

# EVOLUÇÃO DA REAÇÃO DE SÍNTESE POR COMBUSTÃO DE LIGAS Nb-Ni-Al

Ricardo Mendes Leal Neto; Paulo Iris Ferreira  
Caixa Postal 11049 - CEP 05422-970 - São Paulo - SP; E-mail: lealneto@net.ipen.br  
IPEN-CNEN/SP

## RESUMO

Ligas intermetálicas de Nb-Ni-Al podem ser sintetizadas por uma reação de combustão entre os pós dos seus elementos constituintes. Dois procedimentos foram adotados com o intuito de conhecer as etapas de reação de misturas com as composições Nb10Ni70Al, Nb20Ni65Al e Nb30Ni60Al (% at.), ou seja, a análise calorimétrica (DSC) e a interrupção da reação durante sua propagação (modo SHS) em barras paralelepípedicas compactadas. A investigação das curvas termo-analíticas e a caracterização microestrutural (microscopia eletrônica de varredura e microanálise) das seções longitudinais das barras semi-reagidas permitiram avançar no entendimento do mecanismo da síntese.

Palavras-chaves: SHS, Combustão, Ligas intermetálicas

## ABSTRACT

Nb-Ni-Al intermetallic alloys can be synthesized through a combustion reaction between its elemental powders. Two procedures were carried out in order to investigate the reaction steps of mixtures with compositions Nb10Ni70Al, Nb20Ni65Al e Nb30Ni60Al (at. %), viz., differential scanning calorimetry analysis and the quenching of the reaction during its propagation (SHS mode) through compacted parallelipedal bars. Investigation on thermoanalytical curves along with microstructural characterization (scanning electron microscopy and microanalysis) of the longitudinal sections of semi-reacted bars provided some progress on understanding the mechanism of the synthesis.

Key words: SHS, Combustion, Intermetallic alloys

## INTRODUÇÃO

A síntese por combustão tem sido, nos últimos anos, uma alternativa atraente de processamento de materiais intermetálicos e particularmente de aluminetos<sup>(1)</sup>. O processo consiste em provocar uma reação química, normalmente pelo aquecimento de uma mistura de reagentes, que seja suficientemente exotérmica e auto-sustentável até que os reagentes tenham sido consumidos. A reação pode ser disparada basicamente por dois modos: o modo SHS (do inglês "Self-Propagating High-Temperature Synthesis"), que consiste na ignição local da reação, e o modo explosão térmica, onde a reação é disparada simultaneamente em toda a mistura. Quando o interesse é, além da síntese, a densificação do produto, o processo é denominado sinterização por reação<sup>(2)</sup>.

Vários aspectos referentes à sinterização por reação do triálcido de nióbio (NbAl<sub>3</sub>) e de ligas intermetálicas Nb-Ni-Al têm sido investigados pelos presentes autores<sup>(3,4)</sup>. Neste trabalho o objetivo é obter informações sobre o mecanismo de formação do produto final. A abordagem utilizada aqui foi a mesma de investigação anterior sobre a síntese do NbAl<sub>3</sub><sup>(5)</sup>. Trata-se de interromper a reação de combustão (modo SHS) durante a sua propagação, possibilitando a observação passo a passo dos eventos ocorridos. A investigação foi auxiliada pela análise térmica (DSC - "differential scanning calorimetry") de amostras com as mesmas composições empregadas nos experimentos de interrupção.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os ensaios de interrupção da reação foram realizados em barras paralelepípedicas de seção quadrada (10mm de lado e 60mm de comprimento), compactadas uniaxialmente (100 MPa) a partir da mistura dos pós de Nb (-325#, FTI), Ni (-600#, Riedel-de Haën) e Al (-325#, ALCOA). As composições empregadas foram Nb10Ni70Al, Nb20Ni65Al e Nb30Ni60Al (% at.). Um pequeno forno resistivo foi construído em torno de um tubo de quartzo, de modo que a ignição da reação fosse realizada em uma das extremidades da barra. As reações foram conduzidas na vertical, de modo a permitir que a barra, sustentada por um fio metálico, pudesse ser resfriada rapidamente num recipiente contendo água, posicionado na saída do tubo. Um fluxo de argônio foi empregado para evitar uma oxidação grosseira. As barras reagidas foram cortadas longitudinalmente para a confecção de amostras metalográficas. A caracterização microestrutural foi feita mediante a microscopia eletrônica de varredura, com base na análise de energia dispersiva dos raios-X, para a verificação da composição das fases presentes.

A termoanálise foi conduzida em fragmentos de amostras compactadas (~100mg), sob um fluxo de argônio (100ml/min) e com uma taxa de aquecimento de 15 °C/min.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Análise calorimétrica (DSC)

As curvas termoanalíticas referentes as três composições estudadas são apresentadas no gráfico da figura 1. A curva relativa a uma mistura não contendo níquel (Nb75Al, equivalente ao NbAl<sub>3</sub>) também é mostrada para fins de comparação.

Nas misturas contendo níquel observam-se duas séries de picos em temperaturas bem distintas, a primeira próxima de 600°C e a segunda em torno de 900°C. Na mistura Nb75Al, o primeiro evento é de caráter endotérmico, contrariamente ao que ocorre nas amostras contendo níquel (eventos exotérmicos). Tal pico está associado à fusão do alumínio, enquanto que o pico exotérmico próximo a 900°C está associado à reação de síntese do NbAl<sub>3</sub>, conforme observado em trabalhos anteriores<sup>(3,6)</sup>. A ausência do pico endotérmico relativo a fusão do alumínio nas amostras contendo níquel sugere que o alumínio está envolvido no evento exotérmico próximo de 600°C.

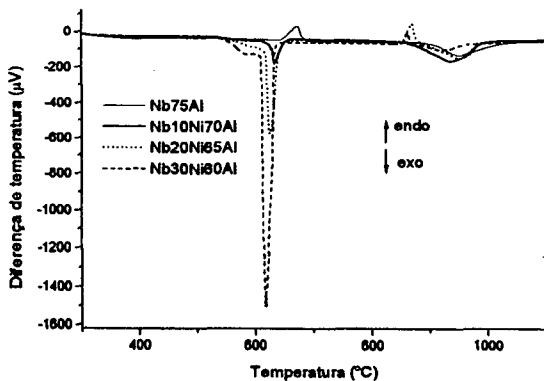


Figura 1 - Curvas termoanalíticas de amostras das diferentes composições aqui estudadas.

Apesar da análise térmica (amostras de 100 mg) não simular as condições termodinâmicas das reações que ocorrem em compactados de cerca de 4g, como os processados anteriormente<sup>(4)</sup>, as curvas termoanalíticas permitem discriminar as reações envolvidas, o que se constitui numa vantagem em termos de verificação dos eventos associados à cada uma delas. Numa tentativa de simular as condições do ensaio termoanalítico, pequenos fragmentos de compactados de Nb-Ni-Al com as composições aqui estudadas foram aquecidos sob vácuo num forno resistivo até 650°C e resfriados em seguida. Esta temperatura é suficiente para disparar apenas a primeira reação exotérmica, desde que o fragmento seja suficientemente pequeno. A análise metalográfica de vários fragmentos reagidos permitiu a escolha daqueles onde foi possível evitar a segunda reação. As micrografias destes fragmentos são apresentadas na figura 2 (a,b,c). Nos três casos, nota-se que a reação de síntese do NbAl<sub>3</sub> foi suprimida, salvo alguma pequena formação, junto às partículas de Nb. O alumínio não reagido foi observado em quantidade apreciável no fragmento com 10 % at. de Ni. No fragmento com 20 % at. de Ni observa-se uma fase intergranular minoritária rica em alumínio e contendo

níquel em teores que variam entre 1,1 e 2,9 % at. As outras fases resultantes da reação contêm apenas alumínio e níquel na sua composição, o que comprova que a primeira reação envolve apenas estes dois elementos. O NiAl<sub>3</sub> é majoritário nos fragmentos com 10 e 20 % at. de Ni, sobretudo neste último. No fragmento com 30 % at. de Ni, o Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> é majoritário e o NiAl<sub>3</sub> minoritário. As intensidades dos picos exotérmicos principais da primeira série (600°C) podem ser correlacionadas agora com a formação de Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> e de NiAl<sub>3</sub>, cujas entalpias de formação ( $\Delta H^{\circ}298$ ) são -56,48 kJ/mol e -37,66 kJ/mol, respectivamente<sup>(7)</sup>. Na amostra Nb10Ni70Al, o pico é o menos intenso em virtude da não participação na reação de boa parte do alumínio. Na amostra Nb20Ni65Al o pico apresenta intensidade maior que o anterior pois quase todo o alumínio foi consumido na formação de NiAl<sub>3</sub>. O pico da amostra Nb30Ni60Al é o mais intenso em razão da maior entalpia de formação de Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, que é majoritário. Neste ponto, duas reações podem ser sugeridas:

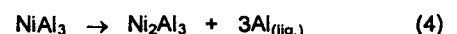


A reação (1) ocorreu em todas as amostras sendo preponderante na amostra com 10 % at. de Ni. A reação (2) aconteceu nas amostras com 20 e 30 % at. de Ni, nesta última de maneira mais intensa. Reações semelhantes, foram também observadas nos estágios iniciais da síntese do Ni<sub>3</sub>Al<sup>(8-10)</sup>.

As diferentes intensidades dos picos endotérmicos observados na segunda série de picos podem ser explicadas a partir das fases formadas após a primeira série de picos e verificando-se as possíveis transformações durante o aquecimento. Bastante útil neste ponto é a consulta ao diagrama de fases binário Ni-Al e levando-se em conta somente a proporção Ni/Al das amostras, uma vez que nióbio pouco participa das reações da primeira série de picos e somente reagirá a cerca de 850°C (formação de NbAl<sub>3</sub>). Para a composição Nb10Ni70Al (Ni/Al=14,3) verifica-se que em cerca de 830°C todo o NiAl<sub>3</sub> é dissolvido num líquido rico em alumínio, não se esperando, em condições de equilíbrio, a ocorrência de nenhum pico endotérmico associado à fusão de alguma fase. A velocidade de aquecimento empregada provavelmente não permitiu que o equilíbrio estável fosse atingido, restando uma pequena quantidade de NiAl<sub>3</sub> que se funde a 854°C, o que explicaria o pequeno pico observado. A reação de formação do NbAl<sub>3</sub> ocorre então entre o alumínio líquido e as partículas de Nb ainda não dissolvidas conforme abaixo:



Na composição Nb20Ni65Al (Ni/Al=30,8), a maior intensidade do pico endotérmico pode ser explicada pela maior quantidade de NiAl<sub>3</sub> se fundindo (~84% em peso). A 854°C, ocorre a reação:



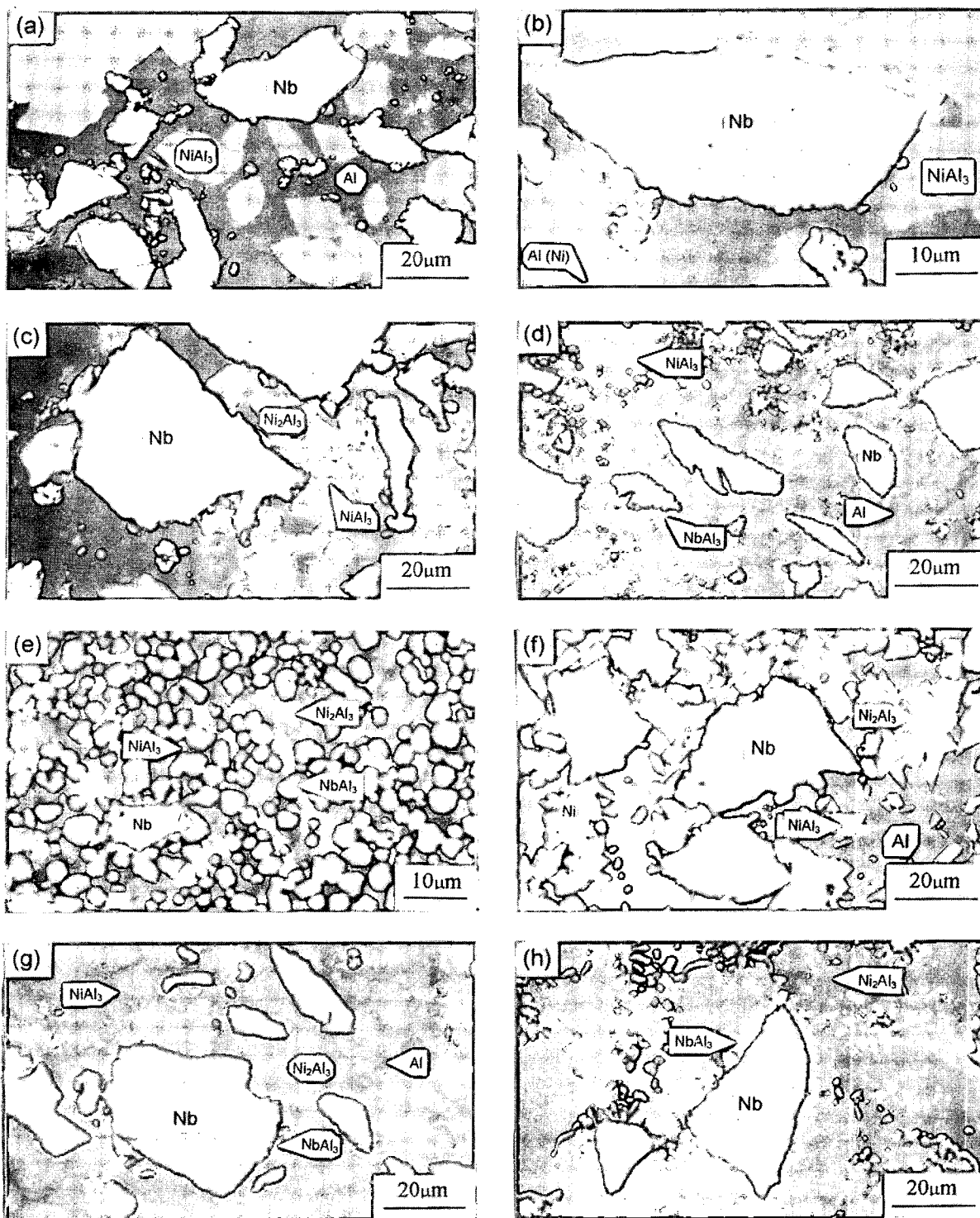


Figura 2 - Micrografias eletrônicas de varredura (el. retroespalhados): (a), (b) e (c) fragmentos de composição Nb10Ni70Al; Nb20Ni65Al e Nb30Ni60Al, respectivamente; (d) e (e) diferentes regiões da barra de Nb10Ni70Al; (f), (g) e (h) diferentes regiões da barra de Nb20Ni65Al.

Coexistem acima de 854°C o  $Ni_2Al_3$  e um líquido contendo cerca de 15 % at. de Ni. A reação (3) ocorre a partir de então. No caso da composição Nb30Ni60Al (Ni/Al=0.5) verifica-se que o  $Ni_2Al_3$  e o  $NiAl_3$  são estáveis até 854°C. O pico relativo à fusão do  $NiAl_3$  é menor do que no caso anterior em razão da menor quantidade desta fase (~27% em peso). As reações (4) e (3) se sucedem.

### Barras semi-reagidas

Três zonas distintas foram observadas nas barras semi-reagidas: uma zona de reação simultânea (porção introduzida no fomo resistivo); uma zona de contração, correspondendo à propagação da onda de combustão; uma zona terminal, onde a reação se extinguiu.

Na figura 2 (de "d" a "h") são apresentadas micrografias (MEV) de alguns estágios da evolução das reações de combustão nas barras de composição Nb10Ni70Al (2d, 2e) e Nb20Ni65Al (2f, 2g, 2h). Dificuldades na interrupção da reação na barra de Nb30Ni60Al impediram a sua análise neste trabalho.

Na barra de composição Nb10Ni70Al, observa-se na região de contração a reação completa das partículas de Ni, estando presente o  $NiAl_3$ , o alumínio não reagido (fig. 2d). Verifica-se a formação de  $NbAl_3$  em toda a superfície das partículas de Nb. A ocorrência de algumas dendritas de  $NiAl_3$  (não mostradas na figura 2) sugere que a temperatura nesta região ultrapassou 854°C, sendo suficiente para disparar a reação de síntese do  $NbAl_3$  (3). À medida que se aproxima da região de ignição (fig. 2e), verifica-se a formação do  $Ni_2Al_3$ , provavelmente pela reação (4), além da maior formação de  $NbAl_3$ . Tais eventos indicam que a temperatura máxima atingida nesta região foi certamente mais elevada do que na região de contração.

Na micrografia da figura 2f (Nb20Ni65Al) de uma região posterior (a frente) à zona de contração, nota-se a reação, ainda incipiente, entre as partículas de Ni e a matriz de alumínio. Observam-se também partículas de Nb não reagidas. Há duas fases circundando as partículas de Ni. O  $Ni_2Al_3$  foi identificado com sendo a fase interna mais clara, enquanto que a fase externa mais escura é o  $NiAl_3$ . As reações (1) e (2) são verificadas nesta região. A outra fase presente é o alumínio. A micrografia da figura 2g foi realizada junto à a região de contração. Há uma formação bem fina de  $NbAl_3$  em torno das partículas de Nb. Neste ponto todas as partículas de Ni reagiram completamente, e a fase cinza mais clara ( $Ni_2Al_3$ ) prevalece sobre as demais. A decomposição do  $NiAl_3$  segundo a reação (4) fornece o alumínio necessário à formação do  $NbAl_3$  segundo a reação (3). A micrografia da figura 2h foi realizada numa região de transição entre a extremidade da barra onde houve a ignição (modo explosão térmica) e a frente de propagação (modo SHS), mostrando portanto um estágio mais avançado da reação. Estão presentes partículas de Nb semi-reagidas, grãos mais crescidos de  $NbAl_3$  e a matriz, agora, inteiramente constituída de  $Ni_2Al_3$ . Não se dispõe de uma micrografia da região de ignição (extremidade compreendida pelo fomo resistivo do dispositivo construído), uma vez que a preparação

metalográfica foi inviável em virtude da forte expansão volumétrica lá ocorrida.

### COMENTÁRIOS FINAIS

O presente trabalho comprovou que, nas ligas Nb-Ni-Al estudadas, as primeiras reações de síntese ocorrem entre o alumínio e o níquel em temperaturas abaixo da fusão do primeiro. O  $NiAl_3$  e o  $Ni_2Al_3$  podem ser formados em proporções que dependem da composição inicial. O  $Ni_2Al_3$  pode resultar de uma reação entre  $Ni_3Al$  e Ni, ou pela decomposição do  $NiAl_3$ . A formação do  $NbAl_3$  inicia-se na superfície das partículas de nióbio, quando a temperatura local é da ordem de 850°C. O alumínio provém de um líquido contendo níquel e algum nióbio dissolvido. A análise dos eventos descritos prossegue e será complementada futuramente com o estudo termodinâmico das reações envolvidas, bem como com a apreciação de diferentes cortes isotérmicos do diagrama ternário Nb-Ni-Al.

### AGRADECIMENTOS

Ao apoio de Cláudio José da Rocha e Edval Gonçalves de Araújo, na realização das microanálises, e de Michelângelo Durazzo na análise térmica. Ao CTMSP pela permissão de uso de suas instalações.

### REFERÊNCIAS

- (1) MUNIR, Z. A. Synthesis of high temperature materials by self-propagating combustion methods. Am. Ceram. Soc. Bull., V.67, n.3, p. 342-349, 1988.
- (2) GERMAN, R. M. Liquid phase sintering. New York, NY, Plenum, 1985, p. 172.
- (3) FERREIRA, P. I.; LEAL NETO, R. M. "Reactive sintering of  $NbAl_3$ ", Int. J. Powder Metall., 30(3): p. 313-321, 1994.
- (4) LEAL NETO, R. M.; FERREIRA, P. I. Reaction sintering of Nb-Ni-Al intermetallic alloys", Mat. Sci. Eng., A 192/193: 549-555, 1995.
- (5) LEAL NETO, R. M.; BUGANZA, S.; FERREIRA, P. I. Evolução da reação de síntese por combustão do  $NbAl_3$ . In: IV SEMINÁRIO DE METALURGIA DO PÓ, Novembro 22-23, 1995, São Paulo. Anais. p. 313-323.
- (6) MURRAY, J. C.; GERMAN, R. M. Reactive sintering and reactive hot isostatic compaction of niobium aluminate  $NbAl_3$ . Metall. Trans., V.23 A, n.9, p. 2357-2364, 1992.
- (7) HULTGREN, R. Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys. Metals Park, OH, ASM, 1973, p.192.
- (8) PHILPOT, K. A.; MUNIR, Z. A.; HOLT, J. B. An investigation of the synthesis of nickel aluminides through gasless combustion. J. Mater. Sci., v.22, p.159-169, 1987
- (9) NISHIMURA, C.; LIU, C. T. Reactive sintering of  $Ni_3Al$  under compression. Acta Metall. Mater. V.41, n.1, p. 113-220, 1993.
- (10) LEBRAT, J.-P.; VARMA, A.; MCGINN, P. J. Mechanistic studies in combustion synthesis of  $Ni_3Al$  and  $Ni_3Al$ -matrix composites. J. Mater. Res., v.9, n.5, p. 1184-1192, 1994.