

FORMAÇÃO DE NiAl DURANTE A MOAGEM DE ALTA ENERGIA DE MISTURAS DE PÓS DE Ni E Al NA COMPOSIÇÃO Ni₄₀Al₆₀ (% ATÔMICA)¹

*Evaldo Toniolo Kubaski²
Oswaldo Mitsuyuki Cintho³
José Deodoro Trani Capocchi⁴*

Resumo

Pós de Ni e Al foram misturados com a seguinte composição Ni₄₀Al₆₀ (% atômica). As misturas de pós foram submetidas à moagem de alta energia (MAE) por diversos tempos (1, 2, 5 e 15h), monitorando-se a evolução da temperatura do jarro. Misturas com composição Ni₄₀Al₆₀ (sem moagem) foram compactadas na forma de pastilhas (diâmetro ~8mm, altura ~2mm) e submetidas a tratamentos térmicos (700, 850 e 1000°C, por 30min, em pressões reduzidas). As propriedades termodinâmicas dos intermetálicos NiAl₃ e Ni₂Al₃ indicam que estes compostos têm preferência de formação em relação ao NiAl. Porém, após MAE da composição Ni₄₀Al₆₀ os difratogramas de raios X mostraram a formação de NiAl. Durante MAE, NiAl se forma através de uma reação exotérmica auto-propagante e, para que este tipo de reação ocorra, é necessário que a razão entre o calor de formação do composto e a capacidade calorífica a temperatura ambiente seja superior a 2000K, sendo que somente o NiAl obedece a esta condição e por isso se forma.

Palavras-chave: Moagem de alta energia; Reação auto-propagante; Sistema Ni-Al.

NiAl FORMATION DURING HIGH-ENERGY MILLING OF Ni AND Al POWDER MIXTURES WITH Ni₄₀Al₆₀ (%at) COMPOSITION

Abstract

Blends of Ni and Al powders were mixed at Ni₄₀Al₆₀ (%at) composition. High-energy milling of the blends was performed at several milling times (1, 2, 5 and 15h), evaluating jar temperature during milling. Cylindrical samples (~8mm diameter, ~2mm height) were compacted and heat treated for 30min at 700, 850 and 1000°C, in vacuum. NiAl₃ and Ni₂Al₃ thermodynamic properties indicate prior occurrence when they are compared to NiAl. However, x-ray diffraction patterns of Ni₄₀Al₆₀ blends after high-energy milling showed NiAl formation. During high-energy milling, NiAl formation happens through an exothermic and self-sustaining reaction and this kind of reactions occurs when the ratio of the heat of formation of the compound to room temperature heat capacity is greater than 2000K. NiAl follow this rule and its formation occurs.

Keywords: High-energy milling; Self-propagating reaction; Ni-Al system.

¹ *Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.*

² *MSc. Evaldo Toniolo Kubaski. Escola Politécnica da USP – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.*

³ *Dr. Oswaldo Mitsuyuki Cintho. Universidade Estadual de Ponta Grossa – Departamento de Engenharia de Materiais.*

⁴ *Dr. José Deodoro Trani Capocchi. Escola Politécnica da USP – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.*

1 INTRODUÇÃO

O diagrama de fases binário do sistema Ni-Al mostra a possibilidade de formação de cinco compostos intermetálicos: NiAl₃, Ni₂Al₃, NiAl, Ni₅Al₃ e Ni₃Al, conforme mostrado na Figura 1.⁽¹⁾ Entre estes compostos, NiAl e Ni₃Al receberam a maior parte da atenção científica, sendo escassos os relatos a respeito de propriedades mecânicas e obtenção dos demais compostos, principalmente quando a técnica de moagem de alta energia é utilizada.

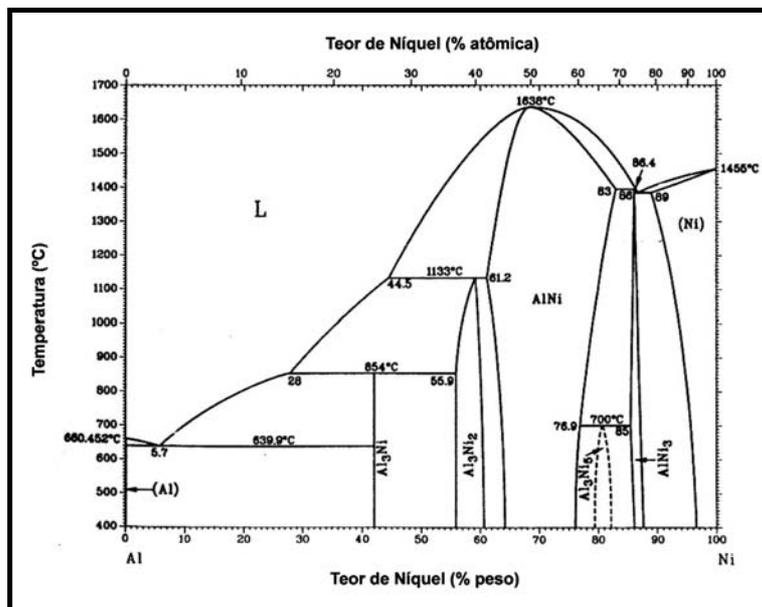


Figura 1. Diagrama de fases binário Ni-Al.⁽¹⁾

A Tabela 1 mostra a energia livre de Gibbs de formação para o NiAl₃, Ni₂Al₃ e NiAl, para três temperaturas distintas.⁽²⁾ De acordo com estas propriedades termodinâmicas, os compostos NiAl₃ e Ni₂Al₃ têm ocorrência preferencial, quando comparados com o NiAl, pois possuem valores menores da energia livre de Gibbs de formação. No entanto, vários relatos⁽³⁻⁷⁾ mostraram que durante a moagem de alta energia de misturas de pós de níquel e alumínio de composição Ni₄₀Al₆₀[‡], correspondente à estequiometria do composto Ni₂Al₃, ocorre a formação do composto NiAl, contrariando o critério de menor energia livre de Gibbs. Esta diferença é atribuída ao fato de que a moagem de alta energia pode ser considerada com uma técnica de processamento fora das condições de equilíbrio,⁽⁸⁾ no entanto, estudos mais detalhados são necessários para explicar este comportamento.

Tabela 1. Energia livre de Gibbs de formação, em kJ/mol, dos compostos NiAl₃, Ni₂Al₃ e NiAl, em três temperaturas⁽²⁾.

Temperatura (K)	Composto Intermetálico		
	NiAl ₃	Ni ₂ Al ₃	NiAl
870	-166,8	-311,0	-133,0
900	-166,2	-309,9	-131,9
920	-165,6	-309,2	-131,2

[‡] As composições citadas no texto referem-se a porcentagens atômicas, exceto quando especificado o contrário.

Assim, este trabalho tem como objetivo sugerir uma explicação, fundamentada em conceitos termodinâmicos, para a formação de NiAl durante a moagem de misturas de pós de níquel e alumínio com composição Ni₄₀Al₆₀.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Misturou-se pós de níquel e alumínio com a composição Ni₄₀Al₆₀, que corresponde à estequiometria do composto intermetálico Ni₂Al₃. Utilizou-se pós de níquel metálico, fornecido pela Vetec Química Fina LTDA, e alumínio metálico, fornecido pela Alcoa Alumínio S.A., ambos com pureza de 99,8% e com diâmetros médios iguais a 158µm e 37µm, respectivamente.

As misturas de pós foram submetidas à moagem de alta energia (MAE) em um moinho marca Spex Cert/Prep, modelo 8000 Mixer/Mill. Realizou-se moagens em diversos tempos: 1h, 2h, 5h e 15h. As moagens foram conduzidas sob atmosfera de argônio, a qual foi introduzida nos recipientes (jarros) de moagem através de uma "Glove Box". O poder de moagem empregado foi de 7:1, sendo que o poder de moagem é a relação entre a massa de bolas (corpos moedores) e a massa do material a ser processado.

Durante as moagens, monitorou-se a evolução da temperatura do jarro utilizando um termopar tipo K fixado no fundo deste e um sistema de aquisição e armazenamento de dados do tipo *Data Logger* marca Delta Ohm, modelo DO9416.

Além disso, amostras da mistura sem moagem foram compactadas na forma de corpos de prova cilíndricos com 8mm de diâmetro e aproximadamente 2,0mm de altura. A carga de compactação utilizada foi de 750kgf, o que resultou em uma pressão de 146,4MPa. Cânfora diluída em álcool etílico foi utilizada como ligante durante a compactação das amostras. Estas amostras foram submetidas à tratamentos térmicos a 700°C, 850°C e 1000°C, em pressões reduzidas (10⁻¹bar) por 30min.

Utilizou-se um difratômetro de raios X marca Shimadzu, modelo XRD6000, com radiação CuK α e um microscópio eletrônico de varredura marca Shimadzu, modelo SSX550 para a caracterização dos produtos obtidos.

Informações detalhadas a respeito das matérias-primas e da metodologia utilizada podem ser encontradas no trabalho de KUBASKI.⁽⁷⁾

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição Ni₄₀Al₆₀, conforme pode ser observado no diagrama de fases binário Ni-Al (Figura 1), corresponde à estequiometria do composto Ni₂Al₃; além disso, o Ni₂Al₃ só ocorre de forma monofásica em proporções estequiométricas. No entanto, resultados de trabalhos anteriores^(6, 7) mostraram que, durante a moagem de alta energia de uma mistura de pós com esta composição, ocorre a formação do composto NiAl. A Figura 2 mostra difratogramas de raios X da mistura com composição Ni₄₀Al₆₀ em diversos tempos de moagem, sendo possível observar a formação de NiAl a partir de 2h de moagem.

Em misturas de pós de, tratadas termicamente sem a realização prévia de moagem de alta energia, encontrou-se uma mistura entre as fases NiAl₃ e Ni₂Al₃, sem ser verificada a presença de NiAl, conforme pode ser observado nos difratogramas da Figura 3. A identificação das fases em todos os difratogramas foi realizada utilizando-se a base de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

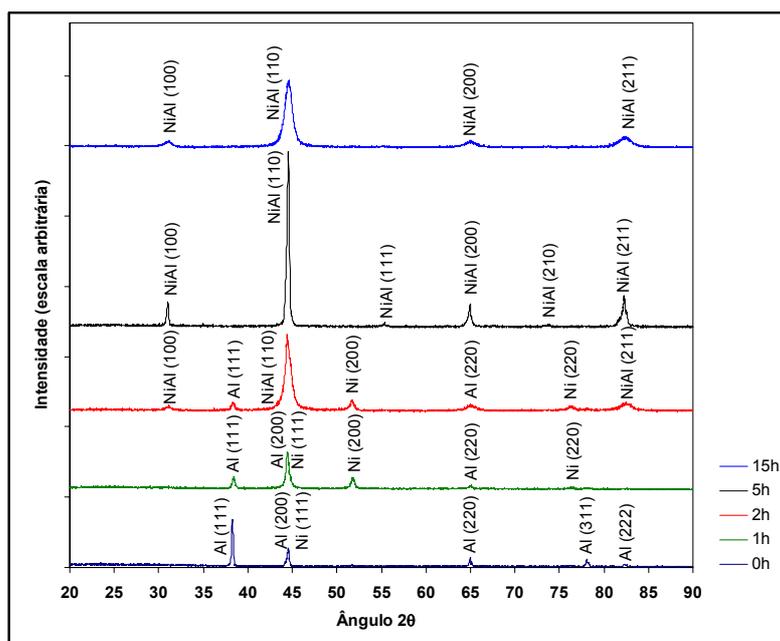


Figura 2. Difratogramas de raios X da mistura Ni₄₀Al₆₀ em diferentes tempos de moagem, mostrando a formação do composto intermetálico NiAl. Picos identificados de acordo com as fichas JCPDS 87-0712 (Ni), JCPDS 85-1327 (Al) e JCPDS 44-1188 (NiAl).

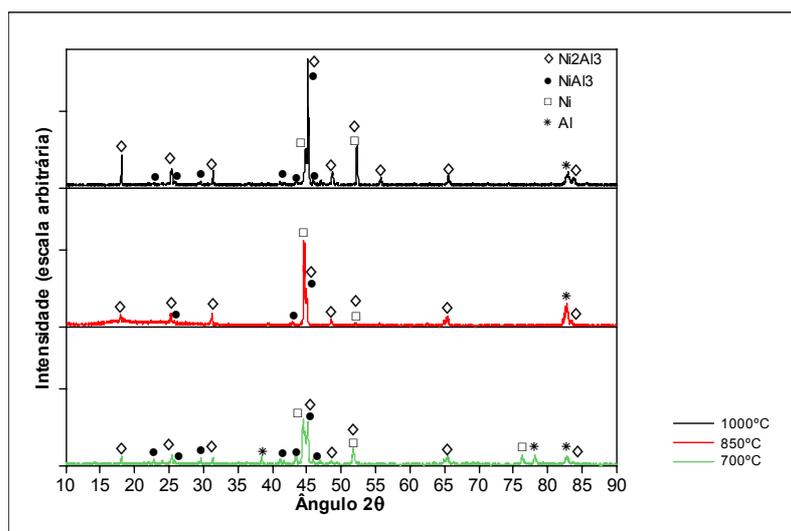


Figura 3. Difratogramas da mistura Ni₄₀Al₆₀ sem moagem e tratadas termicamente a 700°C, 850°C e 1000°C. Picos identificados de acordo com as fichas JCPDS 87-0712 (Ni), JCPDS 85-1327 (Al), JCPDS 14-0648 (Ni₂Al₃), JCPDS 02-0416 (NiAl₃).

Conforme verificado na Tabela 1, a energia livre de Gibbs de formação indica que os compostos NiAl₃ e Ni₂Al₃ têm ocorrência preferencial por apresentarem os menores valores de energia livre, assim, os resultados apresentados nos difratogramas da Figura 3 não são contraditórios àqueles previstos por este critério, pois as amostras sem moagem e tratadas termicamente mostram a presença de NiAl₃ e Ni₂Al₃ e a ausência de NiAl. Durante a moagem de alta energia, devido ao fato de que este processo ocorre em condições distantes do equilíbrio, observa-se a formação de NiAl a partir de 2h de moagem (Figura 2) e somente a presença de níquel e alumínio em suas formas elementares para tempos inferiores.

Durante a moagem de alta energia, a formação do composto NiAl, nas condições de moagem empregadas, ocorre de maneira repentina através de uma

reação exotérmica auto-propagante, em concordância com resultados apresentados em trabalhos anteriores.^(4,9-11) O caráter exotérmico de uma reação é freqüentemente caracterizado pela razão entre o calor de formação ($\Delta H_{f,298K}$) e a capacidade calorífica a temperatura ambiente ($C_{p,298K}$), sendo que valores $\Delta H_{f,298K}/C_{p,298K}$ maiores que 2000K são requeridos para a propagação de uma reação auto-sustentada.^(12,13)

A detecção da ocorrência da reação exotérmica durante o processo de moagem foi realizada através da medida da evolução da temperatura do jarro de moagem em função do tempo. Caso esta curva apresente um pico de temperatura, pode-se afirmar que uma reação exotérmica ocorreu. A Figura 4⁽⁶⁾ mostra a temperatura do jarro em função do tempo de moagem durante o processamento da mistura com composição Ni40Al60, onde pode ser identificado um pico, caracterizando a ocorrência da reação exotérmica. A detecção da variação brusca da temperatura do jarro como indicativo da ocorrência de reações exotérmicas é encontrada na literatura para diversos outros sistemas.⁽¹³⁻¹⁸⁾

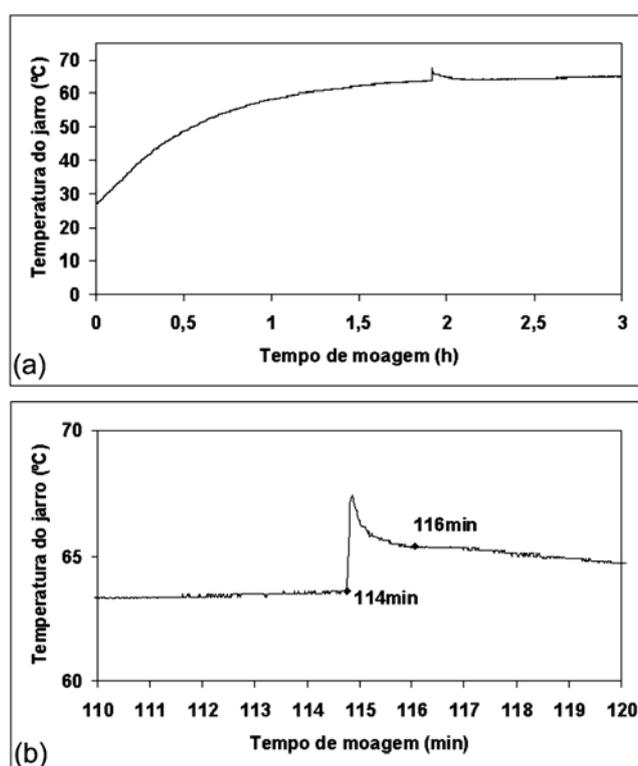


Figura 4. (a) Temperatura do jarro em função do tempo, durante a moagem da composição Ni40Al60. (b) Vista detalhada do pico de temperatura com o tempo em minutos.⁽⁶⁾

Observando-se a morfologia dos pós, antes e após o pico de temperatura mostrado na Figura 4, também é possível notar diferenças significativas que auxiliam a evidenciar a ocorrência da reação exotérmica. A Figura 5 mostra micrografias eletrônicas de varredura de amostras da composição Ni40Al60 processadas por 1h e 2h em moinho Spex. Após a reação exotérmica, Figura 5(b), os pós apresentaram a forma de um aglomerado de partículas menores. Antes da reação Figura 5(a), as partículas possuíam maior tamanho, não sendo possível observar que as mesmas são constituídas por um aglomerado de partículas menores. Comportamento semelhante foi observado durante a moagem de alta energia de um mistura de pós de composição Ni50Al50,⁽¹⁹⁾ além disso, morfologias semelhantes foram observadas por Grigorieva et al.⁽²⁰⁾ após 25min de moagem de uma mistura de pós com composição 68%Ni-32%Al (% peso).

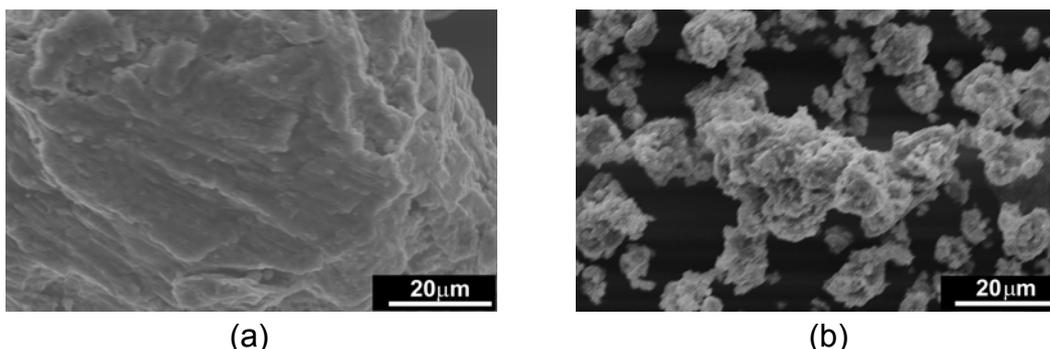


Figura 5. Micrografias eletrônicas de varredura, obtidas utilizando elétrons secundários, mostrando a diferença na morfologia dos pós. (a) 1h de moagem, antes da reação exotérmica; (b) 2h de moagem, após a reação exotérmica.

A Tabela 2 mostra os valores do calor de formação ($\Delta H_{f,298K}$) e da capacidade calorífica a temperatura ambiente ($C_{p,298K}$) para o $NiAl_3$, Ni_2Al_3 e $NiAl$. Além disso, é mostrada a razão $\Delta H_{f,298K}/C_{p,298K}$ para estes compostos intermetálicos.

De acordo com os dados da Tabela 2, os compostos $NiAl_3$ e Ni_2Al_3 não possuem $\Delta H_{f,298K}/C_{p,298K}$ maiores que 2000K, e desta forma este requisito para a ocorrência de uma reação exotérmica auto-propagante não é atendido. No entanto, o composto $NiAl$ apresenta $\Delta H_f/C_{p,298K}$ igual a 2577K e, assim, existe uma grande probabilidade de ocorrência da reação devida à ativação mecânica produzida pela moagem de alta energia. Durante o processamento da composição $Ni_{40}Al_{60}$, parte do pó que está sendo moído atinge a composição nominal do $NiAl$ e por isso, há a ocorrência da reação exotérmica auto-propagante no interior do jarro de moagem, levando à formação de $NiAl$. A reação auto-propagante torna-se possível devido à redução do tamanho de partículas, à mistura dos componentes entre si e devido ao aumento no número de defeitos quimicamente ativos, efeitos estes que são promovidos pela moagem de alta energia. Porém, a reação é incompleta e não atinge todo o material que está sendo processado, pois picos de Ni e Al ainda podem ser vistos nos difratogramas de raios X para 2h de moagem (Figura 2), mesmo após a formação de $NiAl$ já ter ocorrido. Os picos de Ni e Al só deixam de ser observados nos difratogramas de raios X para tempos mais longos de moagem (5h e 15h).

Tabela 2. Calor de formação à temperatura ambiente ($\Delta H_{f,298K}$), capacidade calorífica a temperatura ambiente ($C_{p,298K}$) e razão $\Delta H_{f,298K}/C_{p,298K}$ para o $NiAl_3$, Ni_2Al_3 e $NiAl$ *. ⁽²¹⁾

Intermetálico	$\Delta H_{f,298K}$ (kJ/mol)	$C_{p,298K}$ (J/mol.K)	$\Delta H_{f,298K}/C_{p,298K}$ (K)
$NiAl_3$	-150,624	94,9	1588
Ni_2Al_3	-282,42	116,29	486
$NiAl$	-118,407	45,95	2577

4 CONCLUSÕES

Durante a moagem de alta energia de misturas de pós de Ni e Al com composição $Ni_{40}Al_{60}$ há a formação do composto $NiAl$, devido ao fato deste composto se formar através de uma reação exotérmica auto-propagante. A reação de formação de $NiAl$ possui um elevado caráter exotérmico, caracterizado pelo fato da razão $\Delta H_{f,298K}/C_{p,298K}$ ser igual a 2577K, ou seja, superior a 2000K.

* BARIN *et al*, 1977 apud MORSI, 2001, p. 3.

A reação de formação do NiAl não é completa, ou seja, não atinge a totalidade do pó que está sendo processado, pois mesmo após o aparecimento de picos referentes ao NiAl nos difratogramas de raios X, picos de Ni e Al em suas formas elementares continuam sendo visíveis.

Agradecimentos

O autor Evaldo Toniolo Kubaski agradece à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de doutorado concedida.

REFERÊNCIAS

- 1 NASH, P.; SINGLETON, M. F.; MURRAY, J. L. Al-Ni (Aluminum-Nickel). **ASM Handbook - Alloy Phase Diagrams**. 10. ed. Materials Park: ASM International, 1992. p. 2.49.
- 2 RÓG, G.; BORCHARDT, G.; WELLEN, M.; LÖSER, W. Determination of the activities in the (Ni + Al) alloys in the temperature range 870 K to 920 K by a solid-state galvanic cell using a CaF₂ electrolyte. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v.35, n.2, p.261-268, 2003.
- 3 PORTNOY, V. K.; BLINOV, A. M.; TOMILIN, I. A.; KUZNETSOV, V. N.; KULIK, T. Formation of nickel aluminides by mechanical alloying and thermodynamics of interaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v.336, n.1-2, p.196-201, 2002.
- 4 PABI, S. K.; MURTY, B. S. Mechanism of mechanical alloying in Ni-Al and Cu-Zn systems. **Materials Science and Engineering A**, v.214, n.1-2, p.146-152, 1996.
- 5 MURTY, B. S.; SINGH, K. H. S.; PABI, S. K. Synthesis of nanocrystalline NiAl over a wide composition range by mechanical alloying. **Bulletin of Materials Science**, v.19, n.3, p.565-571, 1996.
- 6 KUBASKI, E. T.; MOINHOS, C.; CAPOCCHI, J. D. T.; CINTHO, O. M. Síntese do composto intermetálico Ni₂Al₃ utilizando moagem de alta energia e tratamentos térmicos. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 61. 2006, Rio de Janeiro. **Anais...** São Paulo: ABM, 2006, v. 61. p. 1084-1090. 1 CD ROM.
- 7 KUBASKI, E. T. **Síntese de compostos intermetálicos do sistema Ni-Al utilizando moagem de alta energia**. 2005, 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2005.
- 8 SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v.46, n.1-2, p.1-184, 2001.
- 9 CARDELLINI, F.; MAZZONE, G.; MONTONE, A.; VITTORI ANTISARI, M. Solid state reactions between Ni and Al powders induced by plastic deformation. **Acta metallurgica et materialia**, v.42, n.7, p.2445-2451, 1994.
- 10 KUBASKI, E. T.; MOINHOS, C.; MONLEVADE, E. F.; CAPOCCHI, J. D. T.; CINTHO, O. M. Síntese de intermetálicos do sistema Ni-Al por meio de moagem de alta energia. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 60. 2005, Belo Horizonte. **Anais...** São Paulo: ABM, 2005, v. 60. p. 2168-2177. 1 CD ROM
- 11 LIU, Z. G.; GUO, J. T.; HU, Z. Q. Mechanical alloying of the Ni-Al(M) (M≡Ti,Fe) system. **Materials Science and Engineering A**, v.192-193, n.2, p.577-582, 1995.
- 12 MUNIR, Z. A.; ANSELMINI-TAMBURINI, U. Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion. **Materials Science Reports**, v.3, n.7-8, p.277-365, 1989.

- 13 TAKACS, L.; SOIKA, V.; BALAZ, P. The effect of mechanical activation on highly exothermic powder mixtures. **Solid State Ionics**, v.141-142, p.641-647, 2001.
- 14 TAKACS, L. Solid state reactions induced by ball milling. **Hyperfine Interactions**, v.111, n.1-4, p.245-250, 1998.
- 15 DEIDDA, C.; DELOGU, F.; COCCO, G. In situ characterisation of mechanically-induced self-propagating reactions. **Journal of Materials Science**, v.39, n.16, p.5315-5318, 2004.
- 16 MANAI, G.; DELOGU, F.; SCHIFFINI, L.; COCCO, G. Mechanically induced self-propagating combustions: Experimental findings and numerical simulation results. **Journal of Materials Science**, v.39, n.16, p.5319-5324, 2004.
- 17 MARTIM, D. R.; PALLONE, E. M. J. A.; BOTTA F, W. J.; TOMASI, R. Síntese de pós compósitos do sistema Al_2O_3 -AlNi usando moagem reativa de alta energia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 16. 2004, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: UFRGS, 2004, 1 CD ROM
- 18 TAKACS, L. Combustion phenomena induced by ball milling. **Materials Science Forum**, v.269-272, n.2, p.513-522, 1998.
- 19 KUBASKI, E. T.; MOINHOS, C.; CAPOCCHI, J. D. T.; CINTHO, O. M. Powder morphology during NiAl intermetallic compound synthesis. In: ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS, 4. 2005, Recife. **Anais...** Recife: UFPE, 2005, v. 4. 1 CD ROM.
- 20 GRIGORIEVA, T.; KORCHAGIN, M.; LYAKHOV, N. Combination of SHS and mechanochemical synthesis for Nanopowder technologies. **KONA**, n.20, p.144-158, 2002.
- 21 MORSI, K. Review: reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials. **Materials Science and Engineering A**, v.299, n.1-2, p.1-15, 2001.