

# PROCESSAMENTO DE UMA MISTURA DE PÓS COM COMPOSIÇÃO $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$ POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E TRATAMENTOS TÉRMICOS<sup>1</sup>

Evaldo Toniolo Kubaski<sup>2</sup>  
Cleverson Moinhos<sup>3</sup>  
José Deodoro Trani Capocchi<sup>4</sup>  
Osvaldo Mitsuyuki Cintho<sup>5</sup>

## Resumo

Pós de Ni e Al foram misturados com composição  $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$  (% atômica). As misturas de pós foram submetidas à moagem de alta energia em um moinho Spex 8000 Mixer/Mill por 1h, 2h, 5h e 15h sob atmosfera de argônio. Durante as moagens, a temperatura do jarro foi monitorada. Os produtos das moagens foram compactados na forma de pastilhas e tratados termicamente, em pressões reduzidas, a 600°C, 650°C e 700°C. Utilizou-se difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura para a caracterização dos produtos das moagens e tratamentos térmicos. O monitoramento da temperatura do jarro indicou a ocorrência de uma reação exotérmica a aproximadamente 72min de moagem. Os difratogramas de raios X da amostra moída por 1h indicaram a presença de Ni e Al, enquanto que, para os demais tempos, encontrou-se o composto NiAl, sendo este formado por meio de uma reação exotérmica. Após o tratamento térmico, os difratogramas de raios X para todos os tempos de moagem indicaram um mistura das fases  $\text{Ni}_3\text{Al}$  e NiAl. A análise por microscopia eletrônica de varredura não indicou diferenças morfológicas que permitissem caracterizar as fases presentes após o tratamento térmico.

**Palavras-chave:** Aluminetos de níquel; Moagem de alta energia;  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$ .

## PROCESSING OF A $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$ POWDER MIXTURE USING HIGH-ENERGY MILLING AND HEAT TREATMENTS

### Abstract

$\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$  (at. %) blends were mixed using Ni and Al powders. The blends were milled in a Spex 8000 Mixer/Mill. Millings were carried out under argon atmosphere for 1h, 2h, 5h and 15h. Jar temperature during milling was evaluated. The milling products were compacted and then heat treated at 600°C, 650° and 700°C, under vacuum. The as-milled and heat-treated samples were characterized using a X-ray diffractometer and a scanning electron microscope. An exothermic reaction took place at about 72min of milling. After 1h of milling, X-ray patterns showed the presence of Ni and Al in their elemental forms. For 5h and 15h X-ray patterns showed NiAl peak and this intermetallic compound was synthesized through an exothermic reaction. After heat treatments, all X-ray patterns showed two phases: NiAl and  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . It was not possible to characterize these two phases by morphological details in scanning electron micrographs.

**Key words:** Nickel aluminides; Mechanical alloying;  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$ .

---

<sup>1</sup> Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

<sup>2</sup> MSc. Evaldo Toniolo Kubaski. Escola Politécnica da USP – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

<sup>3</sup> MSc. Cleverson Moinhos. Escola Politécnica da USP – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

<sup>4</sup> Dr. José Deodoro Trani Capocchi. Escola Politécnica da USP – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

<sup>5</sup> Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho. Universidade Estadual de Ponta Grossa – Departamento de Engenharia de Materiais.

## INTRODUÇÃO

No diagrama de fases binário do sistema Ni-Al verifica-se a possibilidade de formação de cinco compostos intermetálicos:<sup>(1)</sup> NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, NiAl, Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> e Ni<sub>3</sub>Al, conforme mostrado na Figura 1. Porém, inicialmente, a fase Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> não era incluída neste diagrama<sup>(2)</sup> e a região onde o composto Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> aparece era atribuída ao campo NiAl+Ni<sub>3</sub>Al. A presença da fase Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> foi sugerida por Litvinov e Arkhangel'skaya<sup>(3)</sup> e confirmada posteriormente em diversos estudos.<sup>(4-7)</sup>

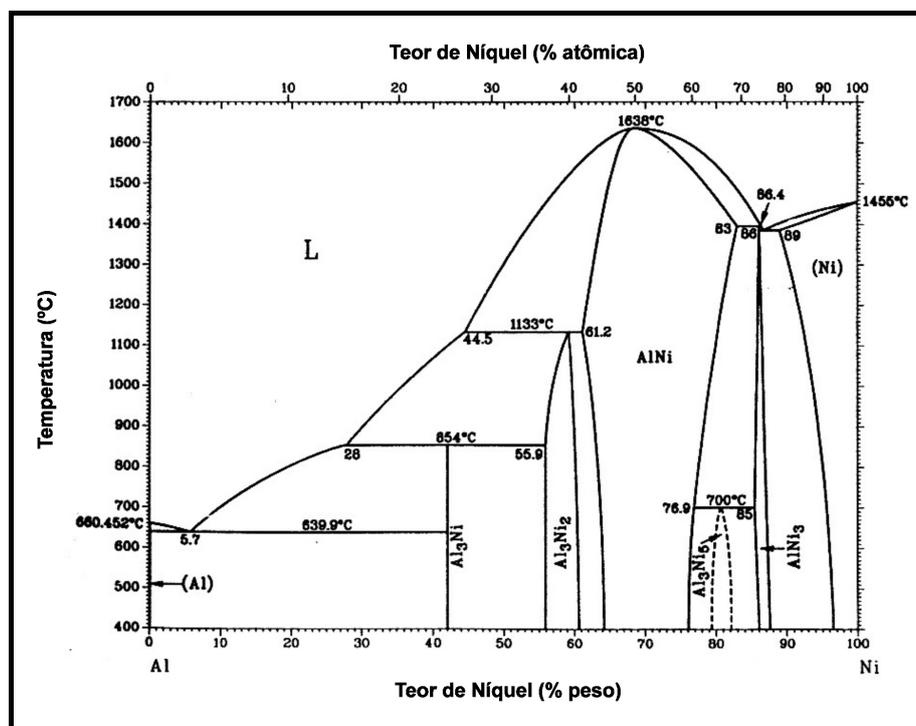


Figura 1. Diagrama de fases binário do sistema Ni-Al.<sup>(1)</sup>

De um modo geral, a obtenção da fase Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> envolve uma transformação martensítica, onde uma composição rica em níquel é aquecida até o campo monofásico NiAl e então resfriada bruscamente. Este resfriamento brusco da fase NiAl gera uma microestrutura martensítica. A martensita resultante é então revenida a temperaturas próximas a 500°C e 600°C por longos tempos. A fase Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> surge como resultado deste revenido.<sup>(5-6)</sup>

Apesar da comprovação da existência da fase Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>, as informações existentes na literatura referentes aos limites de seu campo no diagrama de fases ainda não são definitivas. Além disso, relatos a respeito de suas propriedades e aplicações são praticamente inexistentes.

A moagem de alta energia de misturas de pós elementares de Ni e Al, com composições próximas à estequiometria do composto Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> também fornecem resultados divergentes. Pabi e Murty<sup>(8)</sup> ao realizarem a moagem de alta energia de misturas de pós com composição Ni<sub>65</sub>Al<sub>35</sub> e Ni<sub>67</sub>Al<sub>33</sub> obtiveram uma mistura das fases NiAl e Ni<sub>3</sub>Al. Cardellini *et al.*,<sup>(9)</sup> obtiveram uma solução sólida de Al em Ni ao realizarem a moagem de alta energia de uma mistura com a composição Ni<sub>67</sub>Al<sub>33</sub>. Portnoy *et al.*<sup>(10)</sup> relataram a obtenção do composto Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>, juntamente com o composto NiAl ao processarem a mistura Ni<sub>62,5</sub>Al<sub>37,5</sub> em um moinho vibratório. Os resultados entre os trabalhos diferem entre si porque condições de moagem e moinhos diferentes foram utilizados; os trabalhos de Pabi e Murty<sup>(8)</sup> foram realizados

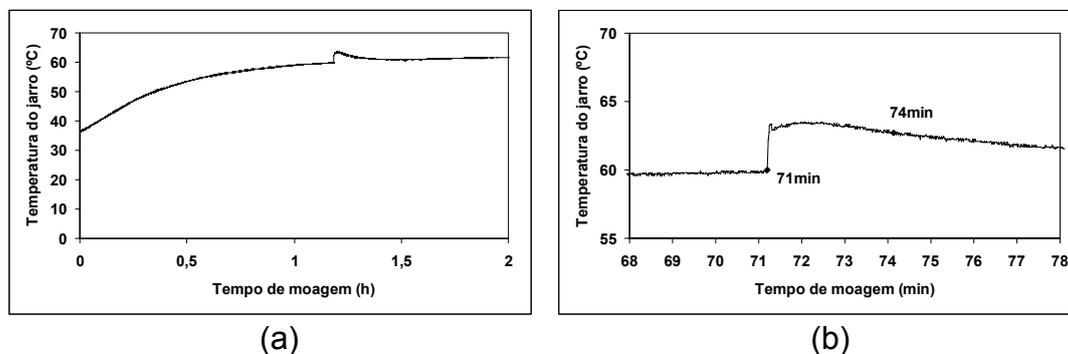
em um moinho planetário, enquanto que Cardellini *et al.*<sup>(9)</sup> utilizaram um moinho Spex 8000.

## EXPERIMENTAL

Pós de Ni e Al foram misturados com composição  $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$  (% atômica). As misturas de pós foram submetidas à moagem de alta energia em um moinho Spex 8000 Mixer/Mill por 1h, 2h, 5h e 15h sob atmosfera de argônio. O poder de moagem empregado foi 7:1. Não se utilizou nenhum agente controlador de processo, e durante as moagens, a temperatura do jarro foi monitorada utilizando um termopar tipo K fixado no fundo do jarro de moagem e um sistema de aquisição e armazenamento de dados do tipo *Data Logger* marca Delta Ohm, modelo DO9416. Os produtos das moagens foram compactados na forma de pastilhas e tratados termicamente, em pressões reduzidas ( $10^{-1}$ bar), a 600°C, 650°C e 700°C por 30min. Utilizou-se um difratômetro de raios X marca Shimadzu, modelo XRD6000, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  e um microscópio eletrônico de varredura marca Shimadzu, modelo SSX550 para a caracterização dos produtos das moagens e tratamentos térmicos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a moagem da composição  $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$  verificou-se a ocorrência de uma reação exotérmica através do monitoramento da temperatura do jarro, conforme pode ser observado na Figura 2. A detecção da variação brusca da temperatura do jarro como indicativo da ocorrência de reações exotérmicas é encontrada na literatura para diversos outros sistemas.<sup>(11-22)</sup>

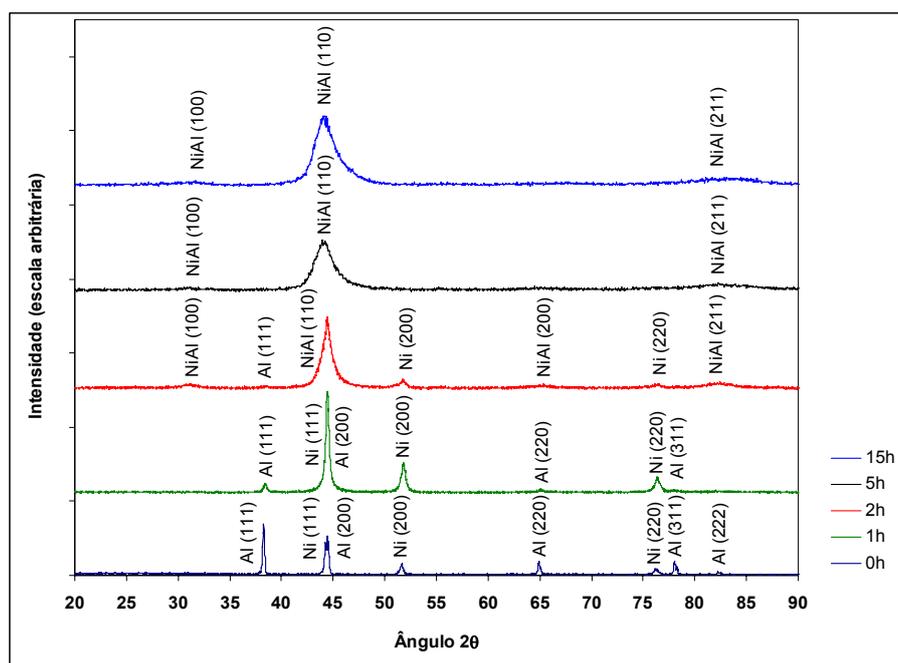


**Figura 2.** (a) Temperatura do jarro em função do tempo, durante a moagem da composição  $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$ . (b) Vista detalhada do pico de temperatura com o tempo em minutos.

A Figura 2 mostra que a reação exotérmica ocorreu entre aproximadamente 71min e 74min de moagem. No entanto, a reação exotérmica demonstrada na Figura 2 não se refere a formação do composto intermetálico  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$ , cuja composição  $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$  corresponde, mas sim à formação do composto  $\text{NiAl}$ . A formação do composto  $\text{NiAl}$  está mostrada nos difratogramas de raios X da Figura 3.

Na Figura 3 é possível observar que para até 1h de moagem somente picos referentes ao Ni e Al em suas formas elementares são encontrados. Para 2h de moagem a presença do composto  $\text{NiAl}$  pôde ser observada, porém sempre acompanhada de picos de Ni. A presença de Ni para tempos de moagem de 2h pode ser explicada no fato de que esta composição possui excesso de Ni em relação à formação de  $\text{NiAl}$ . Com 5h e 15h de moagem, somente os picos referentes

ao composto NiAl são visualizados e os picos de Ni não foram mais detectáveis por difratometria de raios X.



**Figura 3.** Difratoogramas de raios X da mistura Ni<sub>62,5</sub>Al<sub>37,5</sub> 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).

Assim, a obtenção do composto Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> não foi possível somente através da moagem de alta energia da composição em estudo, confirmando os resultados de trabalhos anteriores.<sup>(8,9)</sup> Deste modo, os pós que foram ativados mecanicamente através da moagem de alta energia foram compactados e tratados termicamente a 600°C, 650°C e 700°C por 30min, em pressões reduzidas. Esta técnica de ativação mecânica dos pós para posterior tratamento térmico foi utilizada com sucesso por Kubaski *et al.*<sup>(23)</sup> para a obtenção do composto intermetálico Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>.

No entanto, para a composição Ni<sub>62,5</sub>Al<sub>37,5</sub> os resultados dos tratamentos térmicos não indicaram em nenhum momento a presença da fase Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>. Os difratogramas de raios X das amostras tratadas termicamente a 600°C, 650°C e 700°C estão mostrados nas Figuras 4, 5 e 6, respectivamente. Os picos dos difratogramas foram identificados de acordo com as fichas JCPDS 87-0712 (Ni), JCPDS 85-1327 (Al) e JCPDS 44-1188 (NiAl). O composto Ni<sub>3</sub>Al foi identificado de acordo com Portnoy *et al.*,<sup>(10)</sup> Sohn e Wang,<sup>(24)</sup> Chen e Chung<sup>(25)</sup> e Lü, Lai e Zhang.<sup>(26)</sup>

As Figuras 4, 5 e 6 mostram como produtos dos tratamentos térmicos uma mistura dos compostos NiAl e Ni<sub>3</sub>Al. As amostras tratadas termicamente a 600°C e 650°C (Figuras 4 e 5) apresentaram somente traços de Ni<sub>3</sub>Al, enquanto que nas amostras tratadas a 700°C os picos referentes a este composto estão em maior número e melhores definidos. Outros trabalhos<sup>(9,10)</sup> também obtiveram uma mistura dos compostos NiAl e Ni<sub>3</sub>Al como produtos do tratamento térmico de amostras com composições próximas a estequiometria do composto Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> previamente ativadas mecanicamente por moagem de alta energia.

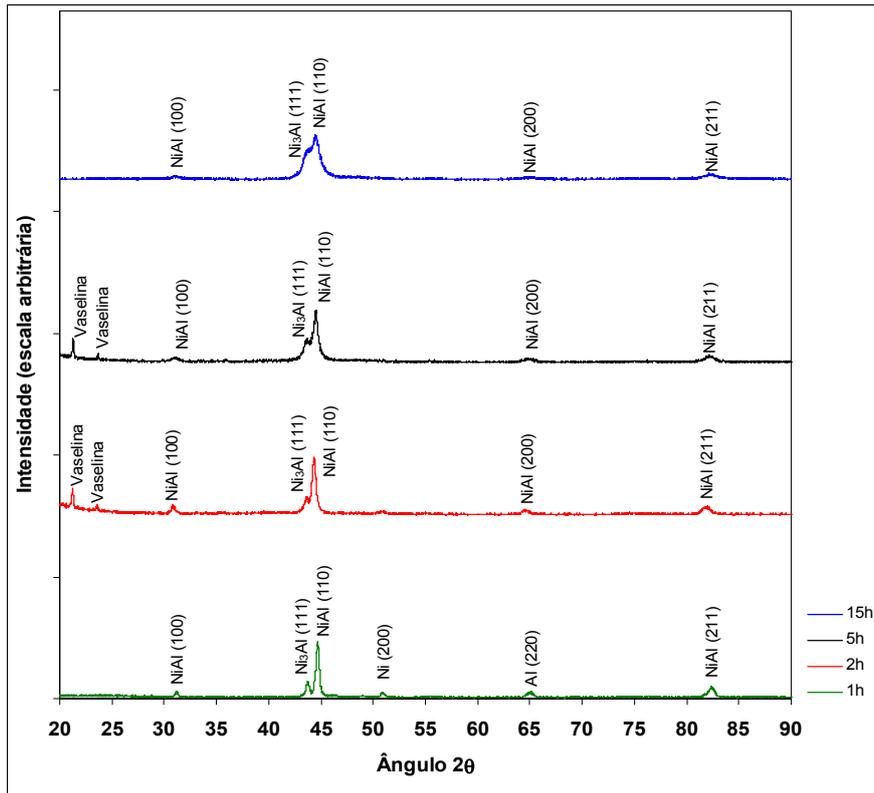


Figura 4. Difratoigramas de raios X das amostras da composição  $\text{Ni}_{62.5}\text{Al}_{37.5}$  moídas e tratadas termicamente a  $600^\circ\text{C}$ .

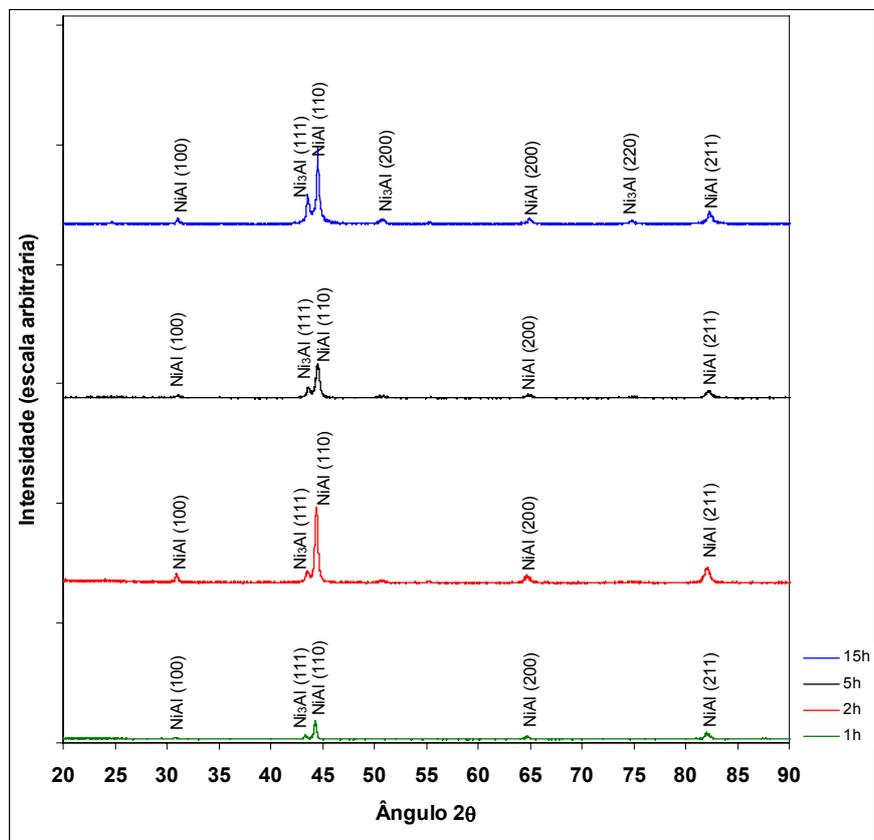
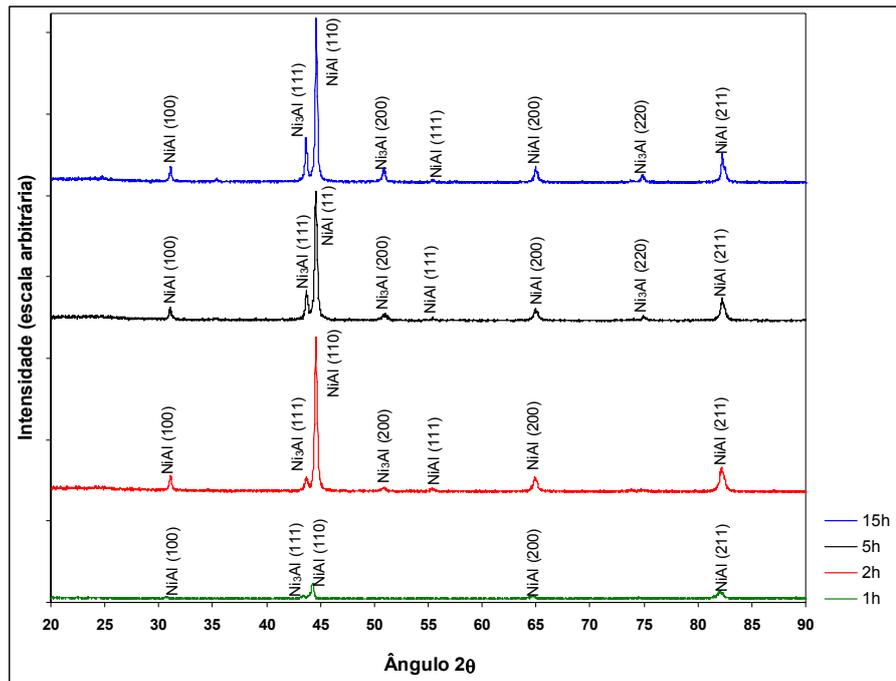
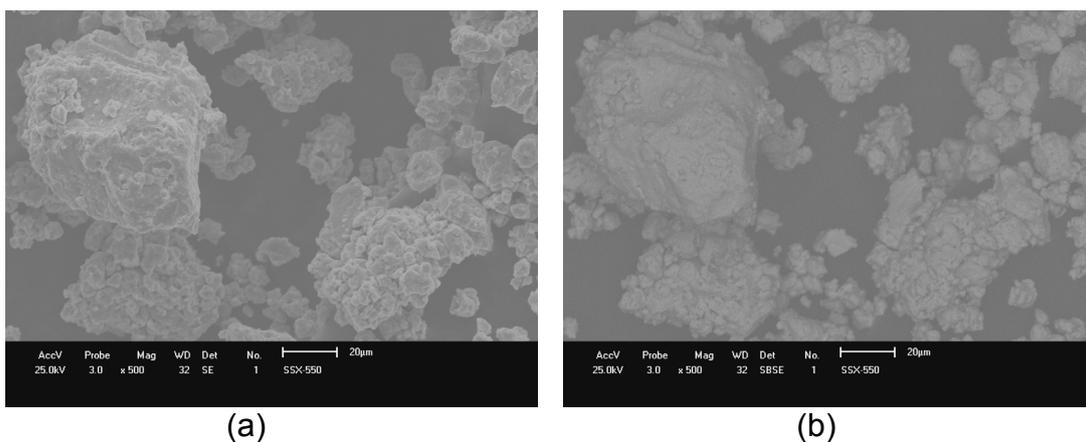


Figura 5. Difratoigramas de raios X das amostras da composição  $\text{Ni}_{62.5}\text{Al}_{37.5}$  moídas e tratadas termicamente a  $650^\circ\text{C}$ .



**Figura 6.** Difratogramas de raios X das amostras da composição  $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$  moídas e tratadas termicamente a  $700^\circ\text{C}$ .

As análises por microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários não indicaram diferenças morfológicas que permitissem diferenciar as duas fases presentes nas amostras tratadas termicamente. Da mesma forma, as análises desta amostras utilizando elétrons retroespalhados também não indicaram diferenças de contraste significativas. A Figura 7 mostra micrografias eletrônicas de varredura de amostras da composição  $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$  moídas por 15h e tratadas termicamente a  $700^\circ\text{C}$ . Outro detalhe relevante que pode ser observado na Figura 7, é o fato de que as temperaturas de tratamento empregadas não foram suficientes para promover a sinterização dos pós, assim, as amostras tratadas termicamente, são na realidade um aglomerado de partículas.



**Figura 7.** Micrografias eletrônicas de varredura de amostra de composição  $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$  moídas por 15h e tratadas termicamente a  $700^\circ\text{C}$ . (a) Imagem obtida utilizando elétrons secundários; (b) elétrons retroespalhados.

## CONCLUSÕES

A obtenção do composto  $Ni_5Al_3$  não foi possível através da ativação mecânica de uma mistura de pós de composição  $Ni_{62,5}Al_{37,5}$  seguida de tratamentos térmicos, com os parâmetros de moagem e tratamento térmico utilizados.

Para tempos superiores à 2h de moagem, o produto obtido foi sempre o intermetálico NiAl. No caso das amostras tratadas termicamente, obteve-se uma mistura dos compostos NiAl e  $Ni_3Al$ .

## Agradecimentos

Os autores Evaldo Toniolo Kubaski e Cleverson Moinhos agradecem, respectivamente, à Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Paraná e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelas bolsas de Mestrado concedidas.

## REFERÊNCIAS

- 1 NASH, P.; SINGLETON, M. F.; MURRAY, J. L. Al-Ni (Aluminum-Nickel). In: **ASM Handbook - Alloy Phase Diagrams**, v. 3. 10 Ed., Materials Park: ASM International, 1992. p. 2.49.
- 2 HANSEN, M. Al-Ni: Aluminum-Nickel. In: \_\_\_\_\_. **Constitution of Binary Alloys**. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1958. p. 118-121.
- 3 LITVINOV, V .S.; ARKHANGEL'SKAYA, A. A. Ordering of nickel-aluminium martensite. **Physics of Metals and Metallography**, v. 43, p. 127-133, 1977.
- 4 ENAMI, K.; NENNO, S. A new ordered phase in tempered 63.8Ni-1Co-Al martensite. **Transactions of the Japan Institute of Metals**, v. 19, p. 571-580, 1978.
- 5 ROBERTSON, I. M.; WAYMAN, C. M.  $Ni_5Al_3$  and the nickel-aluminum binary phase diagram. **Metallography**, v. 17, p. 43-55, 1984.
- 6 KHADKIKAR, P. S.; VEDULA, K. An investigation of the  $Ni_5Al_3$  phase. **Journal of Materials Research**, v. 2, n. 2, p. 163-167, 1987.
- 7 KHADKIKAR, P. S.; LOCCI, I. E.; VEDULA, K.; MICHAL, G. M. Transformation to  $Ni_5Al_3$  in a 63.0 at pct Ni-Al alloy. **Metallurgical Transactions**, v. 24A, p. 83-94, 1993.
- 8 PABI, S.K.; MURTY, B.S. Mechanism of mechanical alloying in Ni-Al and Cu-Zn systems. **Materials Science and Engineering**, v. A214, p. 146-152, 1996.
- 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 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, p. 196-201, 2002.
- 11 TAKACS, L. Solid state reactions induced by ball milling. **Hyperfine Interactions**, v. 111, p. 245-250, 1998.
- 12 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, p. 5319-5324, 2004.
- 13 DEIDDA, C.; DELOGU, F.; COCCO, G. *In situ* characterisation of mechanically-induced self-propagating reactions. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 5315-5318, 2004.

- 14 TAKACS, L. Combustion phenomena induced by ball milling. **Materials Science Forum**, v. 169-272, p. 513-522, 1998.
- 15 TAKACS, L.; SOICA, V.; BALÁŽ. The effect of mechanical activation on highly exothermic powder mixtures. **Solid State Ionics**, v. 141-142, p. 641-647, 2001.
- 16 TAKACS, L. Metal-Metal oxide systems for nanocomposite formation by reaction milling. **Nanostructured Materials**, v. 2, p. 241-249, 1993.
- 17 BOTTA FILHO, W. J.; TOMASI, R.; PALLONE, E. M. J. A.; YAVARI, A. R. Nanostructured composites obtained by reactive milling. **Scripta Materialia**, v. 44, p. 1735-1740, 2001.
- 18 MARTIM, D. R.; PALLONE, E. M. J. A.; BOTTA FILHO, 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.
- 19 BADURAJ, E. G.; HUBERT, K. T.; FROES, F. H.; Preparation of Ni powder by mechanochemical process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 257, p. 146-149, 1997.
- 20 ZHOU, L. Z.; GUO, J. T.; FAN, G. J. Synthesis of NiAl-TiC nanocomposite by mechanical alloying elemental powders. **Materials Science and Engineering**, v. A249, p. 103-108, 1998.
- 21 SCHAFFER, G. B.; McCORMICK, P. G. Displacement reactions during mechanical alloying. **Metallurgical Transactions**, v. 21A, p. 2789-2794, 1990.
- 22 MULAS, G.; LOISELLE, S.; SCHIFFINI, L.; COCCO, G. The mechanochemical self-propagating reaction between hexachlorobenzene and calcium hydride. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 129, p. 263-270, 1997.
- 23 KUBASKI, E. T.; MOINHOS, C.; MOTOYAMA, V.; CAPOCCHI, J. D. T.; CINTHO, O. M. Uma metodologia para a síntese do composto intermetálico  $Ni_2Al_3$ . In: ENCONTRO DE PESQUISA DA UEPG, 5., 2005, Ponta Grossa. **Resumos...** Ponta Grossa: UEPG, 2005. 1 CD ROM.
- 24 SOHN, H. Y.; WANG, X. Mathematical and experimental investigation of the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of  $TiAl_3$  and  $Ni_3Al$  intermetallic compounds. **Journal of Materials Science**, v. 31, p. 3281-3288, 1996.
- 25 CHEN, Y.; CHUNG, D. D. L. Nickel aluminate ( $Ni_3Al$ ) fabricated by reactive infiltration. **Journal of Materials Science**, v. 31, p. 2117-2121, 1996.
- 26 LÜ, L.; LAI, M. O.; ZHANG, S. Fabrication of  $Ni_3Al$  intermetallic compound using mechanical alloying technique. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 48, p. 683-690, 1995.