

SÍNTESE POR COMBUSTÃO DE LIGAS DO SISTEMA Nb-Al

Ricardo Mendes Leal Neto (lealneto@net.ipen.br)

Paulo Íris Ferreira (pif@if.usp.br)

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP

Caixa Postal 11049 - CEP 05422-970 - São Paulo - SP

RESUMO

Pastilhas cilíndricas foram obtidas a partir da síntese por combustão de misturas de pós de alumínio e nióbio. As composições investigadas em termos de proporções atômicas foram: Nb80Al; Nb75Al (referente à estequiometria do NbAl₃), Nb70Al, Nb65Al, Nb54Al e Nb42Al (hipoestequiométricas em relação ao NbAl₃ e recaindo no campo bifásico NbAl₃-Nb₂Al do diagrama de equilíbrio). As pastilhas foram compactadas uniaxialmente com 300MPa e reagidas sob vácuo, segundo uma taxa de aquecimento de 15°C/min. As pastilhas reagidas foram caracterizadas quanto à densidade aparente, porosidade (total e fechada) e microestrutura (fases presentes e tamanho de grão). Verificou-se que as ligas obtidas apresentaram fases em proporções próximas àquelas previstas no diagrama de equilíbrio Nb-Al. Constatou-se também que com a diminuição do teor de alumínio, ocorre uma diminuição da densidade aparente, acompanhada de uma diminuição da fração de poros fechados, bem como uma diminuição do tamanho de grão de NbAl₃ (composições hipoestequiométricas). Os resultados possibilitam uma análise de como ocorre a reação de síntese das ligas investigadas.

ABSTRACT

Cylindrical pellets were obtained by combustion synthesis of aluminum and niobium powder mixtures. Investigated compositions (at. %) were Nb80Al, Nb75Al (stoichiometry of NbAl₃), Nb70Al, Nb65Al, Nb54Al and Nb42Al (hipostoichiometric related to NbAl₃ and pertaining to the dual phase field NbAl₃-Nb₂Al of the equilibrium phase diagram). Pellets were uniaxially compacted with an applied pressure of 300 MPa and reacted under a vacuum atmosphere at a heating rate of 15°C/min. Bulk density, total and closed porosity, and microstructure (observed phases and grain size) were characterized on as reacted pellets. It was shown that synthesized phases appeared in close proportions to those predicted by the Nb-Al equilibrium diagram. Decreasing the aluminum content (hipostoichiometric compositions) resulted in a decrease in both bulk density and in closed pore fraction, followed by a decrease in NbAl₃ grain size. An understanding of how the synthesis reaction occurs in these alloys is presented.

INTRODUÇÃO

Há mais de um século, as reações de combustão têm sido empregadas na síntese de uma grande variedade de materiais [1]. Trata-se de induzir uma reação química exotérmica numa mistura de reagentes (sólidos, líquidos ou gasosos), por meio da elevação da temperatura da mistura até o ponto onde a reação é iniciada, de forma que o calor por ela gerado é suficiente para sustentá-la até que os reagentes tenham sido consumidos. Isto pode ser realizado de dois diferentes modos. No primeiro, conhecido pela sigla SHS (do inglês “**S**elf-**P**ropagating **H**igh Temperature **S**ynthesis) [2], reação é iniciada numa porção restrita da mistura, autopropagando-se como uma onda de combustão e convertendo os reagentes em produtos à medida da sua passagem. No segundo modo, denominado “explosão térmica” [3] ou “combustão simultânea” [4], a mistura é inteiramente aquecida até a temperatura de ignição, na qual a reação ocorre simultaneamente em toda a mistura. A combustão simultânea é especialmente necessária naqueles casos onde as reações apresentam baixa exotermia, tornando difícil ou mesmo impossível a autopropagação [3]. Isto é o que ocorre geralmente nas reações entre metais, como aqueles envolvidos na síntese de compostos intermetálicos [5], e particularmente os aluminetos de nióbio, objetos deste trabalho.

A cerca de uma década, as ligas intermetálicas a base de aluminetos de nióbio têm sido objeto de investigação em razão da sua potencialidade como materiais estruturais para o uso em temperaturas elevadas [6, 7].

O diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário Nb-Al (figura 1) [8] apresenta três fases intermetálicas: Nb₃Al, Nb₂Al e NbAl₃. O NbAl₃ é o único que se funde congruentemente e, ao contrário dos demais, apresenta uma faixa de variação de composição desprezível, podendo ser considerado um composto de linha. É um dos aluminetos de menor densidade (4,54 g/cm³) [9] e de alto ponto de fusão (1680°C) [8]. O processamento do NbAl₃ via síntese por combustão têm sido objeto de estudo dos presentes autores, particularmente no que se refere aos parâmetros de processo, como o tamanho de partícula de ambos os pós (Nb e Al), o a taxa de aquecimento, o tratamento de desgaseificação e a densidade a verde [10,11]. No presente trabalho, o intuito é observar o que ocorre quando composições iniciais da mistura, diferentes da estequiometria do NbAl₃ (Nb75Al) são utilizadas. Ao reagir tais composições, espera-se também obter pistas de como se processa reação de combustão nestas misturas.

PARTE EXPERIMENTAL

Os pós de alumínio e nióbio aqui processados são de origem nacional. O pó de alumínio, de pureza comercial, foi produzido por atomização gasosa (ALCOA), enquanto que o pó de Nb (CBMM) foi obtido por hidretação, seguida de moagem, e posterior desidretação (Fundação de Tecnologia Industrial - FTI). Os pós foram classificados por peneiramento vibratório e a faixa granulométrica utilizada para ambos foi a passante na peneira de 400 mesh (- 400#). O diâmetro médio das partículas dos pós de Al e Nb foram, respectivamente, 29 µm e 9 µm, segundo a determinação por espalhamento de raios laser.

Pastilhas cilíndricas foram preparadas a partir da mistura mecânica a seco dos pós, realizada num misturador Turbula[®] (movimento duplo vorticoso alternado), girando a 35 rpm durante 10 minutos. As cargas de cada pastilha foram pesadas e

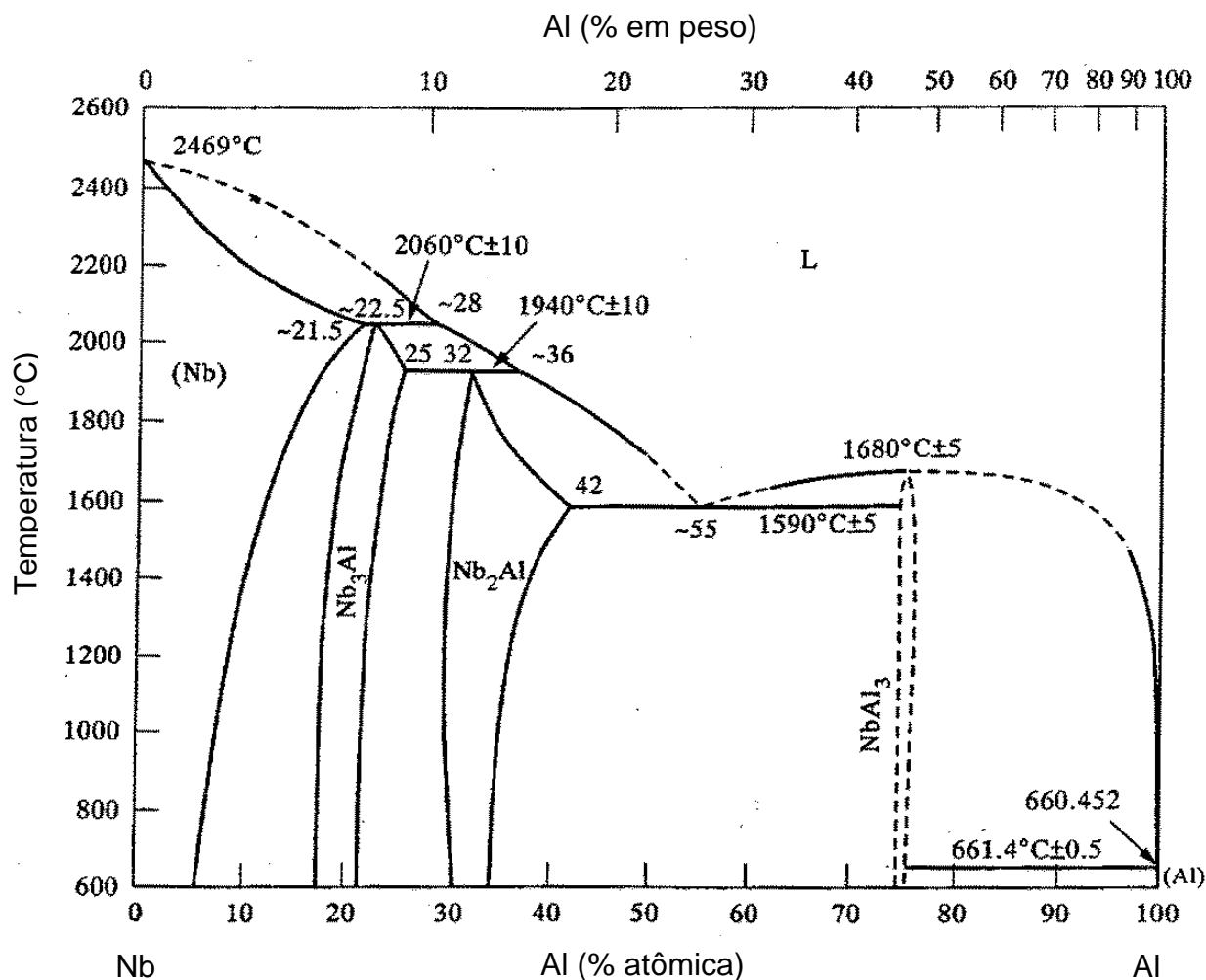


Figura 1- Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Nb-Al [9].

misturadas individualmente. As proporções da mistura foram equivalentes a 80, 70, 75, 65, 54 e 42% at. de Al, abrangendo portanto o campo hiper e hipostequiométrico em relação ao NbAl₃. Após a homogeneização da mistura, os pós foram compactados uniaxialmente (prensa hidráulica) em matriz flutuante ($\varnothing = 14\text{mm}$), lubrificada com uma solução de ácido esteárico em acetona. A densidade a verde das pastilhas compactadas foi obtida a partir da determinação das massas e das dimensões (“densidade geométrica”). A reação das pastilhas foi realizada num forno resistivo tubular de aquecimento automático. As reações foram conduzidas sob vácuo (10^{-2} a 10^{-3} Pa) produzido por um sistema de bombas mecânica e difusora. Como retorta, utilizou-se um tubo de quartzo selado em uma das extremidades. Além do termopar de controle do forno, um termopar adicional foi posicionado do lado externo do tubo, junto à pastilha, possibilitando uma monitoração mais realista da temperatura. Foi realizado um tratamento de desgaseificação durante o aquecimento, constituído de um patamar isotérmico a 500°C por 4 horas. A taxa de aquecimento antes e depois do patamar foi de 15°C/min. Foi possível constatar a ocorrência da reação de síntese do lado externo do forno, a partir de três eventos praticamente simultâneos. Primeiro, pela queda do

nível de vácuo, lenta a princípio e logo depois intensa e rápida. Segundo, pela luz procedente da pastilha no interior do tubo de quartzo no momento da reação (coincidindo com a queda brusca do nível de vácuo). Por último, por uma pequena elevação da temperatura, detectada pelo termopar externo. O aquecimento do forno, após a reação, prolongou-se apenas até 900°C, desligando-se o forno em seguida. As pastilhas foram resfriadas no interior da retorta, então extraída do forno.

A caracterização das pastilhas reagidas constituiu-se das seguintes etapas:

- a) Determinação da densidade aparente segundo o método de Arquimedes (imersão em água), doravante denominada densidade hidrostática. Para isto foi desenvolvido um procedimento de selagem da superfície da pastilha reagida, para evitar a penetração de água pela porosidade aberta. Como selante, cuja densidade foi predeterminada, foi utilizado um verniz, aplicado mediante pulverização (camada dupla). Com tal procedimento, o desvio padrão das medidas foi da ordem de 0,01 g/cm³. A porosidade total foi determinada com base na densidade hidrostática e na densidade teórica calculada para cada composição;
- b) Determinação da porosidade fechada por picnometria de hélio;
- c) Caracterização microestrutural por microscopia óptica, difração de raios-X, e microscopia eletrônica de varredura (análise dispersiva de raios-X - EDS).

As pastilhas das diferentes composições foram comparadas também quanto ao tamanho de grão da fase NbAl₃. Foi empregado o método do diâmetro do círculo de área equivalente. As medidas foram realizadas sobre micrografias eletrônicas de varredura, cujo contraste permite delinear claramente os grãos de NbAl₃. Exceção foi feita na amostra com 75% at. de Al, onde as medidas foram realizadas sobre micrografias ópticas obtidas com luz polarizada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As reações das pastilhas de todas as composições ocorreu na faixa compreendida entre 850 e 860°C.

Na figura 2 são apresentados graficamente os valores de porosidade total e fechada e de tamanho de grão em função do teor nominal de alumínio das pastilhas reagidas.

A porosidade total é mínima na composição estequiométrica (~3%), crescendo nas demais composições. O volume de poros é de cerca de 30% quando o teor de Al é de 42% at., e em torno de 8% quando se tem 80 % at de Al. Em composições mais ricas em Al do que a eutética (54% at. de Al), a maior parte dos poros é fechada, enquanto que a porosidade aberta predomina com um menor teor de Al. Dois exemplos distintos da estrutura típica de poros das pastilhas reagidas são mostrados na figura 3. Na figura 3a (75% at. de Al) observa-se uma população de poros bimodal, também encontrada em outras composições (80, 70, 65 e 54% at. de Al). Os poros maiores têm cerca de 100 μm e um formato arredondado, enquanto que os menores são inferiores a 10 μm. À medida que o teor de alumínio é diminuído, verifica-se uma tendência de aumento da quantidade de poros pequenos, culminando com a estrutura “esponjosa” da pastilha com 42% at. de Al (figura 3b).

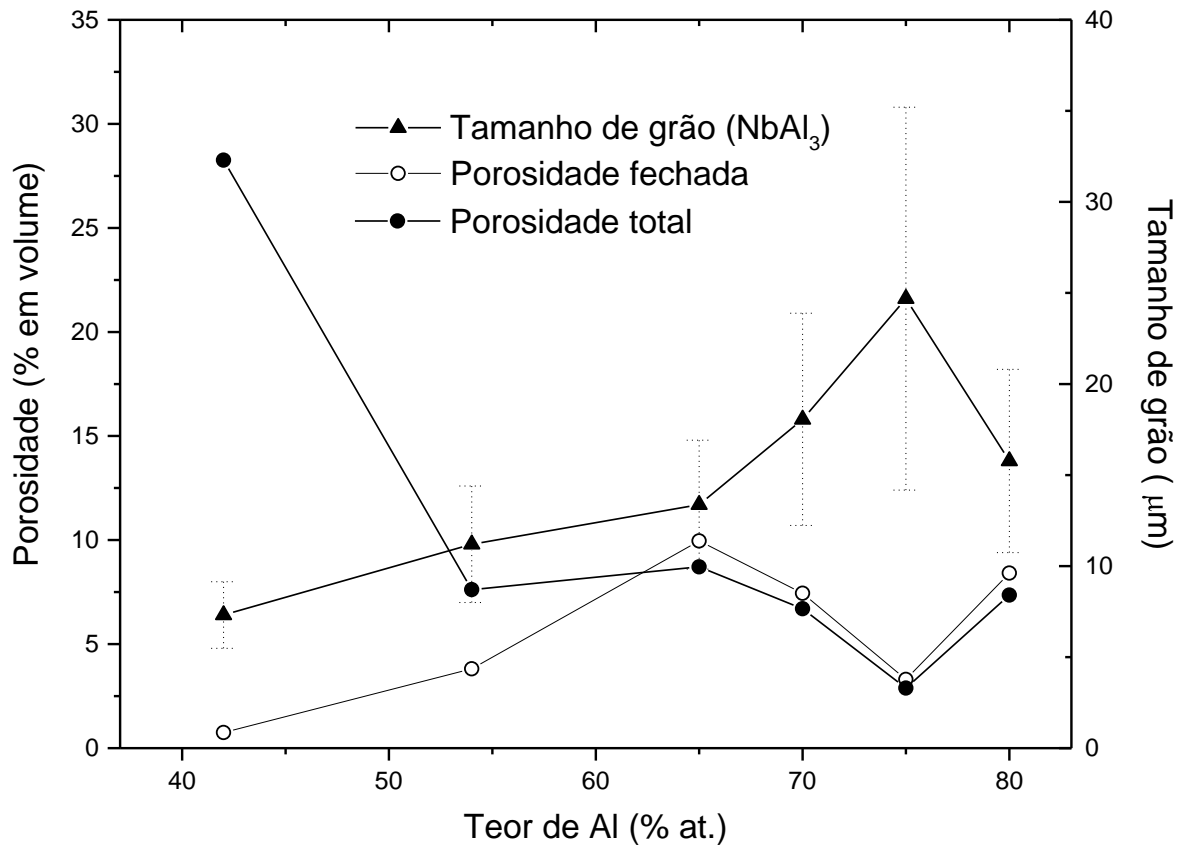
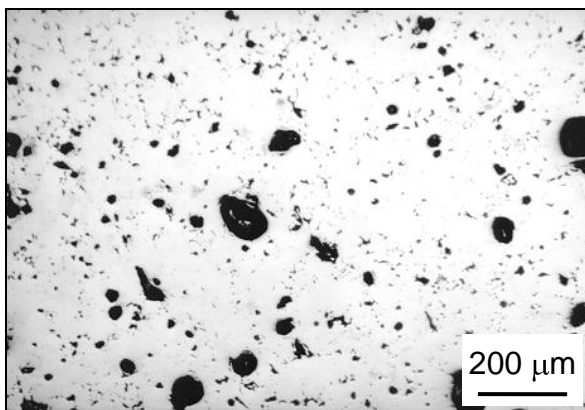
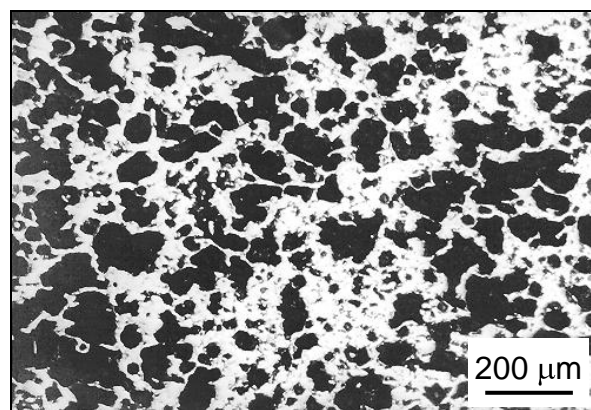


Figura 2 - Tamanho de grão do NbAl₃, porosidade total e fechada de pastilhas em função do teor de alumínio.



(a) 75% at. de Al



(b) 42% at. de Al

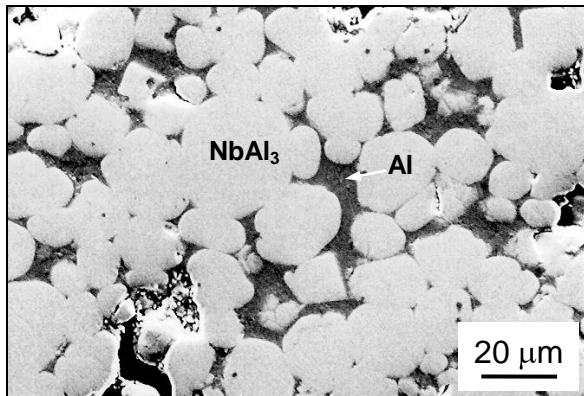
Figura 3 – Micrografias ópticas de pastilhas reagidas.

Nas micrografias de varredura da figura 4, nota-se que, com exceção da amostra com 80% at. de Al, o $NbAl_3$ e o Nb_2Al foram formados em todos os demais casos. À medida que o teor de alumínio é reduzido, verifica-se um decréscimo da fração volumétrica do $NbAl_3$ em relação à fração do Nb_2Al . Com 80 % at. de Al, os grãos de $NbAl_3$ coexistem com o alumínio intergranular não contíguo. Com 75 % at. de Al, a fase $NbAl_3$ é majoritária. Em alguns contornos de grão, constata-se a presença do eutético $Nb_2Al-NbAl_3$.(figura 4b). Com 70% at. de Al, o Nb_2Al apresenta-se nos contornos de grão da fase $NbAl_3$, majoritária, ocupando regiões, não raramente, bastante estreitas (figura 4c). Com 65 % at. de Al, a fase Nb_2Al torna-se contínua e os grãos de $NbAl_3$ adquirem uma forma arredondada (figura 4d). Ambas as observações constituem evidências de que o Nb_2Al esteve líquido durante algum tempo. Nestes dois casos é possível averiguar que os poros pequenos localizam-se preferencialmente na fase Nb_2Al e podem ser atribuídos a algum rechupe ocorrido durante a solidificação. Com 54% at. de Al (composição eutética) e com 42 % at. de Al, a fase Nb_2Al passa a ser majoritária ocupando áreas contíguas entremeadas pelos grãos finos de $NbAl_3$ (figuras 4e e 4f). Medidas de fração volumétrica das fases presentes nas pastilhas de cada composição revelaram uma concordância grande com as frações previstas no diagrama de equilíbrio de fases.

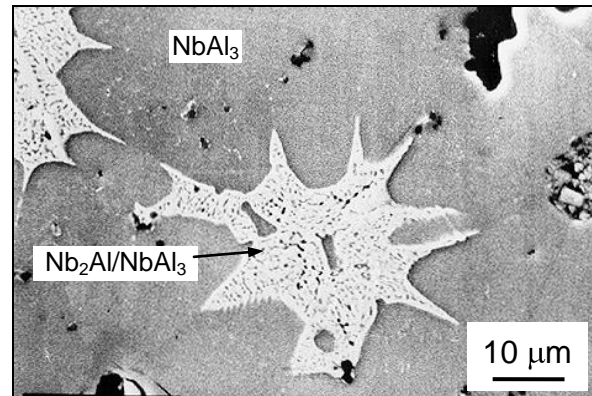
Em relação ao tamanho de grão de $NbAl_3$, nota-se uma diminuição à medida que se desvia da composição estequiométrica. Tal variação pode ser melhor apreciada no gráfico da figura 2 e observada na figura 4.

A porosidade crescente observada com a diminuição do teor de alumínio pode advir do fato de que o tamanho de partícula dos pós foi otimizado para a formação do $NbAl_3$ (75 % at. de Al). Alterando-se a composição é necessário alterar também o tamanho de partícula dos pós para que as áreas de contato sejam maximizadas. Uma outra razão pode estar relacionada com a temperatura de sinterização do Nb_2Al , superior à do $NbAl_3$, uma vez que o Nb_2Al funde-se numa temperatura maior. A sinterização insuficiente pode explicar, por exemplo, o fato de que praticamente toda a porosidade da pastilha contendo 42% at. de Al é aberta. Não se deparou aqui com indícios de reação incompleta, a exemplo do verificado por outros Maslov *et. al.* [12], que empregaram o modo de propagação (SHS) na combustão de misturas Nb-Al. Isto é um indício de que o modo de combustão aqui adotado (explosão térmica), é mais adequado para a síntese de ligas deste sistema.

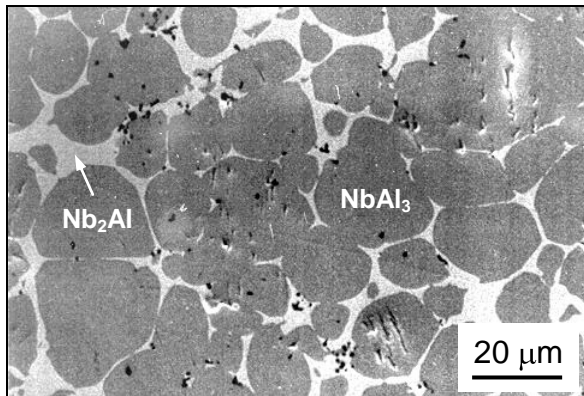
Numa tentativa para tentar obter mais indícios que pudessem contribuir para a elucidação do modo como a reação ocorre neste sistema, utilizou-se de um artifício para impedir que a reação fosse completa. Este artifício consistiu da utilização de partículas de nióbio grosseiras (-200 +325#), cujo diâmetro médio foi de 59 μm . Com este procedimento, a cinética da reação é prejudicada, uma vez que as partículas de nióbio permanecem sólidas durante a reação, de modo que o produto final se apresentará num estágio intermediário entre o início e o final da reação. Nas micrografias das figuras 5a e 5b, dois exemplos podem ser observados, referentes às amostras de composição estequiométrica (75% at. de Al) e hipostequiométrica (54% at. de Al), respectivamente. Em ambos os casos, restam partículas de nióbio ainda por reagir. Na figura 5a, são observados grãos de $NbAl_3$ envolvendo completamente as partículas de nióbio, em meio ao alumínio. Não fosse as partículas de nióbio, a microestrutura dessa amostra seria semelhante à da pastilha com 80% at. de Al (figura 4a). Na figura 5b, observam-se os grãos de $NbAl_3$ embebidos pelo Nb_2Al , que por sua vez envolve as partículas de nióbio.



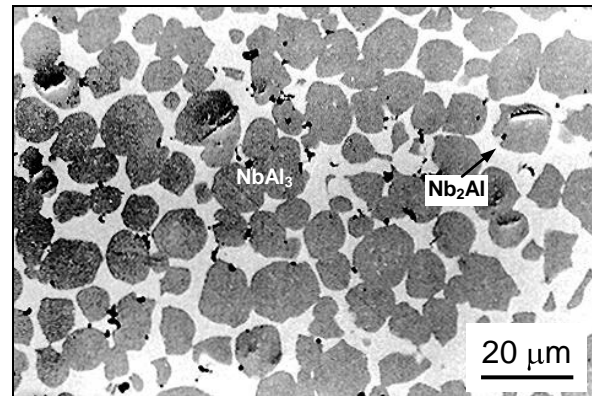
(a) 80% at. Al



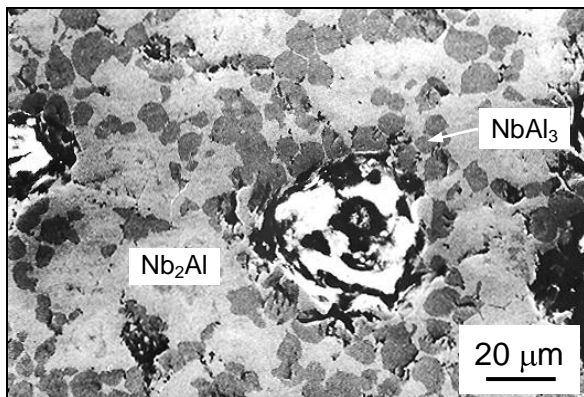
(b) 75% at. Al



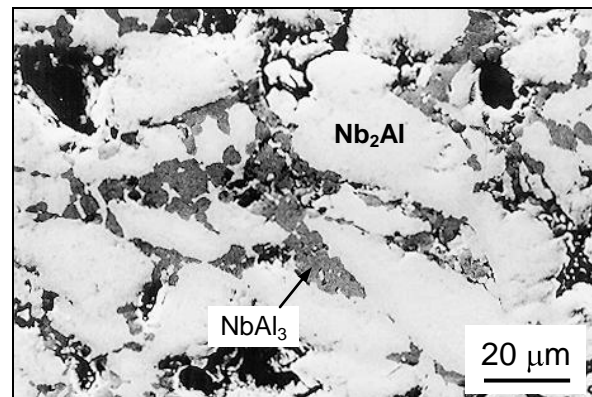
(c) 65% at. Al



(d) 60% at. Al

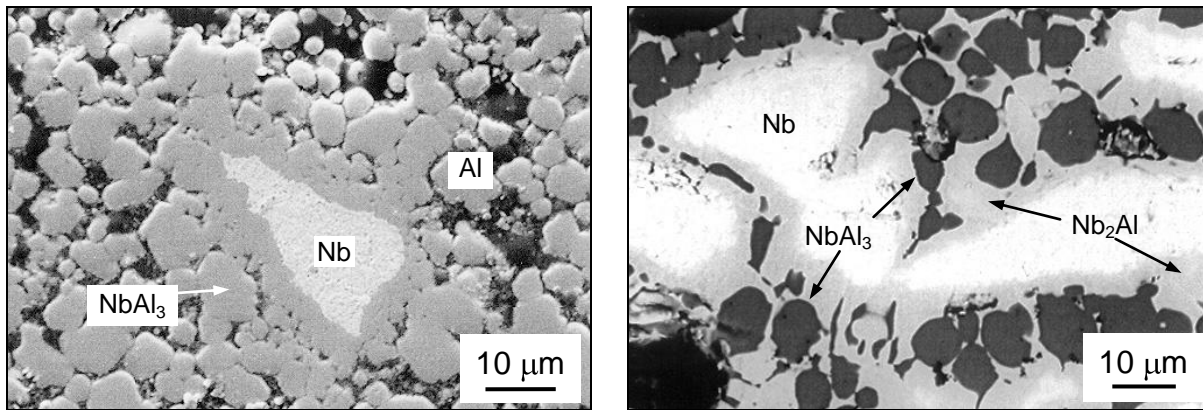


(e) 54% at. Al



(f) 42% at. Al

Figura 4 - Imagens de elétrons secundários da microestrutura típica de pastilhas reagidas com as composições estudadas. As fases presentes em cada caso estão indicadas.



(a) 75% at. de Al

(b) 54% at. de Al

Figura 5 - Micrografias de pastilhas semi-reagidas; (a) imagens de elétrons secundários; (b) imagem de elétrons retroespalhados.

A partir das observações realizadas até aqui, pode ser sugerido um mecanismo de como ocorre a reação de síntese por combustão no sistema Nb-Al.

Durante o aquecimento inicial de uma pastilha de Nb-Al, zonas ricas em alumínio são preferencialmente formadas junto aos pontos de contato entre o alumínio e o nióbio, sobre as partículas sólidas de Nb. Dois fatores justificam esta afirmativa. Primeiro, a baixa solubilidade, no estado sólido, do nióbio no alumínio, conforme o indicado pelo diagrama de fases da figura 1.6. Segundo, o maior coeficiente de difusão do alumínio no nióbio e/ou nos compostos de nióbio do que o coeficiente de difusão do nióbio no alumínio [13]. Considera-se, portanto, que a nucleação e o crescimento de compostos no estado sólido possa ocorrer durante o aquecimento nestes pontos de contato entre as partículas de nióbio e alumínio. Estudos de difusão realizados por outros autores [13, 14] mostraram que o $NbAl_3$ é a primeira fase a se formar e também é a que cresce mais rapidamente. A temperatura de ignição das pastilhas das várias composições aqui estudadas comprova este fato. Portanto, o $NbAl_3$ é a primeira fase a se nuclear, sobre as partículas de Nb, que funcionam como um substrato. É razoável supor que haja um aquecimento localizado do alumínio, preferencialmente junto aos primeiros núcleos formados, em razão da liberação de calor associada à formação do $NbAl_3$. À medida que a nucleação e o crescimento prosseguem, o aquecimento localizado é capaz de provocar a fusão do alumínio junto aos núcleos, antes mesmo que a temperatura geral da pastilha tenha atingido o ponto de fusão do alumínio. Neste estágio coexistem os núcleos de $NbAl_3$, o alumínio localmente fundido, além do nióbio e alumínio sólidos não reagidos.

À medida que o aquecimento prossegue, a solubilidade do nióbio no alumínio líquido aumenta, ocorrendo a dissolução do nióbio. A ação capilar do líquido favorece sua distribuição por toda a pastilha durante o crescimento dos núcleos de $NbAl_3$. Tal crescimento pode ocorrer simultaneamente pelo consumo de líquido enriquecido em nióbio, ou por uma eventual difusão do alumínio na interface Nb- $NbAl_3$. A velocidade elevada de todo o processo sugere que os núcleos iniciais de $NbAl_3$ crescem principalmente a partir do consumo do líquido enriquecido em nióbio. Um estágio do processo em pleno desenvolvimento é observada na figura 5a. Note-se que as partículas de nióbio estão completamente envolvidas por grãos de $NbAl_3$, em meio ao alumínio líquido (sólido, no momento da observação). Note-se também

que alguns pequenos grãos (ou partículas) de $NbAl_3$ aparentemente se destacaram do substrato (partículas sólidas de nióbio) e situam-se agora embebidos em meio ao alumínio. A esfericidade de várias partículas observadas na figura 5a., sugere um processo de solução - reprecipitação, típico da sinterização por fase líquida [15]. O processo continua até que todos os reagentes tenham sido consumidos. Ocasionalmente, podem ser formadas poças de líquido supersaturadas em nióbio, aprisionadas por partículas de $NbAl_3$ contíguas. Tais poças podem ser responsáveis pela estrutura eutética ($Nb_2Al-NbAl_3$) observadas em alguns contornos de grão (figura 4b). A porosidade fina pode ocorrer nos contornos de grão do $NbAl_3$ em razão da presença de algum líquido aprisionado quando duas partículas (grãos) de $NbAl_3$ se tocam.

Quando a quantidade de nióbio é aumentada, dois fatos são esperados. Primeiro, espera-se que o teor de nióbio na fase líquida aumente até a concentração necessária para a formação do Nb_2Al , solidificando-se entre os grãos de $NbAl_3$ já formados. A micrografias das figuras 4c (70 % at. de Al) e 4d (65% at. de Al) suportam este raciocínio. Na figura 4c é oportuno observar a acomodação dos grãos sólidos de $NbAl_3$, resultando, em alguns casos, no desenvolvimento de faces planas entre grãos vizinhos. Entretanto, na microestrutura da figura 5b, onde a reação foi incompleta, o Nb_2Al formado junto às partículas de Nb, parece ter sido formado por difusão, processo que não se completou em razão das maiores distâncias de transporte envolvidas. Além disso, deve-se mencionar a ausência do eutético $Nb_2Al-NbAl_3$ nas amostras hipoestequiométricas. Tais fatos deverão ser objeto de investigação futura. Em segundo lugar, espera-se que ocorra um aumento da área das interfaces Nb/Al, e o correspondente aumento do número de núcleos de $NbAl_3$ nos estágios iniciais da reação. A possibilidade de crescimento desses núcleos é menor, pois é maior a competição por alumínio, resultando num tamanho final de grão de $NbAl_3$ menor, conforme o ilustrado no gráfico da figura 2. No caso da amostra hiperestequiométrica (80% at. de Al), o excesso de alumínio impede o crescimento e o coalescimento dos grão de $NbAl_3$.

CONCLUSÕES

Foi possível sintetizar, via combustão, ligas do sistema Nb-Al a partir de procedimentos definidos para a síntese do $NbAl_3$. Uma otimização de variáveis em cada caso particular é necessária, entretanto, visando a densificação.

Uma vez que a temperatura de ignição (>850°C) é superior à temperatura de fusão do alumínio, este processo constitui um caso particular de sinterização por fase líquida transiente.

A síntese por combustão no sistema Nb-Al inicia-se a partir da nucleação do $NbAl_3$ junto às partículas de nióbio. Os primeiros núcleos podem ser formados por difusão do alumínio no nióbio sólido. A partir da fusão do alumínio, os núcleos crescem a partir da dissolução do nióbio e posterior reprecipitação do $NbAl_3$. O Nb_2Al forma-se a partir do enriquecimento em nióbio do alumínio líquido, após a reprecipitação do $NbAl_3$. Parte da formação do Nb_2Al também pode ser explicada por difusão do líquido nas partículas sólidas de nióbio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Hlavacek, V., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v.70, n.2, p. 240-243, 1991.
- [2] Crider, J. F., *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, v. 3, p. 519-528, 1982.
- [3] Munir, Z. A., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 67, n. 2, p. 343-349, 1988.
- [4] Munir, Z. A., *Reviews Part. Mater.*, v.1, p.41-74, 1993.
- [5] Munir, Z. A., Anselmi-Tamburini, U., *Mater.Sci. Reports*, v. 3, n. 7,8, p. 227-365, 1989.
- [6] Loria, E. A., *Proceedings of the International Symposium on Tantalum and Niobium*, Orlando, FA, p.631-656, november/1989.
- [7] Anton, D. L., Shah, D. M., Duhl, D. N., Giamei, A. F., *JOM*, v. 41, n. 9, p. 12-17, 1989.
- [8] Massalski, T. B. *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM, Materials Park, p. 180, 1990.
- [9] Lundin, C. C., Yamamoto, A. S., *Trans. Met. Soc. AIME*, v. 236, n. 6, p. 863-872, 1966.
- [10] Ferreira, P. I., Leal Neto, R. M., *Int. J. Powder Met.* v. 30, n. 3, p. 313-321, 1994.
- [11] Leal Neto, R. M., Ferreira, P. I., *Anais do 11º CEBCIMAT*, Águas de São Pedro, SP, v. 1, p. 107-110, dezembro/1994.
- [12] Maslov, V. M., Borovinskaya, I. P., Ziatdnivov, M. Kh. *Comb. Explos. Shock Wave*, v. 15, n. 1, p. 41-46, 1979.
- [13] Slagma, G., Vignes, A., *J. Less-Common Met.*, v. 29, n. 2, p. 189-202, 1972.
- [14] Ogurtani, T., *Metall. Trans.*, v. 3, n. 2, p. 421-425, 1972.
- [15] German, R. M., *Liquid Phase Sintering*. Plenum, New York, p. 101-126, 1985.