

SÍNTESE DO COMPOSTO INTERMETÁLICO Ni₂Al₃ UTILIZANDO MOAGEM DE ALTA ENERGIA E TRATAMENTOS TÉRMICOS¹

Evaldo Toniolo Kubaski²
Cleverson Moinhos³
José Deodoro Trani Capocchi⁴
Osvaldo Mitsuyuki Cintho⁵

Resumo

Pós de Ni e Al foram misturados com composição Ni₄₀Al₆₀ (% atômica). As misturas de pós foram submetidas à moagem de alta energia em um moinho Spex 8000 Mixer/Mill por 1h e 2h, 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 700°, 850° e 1000°C. Utilizou-se difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura para a caracterização dos produtos das moagens e tratamentos térmicos. Foram realizados também ensaios de microdureza Vickers de amostras tratadas termicamente. O monitoramento da temperatura do jarro indicou a ocorrência de uma reação exotérmica para a amostra moída por 2h e seu difratograma de raios X indicou a presença do alumineto NiAl. A amostra processada por 1h indicou a presença de pós de Ni e Al em suas formas elementares. Após o tratamento térmico, os difratogramas de raios X de ambas as amostras indicaram a presença do composto Ni₂Al₃. A análise por microscopia eletrônica de varredura mostrou que após a reação as partículas são, na realidade, um aglomerado de partículas menores.

Palavras-chave: Aluminetos de níquel; Moagem de alta energia; Ni₂Al₃; Síntese.

SYNTHESIS OF Ni₂Al₃ INTERMETALLIC COMPOUND USING HIGH-ENERGY MILLING AND HEAT TREATMENTS

Abstract

Ni₄₀Al₆₀ 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 and 2h. Jar temperature during milling was evaluated. The milling products were compacted and then heat treated at 700°C, 850° and 1000°C, under vacuum. Milling products and heat-treated samples were characterized using a scanning electron microscope and a X-ray diffractometer. Vickers microhardness was also measured in heat-treated samples. Jar temperature measurements showed that an exothermic reaction took place at about 114min of milling. Also, after 2h of milling X-ray patterns showed the presence of NiAl intermetallic compound, while after 1h of milling only Ni and Al at their elemental forms were found. However, after heat treatments both samples (after 1h and 2h of milling) showed the presence of Ni₂Al₃ intermetallic compound. After exothermic reaction took place, scanning electron microscopy showed that particles were, in fact, an agglomerate of small particles.

Key words: Nickel aluminides; Mechanical alloying; Ni₂Al₃; Synthesis.

¹ Trabalho apresentado no 61º Congresso Anual da ABM. 24 a 27 de julho de 2006, Hotel Intercontinental, Rio de Janeiro – RJ.

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

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

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

⁵ Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho. Universidade Estadual de Ponta Grossa – Departamento de Engenharia de Materiais.

INTRODUÇÃO

Poucos estudos a respeito das propriedades mecânicas e aplicações do composto intermetálico Ni_2Al_3 são encontrados na literatura. Além disso, relatos de sua obtenção utilizando moagem de alta energia são escassos. Uma das aplicações encontradas para este intermetálico é sua utilização como revestimento em uma liga de titânio resistente ao calor, sendo que a aplicação do Ni_2Al_3 tem por objetivo melhorar a resistência à oxidação da liga em elevadas temperaturas.⁽¹⁾

A composição $\text{Ni}_{40}\text{Al}_{60}$ (% atômica) corresponde à estequiometria do composto Ni_2Al_3 , porém após moagem de alta energia de misturas com esta composição, diversos trabalhos⁽²⁻⁵⁾ mostraram a obtenção do composto NiAl.

EXPERIMENTAL

Pós de Ni e Al foram misturados com composição $\text{Ni}_{40}\text{Al}_{60}$ (% atômica). As misturas de pós foram submetidas à moagem de alta energia em um moinho Spex 8000 Mixer/Mill por 1h e 2h, sob atmosfera de argônio. O poder de moagem empregado foi de 7:1 e não foi utilizado agente controlador de processo. 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 DO 9416. Os produtos das moagens foram compactados na forma de pastilhas e tratados termicamente, sob pressões reduzidas (10^{-1} bar), a 700° , 850° e 1000°C . O tempo de tratamento térmico empregado foi 30min. Os produtos das moagens e tratamentos térmicos foram caracterizados por um difratômetro Shimadzu, modelo XRD6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ e um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu, modelo SSX550. Realizou-se também ensaios de microdureza Vickers (microdurômetro Shimadzu, modelo HMV-2) de amostras tratadas termicamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a moagem da composição $\text{Ni}_{40}\text{Al}_{60}$ verificou-se a ocorrência de uma reação exotérmica. A reação exotérmica foi detectada através do monitoramento da temperatura do jarro ao longo do processo de moagem. A detecção da variação brusca da temperatura do jarro como indicativo da ocorrência de reações exotérmicas é encontrada na literatura para diversos outros sistemas.⁽⁶⁻¹⁷⁾

Assim, a Figura 1 mostra a variação da temperatura do jarro durante a moagem da composição $\text{Ni}_{40}\text{Al}_{60}$, onde é possível observar que a reação exotérmica ocorreu entre aproximadamente 114min e 116min de moagem.

Apesar da composição $\text{Ni}_{40}\text{Al}_{60}$ corresponder à estequiometria do composto intermetálico Ni_2Al_3 , a reação exotérmica verificada durante a moagem não se refere à formação deste intermetálico, mas sim à formação do intermetálico NiAl, confirmando o obtido em trabalhos anteriores (2-5). A formação do composto NiAl pode ser verificada nos difratogramas de raios X da Figura 2.

Observando-se a Figura 2, é possível observar que com 1h de moagem ainda só existe Ni e Al em suas formas elementares. Com 2h de moagem, isto é, após a ocorrência da reação exotérmica, já é possível verificar a presença do composto NiAl.

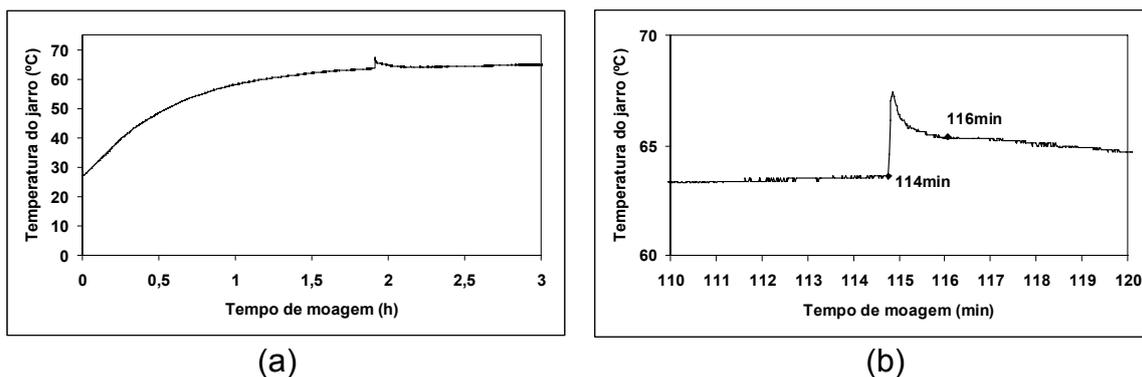


Figura 1. (a) Temperatura do jarro em função do tempo, durante a moagem da composição $\text{Ni}_{40}\text{Al}_{60}$. (b) Vista detalhada do pico de temperatura com o tempo em minutos.

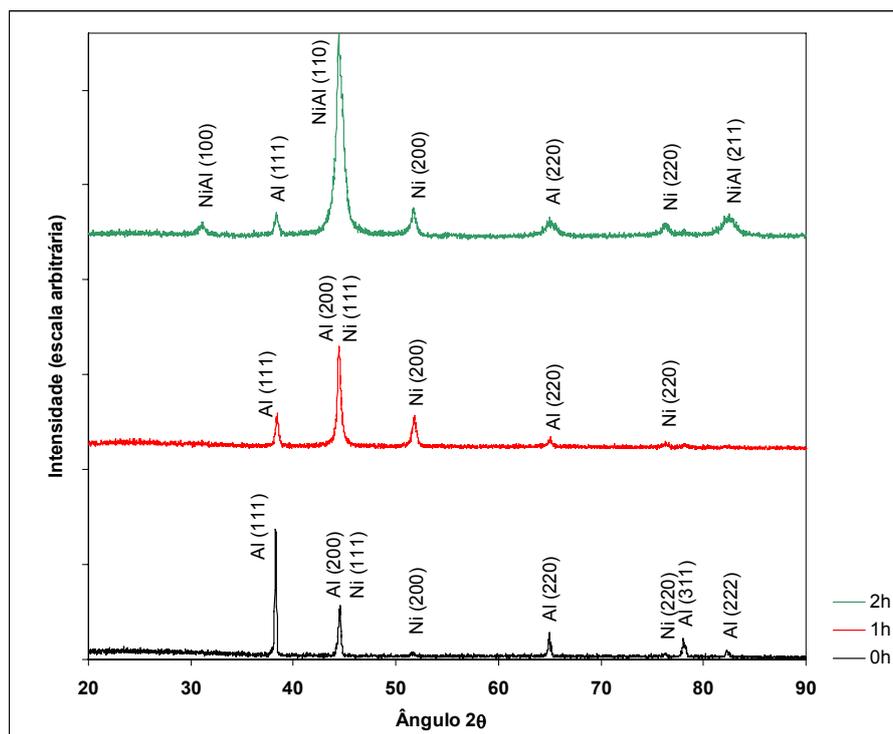


Figura 2. Difratogramas de raios X da mistura $\text{Ni}_{40}\text{Al}_{60}$ em diferentes tempos de moagem, mostrando a formação do composto intermetálico NiAl. Picos identificados de acordo com as fichas JCPDS 87-0712 (Ni), JCPDS 85-1327 (Al) e JCPDS 44-1188 (NiAl).

Os produtos das moagens foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e, ao comparar-se a morfologia dos pós antes e após a reação exotérmica, dois comportamentos distintos foram observados. Após a ocorrência da reação exotérmica as partículas passaram a ser um aglomerado de partículas menores, fato este que não foi observado antes da reação exotérmica. A Figura 3 mostra micrografias eletrônicas de varredura onde é possível observar a morfologia descrita. Morfologias semelhantes foram observadas por Grigorieva *et al.*⁽¹⁸⁾ para uma mistura de pós com composição $\text{Ni}_{68}\text{Al}_{32}$ (% em peso) e por Kubaski *et al.*⁽¹⁹⁾ para uma mistura de composição $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$.

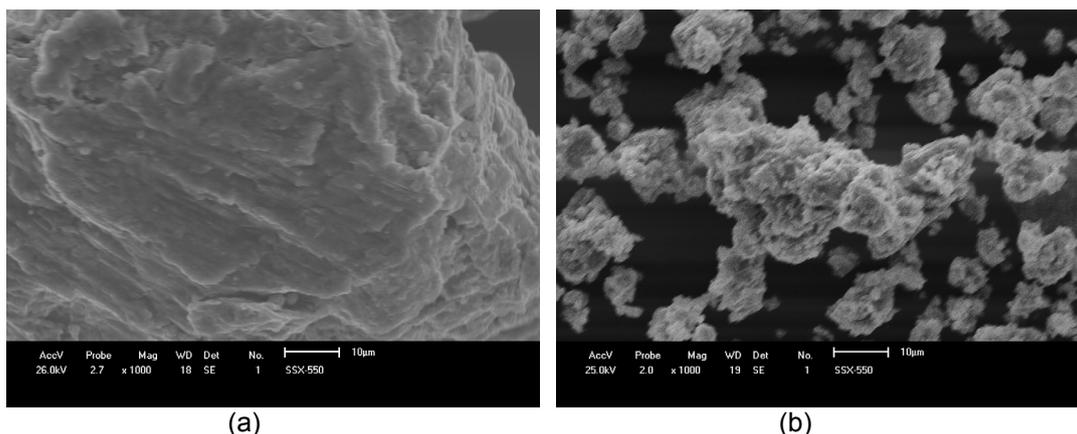


Figura 3. Micrografias eletrônicas de varredura obtidas utilizando elétrons secundários. (a) 1h de moagem (antes da ocorrência da reação exotérmica); (b) 2h de moagem (após a reação exotérmica).

Conforme verificado, a obtenção do composto Ni_2Al_3 não foi possível somente através da moagem de alta energia de uma mistura de pós com composição $\text{Ni}_{40}\text{Al}_{60}$, assim, os produtos das moagens foram submetidos a tratamentos térmicos à 700°C , 850°C e 1000°C . Os difratogramas de raios X das amostras tratadas termicamente à 700°C , 850°C e 1000°C estão mostrados nas Figuras 4, 5 e 6, respectivamente. Os picos referentes ao Ni_2Al_3 dos difratogramas das Figuras 4, 5 e 6 foram identificados de acordo com a ficha JCPDS 14-0648. O surgimento de picos referentes à vaselina é devido à sua utilização para a fixação das amostras nos porta-amostras.

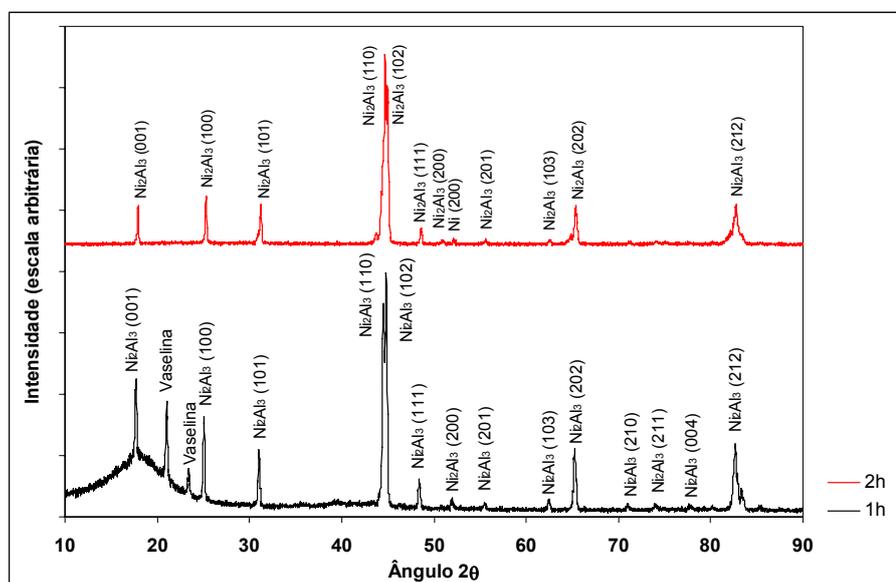


Figura 4. Difratogramas de raios X das amostras da composição $\text{Ni}_{40}\text{Al}_{60}$ moídas e tratadas termicamente a 700°C .

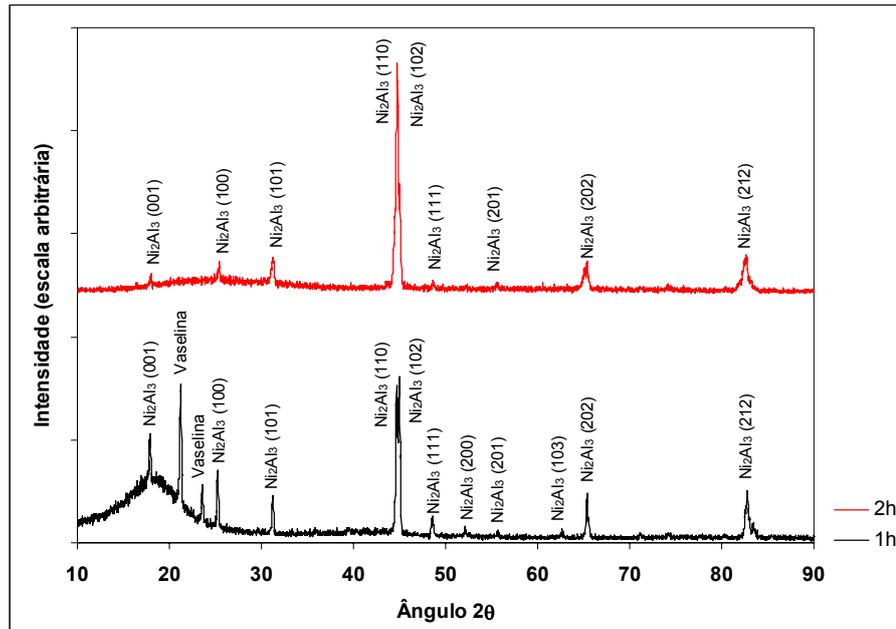


Figura 5. Difratogramas de raios X das amostras da composição $Ni_{40}Al_{60}$ moídas e tratadas termicamente a $850^{\circ}C$.

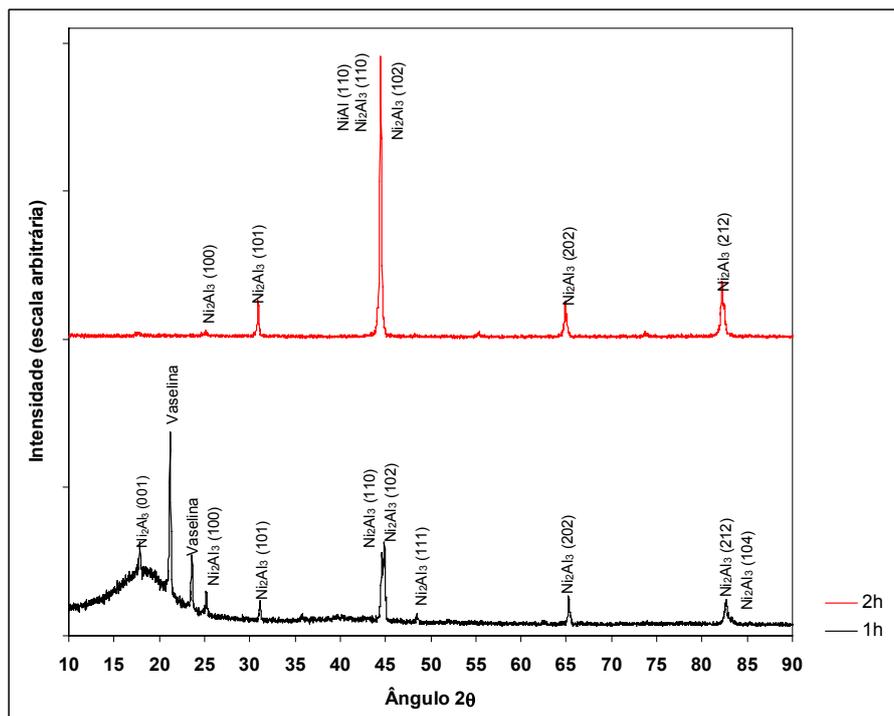


Figura 6. Difratogramas de raios X das amostras da composição $Ni_{40}Al_{60}$ moídas e tratadas termicamente a $1000^{\circ}C$.

Após o tratamento térmico das amostras moídas por 1h e 2h verifica-se a obtenção do composto intermetálico Ni_2Al_3 (Figuras 4, 5 e 6). No entanto, as amostras obtidas após os tratamentos térmicos se apresentam na forma de um aglomerado de partículas, isto é, a temperatura de tratamento empregada foi suficiente para promover a formação do composto intermetálico, mas não foi suficiente para a sinterização dos póis.

Foi possível realizar ensaios de microdureza Vickers nas amostras tratadas termicamente. A Tabela 1 mostra os valores de microdureza Vickers obtidos para uma amostra processada por 2h e tratada termicamente a 700°C.

Tabela 1. Microdureza Vickers obtida para a amostra com composição Ni₄₀Al₆₀, moída por 2h e tratada termicamente a 700°C.

Medida	Microdureza (HV)
1	635
2	597
3	464
4	509
5	640
6	415
7	453
8	571
9	641
10	530
11	504
12	649
Média	551
Desvio Padrão	82,7

CONCLUSÕES

Com os parâmetros utilizados, a obtenção do composto intermetálico Ni₂Al₃ não foi possível somente através da moagem de alta energia de uma mistura de pós de Ni e Al com composição Ni₄₀Al₆₀.

O intermetálico Ni₂Al₃ só foi obtido com a ativação mecânica dos pós de Ni e Al, seguida de tratamentos térmicos.

Após o tratamento térmico realizou-se ensaios de microdureza Vickers onde o valor médio de 551HV foi encontrado.

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 IZUMI, T.; NISHIMOTO, T.; NARITA, T. Formation and oxidation behavior of Ni₂Al₃ coating on heat-resistant Ti-alloy. **Intermetallics**, v. 13, p. 615-619, 2005.
- 2 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.
- 3 KUBASKI, E. T.; MOINHOS, C.; MOTOYAMA, V.; CAPOCCHI, J. D. T.; CINTHO, O. M. Uma metodologia para a síntese do composto intermetálico Ni₂Al₃. In: ENCONTRO DE PESQUISA DA UEPG, 5., 2005, Ponta Grossa. **Resumos...** Ponta Grossa: UEPG, 2005. 1 CD ROM.
- 4 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.

- 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 TAKACS, L. Solid state reactions induced by ball milling. **Hyperfine Interactions**, v. 111, p. 245-250, 1998.
- 7 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.
- 8 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.
- 9 TAKACS, L. Combustion phenomena induced by ball milling. **Materials Science Forum**, v. 169-272, p. 513-522, 1998.
- 10 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.
- 11 TAKACS, L. Metal-Metal oxide systems for nanocomposite formation by reaction milling. **Nanostructured Materials**, v. 2, p. 241-249, 1993.
- 12 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.
- 13 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.
- 14 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.
- 15 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.
- 16 SCHAFFER, G. B.; McCORMICK, P. G. Displacement reactions during mechanical alloying. **Metallurgical Transactions**, v. 21A, p. 2789-2794, 1990.
- 17 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.
- 18 GRIGORIEVA, T.; KORCHAGIN, M.; LYAKHOV, N. Combination of SHS and mechanical synthesis for nanopowder technologies. **KONA**, n. 20, p. 144-158, 2002.
- 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. 1 CD ROM.