

# FORMAÇÃO DE NiAl PROMOVIDA POR MEIO DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Evaldo Toniolo Kubaski<sup>1</sup>Oswaldo Mitsuyuki Cintho<sup>2</sup>José Deodoro Trani Capocchi<sup>3</sup>

## Resumo

Pós de Ni e Al foram misturados com a composição Ni<sub>40</sub>Al<sub>60</sub> (% atômica). As misturas de pós foram submetidas à moagem de alta energia (MAE) por diversos tempos (1 h, 2 h, 5 h e 15 h), monitorando-se a evolução da temperatura do jarro. Misturas com composição Ni<sub>40</sub>Al<sub>60</sub> (sem moagem) foram compactadas na forma de pastilhas (diâmetro ~8 mm, altura ~2 mm) e submetidas a tratamentos térmicos (700°C, 850°C e 1.000°C, por 30 min, em pressões reduzidas). As propriedades termodinâmicas dos intermetálicos NiAl<sub>3</sub> e Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> indicam que estes compostos têm preferência de formação em relação ao NiAl. Porém, após MAE da composição Ni<sub>40</sub>Al<sub>60</sub> os difratogramas de raios X mostraram a formação de NiAl. Durante MAE, NiAl se forma através de uma reação exotérmica auto-propagante e, para que este tipo de reação ocorra, é necessário que a razão entre o calor de formação do composto e a capacidade calorífica a temperatura ambiente seja superior a 2.000 K, sendo que somente o NiAl obedece a esta condição e por isso se forma.

**Palavras-chave:** Moagem de alta energia; Reação exotérmica; Sistema níquel-alumínio.

## NiAl FORMATION INDUCED BY HIGH-ENERGY MILLING

### Abstract

Blends of Ni and Al powders were mixed at Ni<sub>40</sub>Al<sub>60</sub> (% at) composition. High-energy milling of the blends was performed at several milling times (1 h, 2 h, 5 h and 15 h), evaluating jar temperature during milling. Cylindrical samples (~8 mm diameter, ~2 mm height) were compacted and heat treated for 30 min at 700°C, 850°C and 1,000°C, in vacuum. NiAl<sub>3</sub> and Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> thermodynamic properties indicate prior occurrence when they are compared to NiAl. However, X ray diffraction patterns of Ni<sub>40</sub>Al<sub>60</sub> blends after high-energy milling showed NiAl formation. During high-energy milling, NiAl formation happens through an exothermic and self-sustaining reaction and this kind of reaction occurs when the ratio of the heat of formation of the compound to room temperature heat capacity is greater than 2,000 K. NiAl follow this rule and its formation occurs.

**Key words:** High-energy milling; Self-propagating reaction; Ni-Al system.

### 1 INTRODUÇÃO

O diagrama de fases binário do sistema Ni-Al mostra a possibilidade de formação de cinco compostos intermetálicos: NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, NiAl (fase com uma certa faixa de composição à baixas temperaturas), Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> e Ni<sub>3</sub>Al, conforme mostrado na Figura 1.<sup>(1)</sup> Entre estes compostos, NiAl e Ni<sub>3</sub>Al receberam a maior parte da atenção científica, sendo escassos os relatos a respeito de propriedades mecânicas e obtenção dos demais compostos, principalmente quando a técnica de moagem de alta energia é utilizada.

A Tabela 1 mostra a energia de Gibbs de formação dos intermetálicos NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> e NiAl, em unidades de kJ/mol de intermetálico formado, para três temperaturas distintas.<sup>(2)</sup> Como a energia de Gibbs é uma propriedade extensiva, a comparação da preferência de formação entre os três compostos intermetálicos, do ponto de vista termodinâmico, será feita utilizando-se o mesmo

número de mols do reagente comum (Ni) a todas as reações de formação (Tabela 2). De acordo com os valores da Tabela 2, os compostos NiAl<sub>3</sub> e Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> têm ocorrência preferencial, quando comparados com o NiAl. No entanto, vários relatos<sup>(3-7)</sup> mostraram que durante a moagem de alta energia de misturas de pós de níquel e alumínio de composição Ni<sub>40</sub>Al<sub>60</sub>\*, correspondente à estequiometria do composto Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, ocorre a formação do composto NiAl. Isso pode ser atribuído ao fato de que a moagem de alta energia é considerada uma técnica de processamento fora das condições de equilíbrio.<sup>(8)</sup>

\* As composições citadas no texto referem-se a porcentagens atômicas, exceto quando especificado o contrário.

<sup>1</sup>MSc. Evaldo Toniolo Kubaski. Escola Politécnica da USP – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Av. Prof. Mello Moraes, 2463, Cidade Universitária, São Paulo, SP, CEP 05508-900. E-mail: evaldotk@usp.br

<sup>2</sup>Dr. Oswaldo Mitsuyuki Cintho. Universidade Estadual de Ponta Grossa – Departamento de Engenharia de Materiais. Av. Gal. Carlos Cavalcante, 4748, Ponta Grossa, PR, CEP 84030-900. E-mail: omcintho@uepg.br

<sup>3</sup>Dr. José Deodoro Trani Capocchi. Escola Politécnica da USP – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Av. Prof. Mello Moraes, 2463, Cidade Universitária, São Paulo, SP, CEP 05508-900. E-mail: jdtpoc@usp.br

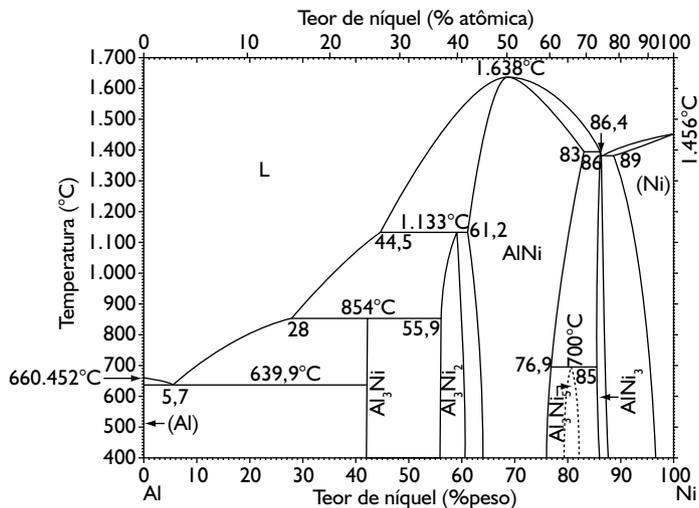


Figura 1. Diagrama de fases binário Ni-Al.<sup>(1)</sup>

Tabela 1. Energia de Gibbs de formação, em kJ/mol de intermetálico, dos compostos NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> e NiAl, em três temperaturas.<sup>(2)</sup>

Temperatura (K)	Composto intermetálico		
	NiAl <sub>3</sub>	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	NiAl
870	-166,8	-311,0	-133,0
900	-166,2	-309,9	-131,9
920	-165,6	-309,2	-131,2

Tabela 2. Energia de Gibbs de formação, em kJ/mol de Ni, dos compostos NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> e NiAl, em três temperaturas

Temperatura (K)	Composto intermetálico		
	NiAl <sub>3</sub>	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	NiAl
870	-166,8	-155,5	-133,0
900	-166,2	-155,0	-131,9
920	-165,6	-154,6	-131,2

Assim, este trabalho tem como objetivo sugerir uma explicação, fundamentada em conceitos termodinâmicos, para a formação de NiAl durante a moagem de misturas de pós de níquel e alumínio na composição Ni40Al60.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Misturou-se pós de níquel e alumínio com a composição Ni40Al60, que corresponde à estequiometria do composto intermetálico Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. Utilizou-se pós de níquel metálico, fornecido pela Vetec Química Fina Ltda., e alumínio metálico, fornecido pela Alcoa Alumínio S.A., ambos com pureza de 99,8% e com diâmetros médios iguais a 158 µm e 37 µm, respectivamente.

As misturas de pós foram submetidas à moagem de alta energia em um moinho marca Spex Cert/Prep, modelo 8000 Mixer/Mill. Realizou-se moagens em diversos tempos: 1 h, 2 h, 5 h e 15 h. As moagens foram conduzidas sob atmosfera de argônio, a qual foi introduzida nos recipientes (jarros) de moagem

através de uma *Glove Box*. O poder de moagem empregado foi de 7:1, sendo que o poder de moagem é a relação entre a massa de bolas (corpos moedores) e a massa do material a ser processado.

Durante as moagens, monitorou-se a evolução da temperatura do jarro utilizando um termopar tipo K fixado no fundo deste e um sistema de aquisição e armazenamento de dados do tipo *Data Logger* marca Delta Ohm, modelo DO9416.

Além disso, amostras da mistura sem moagem foram compactadas na forma de corpos de prova cilíndricos com 8 mm de diâmetro e aproximadamente 2,0 mm de altura. A carga de compactação utilizada foi de 750 kgf, o que resultou em uma pressão de 146,4 MPa. Cânfora diluída em álcool etílico foi utilizada como ligante durante a compactação das amostras. Estas amostras foram submetidas à tratamentos térmicos a 700°C, 850°C e 1.000°C, em pressões reduzidas (10<sup>-1</sup> bar) por 30 min.

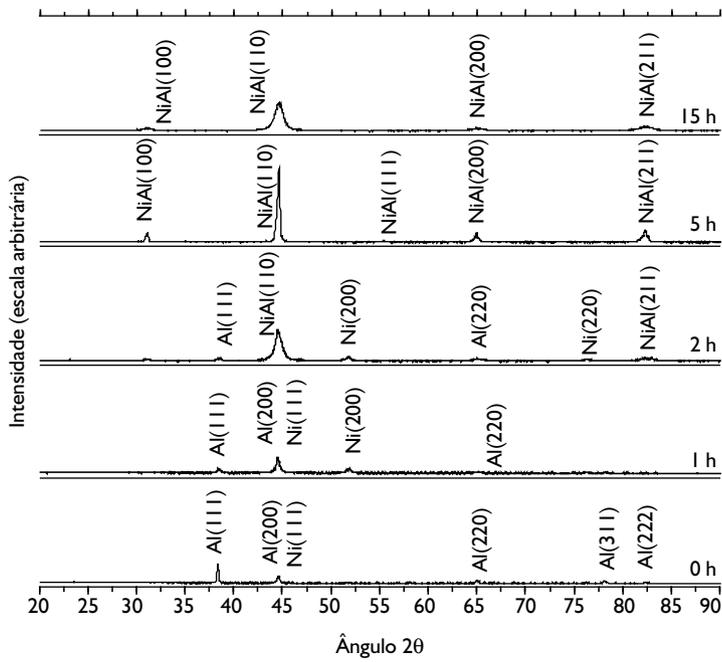
Utilizou-se um difratômetro de raios X marca Shimadzu, modelo XRD6000, com radiação CuKα e um microscópio eletrônico de varredura marca Shimadzu, modelo SSX550 para a caracterização dos produtos obtidos.

Informações detalhadas a respeito das matérias-primas e da metodologia utilizada podem ser encontradas no trabalho de Kubaski.<sup>(7)</sup>

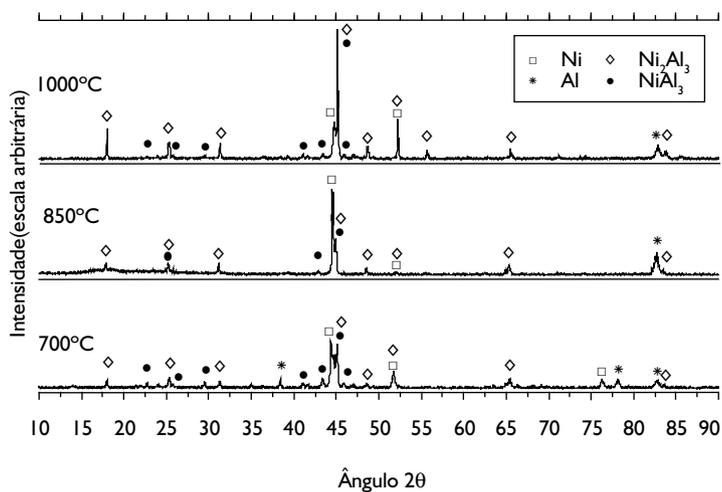
## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição Ni40Al60, conforme pode ser observado no diagrama de fases binário Ni-Al (Figura 1), corresponde à estequiometria do composto Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. No entanto, resultados de trabalhos anteriores<sup>(6,7)</sup> mostraram que, durante a moagem de alta energia de uma mistura de pós com esta composição, ocorre a formação do composto NiAl. A Figura 2 mostra difratogramas de raios X da mistura com composição Ni40Al60 em diversos tempos de moagem, sendo possível observar a formação de NiAl a partir de 2 h de moagem.

Em misturas de pós de Ni e Al, tratadas termicamente sem a realização prévia de moagem de alta energia, encontrou-se uma mistura entre as fases NiAl<sub>3</sub> e Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, não sendo verificada a presença de NiAl, conforme pode ser observado nos difratogramas da Figura 3. A identificação das fases em todos os difratogramas foi realizada utilizando-se a base de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).



**Figura 2.** Difratomogramas de raios X da mistura Ni40Al60 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).



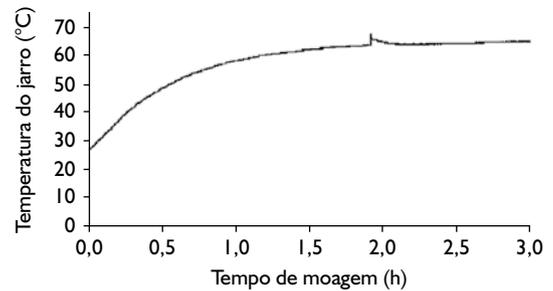
**Figura 3.** Difratomogramas da mistura Ni40Al60 sem moagem e tratadas termicamente a 700°C, 850°C e 1.000°C. Picos identificados de acordo com as fichas JCPDS 87-0712 (Ni), JCPDS 85-1327 (Al), JCPDS 14-0648 (Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>), JCPDS 02-0416 (NiAl<sub>3</sub>).

Conforme verificado na Tabela 2, a energia de Gibbs de formação dos compostos intermetálicos expressa em kJ/mol de Ni, indica que os compostos NiAl<sub>3</sub> e Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> têm ocorrência preferencial por apresentarem os menores valores de energia de Gibbs, assim, os resultados apresentados nos difratogramas da Figura 3 não são contraditórios em relação aqueles previstos por este critério, pois as amostras sem moagem e tratadas termicamente mostraram a presença de NiAl<sub>3</sub> e Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> e a ausência de NiAl. Durante a moagem de alta energia, devido ao fato de que este processo ocorre em condi-

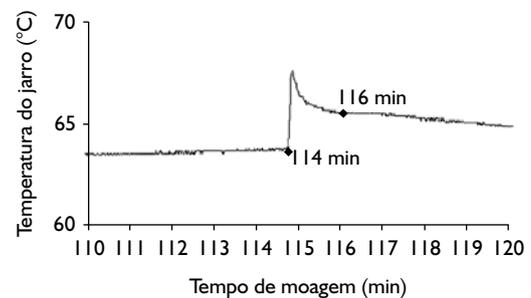
ções distantes do equilíbrio, observa-se a formação de NiAl a partir de 2 h de moagem (Figura 2) e somente a presença de níquel e alumínio em suas formas elementares para tempos inferiores.

Durante a moagem de alta energia, a formação do composto NiAl nas condições de moagem empregadas, ocorre de maneira repentina através de uma reação exotérmica auto-propagante, em concordância com resultados apresentados em trabalhos anteriores.<sup>(4,9-11)</sup> O caráter auto-propagante de uma reação é frequentemente caracterizado pela razão entre o valor da variação de entalpia da reação ( $\Delta H_{298K}$ ) e o calor específico do produto da reação, à temperatura ambiente ( $C_{p,298K}$ ), sendo que valores  $\Delta H_{298K} / C_{p,298K}$  maiores que 2.000 K são requeridos para a propagação de uma reação auto-sustentada.<sup>(12,13)</sup>

A detecção da ocorrência da reação exotérmica durante o processo de moagem foi realizada através da medida da evolução da temperatura do jarro de moagem em função do tempo. Caso esta curva apresente um pico de temperatura, pode-se afirmar que uma reação exotérmica ocorreu. A Figura 4<sup>(6)</sup> mostra a temperatura do jarro em função do tempo de moagem durante o processamento da mistura com composição Ni40Al60, onde pode ser identificado um pico, caracterizando a ocorrência da reação exotérmica. A detecção da variação brusca da temperatura do jarro como indicativo da ocorrência de reações exotérmicas é encontrada na literatura para diversos outros sistemas.<sup>(13-18)</sup>



(a)

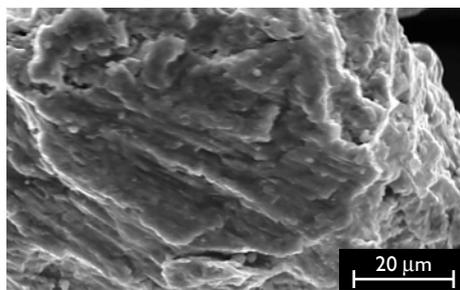


(b)

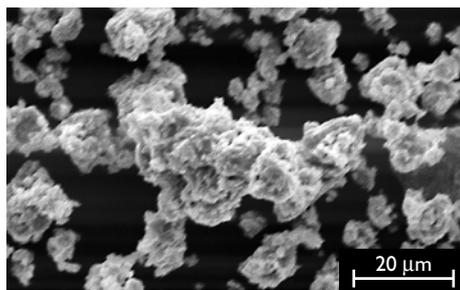
**Figura 4.** a) Temperatura do jarro em função do tempo, durante a moagem da composição Ni40Al60; e b) Vista detalhada do pico de temperatura com o tempo em minutos.<sup>(6)</sup>

Observando-se a morfologia dos pós, antes e após o pico de temperatura mostrado na Figura 4, também é possível notar diferenças significativas que auxiliam a evidenciar a ocorrência da reação exotérmica. A Figura 5 mostra micrografias eletrônicas de varredura de amostras da composição Ni40Al60 processadas por 1 h e 2 h em moinho Spex. Após a reação exotérmica (Figura 5b), os pós apresentaram a forma de um aglomerado de partículas menores. Antes da reação Figura 5a, as partículas possuíam maior tamanho, não sendo possível observar que as mesmas são constituídas por um aglomerado de partículas menores. Comportamento semelhante foi observado durante a moagem de alta energia de um mistura de pós de composição Ni50Al50,<sup>(19)</sup> além disso, morfologias semelhantes foram observadas por Grigorieva, Korchagin e Lyakhov.<sup>(20)</sup> após 25 min de moagem de uma mistura de pós com composição 68%Ni-32%Al (% peso).

A Tabela 3 mostra os valores do calor de formação ( $\Delta H_{f, 298 K}$ ) e do calor específico à temperatura ambiente ( $C_{p, 298 K}$ ) para o NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> e NiAl. Além disso, é mostrada a razão  $\Delta H_{f, 298 K}/C_{p, 298 K}$  para as respectivas reações de formação dos compostos intermetálicos.



(a)



(b)

**Figura 5.** Micrografias eletrônicas de varredura, obtidas utilizando elétrons secundários, mostrando a diferença na morfologia dos pós. a) 1 h de moagem, antes da reação exotérmica; e b) 2 h de moagem, após a reação exotérmica.

**Tabela 3.** Calor de formação à temperatura ambiente ( $\Delta H_{f, 298 K}$ ), capacidade calorífica a temperatura ambiente ( $C_{p, 298 K}$ ) e razão  $\Delta H_{f, 298 K}/C_{p, 298 K}$  para o NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> e NiAl.<sup>(21)</sup>

Intermetálico	$\Delta H_{f, 298 K}$ (kJ/mol)	$C_{p, 298 K}$ (J/mol.K)	$\Delta H_{f, 298 K}/C_{p, 298 K}$ (K)
NiAl <sub>3</sub>	-150,624	94,90	1588
Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	-282,420	116,29	486
NiAl	-118,407	45,95	2577

De acordo com os dados da Tabela 3, os compostos NiAl<sub>3</sub> e Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> não possuem  $\Delta H_{f, 298 K}/C_{p, 298 K}$  maiores que 2.000 K, e desta forma este requisito para a ocorrência de uma reação exotérmica auto-propagante não é atendido. No entanto, o composto NiAl apresenta  $\Delta H_{f, 298 K}/C_{p, 298 K}$  igual a 2.577 K e, assim, existe uma grande probabilidade de ocorrência da reação devido à ativação mecânica produzida pela moagem de alta energia. Durante o processamento da composição Ni40Al60, parte do pó que está sendo moído atinge a composição nominal do NiAl e por isso, há a ocorrência da reação exotérmica auto-propagante no interior do jarro de moagem, levando à formação de NiAl. A reação auto-propagante torna-se possível devido à redução do tamanho de partículas, à mistura dos componentes entre si e devido ao aumento no número de defeitos quimicamente ativos, efeitos estes que são promovidos pela moagem de alta energia. Porém, a reação é incompleta e não atinge todo o material que está sendo processado, pois picos de Ni e Al ainda podem ser vistos nos difratogramas de raios X para 2 h de moagem (Figura 2), mesmo após a formação de NiAl já ter ocorrido. Os picos de Ni e Al só deixam de ser observados nos difratogramas de raios X para tempos mais longos de moagem (5 h e 15 h).

## 4 CONCLUSÕES

Durante a moagem de alta energia de misturas de pós de Ni e Al com composição Ni40Al60 há a formação do composto NiAl, devido ao fato deste composto se formar através de uma reação exotérmica auto-propagante. A reação de formação de NiAl possui um elevado caráter exotérmico, caracterizado pelo fato da razão  $\Delta H_{f, 298 K}/C_{p, 298 K}$  ser igual a 2.577 K, ou seja, superior a 2.000 K.

A reação de formação do NiAl não é completa e não atinge a totalidade do pó que está sendo processado, pois mesmo após o aparecimento de picos referentes ao NiAl nos difratogramas de raios X, picos de Ni e Al em suas formas elementares continuam sendo visíveis.

## Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo auxílio à pesquisa concedido (processo nº 07/50954-0).

O autor Evaldo Toniolo Kubaski agradece à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de doutorado concedida.

## REFERÊNCIAS

- 1 NASH, P.; SINGLETON, M.F.; MURRAY, J.L. Al-Ni (Aluminum-Nickel). **ASM handbook - alloy phase diagrams**. 10. ed. Materials Park: ASM International, 1992. p. 249.
- 2 RÓG, G.; BORCHARDT, G.; WELLEN, M.; LÖSER, W. Determination of the activities in the (Ni + Al) alloys in the temperature range 870 K to 920 K by a solid-state galvanic cell using a  $\text{CaF}_2$  electrolyte. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v.35, n.2, p.261-8, 2003.
- 3 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, n. 1-2, p.196-201, 2002.
- 4 PABI, S.K.; MURTY, B.S. Mechanism of mechanical alloying in Ni-Al and Cu-Zn systems. **Materials Science and Engineering A**, v.214, n.1-2, p.146-52, 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.565-71, 1996.
- 6 KUBASKI, E.T.; MOINHOS, C.; CAPOCCHI, J.D.T.; CINTHO, O.M. Síntese do composto intermetálico  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  utilizando moagem de alta energia e tratamentos térmicos. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 61., 2006, Rio de Janeiro. **Anais...** São Paulo: ABM, 2006, v. 61. p. 1084-90. 1 CD ROM.
- 7 KUBASKI, E. T. **Síntese de compostos intermetálicos do sistema Ni-Al utilizando moagem de alta energia**. 2005. 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2005.
- 8 SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n.1-2, p.1-184, 2001.
- 9 CARDELLINI, F.; MAZZONE, G.; MONTONE, A.; VITTORI ANTISARI, M. Solid state reactions between Ni and Al powders induced by plastic deformation. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 42, n. 7, p. 2445-51, 1994.
- 10 KUBASKI, E.T.; MOINHOS, C.; MONLEVADE, E.F.; CAPOCCHI, J.D.T.; CINTHO, O.M. Síntese de intermetálicos do sistema Ni-Al por meio de moagem de alta energia. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 60. 2005, Belo Horizonte. **Anais...** São Paulo: ABM, 2005, v. 60. p. 2168-77. 1 CD ROM
- 11 LIU, Z.G.; GUO, J.T.; HU, Z.Q. Mechanical alloying of the Ni-Al(M) ( $M \equiv \text{Ti, Fe}$ ) system. **Materials Science and Engineering A**, v. 192-3, n. 2, p. 577-82, 1995.
- 12 MUNIR, Z.A.; ANSELMI-TAMBURINI, U. Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion. **Materials Science Reports**, v.3, n. 7-8, p. 277-365, 1989.
- 13 TAKACS, L.; SOIKA, V.; BALAZ, P. The effect of mechanical activation on highly exothermic powder mixtures. **Solid State Ionics**, v.141-2, p.641-7, 2001.
- 14 TAKACS, L. Solid state reactions induced by ball milling. **Hyperfine Interactions**, v. 111, n. 1-4, p.245-50, 1998.
- 15 DEIDDA, C.; DELOGU, F.; COCCO, G. In situ characterization of mechanically-induced self-propagating reactions. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 16, p. 5315-8, 2004.
- 16 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, n. 16, p. 5319-24, 2004.
- 17 MARTIM, D.R.; PALLONE, E.M.J.A.; BOTTA F.W.J.; TOMASI, R. Síntese de pós compósitos do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -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
- 18 TAKACS, L. Combustion phenomena induced by ball milling. **Materials Science Forum**, v.269-272, n.2, p.513-22, 1998.
- 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, v. 4. 1 CD ROM.
- 20 GRIGORIEVA, T.; KORCHAGIN, M.; LYAKHOV, N. Combination of SHS and mechanochemical synthesis for Nanopowder technologies. **KONA**, n.20, p.144-58, 2002.
- 21 BARIN et al., 1977 apud MORSI, K. Review: reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials. **Materials Science and Engineering A**, v.299, n.1-2, p.1-15, 2001.

Recebido em: 14/11/07

Aceito em: 07/04/08

Proveniente de: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 62., 2007, Vitória, ES. São Paulo: ABM, 2007.