

SÍNTESE DE PÓS COMPÓSITOS DE NiCrAl-Al₂O₃ UTILIZANDO MOAGEM DE ALTA ENERGIA¹

*Evaldo Toniolo Kubaski²
Danielle Goya Simões³
Osvaldo Mitsuyuki Cintho⁴*

Resumo

Pós compósitos de NiCrAl-Al₂O₃ foram produzidos utilizando moagem de energia e pós de NiO, Cr e Al como reagentes. Duas composições foram preparadas: (1) 3NiO:3Cr:5,5Al; (2) 3NiO:0,903Cr:2,679Al. As composições foram homogeneizadas por 1 h e então processadas em moinho Spex CertPrep 8000M *mixer/mill*. As moagens foram conduzidas por diversos tempos, sob atmosfera de argônio, utilizando um poder de moagem igual a 7:1. Os produtos das moagens foram caracterizados através de difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e análise térmica diferencial (DTA). Os difratogramas de raios X mostraram a formação de Ni₃Al e Al₂O₃ após a Mistura 2 ter sido moída por 120 min.

Palavras-chave: NiCrAl-Al₂O₃; Moagem de alta energia; Aluminotermia.

SYNTHESIS OF NiCrAl-Al₂O₃ COMPOSITE POWDERS USING HIGH-ENERGY MILLING

Abstract

NiCrAl-Al₂O₃ composite powders were produced using high-energy milling and NiO, Cr and Al powders as starting materials. Two compositions were prepared: (1) 3NiO:3Cr:5.5Al; (2) 3NiO:0.903Cr:2.679Al. The compositions were homogenized for 1h, and then milled in a Spex CertiPrep 8000M mixer/mill. The millings were conducted for several times, under argon atmosphere, and a ball-to-powder ratio of 7:1 were used. The as-milled powders were characterized using X-ray diffraction (DRX), scanning electron microscopy (SEM) and differential thermal analysis (DTA). DRX results showed the formation of Ni₃Al and Al₂O₃ after Blend 2 have been milled for 120 min.

Key words: NiCrAl-Al₂O₃; High-energy milling; Aluminothermy.

¹ *Contribuição técnica ao 11º Seminário de Metais Não Ferrosos, 1 a 3 de setembro de 2009, São Paulo, SP.*

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

³ *Engenheira de Materiais. Escola Politécnica da USP – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. danisimões@gmail.com*

⁴ *Engenheiro de Materiais. M.E. Dr. Professor Adjunto. Universidade Estadual de Ponta Grossa – Departamento de Engenharia de Materiais. omcintho@uepg.br*

1 INTRODUÇÃO

Os aluminetos de níquel, como por exemplo, Ni₃Al, emergiram como uma nova classe de materiais para fins estruturais em temperaturas elevadas. Este composto possui um comportamento anômalo onde seu limite de escoamento aumenta com o aumento de temperatura,⁽¹⁾ comportamento característico de compostos que possuem a estrutura do Cu₃Au (L1₂). O Ni₃Al possui densidade relativamente baixa quando comparado com outras ligas projetadas para aplicações em altas temperaturas.⁽²⁾ No entanto, ligas baseadas em Ni₃Al apresentam baixas ductilidade e tenacidade à fratura em temperatura ambiente e esta característica dificulta o seu uso em escala industrial.

Como tentativas de resolver o problema de fragilidade destas ligas em baixas temperaturas e outras dificuldades de processamento, várias rotas de produção de materiais alternativos foram propostas ao longo dos anos. Estas rotas incluem: dopagem do intermetálico com adições de boro,^(3, 4) solidificação rápida,⁽⁵⁾ um novo processo para a fusão de intermetálicos, denominado processo Exo-melt (marca registrada);⁽⁶⁾ moagem de alta energia;⁽⁷⁾ utilização de ferro e cromo como elementos de liga;⁽⁸⁾ produção de compostos do tipo NiCrAl-Al₂O₃.⁽⁹⁾

O objetivo deste trabalho é obter pós compósitos de NiCrAl-Al₂O₃ utilizando moagem de alta energia e NiO, Cr e Al como reagentes. O uso de pós de NiO e Al possuem o propósito de produzir Ni e Al₂O₃ a partir da redução aluminotérmica do NiO.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados foram pós de NiO, Cr, Al e Ni e a Tabela 1 mostra seus respectivos níveis de pureza e tamanhos médios de partículas. As misturas dos reagentes foram preparadas em misturador Willy A. Bachofen, modelo T2F. As misturas, possuindo as proporções mostradas na Tabela 2, foram homogeneizadas por 1 h neste misturador. Objetivo destas misturas é produzir materiais cuja matrizes possuam as composições também mostradas na Tabela 2. As misturas de pós preparadas possuíam 10% de alumínio em excesso em relação à estequiometria da respectiva reação para garantir a ocorrência da redução aluminotérmica. Relatos da literatura sugerem a utilização de um excesso de alumínio para permitir um maior controle da reação de redução, diminuindo a sua exotermicidade; além disso, durante o processo de moagem, o alumínio pode oxidar e isto reduziria a sua quantidade disponível para a participação da reação.

Tabela 1. Pureza e tamanho médio de partículas dos reagentes.

Reagente	Pureza (% atômica)	Tamanho médio de partícula (μm)
NiO	99,9	15,75
Cr	96,2	359,56
Al	99,8	37,57

Tabela 2. Misturas de pós utilizadas

Mistura	Proporção	Reação estequiométrica	Composição da matriz (% atômica)
1	3NiO:3Cr:5,5Al	$3\text{NiO} + 3\text{Cr} + 5\text{Al} \rightarrow 3\text{NiCrAl} + \text{Al}_2\text{O}_3$	Ni33,3Cr33,3Al33,3
2	3NiO:0,903Cr:2,679Al	$3\text{NiO} + 0,903\text{Cr} + 2,435\text{Al} \rightarrow 3\text{NiCr}_{0,301}\text{Al}_{0,145} + \text{Al}_2\text{O}_3$	Ni69Cr21Al10

As misturas de pós foram processadas sob atmosfera de argônio, em um moinho Spex CertPrep 8000M *mixer/mill*, utilizando jarro e esferas confeccionados em aço. O conjunto de esferas consistiu de duas esferas de 12,7 mm de diâmetro e quatro esferas de 6,35 mm de diâmetro. O poder de moagem empregado foi 7:1 e 3 g de pó foram processados em cada corrida. A temperatura do jarro de moagem foi monitorada durante o processamento com a utilização de um termopar tipo K fixado à superfície do mesmo. As moagens foram conduzidas por 20 min, 28 min e 120 min para a Mistura 1 e 120 min para a Mistura 2.

Difratogramas de raios X foram obtidos para as misturas após a homogeneização e após o processo de moagem, utilizando um equipamento marca Philips, modelo MDP 1880, com radiação $\text{CuK}\alpha$. A análise das fases foi realizada com o uso da base de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). Micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas utilizando-se um equipamento marca Leo, modelo 440.

Os materiais homogeneizados e os produtos das moagens foram analisados por análise térmica diferencial (DTA). O equipamento empregado para este fim foi o Netzsch Simultaneous Thermal Analysis, modelo STA409C. Estas análises foram realizadas a uma taxa de aquecimento igual a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera dinâmica de argônio.

Análises químicas semi-quantitativas por fluorescência de raios X (equipamento Philips, modelo PW 2404) foram feitas com o objetivo de mensurar o nível de contaminação dos produtos das moagens.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A evolução da temperatura do jarro durante a moagem da Mistura 1 está mostrada na Figura 1. O repentino aumento de temperatura no gráfico indica a ocorrência de uma reação autopropagante induzida mecanicamente a aproximadamente 28 min de moagem. Este pico de temperatura foi atribuído à redução aluminotérmica do NiO e os difratogramas de raios X mostrados na Figura 2 confirmam esse fato. Esta figura também mostra, para comparação, o difratograma de raios X da amostra somente homogeneizada, sem o processamento no moinho Spex. Após 20 min de moagem, não foi encontrada nenhuma diferença significativa no difratograma quando comparado com a amostra homogeneizada. No entanto, após 28 min de processamento, que é o mesmo tempo do aumento de temperatura detectado, é possível observar a presença de Al_2O_3 (um dos produtos da redução aluminotérmica do NiO) e Ni_2Al_3 . O difratograma de raios X da amostra processada por 120 min indicou a presença de NiAl e Al_2O_3 ; a formação deste intermetálico para esta composição é prevista pelo diagrama de equilíbrio Al-Cr-Ni.⁽¹⁰⁾

As curvas de DTA da Mistura 1, somente homogeneizadas, após 20 e 120 min de moagem estão mostradas na Figura 3. A amostra sem moagem mostra um pico endotérmico a aproximadamente 657°C , o qual foi atribuído à fusão do alumínio, e outro pico, exotérmico, a 951°C , correspondente à redução aluminotérmica do NiO. A curva de DTA da amostra processada por 20 min também mostra a fusão do alumínio (653°C) e a redução do NiO (863°C); nota-se que a temperatura inicial da redução do NiO é aproximadamente 9% inferior após 20 min de moagem quando comparada com a amostra sem moagem. A amostra processada por 120 min no moinho Spex não apresentou eventos térmicos significativos na curva de DTA, indicando que as reações iniciaram e foram completadas durante o processo de moagem.

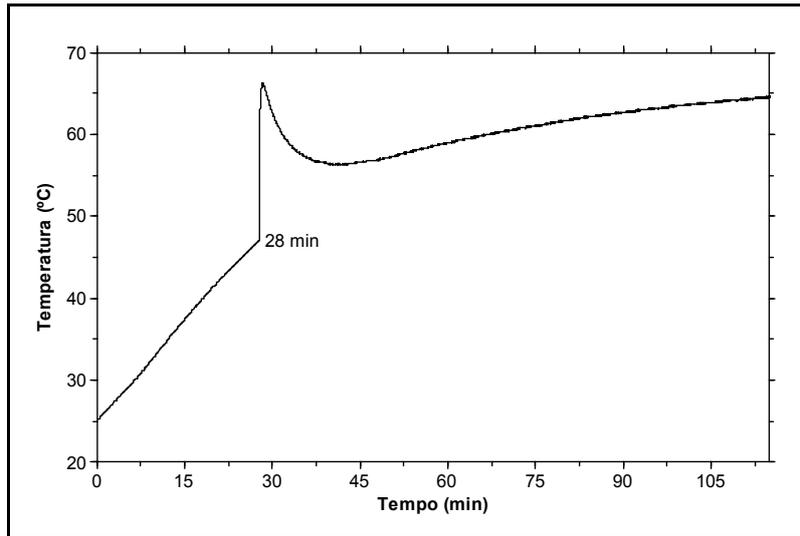


Figura 1. Temperatura do jarro de moagem em função do tempo para a Mistura 1.

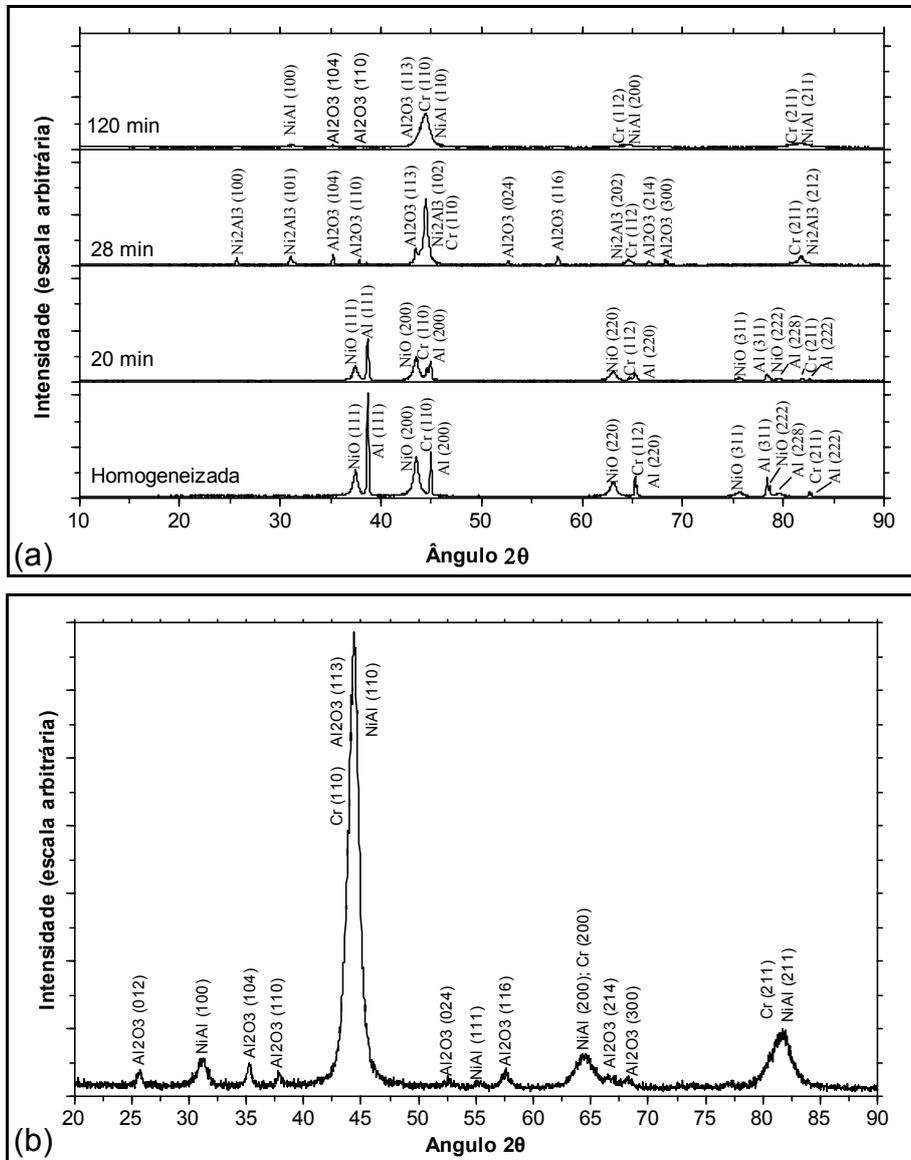


Figura 2. (a) Difratogramas de raios X para a Mistura 1 (3NiO:3Cr:5,5Al) processada por diversos tempos. (b) Difratograma de raios X para a Mistura 1 processada por 120 min.

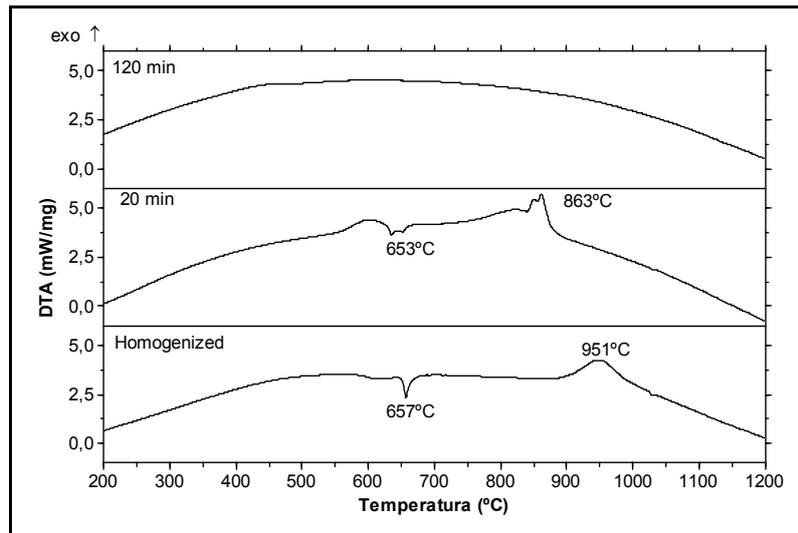


Figura 3. Curvas de DTA para a Mistura 1.

De maneira similar, a temperatura do jarro durante a moagem da Mistura 2 também indicou uma abrupta elevação a aproximadamente 30 min de moagem (Figura 4). Novamente, a reação exotérmica ocorrida foi associada com a redução do NiO, fato que pode ser confirmado observando-se os difratogramas de raios X mostrados na Figura 5. A principal diferença entre as Misturas 1 e 2 após 120 min de moagem é o fato que esta última apresentou a presença do composto Ni_3Al , que é a base da fase γ' , ou seja, a principal fase responsável pelo aumento de resistência em superligas à base de Ni.⁽³⁾ Além disso, os átomos de Cr podem ter formado uma solução sólida com o Ni e isto explicaria a ausência de picos de Cr no difratograma de raios X. Para esta composição, de acordo com o diagrama de equilíbrio Al-Cr-Ni, é esperada a presença do intermetálico Ni_3Al e uma solução sólida de Cr em Ni.⁽¹⁰⁾ As curvas de DTA obtidas para a Mistura 2 (Figura 6) apresentaram um comportamento similar ao descrito para a Mistura 1, ou seja, a curva para a amostra somente homogeneizada mostrou um pico endotérmico devido à fusão do Al e um pico exotérmico devido à redução do NiO; a curva da amostra processada por 120 min não apresentou nenhum pico, indicando novamente que a reação de redução foi finalizada no interior do recipiente de moagem. A Figura 7 mostra micrografias eletrônicas de varredura da Mistura 2 após 120 min de processamento no moinho Spex; a Figura 7(a), que é uma imagem obtida utilizando elétrons secundários, mostra a morfologia do pós após o processo de moagem e, embora o difratograma de raios X tenha indicado a presença de Al_2O_3 , não há diferenças significativas de contraste na imagem obtidas utilizando elétrons retroespalhados (Figura 7(b)), indicando que as partículas do óxido estão finas e, possivelmente, dispersas.

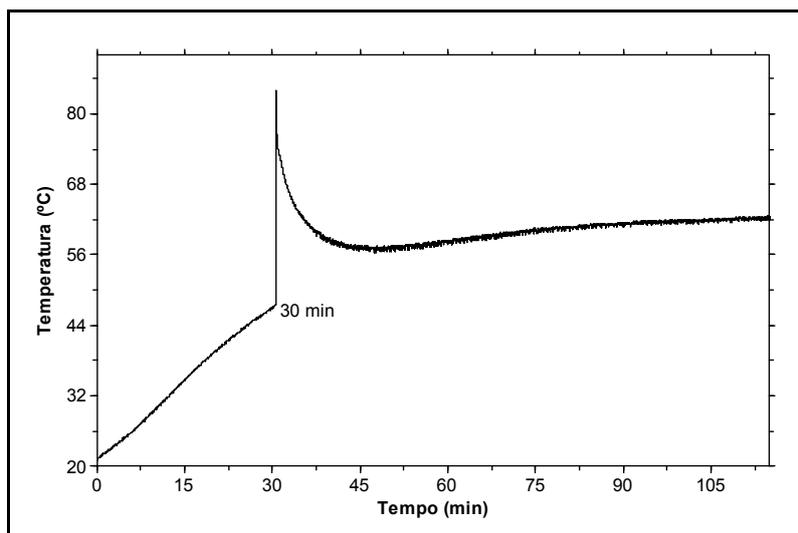


Figura 4. Temperatura do jarro de moagem em função do tempo para a Mistura 2.

Os resultados descritos para a Mistura 2 sugerem que os pós compósitos NiCrAl- Al_2O_3 foram formados. Estes materiais compósitos são considerados como uma alternativa para o aumento da ductilidade em temperatura ambiente destas ligas. No entanto, esta rota de produção de pós pode levar a uma difícil consolidação dos mesmos e a contaminação com Fe durante o processo de moagem pode ocorrer. Este último ponto foi avaliado através da espectrometria por fluorescência de raios X e as análises químicas indicaram um nível de contaminação com Fe igual a aproximadamente 1,8% (atômico), que pode ser considerado relativamente baixo para amostras processadas no moinho Spex por 120 min.

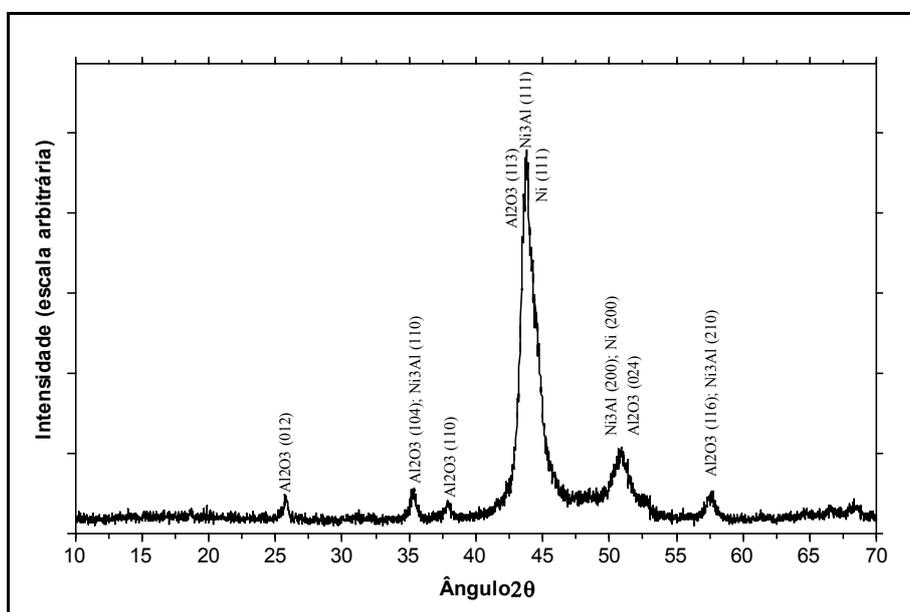


Figura 5. Difratograma de raios X para a Mistura 2 (3NiO:0,903Cr:2,679Al) após 120 min de moagem.

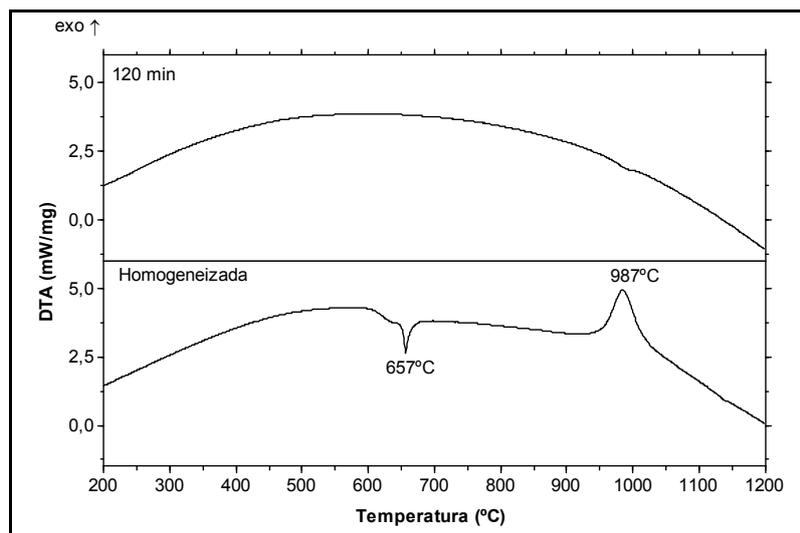


Figura 6. Curvas de DTA para a Mistura 2.

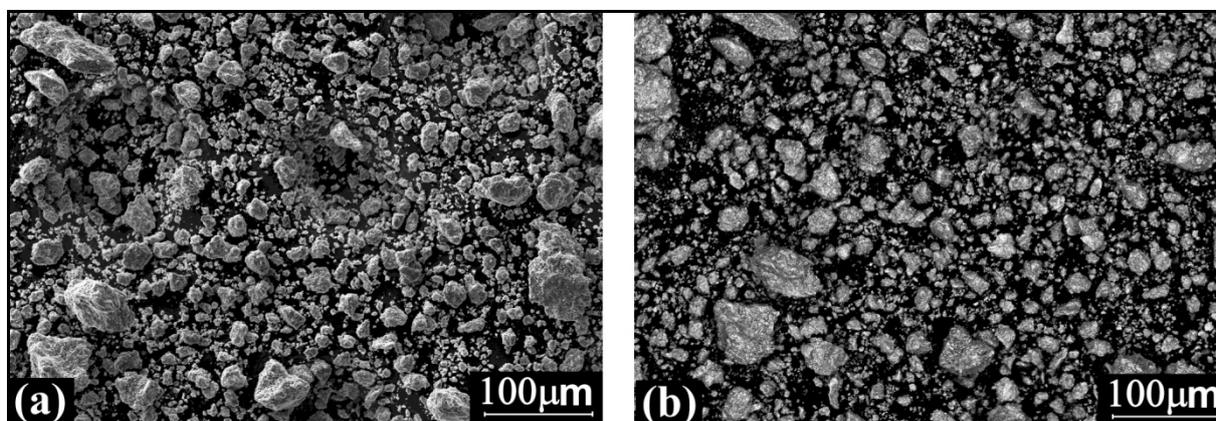


Figura 7. Micrografias eletrônicas de varredura da Mistura 2 após 120 min de moagem. (a) Elétrons secundários; (b) elétrons retroespalhados.

4 CONCLUSÕES

Pós compósitos de $\text{NiCrAl-Al}_2\text{O}_3$ foram obtidos, utilizando NiO , Cr e Al como reagentes, quando a composição $3\text{NiO}:0,903\text{Cr}:2,679\text{Al}$ foi processada no moinho de alta energia por 120 min. Os produtos das moagens desta composição foram o composto intermetálico Ni_3Al , Al_2O_3 e uma solução sólida de Cr em Ni .

Agradecimentos

Esta pesquisa foi financiada pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processos 07/50954-0 e 06/06011-0.

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

REFERÊNCIAS

- 1 POPE, D. P.; EZZ, S. S. Mechanical properties of Ni_3Al and nickel-base alloys with high volume fraction of gamma prime. **International metals reviews**, v.29, n.3, p.136-167, maio 1984.

- 2 LIU, C. T.; STIEGLER, J. O.; FROES, F. H. Ordered intermetallics. **ASM Handbook - Properties and Selection**. 10. ed. Materials Park: ASM International, 1990. cap.12. p. 913-942.
- 3 AOKI, K.; IZUMI, O. On the ductility of the intermetallic compound Ni₃Al. **Transactions of the Japan Institute of Metals**, v.19, p.203-210, 1978.
- 4 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.
- 5 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.
- 6 DEEVI, S. C.; SIKKA, V. K. Exo-melt™ process for melting and casting intermetallics. **Intermetallics**, v.5, n.1, p.17-27, 1997.
- 7 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.
- 8 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.
- 9 LI, J. Q.; GU, K. M.; TANG, J. N.; XIE, S. H.; ZHUANG, Y. H. Al₂O₃-NiCrAl composites and functional gradient materials fabricated by reactive hot pressing. **Materials Chemistry and Physics**, v.97, n.1, p.31-36, maio 2006.
- 10 RAGHAVAN, V. Al-Cr-Ni (Aluminum-Chromium-Nickel). **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v.30, n.1, p.61-63, fev. 2009.