



UNICAMP

INFLUÊNCIA DA DESGASEIFICAÇÃO NA SINTERIZAÇÃO POR REAÇÃO DO $NbAl_3$

Ricardo Mendes Leal Neto
Paulo Iris Ferreira

IPEN - CNEN/SP

Caixa Postal 11049 - CEP 05422970 - São Paulo - Brasil



cbecimat

Na síntese do $NbAl_3$, via sinterização por reação, foram empregados pós de Al produzidos por atomização e pós de Nb obtidos por hidretação/desidretação. Em trabalhos anteriores, realizados no IPEN, foi verificada a necessidade de uma desgaseificação prévia do compactado numa temperatura inferior a de ignição. Neste trabalho investigou-se a influência do tempo e da temperatura de desgaseificação do compactado sobre a densificação do produto. Alternativamente, empregou-se um pó de Nb desgaseificado previamente. Os resultados são comparados e discutidos.

INTRODUÇÃO

O trialumínio de Nióbio, $NbAl_3$, é um dos intermetálicos a base de alumínio apropriados à síntese por combustão a partir de seus constituintes elementares [1,2]. Além disso, o calor gerado pela reação é suficientemente elevado para que se promova a densificação de uma mistura dos pós de Nb e Al previamente compactada. Este é o caso da sinterização por reação [2]. Com o objetivo de se aumentar a temperatura máxima de combustão (temperatura adiabática) a mistura dos reagentes pode ser aquecida até a temperatura de ignição, a partir da qual a reação se auto propaga. Este método (explosão térmica) tem sido geralmente aplicado na sinterização por reação do $NbAl_3$ [1,2,3]. Porém, quando se quer promover a síntese e a densificação simultânea a principal dificuldade é a obtenção de materiais densos [4]. Para isto contribuem dois fatores. Um deles é o pouco tempo de permanência do material em temperatura elevada. O outro está relacionado à evolução de gases que se sucede durante a reação, sejam eles oriundos de substâncias voláteis, de espécies adsorvidas na superfície dos pós, ou mesmo de gases em solução sólida. Uma das maneiras de se promover a densificação é a aplicação de pressão simultaneamente, durante a reação, ou ao menos enquanto o material estiver em alta temperatura [2,5,6]. Este aspecto, entretanto, está fora do escopo deste trabalho. Um outro recurso, se bem que não necessariamente excludente, é a realização de uma desgaseificação prévia para diminuir a evolução de gases durante a reação. Murray e German [2] empregaram a desgaseificação no processamento do $NbAl_3$ via sinterização por reação. Tal etapa foi realizada a 500°C durante 10 horas, a vácuo, seguida de um aquecimento à razão de 15°C/min até 1200°C, mantendo-se por 1 hora, e resfriando-se o material naturalmente dentro do forno. A máxima densidade relativa obtida por estes autores foi de 95% da teórica. Os presentes autores confirmaram em trabalho anterior a necessidade de desgaseificação. A mesma temperatura, 500°C, foi empregada, porém durante um tempo menor, 4 horas, por razões de conveniência, uma vez que o controle de temperatura do forno utilizado era manual. Conseguiu-se obter pastilhas com 95% da densidade teórica, mediante posterior sinterização a 1100°C durante 1 hora. Lembrando que a reação exotérmica ocorreu a uma

temperatura nunca superior a 850°C. Tendo isto em vista e pretendendo agora investigar as condições de desgaseificação (tempo e temperatura) é que o presente trabalho foi proposto.

PARTE EXPERIMENTAL

Empregaram-se pós de alumínio obtidos por atomização gasosa (ALCOA) de pureza comercial e pós de nióbio obtidos por hidretação-desidretação (FTI). Os pós foram inicialmente classificados por peneiramento, aproveitando-se a fração passante na malha de 400 mesh. Como demonstrado em trabalho anterior [3], este procedimento foi o que forneceu melhores resultados em termos de densidade do produto final. Em seguida, os pós foram misturados num misturador Tórbula, na proporção correspondente ao $NbAl_3$, ou seja, 46,6% em peso de Al e 53,4% em peso de Nb. A compactação das pastilhas foi realizada de maneira uniaxial em matrizes cilíndricas. Com o objetivo de reduzir as quantidades dos pós de Al e Nb, empregou-se inicialmente uma matriz de 10 mm de diâmetro, no lugar daquela de 14 mm utilizada anteriormente, obtendo-se pastilhas de 5mm de altura. Por razões que serão comentadas oportunamente, retornou-se à matriz de 14mm para a confecção de pastilhas de 6,6mm de altura. Em ambos os casos a densidade a verde foi de 92% da densidade teórica da mistura, ou seja, 3,92 g/cm³.

As pastilhas foram reagidas sob vácuo (10⁻²Pa). O aquecimento foi realizado num forno resistivo com controle manual de temperatura. A velocidade de aquecimento foi constante (15°C/min) até a temperatura de desgaseificação que variou de 400°C a 600°C, durante um período de tempo de 1 ou 4 horas. Algumas pastilhas foram confeccionadas com pó de nióbio previamente desgaseificado a 750°C por 1 hora. Este procedimento foi executado com vistas à diminuição de eventuais teores residuais de hidrogênio no pó de nióbio desidretado. Neste caso o aquecimento foi contínuo até a temperatura de reação (≈ 850°C). Nas demais pastilhas, findo o tratamento de desgaseificação, o aquecimento foi retomado à velocidade constante (15°C/min) até a temperatura de ignição. O resfriamento, em todos os casos, ocorreu no interior do forno sob vácuo. Na tabela I estão discriminadas as condições de desgaseificação empregadas nas pastilhas confeccionadas com 10mm e 14mm de diâmetro.

As pastilhas reagidas foram inicialmente

caracterizadas quanto à densidade geométrica e hidrostática (imersão em água). As pastilhas foram comparadas quanto à densificação mediante o parâmetro D [6], utilizado anteriormente pelos presentes autores [7]. A análise metalográfica foi realizada em secções longitudinais. A microscopia ótica foi empregada na visualização da macro e microestrutura. Os grãos foram observados sob luz polarizada. As fases presentes foram identificadas pela análise de difração de raios X e pela análise química de microregiões no MEV (EDX).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na tabela I são apresentados os valores de densidade geométrica e hidrostática das pastilhas reagidas.

Todas as pastilhas menores (compactadas na matriz de 10mm de diâmetro) apresentaram uma expansão de volume (densificação negativa) e um pequeno desvio da geometria cilíndrica, como pode ser observado na fig. 1a para o caso da pastilha desgaseificada a 400°C - 4h. Neste grupo houve uma grande discrepância entre os valores de densidade hidrostática e geométrica em razão da elevada porosidade aberta, o que causou uma excessiva penetração de água, comprometendo a medida da densidade aparente por imersão. Portanto, os valores de densidade relativa e de densificação das pastilhas reagidas neste grupo foram obtidos com base nas densidades geométricas. O tempo menor de desgaseificação (1 hora) não foi investigado neste grupo de pastilhas menores, uma vez que os resultados obtidos até aqui indicaram claramente que a redução do tamanho das pastilhas (massa e diâmetro) foi inadequada.

Quando se retornou à compactação de pastilhas de maior massa e dimensões (matriz de 14mm de diâmetro), voltou-se a observar uma densificação no produto reagido. Na tabela I, os valores de densidade hidrostática são sempre maiores que os de densidade geométrica, em razão de alguma penetração de água nos poros abertos. Apesar disso, os valores de densidade hidrostática foram tomados como base para os cálculos da densidade relativa e da densificação, uma vez que foram significativos os desvios da geometria cilíndrica em alguns casos.

A primeira questão que se apresenta é o porque da não densificação das pastilhas de menor massa e dimensão. Como se sabe, o sistema constituído pela pastilha contendo os reagentes Al e Nb não é perfeitamente adiabático. Quando a temperatura de ignição é atingida, a reação exotérmica se inicia elevando a temperatura do sistema para cerca de 1600°C [2] em questão de alguns segundos. O sistema perde calor para o meio circundante e tal perda deve ser maior no caso das pastilhas de menor dimensão. Isto pode resultar não só na redução da temperatura máxima atingida, como também num tempo menor em alta temperatura, tempo esse que já é pequeno, também da ordem de alguns segundos. A difração de raios X identificou apenas a fase NbAl₃ nestas pastilhas. A análise no microscópio eletrônico de varredura revelou, porém, a presença de regiões de nióbio (ilhas) não reagido, circundadas por grãos bem finos de NbAl₃. Portanto, além da falta de densificação, a ocorrência de reação incompleta é mais uma evidência da insuficiência ou de temperatura, e/ou de tempo na temperatura máxima. As evidências de reação incompleta foram encontradas em todas as pastilhas que sofreram desgaseificação durante o aquecimento. Na pastilha confeccionada com o pó de nióbio previamente desgaseificado a análise foi prejudicada, pois não se conseguiu

Tabela I - Resultados de densificação das pastilhas compactadas em matrizes cilíndricas de 10mm e 14mm de diâmetro em função da condição de desgaseificação.

Ø (mm)	PASTILHA VERDE Desgaseif. T (°C)/t(h)	PASTILHA REAGIDA			
		ρ _{geom} (g/cm ³)	ρ _{hidro} (g/cm ³)	ρ _{rel} (%)	D ^{§§}
10	Nb desgaseif.	2,09	3,99	46,0	-3,13
	400/4	2,50	3,29	55,1	-2,29
	500/4	2,21	3,24	48,7	-2,73
	600/4	2,19	3,76	48,2	-2,29
14	Nb desgaseif. †	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
	400/1 ‡	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
	500/1	4,13	4,22	93,7	0,48
	600/1	4,06	4,18	92,1	0,42
	400/4	4,17	4,25	92,9	0,33
	500/4	4,21	4,30	94,7	0,61
	600/4	3,85	3,96	87,2	0,06

† inchamento "catastrófico"

$$D = \frac{\rho_r - \rho_v}{\rho_t - \rho_v} \quad \text{onde} \quad \begin{array}{l} \rho_v = \text{dens. past. a verde} \\ \rho_r = \text{dens. past. reagida} \\ \rho_t = \text{dens. teórica} \end{array}$$

observar uma secção do material reagido, pois este se rompia em virtude da porosidade extremamente elevada, revelando apenas a superfície onde a reação ocorreu. As pastilhas de maior dimensão são constituídas majoritariamente pela fase NbAl₃, com a presença do eutético Nb₂Al-NbAl₃ em alguns contornos de grão [3].

Conforme os resultados da tabela I, pode-se verificar que o procedimento de desgaseificação prévia do pó de nióbio foi ineficaz enquanto alternativa à desgaseificação da pastilha compactada. A pastilha de 10mm apresentou a pior densificação, refletida na sua baixa coesão, o que impossibilitou a preparação metalográfica. A pastilha de 14mm teve um inchamento "catastrófico", causado pela formação de grandes varicos, impossibilitando as medidas de densidade.

Os melhores resultados quanto à desgaseificação foram obtidos a 400°C e a 500°C durante 4 horas (fig. 1b e 1c) no caso das pastilhas de maior dimensão. Embora a pastilha desgaseificada a 500°C tenha sofrido uma maior densificação, a porosidade da pastilha desgaseificada a 400°C é mais fina e homogênea. Pode-se notar também que há uma concentração maior de poros na região central da pastilha, indicando que a reação se propaga da superfície externa para o interior da pastilha. Os gases, eventualmente existentes nas regiões internas, ficam aprisionados ao tentarem fluir para as regiões externas já reagidas e consolidadas. A desgaseificação a 600°C por 4 horas (fig. 1d) se mostrou ineficiente. As razões para isso ainda não estão claramente entendidas. Provavelmente, a sinterização do alumínio, demasiada nesta condição, deve prejudicar a saída dos gases durante a desgaseificação. A pastilha desgaseificada a 600°C durante apenas 1 hora apresentou uma densifi-

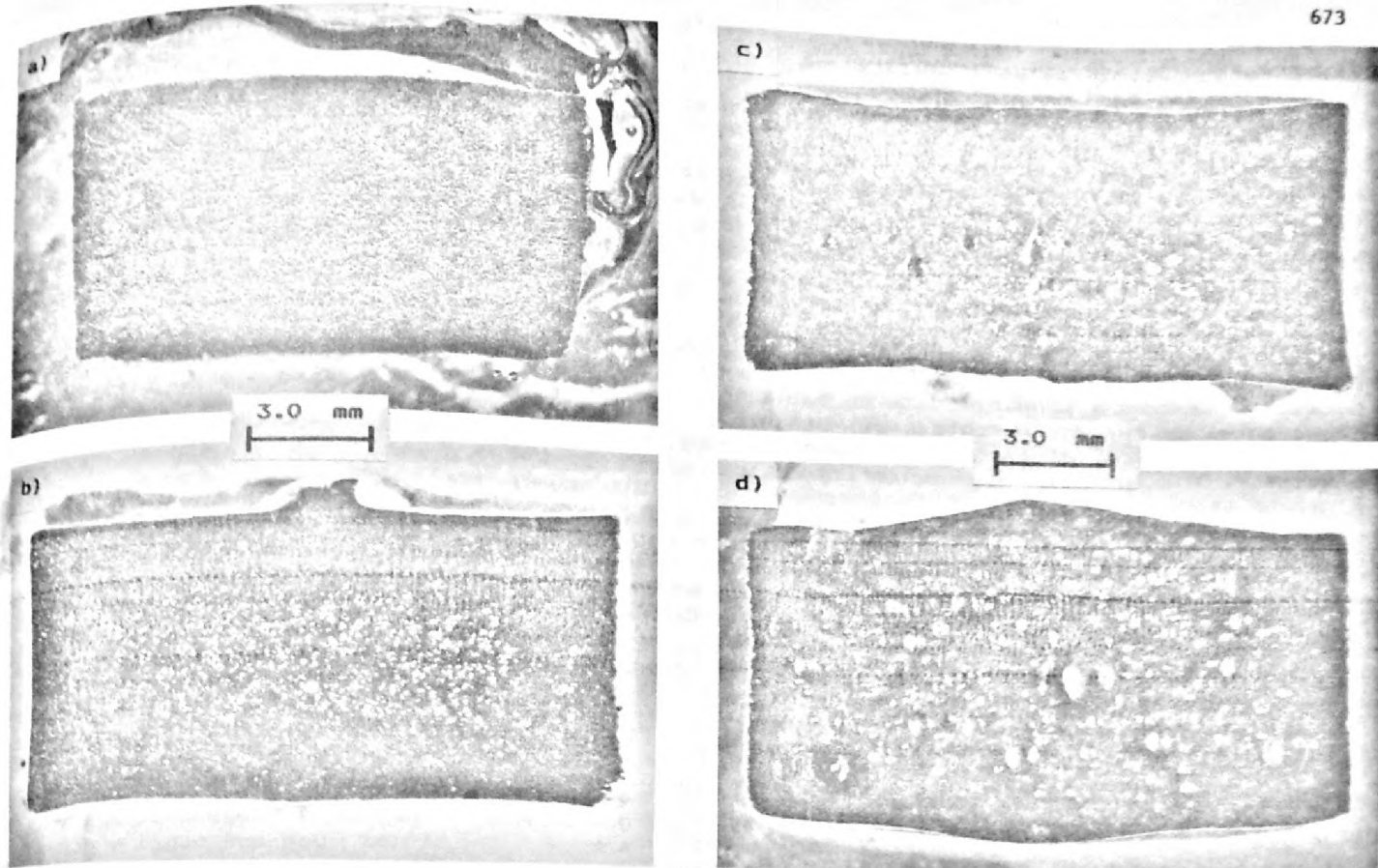


Figura 1- Macrografias das pastilhas reagidas e desgaseificadas nas condições:
 a) 400°C-4h ($\varnothing = 10\text{mm}$); b) 400°C-4h ($\varnothing = 14\text{mm}$); c) 500°C-4h ($\varnothing = 14\text{mm}$); d) 600°C-4h ($\varnothing = 14\text{mm}$)

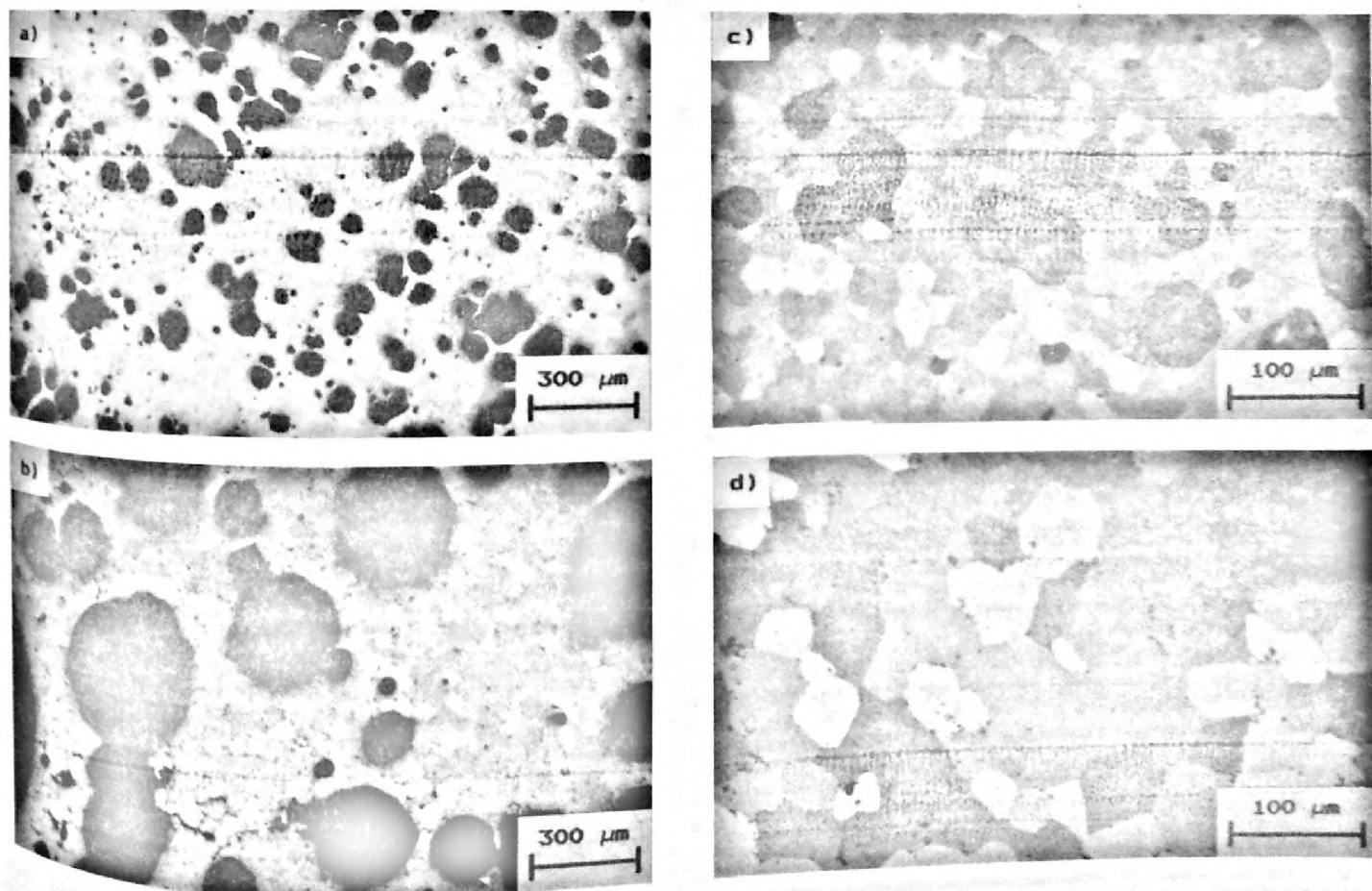


Figura 2- Micrografias óticas das pastilhas reagidas ($\varnothing = 14\text{mm}$), desgaseificadas nas condições:
 a) e c) 400°C-4h; b) e d) 600°C-4h; (a, b \rightarrow luz normal; c, d \rightarrow luz polarizada)

cação relativamente melhor, talvez em razão deste aspecto. Nas demais temperaturas (400°C e 500°C) o tempo de 1 hora se mostrou menos eficaz, sendo que a 400°C a pastilha correspondente sofreu um inchamento similar à pastilha processada com o pó de nióbio previamente desgaseificado.

Nas pastilhas de menor diâmetro a análise da melhor condição de desgaseificação fica comprometida uma vez que não houve densificação. No entanto, o resultado menos desfavorável obtido com a desgaseificação a 400°C por 4 horas representa um indicio, ao lado das observações já realizadas aqui, de que em temperaturas menores a probabilidade de saída dos gases antes da reação aumenta, em prejuízo, evidentemente, da cinética. Em temperatura maiores, entretanto, a sinterização do alumínio talvez dificulte a saída dos gases.

Por último, foi possível notar nas pastilhas maiores, desgaseificadas durante 4 horas, um aumento do tamanho de grão com a temperatura de desgaseificação. Tal comportamento parece estar relacionado com a distribuição de poros na pastilha, conforme observado na figura 2, onde se compara a pastilha desgaseificada a 400°C-4h (fig. 2a e 2c) e a 600°C-4h (fig. 2b e 2d). No primeiro caso os poros são mais finos e mais numerosos, funcionando como barreiras a um crescimento mais acentuado dos grãos, observados sob luz polarizada. O mesmo não ocorre no segundo caso onde tem-se poros grosseiros e mais espaçados.

CONCLUSÕES

A melhor condição de desgaseificação deve resultar de um compromisso entre a cinética do processo de retirada dos gases e a cinética de sinterização do alumínio. Trabalhos futuros deverão aprofundar este pormenor. Outro aspecto não discutido aqui e que também deverá ser abordado é a influência da densidade a verde das pastilhas. Pastilhas compactadas com menor densidade a verde talvez se comportem melhor do ponto de vista de desgaseificação, o que também deve influenciar a densidade do produto reagido.

O insucesso do procedimento de desgaseificação prévia do nióbio talvez seja devido a não utilização de caixa de luvas no manuseio do pó. Por outro lado, pode ser que o pó de alumínio também tenha que ser previamente desgaseificado.

Em relação ao tamanho e massa das pastilhas, deve haver uma condição crítica além da qual o calor gerado é suficiente para compensar as perdas térmicas e promover a densificação do produto reagido. Este aspecto, até então não considerado, deve merecer atenção especial futuramente.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à FTI e à ALCOA pelo fornecimento dos pós de Nb e de Al, respectivamente. Agradecimentos também à COPESP pelo apoio nas análises realizadas no MEV, e a Wladimir Macedo Silva Júnior (bolsista CNPq) pelo apoio na execução das metalografias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] MASLOV, V. M.; BOROVINSKAYA, I. P. ZIATDINOV, M. Kh., "Combustion of the systems niobium-aluminum and niobium-germanium", *Combustion Explosion Shock Wave*, 15, (1), 1979, pp.41-47.

- [2] MURRAY, J. C. & GERMAN, R. M., "Reactive processing of niobium aluminide NbAl₂", *Advances in Powder Metallurgy (MPIF)*, 2, 1990, pp.145-160.
- [3] LEAL NETO, R. M.; FERREIRA, P. I., "Investigação preliminar da sinterização por reação do trialumineto de nióbio, NbAl₃", *Seminário sobre metalurgia do pó (ABM)*, 1, 1991, pp.399-418.
- [4] MUNIR, Z. A., "Synthesis of high temperature materials by self-propagating combustion methods", *Ceramic Bulletin*, 67, (2), 1988, pp.342-349.
- [5] BOWDEN, D. M.; MESCHTER, P. J.; YU, L. H. MEYERS, M. A. & THADHANI, N. N., "Synthesis of novel aluminide-based materials", *Journal of Metals*, 40, (9), 1988, pp.18-20.
- [6] RABIN, B. H.; WRIGHT, R. N., "Synthesis of iron aluminides from elemental powders: reaction mechanisms and densification behaviour", *Metallurgical Transactions A*, 22A, (2), 1991, pp.277-286.
- [7] LEAL NETO, R. M.; FERREIRA, P. I., "Estudo da sinterização por reação no sistema alumínio-nióbio", *47º Congresso Anual da ABM*, 2, 1992, pp.15-30.

SUMMARY

Gas atomized Al powder and hydride/dehydride niobium powder were utilized as starting materials for the reaction sintering of NbAl₃. In a previous work the need for a degassing treatment at a temperature below the ignition temperature was verified. In this work the influence of the degassing temperature and time were investigated. The effect of degassing niobium powder before the mixture and compaction of the pellet is analysed. The results obtained are compared and discussed.