⁶
0,0262	6,4 x 10 ⁻⁷
0,0295	1,681 x 10 ⁻⁵
AMOSTRA Al-1. TEOR DE C (%) = 0,0254 ± 0,0028	

TABELA 3. Análise de carbono em amostras de alumínio 6061 (Al-2), via detector de infravermelho.

Teor de C (%)	Desvio padrão
0,0208	9 x 10 ⁻⁸
0,0200	1,21 x 10 ⁻⁶
0,0227	2,56 x 10 ⁻⁶
0,0208	9 x 10 ⁻⁸
AMOSTRA Al-2. TEOR DE C (%) = 0,0211 ± 0,0011	

TABELA 4. Análise de carbono em amostras de alumínio reforçado com SiC (Al + SiC-1), via detector de infravermelho.

Teor de C (%)	Desvio padrão
1,717	1,089 x 10 ⁻³
1,742	6,4 x 10 ⁻⁵
1,798	2,304 x 10 ⁻³
1,744	3,6 x 10 ⁻⁵
AMOSTRA Al-3. TEOR DE C (%) = 1,750 ± 0,034	

TABELA 5. Análise de carbono em amostras de alumínio 6061 reforçado com SiC (Al + SiC-2), via detector de infravermelho.

Teor de C (%)	Desvio padrão
1,707	$1,024 \times 10^{-3}$
1,739	$1,296 \times 10^{-3}$
1,700	$1,521 \times 10^{-3}$
1,772	$1,089 \times 10^{-3}$
1,777	$1,444 \times 10^{-3}$
AMOSTRA Al + SiC-2.TEOR DE C (%) = 1,775 ± 0,036	

TABELA 6. Análise de carbono em amostras de alumínio 6061 reforçado com SiC (Al + SiC-3) via detector de infravermelho

Teor de C (%)	Desvio padrão
1,756	$1,44 \times 10^{-4}$
1,800	$1,024 \times 10^{-3}$
1,760	$6,4 \times 10^{-5}$
1,760	$6,4 \times 10^{-5}$
1,763	$2,5 \times 10^{-5}$
AMOSTRA Al + SiC-3.TEOR DE C (%) = 1,762 ± 0,018	

A Tabela 7 apresenta os resultados da análise quantitativa do silício via espectrometria de fluorescência de Raios X. Foram analisadas duas amostras de Al-6061 e três de Al-6061 reforçadas com SiC (5%). A Tabela 8 apresenta os resultados da média dos teores de silício e carbono, via fluorescência de Raios X e analisador de infravermelho, respectivamente.

TABELA 7. Análise quantitativa do Silício presente nas amostras de Alumínio 6061 e Alumínio 6061 reforçadas com SiC via Fluorescência de Raios X.

Amostra	Teor de Si (%)
Al-1	0,11
Al-2	0,11
Al + SiC - 1	3,30
Al + SiC - 2	3,15
Al + SiC - 3	3,35

TABELA 8. Média dos teores de carbono e silício nas amostras de Al-6061 e Al-6061 + SiC (5%), via fluorescência de raios X e analisador de infravermelho.

Amostra	Si (%)	C (%)	SiC (%)
Al-1	0,11	0,03	0,14
Al-2	0,11	0,02	0,13
Al + SiC-1	3,30	1,75	5,05
Al + SiC-2	3,15	1,78	4,93
Al + SiC-3	3,35	1,76	5,11

Os resultados da Tabela 8 são comparados com o teórico calculado a partir da razão estequiométrica do composto de carbeto de silício. A razão estequiométrica teórica do SiC é de 3,5 % de Si para 1,5 % de C do composto, isto é, 5 % de SiC na matriz de Alumínio. Os resultados do presente trabalho demonstram que estão de acordo ao teórico, obtendo uma média e desvio estatístico para o SiC na matriz de alumínio igual a $5,03 \pm 0,09$ %.

IV. CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho são as seguintes:

- 1) A metodologia apresentada neste trabalho, fluorescência de raios X e absorção de infravermelho, é viável para a caracterização química do compósito de matriz metálica, do tipo alumínio com carbeto de silício (5%).
- 2) A análise via espectrometria de fluorescência de raios X, realizada via parâmetros fundamentais, sem a utilização de uma curva de calibração, agilizou as análises.

- 3) As metodologias utilizadas foram adequadas para os compósitos de alumínio reforçados de carbeto de silício com teores em torno de 5%.

REFERÊNCIAS

- [1] Martinez, L.G., Santos, A. L., Scapin, M.A., Costa, I., e Rossi, J.L., **Reinforcement Volume Fraction Determination in Metal Matrix Composites**, Key Engineering Materials, vol. 189-191, 408-411, 2001.
- [2] Garcia, S.G., Aramburo, G.P., Gonzalez, C.R., Garcia, A.H., Cervantes, A.T., e Castañeda, C.H., **Resistencia al Desgaste de Compositos con Matriz de Aluminio Obtenidos por Metalurgia de Polvos**, Anais do 49º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, vol. 9, 301-312, 1994.
- [3] Prado, T.C., Moura, S., Sassine, A., e Bustillos, J.O.V., **Caracterização do carbono em amostras de aço**. V Encontro Nacional de Aplicações Nucleares, cd rom, 2000.
- [4] Salvador, V. L. R., Sato, I.M., e Lordello A. R., **Avaliação de Métodos de Correções Matemáticas na Determinação de Teores de Nióbio e Zircônio em Ligas de U-Nb e U-Zr pela Técnica de Fluorescência de Raios X**. São Paulo: 1985. (IPEN-Pub- 77).
- [5] Scapin, M. A., e Salvador, V. L. R., **Caracterização de Ligas de Monel pela Técnica de Fluorescência de Raios X**. São Paulo: 1989. (IPEN-Pub- 270).
- [6] Kataoka, Y., **Standerless X-ray Fluorescence Spectrometry Fundamental Parameter Method Using Sensitivity Library**, The Rigaku Journal, vol. 6, p. 33-39, 1989.
- [7] Sherman, J., **The Theoretical Derivation of Fluorescent X-ray Intensities from Mixtures**, Spectrochemical Acta, vol. 7, p. 283-306, 1955.
- [8] Shiraiwa, T., and Fujino, N., **Theoretical Calculation of Fluorescent X-ray Intensities in Fluorescent X-ray Spectrochemical Analysis**, Jpn. Journal Applied Physics, vol. 5, 886-899, 1966.
- [9] Criss, J. W., and Birks, L.S., **Calculation Methods for Fluorescent X-ray Spectrometry**, Analytical Chemistry, vol. 40, p. 1080-1086, 1968.
- [10] Lachance, G.R., **Defining and Deriving Theoretical Influence Coefficient Algorithm**, Advances in X-Ray Analysis, vol. 31, p. 471-478, 1988.
- [11] Goto, Atsushi and Tatsumi, Yoshiuki, **Quantitative Analysis of Rock Samples by an X-Ray Fluorescence Spectrometer (II)**, The Rigaku Journal, vol.13, p. 20-39, 1996.
- [12] Salvador, V.L.R., Sato, I. M., Scapin Jr, W.S., Scapin, M. A., and Imakuma, K., **Chemical Characterization of**

U3Si2 Alloy by WD-XRF Technique Using Fundamental Parameters Method, 4th Meeting on Nuclear Application. Poços de Caldas, MG, cd rom, 1997.

[13] Scapin, M.A., Scapin, V. O., Salvador, V.L.R., Lima, N. B., Flues, M.S., and Sato, I. M., **Determinação De Metais Tóxicos em Argilominerais por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (WDXRFS)**. V Encontro Nacional de Aplicações Nucleares, cd rom, 2000.

[14] Scapin, M.A., Sato, I. Duarte, C.L., Sampa, M.H.O., Salvador, V.L.R., Borrelly, S I., Rela, P.R., and Oikava, H., **Determination of Na, Al, Si, P, K, Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Cu And Zn by Wd-XRF Spectrometry In Industrial Effluents After Electron-Beam Treatment**, VI Seminário Latino-Americano de Análises por Técnicas de Raios X, São Pedro, SP, 2000. XRF-16, p. 82.

ABSTRACT

The scope of this work is the chemical quantitative analysis of Silicon and Carbon in the metal matrix composites (SiC in Al matrix) by the fluorescence X-Ray spectrometry technique and the Infra-Red Detector analyzer. Two samples were analyzed, aluminum metal and aluminum with 5% of SiC. The results show agreement with the theoretical stoichiometric ratio values of the SiC in Al. Carbon within 1,76 % and Silicon within 3,27 % were quantified. The work show the viability of this technique for a fast and accurate analysis. Details and statistic results of the method are presented as well.