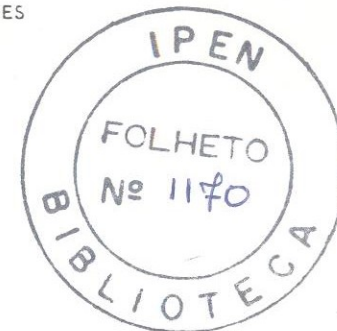


OBTENÇÃO DO INTERMETÁLICO  $Ni_3Al$  VIA SINTERIZAÇÃO  
POR REACÃO DE PÓS ELEMENTARES

PAULO IRIS FERREIRA (1)  
GÊNESIS DE MAIA GONÇALVES (2)



R E S U M O

Este trabalho apresenta uma nova rota de processo para a obtenção do intermetálico  $Ni_3Al$  - a sinterização por reação. O processo envolve, basicamente, a síntese do composto  $Ni_3Al$  a partir de uma reação exotérmica entre os pós de Ni e Al iniciada em temperaturas relativamente baixas em um compactado. Um líquido eutético é formado e se espalha rapidamente pela estrutura, consumindo o níquel, precipitando o  $Ni_3Al$  e levando a uma forte densificação do compactado. As variáveis importantes na densificação e a microestrutura resultante da reação são apresentadas e discutidas, para os compactados fabricados.

(1) Membro da ABM, MSc, PhD, Departamento de Processos Especiais - IPEN/CNEN/SP.

(2) Físico, Bolsista CNPq, IPEN/CNEN/SP.

## 1. INTRODUÇÃO

Os compostos intermetálicos ordenados de Ni e Al, em particular o NiAl e Ni<sub>3</sub>Al, vêm sendo considerados ultimamente como materiais promissores para aplicações estruturais em temperaturas elevadas, por apresentarem uma excelente resistência à corrosão, relativamente baixa densidade e alta resistência mecânica numa ampla faixa de temperaturas<sup>(1,2,3,4)</sup>. Entretanto, algumas dificuldades necessitam ser superadas para que o emprego destes materiais nas aplicações pretendidas possa ser concretizado.

As dificuldades na aplicação destes aluminetos como material estrutural residem na sua baixa ductilidade, na tendência à fratura frágil e na baixa resistência à fluência e na sensibilidade ao meio. No caso específico do Ni<sub>3</sub>Al trabalhos mais recentes mostraram que tais problemas podem ser contornados por meio da micro e macroadição de elementos de liga<sup>(2,5,6,7,8,9)</sup>. Estas evidências estimularam o interesse pela metalurgia física dos compostos intermetálicos motivando um grande número de investigações, nos últimos anos, em vários sistemas<sup>(1,3)</sup>.

Várias rotas de processo vêm sendo utilizadas na obtenção dos intermetálicos envolvendo processos metalúrgicos convencionais (fusão - lingotamento - conformação)<sup>(5,6,9)</sup>, solidificação ultrarápida<sup>(10,11)</sup> e metalurgia do pó<sup>(3,12,13)</sup>.

Neste universo de processos, a metalurgia do pó convencional vêm despontando como o caminho ideal para a confecção de componentes de alta performance com geometria complexa. Em geral, a fabricação de componentes do intermetálico Ni<sub>3</sub>Al se baseia na utilização do pó do composto obtido por atomização gasosa em atmosfera inerte

e compactação isotática a quente<sup>(3,12)</sup>. Embora esta abordagem esteja já muito bem estabelecida, envolve, em contrapartida, longos ciclos de processo, altas temperaturas de sinterização e, conseqüentemente, um custo considerável. Um processo alternativo, a sinterização por reação dos pós elementares - vêm ganhando a atenção dos investigadores<sup>(14,15,16,17)</sup>. Este enfoque, tende a contornar os problemas de custo enfrentados na rota convencional por utilizar pós elementares comerciais, ciclos de processo relativamente curtos, baixas temperaturas de processamento e não exigir investimentos vultosos em equipamentos.

O objetivo do presente trabalho é apresentar os princípios da técnica de sinterização por reação ilustrando-os com resultados preliminares de experimentos em andamento no IPEN que visam a fabricação de intermetálicos Ni<sub>3</sub>Al.

## 2. PRINCÍPIOS DA SINTERIZAÇÃO POR REAÇÃO

O processo de sinterização por reação pode ser entendido com o auxílio dos diagramas esquemáticos da figura 1. A condição necessária para que a sinterização por reação seja possível no sistema metálico A-B é a presença de um ou mais pontos eutéticos e de um ou mais compostos intermetálicos no diagrama de equilíbrio de fases do sistema<sup>(14)</sup>.

Um compactado, confeccionado a partir de uma mistura homogênea dos pós dos elementos A e B, é aquecido a uma temperatura apropriada na qual seus pós componentes reagem entre si e, como produto da reação, um composto AB é formado. Admite-se que a reação acontece primeiramente pela formação de uma fase líquida, em geral eutética,

na interface de contacto entre as partículas<sup>(18)</sup>. No aquecimento do compactado, quando a menor temperatura eutética é atingida, um líquido eutético se forma e se distribui pelo seu interior, iniciando a reação. Em geral, o produto (AB) da reação tem maior estabilidade termodinâmica e uma certa quantidade de calor é liberada. Este calor liberado provoca um rápido aumento da temperatura do compactado e a reação se propaga espontaneamente.

A máxima temperatura possível para o compactado durante a reação pode ser calculada a partir dos valores de capacidade térmica e de entalpia de formação do composto intermetálico AB assumindo-se condições adiabáticas. Esta temperatura tanto pode estar acima como abaixo do ponto de fusão dos reagentes e produtos dependendo da situação de reação. A cinética da reação e as características do produto resultante dependem, portanto, fundamentalmente da natureza dos fenômenos que ocorrem na zona de reação.

Nas condições mais favoráveis, o líquido eutético formado é transiente já que o processo é conduzido em temperaturas próximas à menor temperatura eutética, inferior ao ponto de fusão do composto AB. Este líquido gera uma força de capilaridade na estrutura resultando numa forte densificação do produto.

Uma visualização mais detalhada da natureza dos fenômenos que ocorrem na zona de reação pôde ser atingida a partir dos resultados de investigações do processo de sinterização por reação em materiais cerâmicos<sup>(19, 20, 21, 22)</sup>. Este quadro propicia uma base de conhecimentos que permite a previsão inicial de comportamento da sinterização por reação no caso de metais. De modo similar ao que se verifica com materiais cerâmicos, durante o aquecimento do compactado metálico, pode ocorrer a interdifusão dos elementos no estado

sólido que tem, como consequência, a formação de fases intermetálicas na interface de contacto dos grânulos do pó. A presença destes compostos intermetálicos na zona de reação, que depende da taxa de aquecimento inicial do compactado, pode provocar forte alteração no desenvolvimento da reação após a formação do líquido eutético.

Em resumo, a natureza dos fenômenos que ocorrem na zona de reação determina as variáveis do processo de sinterização por reação: taxa de aquecimento, qualidade da interface de contacto entre os grânulos, distribuição de tamanho de partículas, homogeneidade da mistura e densidade a verde dos compactados. Uma escolha apropriada destas variáveis deve permitir a obtenção de produto de boa qualidade com um mínimo de porosidade interna<sup>(17)</sup>.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Pós de Alumínio (ALCOA) e de Níquel (Riedel de Haën) comerciais foram utilizados na confecção de compactados com composição estequiométrica Ni,Al. Os pós, como recebidos, foram inicialmente analisados quanto a granulometria por peneiramento, e quanto a morfologia dos grânulos por microscopia eletrônica de varredura, num microscópio marca Cambridge (modelo S4).

Uma vez devidamente classificados e analisados, os pós foram pesados na proporção massa<sub>Al</sub> / massa<sub>Ni</sub> = 0.1534 (isto é, 13.3 % em peso ou 25 % at. de alumínio) e misturados. A mistura foi, em seguida, homogeneizada ao ar, por uma hora, num equipamento Turbula operando a 62 r.p.m.. Após a homogeneização os pós foram comprimidos à temperatura ambiente sob tensão de 320 MPa em uma prensa uniaxial utilizando uma matriz de duplo efeito, para a fabricação de

compactados com diâmetro de 14 mm e altura de aproximadamente 12 mm. Lubrificou-se ligeiramente a superfície interna da matriz com esteato de zinco de modo a facilitar a extração do compactado. As densidades a verde dos compactados assim confeccionados se situam em torno de 80% da densidade teórica. Dois lotes de compactados foram fabricados, nas seguintes condições:

TAMANHO DE PARTICULA DO PÓ	LOTE 1	LOTE 2
Alumínio	100% (< 38 $\mu\text{m}$ )	100% (< 10 $\mu\text{m}$ )
Níquel	13% (> 44 $\mu\text{m}$ ) 44% (38 $\mu\text{m}$ — 44 $\mu\text{m}$ ) 43% (< 38 $\mu\text{m}$ )	13% (> 44 $\mu\text{m}$ ) 44% (38 $\mu\text{m}$ — 44 $\mu\text{m}$ ) 43% (< 38 $\mu\text{m}$ )

Uma representação esquemática das diversas etapas do processo de fabricação do compactado é mostrada na figura 2.

As sinterizações por reação dos compactados foram realizadas num forno tubular contendo um tubo de sílica acoplado a um sistema de vácuo que mantém uma pressão de  $10^{-2}$  Pa durante toda a experiência. O compactado a ser submetido a reação era inicialmente disposto no interior do tubo de sílica e introduzido numa posição do forno a uma dada temperatura  $T_A$  para que a reação se processasse. Durante a reação, que é exotérmica, uma certa quantidade de calor é liberada, provocando o aumento da temperatura do compactado até um valor máximo  $T_{\text{max}}$ , medida por meio de um termopar que toca o compactado. O tempo de permanência na região de reação foi de 15 minutos para todos os compactados. Após a reação, as amostras foram

resfriadas sob vácuo retirando-se o tubo de sílica do interior do forno.

Secções transversais e longitudinais das amostras sinterizadas por reação foram utilizadas para análise metalográfica. As superfícies polidas foram analisadas na condição como polida e após ataque químico com a solução (30%  $\text{H}_2\text{O}$ , 20%  $\text{HNO}_3$ , 20%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 10%  $\text{HF}$ , 10%  $\text{HCl}$ , 10% ácido acético — % em volume) e ataque eletrolítico com solução (85 ml água, 10 ml glicerol, 5 ml de ácido fluorídrico) sob tensão de 2-3 V.DC.

As técnicas de difração de raios-X e microanálise por comprimento de onda de raios-X foram utilizadas na caracterização das fases presentes e sua distribuição. Para estas análises foram usados um difratômetro marca Rigaku e uma microsonda eletrônica marca Cambridge (modelo MS5), respectivamente.

A densidade das amostras foi determinada por meio da técnica de imersão. Medidas de microdureza foram também realizadas nas secções transversais e longitudinais das amostras, utilizando-se um microdurômetro Wolper.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 3 são apresentadas micrografias eletrônicas ilustrando a morfologia típica dos pós de níquel e alumínio utilizadas. Os grânulos do pós de níquel (figura 1a) têm forma esférica e ocasionalmente contém satélites na superfície. Os grânulos de pó de alumínio têm forma arredondada e ligamental e contém um maior número de pequenos satélites. Estas formas são características de pós

obtidos pelo processo de atomização gasosa<sup>(23)</sup>.

As fotografias da figura 4 ilustram o aspecto geral, em duas vistas, dos sinterizados fabricados a diferentes temperaturas, com parados com o compactado antes da reação. De um modo geral para os sinterizados do lote 1 (figura 4a), há uma forte variação dimensional, não isotrópica, do compactado e em alguns casos nota-se a presença de trincas superficiais. Os sinterizados do lote 2, (figura 4b), por outro lado, apresentam uma variação dimensional aparentemente mais uniforme e com uma menor frequência de trincas superficiais.

Os valores obtidos para a porosidade final dos sinterizados do lote 1 e lote 2 são apresentados em função da temperatura de aquecimento  $T_a$ , no gráfico da figura 5. Foram incluídos nestas figuras resultados obtidos por Bose et alli<sup>(14)</sup>, para sinterizados de mesma composição, a título de comparação. Verifica-se, da figura, que para temperaturas inferiores a aproximadamente 550 C ocorre um inchamento do compactado; para temperaturas superiores a 550 C, entretanto, há uma forte densificação resultando em porosidades finais muito baixas.

As porosidades finais observadas para os compactados dos lotes 1 e 2 após a reação são praticamente iguais, dentro dos erros experimentais. Entretanto, estes valores são inferiores àqueles observados por Bose e colaboradores para compactados fabricados com pó de níquel com tamanho médio de partícula de 2,8  $\mu\text{m}$  e pós de alumínio com tamanhos variáveis de 3, 30 e 95  $\mu\text{m}$ . No presente trabalho, os pós utilizados têm a distribuição de tamanho de partícula como indicado no item 3: 87% do pó de níquel tem tamanho menor que 44  $\mu\text{m}$  e 100% do pó de alumínio tem tamanho menor que 10  $\mu\text{m}$  (lote 2)

ou menor que 38  $\mu\text{m}$  (lote 1). As condições de homogeneização da mistura e a pressão de compactação utilizadas tanto neste trabalho como no de Bose et alli (14) são similares. A distribuição de tamanho de partículas usada para os pós, neste trabalho, parece, em primeira análise, favorecer a densificação a verde do compactado já que sob pressão de compactação de 300 MPa foi possível se atingir valores próximos de 90% da densidade teórica da mistura contra os 70% publicado por Bose et alli. Provavelmente, os menores valores de densidade final do compactado após a sinterização por reação, aqui observados, estejam associados ao maior valor inicial de densidade a verde empregado. Os resultados de densidade final dos sinterizados do lote 1 e lote 2 não indicam uma influência do tamanho de partícula de alumínio no processo, pelo menos dentro da faixa analisada.

Na figura 6 são apresentadas fotografias representativas da microestrutura dos compactados do lote 1 antes e após a sinterização por reação. Esta amostra foi sinterizada em vácuo por 15 minutos à temperatura de 700 C. Na macrografia (6 b) nota-se a presença de um vazio no interior do compactado. Após um corte longitudinal dos sinterizados fabricados verificou-se que a presença desse vazio é sistemática. Entretanto o tamanho e a forma do vazio apresentaram variações de uma amostra para outra. Fora da região destes vazios internos o material apresenta uma distribuição uniforme de pequenos poros como pode ser visto na micrografia 6c. A micrografia 6d ilustra a microestrutura após ataque químico, onde se nota claramente a presença de duas fases. Há um aparente aumento da porosidade na amostra atacada devido ao ataque seletivo da 2ª fase pela solução química.

A microanálise em microsonda eletrônica e a difração de

raios-X foram usadas para a identificação das fases presentes. Os resultados mostraram que a fase majoritária tem a estrutura cristalina do  $Ni_3Al$  e um teor de níquel de 70 % at. Na análise de vários campos por comprimento de onda de raios-X em microsonda eletrônica ficou evidente a existência de regiões com composições próximas as dos compostos  $NiAl$  e  $Ni_3Al$ , como ilustrado na figura 7. Nos sinterizados com composição estequiométrica produzidos por Bose e colaboradores<sup>(14)</sup>, verificou-se a existência de apenas duas fases: o  $Ni_3Al$  (majoritária) e o  $NiAl$ . Estes autores argumentam que sendo o  $Ni_3Al$  instável em temperaturas superiores a 740 C, um tratamento térmico em temperaturas elevadas deve ser suficiente para a homogeneização do material. Eles, de fato, asseguram a eficácia deste tratamento em seus sinterizados após análise em microsonda eletrônica (varredura em linha) de amostras homogeneizadas a 1350 C/1 hora.

A microestrutura típica dos sinterizados após um tratamento térmico a 1200 C por 4 horas, em atmosfera de argônio seco, é ilustrada na micrografia da figura 8. O ataque eletroquímico revela claramente uma estrutura de grãos equiaxiais da fase  $Ni_3Al$ , com tamanho médio de 40  $\mu m$ . De um modo geral, os poros finos se localizam nos contornos de grão. Nota-se também a presença de partículas de uma outra fase com formato lozangular, semelhante a pequenas estrelas, com tamanho médio de aproximadamente 15  $\mu m$ , ocorrendo tanto nos contornos como no interior dos grãos da fase  $Ni_3Al$ . Embora a composição química desta fase não tenha sido ainda analisada, a comparação da figura 8 com a figura 6 d indica que esta fase, presente na amostra tratada termicamente a 1200 C, se origina provavelmente da fase  $\beta$ ,  $NiAl$ , existente na amostra como sinterizada. Uma análise do diagrama de equilíbrio do sistema  $Ni-Al$ <sup>(24, 25)</sup> mostra que a

fase  $\beta$  pode ser metaestável a 1200 C em regiões localizadas do material onde a coexistência das fases  $Ni_3Al$  e  $NiAl$  acontece; a homogeneização da composição nestas regiões certamente demandaria tempos muito mais longos que quatro horas a 1200 C.

Embora este estudo dos intermetálicos  $Ni-Al$  obtidos via sinterização por reação ainda esteja no seu início, os resultados preliminares aqui apresentados, mostram que este processo de síntese pode ter uma aplicabilidade geral na elaboração de compostos intermetálicos. Entretanto, um aprofundamento da investigação se faz necessário para o conhecimento mais detalhado da influência das diversas variáveis de processo na qualidade do produto final. Alguns aspectos positivos do processo merecem ser reforçados. Os pós elementares são relativamente baratos, amplamente utilizados — portanto disponíveis, podem ser facilmente misturados nas mais variadas composições, permitindo o uso de elementos de adição e são facilmente compactados. As temperaturas de processo de 550 - 600 C relativamente baixas, os tempos curtos envolvidos (aproximadamente uma hora) e a simplicidade do equipamento envolvido devem resultar em forte economia na obtenção de um determinado produto. Em contraste, a rota convencional de compactação e sinterização de pós préligados, mais usualmente empregada, necessita da atomização do intermetálico a partir do estado líquido, de equipamentos sofisticados (prensagem isostática) e longos tempos de fabricação. Finalizando, o controle fino das variáveis do processo de sinterização por reação é um caminho altamente promissor na obtenção de produtos finais de boa qualidade a um custo baixo.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração de Rejane A. Noqueira (MSC) e dos técnicos Celso V. Moraes e Gabriel Latorre Martinez pelo apoio

na parte experimental e ao CNPq pelo financiamento na forma de Bolsa de Estudos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. C.C. Koch, C.T. Liu and N.S. Stoloff (editores); High Temperature Ordered Intermetallic Alloys, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 39, Materials Research Society Pub., Warrendale, PA, 1985.
02. C.T. Liu e J.O. Stiegler; Science 226 (1984) 636.
03. E.M. Schulson; The Int. J. of Powder Metall., Vol. 23, nº 1 (1987) 25.
04. P.I. Ferreira; Metalurgia ABM, Vol. 44, nº 369 (1988) 779.
05. C.T. Liu, C.L. White; Acta Metall. 35 (1987) 643.
06. T. Takasugi, O. Izumi e N. Masahashi; Acta Metall. Vol. 33, (1985) 1259.
07. R.S. Bellows e J.K. Tien; Scripta Metall. Vol. 21 (1987) 1663.
08. C.T. Liu e V.K. Sikka; J. of Metals, Vol. 38 (1986) 19.
09. C.T. Liu, W.A. Jemian, H. Inouye, J.Y. Cathcart, S.A. David, J.A. Horton e M.S. Santella; Oak Ridge National Laboratory 6067 (1984) E.U.A.
10. C.C. Koch; Int. Metall. Reviews, Vol. 33, nº 4 (1988) 201.
11. S. Nourbakhsh e P. Chem; Acta Metall. Vol. 37 (1989) 1373.
12. K. Vedula e J.R. Stephens; Powder Metallurgy 1986 State of the Art, Eds. W.J. Huppman, W.A. Kaysser e G. Petzow Verlag Schmid, Freiburg, West German, 1986, p. 205.
13. I. Baker, F.S. Ichishita, V.A. Surpreant e E.M. Schulson; Metallography Vol. 17 (1984) 299.
14. A. Bose, B.W. Rabin e R.M. German; Powder Metall. Intern. Vol. 20 (1988) 25.
15. M. Dahns; Mat Sci and Eng. A 110 (1989) L5 - L8.
16. D.M. Bowden, P.J. Meschter, L.H. Yu, M.A. Meyers e N. N. Thadhani; Journal of Metals sept (1988) 18.
17. A. Bose, B. Moore, R.M. German e N.S. Stoloff; Journal of Metals, setembro (1988) 14.
18. R.M. German, Liquid Phase Sintering, Plenum Press, New York, 1985, p. 164.
19. R.L. Coble; Sintering-Theory and Practice, Ed. D. Kolar, S. Pejovnik e M.M. Ristic, Elsevier Scientific, Amsterdam, Netherlands, 1982, pp. 141-151.
20. Y. Miyamoto, M. Koizumi e O. Yamada; J. Amer. Ceramic Soc., Vol. 67 (1984) C 224.
21. J. Mukerji, P. Greil e G. Petzow; Sci Sintering Vol. 15 (1983) 45.
22. O. Yamada, Y. Miyamoto e M. Koizumi; Bull. Amer. Ceramic Soc., Vol. 64 (1985) 319.
23. R.M. German; Powder Metallurgy Science, Pub. Metal Powder Industries Federation, Princeton, N. Jersey, EUA 1984, pp 37-39.
24. M. Hansen e K. Anderko: Constitution of Binary Alloys, Second edition, McGraw-Hill, New York, 1958.
25. I.M. Robertson e C.M. Wayman; Metallography 17 (1984) 43.

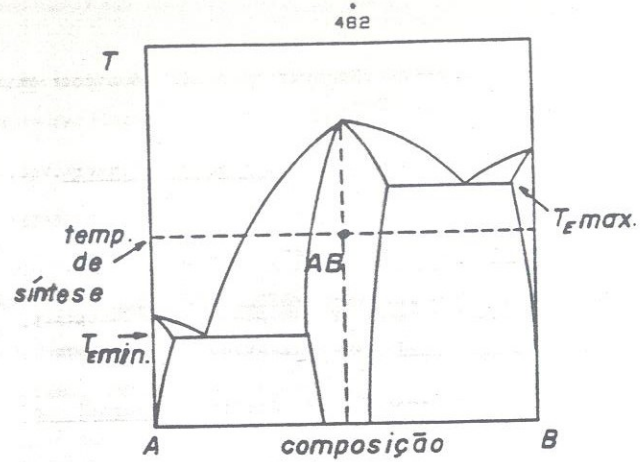


FIGURA 1. Diagrama binário de equilíbrio de fases do sistema A-B, esquemático, ilustrando as características necessárias para a formação de um composto intermetálico AB.

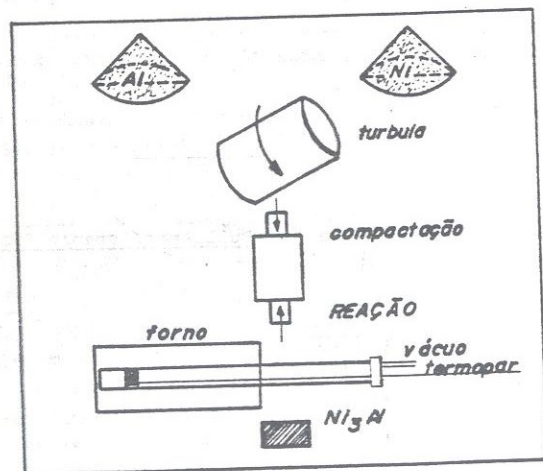
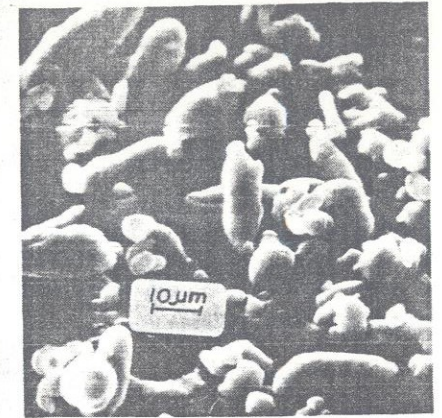
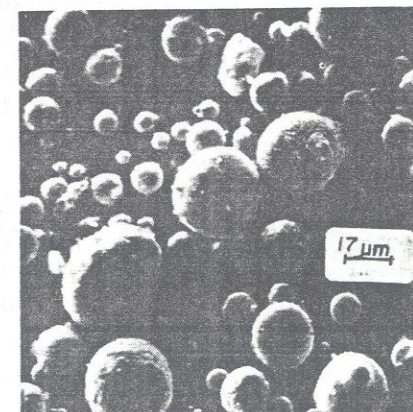


FIGURA 2. Diagrama esquemático do procedimento de obtenção do  $Ni_3Al$  sinterizado por reação.



A

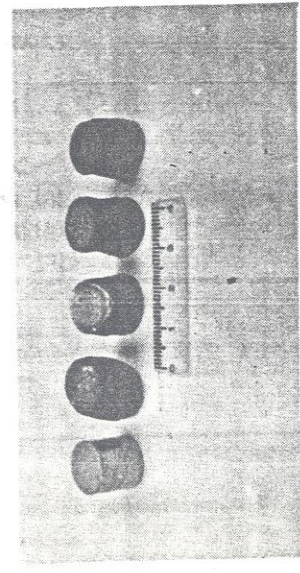
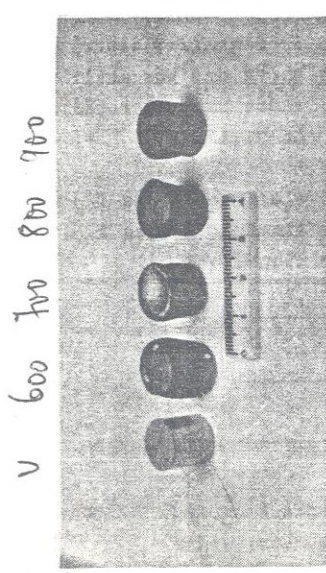
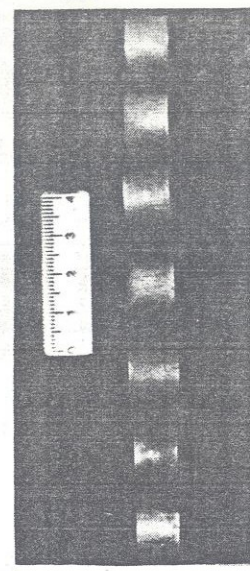
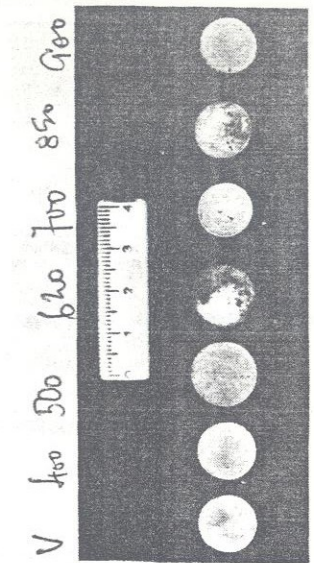
B



C

FIGURA 3. Micrografias eletrônicas dos pós utilizados na preparação do  $Ni_3Al$ .

- (A) pó de alumínio - lote 1
- (B) pó de alumínio - lote 2
- (C) pó de níquel



B

A

FIGURA 4. Aspecto geral em duas vistas (topo e lado) dos compactados antes e após a reação: lote 1 (B) lote 2. As temperaturas de reação crescem da esquerda para a direita.

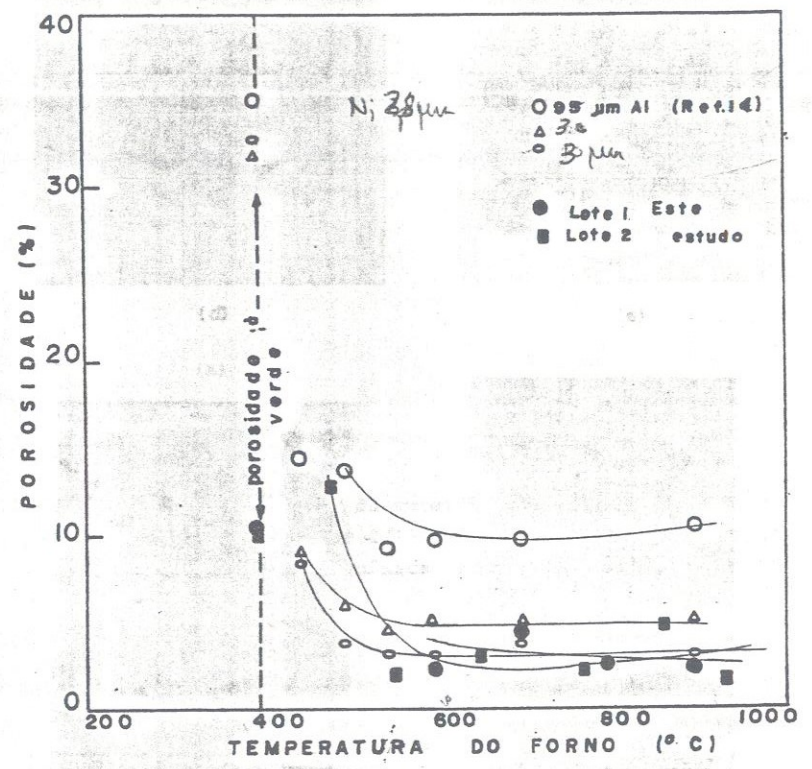


FIGURA 5. Porosidade final versus temperatura do forno, para os compactados dos lotes 1 e 2. Dados de Bose et alli (14) são incluídos para comparação.

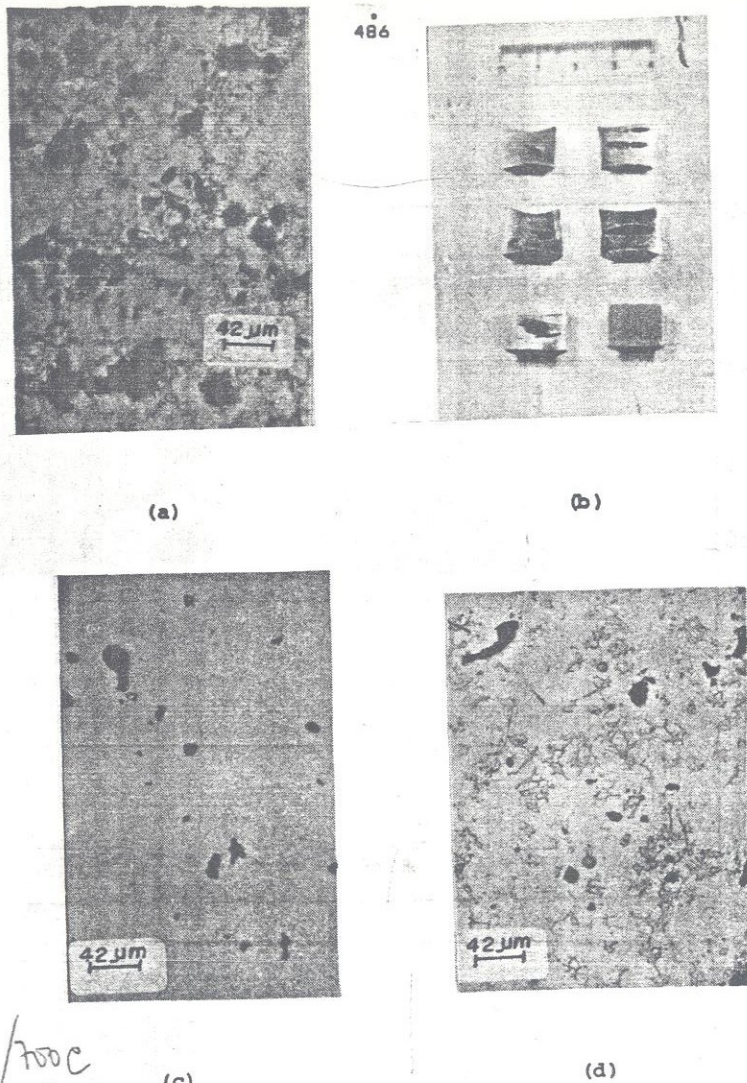


FIGURA 6. Fotografias ilustrativas da estrutura dos compactados.

- (a) antes da reação;  
 (b) após a reação;  
 (c) microestrutura típica do sinterizado, como polida;  
 (d) microestrutura típica do sinterizado após ataque químico.

LOTE 4 / 750C  
15 min

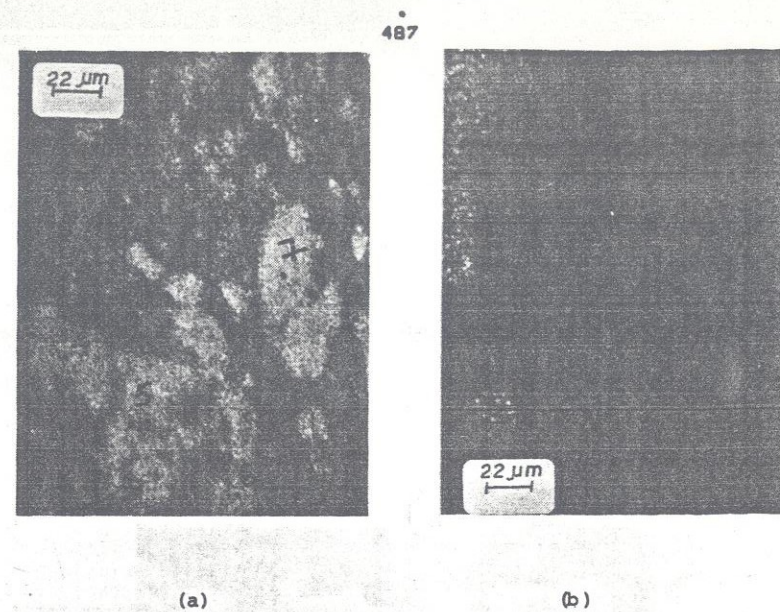


FIGURA 7. Imagem de raios-X da superfície da amostra sinterizada por reação, 700 C/15 minutos: (a) alumínio, (b) níquel. Composição química das regiões numeradas (at %):

	Al	Ni	Estequiometria
Ponto 1	34.0	66.0	$Ni_5Al_3$
Ponto 2	46.0	54.0	$NiAl$
Ponto 3	28.0	72.0	$Ni_3Al$
Ponto 4	99.5	0.5	-
Ponto 5	98.6	1.4	-
Ponto 6	99.0	1.0	-
Ponto 7	99.7	0.3	-

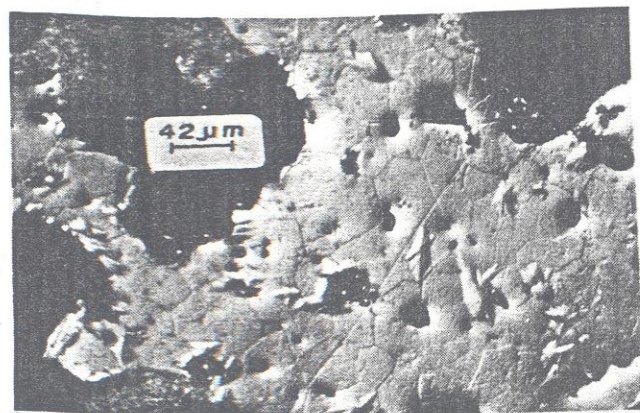


FIGURA 8. Micrografia Óptica da amostra sintetizada a 700 C, após tratamento térmico a 1200 C por 4 horas. Grãos da fase ordenada  $\text{Ni}_3\text{Al}$  e partículas de uma fase adicional (indicada por setas).