

ANÁLISE QUANTITATIVA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DE ALUMINA, CARBETO DE SILÍCIO E CARBETO DE ZIRCÔNIO EM COMPÓSITOS CERÂMICOS

Sonia M.B.Veiga¹; Marcello M. Veiga²; Asoke C.D. Chaklader³; José Carlos Bressiani¹

¹ IPEN - Inst. Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN/SP), 05422-970 -Caixa Postal 11049, São Paulo, SP

² Madison do Brasil, R. Barão do Flamengo 32/8º andar, Rio de Janeiro, 22220-080, RJ

³ The Univ. British Columbia, Dept. Metals & Materials Eng., 309-6350 Stores Rd., Vancouver, V6T 1Z4, Canada

RESUMO

A técnica de difração de raios-x para qualificação e quantificação de fases foi empregada para determinar as fases presentes após síntese carbotérmica de pós de compósitos cerâmica-cerâmica, Al_2O_3 -SiC e Al_2O_3 -SiC-ZrC a partir de caulinita, cianita e zirconita. O método do pó utilizando fluorita como padrão interno mostrou-se extremamente confiável para quantificar as fases dos compósitos com erros relativos da ordem de 5%. A avaliação quantitativa permite uma estimativa indireta da perda de SiO (gasoso) do sistema durante a reação carbotérmica.

QUANTITATIVE X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS OF ALUMINA, SILICON CARBIDE AND ZIRCONIUM CARBIDE IN CERAMIC COMPOSITES

ABSTRACT

The x-ray diffraction technique has been successfully applied to determine the phases formed in a carbothermal synthesis of ceramic-ceramic composites (Al_2O_3 -SiC and Al_2O_3 -SiC-ZrC) using kaolinite, cyanite and zircon as precursors. The powder method using fluorite as internal standard has shown reliable results to estimate accurately phases in composites (relative error as low as 5%). In addition, quantitative x-ray analysis allows an indirect evaluation of SiO (gas) losses from the system during the carbothermal reaction.

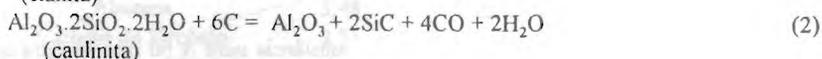
Introdução

O compósito alumina-carbeto de silício vem recebendo especial atenção dos ceramistas devido a sua maior resistência e tenacidade à fratura, quando comparado à alumina monolítica. Estes compósitos podem ser empregados para fins estruturais, como em componentes automobilísticos, ferramentas de corte etc. Contudo, o alto custo e a pouca disponibilidade destes pós cerâmicos individualizados têm sido os maiores impedimentos para a larga difusão destes materiais no mercado de cerâmicas avançadas.

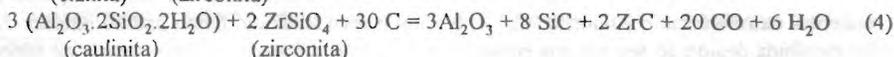
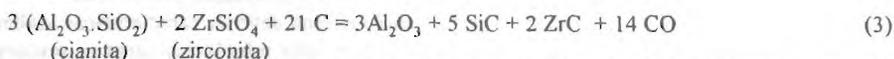
Chaklader e co-autores^(1,2) têm mostrado que os compósitos de cerâmica avançada, contendo alumina e carbeto de silício, podem ser obtidos por reação carbotérmica a partir de materiais precursores de baixo custo tais como caulinita, cianita, pirofilita etc. A adição de zircônia a este compósito cerâmica-cerâmica tem melhorado suas propriedades, principalmente a tenacidade à fratura⁽³⁾. Zirconita tem sido utilizada como uma fonte de zircônia.

O compósito Al_2O_3 -SiC-ZrO₂ não pode ser obtido diretamente da reação carbotérmica de silicatos, pois ocorre a formação intermediária do compósito Al_2O_3 -SiC-ZrC. Uma etapa adicional de oxidação é necessária para transformar o carbeto de zircônio em zircônia^(4,5). As reações envolvidas no processo carbotérmico são descritas pelas seguintes equações:

Obtenção do compósito Al₂O₃-SiC:



Obtenção do compósito Al₂O₃-SiC-ZrC:



O SiC é importante para aumento da resistência mecânica do compósito. A quantidade de SiC formada pode variar de acordo com a matéria prima utilizada. Os produtos resultantes da reação cianita-carbono contêm em média 72% Al₂O₃ e 28% SiC, de acordo com a eq.(1). Analogamente, a reação com caulinita, eq. (2), obtém um produto com 56% Al₂O₃ e 44% SiC^(2,6,7). A formação de SiC envolve uma etapa intermediária de geração de monóxido de silício (gasoso) seguida de redução pelo carbono eq. (5). As reações acima assumem que não existe perda de SiO (gasoso) do sistema durante a reação carbotérmica.



Baseado na estequiometria das eq. (3) e (4), 28% e 38% SiC, 43% e 37% Al₂O₃, 29% e 25% ZrC, são respectivamente formados. A quantificação das fases resultantes do processo de síntese carbotérmica é uma etapa importante para estabelecer o efeito de cada variável na formação e retenção do SiC (i.e. efeito do tamanho de grão, presença de catalisador, etc).

O método de difração de raios-x (DRX) é uma técnica relevante para a rápida avaliação dos passos da síntese carbotérmica. Diferentes técnicas para análises quantitativas por DRX têm sido adotadas para produtos cerâmicos^(8,9,10), mas o método do padrão interno é largamente aplicado devido a sua simplicidade e precisão.

O presente trabalho objetiva quantificar as fases formadas nos compósitos cerâmicos produzidos através de reação carbotérmica em forno de indução, empregando-se o método do padrão interno. Para tanto foram levantadas curvas de calibração e o método utilizado foi comparado com análise termogravimétrica e com balanço estequiométrico das reações. A quantificação das fases cristalinas permite inferir, por diferença, a perda de SiO do sistema.

Materials e Métodos

Utilizou-se para avaliação quantitativa das fases dos compósitos cerâmica-cerâmica, a técnica de DRX empregando-se o método do padrão interno segundo a equação (6) que relaciona a intensidade de difração de uma fase com sua matriz:

$$X_{AM} = \frac{I_{CS} I_{AM} X_{AS} X_{CM}}{I_{AS} I_{CM} X_{CS}} \quad (6)$$

onde:

- A = fase a ser quantificada na mistura M
- C = substância usada como padrão interno
- X_{AM} = % em massa de A na mistura M (desconhecida)
- X_{CM} = % em massa de C na mistura M (conhecida)

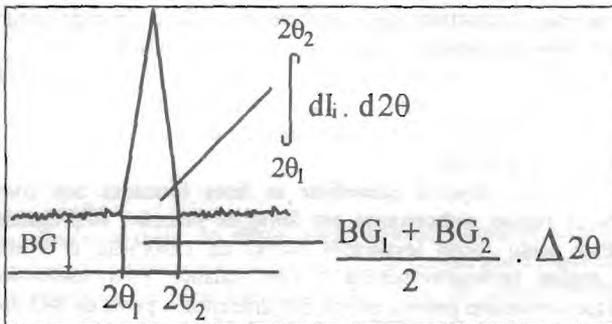
X_{AS} e X_{CS} = % em massa de A e C no material de referência S (conhecida)
 I_{AM} e I_{CM} = intensidade de raios-x difratados pelos componentes A e C na mistura M
 I_{AS} e I_{CS} = intensidade de raios-x difratados pelos componentes A e C no material de referência S

O material de referência pode ser uma substância pura A ou uma mistura de fases, onde % em massa de A (X_{AM}) seja conhecida.

Para uma análise confiável, devem ser considerados os efeitos de tamanho de partículas, grau de cristalinidade, impurezas, imperfeições na rede cristalina e orientação preferencial^(11,12,13). Sempre que possível, a substância a ser utilizada como padrão interno deve ter características similares a das fases a serem analisadas⁽¹⁴⁾. Neste trabalho foram empregadas substâncias puras na preparação dos materiais de referência e a fluorita (CaF_2), 0,5 μm e grau analítico, como padrão interno. A fluorita foi escolhida devido ao seu sistema cúbico (poucas linhas difratadas), a inexistência de superposição com os picos da alumina, do carvão de zircônio e do carvão de silício, baixa higroscopicidade e coeficiente de absorção de massa próximo ao da matriz cerâmica.

As misturas com diferentes composições de alumina ALCOA A17, carvão de silício Hermann C Starck, Berlin (2 μm) e carvão de zircônio Aldrich-99% (1 μm) foram utilizadas, como materiais de referência. A todas as misturas foram adicionados 10% de fluorita (Baker & Adamson, 99%). As misturas moídas apresentaram granulometria inferior a 1 μm com $D_{50} = 0,55 \mu\text{m}$. As amostras foram prensadas manualmente com filtro de papel na sua superfície para evitar a orientação preferencial⁽¹⁵⁾.

Utilizou-se porta amostra rotativo para a melhoria da reprodutibilidade dos resultados. As intensidades analisadas foram resultantes da integração dos picos analíticos. A intensidade integrada de raios-x difratados (I_i) foi subtraída da intensidade média de "background" (fig. 1) para se obter a intensidade real que é proporcional à concentração da fase no compósito.



I_i = intensidade integrada de raios-x difratados (cps)

BG_1 e BG_2 = intensidades de background nos ângulos $2\theta_1$ e $2\theta_2$, respectivamente.

Fig. 1 - Obtenção da intensidade integrada real

Para obtenção de intensidades integradas, o goniômetro vertical Philips com filtro de Ni e radiação de cobre variou de $2\theta_1$ a $2\theta_2$ com uma velocidade 1/4 de grau de 2θ por minuto. Os BG_1 e BG_2 foram medidos com o goniômetro estacionado nas posições $2\theta_1$ e $2\theta_2$, respectivamente. A Tabela 1 mostra os ângulos de 2θ utilizados na análise das intensidades integradas da alumina, carvão de zircônio, carvão de silício e fluorita.

As curvas de calibração foram obtidas com análise de quatro misturas (materiais de referência) de alumina, carvão de silício e carvão de zircônio com fluorita com diferentes composições. Cada ponto na curva de calibração é resultado de três análises de pico e "background" de duas preparações de cada mistura.

Tabela 2 - Comparação entre a análise de difração de raios-x e método do balanço de massa (calculado)

Amostra no.	Al ₂ O ₃ (% massa)		SiC (% massa)		Total
	Calculado	Analisado	Calculado	Analisado	
KY-1	68,8	70,4	31,2	27,5	97,9
KY-2	70,9	70,8	32,0	28,4	99,2
KY-3	70,4	70,4	32,5	29,8	100,2
KY-4	71,8**	68,5	28,2**	27,3	95,8
KY-5	71,8**	69,0	28,2**	26,8	95,8
KY-6*	67,0	63,0	33,0	37,0	100

Nota: * mistura conhecida

** quantidades estequiométricas de acordo com a reação (1)

Tabela 3 - Resultados das análises de difração de raios-x e método do balanço de massa (calculado)

Amostra no.	Al ₂ O ₃ (%massa)		SiC (%massa)		ZrC (%massa)		Total
	Calculado	Analisado	Calculado	Analisado	Calculado	Analisado	
ZKY-1	32,0	30,3	29,3	27,0	41,0	38,6	95,9
ZKY-2	53,6	56,1	27,8	12,9	27,1	27,8	96,8
ZKY-3 [#]	43,0	42,3	31,2	26,6	28,9	27,3	96,2
ZKA-1	32,3	31,9	36,2	39,5	25,0	24,1	95,5
ZKA-2	67,0	67,6	30,8	19,8	9,8	10,2	97,6
ZKA-3	52,8	52,5	42,2	38,9	6,0	2,5	93,9
ZKA-4 ⁺	37,3	35,1	37,8	37,6	24,7	22,7	95,4

Nota: As amostras iniciadas por Z contêm zirconita na mistura de cianita + carbono (KY) ou caulinita + carbono (KA).

[#]. + quantidades estequiométricas de acordo com as reações (3) and (4) respectivamente

A análise quantitativa por difração de raios-x mostrou-se apropriada na avaliação das fases formadas na síntese carbotérmica de compósitos de cerâmicas avançadas, inclusive denotando presença de fases amorfas e auxiliando no acompanhamento das etapas das reações. O método do

Conclusão

padrão interno é uma técnica viável e rápida na quantificação das fases dos compósitos. A cristalinidade, composição química e granulometria das substâncias usadas como materiais de referência devem se aproximar dos minerais da amostra. A fluorita pode ser considerada um padrão interno apropriado e estável para a análise de alumina, carboeto de silício e carboeto de zircônio.

O cálculo da porcentagem de SiC por DRX apresenta maior confiabilidade do que o balanço estequiométrico teórico de Si dos reagentes, pois este não considera o SiO (gasoso) perdido durante a reação carbotérmica.

O uso de porta amostra rotativo (30 rpm) contribuiu para minimizar o problema da influência do tamanho de grão e orientação preferencial das partículas. As diferença entre leituras de intensidades difratadas na mesma amostra quando o porta-amostra rotativo foi utilizado foi de cerca de $0.6 \pm 0.1\%$, enquanto com porta amostra estacionário esta variação foi de $2 \pm 0.1\%$.

A diferença relativa entre os resultados de intensidades de diferentes preparações da mesma amostra foi menor que 5%. Nenhuma correlação foi observada entre esta diferença em intensidade integrada de raios-x e a % massa da fase na amostra.

Referências

- ¹ A.C.D. Chaklader, S.D. Gupta, E.C.Y. Lin, B. Gutowski, "Al₂O₃ -SiC Composites Using Alumino-Silicates (Natural and Synthetic) Precursor Materials," *Solid State Phenomena*, **25-26** 429-36 (1992).
- ² A.C.D. Chaklader, S.D. Gupta, E.C.Y. Lin, B. Gutowski, "Al₂O₃ -SiC Composites from Alumino-Silicates Precursors," *J.Am.Ceram.Soc.*, **75** [8] 2283-85 (1992).
- ³ S.M.B. Veiga, M.M. Veiga, A.C.D. Chaklader, J.C. Bressiani, "Carbothermal Synthesis of Al₂O₃, SiC, and ZrC. Composites: Quantitative Analysis of Phases," (a ser publicado).
- ⁴ R.W. Bartlett, M.E. Wadsworth, I.B. Cutler, "The Oxidation Kinetics of Zirconium Carbide," *Trans. Metall. Soc. AIME*, **227** 467-72 (1963).
- ⁵ A.K. Kuriakose and J.L. Margrave, "The Oxidation Kinetics of Zirconium Diboride and Zirconium Carbide at High Temperatures," *J. Electrochem. Soc.*, **111** [7] 827-31 (1964).
- ⁶ A.C.D. Chaklader and E.C.Y. Lin, "Synthesis of Ceramic-Ceramic Composite Powders from Natural Mineral Precursors," *J. Mater. Synth. and Process.*, **1** [3] (1993).
- ⁷ M.R. Penugonda and A.C.D. Chaklader, "Alumina-SiC Composites from Kaolinite-Carbon Precursors by Hot-Pressing," *Solid State Phenomena*, **8** [9] 457-70 (1989).
- ⁸ T. Ekström and B. Aronsson, "X-Ray Powder Diffraction Techniques in the Studies of High-Performance Ceramics," *Chem Scripta*, **26A**, 33-35 (1986).
- ⁹ P.O. Käll, "Quantitative Phase Analysis of Si₃N₄-Based Materials," *Chem Scripta*, **28** 439-46 (1988).
- ¹⁰ H. Schneider, C. Wöhrmeyer, H. Wuthnou, "Quantitative X-Ray Diffractometric Determination of Sinter-Mullite and Sinter-Corundum," *CFI Ceram. Forum Int. Ber DKG*, **66** [11-12] 505-11 (1989).
- ¹¹ L.A. Alexander and H.P. Klug, "Basic Aspects of X-Ray Absorption in Quantitative Diffraction Analysis of Powder Mixtures," *Anal. Chem.*, **20** 886-89 (1948).
- ¹² L.E. Copeland, and R.H. Bragg, "Preparation of Samples for the Geiger Counter Diffractometer," *ASTM Bull.*, **228** [1-5] (1958).
- ¹³ L.R.V. Pietroluongo and M.M. Veiga, "(Quantitative Analysis of Minerals by X-Ray Diffraction) Análise Quantitativa de Minerais por Difração de Raios-X". *Cerâmica* **28** [153] 377-83 (1982).
- ¹⁴ J.R. Carter, M.T. Hatcher and L.D. Carlo, "Quantitative Analysis of Quartz and Cristobalite in Bentonite Clay Based Products by X-Ray Diffraction," *Anal. Chem.*, **59**, 513-519 (1987).
- ¹⁵ C.S. Hutchison, "Powder Methods of X-Ray Diffraction"; pp. 132-79 in *Laboratory Handbook of Petrographic Techniques*. John Wiley, New York, 1974.