

# INFLUÊNCIA DA MOAGEM COM ALTA ENERGIA NA SÍNTESE POR COMBUSTÃO DO INTERMETÁLICO Ni<sub>3</sub>Al

Rocha, C. J.<sup>(a)</sup>; Leal Neto, R. M.; Dalzochio, M. C.; Alves, N. C.; Ambrozio Filho, F.

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Departamento de Engenharia de Materiais São Paulo - SP – Brasil

(a) cjrocha@net.ipen.br

## RESUMO

O presente trabalho objetiva avaliar a influência da moagem com alta energia na síntese por combustão simultânea do intermetálico Ni<sub>3</sub>Al. Os pós elementares foram processados em moinho do tipo vibratório, sendo o tempo de moagem a única variável avaliada. Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Análises térmicas (ATD) foram realizadas para avaliar o efeito da moagem na temperatura de ignição e intensidade da reação. Amostras cilíndricas, obtidas por compactação uniaxial dos pós moídos, foram reagidas sob vácuo. Como principais efeitos da moagem verificou-se uma diminuição da temperatura de ignição e da intensidade da reação. A análise térmica mostrou que para pequenos tempos de moagem a reação se apresenta em duas etapas. A caracterização das pastilhas reagidas sugere que a moagem pode ser utilizada para controlar a intensidade de reação e, conseqüentemente, a homogeneidade do produto.

## ABSTRACT

In this work, the influence of the high-energy milling on simultaneous combustion synthesis of Ni<sub>3</sub>Al intermetallic compound is evaluated. Elemental powders were processed in a vibratory mill, changing only the milling time. As-milled powders were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Differential thermal analyses were conducted for evaluating the effect of the milling action on the ignition temperature and reaction intensity. Cylindrical pellets were obtained by uniaxial compaction and reacted under vacuum. A decrease in both ignition temperature and reaction intensity were the main milling effects observed. For low milling times the reaction occurred in two steps as verified by thermal analysis. Characterization of the reacted pellets suggests that milling can be used for controlling the reaction intensity and consequently the product homogeneity.

**Palavras Chave:** Intermetálicos; Combustão; Moagem; Aluminetos; Metalurgia do Pó

## INTRODUÇÃO

A utilização de moinhos de alta energia nas rotas de processamento por metalurgia do pó tem sido extensivamente pesquisada desde sua primeira utilização por Benjamin<sup>[1]</sup>, e em especial na última década. Inicialmente utilizada para produzir uma melhor dispersão de fases cerâmicas em superligas (Mechanical Dispersion), a moagem com alta energia possibilita ainda a síntese de ligas por difusão ativada por deformação (Mechanical Alloying) ou por reação de combustão (Reactive Milling), além da obtenção de materiais nanocristalinos e amorfos<sup>[2,3]</sup>.

Nos últimos anos uma considerável atenção tem sido dada a utilização de moinhos de alta energia na sintetização de compostos intermetálicos, sobretudo os aluminetos e os silicetos<sup>[4]</sup>. Dentre os aluminetos, o composto Ni<sub>3</sub>Al é o mais estudado, desde de que Aoki et al.<sup>[5]</sup> descobriram a possibilidade de dutilização desse composto através de pequenas adições de boro.

Diversos trabalhos já investigaram a influência da moagem com alta energia na sintetização de aluminetos de níquel<sup>[6,7,8]</sup>, tendo como principais resultados a diminuição da temperatura de sintetização do composto durante tratamento térmico posterior, e uma maior homogeneidade da mistura dos pós elementares. Mais recentemente, Leal et al.<sup>[9]</sup> reportou uma diminuição significativa na temperatura de ignição em amostras de 25Nb75Al, compactadas a partir de pós moídos em moinhos de alta energia e reagidas por combustão simultânea. Gauthier et al.<sup>[10,11]</sup> trabalhando com o mesmo composto de nióbio, constatou a mesma influência, porém com pastilhas reagidas por SHS (do inglês “**S**elf-**P**ropagating **H**igh **T**emperature **S**ynthesis”).

Uma das dificuldades no desenvolvimento de processos utilizando moinhos de alta energia é a transposição de dados de um sistema de moagem para o outro. Apesar de existir uma vasta quantidade de trabalhos utilizando tais moinhos, existe também uma grande dispersão de resultados, conseqüência da variação de parâmetros de moagem, tais como material do copo e das bolas, diâmetro e quantidade de bolas, proporção bola/pó/volume do copo, além da utilização de moinhos conceitualmente diferentes. Maurice e Courtney<sup>[12-15]</sup> pesquisaram sistematicamente a geometria, a mecânica e os fenômenos físicos envolvidos durante a moagem com alta energia e, a partir desse estudo, foi proposto uma sistemática para modelamento do processo. Apesar disso a transposição de dados é muito trabalhosa e muitas vezes fornece informações apenas qualitativas.

O trabalho aqui proposto objetiva avaliar a influência da moagem com alta energia de pós de alumínio e níquel, misturados na proporção atômica de 1:3, nas sintetização de do intermetálico Ni<sub>3</sub>Al, utilizando o processo de combustão simultânea.

## **PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

As moagens com alta energia deste trabalho foram realizadas em um moinho do tipo vibratório (SPEX<sup>®</sup> 8000), utilizando copo e bolas de moagem de aço inoxidável AISI304. Em cada corrida de moagem foram processadas 10g de mistura de pós elementares na proporção estequiométrica do intermetálico Ni<sub>3</sub>Al. A proporção, em peso, bola-pó foi fixada em 10:1, utilizando 139 bolas com 5,56mm de diâmetro e um copo com 98cm<sup>3</sup>. A cada corrida foi adicionado 1% em peso de ácido esteárico como agente controlador de processo. Como matéria-prima foi utilizado alumínio (Belgo-Brasileira) com 99,5% de pureza, -325 mesh, e níquel carbonila (Combustol) com 99,99% de pureza, -400 mesh. Todas as corridas foram realizadas em atmosfera de argônio, com tempos de 10, 20 e 40 minutos.

Os pós resultantes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. Amostras de cada corrida e também uma amostra preparada apenas com a mistura dos pós foram submetidas a análise térmica diferencial (ATD) em equipamento Netzsch STA409C, sob fluxo de argônio e a uma taxa de aquecimento de 15°C/min até 1000°C. Após avaliação dos resultados, amostras dos pós moídos foram submetidas a um ciclo térmico até 580°C, no mesmo equipamento e nas mesmas condições. Em seguida essas amostras foram caracterizadas por difração de raios-X.

Para cada tempo de moagem foram preparadas pastilhas de aproximadamente 2g, compactadas uniaxialmente com 300 MPa, em matriz flutuante com 10mm de diâmetro. Cada pastilha foi reagida separadamente sob vácuo, com aquecimento até 300°C a 5°C/min, degaseificação e retirada do ácido esteárico por 4 horas e aquecimento posterior até 750°C a 30°C/min, sem patamar nesta temperatura. A microestrutura das pastilhas foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura e microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização dos pós moídos

A figura 1 apresenta os resultados de difração de raios-X para as amostras moídas tendo como referência o espectro de difração da mistura simples de Ni e Al. Como esperado, os tempos de moagem são muito curtos para promover a síntese de algum dos intermetálicos do sistema em questão, porém nota-se já uma diminuição da intensidade dos picos decorrente do aumento do grau de encruamento das partículas e conseqüente diminuição do tamanho de cristalito.

Os resultados das análises térmicas realizadas são apresentados na figura 2. Apesar dos tempos curtos de moagem, constata-se já com dez minutos um efeito bastante significativo na temperatura de ignição e também na intensidade da reação. Para a amostra preparada por mistura simples, a reação foi muito exotérmica, com temperatura de ignição em torno de 620°C. Com dez minutos de moagem a intensidade de reação cai consideravelmente e a reação se desenvolve agora em duas etapas: a temperatura de ignição da primeira etapa é de aproximadamente 525°C e a da segunda é de 600°C. Após 20 minutos de moagem a primeira etapa de reação se inicia a aproximadamente a 480°C, agora já com um pico de reação mais definido, enquanto a segunda se mantém na mesma faixa de temperatura (610°C). A amostra moída por 40 minutos apresentou apenas um pico largo de reação, iniciando-se em torno de 430°C.

Para melhor entendimento do comportamento das amostras moídas durante o aquecimento, foram preparadas amostras metalográficas desses pós e caracterizadas em microscópio eletrônico de varredura. O resultado é apresentado em quatro micrografias agrupadas na figura 3. A primeira micrografia (figura 3a) mostra uma grande heterogeneidade em relação ao tamanho das partículas e à distribuição dos elementos de liga. Apesar de grandes aglomerados de alumínio e níquel serem freqüentemente observados, existe uma grande quantidade de partículas elementares. Além disso, através de uma avaliação visual, nota-se uma heterogeneidade na proporção Al:Ni nos diversos aglomerados. Com tempos maiores de moagem a quantidade de partículas elementares diminui e a microestrutura dos aglomerados torna-se mais homogênea. Na figura 3d é apresentado, com maior detalhe, a microestrutura de um aglomerado do pó moído por 40 minutos.

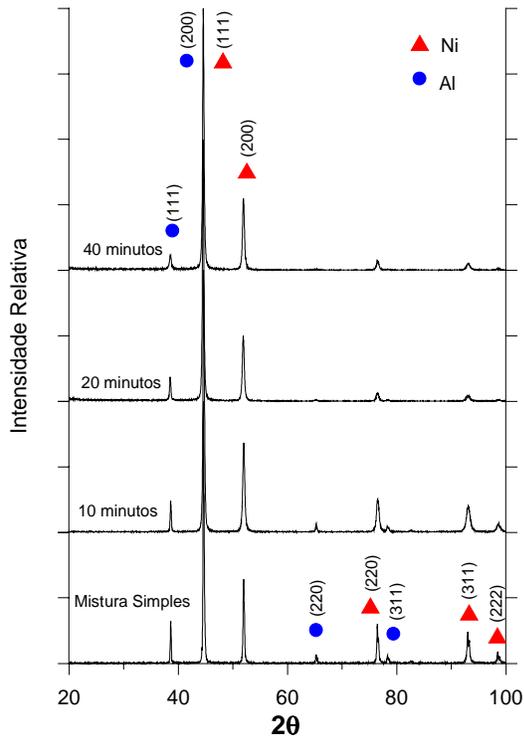


Figura 1 – Difratomogramas dos pós moídos e do preparado por mistura simples.

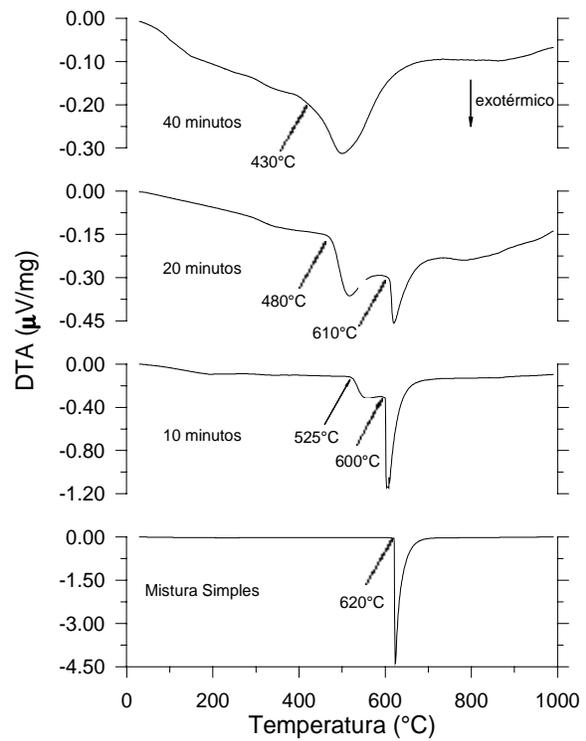
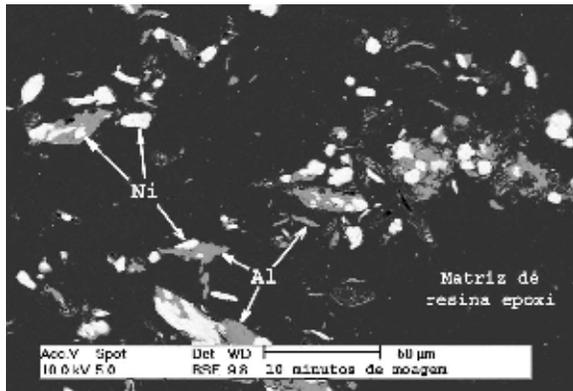
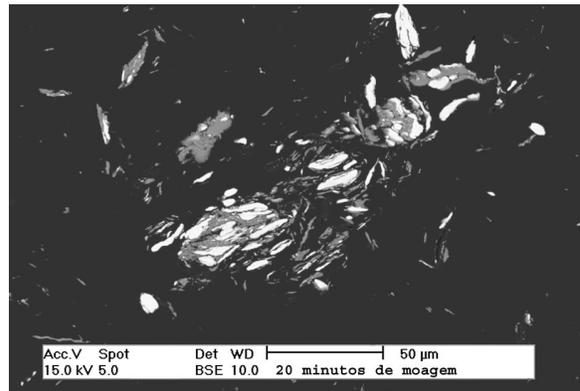


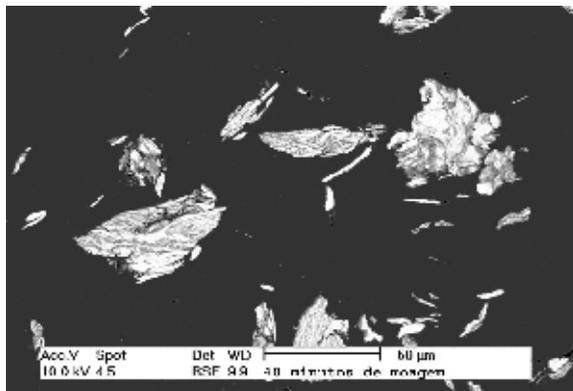
Figura 2 – Termogramas dos pós moídos e do preparado por mistura simples.



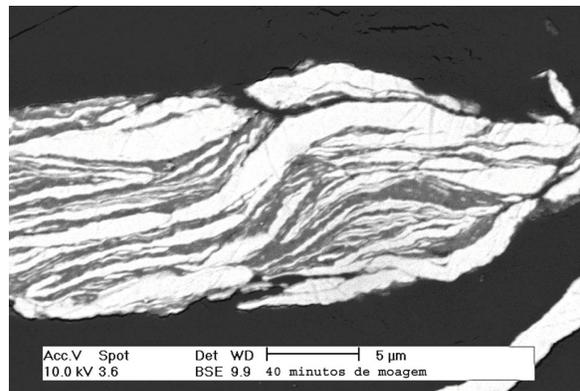
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3 – Micrografias dos pós moídos. (a) 10 minutos de moagem; (b) 20 minutos; (c) 40 minutos; (d) Detalhe da microestrutura de uma partícula do pó moído por 40 minutos.

Em relação ao comportamento térmico das amostras apresentadas na figura 2 é importante lembrar que todas as análises térmicas foram feitas com pó solto. Sendo a temperatura de ignição de uma reação por combustão, no estado sólido-sólido ou sólido-líquido, controlada pela difusividade na interface entre os dois reagentes, é lógico concluir que o processo de moagem modifica o estado da interface Ni/Al. Na amostra preparada por mistura simples há uma distribuição homogênea de partículas dos dois elementos e, por consequência, das interfaces Ni/Al. Como a análise foi feita com pó solto, as interfaces Ni/Al são na realidade interfaces do tipo Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al, onde a alumina se caracteriza como uma barreira de difusão, retardando a o início da reação. Por outro lado, uma vez desestabilizada essa barreira, a reação ocorre com maior intensidade devido ao excesso de temperatura sustentada pela barreira. Tal comportamento foi avaliado e modelado por Atzmon<sup>[16]</sup> em estudo específico sobre barreiras de difusão.

A moagem com alta energia, sob atmosfera protetora, provoca uma sucessão de ciclos deformação-soldagem-fratura, dispersando a camada de óxido e criando aglomerados de alumínio e níquel intimamente ligados, altamente encruados e com distâncias de difusão muito reduzidas, situação que favorece o início da reação. Uma estimativa feita a partir da figura 3(d) mostra uma distância interlamelar variando de 0,5 a 3 µm. Portanto, o efeito da moagem observado na figura 2 está relacionado com o caráter estatístico do processo de moagem. Após dez minutos a fração de aglomerados ainda é pequena e sua microestrutura relativamente grosseira (figura 3a). Essa pequena fração é responsável pela origem da primeira etapa de reação. A diminuição da intensidade está ligada a uma menor quantidade de reagentes e a presença da fração já reagida atuando como diluente. Como o aumento do tempo de moagem, a fração de aglomerados aumenta, bem como sua homogeneidade química, definindo mais claramente a primeira etapa de reação. Após 40 minutos a fração aglomerados já está próxima de 100%, o que implica novamente numa reação em apenas uma etapa.

Para avaliar as fases formadas durante a primeira etapa de reação foram realizados ciclos térmicos até 580°C, sem patamar na temperatura e com posterior resfriamento. Os resultados de difração de raios-X dessas amostras são apresentados na figura 4. As fases identificadas para as três corridas foram Ni<sub>3</sub>Al, NiAl e Ni, em diferentes proporções, de acordo com a intensidade dos picos. A ausência do pico de alumínio indica que, embora a temperatura escolhida fosse intermediária aos dois picos, não possível separar as duas etapas de reação. A presença de Ni e NiAl confirmam a condição heterogênea da mistura, mesmo com 40 minutos de moagem.

Aoki et al.<sup>[6]</sup> obtiveram resultados semelhantes quanto à heterogeneidade de fases para uma moagem de 6 horas. Entretanto, o tipo de moinho utilizado foi diferente, não sendo possível a correlação do tempo de moagem. Independentemente disto, Aoki constatou o aumento do grau de homogeneidade da mistura com o tempo de moagem e, para amostras moídas acima de 30 horas, obteve um único pico de reação a 365°C, relativamente mais intenso e estreito, conseqüência da formação da fase  $L1_2$   $Ni_3Al$ . Cardellini et al.<sup>[7]</sup> em trabalhos semelhante conseguiram determinar as fases formadas em pós moídos após tratamentos térmicos em diversas temperaturas. A seqüência observada foi a formação de pequenas quantidades de  $NiAl_3$  nas temperaturas mais baixas,  $Ni_2Al_3$  e  $NiAl$  para temperaturas intermediárias e as mesmas fases observadas neste trabalho para tratamento a 550°C. Embora Cardellini tenha usado o mesmo tipo de moinho, o diâmetro das bolas foi diferente, estabelecendo assim condições energéticas distintas.

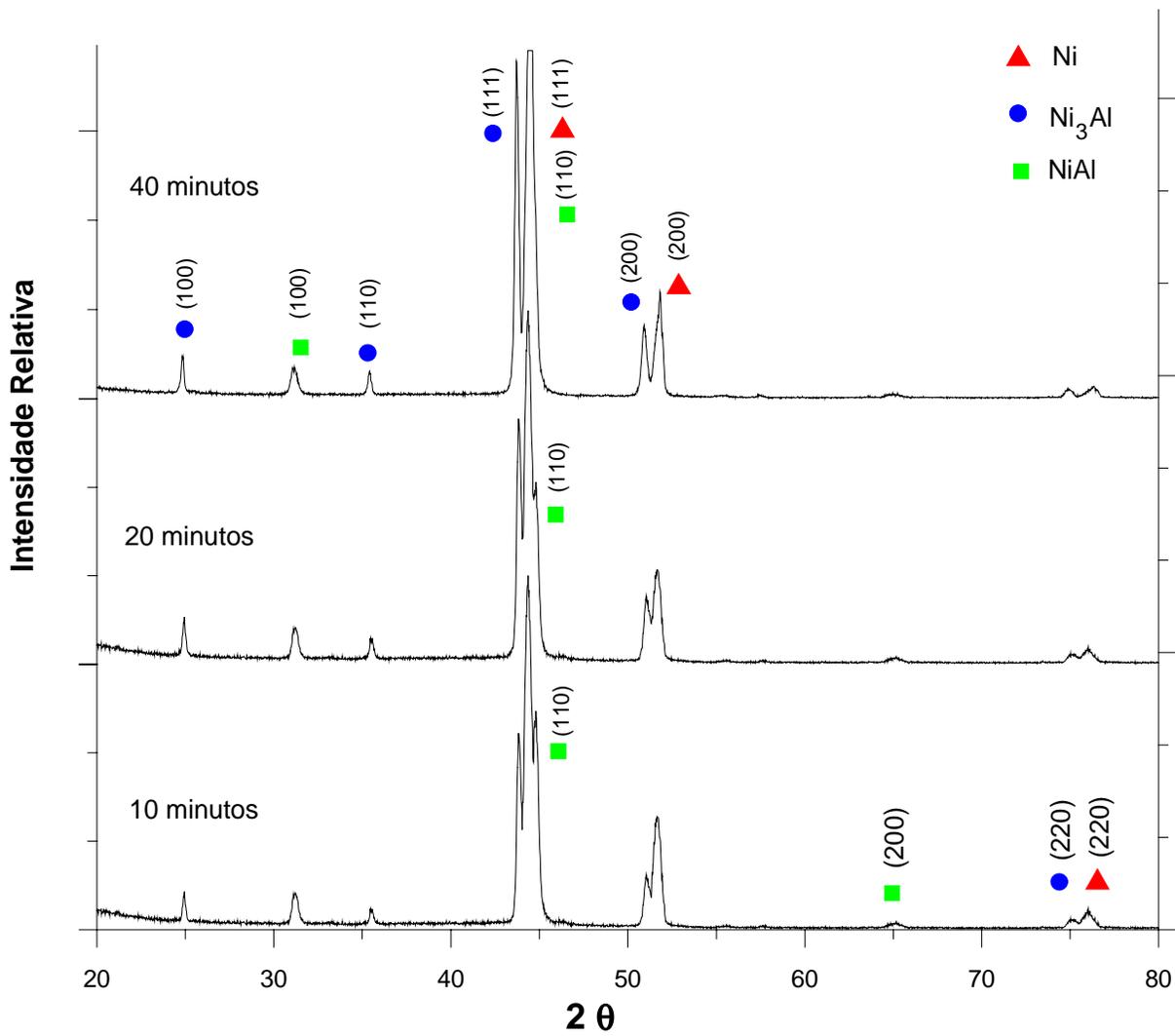


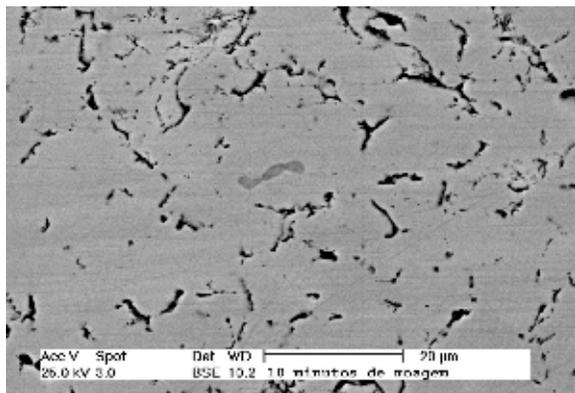
Figura 4 – Difratograma das amostras moídas e tratadas termicamente a 580°C.

## Caracterização das pastilhas reagidas

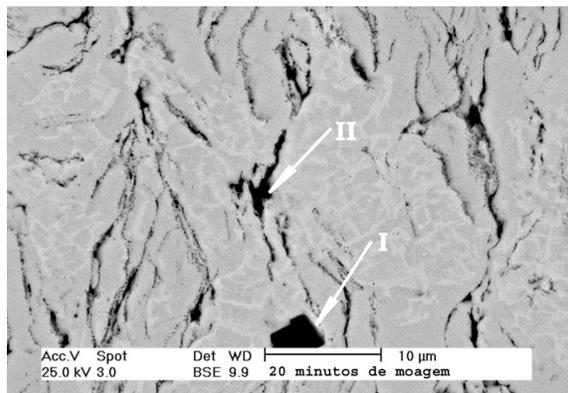
Todas as pastilhas apresentaram reações intensas observadas visualmente através do aumento bruto de luminosidade. A pastilha sem moagem e a com 10 minutos de moagem apresentaram um aspecto relativamente brilhante, indicando a ocorrência do selamento da porosidade superficial através de sinterização por fase líquida. As pastilhas com 20 e 40 minutos de moagem apresentaram distorções geométricas mínimas e um aspecto fosco semelhante ao estado apenas compactado. Dentre as pastilhas reagidas, a preparada sem moagem apresentou as maiores distorções da forma geométrica.

Embora não tenha sido possível registrar o perfil de temperatura da pastilha, observou-se aqui também a diminuição da temperatura de ignição, através do registro da temperatura do forno no momento da reação. As temperaturas observadas para as amostras moídas por 10, 20 e 30 minutos foram respectivamente 499°C, 483°C e 470°C, sendo que para o caso da mistura simples a reação foi observada a 588°C. Miura et al.<sup>[17]</sup> constataram que a temperatura de ignição diminui com a pressão de compactação, o que corrobora as diferenças encontradas para a mistura simples e para a moída por 10 minutos. Entretanto, para a mistura moída por 20 minutos a temperatura foi a mesma e para 40 minutos houve uma aumento de 40°C. Esse comportamento pode estar relacionado com o balanço térmico na pastilha. A compactação favorece a condutividade térmica e melhorando a distribuição de calor durante a reação. Entretanto, essa condição é favorável apenas para situações onde o transiente térmico é elevado, pois no início da reação as perdas térmicas também são elevadas. Nesse sentido nas amostras moídas com 20 e 40 minutos as perdas térmicas estariam retardando a ignição da reação, considerando aqui o termo ignição como o aumento luminosidade da amostra. De qualquer forma, é possível assumir que a primeira etapa de reação disparou a segunda, para os casos dos pós moídos por 10 e 20 minutos .

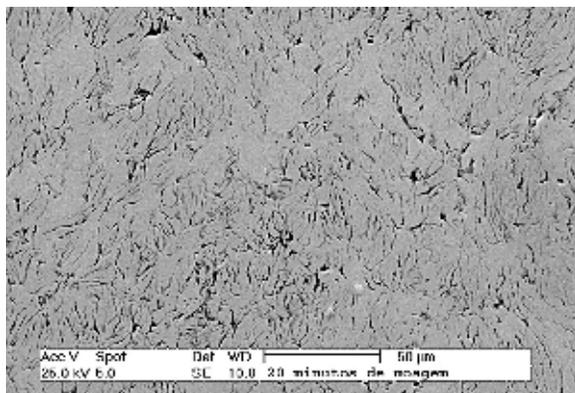
A microestrutura das pastilhas reagidas estão apresentadas na figura 5. A pastilha de moagem por 10 minutos apresentou uma microestrutura homogênea com porosidade fina e bem distribuída (figura 5a). Utilizando como referencia a composição química determinada por microanálise de raios-X, a matriz foi identificada como sendo Ni<sub>3</sub>Al (fase cinza), com algumas poucas ilhas de NiAl saturado (≈63 at% Ni), observadas com tom de cinza um pouco mais escuro. A pastilha de moagem por 20 minutos apresentou-se heterogênea, com a identificação de uma terceira fase rica em níquel (≈82 at% Ni, fase cinza clara) como pode ser observado na figura 5d. Já na pastilha de moagem por 40 minutos foram identificadas apenas as duas fases identificadas na moagem por 10 minutos, porém com uma distribuição bastante heterogênea (figura 5f).



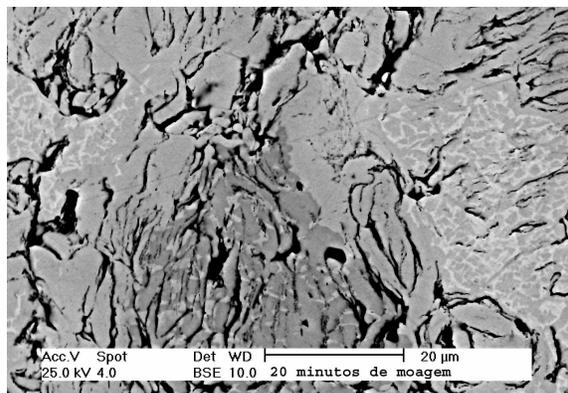
(a)



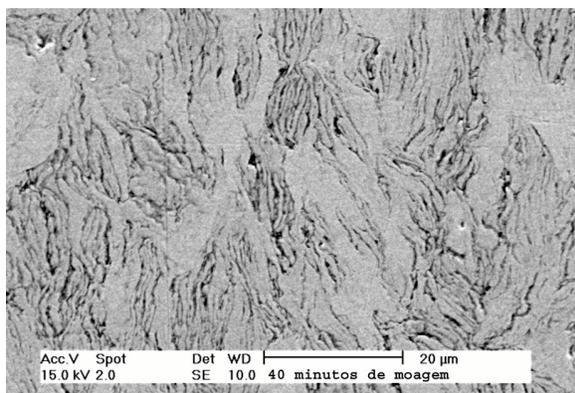
(b)



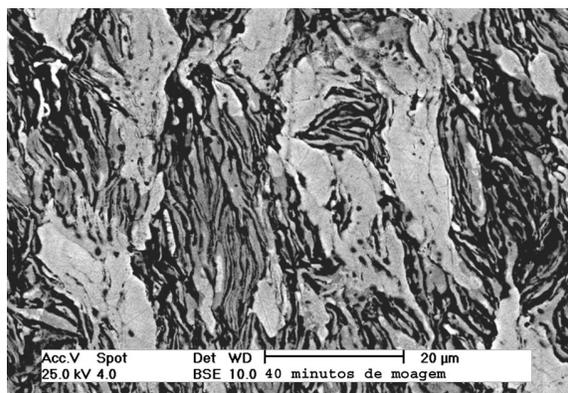
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 5 – Micrografias das pastilhas preparadas a partir de pós moídos.(a) 10 minutos de moagem. (b), (c) e (d) 20 minutos de moagem. (e) e (f) 40 minutos de moagem.

As regiões escuras presentes em todas as micrografias apresentadas na figura 5 foram identificadas como uma mistura de porosidade e fases ricas em alumínio, com indicações de presença de carbono e oxigênio. A figura 5b apresenta em maior detalhe duas fases com formas distintas. A fase I com forma poligonal apresenta alta concentração de Al e O, se tratando provavelmente de alumina formada na moagem ou durante a reação. A fase II indica a presença de alumínio, carbono e algumas vezes oxigênio. Essas fases são mais comuns nas amostras moídas por 20 e 40 minutos.

A distribuição das fases escuras verificadas nas microestruturas apresentadas nas figuras 5c e 5e indicam que essas fases foram formadas a partir de reações nas interfaces das lamelas Al/Ni. Esta suposição indica que o ácido esterárico usado como agente controlador de processo pode ser a fonte de carbono e oxigênio para tais reações. Apesar de ter sido efetuado um patamar de retirada desse agente, a retirada pode não estar sendo efetiva, principalmente se esse agente estiver sendo aprisionado entre as lamelas dos aglomerados. Rocha et al.<sup>[18]</sup> e Zhang et al.<sup>[19]</sup>, em trabalhos distintos, pesquisaram a influência dos agentes controladores de processo no processo de moagem, verificando que tais agentes atuam até um certo tempo de moagem perdendo seu efeito em seguida. Isso indica que, durante o processo de moagem, parte do agente adicionado pode estar sendo aprisionado ou se decompondo e absorvido pelo pó moído, impossibilitando a sua retirada em um patamar de temperatura a 300°C.

Ainda em relação as figuras 5d e 5f, apesar da fração volumétrica das fases escuras aparentar ser maior do que aquelas observadas nas figuras 5c e 5e, a fração é a mesma. Esse efeito foi provocado pela necessidade de aumento de contraste nas imagens geradas por elétrons retroespalhados para revelar a heterogeneidade química das fases majoritárias.

## **CONCLUSÕES**

A partir das evidências apresentadas neste trabalho verificou-se que a moagem com alta energia tem um efeito marcante na reação por combustão simultânea do composto Ni<sub>3</sub>Al, mesmo para tempos de moagem relativamente curtos. Para o arranjo de moagem adotado, a análise microestrutural dos pós moídos mostrou a necessidade de tempos de moagem maiores que 40 minutos para a obtenção de um pó homogêneo. As heterogeneidades nas misturas geraram uma microestrutura heterogênea química e estruturalmente.

O efeito de diminuição da fase líquida e de conseqüente conservação da forma geométrica prévia à reação abre a possibilidade de utilizar pós moídos como agentes moderadores de fase líquida, com a finalidade de minimizar as distorções em sistemas altamente exotérmicos como é o caso do sistema Ni-Al.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem o apoio que receberam do Laboratório de Análise Térmica (Divisão de Materiais Cerâmicos) financiado pela FAPESP e também dos laboratórios da Divisão de Caracterização Física (MEV, Metalografia e Difração de raios X).

## REFERENCIAS

- [1] J. S. Benjamin, Metall. Trans. 1 (1970), p. 2943.
- [2] B. -L. Huang and E. J. Lavernia, J. Mat. Synth. Proc. 3 (1995), p.1.
- [3] F. H. Froes, C. Suryanarayana, K. Russell and C. -G. Li, Mat. Sci. Eng. A193/193 (1995), p. 612.
- [4] C. C. Koch and J. D. Whittenberger, Intermetallics 4 (1996), p. 339.
- [5] K. Aoki and O. Izumi, Nippon Kinzoku Takkaishi, 43 (1979), p.1190.
- [6] K. Aoki, X. -M. Wang, A. Memezawa, T. Masumoto, Mat. Sci. Eng. A179/180 (1994), p. 390.
- [7] F. Cardellini, G. Mazzone, A. Montone and M. V. Antisari, Acta Metall. Mater. 7 (1994), p. 2445.
- [8] F. Cardellini, G. Mazzone and M. V. Antisari, Acta Metall. Mater. 4 (1996), p. 1511.
- [9] R. M. Leal Neto and C. J. Rocha, Key Eng. Mat. 189/191 (2001), p.567. A ser publicado.
- [10] V. Gauthier, C. Josse, F. Bernard, E. Gaffet, J. P. Larpin, Mater. Sci. Eng. A265 (1999), p. 117.
- [11] V. Gauthier, F. Bernard, E. Gaffet, C. Josse, J. P. Larpin, Mater. Sci. Eng. A272 (1999), p. 334.
- [12] D. Maurice and T. H .Courtney, Metall. Trans.A, 25A,( 1994), p. 147.
- [13] D. Maurice and T. H .Courtney, Metall. Trans.A, 26A,( 1995), p. 2431.
- [14] D. Maurice and T. H .Courtney, Metall. Trans.A, 26A,( 1995), p. 2437.
- [15] D. Maurice and T. H .Courtney, Metall. Trans.A, 27A,( 1996), p. 1981.
- [16] M. Atzmon, Metall. Trans. A, 23A (1992), p.49.
- [17] S. Miura, T.Ohashi and Y. Mishima, Intermetallics 5(1997), p. 45.
- [18] C. J. Rocha, E. G. Araújo, R.A. Nogueira, F. Ambrozio Filho, Mat. Sci. For., 299/230 (1999), p. 457.
- [19] Y. F. Zhang, L. Lu and S.M. Yap, J. Mat. Proc. Tech. 89/90 (1999), p.260.