

EVOLUÇÃO DA REAÇÃO DE SÍNTESE POR COMBUSTÃO DO NbAl₃

Ricardo Mendes Leal Neto
Sandro Buganza
Paulo Iris Ferreira

síntese por combustão; intermetálicos; metalurgia do pó

RESUMO

Barras paralelepípedicas (60mm x 10mm x 10mm) obtidas por compactação uniaxial de pós de Nb e Al, misturados na proporção estequiométrica do NbAl₃ (75% at. Al), foram reagidas segundo o modo de combustão SHS (do inglês "Self propagating High temperature Synthesis"). Os experimentos foram conduzidos de forma a permitir que a reação, uma vez disparada, se propagasse e se extinguisse ao longo da extensão da barra. A microestrutura de barras semi-reagidas foi caracterizada por microscopia óptica e eletrônica. Várias fases foram identificadas ao longo do comprimento da barra, evidenciando alterações locais da composição nominal. Todas as fases formadas são previstas pelo diagrama de equilíbrio Nb-Al. É apresentada uma provável sequência dos eventos baseada nas observações experimentais.

1. INTRODUÇÃO

Há mais de um século uma grande variedade de materiais tem sido sintetizada a partir de reações fortemente exotérmicas (combustão) entre os seus constituintes elementares [1]. Nos últimos vinte anos, e particularmente na última década, o número de investigações práticas e teóricas sobre a síntese por combustão aumentou significativamente. O número de revisões disponível na literatura [1-8] atesta o interesse sobre este assunto. A sigla "SHS" (Self - Propagating High Temperature Synthesis), introduzida nos anos 70 pela escola soviética [1], passou a designar desde então este tipo de processamento. Trata-se de se provocar uma reação química numa

IV Seminário de Metalurgia do Pó, ABM, 22 a 23 de novembro de 1995, São Paulo.

Ricardo Mendes Leal Neto - sócio da ABM, MSc., pesquisador do IPEN-CNEN/SP

Sandro Buganza - Bolsista PIBIC/CNPq, estudante de engenharia (Mackenzie)

Paulo Iris Ferreira - sócio da ABM, Ph.D., pesquisador do IPEN-CNEN/SP

mistura de reagentes (sólidos, líquidos ou gasosos), tipicamente pela elevação da temperatura, de modo que o calor liberado é suficiente para sustentar a reação até que os reagentes tenham sido consumidos. Isto pode ser feito de duas maneiras básicas. Na primeira, a reação é iniciada localmente, sendo capaz de se auto-propagar como uma onda de combustão através da mistura de reagentes em questão, convertendo-os no produto à medida da sua passagem. Na segunda, chamada comumente de "explosão térmica" [2], a mistura é aquecida globalmente até a temperatura de ignição, a partir da qual a reação de combustão ocorra de maneira espontânea em toda a mistura. O termo "combustão simultânea" [8], talvez mais apropriado, também se aplica neste caso. A combustão simultânea, ou seja, o pré-aquecimento dos reagentes, se faz necessária naqueles casos em que as reações envolvidas tem baixa exotermia, tornando difícil ou até impossível a auto-propagação [2]. É o que ocorre geralmente com reações entre metais, como aquelas verificadas na síntese de compostos ou fases intermetálicas [3], como é o caso do NbAl_3 , objeto deste estudo.

Vários aspectos referentes à síntese e à densificação do trialumínico de nióbio têm sido investigados pelos presentes autores [9-12]. Em particular, verificou-se de que maneira a variação de composição do compactado afetava as características das pastilhas reagidas, comparativamente à composição estequiométrica. Com base naquelas observações foi possível propor um modelo de como a reação de síntese se processava. O presente trabalho foi proposto com a intenção de se aprofundar aquela análise. Para isto, foram realizados experimentos onde a reação de síntese, uma vez disparada, foi interrompida durante sua propagação (modo SHS). Mediante análise microestrutural de amostras semi-reagidas foi possível traçar uma provável sequência dos eventos. Os resultados preliminares deste estudo são apresentados aqui.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a realização dos ensaios de interrupção de reação, barras paralelepípedicas foram confeccionadas com secção quadrada de 10 mm de lado e 60 mm de comprimento. As barras foram compactadas uniaxialmente a partir da mistura de pós de Nb e Al, ambos passantes na peneira de 325 mesh, pesados na proporção estequiométrica do NbAl_3 , ou seja, 53,44 % em peso de Nb e 46,56 % em peso de alumínio. A pressão de compactação foi de 100 MPa. Foi construído um dispositivo que permitisse a ignição da reação em uma das extremidades da barra. Ele consiste de um tubo de quartzo em torno do qual foi enrolada uma resistência de Kanthal Al por uma extensão de cerca de 40 mm. Os terminais da resistência foram acoplados num variador de tensão. As espiras foram isoladas com missangas de alumina e todo o conjunto foi envolto com uma manta de alumina para evitar a perda de calor. Com este pequeno forno resistivo, temperaturas da ordem de 1000°C puderam ser facilmente atingidas com uma corrente de 8A, suficiente, portanto, para o disparo da reação (~850°C conforme verificado anteriormente [9]). As experiências foram realizadas com a passagem de argônio no interior do tubo para que fosse evitada uma oxidação grosseira. O dispositivo foi concebido originalmente para operar 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. Testes preliminares, no

entanto, indicaram que tal artifício não era necessário, uma vez que a reação se extinguiu, depois de se propagar por alguma extensão, antes de atingir a extremidade fria da barra. Portanto, neste caso, as reações puderam ser disparadas na horizontal, o que facilitou sua observação.

O procedimento para a ignição consistiu do aquecimento inicial do forno, seguido da introdução de cerca da metade da barra na zona compreendida pelo forno. Após alguns minutos, necessários para o aquecimento da barra, a reação era disparada. A propagação da reação foi lenta o suficiente para poder ser acompanhada visualmente. Extinguida a reação, a barra era resfriada em água, apenas para prevenir a oxidação da porção não reagida, particularmente do nióbio não reagido. Após inspeção visual e registro fotográfico (macrografia), procedeu-se ao corte da secção longitudinal da barra, para a obtenção de amostras metalográficas. A caracterização microestrutural consistiu de microscopia óptica e eletrônica de varredura, por meio da qual efetuou-se a microanálise baseada na energia dispersiva dos raios-X para a verificação da composição das fases presentes.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Observação da reação

Durante o aquecimento, uma vez atingida a temperatura de fusão do alumínio, notou-se a formação de pequenas gotas de alumínio na superfície da barra. Tais gotas coalesciam com a continuidade do aquecimento, chegando a formar uma poça na região de contato com o tubo de quartzo. Instantes antes da ignição, porém, as gotas eram reabsorvidas, o que passou a constituir um indicativo da iminência da reação. Observações semelhantes foram feitas por Murray e German [13] com fragmentos de amostras compactadas (2g) aquecidos ao ar num cadinho de alumina com uma tocha de propano. A não molhabilidade do nióbio pelo alumínio foi atribuída, segundo eles, à oxidação superficial do alumínio líquido, inibindo o molhamento, particularmente na região externa da amostra. Esta situação era revertida com o consumo interno de alumínio no início da reação. No presente trabalho, o tempo observado entre a reabsorção e a ignição sugere uma outra explicação, talvez associada à variação da molhabilidade com a temperatura. O aspecto externo de uma barra semi-reagida pode ser averiguado na figura 1. Três zonas são claramente definidas. A primeira, de aspecto brilhante, foi a porção da amostra introduzida no forno. A segunda zona, caracterizada por uma contração central significativa, é a região onde se deu a propagação e a extinção da onda de combustão (fora da extensão compreendida pelo forno). A terceira é a região não reagida, ou seja, não atingida pela onda. Macrografias ópticas das secções longitudinais destas três zonas podem ser apreciadas nas figuras 2a, 3a, e 5a. A análise microestrutural realizada nas três zonas revelou aspectos distintos, apresentados a seguir.

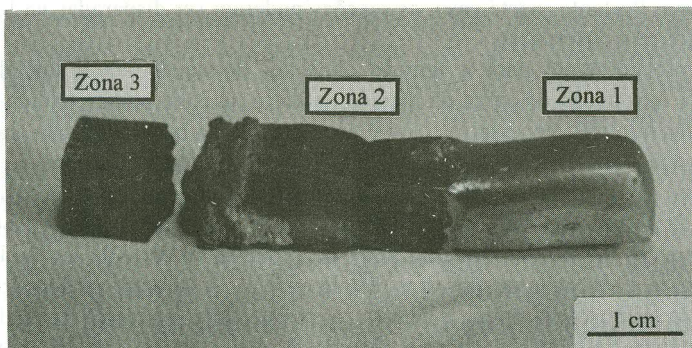


FIGURA 1 - Macrografia de uma barra paralelepípedica semi-reagida (1 - zona de reação simultânea; 2 - zona de propagação; 3 - zona não reagida)

Zona 1

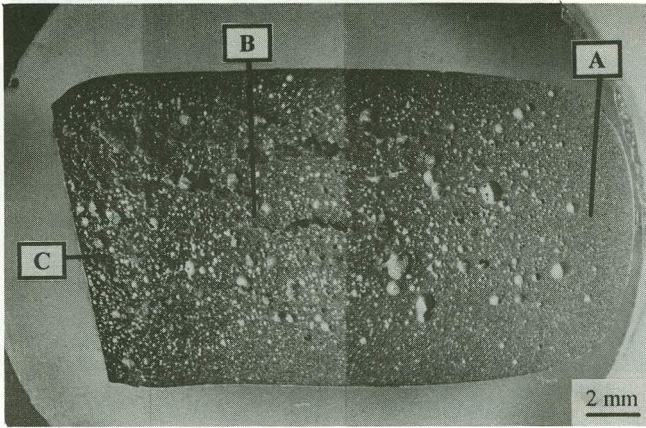
Nas micrografias das figuras 2b e 2c observam-se grãos arredondados de $NbAl_3$ envoltos por uma matriz de alumínio não reagido. Nota-se que quando se parte da extremidade da barra para o seu interior (de A para C na figura 2) há um aumento da fração volumétrica de $NbAl_3$, concomitantemente à redução da fração volumétrica da matriz de alumínio. Na região C (extremo oposto da zona 1) o alumínio está presente apenas em alguns contornos de grão do $NbAl_3$, agora flagrantemente majoritário (figura 2c).

Zona 2

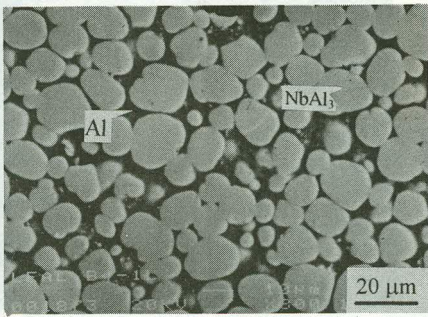
A situação mostrada na região C da zona 1 continua no início da zona 2, porém, a medida que se vai caminhando no sentido de propagação da onda, começa a ser detectada a presença de uma nova fase intergranular, conforme o mostrado na figura 3b. Trata-se do eutético $Nb_2Al-NbAl_3$. A fração volumétrica da fase eutética vai crescendo à medida que se caminha para a região de maior contração (B). Na figura 3c observa-se a presença de $NbAl_3$ em meio a fase eutética. Os "veios" presentes nessa região (figura 3d) são constituídos de grãos bem finos de $NbAl_3$ envoltos por alumínio (figura 3e). Ainda no interior de tais "veios", encontram-se regiões constituídas por partículas de Nb contendo grãos de Nb_2Al na sua periferia, embebidas na fase eutética $Nb_2Al-NbAl_3$ (figura 4a). Na região C, já próxima da zona não reagida, observam-se partículas de Nb semi-reagidas, com $NbAl_3$ cristalizado na sua superfície, envoltas por uma matriz de alumínio (figura 4b).

Zona 3

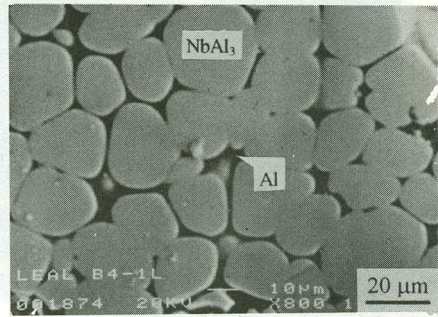
Observa-se a estrutura característica do compactado não reagido (figura 5b).



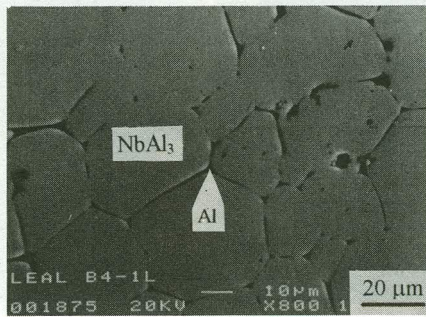
(a)



(b)

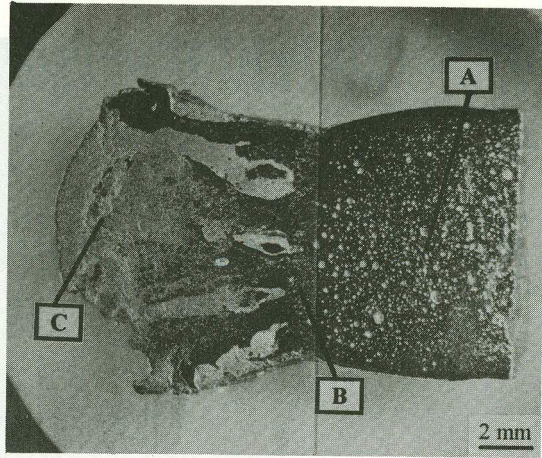


(c)

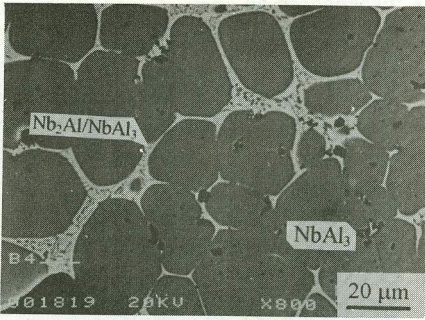


(d)

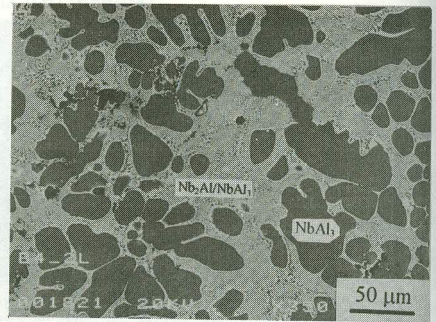
FIGURA 2 - Zona 1 da barra paralelepédica: (a) Macrografia óptica; (b), (c) e (d) regiões A, B e C, respectivamente (MEV - elétrons secundários)



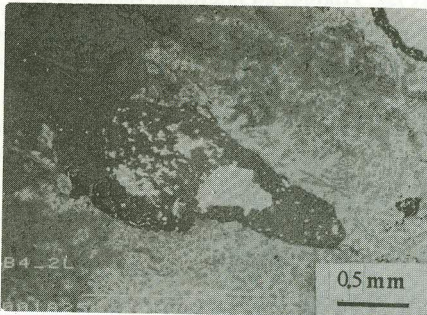
(a)



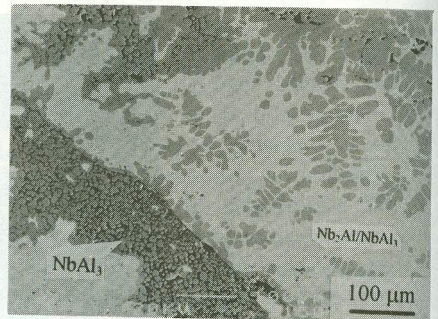
(b)



(c)



(d)



(e)

FIGURA 3 - Zona 2 da barra paralelepédica: (a) macrografia óptica; (b), (c) Regiões A e B, respectivamente (MEV); (d) e (e) detalhe do "veio" mostrado em (a) (MEV)

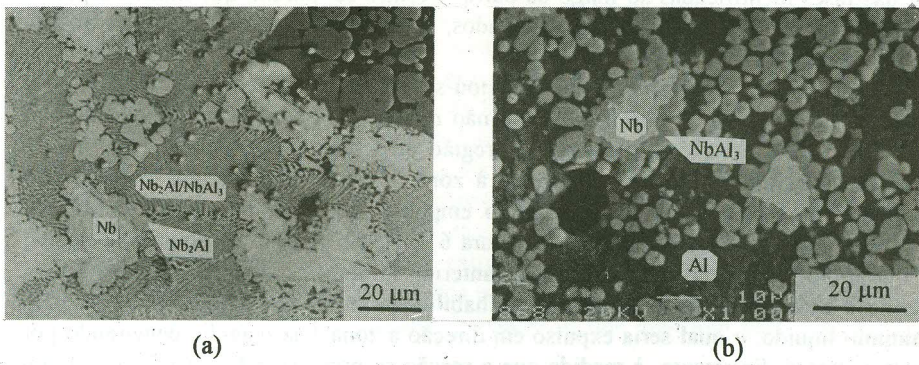


FIGURA 4 - Micrografias eletrônicas de varredura (elétrons secundários) da zona 2: (a) detalhe de região interna do veio; (b) detalhe da região C semi-reagida da figura 3a.

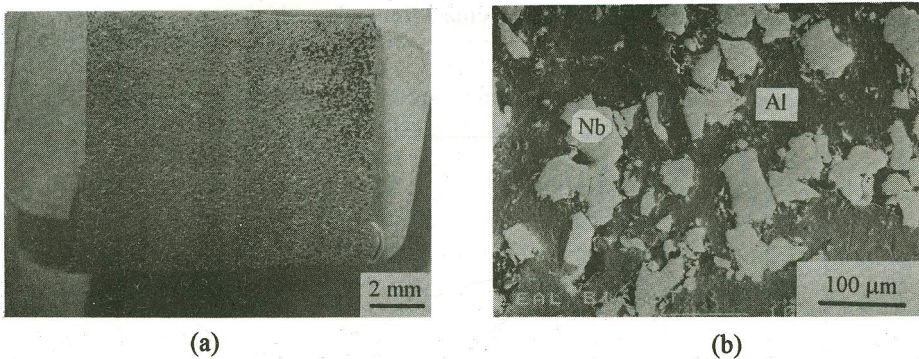


FIGURA 5 - Zona 3 da barra paralelepípedica: (a) macrografia óptica (b) porção central de (a) (MEV - elétrons secundários).

3.2. Sequência dos eventos

Uma provável sequência dos eventos envolvidos na reação pode ser inferida à luz das fases identificadas ao longo da barra. Destaca-se, porém, que muitos aspectos ainda terão que ser devidamente elucidados, tratando-se, portanto, de uma análise preliminar, sujeita à revisão.

Na zona 1, conforme visto, detectou-se apenas a presença de $NbAl_3$ e de alumínio não reagido. A ausência de Nb não reagido é indicativo de que o alumínio excedente nesta zona é proveniente da região adjacente (zona 2). De fato, a fase eutética observada na zona 2, adjacente à zona 1, pode ser explicada como sendo resultante da solidificação de um líquido empobrecido em alumínio (54 % at. Al, conforme o diagrama de equilíbrio da figura 6 [14]) em relação à composição inicial (75 % at. Al), o que reforça a observação anterior. O fluxo de alumínio da zona 2 para a zona 1 pode ser explicado pela não molhabilidade inicial das partículas de Nb pelo alumínio líquido, o qual seria expulso em direção a zona 1 já reagida, penetrando por entre os poros. Entretanto, à medida que a reação se propaga pela zona 2, ocorre um refluxo de alumínio para alimentar a reação. Porém agora, tal retorno é dificultado, pois a zona 1 está se resfriando, sendo mais efetivo na interface com a zona 2, onde se observa o alumínio finamente distribuído ao longo de alguns contornos de grão (figura 2c). Isto justificaria a diminuição da fração volumétrica de alumínio quando se percorre a zona 1 em direção à zona 2. Os "veios" observados seriam resultantes do aprisionamento do alumínio fundido na frente da onda de reação. O aprisionamento ocorre entre o eutético solidificado atrás da onda de reação (logo após a passagem desta) e a zona não reagida ainda não aquecida à frente da onda.

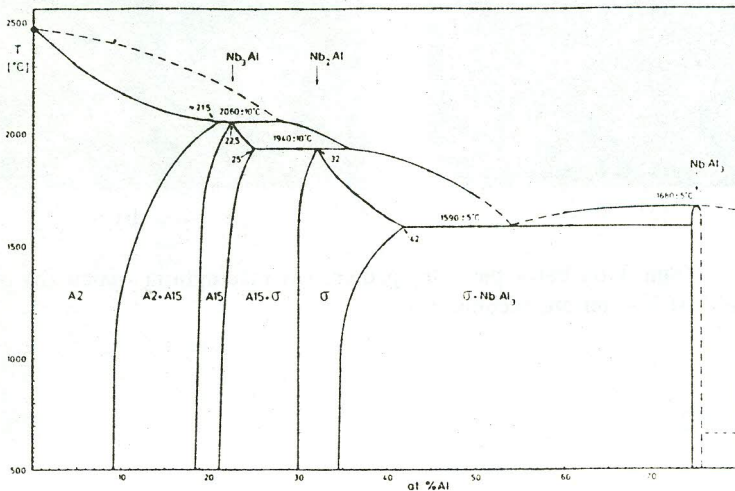


FIGURA 6 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Nb - Al [14].

Não se tem no momento uma explicação plausível para a ocorrência de Nb_2Al e da fase eutética no interior dos "veios". Apenas pode se dizer que nestas regiões houve, aparentemente, um outro aprisionamento de um líquido empobrecido de alumínio, de composição média hipoeutética ($< 54\%$ at. Al). É importante observar que a estrutura observada na figura 3c é característica da solidificação de um líquido hipereutético, ou seja, contém o $NbAl_3$ proeutético (fase cinza escuro) embebido na fase eutética $Nb_2Al-NbAl_3$. A presença da fase eutética observada na zona 2 é uma boa indicação da temperatura atingida localmente, que, de acordo com o diagrama de fases (figura 6), é da ordem de $1590^\circ C$. Uma vez que o volume de material reagido é pequeno na região central da zona 2, restringindo-se ao "veios", a continuidade da reação fica prejudicada pela insuficiência de calor gerado, de modo que a reação vai se extinguindo à medida que se vai para o extremo da zona 2 (região C). Não se deve esquecer também que a propagação da onda ocorreu fora da região compreendida pelo forno resistivo utilizado para o disparo da reação, o que contribui para uma maior perda de calor na zona 2.

A microestrutura observada na figura 4b merece maior atenção, tendo em vista o modelo de reação proposto em trabalho anterior [11]. Naquela oportunidade, sugeriu-se que o $NbAl_3$ seria nucleado junto às partículas de Nb envoltas por alumínio líquido, e que seu crescimento poderia se dar pelo consumo do líquido localmente enriquecido em nióbio e/ou pela eventual difusão do alumínio para a interface Nb- $NbAl_3$. Este parece ser realmente o caso.

4. CONCLUSÕES

O dispositivo construído, embora elementar, permitiu realizar o experimento proposto. A análise metalográfica ao longo de uma barra paralelepípedica semi-reagida revelou a presença de fases constantes do diagrama de equilíbrio numa sequência que vai de composições superiores a 75% at. Al ($NbAl_3$) a composições inferiores a 54% at. de Al. Na interface entre a zona reagida e não reagida pode-se constatar a validade do modelo anteriormente proposto para o início da reação.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores expressam seus agradecimentos ao CNPq, pela concessão de uma bolsa PIBIC, ao MSc. Edval Gonçalves Araújo e à COPESP, pelo apoio nas análises realizadas no MEV.

6. BIBLIOGRAFIA

1. HLAVACEK, V. - "Combustion synthesis: a historical perspective", *Ceram. Bull.*, **70** (2): 240-43, 1991.
2. MUNIR, Z. A. - "Synthesis of high temperature materials by self-propagating combustion methods", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67** (2): 342-49, 1988.
3. MUNIR, Z. A. & ANSELMI-TAMBURINI, U. - "Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion", *Mater. Sci. Reports*, **3**: 277-365, 1989.
4. YI, H. C. & MOORE, J. J. - "Self-propagating high-temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder-compacted materials", *J. Mat. Sci.*, **25** (2B): 1159-68, 1990.
5. MCCAULEY, J. W. - "An historical and technical perspective on SHS", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11**, (9-10): 1137-81, 1990.
6. RICE, R. W. - "Microstructural aspects of fabricating bodies by self-propagating synthesis", *J. Mater. Sci.*, **26**: 6533-41, 1991.
7. SUBRAHMANYAM, J. & VIJAYKUMAR, M. - "Self-propagating high-temperature synthesis", *J. Mater. Sci.*, **27**: 6249-73, 1992.
8. MUNIR, Z. A. - "The Synthesis and Consolidation of Powders by Self-Propagating Combustion Methods", *Reviews in Particulate Materials*, **1**: 41-74, 1993.
9. LEAL NETO, R. M. & FERREIRA, P. I. - "Investigação preliminar da sinterização por reação do trióxido de nióbio", *Anais do III Seminário sobre Metalurgia do Pó*, ABM, São Paulo, 1991, p.399-418.
10. LEAL NETO, R. M. & FERREIRA, P. I. - "Influência da desgaseificação na sinterização por reação do NbAl_3 ", *Anais do 10º CBECIMAT*, Águas de Lindóia, 1992, v.2, p.671-74.
11. FERREIRA, P. I. & LEAL NETO, R. M. - "Reactive sintering of NbAl_3 ", *The International Journal of Powder Metallurgy*, 1994, v.30, n. 3, p. 313-21.
12. LEAL NETO, R. M.; TAVEIRA, J. G. B.; INOUE, W. S. & FERREIRA, P. I. - "Sinterização por reação do NbAl_3 : efeito de algumas variáveis de processo na densificação", *Anais do 11º CBECIMAT*, Águas de São Pedro, 1994, v. 1, p. 107-10.
13. MURRAY, J. C. & GERMAN, R. M. - "Reactive sintering and reactive hot isostatic compaction of niobium aluminide NbAl_3 ", *Metall. Trans.*, **23 A** (9): 2357-64, 1992.
14. JORDA, J. L.; FLÜKIGER, R. & MULLER, J. - "A new metallurgical investigation of the niobium - aluminum system", *J. Less-Common Metals*, **75** (2): 227-39, 1980.

PROGRESS OF NbAl_3 COMBUSTION SYNTHESIS REACTION

combustion synthesis; intermetallics; powder metallurgy

ABSTRACT

Parallelepipedal (60mm x 10mm x 10mm) bars obtained by uniaxial compaction of Nb-Al powder mixtures with stoichiometric NbAl_3 composition (75 a/o Al) were submitted to reaction synthesis using the SHS mode (Self propagating High temperature Synthesis). The experimental procedures used were such as to allow for the reaction ignition, propagation and extinction at a certain plane along the bar length. The microstructure of the reacted bars was characterized by optical and electron microscopy. The various phases present along the bar length evidenced that local composition was changed. All the observed phases are predicted by Nb-Al equilibrium phase diagram. A possible explanation of the reaction sequence is advanced based on the experimental observations.