



DETERMINAÇÃO DAS ENTALPIAS DE FORMAÇÃO DE INTERMETÁLICOS DO SISTEMA Ni-Al ATRAVÉS DA TÉCNICA DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA¹

Evaldo Toniolo Kubaski²
Oswaldo Mitsuyuki Cintho³
José Deodoro Trani Capocchi⁴

Resumo

As composições Ni₂₀Al₈₀, Ni₂₅Al₇₅, Ni₄₀Al₆₀, Ni₅₀Al₅₀, Ni₆₀Al₄₀ e Ni₇₅Al₂₅ (% atômica) foram aquecidas em um equipamento de análises térmicas devidamente calibrado. Os experimentos foram conduzidos a uma taxa de 10°C/min com uma atmosfera dinâmica de argônio. Cada composição foi aquecida até o término da ocorrência do pico exotérmico de formação da fase intermetálica correspondente e também até 1480°C. Os produtos destes experimentos foram analisados por difratometria de raios X para verificar a formação dos intermetálicos. Análises de variância foram empregadas para auxiliar na interpretação dos resultados. A metodologia adotada permitiu a determinação das entalpias de formação dos compostos Ni₂Al₃ e Ni₃Al e os valores obtidos foram, respectivamente, 167,3 kJ/mol e 92,6 kJ/mol. A entalpia de formação experimental do Ni₂Al₃ foi 18% inferior ao valor de literatura (204,2 kJ/mol) e no caso do Ni₃Al o valor experimental foi 6% superior ao encontrado na literatura (87,3 kJ/mol).

Palavras-chave: Sistema Ni-Al; Entalpia de formação.

DETERMINATION OF THE ENTHALPY OF FORMATION OF Ni-Al INTERMETALIC COMPOUNDS USING DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY TECHNIQUE

Abstract

The compositions Ni₂₀Al₈₀, Ni₂₅Al₇₅, Ni₄₀Al₆₀, Ni₅₀Al₅₀, Ni₆₀Al₄₀ and Ni₇₅Al₂₅ (at. %) were heated in a calibrated thermal analysis equipment. All runs were conducted at a heating rate of 10°C/min under a dynamic argon atmosphere. Each composition was heated until the completion of the corresponding exothermic reaction responsible for intermetallic compound formation, and, also heated to 1480°C. The products obtained were characterized using X ray diffraction in order to identify the intermetallic compounds that were synthesized. Moreover, the results were evaluated using variance analysis. As a result, enthalpies of formation of Ni₂Al₃ and Ni₃Al compounds were determined by means of this methodology. Experimental values were 167 kJ/mol and 93 kJ/mol for Ni₂Al₃ and Ni₃Al, respectively. The former is 18% lower than the value found on literature, while the latter is 6% greater.

Key words: Ni-Al system; Enthalpy of formation.

¹ Contribuição técnica ao 65° Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Engenheiro de Materiais. M.E. Aluno de Doutorado. Escola Politécnica da USP – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. evaldotk@usp.br

³ Engenheiro de Materiais. M.E. Dr. Professor Adjunto. Universidade Estadual de Ponta Grossa – Departamento de Engenharia de Materiais. omcintho@uepg.br

⁴ Engenheiro Metalúrgico. M.E. PhD. Livre Docente. Professor Titular. Escola Politécnica da USP – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. jdtpoc@usp.br



1 INTRODUÇÃO

Os compostos intermetálicos do sistema Ni-Al, especialmente NiAl e Ni₃Al, receberam, nas últimas décadas, grande atenção da comunidade científica internacional por serem candidatos para aplicações estruturais em temperaturas elevadas. No caso do NiAl, seus principais atrativos são a sua elevada temperatura de fusão (1.638°C na composição estequiométrica) e relativa baixa densidade (5.860 kg/m³) em comparação a superligas à base de Ni.⁽¹⁾ No entanto, ligas à base destes intermetálicos apresentam baixas ductilidade e tenacidade à fratura em temperatura ambiente e esta característica dificulta o seu uso em escala industrial. Como tentativas de solucionar estes problemas e outras dificuldades de processamento, várias rotas de produção foram propostas ao longo dos anos. Estas rotas incluem: dopagem do intermetálico com adições de boro;⁽²⁾ solidificação rápida;⁽³⁾ um novo processo para a fusão de intermetálicos, denominado processo Exo-melt (marca registrada);⁽⁴⁾ moagem de alta energia;⁽⁵⁾ utilização de ferro e cromo como elementos de liga.⁽⁶⁾ Dentro de muitas destas técnicas de fabricação, faz-se necessário o conhecimento do comportamento das ligas Ni-Al durante o seu aquecimento e, dessa forma, o objetivo deste trabalho é determinar as entalpias de formação dos compostos NiAl₃, Ni₂Al₃, NiAl e Ni₃Al através da técnica de calorimetria diferencial de varredura a partir de misturas elementares de pós de Ni e Al.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Prepararam-se amostras, com 3 g cada, das composições mostradas na Tabela 1. Ao todo, foram preparadas seis misturas de pós com seis composições diferentes que foram homogeneizadas por 1 h. Essa tabela mostra também as composições em porcentagem atômica e em massa das referidas misturas, além dos tamanhos médios de partículas dos reagentes. Destaca-se que as composições Ni₂₅Al₇₅, Ni₅₀Al₅₀, Ni₄₀Al₆₀ e Ni₇₅Al₂₅ correspondem, respectivamente, à estequiometria dos compostos NiAl₃, Ni₂Al₃, NiAl e Ni₃Al.

Após a homogeneização, as amostras foram processadas, sob condições não isotérmicas, no equipamento de análises térmicas simultânea DTA/DSC/TG. Foram realizadas quatro corridas para cada uma das misturas, sendo que uma corrida de cada mistura foi necessariamente conduzida até 1.480°C, enquanto que as demais foram interrompidas manualmente logo após a ocorrência do pico exotérmico referente à formação dos compostos intermetálicos. Após cada corrida, cada pico foi analisado utilizando-se o programa Netzsch Proteus - Thermal Analysis, versões 4.1.2 e 4.8.5. Na Figura 1, que é um resultado de análise extraído diretamente do citado programa, estão mostrados, entre outros dados, a temperatura de ignição (T_{ig}) da reação (*Onset*) e a área do pico associada com a transformação, dada em J/g. A figura também esquematiza o ponto de interrupção da corrida para aquelas amostras cujo aquecimento foi finalizado logo após a reação exotérmica (pico exotérmico) ter sido concluída. Após o tratamento não isotérmico as amostras foram analisadas por difratometria de raios X, com o objetivo de identificar as fases formadas durante o aquecimento. Os resultados da temperatura de ignição e da área do pico exotérmico obtidos foram analisados através de uma análise de variância (Anova), com o auxílio do programa Minitab versão 15.1.30.0 e segundo a metodologia descrita por Box, Hunter e Hunter.⁽⁷⁾



Tabela 1. Composição das misturas processadas para a determinação da entalpia de formação. também estão mostrados os tamanhos médios de partículas dos reagentes

Composição (% atômica)	Composição (% em massa)	Tamanho médio do Ni (µm)	Tamanho médio do Al (µm)
Ni20Al80	Ni35,2Al64,8	13,75	36,80
Ni25Al75	Ni42Al58	26,95	36,80
Ni40Al60	Ni59,2Al40,8	13,75	36,80
Ni50Al50	Ni68,5Al31,5	26,95	36,80
Ni60Al40	Ni76,5Al23,5	13,75	36,80
Ni75Al25	Ni86,7Al13,3	26,95	36,80

A caracterização do tamanho de partículas dos reagentes foi realizada utilizando-se o equipamento de espalhamento de raios laser de baixo ângulo Malvern, modelo Mastersize Microplus V.2.19. Para a homogeneização das misturas de pós a serem processadas utilizou-se um misturador marca Willy A. Bachofen mixer, modelo T2F. Os ensaios para a determinação das entalpias de formação dos compostos intermetálicos foram conduzidos em um equipamento de análise térmica simultânea marca Netzsch, modelo STA 409C, devidamente calibrado e equipado com um sensor DSC, cuja temperatura máxima de trabalho é 1500°C. As difrações de raios-x foram realizadas em um difratômetro de raios-X marca Philips, modelo MPD 1880, operando com radiação CuK α ; a varredura das amostras foi contínua, com passo de 0,02° e tempo de 1 s. A identificação das fases nos difratogramas foi realizada utilizando-se as fichas do *Powder Diffraction File*, PDF.

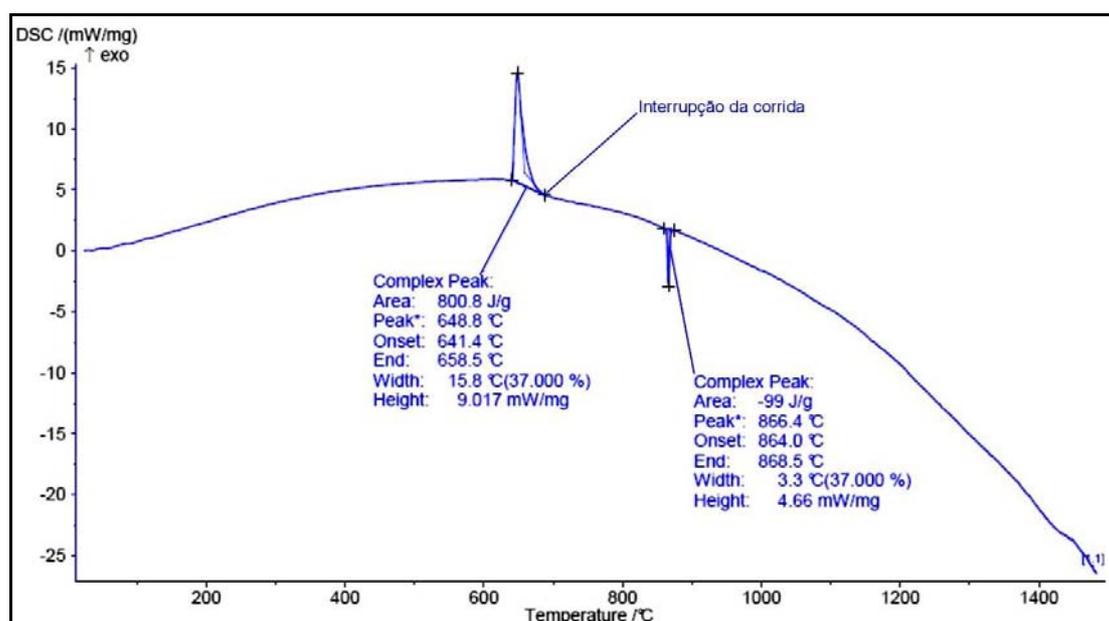


Figura 1. Resultado da análise térmica obtido no programa Netzsch Proteus.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de DSC, mostradas na Figura 2, mostram o comportamento de cada composição estudada durante o aquecimento. Ressalta-se que, nesta figura, estão mostradas uma das várias corridas conduzidas para cada uma das composições e os valores da temperatura e da área do pico indicados também se referem à corrida em questão e não à média dos valores entre todas as corridas. A composição Ni20Al80 (Figura 2a), apresentou um pico exotérmico a aproximadamente 640°C e um pico endotérmico a aproximadamente 864°C. As

composições Ni₂₅Al₇₅ (Figura 2b) e Ni₅₀Al₅₀ (Figura 2d) apresentaram um comportamento muito semelhante àquele de Ni₂₀Al₈₀, no entanto, Ni₅₀Al₅₀ apresentou a ocorrência do pico exotérmico em temperaturas mais elevadas. A mistura Ni₄₀Al₆₀, indicada na Figura 2c, teve um comportamento um pouco distinto: embora tenha apresentado um pico exotérmico e outro endotérmico em temperatura próxima à das composições anteriores, a fusão de um segundo composto (pico endotérmico a aproximadamente 1.140°C) foi verificada. De maneira distinta às demais amostras estudadas, Ni₆₀Al₄₀ não apresentou resultados reprodutíveis, fato evidenciado na Figura 2e e f; esta mistura de pós ora apresentou pico exotérmico semelhante às outras amostras (Figura 2e), ora apresentou um pico de fusão pronunciado antes da ocorrência de um pico exotérmico de relativa baixa intensidade (Figura 2f). Assim, os valores numéricos (temperatura de ignição e área do pico exotérmico) obtidos para esta composição não serão considerados no decorrer do estudo, justamente devido a esta falta de reprodutibilidade das curvas de DSC. Por outro lado, Ni₇₅Al₂₅ (Figura 2g) mostrou um pico exotérmico semelhante ao mostrado até agora, porém, mostrou um pico de fusão bastante distinto em aproximadamente 1.380°C. Um resumo dos resultados obtidos consta na Tabela 2; nesta tabela estão mostrados os valores médios da temperatura de ignição (T_{ig}) e área do pico exotérmico (A_{exo}) obtidos para cada composição, além das temperaturas correspondentes aos picos de fusão obtidos com as amostras que foram aquecidas até 1.480°C.

Os resultados da temperatura de ignição e da área do pico exotérmico mostrados na Tabela 2 foram analisados através de uma análise de variância (Anova), com o auxílio do programa Minitab versão 15.1.30.0 e segundo a metodologia descrita por Box, Hunter e Hunter.⁽⁷⁾ Os resultados da Anova estão mostrados na Tabela 3; o valor de F mostrado é a razão entre a variância devida à mudança de composição (tratamento, de acordo com a notação da tabela) e devido ao erro. Quando o valor de F é observado em relação a uma distribuição F com 4 e 14 graus de liberdade é obtido o nível de significância para este valor (valor de P na tabela). Para os dois casos, o valor de P é muito baixo, isto é, pode-se concluir que, tanto para a área do pico exotérmico quanto para a temperatura de ignição, existem diferenças estatisticamente relevantes entre as médias calculadas. As diferentes médias obtidas foram comparadas entre si utilizando-se o método de Tukey⁽⁸⁾ e, com base nesta comparação, pôde-se afirmar que, para a área do pico, somente a média referente à composição Ni₇₅Al₂₅ é estatisticamente diferente das demais, para um nível de confiança igual a 95%. De maneira semelhante, a média da temperatura de ignição obtida para a composição Ni₅₀Al₅₀ é estatisticamente diferente das demais, também para um nível de confiança igual a 95%.

O pico exotérmico ocorrido durante o aquecimento das composições Ni₂₀Al₈₀, Ni₂₅Al₇₅, Ni₄₀Al₆₀ e Ni₅₀Al₅₀ foi atribuído à formação do composto intermetálico Ni₂Al₃. Dois fatores permitiram estabelecer esta afirmação: primeiramente, de acordo com os resultados da Anova, estas composições forneceram médias das áreas do pico exotérmico com diferenças estatisticamente não significativas; além disso, os difratogramas de raios X obtidos para as amostras que foram aquecidas somente até a finalização do pico exotérmico apresentaram sempre a presença de Ni₂Al₃, conforme pode ser visto na Figura 3. Nesta figura, para Ni₂₀Al₈₀ (Figura 3a) e Ni₂₅Al₇₅ (Figura 3b) verifica-se a presença dos compostos NiAl₃ e Ni₂Al₃, além da presença de alumínio não reagido. Na Figura 3c, para a composição Ni₄₀Al₆₀, observa-se a presença dos mesmos intermetálicos, porém a presença de alumínio não é mais verificada. A composição Ni₅₀Al₅₀, cujo

difratograma está mostrado na Figura 3d indica a presença da fase Ni_2Al_3 e Ni não reagido e, também, traços de NiAl. Os picos dos difratogramas de raios X foram identificados de acordo com as fichas do PDF 87-0712 (Ni), 85-1327 (Al), 44-1188 (NiAl), 14-0648 (Ni_2Al_3), 02-0416 ($NiAl_3$), 88-0107 (Al_2O_3).

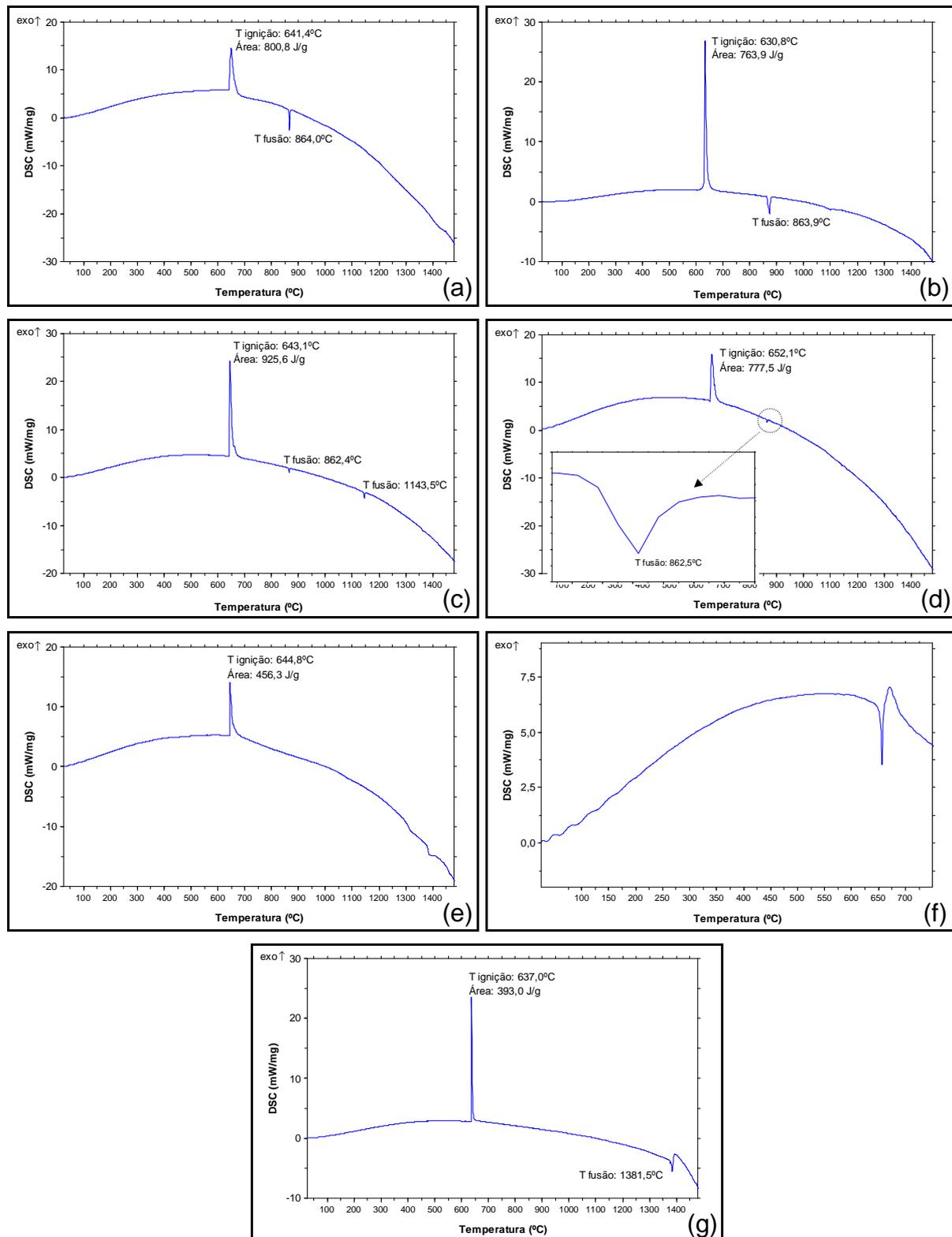


Figura 2. Curvas de DSC das composições estudadas. (a) Ni₂₀Al₈₀; (b) Ni₂₅Al₇₅; (c) Ni₄₀Al₆₀; (d) Ni₅₀Al₅₀; (e) Ni₆₀Al₄₀, curva até 1480°C; (f) Ni₆₀Al₄₀, interrompido logo após o pico; (g) Ni₇₅Al₂₅.



O processo em estudo trata-se da síntese por combustão de compostos intermetálicos do sistema Ni-Al, através do tratamento não isotérmico em um equipamento de análises térmicas e, durante este processo, diversos fatores podem influenciar a característica da reação e também as fases formadas após o término da reação exotérmica. Uma das variáveis que promove um efeito muito significativo sobre o processo de síntese por combustão é a taxa de aquecimento que os corpos de prova e/ou misturas de pós estão sujeitas. Acordo com Gasparyan e Shteinberg⁽⁹⁾, durante a síntese por combustão, o sistema Ni-Al apresenta dois picos distintos que são separados a 640°C no gráfico temperatura *versus* tempo. Este efeito foi atribuído à ocorrência de dois estágios de reação no sistema Ni-Al em baixas taxas de aquecimento. A partir de composições variando de 5% a 30% de alumínio⁽¹⁰⁾ e também a partir de uma composição com 50% de alumínio,⁽¹¹⁾ encontraram-se dois regimes de reação: regime de um pico exotérmico e regime de dois picos exotérmicos, de acordo com a taxa de aquecimento empregada.^(10,11) Para taxas de aquecimento maiores que 5 K/min somente um pico exotérmico é observado^(10,11) não importando a composição utilizada.⁽¹¹⁾ Para taxas menores que 5 K/min existe a ocorrência de dois picos exotérmicos.^(10,11) No entanto, para Philpot, Munir e Holt⁽¹⁰⁾ este fato é dependente do teor de alumínio presente na amostra; para teores de alumínio de até 25% dois picos exotérmicos foram observados, enquanto que para teores de alumínio maiores (30% de Al) somente um pico exotérmico foi observado. No regime de dois picos exotérmicos, para a composição Ni50Al50, Plazanet e Nardou,⁽¹¹⁾ utilizando a técnica de difratometria de raios X, logo após a ocorrência do primeiro pico exotérmico, encontraram a presença de níquel, alumínio e também das fases NiAl₃ e Ni₂Al₃; após a ocorrência da segunda reação (segundo pico exotérmico) as mesmas fases são detectadas, porém com mudanças em suas morfologias. Continuando o aquecimento desta mistura de pós, estas fases presentes são transformadas em NiAl, que é a fase esperada para esta composição.

Biswas *et al.*,⁽¹²⁾ estudando a composição Ni50Al50, afirmaram que o comportamento na combustão é independente da atmosfera, mas fortemente dependente da taxa de aquecimento e, ainda, na extensão da reação de pré-combustão. De acordo com estes autores, independentemente do tamanho de partículas de Ni, os experimentos com o DSC sempre mostraram dois picos: um endotérmico a aproximadamente 640°C devido à fusão do eutético rico em alumínio, seguido imediatamente por um grande exotérmico correspondente à reação de combustão principal. A análise dos difratogramas de raios X obtidos após os experimentos com o DSC indicaram a presença de NiAl₃, Ni₂Al₃, NiAl e Ni não reagido, porém, não foi detectada a presença de Al livre. Ainda, quando partículas mais grosseiras de Ni são utilizadas (tamanho médio superior a 100 µm), a formação de NiAl monofásico só ocorre para taxas de aquecimento superiores a 35°C/min; para taxas inferiores uma mistura de Ni não reagido e das fases NiAl₃, Ni₂Al₃ e NiAl é encontrada, concordando com os resultados obtidos por Plazanet e Nardou.⁽¹¹⁾ No entanto, quando partículas de Ni finas são utilizadas (tamanho médio igual a 10,94 µm) a formação de NiAl monofásico ocorre a partir de um taxa de aquecimento igual a 5°C/min, confirmando a informação que a síntese reativa no sistema Ni-Al é fortemente dependente da taxa de aquecimento.

Em taxas de aquecimento menores, a formação de NiAl₃ é favorecida pela ocorrência de uma pré-ignição antes da reação principal. Nesta pré-ignição, devido às baixas taxas de aquecimento, ocorre uma reação de difusão no estado sólido.⁽¹²⁾ Munir⁽¹³⁾ também descreveu que, com o uso de baixas taxas de aquecimento, existe a possibilidade de ocorrência de reações entre os reagentes antes do acontecimento

da reação de combustão propriamente dita. Esta reação no estado sólido aumenta a quantidade de formação da fase $NiAl_3$ e também do eutético $Al(Ni)$ e $NiAl_3$, o que promove o início da reação em temperaturas mais baixas, isto é, a presença do eutético tende a diminuir a temperatura de ignição (T_{ig}) do sistema. Por outro lado, a utilização de taxas de aquecimento mais elevadas torna desfavorável, cineticamente, a formação de $NiAl_3$ e como resultado há a formação de menor quantidade do eutético, causando um aumento da temperatura de ignição, isto é, deslocando-a para valores mais próximos da temperatura de fusão do alumínio ⁽¹²⁾. Philpot, Munir e Holt ⁽¹⁰⁾ também relataram um aumento da temperatura de ignição com o aumento da taxa de aquecimento. Ainda de acordo com Biswas *et al.*, ⁽¹²⁾ esta pré-combustão no estado sólido reduziu a exotermicidade da reação de combustão propriamente dita reduzindo a disponibilidade de superfícies não reagidas e aumentando as distâncias de difusão; além disso, a formação preferencial de $NiAl_3$ envolveu um consumo de Al mais alto, o que pode levar à conversão química incompleta no final da reação, especialmente se a temperatura atingida durante o processo não foi tão elevada para permitir a homogeneização.

Morsi ⁽¹⁾ destacou que a taxa de aquecimento atua de duas maneiras distintas. Primeiro, quanto menor a taxa de aquecimento, maior a quantidade de difusão no estado sólido, conforme descrito no parágrafo anterior. Segundo, se taxas de aquecimento muito elevadas forem empregadas há a perda de controle do processo, podendo resultar na obtenção de amostras não uniformes. Biswas *et al.* ⁽¹²⁾ verificaram a perda de forma dos corpos de prova quando taxas superiores a 35°C/min e pós de Ni de granulometria grosseira foram empregados. Diferentemente do presente estudo, os estudos de Morsi ⁽¹⁾ e Biswas *et al.* ⁽¹²⁾ foram conduzidos utilizando-se corpos de provas compactados, fato que possibilitou realizar esta análise a respeito da perda de forma após o processo. Os resultados apresentados na Figura 2 e as fases apresentadas na Figura 3 estão em concordância com aqueles descritos na literatura.

Tabela 2. Resumo dos resultados obtidos com as curvas de DSC

Composição	T_{ig} (°C)	A_{exo} (J/g)	Fusão 1 (°C)	Fusão 2 (°C)
Ni20Al80	638,1±4,3	686,8±101	864,0	...
Ni25Al75	639,2±6,0	829,2±58	863,9	...
Ni40Al60	641,7±1,5	843,5±82	862,4	1143,5
Ni50Al50	648,8±4,4	766,5±49	862,5	...
Ni75Al25	635,3±1,8	455,8±53	1381,5	...
Ni60Al40		Resultados não reprodutíveis		

Tabela 3. Análise de variância (Anova) para a área do pico exotérmico para a temperatura de ignição.

(a) Anova para área do pico exotérmico.

Fonte da variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Variância	F	P
Tratamento	4	399807	99952	21,13	0,000
Erro	14	66233	4731		
Total	18	466040			

(b) Anova para temperatura de ignição.

Fonte da variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Variância	F	P
Tratamento	4	409,4	102,3	6,58	0,003
Erro	14	217,7	15,6		
Total	18	627,1			



Assim, de acordo com o exposto, a presença de NiAl_3 nos difratogramas de raios X das composições $\text{Ni}_{20}\text{Al}_{80}$, $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ e $\text{Ni}_{40}\text{Al}_{60}$ (Figura 3a, b e c) foi atribuída às reações ocorridas no estado sólido, antes da ignição do pico exotérmico. A ignição do pico exotérmico se deu após a fusão do eutético $\text{NiAl}_3 + \text{Al}(\text{Ni})$, promovendo a formação de Ni_2Al_3 . Na composição $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$, o processo de formação das fases é o mesmo, no entanto, a quantidade de eutético formada é inferior, pois apresenta menores teores de alumínio em relação às composições $\text{Ni}_{20}\text{Al}_{80}$, $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ e $\text{Ni}_{40}\text{Al}_{60}$. Dessa forma, assumiu-se que a reação exotérmica ocorrida para estas quatro composições e detectada pelas curvas de DSC é devida à formação do composto intermetálico Ni_2Al_3 . As diferenças nos valores das médias da área do pico exotérmico encontradas podem ser atribuídas à quantidade de Ni_2Al_3 formado durante a reação, isto é, as composições mais distantes da estequiometria deste composto promoveriam uma reação com menor exotermicidade e, além disso, como uma menor quantidade de fase estaria sendo formada. Este fato também poderia estar levando a erros de leitura pelo sensor do equipamento utilizando, visto que, conforme descrito na metodologia do experimento, as massas empregadas nesta técnica são muito pequenas (da ordem de poucos miligramas).

A literatura também descreve que a estequiometria da mistura de pós reagentes é outro importante parâmetro de processo que afeta significativamente a reação em questão e as propriedades dos produtos finais. Em geral, qualquer desvio da razão estequiométrica requerida para sintetizar um dado produto resulta em uma diminuição da temperatura adiabática. Qualquer excesso tanto de reagentes ou produtos irá normalmente diminuir a exotermicidade da reação, com conseqüente redução da temperatura adiabática devido à redução da energia liberada por unidade de massa dos pós reagentes.⁽¹⁴⁾ A presença de diluentes reduzindo a exotermicidade da reação é verificada na literatura em diversos sistemas: Hf-B ,⁽¹⁵⁾ Ti-B ,^(15,16) Zr-B ,⁽¹⁵⁾ Mo-B ,⁽¹⁵⁾ Mn-B .⁽¹⁵⁾ Durante a síntese de compostos intermetálicos de níquel e alumínio, Naiborodenko e Itin^(17,18) encontraram que a taxa de combustão aumentou com o aumento do teor de alumínio na mistura inicial até um máximo para a composição Ni-31,5\%Al (massa), estequiometria do composto NiAl , e diminuiu quando a concentração de alumínio foi aumentada para 58% (massa), estequiometria do composto NiAl_3 . O uso de estequiometrias de reação próximas do composto NiAl resultou em um regime de combustão no equilíbrio, enquanto que estequiometrias próximas aos compostos Ni_3Al e NiAl_3 produziram um regime de combustão pulsante, isto é, fora do equilíbrio e em alguns casos estas amostras acabaram não reagindo. Além disso, encontrou-se que o composto intermetálico monofásico foi sintetizado na combustão de misturas com composições próximas à região monofásica do NiAl , mas produtos de combustão polifásicos foram encontrados para as outras composições. Gennari *et al.*,⁽¹⁹⁾ através de simulação em computador, também encontraram uma diminuição da temperatura de combustão ao desviar-se da estequiometria do composto NiAl , isto é, com o aumento do teor de alumínio.

Assumindo-se que toda a liberação de energia detectada na curva de DSC para $\text{Ni}_{40}\text{Al}_{60}$, cuja composição corresponde à estequiometria do intermetálico Ni_2Al_3 , foi utilizada para formação deste composto, pode-se determinar experimentalmente a sua entalpia de formação. A média da área do pico exotérmico foi $A_{\text{exo},\text{Ni}_2\text{Al}_3} = 843,5 \pm 82 \text{ J/g}$; o composto Ni_2Al_3 possui um massa molecular ($M_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}$) de 198,34 g/mol. Assim, a entalpia de formação deste composto é dada pela Equação 1:



$$\Delta H_{\text{Ni}_2\text{Al}_3, \text{exp}} = A_{\text{exo}} \cdot M_{\text{Ni}_2\text{Al}_3} \quad 1$$

fornecendo uma valor de $\Delta H_{\text{Ni}_2\text{Al}_3, \text{exp}}$ igual a 167 kJ/mol, valor este, que de acordo com as curva de DSC (Figura 2(c) e Tabela 2), foi determinado a 641,7°C (914,7 K). O valor encontrado na literatura para a entalpia de formação do Ni_2Al_3 é 282,42 kJ/mol, a 298 K.⁽¹⁾ Calculando-se o valor da literatura para a temperatura de 914,7 K obtém-se $\Delta H_{\text{Ni}_2\text{Al}_3, \text{teor}}$ igual 204,2 kJ/mol, ou seja, o valor medido experimentalmente apresenta uma diferença de 18% em relação ao valor teórico.

Por outro lado, a composição Ni75Al25, de acordo com a Anova, apresentou uma área para o pico exotérmico inferior às demais composições estudadas. De maneira semelhante às misturas mais ricas em alumínio, durante o aquecimento desta composição também há a formação de compostos intermetálicos por difusão no estado sólido, sem a associação com um pico térmico. A observação que quantidades de fases detectáveis podem ser formadas sem a associação com um pico térmico levaram Philpot, Munir e Holt,⁽¹⁰⁾ a estudar a natureza das interações ao longo de todo o processo de combustão. Estes autores estudaram os produtos das interações entre os pós de níquel e alumínio em quatro pontos ao longo do caminho da reação de uma mistura de pós com composição Ni82,5Al17,5 e tamanho médio de Ni igual a 28 μm , com taxa de aquecimento igual a 1 K/min. Para estas condições, a reação ocorreu no regime de dois picos exotérmicos e os autores examinaram os seguintes pontos através da difratometria de raios X: (a) antes da ignição do primeiro pico; (b) após o final do primeiro pico; (c) antes da ignição do segundo pico; (d) após o final do segundo pico. As amostras aquecidas até o ponto (a) indicaram a presença de NiAl_3 e Ni_2Al_3 e o primeiro pico exotérmico é atribuído à formação de Ni_2Al_3 a partir dos elementos da reação do níquel com NiAl_3 . A presença de NiAl_3 não foi detectada nas amostras aquecidas até o ponto (b). Nas amostras aquecidas até o ponto (c) revelou-se a presença de Ni_3Al como o componente principal com pequenas quantidades de Ni_2Al_3 e NiAl e, finalmente, quando as amostras foram aquecidas até o ponto (d), o produto primário foi Ni_3Al , embora quantidades minoritárias de Ni_2Al_3 e NiAl ainda continuassem presentes.

Analogamente às composições mais ricas em alumínio, o pico exotérmico ocorrido durante o aquecimento de Ni75Al25 foi atribuído à formação do composto Ni_3Al (Figura 2 g). De fato, o difratograma de raios X mostrado na Figura 4, no caso do aquecimento interrompido logo após o pico exotérmico, indicou a presença de Ni_3Al (PDF 09-0097) e NiAl , em relativa concordância com os resultados obtidos por Philpot, Munir e Holt⁽¹⁰⁾ para a composição Ni82,5Al17,5. Dessa forma, assumiu-se que toda a energia associada com o pico exotérmico mostrado na Figura 2g foi gasta para a formação do composto Ni_3Al , o que permitiu o cálculo da entalpia de formação deste composto de maneira idêntica à calculada para Ni_2Al_3 acima. A média obtida para a área do pico exotérmico para Ni75Al25 foi $A_{\text{exo, Ni}_3\text{Al}} = 455,8 \pm 53$ J/g e o composto Ni_3Al possui um massa molecular $M_{\text{Ni}_3\text{Al}}$ igual a 203,08 g/mol, assim, adequando a Equação 1 para este intermetálico chega-se a uma entalpia de formação experimental $\Delta H_{\text{Ni}_3\text{Al, exp}}$ igual a 93 kJ/mol, determinado a 635,3°C (908,3 K). O valor teórico da entalpia de formação de Ni_3Al é 153,134 kJ/mol a 298 K⁽¹⁾ e a 908,3 K obtém-se $\Delta H_{\text{Ni}_3\text{Al, teor}}$ igual a 87,3 kJ/mol. Para este caso, o valor experimental apresenta uma diferença de 6,5% em relação ao teórico. A Tabela 4 mostra um resumo dos resultados obtidos para a as entalpias de formação dos compostos Ni_2Al_3 e Ni_3Al , assim como a diferença percentual entre os valores teóricos e aqueles determinados experimentalmente.

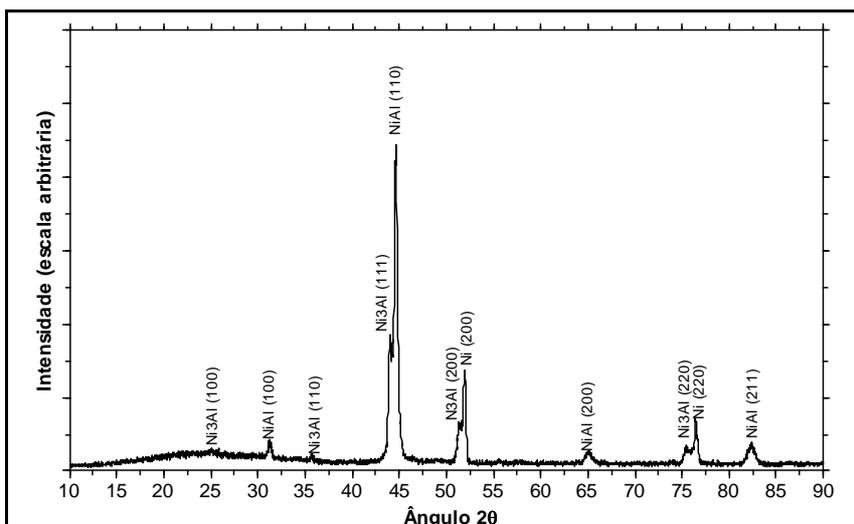


Figura 4. Difratoograma de raios X da composição Ni75Al25 com o aquecimento interrompido logo após a ocorrência do pico exotérmico na curva de DSC.

Tabela 4. Entalpia de formação (em kJ/mol) dos compostos intermetálicos Ni₂Al₃ e Ni₃Al e a diferença entre os valores teóricos e experimentais

Intermetálico	$\Delta H_{\text{teor, 298 K}}$	ΔH_{teor}	ΔH_{exp}	Diferença (%)
Ni ₂ Al ₃	282,42 ^(1, 20)	204,2 (914,7 K)	167	18
Ni ₃ Al	153,134 ^(1, 20)	87,3 (908,3 K)	93	6,5

5 CONCLUSÃO

Utilizando-se a técnica de calorimetria diferencial de varredura e nas condições de análise empregadas, foi possível a determinação experimental da entalpia de formação dos compostos intermetálicos Ni₂Al₃ e Ni₃Al. O valor obtido para o primeiro composto foi 167 kJ/mol a 914,7 K, que é 18% inferior à entalpia de formação encontrada na literatura. Para o composto Ni₃Al obteve-se 93 kJ/mol a 908,3 K, sendo 6,5% superior ao valor da literatura.

Agradecimentos

Esta pesquisa foi financiada pela Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo (FAPESP) através do auxílio à pesquisa regular nº 07/50954-0. O autor Evaldo Toniolo Kubaski agradece à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de doutorado concedida.

REFERÊNCIAS

- MORSI, K. Review: reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials. **Materials Science and Engineering A**, v.299, n.1-2, p.1-15, fev. 2001.
- LIU, C. T.; WHITE, C. L.; HORTON, J. A. Effect of boron on grain-boundaries in Ni₃Al. **Acta Metallurgica**, v.33, n.2, p.213-229, fev. 1985.
- TAUB, A. I.; HUANG, S. C.; CHANG, K. M. Improved strength and ductility of Ni₃Al by boron modification and rapid solidification **Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science**, v.15 A, n.2, p.399-402, fev. 1984.
- DEEVI, S. C.; SIKKA, V. K. Exo-melt™ process for melting and casting intermetallics. **Intermetallics**, v.5, n.1, p.17-27, 1997.



- 5 MORRIS, D. G.; MORRIS, M. A. Milling of intermetallics and attempts at their ductilisation. **Scripta Materialia**, v.34, n.1, p.45-51, jan. 1996.
- 6 ORBAN, R. L.; LUCACI, M. Ni₃Al-Fe-Cr alloy processed by combined mechanical alloying - Reactive synthesis. **Materials Science Forum**, v.534-536, p.1581-1584, 2007.
- 7 BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building**. 1 ed. New York: John Willey & Sons, 1978. 652 p.
- 8 TUKEY, J. W. Comparing Individual Means in the Analysis of Variance. **Biometrics**, v.5, n.2, p.99-114, jun. 1949.
- 9 GASPARYAN, A. G.; SHTEINBERG, A. S. Macrokinetics of reaction and thermal explosion in Ni and Al powder mixtures. **Combustion, Explosion, and Shock Waves**, v.24, n.3, p.324-330, maio 1988.
- 10 PHILPOT, K. A.; MUNIR, Z. A.; HOLT, J. B. An investigation of the synthesis of nickel aluminides through gasless combustion. **Journal of Materials Science**, v.22, n.1, p.159-169, jan. 1987.
- 11 PLAZANET, L.; NARDOU, F. Reaction process during relative sintering of NiAl. **Journal of Materials Science**, v.33, n.8, p.2129-2136, abr. 1998.
- 12 BISWAS, A.; ROY, S. K.; GURUMURTHY, K. R.; PRABHU, N.; BANERJEE, S. A study of self-propagating high-temperature synthesis of NiAl in thermal explosion mode. **Acta Materialia**, v.50, n.4, p.757-773, fev. 2002.
- 13 MUNIR, Z. A. Synthesis of high temperature materials by self-propagating combustion methods. **American Ceramic Society Bulletin**, v.67, n.2, p.342-349, fev. 1988.
- 14 MOORE, J. J.; FENG, H. J. Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters. **Progress in Materials Science**, v.39, n.4-5, p.243-273, 1995.
- 15 NOVIKOV, N. P.; BOROVINSKAYA, I. P.; MERZHANOV, A. G. Dependence of the composition of the products and the combustion rate in metal - boron systems on the ratio of the reagents. **Combustion, Explosion, and Shock Waves**, v.10, n.2, p.175-178, 1975.
- 16 HOLT, J. B.; KINGMAN, D. D.; BIANCHINI, G. M. Kinetics of the combustion synthesis of TiB₂. **Materials Science and Engineering**, v.71, n.C, p.321-327, maio 1985.
- 17 NAIBORODENKO, Y. S.; ITIN, V. I. Gasless combustion of mixtures of metal powders - II. Effect of mixture composition on the combustion rate and the phase composition of the products. **Combustion, Explosion, and Shock Waves**, v.11, n.5, p.626-629, set. 1975.
- 18 NAIBORODENKO, Y. S.; ITIN, V. I. Gasless combustion of metal powder mixtures - 1. Mechanism and details. **Combustion, Explosion, and Shock Waves**, v.11, n.3, p.293-300, maio 1975.
- 19 GENNARI, S.; MAGLIA, F.; ANSELMI-TAMBURINI, U.; SPINOLO, G. SHS (Self-sustained high-temperature synthesis) of intermetallic compounds: effect of process parameters by computer simulation. **Intermetallics**, v.11, n.11-12, p.1355-1359, 2003.
- 20 KUBASCHEWSKI, O.; ALCOCK, C. B.; SPENCER, P. J. Thermochemical Data. In: _____. **Materials Thermochemistry**. 6. ed. Oxford: Pergamon Press, 1993. p. 299.