

*DIA MUNDIAL DOS MATERIAIS 2009*

# FORMAÇÃO DOS ALUMINETOS DE NÍQUEL A PARTIR DE PÓS METÁLICOS

R. SANTOS

Universidade do Porto, Dept. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Rua Dr. Roberto Frias, s/n,  
4200-465 Porto  
ruben.santos@fe.up.pt

**ABSTRACT:** The exothermic behavior of nickel aluminides formation from its elemental constituents and its high energy release rate represents a big potential for use in many industrial processes. In this work it was studied the formation reaction of NiAl from Ni and Al powders, looking for its use as bonding material for solid state diffusion joining of nickel and titanium aluminides. The reaction's generated heat is released directly at the bonding zone, promoting the diffusion and making possible the joining at lower temperatures than usual.

In this investigation green compacts from a nickel and aluminium were prepared in an equimolar blend; the reactions occurring in the blends were studied by differential scanning calorimetric tests on both, compacted and non compacted powders. Reaction products characterized by scanning electron microscopy and chemically analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy. Non compacted powders were also characterized by X-ray diffraction.

Differential scanning calorimetric experiments confirmed the exothermic behavior of the reaction between nickel and aluminium, showing that heat release is not an explicit function of heating rate. That release's intensity is conditioned by the heating rate, being higher for faster heating rates; this effect is enhanced by powders compaction pressure, being higher for higher pressures. Before the reaction, non compacted powders remain metallic but, after the reaction several intermetallics are formed,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , NiAl e  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ , resulting in a composition gradient across the particles. Compacted powders also present similar composition gradient. An exception was noticed for powders compacted at 637MPa; when heated at 30°C/min. up to 750°C they show a homogeneous composition of NiAl.

**Keywords:** NiAl, powders, intermetallics, exothermic reaction, thermal explosion.

**RESUMO:** O carácter exotérmico da reacção de formação de aluminetos de níquel a partir dos constituintes elementares, e a elevada velocidade de libertação de energia que lhe está associada, apresenta um elevado potencial para ser utilizado em vários processos industriais. Neste trabalho foi estudada a reacção de formação do NiAl a partir de pós de Ni e Al, com vista à sua utilização como material de adição na ligação por difusão no estado sólido entre componentes de aluminetos de titânio e níquel. O calor gerado pela reacção será libertado directamente na zona da ligação promovendo a difusão, possibilitando a união a temperaturas inferiores às habitualmente utilizadas.

Nesta investigação foram preparados compactos em verde de uma mistura de pós de níquel e alumínio na proporção equimolar e realizaram-se ensaios de calorimetria diferencial de varrimento nestes compactos bem como em pós não compactados. Os produtos resultantes foram caracterizados por microscopia electrónica de varrimento e analisados quimicamente por espectroscopia de dispersão de energia de raio-X. Paralelamente foram feitas análises por difracção de raio-X, apenas sobre os pós não compactados.

Os ensaios de calorimetria diferencial de varrimento confirmaram o carácter exotérmico da reacção entre o níquel e o alumínio, não sendo a quantidade de calor libertado uma função explícita da taxa de aquecimento. A intensidade dessa libertação é condicionada pela taxa de aquecimento, aumentando para aquecimentos mais rápidos; este efeito é reforçado pela pressão de compactação dos pós, sendo maior para pressões maiores. Antes da reacção, os pós não compactados permanecem no seu estado metálico mas apresentam zonamento de composição após a reacção, na qual são formados vários intermetálicos,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , NiAl e  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Os pós compactados também apresentam um zonamento idêntico, composto pelas mesmas fases. Uma excepção verificou-se para os pós compactados a 637MPa; quando aquecidos a 30°C/min. até 750°C apresentam uma composição homogénea de NiAl.

**Palavras chave:** NiAl, pós, intermetálicos, reacção exotérmica, explosão térmica

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Contexto e Motivação

A constante evolução técnica na indústria exige sempre, e cada vez mais, o desenvolvimento de novos materiais, necessários ao fabrico de inúmeros produtos para diversas aplicações tecnológicas, tendo em vista a melhoria do desempenho e da redução contínua da razão custo/propriedades. Essa necessidade tem impulsionado a investigação em ciência e engenharia dos materiais no sentido de desenvolver e melhorar não apenas os materiais mas também os processos inerentes à sua transformação, ligação e utilização.

A indústria química, automóvel, aeronáutica e aeroespacial [1] são particularmente exigentes na manutenção da resistência mecânica e à corrosão a altas temperaturas. Por décadas estas exigências têm sido satisfeitas pelo bom desempenho que as superligas de níquel, níquel-ferro e cobalto oferecem. No universo dos metais estas ligas enfrentam uma actual e contínua tendências para a sua substituição por outras. Os aluminetos intermetálicos de níquel e sobretudo de titânio surgem como concorrentes das superligas pela aliciente vantagem do aumento da resistência específica [2-4]. A principal oposição à generalização do uso destes aluminetos reside na relativa fragilidade que apresentam à temperatura ambiente. Os estudos realizados na expectativa de minimizar este inconveniente conduzem à utilização destas ligas intermetálicas em alguns componentes, como os que estão mostrados na figura 1. [5-7]

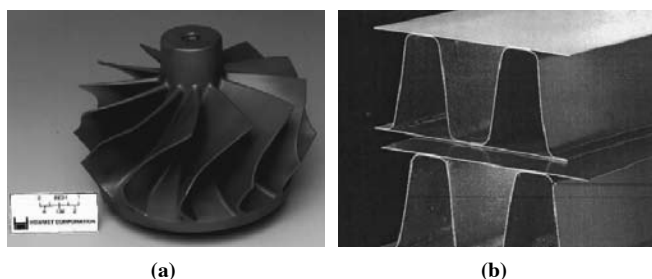
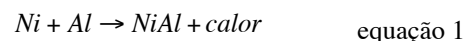


**Fig. 1.** Componentes que usam o  $\gamma$ -TiAl. Turbo-compressor de automóvel, obtido por fundição (a) e estruturas internas de suporte utilizadas na indústria aeroespacial (b) [1, 8].

Outra área de estudo, adjacente, tem voltado a sua atenção para um requisito intrínseco ao uso destes intermetálicos, os processos de ligação entre componentes em TiAl e NiAl. Investigadores de diversas universidades de Portugal estudam, há vários anos, técnicas de ligação para estes aluminetos. Já foram experimentadas ligas de brasagem [8], multicamadas alternadas de titânio e alumínio [1] e multicamadas alternadas de níquel e alumínio [9]. O desafio lançado neste presente trabalho é utilizar os mesmos metais sob a forma de pós, com o mesmo intuito de estabelecer uma ligação por difusão no estado sólido entre dois componentes de  $\gamma$ -TiAl. Para tal é necessário uma compreensão da reacção entre o Ni e o Al e da formação dos seus compostos intermetálicos.

### 1.2 Consideração Termodinâmica Teórica

A ligação Ni-Al apresenta-se quimicamente mais estável que as ligações Ni-Ni e Al-Al, sendo por isso uma ligação de mais baixa energia. Quando num sistema binário constituído por Ni + Al metálicos, as ligações Ni-Ni e Al-Al são substituídas por ligações Ni-Al, o excedente de energia é libertado do sistema sob a forma de calor, o que se traduz por uma reacção de natureza exotérmica. A equação 1 descreve genericamente este processo de formação.



Numa consideração prática, experimental, esta reacção de formação pode seguir diferentes percursos, porém, do ponto de vista termodinâmico, pela Lei de Hess, todos eles são energeticamente equivalentes. O esquema da figura 2 apresenta dois desses percursos, resumidos pelas sequências A e B.

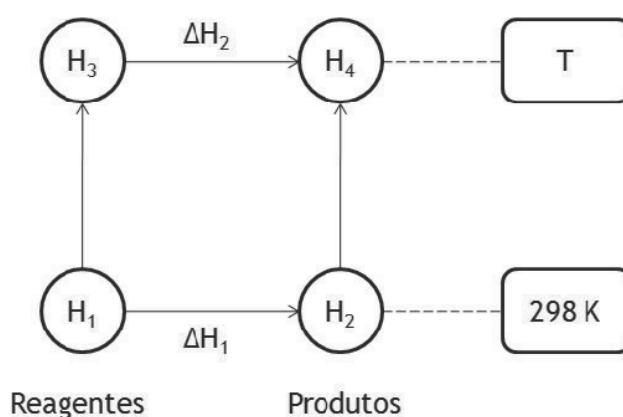


**Fig. 2.** Diagrama que esquematiza dois percursos de reacção termodinamicamente iguais,  $H_1 \rightarrow H_2 \rightarrow H_4$  e  $H_1 \rightarrow H_3 \rightarrow H_4$ .



A quantidade de energia envolvida no percurso da sequência A é igual à do percurso da sequência B. Para atingir o estado entálpico  $H_4$  (que representa o segundo membro da equação 1), partindo de uma mistura de níquel com alumínio (reagentes) a 25°C ( $H_1$ ), é energeticamente indiferente que a reacção entre eles ocorra à temperatura ambiente ou à temperatura T [10, 11].

Esta igualdade termodinâmica é muito útil matematicamente para o estudo da entalpia de formação do NiAl a diferentes temperaturas mas, conforme já referido, não tem aplicação do ponto de vista experimental. Isto é válido porque, como qualquer outra reacção, a formação do NiAl a partir dos respectivos reagentes metálicos necessita de uma energia de activação. A realidade prática exclui o percurso da sequência A visto não haver qualquer reacção entre o níquel e o alumínio sob as condições PTN<sup>(a)</sup>. A energia de activação consiste num

<sup>(a)</sup> A temperatura à qual uma reacção ocorre depende da pressão aplicada ao sistema. Porém, com o sistema Ni + Al, a pressão necessária para promover uma reacção a 25°C é de uma ordem de grandeza muito elevada, inexistível, sendo por isso assumida a não ocorrência de reacção à temperatura ambiente.

fornecimento de calor ao sistema que o faz aquecer até à temperatura de reacção (também conhecida como temperatura de ignição,  $T_{ig}$ ), formando NiAl e libertando calor, como está exemplificado na figura 3. Essa quantidade de energia pode ser determinada analiticamente pela equação 2. O mais peculiar neste processo (no caso do sistema Ni + Al) é que uma vez iniciada, a reacção liberta energia suficiente para se auto manter, prescindindo de uma fonte externa de calor. Este tipo de reacção auto sustentável é comumente referido como síntese auto propagável de alta temperatura (SHS, do inglês *Self-propagating High temperature Synthesis*) em modo de explosão térmica<sup>(b)</sup>.

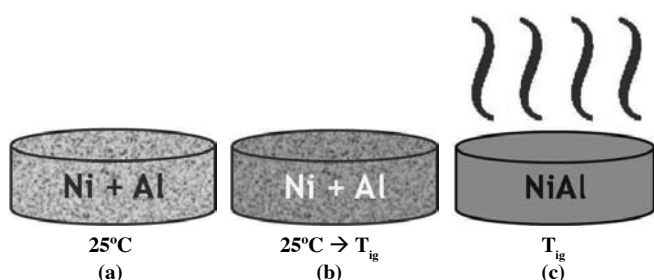


**Fig. 3.** Mistura dos reagentes (níquel e alumínio) a 25°C (a), aquecimento da mistura até à temperatura de ignição (b) e reacção de formação do NiAl acompanhada da libertação de calor (c).

$$\Delta H_{T(reacção)} = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \{C_p(Ni_xAl_y) - [C_p(Ni) + C_p(Al)]\}dT\}$$

equação 2

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os reagentes metálicos utilizados foram pós de alumínio e níquel, fornecidos pela GoodFellow, com grau de pureza de 99,5% e tamanho médio de partícula de 50 e 45 μm, respectivamente. A preparação de uma mistura equimolar foi a primeira etapa do processo. Os pós foram manipulados dentro de uma caixa de luvas sob atmosfera inerte de argon. Os reagentes foram homogeneizados num misturador mecânico (um TURBULA®) durante 1 hora. Os compactos utilizados foram preparados com pressões diferentes, 159, 318 e 637 MPa numa prensa uniaxial.

Foram efectuados ensaios de calorimetria diferencial de varrimento (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) num equipamento de calorimetria (TG-DTA/DSC SETARAM, ligado a um computador para aquisição de dados), conduzidos sob atmosfera de argon para evitar a oxidação em amostras de pó compactado (a 3, 5, 10 e 30°C/min.) até 750°C e não compactado (a 3, 5, 10, 20 e 30°C/min.), até 1000°C, introduzidas em cadinhos de alumina. Cada um dos ensaios consistiu num aquecimento seguido imediatamente de um arrefecimento a 30°C/min.

Após as experiências DSC, os pós não compactados aquecidos a 5°C/min. foram analisados em difracção de raio-X (XRD, do inglês *X-Ray Diffraction*) (Cu Kα, 1,541874 Å). Os resultados destes ensaios, as curvas intensidade vs. distância

interplanar, foram analisados por software (FullProf) para identificação dos picos experimentais de difracção de cada ensaio. As distâncias interplanares de cada pico de difracção foram comparadas com as dos picos característicos de cada fase do sistema Ni-Al constantes das fichas da base de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), na expectativa de identificar os compostos presentes nos pós; não foi possível empreender uma análise quantitativa.

Os compactos e os pós não compactados receberam paralelamente uma preparação metalográfica, alguns montados a quente (em polimetilmetacrilato) e outros a frio (em resina epoxi), polidos em lixas de 400 a 1000 mesh e acabados em panos com suspensão de diamante de 6 e 1 μm e sílica coloidal, para observação em microscopia electrónica de varrimento (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*) com sistema de análise de espectroscopia por dispersão de energia (EDS, do inglês *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 DSC e análise termodinâmica

Os ensaios de DSC produziram curvas típicas (capacidade calorífica vs. temperatura) que permitiram uma abordagem termodinâmica à formação dos aluminetos de níquel. Apresentam-se e analisam-se em primeiro lugar os resultados dos ensaios com pós não compactados, seguindo-se os dos pós compactados.

Na figura 4 estão apresentadas as curvas dos ensaios de pós não compactados a 3 e 30°C/min.; observa-se um pico principal, indicativo de uma forte reacção exotérmica e um pico bastante mais pequeno que o precede. O calor libertado em cada pico, determinado pela área que lhe está subjacente, e as respectivas temperaturas de ignição e pico, estão apresentadas na tabela 1 que resume todos os ensaios; estes resultados são a média de dois ensaios, com um desvio máximo de 2,72% para as temperaturas e 11,19% para os calores.

A temperatura de ignição do pico maior, que assinala o começo da reacção explosiva, aumenta com a taxa de aquecimento, de 622 para 642°C, juntamente com a temperatura de pico, possivelmente devido à histerese térmica, como pode ser graficamente visualizado na figura 5a. Quanto aos picos menores, quer  $T_{ig}$  quer  $T_p$  aumentam até à taxa de 10°C/min. e mantêm-se no intervalo de 620-630°C para as taxas de aquecimento superiores, tal como mostrado no gráfico da figura 5b. O calor libertado nos picos maiores diminui para um mínimo de cerca de 545 J/g a 10°C/min., sobe para aproximadamente 700 J/g a 20°C/min. e desce novamente a 30°C/min., não mostrando assim um aumento ou diminuição contínuos (ver figura 6a). Comparativamente pouco relevantes no que diz respeito à quantidade de calor libertado, os picos mais pequenos apresentam uma diminuição de cerca de 23 J/g para 3 J/g entre 3 e 5°C/min., subindo este valor ligeiramente para aquecimentos mais rápidos (ver figura 6b).

<sup>(b)</sup> Qualquer referência a este processo, no decorrer desta dissertação, será representada pelas siglas SHS.

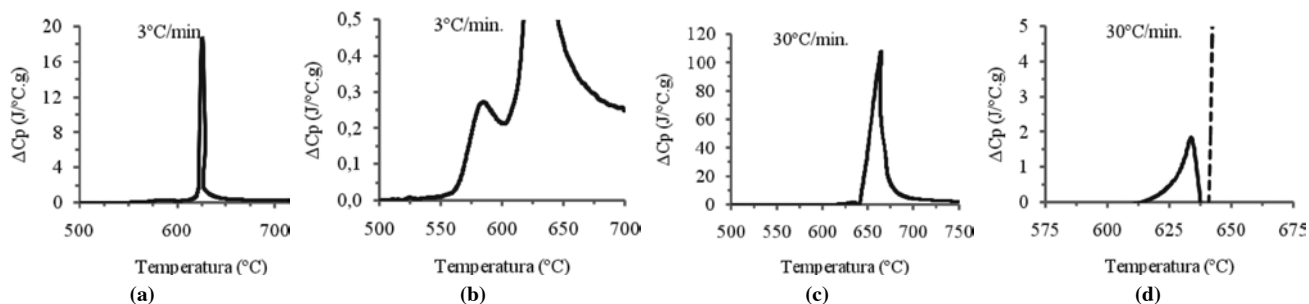


Fig. 4. Curvas de DSC de pós não compactados, aquecidos a 3 (a) e 30°C/min. (c) e respectivos pormenores da região do pico menor (b) e (d).

**Tabela 1.** Resultados dos ensaios com pós não compactados. Os valores referem-se à média de dois ensaios para cada taxa de aquecimento.

| Taxa de aquecimento<br>(°C/min.) | Temperatura de<br>ignição (°C) | Temperatura de<br>pico (°C) | Energia libertada<br>(J/g) | Temperatura de<br>ignição (°C) | Temperatura de<br>pico (°C) | Energia libertada<br>(J/g) | Massa (mg) |
|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|----------------------------|------------|
|                                  | 1º pico (menor)                |                             |                            | 2º pico (maior)                |                             |                            |            |
| 3                                | 566                            | 581                         | 23,26                      | 622                            | 625                         | 614                        | 121,7      |
| 5                                | 608                            | 616                         | 3,36                       | 628                            | 633                         | 591                        | 94,3       |
| 10                               | 627                            | 629                         | 2,79                       | 632                            | 641                         | 545                        | 98,1       |
| 20                               | 624                            | 629                         | 7,52                       | 636                            | 652                         | 702                        | 120,5      |
| 30                               | 622                            | 631                         | 7,86                       | 642                            | 664                         | 654                        | 134,3      |

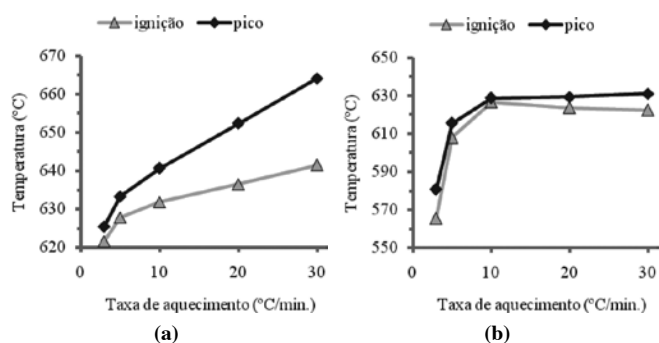


Fig. 5. Variação de  $T_{ig}$  e  $T_p$  do pico maior para taxas de aquecimento superiores de pós não compactados. Cada ponto representa a média de dois ensaios e (b) variação de  $T_{ig}$  e  $T_p$ , do pico menor da curva de DSC, com a taxa de aquecimento.

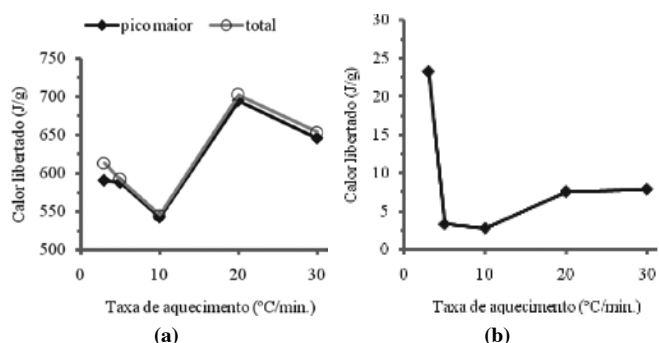


Fig. 6. Calor libertado no pico maior e somatório do calor libertado nos dois picos (calor total) vs. taxa de aquecimento dos ensaios de DSC dos pós não compactados e (b) Calor libertado no pico menor vs. taxa de aquecimento de pós não compactados.

Apesar da quantidade total de calor libertado ser maior a 20°C/min. a intensidade dessa libertação é máxima a 30°C/

min., sendo quase o dobro da verificada a 3°C/min. A 10°C/min. observa-se uma pequena diminuição relativamente a 5°C/min., sendo desconhecidas as razões para este facto. Este efeito pode ser observado no gráfico da figura 7 no qual a energia está reportada ao tempo. Isto é relevante porque, tendo em consideração a aplicação dos pós em ligações por difusão, interessa não apenas produzir muito calor na junta de união mas fazê-lo de uma forma suficientemente intensa para promover um aumento necessário da temperatura.

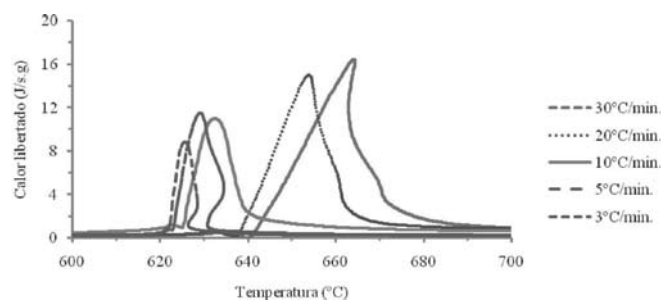


Fig. 7. Intensidade do calor libertado vs. temperatura. É notável o atraso de  $T_{ig}$  e  $T_p$  para temperaturas mais altas e o aumento da intensidade de libertação de calor, atingindo um máximo a 30°C/min., quase o dobro de a 3°C/min.

As curvas DSC dos ensaios em pós compactados podem dividir-se em dois tipos. Na generalidade, para as menores taxas de aquecimento (3 e 5°C/min.) foram detectados dois picos, e apenas um único pico para aquecimentos mais rápidos (10 e 30°C/min.), conforme se pode observar por comparação das curvas da figura 8. Na tabela 2 apresentam-se os valores de  $T_{ig}$ ,  $T_p$  e de calor libertado para cada um dos ensaios.

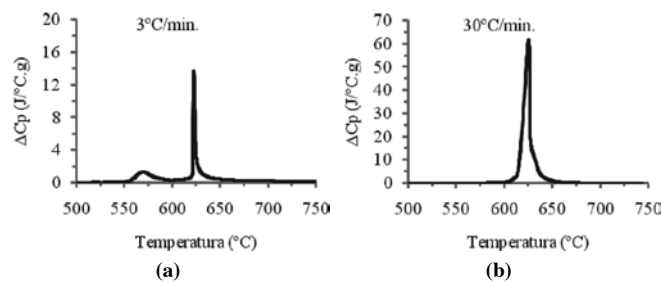


**Fig. 8.** Curvas de DSC com dois picos exotérmicos encontrados nos ensaios de pós compactados a 159MPa, a 3°C/min. (a) e único pico observado para o aquecimento de 30°C/min. (b).

**Tabela 2.** Resultados dos ensaios DSC com pós compactados.

| Taxa de aquec. (°C/min.) | 159MPa               |                     |             |            | 318MPa               |                     |             |            | 637MPa               |                     |             |            |
|--------------------------|----------------------|---------------------|-------------|------------|----------------------|---------------------|-------------|------------|----------------------|---------------------|-------------|------------|
|                          | T <sub>ig</sub> (°C) | T <sub>p</sub> (°C) | Calor (J/g) | Massa (mg) | T <sub>ig</sub> (°C) | T <sub>p</sub> (°C) | Calor (J/g) | Massa (mg) | T <sub>ig</sub> (°C) | T <sub>p</sub> (°C) | Calor (J/g) | Massa (mg) |
| 3                        | 556                  | 570                 | 166         | 36,5       | 561                  | 572                 | 247         | 88,8       | 544                  | 557                 | 261         | 65,2       |
|                          | 621                  | 623                 | 327         |            | 621                  | 623                 | 235         |            | 621                  | 622                 | 242         |            |
| 5                        | 573                  | 585                 | 197         | 106,2      | 583                  | 597                 | 232         | 17,0       | 557                  | 578                 | 289         | 26,9       |
|                          | 619                  | 622                 | 394         |            | 625                  | 627                 | 387         |            | 622                  | 624                 | 225         |            |
| 10                       | 583                  | -                   | 110         | 58,4       | 586                  | 592                 | 587         | 76,4       | 584                  | 593                 | 616         | 96,0       |
|                          | 604                  | 608                 | 544         |            |                      |                     |             |            |                      |                     |             |            |
| 30                       | 615                  | 626                 | 595         | 41,2       | 606                  | 618                 | 527         | 52,2       | 607                  | 636                 | 701         | 102,5      |

Verifica-se nos regimes de dois picos que a T<sub>ig</sub> e T<sub>p</sub> do primeiro aumentam com a taxa de aquecimento (no trabalho de Dong *et al.* [12], que utilizou alumínio nanométrico, verificou-se precisamente o inverso), ao contrário do que acontece com o segundo pico que se mantém sensivelmente na mesma gama de temperaturas. Parece que este segundo pico é fixo e que o primeiro se aproxima dele se o aquecimento for mais rápido. Esta ideia é suportada por aquilo que se observa nas curvas DSC quando a taxa de aquecimento aumenta de 3 para 10°C/min. como está demonstrado na figura 9. É interessante reparar que para a taxa de 10°C/min., o regime de dois picos só ocorre nos ensaios dos pós compactados com a pressão mais baixa (159MPa). A T<sub>ig</sub> do primeiro pico é muito semelhante para todos os ensaios realizados com pós compactados (entre 583 e 586°C) para a taxa de aquecimento de 10°C/min. (nos compactos de 318 e 637MPa o primeiro é também o único pico). Como se observa, a histerese térmica introduzida pelo aquecimento de 10°C/min. faz com que o início da primeira libertação exotérmica ocorra entre os 583-586°C, independentemente da compactação do pó. A diminuição da T<sub>ig</sub>, para os pós compactados a 318 e 637MPa, pode ser o resultado da sobreposição dos dois picos: o calor libertado pela primeira reacção, que aumenta com a pressão de compactação devido a um aumento da área de contacto entre as partículas, poderá funcionar como energia de activação para a explosão térmica a temperaturas mais baixas; como resultado do menor contacto entre partículas nos compactos produzidos a 159MPa, a quantidade de calor libertada no primeiro pico é insuficiente para activar a explosão térmica. Ainda no regime de dois picos (3 e 5°C/min.), para uma mesma taxa de aquecimento, a T<sub>ig</sub> e T<sub>p</sub> do segundo pico não é significativamente afectada pela variação da pressão de compactação.

No entanto, no regime de um só pico, T<sub>ig</sub> e T<sub>p</sub> aumentam com a taxa de aquecimento, mas não são afectadas pelo aumento da pressão de compactação de 318 para 637MPa, verificando-se uma excepção com 159MPa no qual ambas são mais altas.

A variação da quantidade de calor total libertado em função das várias taxas de aquecimento está mostrada graficamente na figura 10. O único caso em que se verifica um contínuo aumento é com 637MPa, crescendo de 500 para 700J/g entre as velocidades mínima e máxima; as restantes compactações não seguem uma tendência bem definida, mas os respectivos valores situam-se aproximadamente dentro do mesmo intervalo.

Tal como para os pós não compactados, é importante conhecer não apenas a quantidade efectiva de calor libertado mas também a intensidade da libertação. Os gráficos da figura 11 estabelecem uma comparação entre um regime de um e dois picos (3 e 30°C/min.) onde é notável a franca diferença observada entre eles. Se no caso dos pós não compactados essa diferença era quase o dobro, com os compactos chega perto de ser nove vezes superior. A forma irregular do pico mais intenso da figura 11b deve-se a uma variação da temperatura em relação ao ciclo térmico programado. Esta variação é resultado da intensidade de libertação de calor; o equipamento não consegue compensar o aumento de temperatura provocado pela libertação do calor latente da reacção, que ocorre em poucos segundos, e a temperatura sobe acima do programado. De certa forma, este aumento para valores acima do programado prova a ocorrência da reacção em modo de explosão térmica.

A quantidade máxima de calor libertado pelos pós não compactados e compactados é aproximadamente o mesmo (≈700J/g) como se pode observar no gráfico da figura 10, mas quando comparadas, as intensidades máximas de libertação são bem distintas; cerca de 16J/s.g a 30°C/min. nos não

compactados e perto de 37J/s.g à mesma taxa de aquecimento para os compactados a 637MPa.

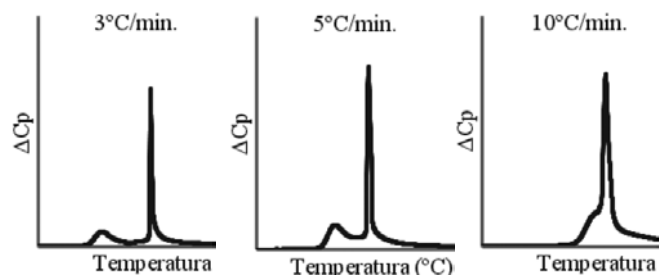


Fig. 9. Deslocação do primeiro pico para a direita com o aumento da taxa de aquecimento.

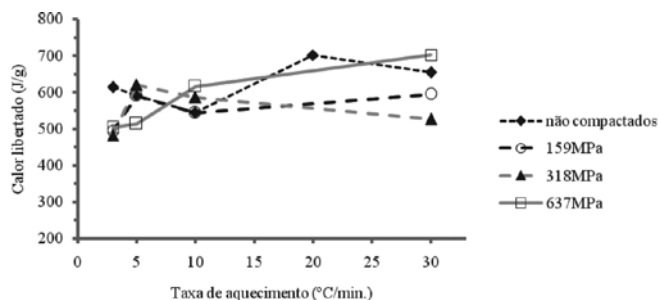


Fig. 10. Calor libertado vs. taxa de aquecimento para diferentes pressões de compactação; comparação entre compactados e não compactados.

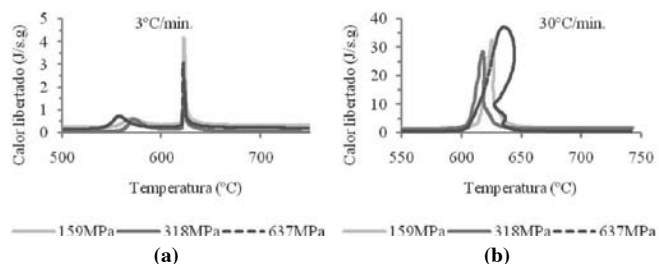


Fig. 11. Intensidade de calor libertado vs. temperatura para diferentes pressões de compactação, a 3°C/min. (a) e 30°C/min. (b).

Porque se verifica uma libertação mais intensa de calor nos pós compactos e porque é essa intensidade maior a taxas de aquecimento maiores, em todos os casos? Os resultados de XRD, as imagens obtidas por SEM e as análises EDS, apresentadas de seguida, permitem formular respostas para estas questões.

### 3.2 XRD

Após as experiências DSC, os pós não compactados aquecidos a 5°C/min. até às temperaturas de 600°C, inferior à temperatura de início da reacção exotérmica, 750°C, temperatura de fim da reacção exotérmica, e 1000°C foram analisados em XRD. Os resultados dos ensaios de XRD, apresentados de seguida, foram normalizados para que a intensidade máxima em cada curva corresponda ao valor 100.

Antes de qualquer pico exotérmico em DSC, a 600°C, os únicos compostos identificados foram o níquel e o alumínio metálicos. Conforme se pode observar no difractograma da figura 12a, estão presentes todos os picos do níquel e do alumínio; o pico com intensidade máxima corresponde à sobreposição parcial dos picos da família de planos [200]Al e [111]Ni. De notar que no intervalo entre 2,00 e 2,08Å existem picos de todas as fases do sistema Ni-Al, todos eles picos muito in-

tensos, pelo que essas reflexões não são muito úteis para a identificação das fases presentes nas diferentes amostras.

A 750°C, após a SHS, onde todos os picos do alumínio desaparecem; ocorre uma diminuição para cerca de metade do segundo pico mais intenso do níquel a 1,76Å; surgem novos picos, correspondendo à presença de novas fases tais como  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}$  e  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  (esta última explica a maioria dos picos) com intensidades máximas a 2,06; 2,04 e 2,00Å, respectivamente. Parece que durante a SHS todo o alumínio foi consumido (ou dissolvido) para formar as novas fases identificadas, restando ainda alguma porção de níquel.

Para temperaturas ainda mais altas, a 1000°C, observa-se uma diminuição ainda mais acentuada dos picos do níquel; os picos dos intermetálicos  $\text{Ni}_3\text{Al}$  e  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  decrescem (a 2,06 e 1,78Å para o primeiro e 1,16; 1,42; 1,74 e 1,86Å para o segundo); os picos do  $\text{NiAl}$  tornam-se mais intensos, nomeadamente a 1,17; 1,44 e 2,02Å (ver figura 12b). Isto parece indicar que a fase equimolar cresceu consumindo Ni,  $\text{Ni}_3\text{Al}$  e  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ .

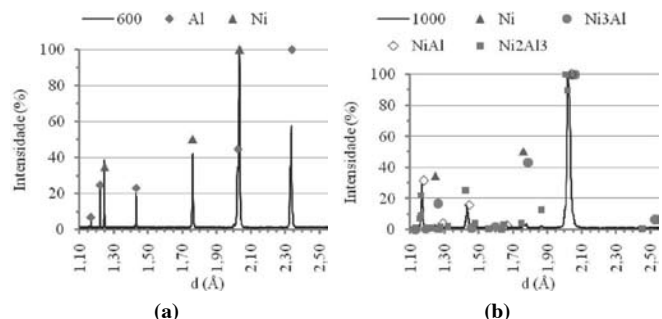


Fig. 12. Difractograma obtido por XRD em pós não compactados aquecidos a 5°C/min. até 600°C (a) e até 1000°C (b).

Estes resultados mostram que, apesar do pico exotérmico das curvas DSC ter terminado, a reacção continua a ocorrer até temperaturas mais elevadas; lenta e progressivamente a reacção consome o Ni, o  $\text{Ni}_3\text{Al}$  e o  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  para formar o  $\text{NiAl}$ .

As observações em SEM e as análises por EDS serão um importante complemento aos resultados de DSC e XRD. A distribuição das fases, a forma como ocorre a evolução da microestrutura e da morfologia das partículas e dos compactos foi caracterizada por SEM. Esses resultados são apresentados e discutidos em seguida.

### 3.3 SEM e EDS

Além de conhecer o que acontece para temperaturas mais elevadas, para estudar a SHS foi necessário observar os pós antes e depois da reacção, tal como foi feito em XRD. Vamos começar com os pós não compactados ficando os resultados relativos aos compactos para depois.

A 600°C, antes da temperatura de ignição, a mistura manteve-se francamente heterogénea para todas as taxas de aquecimento experimentadas (ver figura 13a); foram identificadas partículas de níquel e alumínio, devido ao contraste de número atómico das imagens de electrões retrodifundidos; as partículas de níquel são brilhantes e as de alumínio escuras. Estes resultados são semelhantes aos observados por Zhu e Abbaschian [13], mas a 400°C. Porém, nas zonas de contacto entre partículas detectou-se a presença de fases intermetálicas

(também vistas por Philpot *et al.* [14]) formadas por difusão, como se pode confirmar na figura 13b. Isto apoia os resultados de XRD para esta temperatura, apesar de não terem sido detectadas as fases observadas em SEM, muito possivelmente devido à sua escassez.

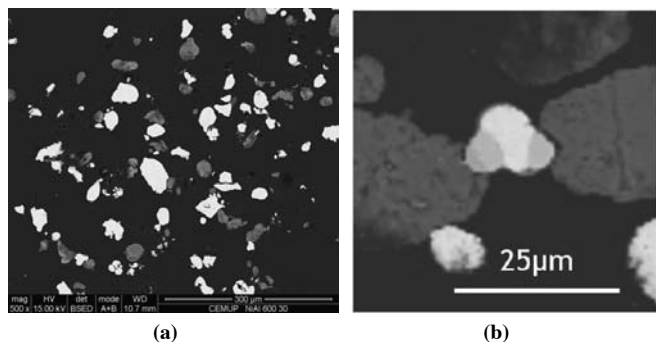


**Fig. 13.** Imagens de electrões retrodifundidos de SEM de pós não compactados aquecidos até 600°C a 30°C/min. (a). Nas zonas de contacto entre partículas de Ni e Al observa-se a formação de fases intermetálicas (b).

Logo após a SHS, a 750°C, as partículas apresentam um aspecto bastante diferente. O alumínio metálico não é observado (tal como não foi detectado em XRD para 750°C) e, das partículas presentes, foram identificadas em todos os casos duas classes de partículas: 1) com zonamento de composição e 2) de composição homogênea, como se mostra na figura 14.

O zonamento consiste num núcleo brilhante, rico em níquel, rodeado por camadas sucessivas de fases diferentes, tal como Philpot *et al.* [14] e Zhu e Abbaschian [13] observaram nas suas experiências. As análises EDS juntamente com o diagrama binário Ni-Al (ver figuras 15 e 21) permitiram estimar a estequiometria de cada uma das fases observadas. Como se pode consultar na tabela 3 a análise realizada no núcleo da partícula zonada confirma um teor de 99,7%at. de níquel. A camada 1, a primeira a rodear o núcleo, é uma fase rica em níquel, com uma relação atómica Ni/Al próxima de 3:1, estando referida no diagrama de fases como sendo  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . A camada 2, apesar de ligeiramente mais rica em níquel, deve tratar-se da fase equimolar NiAl, porque esta admite até cerca de 58%at. de níquel. A identificação do composto da camada 3 parece ser a mais difícil porque o seu teor em níquel está sobre a fronteira entre dois domínios diferentes, aproximadamente 40%at. No entanto, o aspecto desta camada mais externa é uniforme revelando uma presença monofásica, podendo portanto tratar-se de  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Estas estimativas estão coerentes com os resultados das análises de XRD para 750°C, onde foram identificadas as mesmas fases.

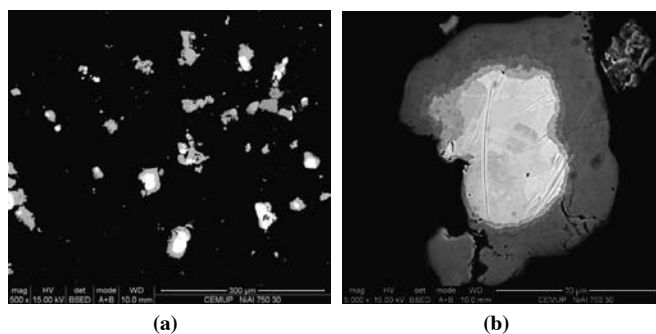


**Fig. 14.** Imagens de electrões retrodifundidos de SEM de pós não compactados aquecidos até 750°C a 30°C/min. (a). Pormenor de uma partícula (b).

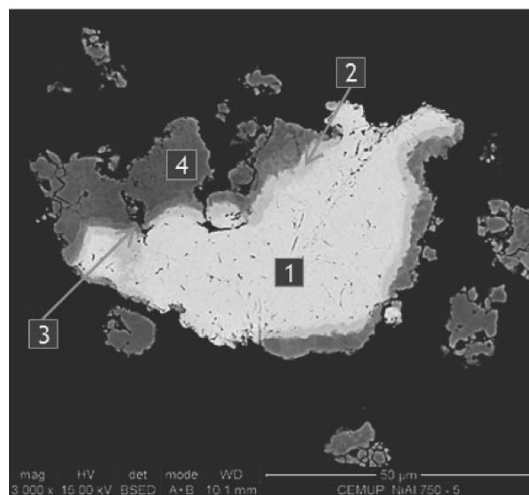


**Fig. 15.** Imagem de electrões retrodifundidos de SEM de partícula zonada aquecida até 750°C a 5°C/min.

**Tabela 3.** Análises EDS e estimativa de fases para a partícula da figura 15.

| Zona   | Ni (%at.) | Al (%at.) | Ni/Al  | Fase                     |
|--------|-----------|-----------|--------|--------------------------|
| Núcleo | 99,70     | 0,30      | 332,33 | Ni                       |
| 2      | 73,98     | 26,02     | 2,84   | $\text{Ni}_3\text{Al}$   |
| 3      | 47,45     | 52,55     | 0,90   | NiAl                     |
| 4      | 40,25     | 59,75     | 0,67   | $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ |

Para averiguar o efeito da temperatura sobre o zonamento das partículas, prolongou-se o aquecimento até 1000°C, temperatura à qual continuaram a ser observadas partículas com zonamento de composição para todas as taxas de aquecimento, como comprovam as imagens da figura 16. Este zonamento é morfológicamente idêntico ao verificado a 750°C apresentando uma ligeira variação de composição em algumas zonas.

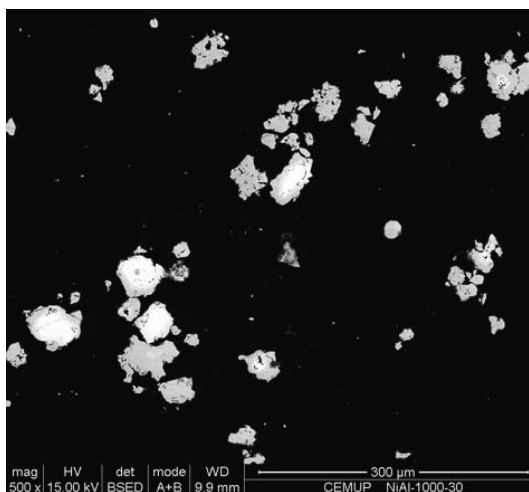


**Fig. 16.** Imagem de electrões retrodifundidos de SEM de pós não compactados aquecidos até 1000°C a 30°C/min.

A figura 17 exhibe um mapa de composição realizado por EDS numa partícula zonada, na qual é notável uma maior concentração de níquel no centro (indicado por um tom mais claro na figura 17c), apesar de existir também nas camadas exteriores, ao passo que o alumínio é mais concentrado na periferia da

partícula (indicado por um tom mais claro na figura 17b) mas praticamente inexistente no núcleo. Numa outra partícula (ver figura 18) efectuaram-se análises por EDS e os resultados estão reproduzidos na tabela 4. Comparativamente com as análises a 750°C verifica-se que o núcleo de níquel dissolveu mais alumínio, 1,12%, vindo da camada vizinha. Nesta não se observou uma modificação química substancial, justificado pelo intervalo apertado de composição do Ni<sub>3</sub>Al (72-74%at. de níquel). As camadas 2 e 3, tratam-se provavelmente de NiAl mais rico em níquel, no primeiro caso, e mais rico em alumínio no segundo, justificadas pela diferença de contraste na imagem da figura 18. Novamente estes resultados parecem estar de acordo com os de XRD nos quais se verifica um aumento da presença do NiAl, que a 1000°C compõe as duas camadas mais externas da partícula.

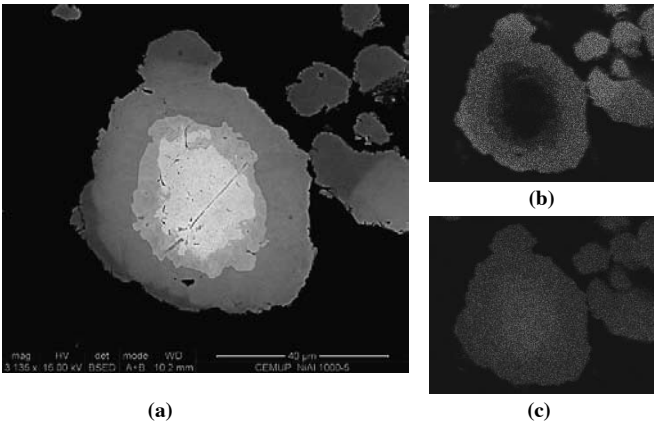


**Fig. 17.** Imagem de electrões retrodifundidos de SEM de uma partícula zonada aquecida até 1000°C a 5°C/min. (a) e respectivos mapas de composição obtidos por EDS para o Al (b) e o Ni (c).

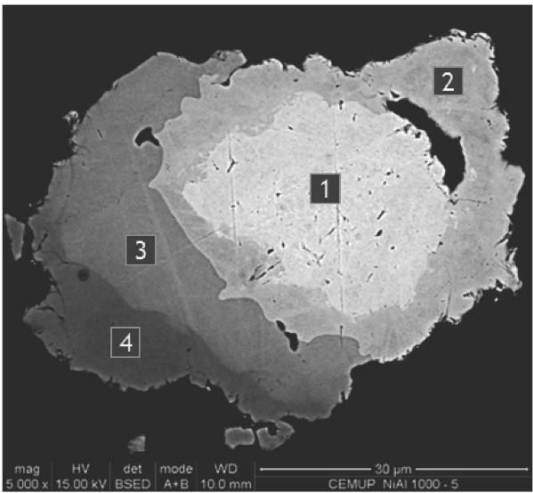


**Fig. 18.** Imagem de electrões retrodifundidos de SEM de partícula zonada aquecida até 1000°C a 5°C/min.

**Tabela 4.** Análises EDS e estimativa de fases presentes para a partícula da figura 18.

| Zona   | Ni (%at.) | Al(%at.) | Ni/Al | Fase               |
|--------|-----------|----------|-------|--------------------|
| Núcleo | 98,88     | 1,12     | 88,26 | Ni                 |
| 2      | 74,10     | 25,90    | 2,86  | Ni <sub>3</sub> Al |
| 3      | 59,14     | 40,86    | 1,45  | NiAl (+Ni)         |
| 4      | 48,87     | 51,13    | 0,96  | NiAl (+Al)         |

Conforme se viu na figura 14, a 750°C as partículas mais pequenas apresentam uma composição homogénea em vez do zonamento verificado para as partículas maiores. Assim que é atingida a T<sub>ig</sub> ocorre a reacção  $2Ni + 3Al \leftrightarrow 3Ni_2Al_2$ , que é responsável pelo intenso pico exotérmico observado nas curvas de DSC, desta forma todo o alumínio é consumido e o níquel não, o que está em concordância com os resultados de XRD. Talvez devido ao menor volume das partículas mais pequenas a sua composição atinge a equimolaridade (ou composição próxima) mais cedo; a menor distância de difusão, entre o núcleo e a periferia das partículas, permite que estas partículas atinjam a composição homogénea a temperaturas mais baixas. Para temperaturas de 1000°C, observam-se partículas maiores com composição homogénea, confirmando novamente os resultados de XRD. A baixa entalpia da reacção  $Ni + Ni_2Al_2 \rightarrow 3NiAl$  poderá justificar não ter sido observado nenhum pico exotérmico entre 750 e 1000°C nas curvas de DSC. É interessante notar que entre a situação da figura 13a e da 14a (dos pós aquecidos a 600 e 750°C a 30°C/min., respectivamente) decorreram 5min., ao passo que entre as situações equivalentes (600 e 750°C a 5°C/min.) decorreram 30min., um período de tempo seis vezes maior. Como já discutido na parte de DSC, o calor libertado foi cerca de 591 e 654J/g, a 5 e a 30°C/min., respectivamente. Se dividirmos essa quantidade pelos respectivos tempos, obtemos taxas de libertação de calor de 19,7 e 130,8J/min., esta intensa libertação de calor é o resultado directo de uma elevada velocidade de reacção. Se a extensão da reacção num e noutro caso não forem muito diferentes<sup>c)</sup> (o que é confirmado pela similaridade entre os calores libertados e a imagens de SEM), é razoável admitir que a difusão, aquando da SHS a 30°C/min., foi muito mais intensa.

Após a reacção, e para temperaturas até 1000°C, além das mais pequenas observam-se partículas de composição homogénea maiores, sugerindo que algumas partículas zonadas a 750°C foram homogeneizadas como consequência da difusão atómica. O facto de não ter sido observado mais nenhum pico exotérmico entre 750 e 1000°C indica que a difusão responsável pela homogeneização das partícula foi muito menos intensa que aquando da explosão térmica.

Em algumas partículas zonadas, nomeadamente nas aquecidas até 1000°C para aquecimentos de 10, 20 e 30°C/min., observou-se uma grande concentração de poros no núcleo de níquel, em certos casos quase preenchendo completamente o centro das partículas, como se mostra na figura 19. Este fenómeno foi também encontrado por Dunand [15], em 1994, que o atribuiu ao efeito de Kirkendall.

Nas amostras obtidas por aquecimento até 1000°C, e para todas as taxas de aquecimento, foram observadas agulhas no interior de algumas partículas mais pequenas e com composição homogénea; pelo contraste de número atómico, as agulhas parecem ser mais ricas em alumínio que a matriz, como

<sup>c)</sup> Visto que não foi feita uma análise quantitativa à extensão da reacção em qualquer dos casos, esta assunção assenta apenas nas quantidades de calor libertado e na observação das imagens SEM, nas quais não há indícios de diferenças substanciais.

mostram as imagens da figura 20. Pode reparar-se que as agulhas estão dispostas em orientações preferenciais no seio dos grãos, numa matriz mais clara. De que composto se trata e como se forma?

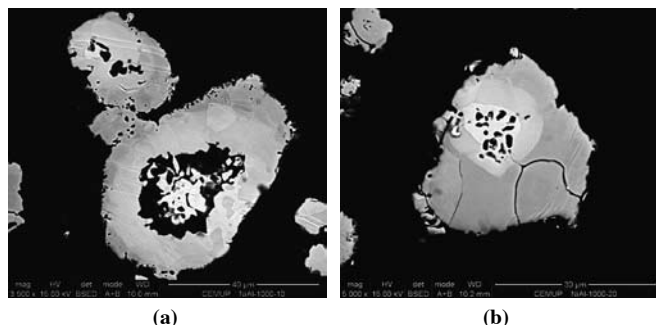


**Fig. 19.** Imagens de electrões retrodifundidos de SEM de partículas zonadas com porosidade no núcleo de níquel, aquecidas até 1000°C a 10 (a) e 20°C/min. (b).

A composição destas partículas foi determinada por EDS e está apresentada na tabela 5. Em todas as zonas o teor em níquel está compreendido entre 42,3 e 47,5%at., que corresponde, no diagrama binário da figura 21, a uma região bifásica ( $\text{Ni}_2\text{Al}_3 + \text{NiAl}$ ) ou monofásica ( $\text{NiAl}$ ). A análise da zona 1 apresenta um teor global de níquel (matriz + agulhas) de cerca de 44%at. É possível que a presença das agulhas (mais ricas em alumínio) tenham contribuído ligeiramente para a diminuição deste valor e a matriz mais clara se trate de  $\text{NiAl}$ , existente no diagrama entre 45 e 58%at. de níquel (a 400°C), e as agulhas correspondam à fase  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  mais rica em alumínio. A zona 2 tem uma composição muito próxima, mas não parece ter agulhas; ou elas estão presentes e por serem muito finas não foram observadas ou então esta zona é um  $\text{NiAl}$  sobressaturado de alumínio. A zona 3 contém mais níquel e não apresenta agulhas; a composição é próxima da equimolar. As análises realizadas nas zonas 4 e 5, numa agulha e na matriz respectivamente, parecem confirmar o maior teor em alumínio nas agulhas. A zona 6, tal como a 2, apresenta uma composição que aponta para uma região bifásica do diagrama, porém, o seu aspecto uniforme aponta para que seja monofásica,  $\text{NiAl}$  ou  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . A zona 8 tem um contraste semelhante ao da matriz e tem uma composição próxima de 45,4%at. de níquel, correspondendo à composição do  $\text{NiAl}$ ; assim, a tonalidade mais escura da zona 6 (semelhante à das agulhas) indica uma fase mais rica em alumínio que só poderá ser  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . A zona 7, apesar de mais escura contém menos alumínio que a zona 6, pelo que esta diferença poderá dever-se à variação da orientação cristalográfica. O que pode indicar que ambas as zonas correspondem a grãos da mesma fase,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . O contraste de número atómico encontrado nestes grãos apontam no sentido de estarmos em presença de duas fases, mas as análises de EDS não são conclusivas.

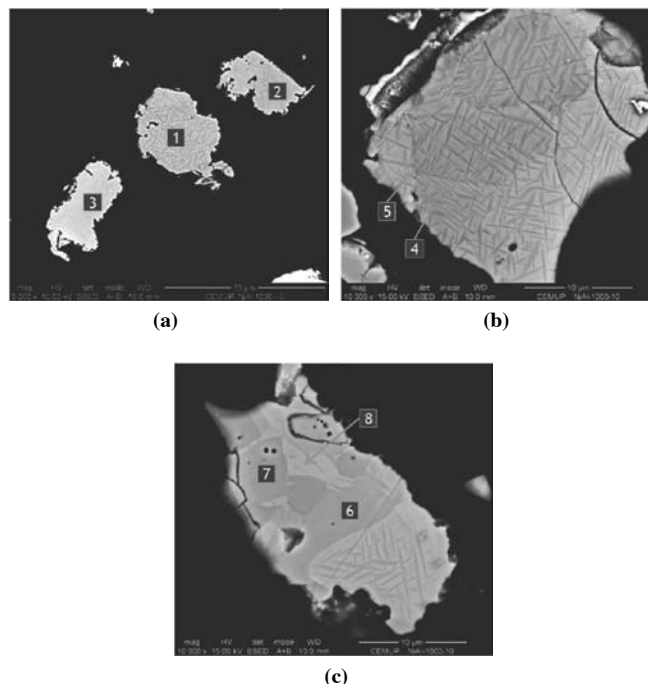


**Fig. 20.** Imagens de electrões retrodifundidos de SEM de partículas aquecidas até 1000°C a 5 (a) e 10°C/min. (b) e (c).

Um outro argumento pode ser avançado na defesa da hipótese apresentada, baseado no facto destas regiões só terem sido observadas em amostras aquecidas até 1000°C, de o  $\text{NiAl}$  dissolver entre 43 e 63%at. de níquel a 1000°C e de, com o arrefecimento, a gama de composições tornar-se mais limitada, entre 45 e 58%at. Assim, os grãos/partículas com cerca de 45%at. de níquel formados a 1000°C precipitarão  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  durante o arrefecimento até à temperatura ambiente; essa precipitação ocorre no interior dos grãos em forma de agulhas. Uma vez que todas as amostras foram arrefecidas a uma taxa de 30°C/min. e que a difusão atómica entre os aluminetos é relativamente baixa, a precipitação pode ser limitada ou pode mesmo não ocorrer. A precipitação também pode depender do grau de sobressaturação, ficando o  $\text{NiAl}$  com um excesso de alumínio nos casos de baixa sobressaturação, ao passo que noutros o excesso de alumínio é segregado, pelo menos parcialmente, sob a forma de  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ .

A situação está esquematizada no diagrama binário Ni-Al da figura 21, no qual uma liga com 43%at. níquel está identificada pela linha vermelha. A 1000°C essa liga é composta por  $\text{NiAl}$ , com o arrefecimento a solubilidade do alumínio no  $\text{NiAl}$  diminui e é segregado sob a forma de  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ ; recorrendo à regra da alavanca podemos calcular a quantidade de nova fase formada entre 1000 e 400°C:

$$\frac{(45 - 43) \times 100}{(45 - 40,5)} = 44,4\% \quad \text{equação 3}$$

No caso de um arrefecimento muito lento, próximo das condições de equilíbrio, os 44,4% de  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  deveriam ser segregados para as fronteiras de grão. Porém, tal não se observa, a precipitação ocorre sob a forma de agulhas no seio dos grãos, ocorrendo em regime de não equilíbrio devido às condições experimentais utilizadas. Estas agulhas não são vistas nas amostras aquecidas a 750°C. Fazendo novamente uso do dia-

grama de equilíbrio podemos verificar que a essa temperatura a composição do NiAl é de aproximadamente 44,5%at. de níquel, o que significa que, no máximo, a quantidade de  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  formada seria:

$$\left( \frac{(45 - 44,5) \times 100}{(45 - 40,5)} \right) = 11,1\% \quad \text{equação 4}$$

A reduzida sobressaturação, e quantidade de fase disponível para precipitar, poderá explicar a não observação das agulhas nos pós aquecidos até 750°C.

**Tabela 5.** Análises EDS e estimativa de fases presentes para as partículas da figura 20.

| Zona | Ni (%at.) | Al (%at.) | Ni/Al | Fase                            |
|------|-----------|-----------|-------|---------------------------------|
| 1    | 43,99     | 56,01     | 0,79  | NiAl + $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ |
| 2    | 44,46     | 55,54     | 0,80  | NiAl                            |
| 3    | 47,95     | 52,05     | 0,92  | NiAl                            |
| 4    | 45,18     | 54,82     | 0,82  | NiAl                            |
| 5    | 46,09     | 53,91     | 1,17  | NiAl                            |
| 6    | 42,30     | 57,70     | 0,73  | $\text{Ni}_2\text{Al}_3$        |
| 7    | 43,94     | 56,06     | 0,83  | $\text{Ni}_2\text{Al}_3$        |
| 8    | 45,38     | 54,62     | 0,83  | NiAl                            |

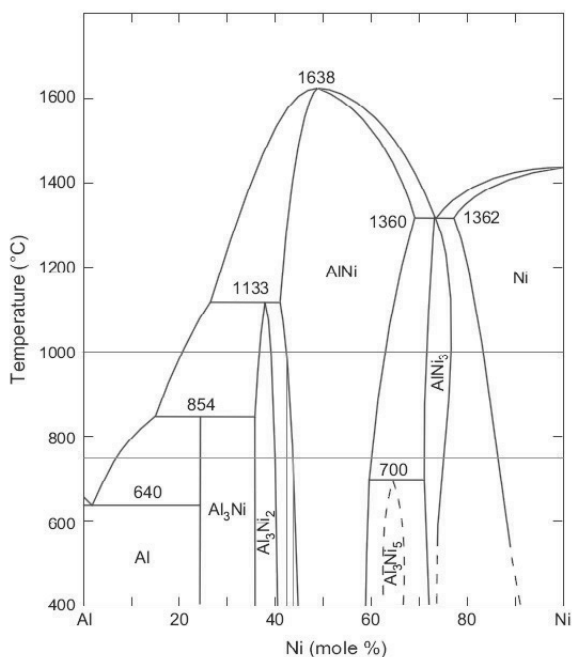


**Fig. 21.** Diagrama de equilíbrio Ni-Al [16] com duas composições marcadas para explicar o aparecimento de uma segunda fase em pós aquecidos até 1000°C e a não observação desta para a temperatura de 750°C.

Na expectativa de perceber o comportamento geral, macroscópico, da composição química das partículas efectuaram-se análises por EDS da composição média das partículas. Na prática, as análises incidiram em trezentas partículas por amostra, com tamanho superior a  $3\mu\text{m}$ , tendo sido analisada 50% da área de cada partícula. Foram caracterizadas partículas das amostras aquecidas a 600, 750 e 1000°C com diferentes taxas de aquecimento, 5 e 30°C/min., cujos resultados do último caso se encontram reproduzidos no histograma da figura 22. Antes da reacção, a 600°C, cerca de 40% das partículas são alumínio (dissolvendo no máximo 10%at. de níquel), e cerca de 47% são níquel, confirmando a franca heterogeneidade de

composição observada nas imagens de SEM (ver figura 14). Depois da reacção, a 750°C, é notável o quase desaparecimento das partículas elementares e a predominância das fases 50-70%at. de níquel, aproximando-se da composição equimolar. A 1000°C este efeito intensifica-se, sendo que mais de 80% das partículas são NiAl (entre cerca de 40 a 60% de Al), tal como indicado pelas observações de microscopia electrónica.

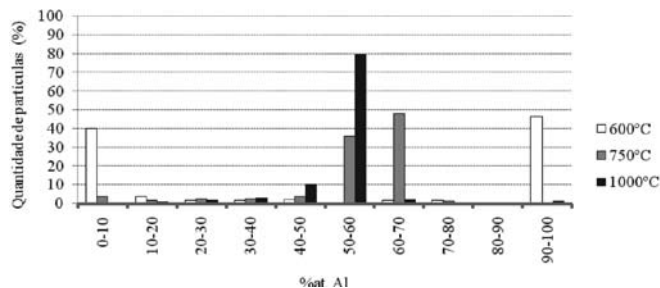


**Fig. 22.** Distribuição do número de partículas em função da composição química de Al, após aquecimento até 600, 750 e 1000°C, a 30°C/min.

Os compactos de pós ensaiados apenas até 750°C, apresentaram também duas classes de partículas; tal como nos pós não compactados são observadas algumas de composição homogénea e outras com zonamento. Na figura 23 apresentam-se imagens de baixa ampliação (500x) que permitem ter uma ideia geral da disposição e aspecto dos compactos para a taxa de 30°C/min. para as pressões de 159, 318 e 637MPa.

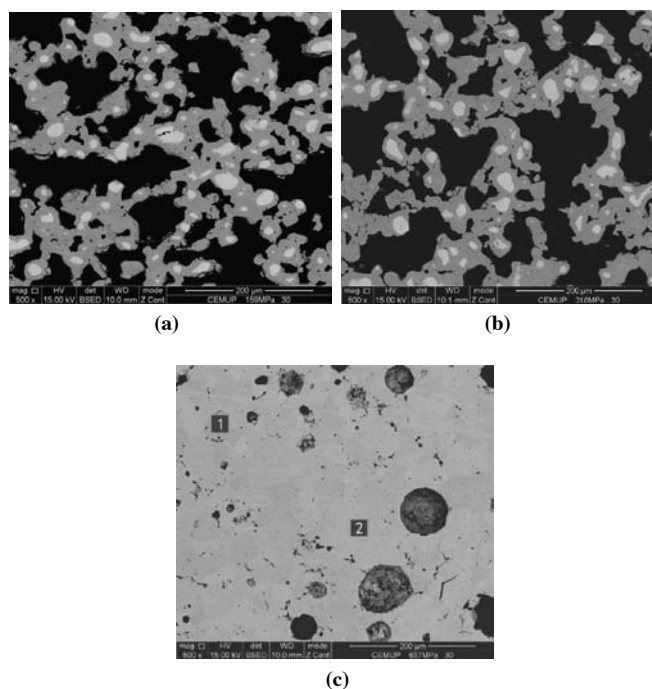


**Fig. 23.** Imagens de electrões retrodifundidos de SEM dos compactos aquecidos até 750°C a 30°C/min. pré compactado com 159 (a), 318 (b) e 637MPa (c).

Numa primeira observação é notável o aspecto poroso dos compactos de 159 e 318MPa e a presença quer de regiões com composição homogénea quer de zonamento (há uma única excepção, a da amostra de pós compactados a 637MPa aquecida a 30°C/min., por isso será discutida separadamente). Para todas as pressões utilizadas, a 3°C/min., as partículas apresentam-se maioritariamente desagregadas e a morfologia

da superfície é relativamente irregular; a 10°C/min. essa superfície é suavizada e existe um maior número de partículas que se fundiram entre si; finalmente, a 30°C/min., quase não se distinguem partículas soltas mas sim agregados de partículas interconectadas, contornados por uma superfície ainda mais suave (como se observa nas figuras 23a e b). Descreve-se mais detalhadamente a evolução química e microestrutural dos compactos após a reacção exotérmica para cada uma das pressões de compactação.

Na figura 24 apresentam-se imagens de duas taxas de aquecimento impostas aos pós compactados a 159MPa; na imagem (a), a 3°C/min., observa-se um zonamento muito idêntico ao visto nos pós não compactados e a presença de poros, possivelmente por efeito Kirkendall, neste caso em volta do núcleo de níquel. Para a taxa de aquecimento de 30°C/min. o zonamento é semelhante mas quase não se notam os poros anteriores. Tal como para os pós não compactados, as análises EDS efectuadas em algumas zonas (ver tabela 6) permitiram estimar as fases presentes e comparar resultados.

A zona 1, o núcleo rico em níquel, é rodeada por uma camada com composição próxima do Ni<sub>3</sub>Al; a camada seguinte, a zona 4, deve ser um NiAl com cerca de 56%at. de alumínio, mas observa-se que entre esta e o Ni<sub>3</sub>Al há formação de pequenas zonas cuja composição aponta para um NiAl rico em níquel (zona 3); a região mais periférica do zonamento (zona 5) cai dentro do domínio do Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, com cerca de 40%at. de níquel tal como as zonas 6 e 7, relativas à partícula de 30°C/min. Nos pós não compactados, para as mesmas velocidades, não foram observadas as duas camadas de NiAl com teores de níquel diferentes detectadas nestes compactos.

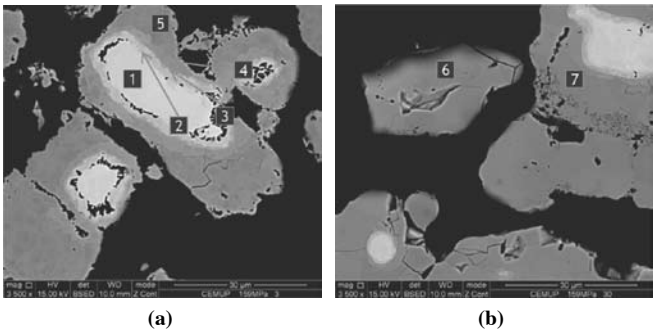


Fig. 24. Imagens de electrões retrodifundidos de SEM de zonas dos pós compactados a 159MPa, aquecidos até 750°C a 3 (a), 30°C/min. (b).

Tabela 6. Análises EDS e estimativa de fases presentes nas partículas da figura 24.

| Zona | Ni (%at.) | Al (%at.) | Ni/Al | Fase                            |
|------|-----------|-----------|-------|---------------------------------|
| 1    | 98,87     | 1,13      | 87,50 | Ni                              |
| 2    | 72,81     | 27,19     | 2,68  | Ni <sub>3</sub> Al              |
| 3    | 56,53     | 43,47     | 1,30  | NiAl (+Ni)                      |
| 4    | 43,51     | 56,49     | 0,77  | NiAl (+Al)                      |
| 5    | 39,63     | 60,37     | 0,66  | Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> |
| 6    | 40,44     | 59,56     | 0,68  | Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> |
| 7    | 40,76     | 59,24     | 0,69  | Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> |

Com 318MPa o zonamento é muito semelhante ao anterior; um núcleo de níquel rodeado por Ni<sub>3</sub>Al, por sua vez embebido numa camada de NiAl. Para as taxas de aquecimento de

10 e 30°C/min. também não se verificou uma quantidade tão apreciável de poros na região do níquel. A figura 25 apresenta algumas imagens de regiões onde também foram realizadas análises químicas que se encontram resumidas na tabela 7. Os resultados são coerentes, por exemplo, as zonas 1 e 4 apresentam uma composição próxima de 45%at. de níquel, devendo tratar-se de um NiAl rico em alumínio. As restantes zonas, também de composições muito idênticas entre si, estão dentro do domínio do Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. Esta descrição aplica-se igualmente aos compactos de 637MPa para as velocidades de aquecimento de 3 e 10°C/min., porém, a 30°C/min. o aspecto do compacto é completamente diferente de todos os demais, tal como já referido.

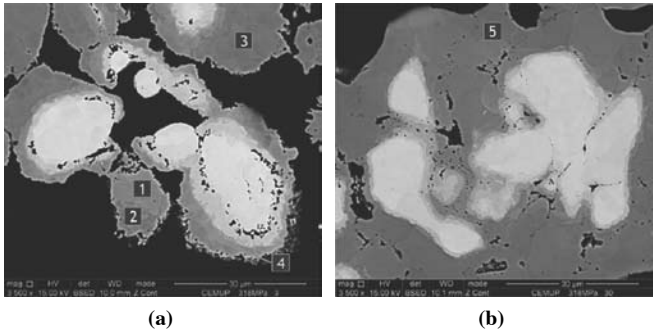


Fig. 25. Imagens de electrões retrodifundidos de SEM de zonas dos pós compactados a 318MPa, aquecidos até 750°C a 3 (a) e 30°C/min. (b).

Tabela 7. Análises EDS e estimativa de fases presentes nas partículas da figura 25.

| Zona | Ni (%at.) | Al (%at.) | Ni/Al | Fase                            |
|------|-----------|-----------|-------|---------------------------------|
| 1    | 45,23     | 54,77     | 0,83  | NiAl                            |
| 2    | 41,51     | 58,49     | 0,71  | Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> |
| 3    | 40,21     | 59,79     | 0,67  | Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> |
| 4    | 44,72     | 55,28     | 0,81  | NiAl                            |
| 5    | 40,4      | 59,60     | 0,68  | Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> |

A microestrutura do compacto obtido com a pressão de 637MPa, aquecido a 30°C/min. é completamente diferente de todos os demais, tal como já referido. Neste caso, a extensão da reacção entre os pós parece ter sido completa; um aspecto bastante uniforme e uma composição muito perto da equimolar apontam para o intermetálico NiAl pois as zonas 1 e 2 da figura 23c possuem teores atômicos de níquel de 48,5 e 48,9%, respectivamente. A presença de alguns vazios é justificada pelo gás aprisionado durante a compactação que coalesce e expande, formando poros aquando da explosão térmica. É curioso que a quantidade de calor libertado neste caso foi aproximadamente igual ao caso dos pós não compactados a 20°C/min., cerca de 700J/g, no qual se observou um zonamento idêntico ao da figuras 14 e 15. Tendo em conta a extensão da reacção num e noutro caso, o calor libertado pelo compacto deveria ser superior. O erro associado à execução experimental pode justificar alguma variação nas grandezas medidas e, portanto, poderá eventualmente explicar alguma diferença de valores. Por outro lado, embora a extensão da reacção seja inferior no caso dos pós não compactados, ocorre a formação extensiva de aluminetos com entalpias de formação semelhantes às do NiAl.

#### 4. CONCLUSÕES

A reacção entre o níquel e o alumínio é de facto exotérmica e a quantidade total de calor libertado não é uma função explícita da taxa de aquecimento ou da compactação em verde. Porém, a intensidade dessa libertação é fortemente condicionada pela taxa de aquecimento, aumentando para aquecimentos mais rápidos; este efeito é reforçado pela pressão de compactação dos pós, sendo maior para pressões maiores. O regime em que a reacção entre o níquel e o alumínio ocorre (um ou dois picos exotérmicos), que depende da taxa de aquecimento e da pressão de compactação, é decisivo na intensidade; uma libertação de calor que ocorre num pico apenas é várias vezes mais intensa, podendo apelidar-se de explosão térmica. O aumento da taxa de aquecimento tem também influência nas temperaturas à qual se verifica este fenómeno, provocando um aumento da temperatura de ignição. O aumento da pressão de compactação em verde, em contrapartida, tem um efeito inverso, trazendo a temperatura de ignição para valores mais baixos.

Os pós não compactados permanecem muito pouco reactivos até perto da temperatura à qual ocorre a SHS (600°C). A 750°C, após o pico da reacção, as partículas maiores apresentam zonamento de composição. Neste processo são formados vários intermetálicos a partir dos reagentes metálicos, nomeadamente  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}$  e  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  e é libertada uma quantidade relativamente alta de calor num curto período de tempo, devido à natureza exotérmica das reacções. Entre 750 e 1000°C as reacções progridem com uma cinética bastante mais reduzida, não sendo detectado nenhum pico de calor; a formação de  $\text{NiAl}$  ocorre consumindo o  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  e o  $\text{Ni}$ .

Os pós compactados a 159 e 318MPa, aquecidos entre 3 e 30°C/min. e os compactos de 637MPa aquecidos entre 3 e 10°C/min. também apresentam um zonamento idêntico ao dos pós não compactados após a reacção; a taxa de aquecimento tem influência na coesão dos pós depois de reagidos. Os compactos de 637MPa aquecidos a 30°C/min. não possuem zonamento mas apresentam-se com uma composição homogénea, equimolar, de  $\text{NiAl}$ .

#### AGRADECIMENTOS

À Fundação para a Ciência e Tecnologia pelo projecto PTDC/CTM/69645/2006.

#### REFERÊNCIAS

- [1] Duarte, L.I.; *Ligações no estado sólido de  $\gamma$ -TiAl*; Tese de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade do Porto, Porto 2005.
- [2] Deevi, S.C., Sikka V. K. e Liu, C.T.; *Processing, properties, and applications of nickel and iron aluminides*; Progress in Materials Science 42 (1997) pp. 177-192.
- [3] Dey, G.K.; *Physical metallurgy of aluminides*; Sadhana 28 (2003) pp. 247-262.
- [4] Morsi, K.; *Review: reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials*; Materials Science and Engineering (2001) pp.1-15.
- [5] Scheppe, F., Sahm P.R., Hermann, W., Paul, U. e Preuhs, J.; *Nickel aluminides: a step toward industrial application*; Materials Science and Engineering (2002) pp. 596-601.
- [6] Witczak, Z., Witczak, P., Jemielniak, R. e Mazur, A.; *Microstructure and mechanical properties of NiAl produced in the SHS process induced by low-temperature hydrostatic extrusion*; Journal of Materials Science 39 (2004) pp. 5511-5515.
- [7] Enayati, M.H., Karimzadeh, F. e Anvari, S.Z.; *Synthesis of nanocrystalline NiAl by mechanical alloying*; Journal of Materials Processing Technology 200 (2008) pp. 312-315.
- [8] Guedes, A.J.; *Ligação de uma liga  $\gamma$ -TiAl por brasagem por difusão*; Tese de Doutoramento em Engenharia Mecânica, Universidade do Minho, 2004.
- [9] Ramos, A.S., Vieira, M. T., Simões, S., Viana, F. e Vieira, M.; *Joining of superalloys to intermetallics using nanolayers*; Advanced Materials Research 59 (2009) pp. 225-229.
- [10] Saunders, N., Miodownik, A. P.; *Calphad: Calculation of phase diagrams: A comprehensive guide*; Oxford: Pergamon, 1998.
- [11] Malheiros, L.F.; *Sebenta da disciplina de Química-Física do MIEMM, FEUP*.
- [12] Dong, S., Hou, P., Cheng, H., Yang, H. e Zou, G.; *Fabrication of intermetallic NiAl by self-propagating high-temperature synthesis reaction using aluminium nanopowder under high pressure*; Journal of Physics: Condensed Matter 14 (2002) pp. 11023-11030.
- [13] Zhu, H.X. e Abbaschian, R.; *Reactive processing of nickel-aluminide intermetallic compounds*; Journal of Materials Science 38 (2003) pp. 3861-3870.
- [14] Philpot, K.A., Munir, Z.A. e Holt, J.B.; *An investigation of the synthesis of nickel aluminides through gasless combustion*; Journal of Materials Science 22 (1987) pp. 159-169.
- [15] Dunand, D.C.; *NiAl formation by annealing of infiltrated aluminium-nickel precursors*; Journal of Materials Science 29 (1994) pp. 4056-4060.
- [16] Curfs, C., Turrillas, X., Vaughan, G.B.M., Terry, A.E., Kvik, Å. e Rodríguez, M.A.; *Al-Ni intermetallics obtained by SHS: A time resolved X-ray diffraction study*; Intermetallics 15 (2007) pp. 1163-1171.