

# SÍNTESE DE INTERMETÁLICOS DO SISTEMA Ni-Al POR MEIO DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA<sup>1</sup>

*Evaldo Toniolo Kubaski<sup>2</sup>  
Cleverson Moinhos<sup>3</sup>  
Eduardo Franco Monlevade<sup>4</sup>  
José Deodoro Trani Capocchi<sup>5</sup>  
Oswaldo Mitsuyuki Cintho<sup>6</sup>*

## RESUMO

Os compostos intermetálicos Ni<sub>3</sub>Al e NiAl do sistema Ni-Al foram sintetizados por moagem de alta energia (MAE) a partir de misturas elementares de pós de níquel e alumínio em um moinho do tipo Spex. Duas composições foram usadas: 75%Ni-25%Al e 50%Ni-50%Al (porcentagem atômica), com o objetivo de produzir os compostos Ni<sub>3</sub>Al e NiAl, respectivamente. A moagem foi conduzida em atmosfera inerte com um poder de moagem de 7:1. Medidas da temperatura do jarro durante a moagem foram feitas para avaliar os dois mecanismos de formação de liga mostrado pela literatura. A formação do Ni<sub>3</sub>Al e NiAl foi examinada em diferentes tempos de moagem utilizando difração de raios X (XRD). Avaliou-se também a variação do parâmetro de rede em função do tempo de moagem. O processamento das misturas de composições Ni<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> mostrou um pico de temperatura próximo a 1h de moagem e este pico indica a ocorrência de uma reação autopropagante e um mecanismo aditivo descontínuo de formação de liga. Por outro lado, nenhum pico de temperatura foi observado durante o processamento da composição Ni<sub>75</sub>Al<sub>25</sub>, indicando um modo de formação de liga contínuo difusivo durante a formação do composto intermetálico Ni<sub>3</sub>Al.

**Palavras-chave:** Aluminetos de níquel; Moagem de alta energia; Mecanismos.

---

<sup>1</sup> Trabalho apresentado no 60º Congresso Anual da ABM. 25 a 28 de julho de 2005, MinasCentro – Centro de Convenções e Feiras, Belo Horizonte – MG.

<sup>2</sup> Mestrando Evaldo Toniolo Kubaski. Universidade Estadual de Ponta Grossa

<sup>3</sup> Mestrando Cleverson Moinhos. Universidade Estadual de Ponta Grossa

<sup>4</sup> Msc. Eduardo Franco Monlevade. Instituto Nokia de Tecnologia.

<sup>5</sup> Dr. José Deodoro Trani Capocchi. Escola Politécnica da USP – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

<sup>6</sup> Dr. Oswaldo Mitsuyuki Cintho. Universidade Estadual de Ponta Grossa – Departamento de Engenharia de Materiais.

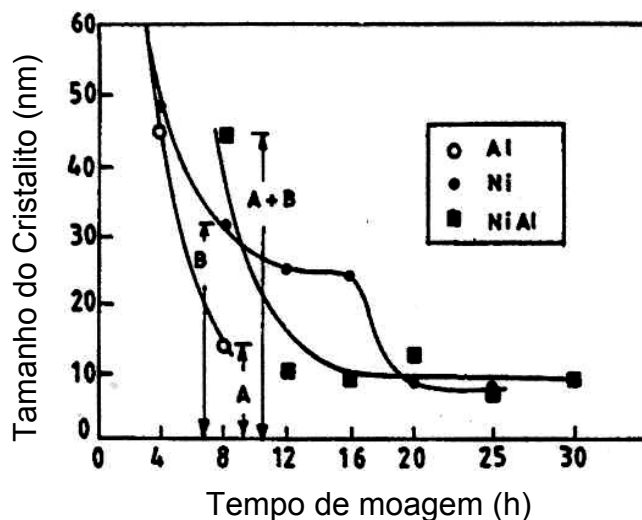
## INTRODUÇÃO

Uma quantidade significativa de pesquisa sobre compostos intermetálicos estruturais para trabalhos em alta temperatura tem sido feita nos últimos anos [1,2]. O grande interesse nestes compostos intermetálicos é devido a suas propriedades: baixa densidade, elevada temperatura de fusão, boa resistência mecânica e alta temperatura de resistência a corrosão e a oxidação [1, 3-6]. Os principais problemas para a utilização destes intermetálicos em aplicações industriais em larga escala são suas baixas ductilidade e tenacidade a fratura em temperatura ambiente [1,5-9].

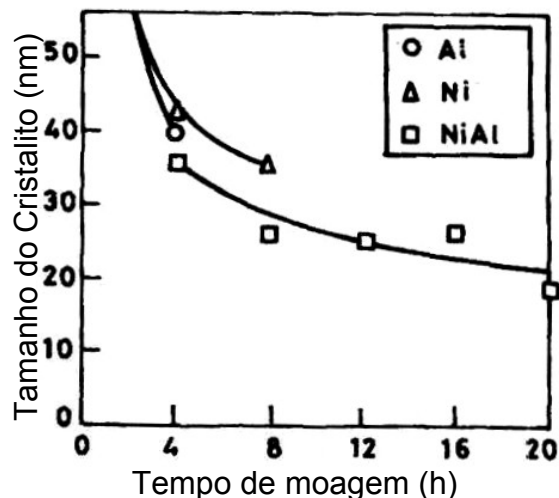
O diagrama de fases binário Ni-Al contém cinco compostos intermetálicos ( $\text{NiAl}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$ , NiAl e  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ). Entre estes intermetálicos, NiAl e  $\text{Ni}_3\text{Al}$  receberam a maioria da atenção científica porque são considerados materiais candidatos para aplicação em alta temperatura e como revestimentos [3].

Uma rota para a produção de NiAl e  $\text{Ni}_3\text{Al}$  é a moagem de alta energia (MAE) de misturas elementares de pós de Ni e Al. Durante a moagem de pós com relação estequiométrica para NiAl e  $\text{Ni}_3\text{Al}$  dois diferentes mecanismos de formação de liga são observados [10,11]. Durante a moagem do composto intermetálico NiAl acontece uma repentina reação exotérmica e o modo aditivo descontínuo de mistura ocorre, enquanto  $\text{Ni}_3\text{Al}$  é produzido por um contínuo difusivo modo de mistura, sem a ocorrência de uma reação exotérmica [10]. Os dois diferentes mecanismos podem ser avaliados medindo-se o tamanho de cristalitos para vários tempos de moagem. Quando o mecanismo aditivo descontínuo ocorre foi observado que os tamanhos dos compostos no momento de sua formação eram iguais à soma dos tamanhos de cristalito dos seus constituintes, A e B, como indicado na Figura 1. Por outro lado, o mecanismo contínuo difusivo é caracterizado por uma gradual mudança nos tamanhos dos cristalitos até que o composto seja formado, conforme mostrado na Figura 2 [10,11].

A diferença entre os dois mecanismos pode ser também estabelecida através da medição da temperatura do jarro durante a moagem.



**Figura 1.** Variação do tamanho do cristalito com o tempo de moagem mostrando a formação de NiAl pelo mecanismo aditivo descontínuo. [10]



**Figura 2.** Variação do tamanho do cristalito em função do tempo de moagem durante a formação do NiAl através do mecanismo contínuo difusivo, utilizando uma mistura  $Ni_{40}Al_{40}Cr_{20}$  [11].

Outro importante parâmetro do processo é a temperatura adiabática ( $T_{ad}$ ) [3]. A literatura mostra que o  $Ni_3Al$  e NiAl são dois compostos intermetálicos que têm elevadas temperaturas adiabática e isto é uma condição necessária, mas não suficiente, para a ocorrência de uma reação exotérmica durante a síntese [12]. A Tabela 1 mostra a temperatura adiabática para o  $Ni_3Al$  e o NiAl.

**Tabela 1.** Temperatura adiabática para os compostos NiAl e  $Ni_3Al$ . [3]

Composto intermetálico	Temperatura Adiabática (K)
NiAl	1586,5
$Ni_3Al$	1911

## EXPERIMENTAL

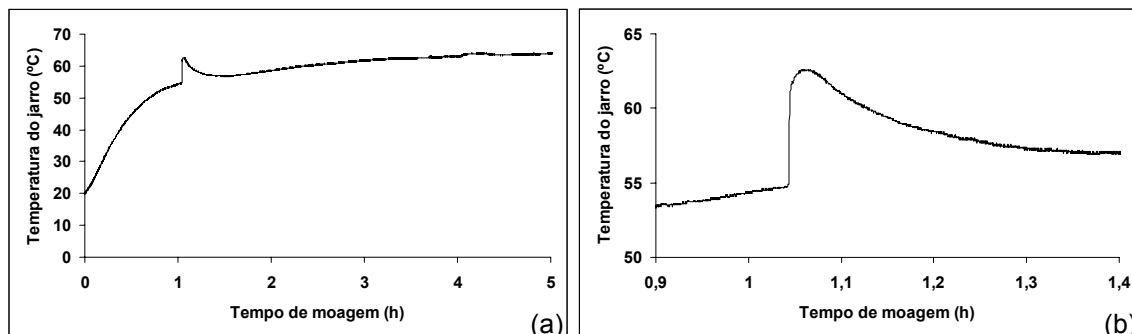
Pós de níquel e alumínio de elevada pureza foram misturados nas composições 75%Ni-25%Al e 50%Ni-50%Al (porcentagem atômica) e então submetidos a moagem de alta energia em um moinho Spex 8000 com jarro e bolas de aço. A moagem foi conduzida em atmosfera de argônio com um poder de moagem de 7:1. A temperatura do jarro foi medida utilizando um termopar tipo K fixado no fundo do jarro e um sistema de aquisição e registro de dados, "datalogger". Os pós foram caracterizados por um difratômetro Shimadzu XRD 6000 com radiação  $CuK\alpha$  e um microscópio eletrônico de varredura Jeol 6460LD.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os compostos intermetálicos  $Ni_3Al$  e NiAl foram sintetizados por moagem de alta energia no presente estudo. A moagem de misturas elementares de  $Ni_{75}Al_{25}$  e  $Ni_{50}Al_{50}$  resultaram na formação dos compostos  $Ni_3Al$  e NiAl, respectivamente.

A formação de NiAl ocorre repentinamente juntamente com uma reação exotérmica. Este efeito foi relatado por Atzmon [13] e é uma característica da moagem reativa [10]. As medidas da temperatura do jarro durante a moagem

mostraram a ocorrência de uma reação exotérmica e autopropagante. A figura 3(a) mostra a temperatura do jarro em função do tempo de moagem para a mistura  $Ni_{50}Al_{50}$  e é possível notar que existe um pico de temperatura a aproximadamente 1h de moagem. A figura 3(b) mostra uma vista detalhada do pico.



**Figura 3.** (a) Temperatura do jarro em função do tempo de moagem da mistura  $Ni_{50}Al_{50}$ . (b) Vista detalhada do pico de temperatura.

A formação do  $NiAl$  pode ser evidenciada por XRD. A figura 4 mostra difratogramas da mistura  $Ni_{50}Al_{50}$  processada em diferentes tempos de moagem. Os picos correspondentes ao  $NiAl$  aparecem de forma abrupta somente depois da ocorrência da reação. Este efeito pode ser avaliado associando-se as Figuras 3 e 4. Moagem por tempos mais longos somente reduz o tamanho do cristalito dos compostos formados, conforme pode ser observado pelo alargamento e diminuição de intensidade dos picos no difratograma.

Este comportamento é uma característica de um descontínuo aditivo modo de mistura que foi relatado anteriormente [10,11].

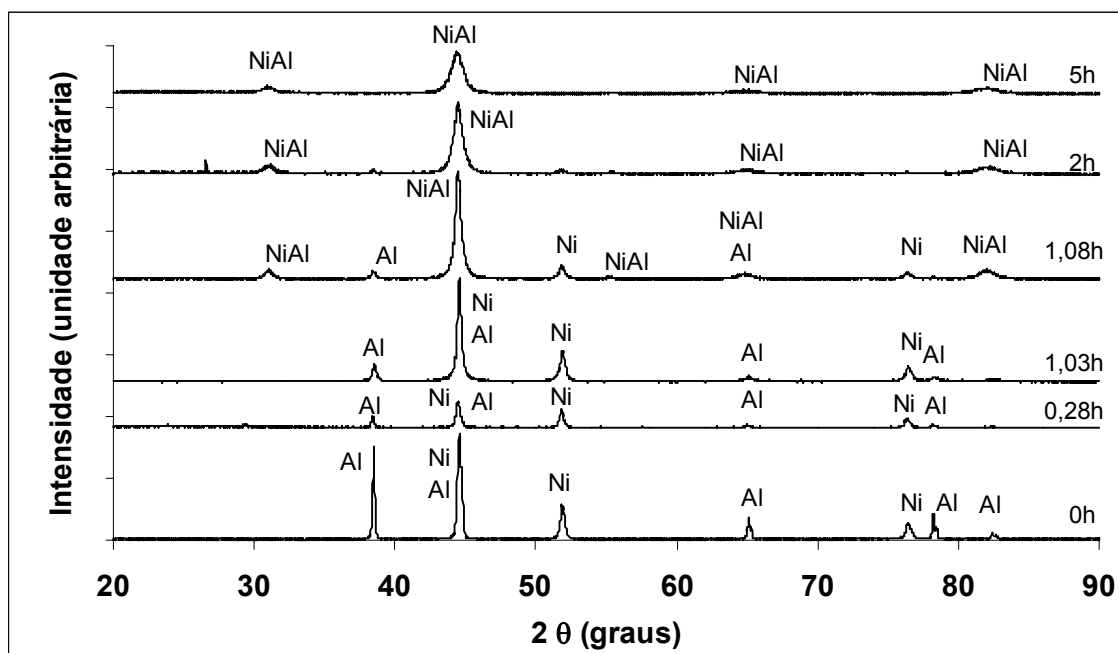
A formação dos aluminetos de níquel também pode ser avaliada através da evolução do parâmetro de rede do níquel e do alumínio durante a moagem. A tabela 2 mostra o valor do parâmetro de rede do  $NiAl$  e  $Ni_3Al$  encontrados em literatura.

No caso da formação do  $NiAl$ , até a ocorrência da reação exotérmica os parâmetros de rede do níquel e do alumínio permanecem praticamente constantes, porém, após a reação ocorre uma mudança significativa do valor do parâmetro de rede, evidenciando a formação de  $NiAl$  por meio de uma reação, conforme mostrado na Figura 5.

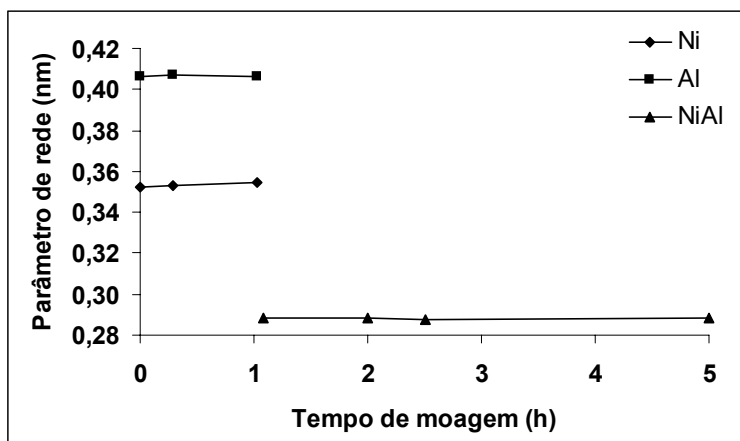
**Tabela 2.** Parâmetros de rede dos compostos intermetálicos  $Ni_3Al$  e  $NiAl$ .

Composto intermetálico	Parâmetro de rede (nm)
$Ni_3Al$	0,357 a 0,360 [14]
$NiAl$	0,2887 [15]

No caso da mistura  $Ni_{75}Al_{25}$ , nenhuma reação exotérmica é esperada durante a moagem. Durante a formação do composto intermetálico  $Ni_3Al$ , os picos referentes ao níquel no difratograma devem mudar de posição continuamente em direção a posição do pico referente ao  $Ni_3Al$  com o aumento do tempo de moagem, enquanto que nenhuma mudança é esperada para os picos de alumínio [11].



**Figura 4.** Difratogramas da mistura  $Ni_{50}Al_{50}$  em diferentes tempos de moagem, mostrando a formação do composto intermetálico NiAl.

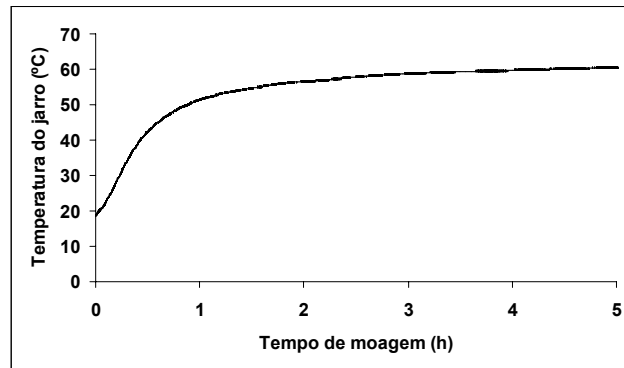


**Figura 5.** Evolução do parâmetro de rede em função do tempo de moagem durante o processamento da mistura  $Ni_{50}Al_{50}$ .

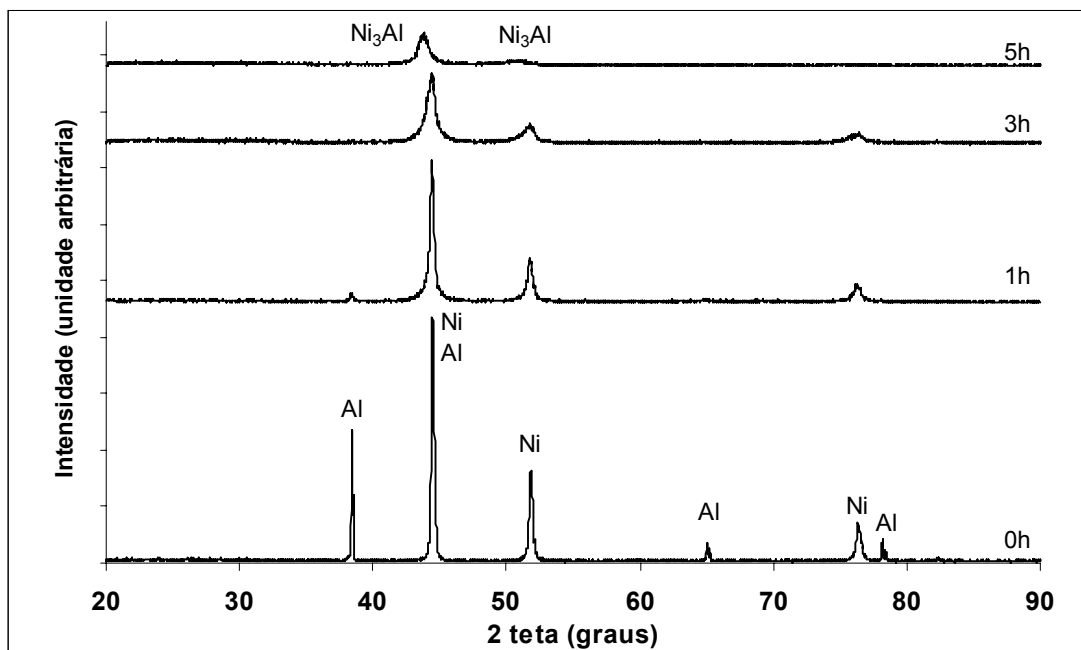
A avaliação da temperatura do jarro durante a moagem mostrou que não há a ocorrência de picos de temperatura durante o processamento da mistura  $Ni_{75}Al_{25}$ , conforme mostrado na Figura 6. Isto é uma evidência que não aconteceu nenhuma reação exotérmica e autopropagante e o composto  $Ni_3Al$  não é formado de uma maneira repentina. Os difratogramas da mistura  $Ni_{75}Al_{25}$  para diversos tempos de moagem são mostrados na Figura 7 e pode ser observado que os picos de Ni deslocam-se continuamente em direção dos picos de  $Ni_3Al$  com o aumento do tempo de moagem. Nenhuma mudança nos picos de Al foi observada. Após 5h de moagem, as posições dos picos de Ni são iguais às posições dos

picos referentes ao  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Em estágios intermediários de moagem há uma ligeira diferença entre as posições dos picos de Ni e  $\text{Ni}_3\text{Al}$  foi observada.

A formação de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  pelo deslocamento contínuo de picos é uma característica do modo de mistura contínuo difusivo [10,11]. Difratogramas similares aos da Figura 7 são encontrados em outras referências [16-18].

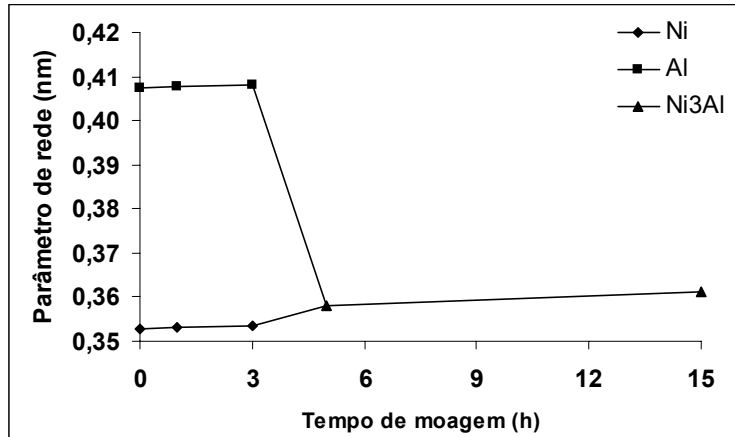


**Figura 6.** Temperatura do jarro em função do tempo de moagem da mistura  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ .



**Figura 7.** Difratogramas da mistura  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$  em diferentes tempos de moagem, mostrando a formação do composto intermetálico  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .

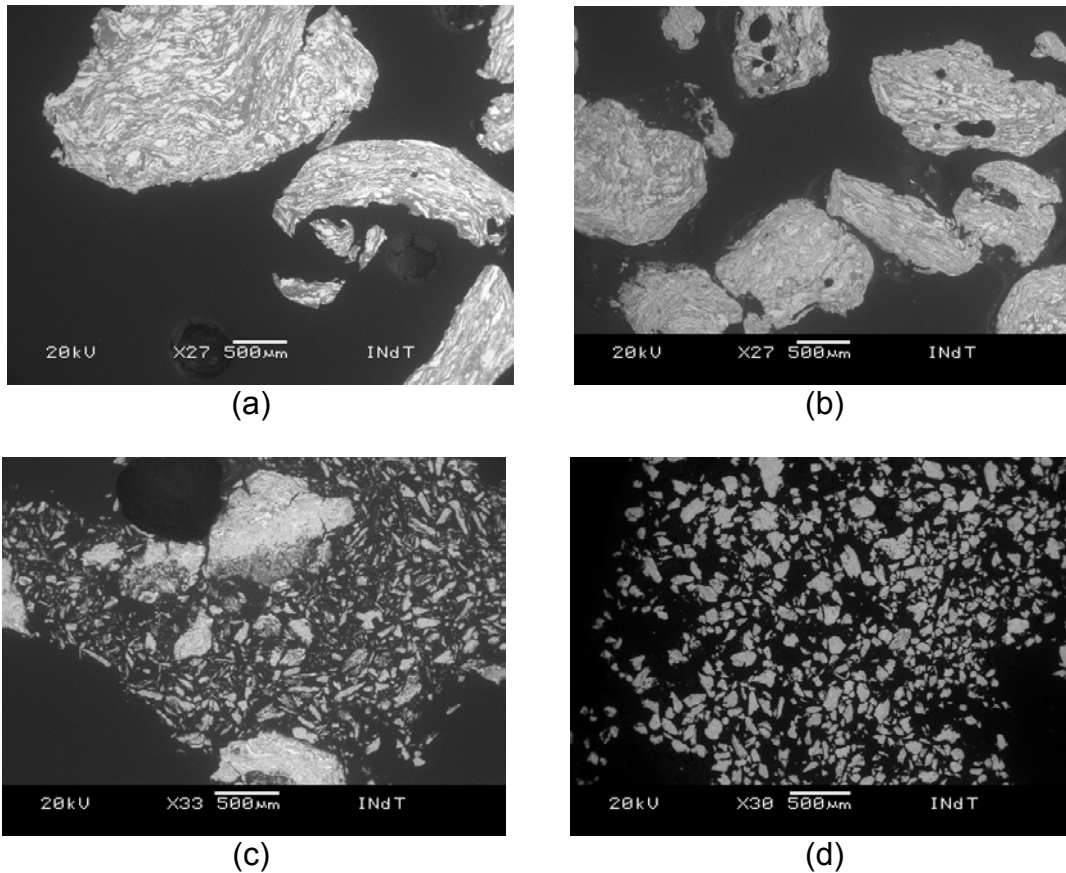
Da mesma forma que para o  $\text{NiAl}$ , é possível verificar a formação do composto  $\text{Ni}_3\text{Al}$  analisando a variação dos parâmetros de rede do níquel e do alumínio em função do tempo de moagem. Neste caso, como não há a ocorrência de uma reação exotérmica durante a moagem, os parâmetros de rede do níquel e do alumínio tendem a mudar gradualmente até atingir o valor do parâmetro de rede do  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , conforme mostrado na Figura 8. Este efeito também é reportado por Lü *et al* [18].



**Figura 8.** Evolução do parâmetro de rede em função do tempo de moagem durante o processamento da mistura Ni<sub>75</sub>Al<sub>25</sub>.

Pabi e Murty [10] sintetizaram NiAl e Ni<sub>3</sub>Al usando um moinho planetário e, naquele estudo, a formação dos compostos intermetálicos ocorreu somente depois de 15h de moagem. No entanto, foi possível produzir NiAl com um pouco mais de 1h de moagem utilizando um moinho Spex e a formação do Ni<sub>3</sub>Al ocorreu após 5h de moagem, de acordo com este trabalho. Este fato certamente decorre da maior intensidade energética associada ao moinho Spex, considerando os parâmetros de moagem utilizados.

Microscopia eletrônica de varredura também foi utilizada para caracterizar os pós, com o objetivo de avaliar o progresso da moagem. A Figura 9 mostra micrografias eletrônicas de varredura de amostras em diferentes tempos de moagem. No início da moagem é possível observar linhas de soldagem a frio, mostrando que os mecanismos de moagem já iniciaram. Ainda, o tamanho das partículas aumenta durante os estágios iniciais de moagem também devido a ocorrência de soldagem a frio. Todavia, em maiores tempos de moagem, não é possível notar soldagem a frio das partículas, com o aumento utilizado, e o tamanho de partículas começar a diminuir. A barra nas micrografias indica o aumento das imagens.



**Figura 9.** Imagens de MEV (elétrons retroespalhados) mostrando o progresso da moagem para a mistura  $Ni_{50}Al_{50}$ . (a) 17min de moagem. (b) 30min. (c) 65min. (d) 1h18.

## CONCLUSÕES

$NiAl$  e  $Ni_3Al$  foram sintetizados por meio de moagem de alta energia a partir de misturas elementares com relação estequiométrica.

Durante a formação do composto  $NiAl$  ocorre uma reação exotérmica. Um pico de temperatura evidencia esta reação quando a temperatura do jarro é medida durante a moagem. Este comportamento é uma característica do modo de mistura aditivo descontínuo.

O mecanismo que ocorre durante a formação de  $Ni_3Al$  é contínuo difusivo. Neste caso, não foi verificada a ocorrência de uma reação exotérmica nem de um pico de temperatura.

Os tempos de moagem necessários para a produção dos compostos intermetálicos  $NiAl$  e  $Ni_3Al$  usando um moinho Spex são menores que os tempos necessários quando um moinho planetário é utilizado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 KOCH, C.C. Intermetallic Matrix Composites Prepared by Mechanical Alloying. **Materials Science and Engineering**, v. A244, p. 39-48, 1998.
- 2 YAMAGUCHI, M.; INUI, H.; ITO, K. High-Temperature Structural Intermetallics. **Acta Materialia**, v. 48, p. 307-322, 2000.
- 3 MORSI, K. Review: reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic



- materials. **Materials Science and Engineering**, v. A299, p. 1-15, 2001.
- 4 HELD, O.; BRAGANTI, J.P.; KUHNAST, F.A. Calorimetric and structural analysis of the new phase  $\text{Al}_{33}\text{Ni}_{16}\text{Zr}_{51}$  produced by direct synthesis and mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 290, p. 197-202, 1999.
  - 5 SHEE, S.K.; PRADHAN, S.K.; DE, M. Effect of alloying, on the microstructure and mechanical properties of  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 265, p. 249-256, 1998.
  - 6 CHENG, T. Microstructures and room temperature mechanical properties of  $\text{NiAl}$  prepared by high pressure reaction sintering. **Journal of Materials Science**, v. 31, p. 1997-2007, 1996.
  - 7 SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 1-184, 2001.
  - 8 BOZIC, D.; ILIC, N.; MITKOV, M.; JOVANOVIC, M.T.; ZDUJIC, M. A comparative study of microstructure, mechanical and fracture properties of  $\text{Ni}_3\text{Al}$ -based intermetallics produced by powder metallurgy and standard melting casting processes. **Journal of Materials Science**, v. 31, p. 3213-3221, 1996.
  - 9 CZEPPE, T.; WIERZBINSKI, S. Structure and mechanical properties of  $\text{NiAl}$  and  $\text{Ni}_3\text{Al}$ -based alloys. **International Journal of Mechanical Sciences**, v. 42, p. 1499-1518, 2000.
  - 10 PABI, S.K.; MURTY, B.S. Mechanism of mechanical alloying in  $\text{Ni-Al}$  and  $\text{Cu-Zn}$  systems. **Materials Science and Engineering**, v. A214, p. 146-152, 1996.
  - 11 PABI, S.K.; JOADAR, J.; MANNA, I.; MURTY, B.S. Nanocrystalline phases in  $\text{Cu-Ni}$ ,  $\text{Cu-Zn}$  and  $\text{Ni-Al}$  systems by mechanical alloying. **Nanostructured Materials**, v. 9, pp. 149-152, 1997.
  - 12 TAKACS, L. Metal-Metal Oxide Systems for Nanocomposite Formation by Reaction Milling. **Nanostructured Materials**, v. 2, p. 241-249, 1993.
  - 13 ATZMON, M. *In situ* thermal observation of explosive compound-formation reaction during mechanical alloying. **Physical Review Letters**, v. 64, p.487, January, 1990.
  - 14 STOLOFF, N.S. Physical and mechanical metallurgy of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  and its alloys. **International Materials Reviews**, v. 34, n. 4, p. 153-183, 1989.
  - 15 MIRACLE, D. B. The physical and mechanical properties of  $\text{NiAl}$ . **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 41, n. 3, p. 649-684, 1993.
  - 16 CHEN, Y.; CHUNG, D. D. L. Nickel aluminide ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) fabricated by reactive infiltration. **Journal of Materials Science**, v. 31, p. 2117-2112, 1996.
  - 17 SOHN, H.Y.; WANG, X. Mathematical and experimental investigation of the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of  $\text{TiAl}_3$  and  $\text{Ni}_3\text{Al}$  intermetallic compounds. **Journal of Materials Science**, v. 31, p. 3281-3288, 1996.
  - 18 LÜ, L.; LAI, M.O.; ZHANG, S. Fabrication of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  Intermetallic Compound Using Mechanical Alloying Technique. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 48, p. 683-690, 1995.

# NI-AL INTERMETALLICS SYNTHESIS USING HIGH ENERGY MILLING<sup>1</sup>

*Evaldo Toniolo Kubaski<sup>2</sup>  
Cleverson Moinhos<sup>3</sup>  
Eduardo Franco Monlevade<sup>4</sup>  
José Deodoro Trani Capocchi<sup>5</sup>  
Oswaldo Mitsuyuki Cintho<sup>6</sup>*

## **Abstract**

Ni<sub>3</sub>Al and NiAl intermetallic compounds in the Ni-Al system were synthesized by mechanical alloying of elemental powder blends in a Spex type mill. Two compositions were used: 75%Ni-25%Al and 50%Ni-50%Al (atomic percentage), in order to produce Ni<sub>3</sub>Al and NiAl compounds. The milling was carried out in inert atmosphere with a 1:7 powder-to-ball ratio. Measurements of jar temperature during powder mixture processing were done in order to evaluate the two mechanisms of alloying showed by the literature. The formation of Ni<sub>3</sub>Al and NiAl was examined at different milling times using X-ray diffraction analysis (XRD). Lattice parameter variation with milling time was also observed. MA (Mechanical Alloying) of elemental blend Ni<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> composition showed a temperature peak around 1h of milling and it indicates the occurrence of a self-propagating reaction and discontinuous additive mode mechanism. On the other hand, no peak was observed during processing of Ni<sub>75</sub>Al<sub>25</sub> composition, indicating a continuous diffusive mode of alloying during the formation of Ni<sub>3</sub>Al intermetallic compound.

**Key-words:** Nickel aluminides; Mechanical alloying; Mechanisms.

---

<sup>1</sup> *Work to be submitted to 60<sup>th</sup> Annual Congress of ABM – July, 25-28, 2005, Belo Horizonte -MG*

<sup>2</sup> *Evaldo Toniolo Kubaski. Universidade Estadual de Ponta Grossa*

<sup>3</sup> *Cleverson Moinhos. Universidade Estadual de Ponta Grossa*

<sup>4</sup> *MSc. Eduardo Franco Monlevade. Instituto Nokia de Tecnologia.*

<sup>5</sup> *Dr. José Deodoro Trani Capochi. Escola Politécnica da USP – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.*

<sup>6</sup> *Dr. Oswaldo Mitsuyuki Cintho. Universidade Estadual de Ponta Grossa – Departamento de Engenharia de Materiais.*