

## SINTERIZAÇÃO POR REAÇÃO DO $\text{NbAl}_3$ : EFEITO DE ALGUMAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NA DENSIFICAÇÃO

Ricardo M. Leal Neto, José Guilherme B. Taveira, Wilson S. Inoue, Paulo I. Ferreira  
IPEN - CNEN/SP; C.P. 11049 - Pinheiros - 05422-970 - São Paulo - SP

### RESUMO

*Neste trabalho foi investigado o efeito da taxa de aquecimento, da pressão de compactação e da temperatura de desgaseificação sobre a densificação de pastilhas de  $\text{NbAl}_3$ , obtidas via sinterização por reação. Verificou-se que a densificação é bastante sensível à velocidade de aquecimento, onde os melhores resultados foram obtidos a  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ . As pastilhas mais densas (acima de 98% da densidade teórica) foram obtidas a partir de amostras compactadas à baixa pressão (50 MPa) e desgaseificadas em baixa temperatura ( $400^\circ\text{C}$ ) durante 4 horas.*

### INTRODUÇÃO

A sinterização por reação [1], também chamada de consolidação por combustão [2], constitui um caso particular do processo conhecido como Síntese Auto-Propagante em Alta Temperatura. Trata-se de consolidar um produto mediante o calor liberado por uma reação de combustão entre seus constituintes, de modo que a síntese e a densificação (sinterização) do produto ocorram de maneira simultânea. Obter um produto denso seja talvez a maior dificuldade deste processo, sobretudo quando a reação é conduzida sem a aplicação externa de pressão, e apesar da presença de fase líquida, em alguns casos, contribuir para o processo de densificação. Várias são os fatores que podem colaborar para a geração de poros num produto obtido via combustão [3,4], a saber: a porosidade no compactado a verde, que pode ser "transferida" ao produto; a presença de impurezas voláteis ou gases adsorvidos, que podem ficar retidos no produto após a reação; a redução do volume molar (porosidade intrínseca); a transferência incompleta de ânions gasosos, como aquela que ocorre em reações aluminotérmicas; e a migração térmica (coalescência de vacâncias).

Já foi demonstrado anteriormente [5], a necessidade de um procedimento de desgaseificação preliminar numa temperatura inferior à de ignição do  $\text{NbAl}_3$ . A ausência de desgaseificação implicava num produto permeado de grandes vazios esféricos, indicando a retenção de gases. Também foi verificado previamente [6] a influência da temperatura de desgaseificação sobre a densificação, partindo-se sempre de um compactado com a mesma densidade a verde. A retenção de gases no produto reagido demonstrou-se tão crítica, que outras causas possíveis de geração de poros não puderam ser constatadas. Naquela oportunidade avaliou-se que seria oportuno variar a pressão de compactação da mistura, proposta neste trabalho, conjuntamente com a temperatura de desgaseificação, com vistas a melhorar sua eficiência. Adicionalmente, pretende-se variar a taxa de aquecimento, antes fixada em  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### PARTE EXPERIMENTAL

O procedimento básico de sinterização por reação do  $\text{NbAl}_3$  foi similar ao adotado em outras oportunidades [5,6]. Resumidamente, ele é constituído das seguintes etapas:

- a) pesagem dos pós de Nb e Al (ambos passantes na peneira de malha 400 mesh) na proporção estequiométrica, ou seja, 53.4% e 46.6 % em peso, respectivamente (cargas individuais);
- b) Mistura mecânica dos pós seguida de compactação uniaxial em matriz de aço, cilíndrica e flutuante, com pressões de 50, 100, 200 e 300 MPa, obtendo-se densidades da ordem de 68, 76, 85 e 91 % da teórica, respectivamente;
- c) Sinterização por reação sob vácuo, nas diferentes condições descritas a seguir, e resfriamento forçado após a reação.

Inicialmente, procedeu-se à variação da taxa de aquecimento (8, 15 e  $30^\circ\text{C}/\text{min}$ ), mantendo-se a temperatura ( $500^\circ\text{C}$ ) e o tempo de desgaseificação (4h). Posteriormente, efetuou-se a sinterização de compactados com diferentes densidades, variando-se a temperatura de desgaseificação (400, 500 e  $600^\circ\text{C}$ ) e mantendo-se a velocidade de aquecimento ( $15^\circ\text{C}/\text{min}$ ) e o tempo de desgaseificação (4h).

Após a reação as pastilhas foram caracterizadas quanto à densidade aparente, segundo o método de Arquimedes (imersão em água). Para evitar a penetração de água nos poros abertos, a superfície das pastilhas foram seladas com um verniz de densidade conhecida. Em alguns casos, onde a porosidade aberta era muito elevada, dificultando a "selagem", adotou-se o método geométrico.

A caracterização microestrutural foi realizada mediante a microscopia ótica (luz polarizada), para a observação de poros e grãos, e a difração de raios-X, para identificação de fases cristalinas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

**Taxa de aquecimento.** As pastilhas reagidas com diferentes taxas de aquecimento se apresentaram de maneira bastante distinta entre si. De um modo geral, com 8°C/min as pastilhas sofreram uma expansão homogênea, independentemente da pressão de compactação. A porosidade destas pastilhas foi tão elevada (cerca de 50% da densidade teórica), que impossibilitou as medidas de densidade por imersão (figura 1a). No caso de 30°C/min, as pastilhas apresentaram grandes bolhas internas, ficando igualmente prejudicada a verificação da influência da pressão de compactação. Em alguns casos mais extremos, as bolhas afloraram à superfície, impossibilitando a determinação da densidade aparente (figura 1c) por qualquer método. Os resultados referentes à 15°C/min, serão comentados no próximo item. A pastilha correspondente, compactada com a mesma pressão (100MPa), é mostrada na figura 1b para fins de comparação. A melhor densificação obtida com esta taxa é evidente. A observação visual das reações também foi bastante distinta. Com 8°C/min as reações foram de baixa intensidade, e em alguns casos não puderam ser observadas. Já com 15 e 30°C/min as reações foram bem percebidas, particularmente com esta última.

Estes resultados comprovam a importância desta variável, e confirmam observações de Murray *et al.* [7]. Segundo estes autores, a taxa de aquecimento deve ser suficientemente elevada para promover a rápida fusão do alumínio, de modo que a ação capilar do líquido promova uma contração da amostra (verificada por dilatométrica) antes da reação. Uma taxa de aquecimento baixa (5°C/min, naquele caso) prejudicaria este aspecto, pois retardaria a fusão, além de tornar muito lenta a velocidade de reação. Já uma taxa elevada prejudica a retirada de gases, que ainda ocorre mesmo após a desgaseificação até a temperatura de ignição (~ 850°C). Este efeito pode ser atribuído a duas causas. Primeiro, há menos tempo para a saída de gases entre a temperatura de desgaseificação e a de ignição. Segundo, a maior taxa de aquecimento pode gerar um

gradiente de temperatura mais acentuado na amostra, de forma que a reação se inicia na superfície, por ser mais quente, selando a passagem de gases oriundos das regiões internas mais frias, que reagem posteriormente. Portanto, a taxa de 15°C/min é a melhor dentre as estudadas, representando um balanço mais apropriado dos fatores discutidos.

Tanto naquele caso [7], como neste trabalho, as pastilhas reagidas com 5 e 8°C/min, respectivamente, apresentaram uma estrutura esponjosa (elevada porosidade aberta). Foi verificado também que as pastilhas reagiram incompletamente, o que se deduz pela presença de Nb não reagido em sua microestrutura. Nas pastilhas reagidas com 30°C/min, a reação foi completa, o mesmo acontecendo no caso de 15°C/min.

**Influência da temperatura de desgaseificação ( $T_{desg}$ ) e da pressão de compactação ( $P_{comp}$ ).** Na tabela I são apresentados a temperatura de ignição, a densidade aparente após a reação e o parâmetro de densificação ( $D$ ) das pastilhas reagidas, conforme a pressão de compactação e a temperatura de desgaseificação. Há uma tendência geral, mais evidente com a desgaseificação a 400°C, de diminuição da temperatura de ignição com o aumento de pressão de compactação, ou seja com a densidade a verde do compactado. Provavelmente, o contato mais acentuado dos reagentes, oriundo da menor quantidade de poros, favoreceu a ignição em temperaturas menores. A 600°C esta tendência já não é tão clara, talvez porque a sinterização, mais acentuada nesta temperatura, compense as diferenças iniciais de porosidade, durante o tempo de desgaseificação.

No que concerne à densificação analisar-se-á primeiro o efeito da pressão de compactação. Quando a temperatura de desgaseificação é de 400°C, nota-se claramente uma diminuição da densidade com a pressão de compactação. Com 50 MPa obteve-se a densidade mais alta (98,7% de D.T.) correspondendo a uma densificação de 96%. Com 300 MPa a densificação é negativa, ou seja, há

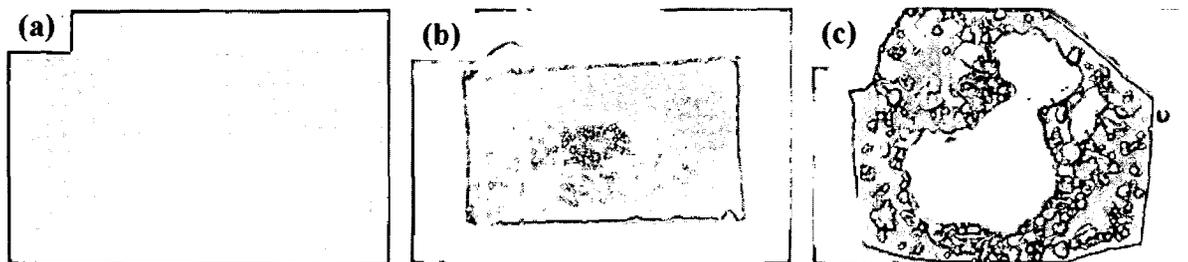


Figura 1. Seções longitudinais das pastilhas reagidas com diferentes taxas de aquecimento, compactadas com 100 MPa e desgaseificadas a 500°C: (a) 8°C/min; (b) 15°C/min; (c) 30°C/min. (— 5 mm)

Tabela 1 Densidade aparente ( $\rho_t$ ), densificação ( $D^*$ ) e temperatura de ignição ( $T_{ig}$ ) das pastilhas reagidas a 15°C/min.

$P_{comp}$	Temperatura de desgaseificação								
	400 °C			500 °C			600 °C		
	$\rho_t$	$D$	$T_{ig}$ (°C)	$\rho_t$	$D$	$T_{ig}$ (°C)	$\rho_t$	$D$	$T_{ig}$ (°C)
50 MPa	98.7 ± 0.1	0.96 ± 0.01	890-910	98.2 ± 0.3	0.95 ± 0.01	875-885	95.5 ± 1.2	0.86 ± 0.03	875-880
100 MPa	94.8 ± 2.0	0.82 ± 0.07	870-885	91.8 ± 2.8	0.71 ± 0.10	855-885	93.1 ± 1.9	0.76 ± 0.06	870-885
200 MPa	88.8 ± 0.5	0.44 ± 0.03	850-865	80.3 ± 3.3	0.07 ± 0.09	850-865	87.5 ± 2.0	0.39 ± 0.11	850-855
300 MPa	84.0 ± 1.1	-0.13 ± 0.01	845-855	90.4 ± 0.1	0.33 ± 0.01	845-855	91.8 ± 0.3	0.36 ± 0.08	865-875

$$* D = \frac{\rho_r - \rho_g}{\rho_t - \rho_g} \quad \text{onde} \quad \begin{array}{l} \rho_r = \text{densidade da pastilha reagida} \\ \rho_g = \text{densidade a verde do compactado} \\ \rho_t = \text{densidade teórica do composto} \end{array}$$

um aumento da porosidade em relação ao compactado. Pastilhas típicas compactadas com 50 e 300 MPa, desgaseificadas a 400°C, são mostradas nas figura 2a e 2d. As evidências sugerem que o aumento de densidade a verde é prejudicial à desgaseificação a 400°C. Quando a  $T_{desg} = 500^\circ\text{C}$  nota-se um efeito similar até 200MPa, após o que a densidade volta a subir. O mesmo ocorre quando a  $T_{desg} = 600^\circ\text{C}$ , porém de maneira não tão acentuada. As razões deste comportamento são desconhecidas, até o momento, face ao explicado anteriormente.

Ao se analisar a influência da  $T_{desg}$  na densificação de pastilhas compactadas numa determinada pressão, observa-se uma diminuição da densidade com o aumento da temperatura, quando  $P_{comp} = 50\text{MPa}$  (figuras 2a, 2b, e 2c). Os benefícios da baixa densidade a verde para a

eficiência de desgaseificação foram reduzidos quando se aumentou a temperatura, provavelmente em razão da sinterização. Fenômeno oposto ocorreu quando  $P_{comp} = 300\text{MPa}$ , ou seja, como uma densidade a verde elevada (91% da teórica). Neste caso, a elevação da temperatura parece ter sido benéfica para o aumento da eficiência de desgaseificação. Entretanto as densidades obtidas ainda são menores que as verificadas quando  $P_{comp} = 50\text{MPa}$ , conforme se constata na tabela I e nas macrografias das figuras 2d, 2e e 2f. Nas pressões de compactação intermediárias (100 e 200 MPa), observaram-se densificações similares quando  $T_{desg} = 400^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$ , ocorrendo uma queda a  $500^\circ\text{C}$ . Curiosamente, as dispersões dos dados foram maiores quando se trabalhou nesta faixa de pressões. Aparentemente, fenômenos competitivos,

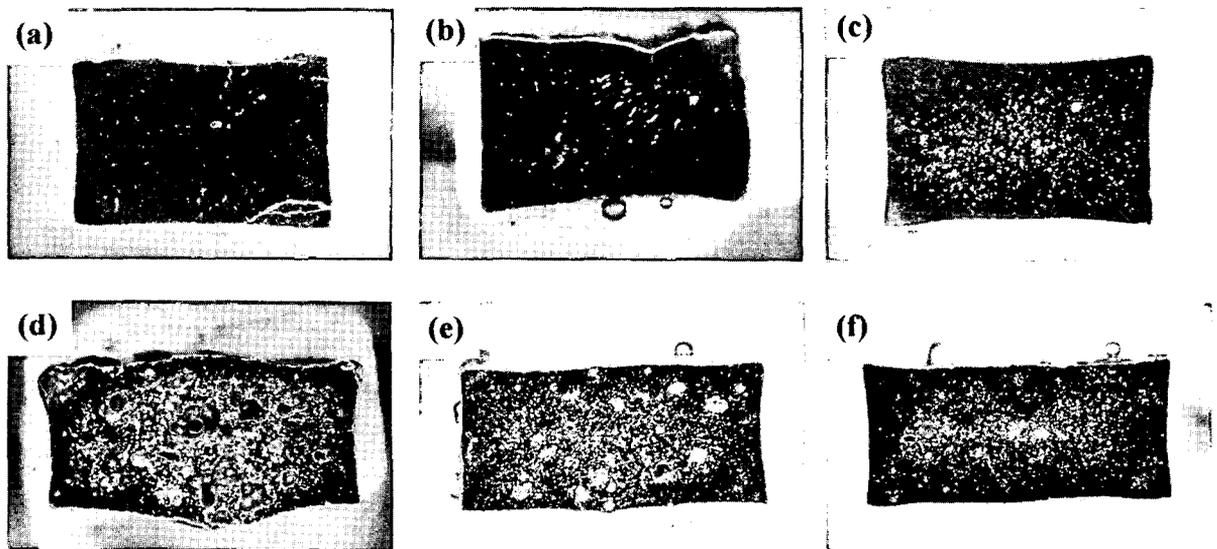


Figura 2. Secções longitudinais das pastilhas reagidas a 15°C/min: (a), (b), e (c) - compactação com 50 MPa e desgaseificação a 400, 500 e 600°C, respectivamente; (d), (e), e (f) - compactação com 300 MPa e desgaseificação a 400, 500 e 600°C, respectivamente. ( ——— 5 mm)

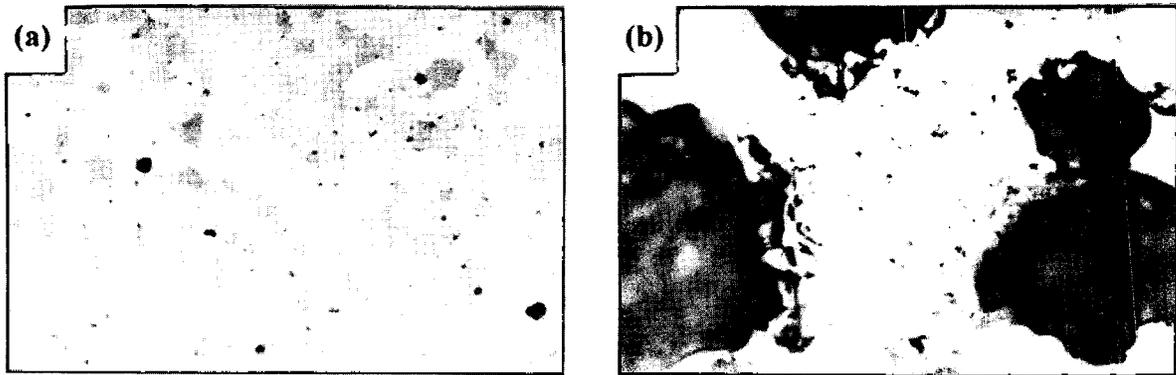


Figura 3. Micrografias óticas de pastilhas reagidas à 15°C/min:(a) 50 MPa e (b) 300 MPa; ( $T_{\text{desg}} = 400^{\circ}\text{C}$ ).  
(————— 100  $\mu\text{m}$ )

como a sinterização, que prejudica a desgaseificação, e o aumento da cinética de desgaseificação, ambos verificados com a elevação da temperatura, são os responsáveis por este comportamento, ora com predominância de um ou de outro. Uma análise mais profunda, não apenas em termos de porosidade total, mas também envolvendo a determinação da porosidade fechada e aberta, após a desgaseificação, poderá elucidar o ocorrido.

Em relação a microestrutura, as pastilhas mais densas apresentaram grãos mais finos em relação as pastilhas mais porosas, conforme observado nas figuras 3a e 3b, referentes às pastilhas compactadas com 50MPa e desgaseificadas a 400°C. A causa provável pode ser atribuída à taxa de resfriamento da pastilha, imediatamente após a elevação de temperatura provocada pela reação. No caso de pastilhas mais densas, a velocidade de resfriamento é maior, em função da melhor condutividade térmica, resultando no refinamento dos grãos. Nota-se também a presença de poros bem finos em ambos os casos, localizados nos contornos e no interior dos grãos.

#### CONCLUSÕES

A taxa de aquecimento é uma variável crítica na sinterização por reação do  $\text{NbAl}_3$ . A taxa de 15°C/min foi a mais adequada dentre as estudadas. O aumento da pressão de compactação afetou a eficiência da desgaseificação, prejudicando a densificação das pastilhas reagidas. O efeito da temperatura de desgaseificação ainda necessita ser melhor avaliado. Por ora, constatou-se uma melhora na densificação quando a temperatura de desgaseificação foi aumentada, no caso de compactados com densidade elevada (~ 91% da teórica). Efeito contrário foi observado quando compactados de baixa densidade (~ 68 % da teórica) foram reagidos. Pastilhas de  $\text{NbAl}_3$  com densidade superior a 98% da teórica foram obtidas.

#### AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro e pela concessão de bolsas de iniciação científica (programa RHAE).

#### SUMMARY

The effect of heating rate, compaction pressure and degassing temperature on densification of reaction sintered  $\text{NbAl}_3$  pellets was investigated. Densification was shown to be very sensitive to heating rate. Densities in excess of 98% of theoretical have been attained with low pressed compacts (50MPa), degassed at 400°C for 4h and heated at 15°C/min.

#### REFERÊNCIAS

- [1] COBLE, R. L., *Sintering-Theory and Practice*, Kolar, D.; Pejovnik, S.; Ristic, M. M. (eds.), Amsterdam, Elsevier Scientific, 1982, p. 145-51.
- [2] SUBRAHMANYAN, J.; VIJAYAKUMAR, M., Self-Propagating High-Temperature Synthesis. *J. Mater. Sci.*, v. 27, n. 23, p. 6249-73, 1992.
- [3] RICE, R. W.; MCDONOUGH, W. J., Intrinsic Volume Changes of Self-Propagating Synthesis. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 69, n. 5, p. C-122 - C-123., 1985.
- [4] MUNIR, Z. A., The Synthesis and Consolidation of Powders by Self-Propagating Combustion Methods. *Rev. Partic. Mater.*, v.1, n.1, p. 41-74, 1993.
- [5] FERREIRA, P. I.; LEAL NETO, R. M., Reactive Sintering of  $\text{NbAl}_3$ . *Int. J. Powder Metall.* v. 30, n. 3, p. 313-21, 1994.
- [6] LEAL NETO, R. M.; FERREIRA, P. I., Influência da desgaseificação na sinterização por reação do  $\text{NbAl}_3$ . *Anais do X CBECIMAT*, 1992, v.2, p. 671-74.
- [7] MURRAY, J. C.; GERMAN, R. M., Reactive Sintering and Reactive Hot Isostatic Compaction of Niobium Aluminide  $\text{NbAl}_3$ . *Metall. Trans. A*, v.23 A, n. 9, p. 2357-64, 1992.