

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FASES PELO MÉTODO DE RIETVELD EM UMA LIGA Nb-Ni-Al OBTIDA POR SHS

Vera Lucia Mazzocchi; Carlos Benedicto Ramos Parente; Ricardo Mendes Leal Neto; Paulo Iris Ferreira
Caixa Postal 11049 - CEP 05422-970 - São Paulo - SP
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP

RESUMO

O método de Rietveld é aplicado na determinação da concentração e no refinamento das fases presentes em uma liga Nb-Ni-Al, obtida por SHS. Com a utilização do programa DBWS-9411, foram identificadas as fases NiAl, Nb, ambas cúbicas, NbAl₃, tetragonal e NbNiAl, hexagonal, com as seguintes concentrações em massa: 64,54%, 0,08%, 25,31% e 10,07%, respectivamente. Essas fases foram refinadas e os resultados indicaram a presença de vacâncias nas posições dos átomos de níquel na fase NiAl, e um compartilhamento entre os átomos de níquel e alumínio na fase NbNiAl, com excesso de átomos de níquel em relação à composição determinada por microanálise. Os fatores R_p e R_{wp} ponderado, globais, indicativos da qualidade do refinamento, resultaram iguais a 12,48% e 17,44%, respectivamente, valores esses considerados satisfatórios.

Palavras-chaves: Método de Rietveld, Concentração de fases, Liga Nb-Ni-Al.

ABSTRACT

The Rietveld method has been applied in the quantification and refinement of the existing phases in a Nb-Ni-Al alloy obtained by SHS. By using the program DBWS-9411, the following phases have been identified: NiAl, Nb, both cubic, NbAl₃, tetragonal and NbNiAl, hexagonal, with mass concentrations of 64.54%, 0.08%, 25.31% and 10.07%, respectively. Such phases were refined and the results showed the existence of vacancies in the nickel positions of the NiAl phase and a sharing amongst nickel and aluminum in the NbNiAl phase, with an excess of nickel related to the composition determined by microanalysis. Overall profile R_p and weighted profile R_{wp} , which indicate the quality of the refinement, resulted equal to 12.48% and 17.44%, respectively. Such values were considered satisfactory.

Key words: Rietveld method, Phase concentration, Nb-Ni-Al alloy.

INTRODUÇÃO

A determinação da concentração de fases é um dos aspectos pertinentes à descrição quantitativa da microestrutura de um material polifásico. O interesse por esta determinação é relevante pois a microestrutura é responsável, em boa medida, pelas propriedades dos materiais. Em muitos casos, pode-se desejar também conhecer as transformações por que passa a microestrutura durante o processamento de um material, com o intuito de controlar um determinado método de fabricação, ou mesmo, para prever a microestrutura final de um produto. No caso particular deste trabalho, a determinação da concentração de fases é útil para a avaliação de como se processaram as reações de combustão envolvidas na síntese auto-propagante em alta temperatura do material, conhecida como SHS (do inglês "Self-propagating High-temperature Synthesis")⁽¹⁾.

Quando se trata de medir diretamente a concentração de fases, tem sido empregada a metalografia quantitativa auxiliada pelas técnicas de análise de imagem. Há casos, entretanto, onde a discriminação visual de fases não é adequada, prejudicando ou mesmo inviabilizando a análise. Um

método alternativo então se faz necessário. A difração de raios-X é particularmente interessante neste contexto pois, com uma única aquisição de dados é possível identificar e quantificar os constituintes microestruturais. Para tal, pode ser utilizado o método de Rietveld⁽²⁾ onde o perfil de um difratograma, obtido com uma amostra policristalina do material, é comparado ao perfil de um difratograma teórico, calculado segundo um modelo de estrutura assumido para o material. As diferenças entre os perfis são minimizadas pelo método dos mínimos quadrados. O método de Rietveld, originalmente desenvolvido para o refinamento dos parâmetros estruturais de uma única fase, em um difratograma obtido com nêutrons, foi posteriormente estendido para a análise de difratogramas multifásicos, obtidos com nêutrons ou raios-X.

Neste trabalho é empregado o programa de computador DBWS-9411⁽³⁾ que determina a concentração relativa de fases, além do refinamento estrutural das mesmas. O objetivo principal do trabalho é a determinação da concentração das fases em uma liga Nb-Ni-Al, obtida por SHS, cuja caracterização microestrutural apresenta algumas dificuldades quanto à identificação de fases (contraste de imagem e determinação de composição química). O refinamento

estrutural das fases encontradas, quando possível, é também realizado.

MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

A amostra foi preparada mediante metalurgia do pó. Partindo-se dos pós dos elementos constituintes da liga intermetálica, alumínio, nióbio e níquel, procedeu-se à pesagem e mistura dos mesmos segundo a proporção nominal desejada, ou seja, Nb₃₀Ni₆₀Al (% at.). Uma amostra cilíndrica (~ 4g) foi obtida por compactação uniaxial da mistura. A amostra foi reagida mediante o aquecimento, sob vácuo, até a temperatura de ignição (cerca de 500°C), a partir da qual as reações de caráter exotérmico são disparadas. Detalhes sobre o procedimento empregado poderão ser encontrados no trabalho de Leal Neto e Ferreira⁽⁴⁾.

O difratograma experimental da liga em estudo foi obtido em um difratômetro automático de raios-X, Rigaku, modelo D-MAX 2000, do IPEN-CNEN/SP, com radiação CuK α , extensão de 15 a 85° em passos de 0,01°. A análise difratométrica foi realizada sobre uma secção longitudinal da amostra bruta de reação, preparada metalograficamente. Um disco metálico fino diamantado (0,3 mm de espessura) foi utilizado para o corte num plano aproximadamente equatorial da amostra cilíndrica. Em seguida, a face exposta pelo corte sofreu um lixamento em lixa de SiC (grana 600).

As fases presentes foram identificadas com base na consulta aos arquivos do "Joint Committee on Powder Diffraction Standards"⁽⁵⁾ e na microanálise química realizada por microscopia eletrônica de varredura (energia dispersiva dos raios-X).

A possibilidade de ocorrência de textura não foi

considerada durante a análise difratométrica. As justificativas são apresentadas a seguir:

a) A amostra é produto de reações químicas entre os pós de Nb, Ni e Al, que provocam a elevação da temperatura (acima de 1300°C). Os fenômenos decorrentes de tal elevação, como por exemplo a formação de fase líquida, sinterização e recristalização tomam a microestrutura da pastilha reagida completamente distinta daquela presente na amostra compactada, onde pode ocorrer alguma textura imposta pela compactação uniaxial;

b) A amostra é bruta de reação, ou seja, não houve nenhuma conformação mecânica, após a reação, que pudesse originar alguma textura;

c) As fases presentes na amostra são frágeis, ou seja, a deformação plástica à temperatura ambiente, eventualmente oriunda do corte e do lixamento, é bastante dificultada.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na análise com o programa DBWS-9411, foram consideradas 4 fases, previamente identificadas. Essas fases são: NiAl e Nb, ambas cúbicas, NbAl₃, tetragonal e NbNiAl, hexagonal. Em todas elas foi possível o refinamento dos parâmetros de rede, das coordenadas atômicas e das ocupâncias. Com relação aos fatores de temperatura, estes só puderam ser refinados para a fase majoritária NiAl. Os resultados dos refinamentos são encontrados na Tabela I, que inclui também as concentrações relativas das fases, em termos de porcentagem em massa e molar.

Tabela I: Fases presentes na liga Nb-Ni-Al, parâmetros estruturais refinados e concentrações relativas.

FASE	NiAl	NbAl ₃	NbNiAl	Nb
Sistema	cúbico	tetragonal	hexagonal	cúbico
Grupo Espacial	Pm3m	I4/mmm	P6 ₃ /mmc	Im3m
Parâmetros de Rede (Å)	a=2,8690	a=3,8406 c=8,6366	a=5,0232 c=8,2852	a=3,3066
Coordenadas Atômicas	Ni (0, 0, 0) Al (1/2, 1/2, 1/2)	Nb (0, 0, 0) Al(1) (0, 0, 1/2) Al(2) (0, 1/2, 1/4)	Nb (1/3, 2/3, z), z=0,06320 Ni(1) (0, 0, 0) Al(2) (0, 0, 0) Al(1) (x, 2x, 1/4), x=0,83713 Ni(2) (x, 2x, 1/4), x=0,83713	Nb (0, 0, 0)
Ocupância	Ni : 0,81 Al : 1,00	Nb : 1,00 Al(1) : 1,00 Al(2) : 1,00	Nb : 1,00 Ni(1) : 0,23 Al(2) : 0,77 Al(1) : 0,69 Ni(2) : 0,31	Nb : 1,00
Fator de Temperatura (Å ²)	Ni : 0,05790 Al : 0,08066	—	—	—
% em Massa	64,54	25,31	10,07	0,08
% Molar	80,63	13,60	5,69	0,08

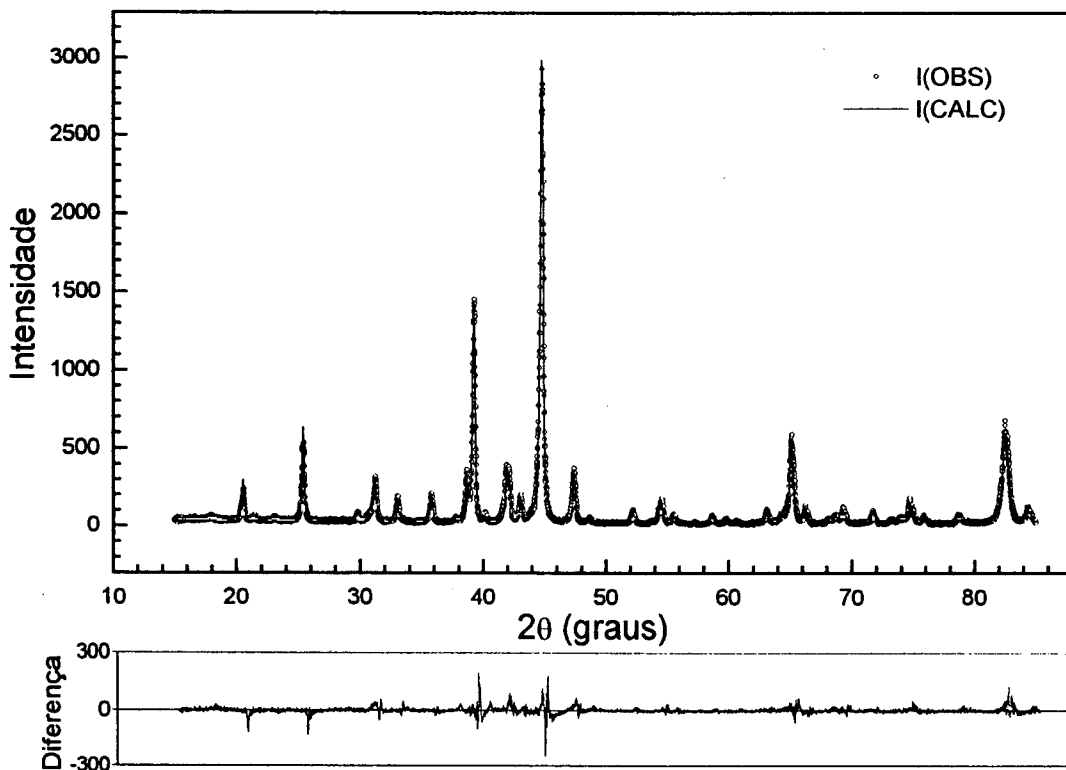


Figura 1 - Difratoograma de raios-X e o correspondente espectro diferença da liga Nb-Ni-Al. A linha sólida, no difratoograma, corresponde ao perfil refinado pelo método de Rietveld.

A dificuldade encontrada, para o refinamento dos fatores de temperatura, das fases $NbAl_3$ e $NbNiAl$, pode ser atribuída à existência de fases minoritárias ainda não identificadas. De fato, a possibilidade da existência de reflexões não consideradas no cálculo, mas que podem coincidir com reflexões dessas duas fases, podem impedir uma correta convergência no processo de refinamento. Na Figura 1, são indicados os picos isolados de fases (ou fase) ainda não identificadas. No que se refere à fase Nb, a sua concentração é tão pequena que inviabiliza qualquer tentativa de refinamento do fator de temperatura.

Um outro aspecto relevante do refinamento das fases, está relacionado com o compartilhamento, que ocorre na fase $NbNiAl$, entre átomos de alumínio e níquel, em ambas as posições normalmente ocupadas por esses átomos. Os resultados encontrados para a composição química dessa fase, quando determinada por microanálise (energia dispersiva de raios-X) indicam um excesso de átomos de alumínio, em detrimento dos átomos de níquel, contrariamente aos resultados encontrados neste trabalho. Enquanto a microanálise indicou um excesso de alumínio da ordem de 0,5 % at., os resultados deste trabalho mostram uma falta de 2,8

% at. Deve ser salientado que os resultados da microanálise dessa fase devem ser encarados com reservas, uma vez que ela se apresenta finamente dispersa. A falta de literatura sobre a estrutura cristalina, aliada aos resultados discordantes aqui apresentados, leva à necessidade de estudos posteriores em amostras onde ela é a fase predominante. Além disso, a determinação da concentração das fases Nb e $NbNiAl$ só foi possível de ser realizada com a aplicação do método de Rietveld, tendo em vista o pouco contraste metalográfico entre elas.

O refinamento da fase $NiAl$ indicou a existência de vacâncias nas posições ocupadas pelos átomos de níquel, o que está de acordo com os resultados de Taylor e Doyle⁽⁶⁾.

COMENTÁRIOS FINAIS

A utilização do método de Rietveld tomou possível a determinação da concentração das fases da liga Nb-Ni-Al, embora possam estar presentes fases minoritárias ainda não identificadas. Uma provável identificação dessas fases, não deve alterar significativamente os resultados obtidos. Deve-se

salientar que o método de Rietveld constitui-se em uma técnica complementar alternativa, em determinados casos particulares, ao método tradicional utilizado em trabalhos de rotina (metalografia quantitativa). Além disso, o refinamento das fases presentes fornece informações adicionais, importantes para uma correta caracterização cristalográfica.

AGRADECIMENTOS

V. L. Mazzocchi e C. B. R. Parente agradecem o suporte financeiro provido pela Agência Internacional de Energia Atômica - AIEA (Contrato de Pesquisa no. 6974/RB). P.I.Ferreira e R.M.Leal Neto agradecem o suporte financeiro provido pela Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP (Programa BID 620/OC-BR - Convênio nº 5493048800).

REFERÊNCIAS

(1) MUNIR, Z. A. Synthesis of high temperature

materials by self-propagating combustion methods. Am. Ceram. Soc. Bull., V. 67, n. 2, p. 342 - 349, 1988.

(2) RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. J. Appl. Cryst. V. 2, p. 65 - 71, 1969.

(3) YOUNG, R.A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T.S.; PAIVA-SANTOS, C.O. Rietveld Analysis of x-ray and neutron powder diffraction patterns. User's Guide to Program DBWS-9411. Georgia Institute of Technology, Atlanta, 1995.

(4) LEAL NETO, R. M.; FERREIRA, P. I. Reaction sintering of Nb-Ni-Al intermetallic alloys. Mat. Sci. Eng., A192/193, p. 549-555, 1995.

(5) JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS. 1978 Powder diffraction file. Search Manual. International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, 1978.

(6) TAYLOR, A.; DOYLE, N.J. Further studies on the nickel-aluminum system. I. The β -NiAl and δ -Ni₂Al₃ phase fields. J. Appl. Cryst. V.5, p. 201-209, 1972.