

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CAULIM CAMPO ALEGRE NAS
PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE CARBETO
DE SILÍCIO/ALUMÍNIO

Nilton de Freitas

Ponta Grossa
2007

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CAULIM CAMPO ALEGRE NAS
PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE CARBETO
DE SILÍCIO/ALUMÍNIO

Nilton de Freitas

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia e
Ciência de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE
EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

Orientador: Dr Sidnei Antonio Pianaro

Ponta Grossa
2007

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

F866i Freitas, Nilton de
Influência da concentração de caulim Campo Alegre nas propriedades físicas e mecânicas de compósitos de carbetto de silício/alumínio. / Nilton de Freitas. Ponta Grossa, 2007. 87f.
Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro
1. Infiltração 2. Compósitos 3. Squeeze-casting
4. SIC/AL I. Pianaro, Sidney Antonio II. T.

CDD: 620.14

DEDICATÓRIA

Lendo um jornal encontrei a seguinte frase “Só sabe quem fez!” Perfeita mas acredito que o meu fazer só foi possível devido a existir pessoas especiais em minha vida, e estas vibram e sofrem comigo durante toda a trajetória. A você minha querida mãe, que confiou e confia em mim, vejo que a senhora é “Brasileira e não desiste nunca”. Estendo esta dedicatória também aos meus familiares

VITAE DO CANDIDATO

- 1- Operador Especializado na Fabricação de Polpas e Papel pelo Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAI em Jaguariaíva – Pr (1998),
- 2- Engenheiro de Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa (2004).

TERMO DE APROVAÇÃO

NILTON DE FREITAS

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CAULIM CAMPO ALEGRE NAS
PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE CARBETO
DE SILÍCIO/ALUMÍNIO

Ponta Grossa, 23 de Novembro de 2007

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS pela vida e por esta oportunidade.

Agradeço ao meu orientador Dr. Sidnei Antonio Pianaro e Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais

Agradeço aos meus amigos do mestrado e do LIMAC pela força e apoio em todos os momentos de alegria e dificuldades, sempre me motivando a continuar e conquistar tudo aquilo que almejo.

Agradeço aos técnicos do LIMAC, Douglas e Milton, pelo apoio laboratorial prestado.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro em nossos trabalhos.

RESUMO

O processo de infiltração de cerâmicas por metal fundido é uma técnica bastante promissora para fabricação de compósitos. Também conhecida por “squeeze-casting”, permite a infiltração de pré-formas cerâmicas altamente porosas ou sistemas particulados das mais diversas naturezas, com o principal objetivo de obtenção de propriedades especiais, tais como baixa densidade, elevada dureza, elevada resistência mecânica, alta resistência contra abrasão superficial, etc. Neste trabalho foi estudado a infiltração por alumínio de pré-formas porosas SiC – caulim Campo Alegre, preparadas via processamento cerâmico convencional. As pré-formas foram formuladas variando-se a quantidade de caulim Campo Alegre na composição, de 10 a 50%, em substituição ao SiC. As pré-formas sinterizadas a 1100°C, caracterizadas por DRX, apresentaram as seguintes fases cerâmicas: carbeto de silício (“Moissanite – 5/ITH); óxido de silício (Quartzo) e, provavelmente, mulita. Os compósitos infiltrados caracterizados por DRX apresentaram as seguintes fases: carbeto de silício (“Moissanite – 5/ITH), alumina, silício e alumínio. Análises por MEV/EDX e também por DRX indicaram o aumento da concentração de alumina precipitada na microestrutura com o aumento da adição de caulim. Esta Alumina precipitada é resultado da reação de redução do quartzo pelo alumínio fundido e também da mulita ou outro silicato de alumínio. Verificou-se uma tendência de melhoria nas propriedades mecânicas do compósito com o aumento de alumina na microestrutura, chegando a valores de 300 MPa de resistência mecânica à flexão e dureza Vickers de 472 kgf/mm². Outras vantagens da adição de caulim na fabricação de compósitos SiC – Al é a redução do custo final do compósito e a inibição da formação da fase Al₄C₃, a qual é altamente higroscópica e degrada o compósito em presença de umidade. Além disso, o caulim Campo Alegre possui sílica coloidal como impureza, portanto, altamente reativa, facilitando a formação de alumina a partir da redução do SiO₂ pelo alumínio fundido.

INFLUENCE OF KAOLIN CAMPO ALEGRE CONCENTRATION ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF SILICON CARBIDE/ALUMINUM COMPOSITES

ABSTRACT

The process of ceramics infiltration for casting metal is one sufficiently promising technique for manufacture of composites. Also known for squeeze-casting, it allows the infiltration of high porous ceramic preforms or particulate systems of the most diverse natures, with the main objective of obtaining special properties such as low density, high hardness, high mechanical resistance, high resistance against superficial abrasion, etc. In this work was studied the aluminum infiltration in porous preforms of SiC – Campo Alegre kaolin. prepared by conventional ceramic processing. The preforms were formulated varying the amounts of kaolin in the composition from 10% to 50%, in substitution to the SiC. The sintered preforms at 1100°C, characterized by DRX, presented the following ceramic phases: silicon carbide ("Moissanite - 5/ITH); silicon oxide (Quartz) and, probably, mullite. The infiltrated composites characterized by DRX presented the following phases: silicon carbide ("Moissanite - 5/ITH), alumina, silicon and aluminum. MEV/EDX and DRX analyses showed the increase of the alumina concentration precipitated in the microstructure with the increase of the kaolin addition. This alumina precipitated is resulted of the reduction reaction of quartz and also mullite or another aluminosilicate by casting aluminum. A trend of improvement in the mechanical properties of the composite with the alumina increase in the microstructure was verified, arriving the values of 300 MPa for flexural resistance and Vickers hardness of 472 kgf/mm². Other advantages of the kaolin addition in the manufacture of compósitos SiC - Al is the reduction in price of the composite final coast and the inhibition of Al₄C₃ phase formation which is highly hygroscopic and degrades the composite at presence of humidity. Moreover, Campo Alegre kaolin has colloidal silica as impurity in its composition,

therefore, highly reactive silica, facilitating the alumina formation from the SiO_2 reduction by casting aluminum.

SUMÁRIO

TERMO DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
SUMÁRIO	vi
ÍNDICE DE TABELAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	2
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 Materiais compósitos	3
3.2 Compósitos de matriz cerâmica	5
3.3 Materiais para matriz cerâmica	8
3.4 Materiais de reforço	8
3.5 Processos de Fabricação de Compósitos	9
3.5.1 Processos de infiltração sob pressão.	9
3.6 Variáveis do processo de infiltração	10
3.6.1 Tamanho da partícula cerâmica	11
3.6.2 Influência de aditivos na pré-forma	11
3.6.3 Viscosidade do metal fundido	12
3.6.4 Pressão aplicada durante a infiltração	12
3.6.5 Temperatura	12
3.6.6 Taxa de resfriamento	13
3.7 Interface em materiais compósitos	13
3.7.1 Interações na interface	15
3.8 Aplicações	17
3. 9 Matérias – Primas	19
3.9.1 Carbetos de Silício (SiC)	19
3.9.2 Caulim	21
3.9.3 Liga binária alumínio-silício	21

3.10 Compósitos obtidos por infiltração com alumínio fundido.....	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1 Moagem e preparação das matérias-primas.....	27
4.2 Caracterizações das matérias-primas	28
4.3 Confeção dos corpos de prova.....	28
4.4 Caracterizações dos corpos de prova antes da infiltração	29
4.4.1 Retração linear.....	30
4.4.2 Absorção de água.....	30
4.4.3 Densidade aparente e real.....	30
4.4.4 Porosidade.....	31
4.4.5 Resistência Mecânica à Flexão	32
4.5 Infiltração dos corpos de prova	32
4.6 Caracterizações dos corpos de prova infiltrados	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.2. Análise da distribuição de tamanho de partículas	36
5.3 Caracterização das pré-formas cerâmicas	41
5.4. Caracterização dos compósitos	46
5.4.1 Propriedades de resistência mecânica e de dureza dos compósitos.	58
6 Análise comparativa dos resultados.	61
7. Conclusões	64
8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	66
9 REFERÊNCIAS.....	67
APÊNDICE A	72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Resistência à fratura de polímeros, metais e cerâmicas.	7
Tabela 3.2 Propriedades típicas do carbetto de silício feita por diferentes processos.....	21
Tabela 4.1 Composições estudadas.....	28
Tabela 5.1 Resultado obtidos da análise química do caulim Campo Alegre. ...	35
Tabela 5.2 Análise química da liga de alumínio.....	35
Tabela 5.3 Análise química do Carbetto de Silício.....	36
Tabela 5.4 Propriedades físicas das pré-formas de SiC.....	41
Tabela 5.5 Propriedades físicas das pré-formas com diferentes adições de caulim.....	42
Tabela 5.6 Caracterizações dos corpos de prova do caulim com diferentes pressões.	44
Tabela 6.1 Propriedades de alguns compósitos selecionados, infiltrados com alumínio, obtidos a partir de diferentes pré-formas cerâmicas.	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Tipos de compósitos baseados na forma do reforço .	3
Figura 3.2 Tipos de compósitos com base no material da matriz, CMP (Compósito de Matriz Polimérica), CMM (Compósito de Matriz Metálica), e CMC (Compósito de Matriz Cerâmica) .	4
Figura 3.3 Temperatura de serviço limite (indicativa) de polímeros, metais e cerâmicas .	5
Figura 3.4 Distribuição de átomos e íons ao redor de planos de deslizamento em materiais metálicos e cerâmicos .	6
Figura 3.5 (a) Interface gota-superfície com baixo ângulo de contato. (b) Interface gota-superfície com alto ângulo de contato. .	15
Figura 3.6 Estimativa dos materiais utilizados em turbinas. .	18
Figura 3.7 Estimativa no desenvolvimento de materiais com resistência a altas temperaturas para componentes de turbina. .	18
Figura 3.8 Diagrama de equilíbrio Alumínio-Silício não-modificado.....	22
Figura 4.1 Etapas do processo de infiltração das pré-formas para obtenção dos compósitos.....	33
Figura 5.1 Curva de distribuição granulométrica do SiC 200, SiC 325, SiC 400.	37
Figura 5.2 Curva de distribuição granulométrica dos finos de SiC.	37
Figura 5.3 Curva de distribuição granulométrica do SiC 200 + 10% de Finos. .	38
Figura 5.4 Curva de distribuição granulométrica do SiC 325 + 10% de Finos. .	39
Figura 5.5 Curva de distribuição granulométrica do SiC 400 + 10% de Finos. .	39
Figura 5.6 Curvas de distribuição granulométrica correspondente a matriz de SiC com diferentes adições de caulim e do caulim puro (azul).....	40
Figura 5.7 Micrografias ópticas das diferentes pré-formas.	41
Figura 5.8 Microestruturas das pré-formas (a) SiC 200, (b) C10, (c) C20, (d) C30, (e) C40 e (f) C50.....	42
Figura 5.9 Evolução da porosidade das amostras em função do aumento da quantidade de caulim na composição.....	44

Figura 5.10 Representação gráfica de porosidade e módulo de ruptura das pré-formas obtidas a partir de diferentes pressões de compactação para o caulim puro.....	45
Figura 5.11 – Pré-formas de caulim compactadas com diferentes pressões (a) 6 MPa (b) 13 MPa (b) 25 MPa (b) 50 MPa.	46
Figura 5.12 Espectros de difração de raios X das composições com diferentes concentrações de caulim.	47
Figura 5.13 Espectros de difração de raios X das pré-formas calcinadas com diferentes concentrações de caulim na composição.	48
Figura 5.14 Espectros de difração de raios X dos compósitos C10 a C50.	49
Figura 5.15 Microscopia ótica dos compósitos de: (a) SiC 200; (b) SiC 325 e (c) SiC 400.	52
Figura 5.16 Microscopia ótica dos compósitos de: (a) SiC 200; (b) mistura contendo 10% em massa de caulim (C10); (c) mistura contendo 20% em massa de caulim (C20); (d) mistura contendo 30% em massa de caulim (C30); (e) mistura contendo 40% em massa de caulim (C40); (f) mistura contendo 50% em massa de caulim (C50).	53
Figura 5.17 Mapeamento microestrutural por EDX dos elementos químicos do compósito C10. (a) Mapeamento do silício. (b) Microestrutura característica. (c) Mapeamento do alumínio. (d) Espectro qualitativo de EDX	55
Figura 5.18 Mapeamento microestrutural por EDX dos elementos químicos do compósito C50. (a) Mapeamento do silício. (b) Microestrutura característica. (c) Mapeamento do alumínio. (d) Mapeamento do oxigênio. (e) Espectro qualitativo de EDX.....	57
Figura 5.19 Módulo de ruptura dos compósitos e porosidade aparente das pré-formas.	58
Figura 5.20 Microdureza Vickers dos compósitos (Kgf/mm ²).....	60
Figura A1 Etapas do processo “squeeze – casting”.....	72
Figura A.2 Momentos da reação exotérmica em diferentes tempos: T1<T2<T3<T4.	73

1 INTRODUÇÃO

A partir do século XX desenvolveu-se um grande interesse por materiais compósitos, pois possibilita projetar materiais para uma determinada finalidade tais como materiais capazes de suportar elevadas temperaturas, para turbinas de geração de energia e aplicações aeroespaciais. Para tais aplicações, as cerâmicas e compósitos cerâmica/cerâmica, têm sido alvo de muitos estudos, devido ao seu bom desempenho em elevadas temperaturas e densidades relativamente baixas [1-4]. Na busca de materiais com elevada resistência e tenacidade, vem aumentando a cada ano as pesquisas em materiais compósitos, em especial aqueles obtidos com a infiltração por metais líquidos em pré-formas cerâmicas [4]. A baixa tenacidade à fratura, característica dos materiais cerâmicos pode ser melhorada com a introdução de uma fase metálica dúctil. O aumento da tenacidade à fratura é resultante da deformação plástica da fase metálica, pois a propagação da trinca é bloqueada pela deformação plástica resultante [5].

Um dos importantes métodos de fabricação destes compósitos é o processo de infiltração sob pressão de metal fundido. Este oferece vantagens como a facilidade de se produzir o compósito, baixo custo e capacidade de formação de uma estrutura em rede. O metal líquido infiltra-se nos poros da cerâmica envolvendo-os [3,6-9].

Problemas de molhabilidade podem ocorrer quando a cerâmica a ser infiltrada é a base de nitretos e óxidos, contudo, isto pode ser solucionado mantendo-se a pressão aplicada durante a infiltração, por um certo período de tempo. Um recente trabalho fornece métodos gerais para se aumentar a molhabilidade nos sistemas metal-cerâmicos [5].

2 OBJETIVOS

- Estudar a microestrutura e propriedades mecânicas de pré-formas cerâmicas à base de SiC infiltradas com alumínio.
- Investigar a influência do caulim Campo Alegre nas propriedades físicas e mecânicas do compósito.

O caulim Campo Alegre é uma matéria-prima abundante na região e de baixo custo, muito utilizado pelas indústrias cerâmicas do sul do Brasil. Tem em sua composição elevada concentração de SiO_2 , com uma fração deste na forma de sílica coloidal, portanto, altamente reativa. Isto motivou a seleção deste caulim dentre outros para o presente estudo, considerando que a presença da sílica coloidal livre facilitaria a reação com o alumínio fundido sob altas pressões.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Materiais compósitos

O compósito é um material feito por diferentes constituintes intimamente ligados, mas essa definição é muito abrangente e inclui muitos materiais tais como concreto (constituído por pedra brita, cal, cimento e areia), madeira, corpo humano etc. Uma definição mais restrita que comumente é aceita pela indústria e pesquisadores de materiais é a seguinte: “Compósitos são materiais que possuem uma fase química e/ou física distinta, distribuída no interior de uma matriz contínua, sendo esta constituído por materiais já existentes para a obtenção de um novo material com propriedades únicas quando comparado aos materiais constituintes”. Essa definição distingue um compósito de outros materiais polifásicos os quais são produzidos por um processo em que uma ou mais fases resultam da transformação de fases [1,2,10].

A matriz de um compósito é a fase contínua, enquanto o reforço é a fase dispersa. Este pode se encontrar na forma de partículas, “whiskers” ou fibras curtas, fibras contínuas ou lâminas. A figura 3.1 mostra os tipos de compósitos com base no reforço [1,2].

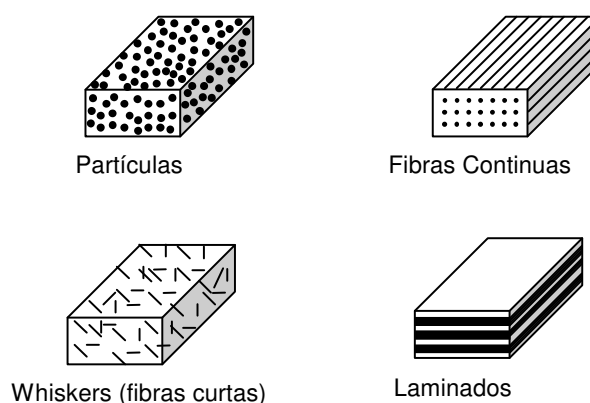


Figura 3.1 Tipos de compósitos baseados na forma do reforço [1].

É conveniente classificar os compósitos pelas características da matriz, ou seja, compósitos de matriz polimérica, matriz metálica e matriz cerâmica. Contudo, o reforço pode ser polimérico, metálico ou cerâmico. CMPs (Compósitos de Matriz Polimérica) contendo reforço de fibras tal como carbono, vidro ou aramida são bastante usados como materiais de engenharia. Metais contendo partículas cerâmicas, “whiskers” ou fibras curtas estão também crescendo em importância [2]. A figura 3.2 ilustra os tipos de compósitos com base no material da matriz.

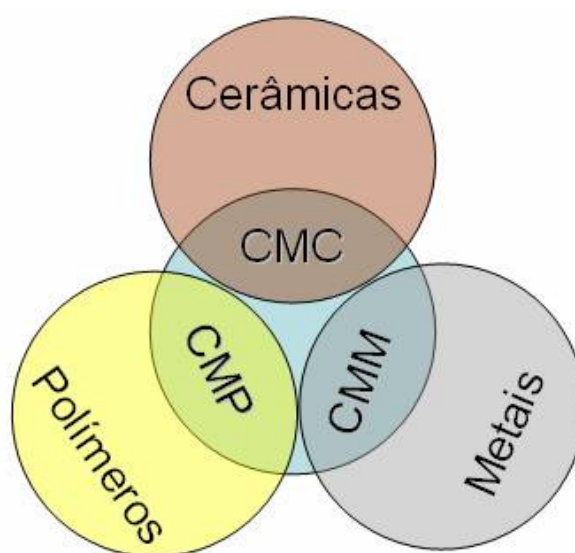


Figura 3.2 Tipos de compósitos com base no material da matriz, CMP (Compósito de Matriz Polimérica), CMM (Compósito de Matriz Metálica), e CMC (Compósito de Matriz Cerâmica) [2].

Os CMC (Compósitos de Matriz Cerâmica) são os mais recentes no campo dos compósitos. A escolha da matriz e do reforço de um compósito, com vista ao processamento e composição química, são fatores de importância para um bom desempenho do mesmo. Contudo, um fator adicional e muito importante que entra na avaliação do desempenho de um compósito é a presença de uma região de interface entre a matriz e o reforço, o qual é bastante crítico nos CMCs, tendo importância fundamental nas propriedades finais do material [1,2,7,11].

Considerando-se que a proposta do presente trabalho estabelece a matriz cerâmica para estudo, a revisão bibliográfica futura será na sua maior parte relativa aos compósitos CMC.

3.2 Compósitos de matriz cerâmica

As cerâmicas são materiais que em geral tem resistência a altas temperaturas, como ilustra a figura 3.3.

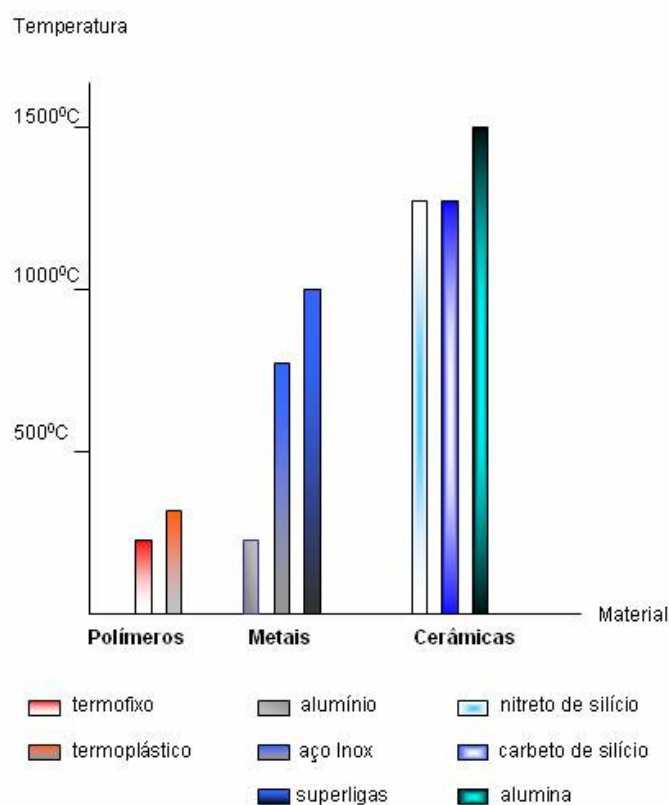


Figura 3.3 Temperatura de serviço limite (indicativa) de polímeros, metais e cerâmicas [2].

Estes materiais possuem alta dureza, alto módulo elástico, baixa densidade, baixo coeficiente de expansão térmica e baixa condutividade elétrica e térmica comparados aos metais e polímeros. Assim, assumem grande importância em muitas aplicações [2]. A maior desvantagem das cerâmicas frente aos metais é sua baixa resistência à fratura, o que, na prática,

significa que esses materiais têm uma baixa tolerância a defeitos como trincas. Esta baixa resistência à fratura é resultado da natureza de sua ligação química, podendo ser ligações iônicas ou covalentes, gerando poucos sistemas de deslizamento disponíveis, pois a distância de repetição dos planos é relativamente grande devido à repulsão Coulombiana entre íons de mesma carga, tornando o movimento de discordância muito difícil pois vários planos de escorregamento são proibidos. Por outro lado, nos materiais metálicos, que são formados por ligações metálicas, todos os átomos apresentam o mesmo tamanho, gerando estruturas muito mais compactas do que as estruturas cerâmicas[12]. Assim, vários planos de deslizamento são permitidos facilitando o movimento de discordâncias pela estrutura, tal como ilustrado na figura 3.4.

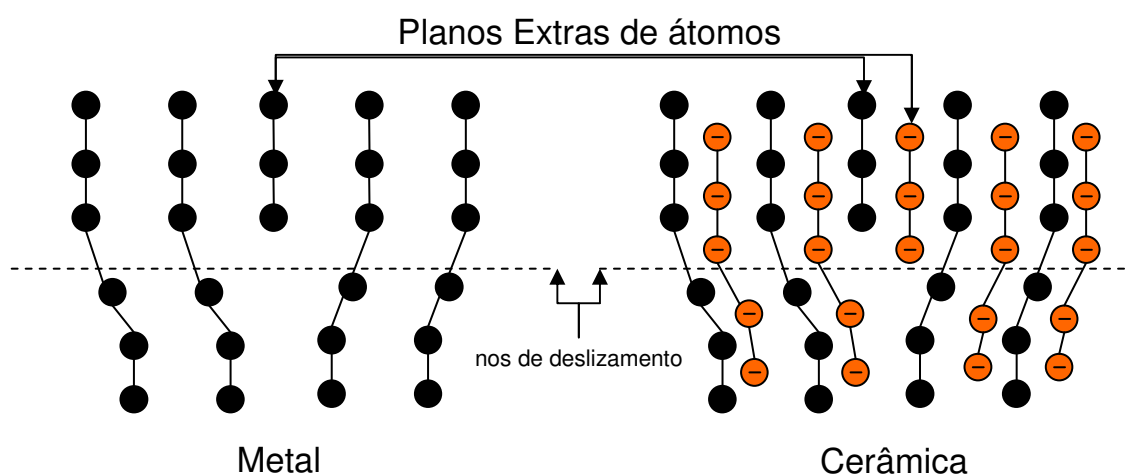


Figura 3.4 Distribuição de átomos e íons ao redor de planos de deslizamento em materiais metálicos e cerâmicos [12].

Portanto, isto resulta na elevada tenacidade dos materiais metálicos (fratura dúctil, contrastando com a baixa tenacidade dos materiais cerâmicos que apresentam fratura frágil).

Na tabela 3.1 são apresentados alguns valores clássicos de resistência à fratura de polímeros, metais e cerâmicas, destacando-se a baixa resistência à fratura das cerâmicas.

Tabela 3.1 Resistência à fratura de polímeros, metais e cerâmicas [12].

MATERIAL	K_{Ic}, MPa m^{1/2}
<i>Polímeros</i>	
Poliétileno	1-2
Nylon	3
Epóxi, poliéster	0,5
<i>Metais</i>	
Metais puros (Cu,Ni,Al)	100-300
Ligas de alumínio	20-50
Ligas de titânio	50-100
Aço baixo carbono	50
Ferro fundido	4-10
<i>Cerâmicas</i>	
Vidro soda - cal	0,5-1
Óxido de magnésio	3
Alumina	1-3
Carbeto de silício	2-4
Nitreto de silício	3-5

As cerâmicas, além de serem frágeis de um modo geral, possuem baixa resistência mecânica e ao choque térmico. Contudo, os materiais cerâmicos têm módulo elástico muito alto, baixa densidade, e podem suportar temperaturas muito altas. Assim, estudos são realizados na tentativa de se minimizar o problema da falha catastrófica nas cerâmicas desenvolvendo-se Compósito de Matriz Cerâmica [2,3,12,13]. Sabe-se que a introdução de uma fase metálica (dúctil), nas cerâmicas, aumenta sua tenacidade à fratura porque a propagação da trinca é bloqueada pela deformação plástica da fase metálica [5].

3.3 Materiais para matriz cerâmica

O carbeto de silício tem resistência excelente a elevadas temperaturas. Diboreto de titânio (TiB_2) e nitreto de silício (Si_3N_4) são outros materiais não óxidos, bastante importantes. Dentre as cerâmicas de óxidos, a alumina e a zircônia são bastante promissoras. Vidros oxi-nitretos e vitro-cerâmicas são outras matrizes cerâmicas a considerar [2].

3.4 Materiais de reforço

Utiliza-se como materiais de reforço, fibras contínuas, fibras descontínuas, “whiskers” e partículas, os quais podem ser carbetos, boretos, nitretos, e óxidos. Estes reforços geralmente possuem baixa densidade, elevado módulo elástico e alta resistência à ruptura. Como exemplos de reforços pode-se citar: vidros, cerâmica vítrea, cerâmicas como fibras de carbono, partículas de carbeto de silício e de nitreto de silício, aluminatos e óxidos particulados. A incorporação de fibras, “whiskers” ou partículas em uma matriz cerâmica pode resultar em um material cerâmico mais tenaz. Isto ocorre devido ao fenômenos de dissipação de energia por descolamento na interface fibra/matriz, deflexão da trinca com a fibra e descolamento da fibra, dentre outros. Deste modo, um controle apropriado das características da região da interface é de fundamental importância [1,13,14].

Os metais também são utilizados como materiais de reforço, principalmente devido a sua tenacidade que é muito superior a das cerâmicas. Os materiais mais intensamente investigados para infiltração de pré-formas cerâmicas são o alumínio, a prata, o estanho, o zinco e o silício e suas ligas [7].

3.5 Processos de Fabricação de Compósitos

Existem vários processos de fabricação de compósitos. Estes são classificados em: estado sólido, estado líquido e processo de deposição.

O processo de fabricação no estado sólido mais comum é via metalurgia do pó (MP), geralmente utilizado para metais com alto ponto de fusão, para evitar efeitos de segregação e reações que resultem na formação de fases frágeis provenientes da ocorrência de fases líquidas. Estes compósitos são geralmente utilizados em aplicações militares [10,15-17].

O processo de fabricação no estado líquido pode ser um processo de infiltração com pressão ou sem pressão:

Com pressão: uma pré-forma, normalmente cerâmica, é infiltrada com metal ou liga metálica por uma pressão exercida por um pistão (“squeeze-casting”, SQC) ou uma pressão exercida por um gás (“gas pressure infiltration”, GPI)

Sem pressão: pode ser separado em: (a) processo de infiltração por reação, onde a pré-forma é imersa em um metal fundido que molhe as partículas e reaja com a pré-forma elevando a temperatura, modificando a liga ou o material cerâmico (“reactive infiltration”) e, (b) processo de dispersão, tal como fundição com agitação (“stir-casting”), onde os partículas de reforço são misturadas por agitação mecânica dentro do metal líquido. Os parâmetros deste processo devem ser ajustados para se evitar a reação da liga metálica com as partículas [10].

3.5.1 Processos de infiltração sob pressão.

Entre os processos de fabricação de compósitos mencionados anteriormente, o “squeeze-casting composite”, SQC, é o mais viável economicamente [10,18], sendo foco de muitas pesquisas. O controle apropriado da fluidez do material fundido é, com certeza, o mais importante e crítico desta técnica. Conduz a uma matriz de elevada densidade, portanto, livre de poros. Praticamente qualquer geometria pode ser usada para produzir um compósito virtualmente livre de falhas. Neste método, o metal líquido

infiltra-se nos poros da cerâmica envolvendo-os, sendo muito eficiente para infiltrar a maioria das matrizes cerâmicas à base de carbetos. Problemas de molhabilidade, geralmente ocorridos com nitretos e óxidos, podem ser melhorados mantendo-se a pressão aplicada durante a infiltração, por certo tempo, diminuindo-se a probabilidade de ocorrência de defeitos resultantes da falta de molhamento da cerâmica pelo metal fundido. Outra técnica utilizada para melhorar a molhabilidade nestes casos é a diminuição da viscosidade do metal fundido, o que se consegue pelo aumento da temperatura durante a infiltração. Como consequência tem-se a redução na pressão de infiltração, vindo a minimizar a ocorrência de defeitos [1,5-7].

Um outro processo bastante interessante, produzido a pressões negativas, é o processo é a infiltração à vácuo, este difere-se dos processos típicos de infiltração de fundido sob pressão, pois são conduzidos com rigorosos controles de pressão na cavidade do molde. Em recentes estudos, a infiltração à vácuo foi utilizada para produzir CMC reforçado por deposição química de vapor (CVD) [1].

O processo de infiltração “squeeze casting” que foi adotado neste trabalho de pesquisa envolve altas pressões (aproximadamente 7 Mpa), as quais são várias ordens de grandeza superiores a pressão desenvolvida numa prática convencional de fundição [19].

3.6 Variáveis do processo de infiltração

As variáveis do processo de infiltração impactam diretamente nos resultados experimentais. Estas variáveis podem ser classificadas de acordo com a sua origem [7]:

- 1- A partícula: diâmetro médio, distribuição de tamanho, forma e fração de volume;
- 2- O metal líquido: tensão superficial, viscosidade e formação de filme óxido;

- 3- A interface sólido/líquido: ângulo de contato (molhabilidade) e reatividade;
- 4- Variáveis experimentais: pressão aplicada, tempo a pressão constante, temperatura e atmosfera na qual a infiltração ocorre.

Para qualificar ou quantificar a infiltração, é viável medir a profundidade de infiltração, a uma dada pressão e tempo de infiltração. A cinética de infiltração pode ser investigada comparando-se a profundidade de infiltração em função do tempo, a pressão constante [6,7].

3.6.1 Tamanho da partícula cerâmica

A resistência à flexão e a dureza aumentam com a diminuição do tamanho de partícula cerâmica. Segundo Kong e colaboradores [18], isto ocorre devido ao aumento da área superficial das partículas cerâmicas deixando o metal fundido com maior área de contato (metal/cerâmica). Desta maneira, aumenta-se a taxa de nucleação do metal fundido durante seu resfriamento, proporcionando uma fase metálica com menor tamanho de grão. Esta fase se torna mais rígida aumentando a resistência mecânica do compósito. Neste experimento, foram obtidos compósitos com resistência à flexão de 279, 396 e 495 MPa, para tamanhos de partícula de 20, 16 e 10 μm , respectivamente [6,18].

3.6.2 Influência de aditivos na pré-forma

A resistência mecânica de um compósito varia com a introdução de aditivos na matriz cerâmica (pré-forma). Por exemplo, com a adição de sílica coloidal, pode-se aumentar em até 20% a resistência mecânica da pré-forma. Com isso a matriz cerâmica pode suportar mais facilmente a pressão, que normalmente varia de 100 a 200 MPa [18]. Além da qualidade da pré-forma, a sílica coloidal também influencia na reação de interface entre a matriz e o reforço [18].

3.6.3 Viscosidade do metal fundido

Sob tal aspecto, é útil discutir o contato entre reforço e matriz (interface) em termos do conceito de molhabilidade. Quanto menor a viscosidade do metal fundido utilizado no processo, maior será a molhabilidade das partículas cerâmicas, ocasionando maiores valores das propriedades mecânicas do compósito [18,20,21]. A viscosidade, além de variar com a temperatura, também pode variar com a composição química. Um exemplo disso é a liga de alumínio-silício, a qual possui menor ponto de fusão do que o metal puro, apresentando menor viscosidade a uma dada temperatura de trabalho [18].

3.6.4 Pressão aplicada durante a infiltração.

A aplicação de alta pressão durante o processo é requerida para garantir que todos os espaços vazios da pré-forma sejam preenchidos pelo metal. Sob pressão, evita-se a formação de poros e a uniformidade de infiltração é garantida [18]. O diferencial de pressão provocado por forças de capilaridade na frente de infiltração do metal líquido determina o grau de pressão que deverá ser aplicado para formação de um compósito completamente infiltrado, ou seja, livre de poros [18,22]. O aumento da pressão também influencia na resistência mecânica do compósito. Estudos mostram que aumentando-se a pressão de infiltração de 100 para 200 MPa, ocorre um aumento de aproximadamente 5% na resistência à flexão do compósito [7,18].

3.6.5 Temperatura

A temperatura durante a infiltração é outro fator importante que influencia nas propriedades finais do material compósito obtido. Quanto maior a temperatura de infiltração em relação à temperatura de fusão do metal maior fluidez do metal durante a infiltração, produzindo compósitos com propriedades mecânicas melhoradas [7,18]. Fica evidente, também, que a temperatura influencia nas reações de interface metal/cerâmica. Estudos realizados por

Lijun Yao e colaboradores [23] provaram que a reação interfacial em compósitos cerâmica/alumínio tem um papel preponderante nos mecanismos de tenacificação, afetando significativamente suas propriedades mecânicas quando produzidos por infiltração sob pressão. Os resultados deste trabalho mostraram que o alumínio puro reage com “wiskers de SiO_2 ” da pré-forma, formando alumina em temperaturas superiores a $726,3^\circ\text{C}$.

3.6.6 Taxa de resfriamento

Além da temperatura, a taxa de resfriamento do fundido infiltrado pode controlar a reação da interface e sua distribuição na microestrutura, o que acaba determinando a qualidade do compósito e suas propriedades [18]. Quando o compósito é submetido a taxas rápidas de resfriamento, sua resistência à flexão pode aumentar em aproximadamente 10%. Este aumento pode ser devido ao tamanho de grão final da fase metálica, pois é sabido que quanto mais rápido for o resfriamento, menor será o seu tamanho de grão, tornando a matriz metálica mais resistente. O aumento na dureza do compósito também pode ser explicado pelo mesmo fato [18]. Outro fator geração de tensões compressivas devido à taxa de resfriamento aliada à diferença de coeficiente de dilatação do metal e da cerâmica. Contudo, se as taxas de resfriamento forem demasiadamente elevadas, a diferença nos coeficientes de expansão das diferentes fases pode dar origem as tensões térmicas de grande magnitude, podendo ocorrer deformação dos componentes [2], comprometendo suas propriedades físicas e mecânicas.

3.7 Interface em materiais compósitos

A interface é a região de maior importância para um material compósito e é ela que governa diretamente a propriedade mecânica e comportamento do composto [2]. De uma forma geral, pode-se definir uma interface entre quaisquer duas fases, por exemplo, matriz e reforço, como uma superfície de contato onde ocorre algum grau de descontinuidade. Esta pode ser abrupta ou gradual. De um modo geral, a interface é uma região

essencialmente bidimensional, através da qual os parâmetros do material, tais como concentração de um elemento, estrutura cristalina, arranjo atômico, módulo elástico, densidade e coeficiente de expansão térmica, mudam de um lado para outro. É claro que pode ocorrer, numa dada interface, um ou mais desses fatores [1,2].

Em termos de tipo de arranjo atômico, pode-se ter uma interface coerente, semi-coerente ou incoerente. Uma **interface coerente** é aquela onde os átomos da interface formam parte de ambas as redes cristalinas; isto é, existe correspondência um a um de sítios atômicos entre ambos os lados da interface. Em geral um arranjo atômico perfeito não ocorre entre cristais. De fato, coerência na interface invariavelmente envolve uma deformação elástica dos cristais. Uma interface coerente, contudo, tem uma energia mais baixa do que uma incoerente. Com o tamanho crescente dos cristais, a energia de tensão elástica torna-se superior à energia interfacial, conduzindo para um abaixamento da energia livre do sistema por introdução de discordância na interface. Tal interface, contendo discordância para acomodar as tensões interfaciais mais altas, e aquelas tendo apenas um arranjo atômico parcial, é chamada de **interface semi-coerente**. Como exemplos pode-se citar interfaces entre o sistema eutético NiAl – Cr. Com aumentos maiores no tamanho dos cristais, a densidade de discordâncias na interface aumenta e, eventualmente, os deslocamentos perdem sua identidade distinta, ou seja, não é mais possível especificar posições atômicas individuais na interface. Tal interface é chamada de **interface incoerente** [2]. Para obter características desejáveis no material compósito, deve-se ter cuidado para que a matriz não seja fragilizada por trincas e que a carga aplicada seja efetivamente transferida da matriz para o reforço, via interface. A interface tem um importante comportamento sob este aspecto. A razão pela qual a interface em um compósito é de grande importância é o fato de que a área superficial interna ocupada pela interface é muito extensa. Assim, torna-se importante compreender o que exatamente está acontecendo na região de interface em qualquer sistema compósito, sob determinadas condições. A molhabilidade da matriz pelo reforço e o tipo de ligação entre os dois componentes constituem

as primeiras considerações. Adicionalmente, também podem ser determinadas as características da interface e como estas são afetadas pela temperatura, difusão, tensões residuais, etc. [2].

3.7.1 Interações na interface

Uma interface inicialmente planar pode tornar-se zona interfacial, tendo interfaces múltiplas resultantes da formação de compostos intermediários diferentes, interdifusão, etc. Em tais casos, além do parâmetro de composição, são necessários outros parâmetros para caracterizar a zona interfacial. Por exemplo, geometria e dimensões; microestrutura e morfologia; características físicas, mecânicas, químicas e térmicas das diferentes fases presentes na zona interfacial.

É comum acontecer que inicialmente os componentes de um sistema compósito sejam escolhidos com base em suas características mecânicas e físicas isoladamente para obtenção de propriedades otimizadas ex. Alta tenacidade dos metais aliada a dureza e resistência a altas temperaturas das cerâmicas [2].

As forças de interação entre as partículas e átomos destes materiais na interface são fortemente dependentes da molhabilidade da pré-forma cerâmica e das ligações apresentadas nestas regiões [2]. O grau de molhabilidade pode ser explicado considerando o equilíbrio das tensões superficiais em um sistema consistindo de uma gota em contato com uma superfície sólida plana e seu ângulo de contato θ , em atmosfera adequada, como mostrado na figura 3.5.

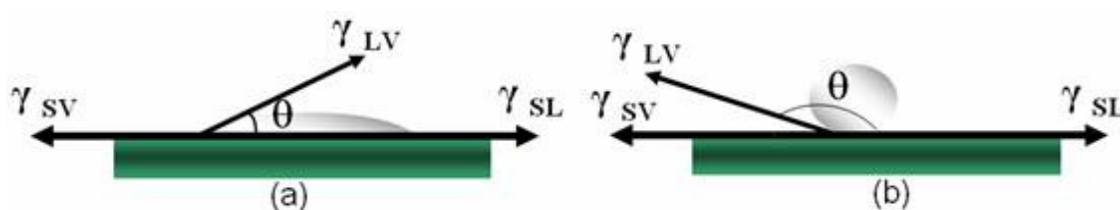


Figura 3.5 (a) Interface gota-superfície com baixo ângulo de contato. (b) Interface gota-superfície com alto ângulo de contato [2].

A condição geral para ocorrer completa molhabilidade de uma dada superfície por um líquido é dada na equação 3.1.

$$\gamma_{LS} + \gamma_{LV} < \gamma_{SV} \quad , \quad (3.1)$$

sendo γ a energia de superfície específica nas interfaces líquido-sólido (LS), líquido-vapor (LV) e sólido-vapor (SV). Se a tensão γ_{LV} aumenta a superfície livre do sistema não há molhamento completo espontâneo, pois, o líquido se espalhará até um balanço de forças, tendo-se apenas molhamento superficial. No equilíbrio tem-se:

$$\gamma_{LS} + \gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} \quad \text{e} \quad (3.2)$$

$$\theta = \arccos [(\gamma_{SV} - \gamma_{LS}) / (\gamma_{LV})]. \quad (3.3)$$

Para um $\theta = 0^\circ$ ocorrerá molhamento perfeito da superfície, enquanto para $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ocorre molhamento parcial e para $\theta = 180^\circ$, a gota assume uma forma esférica, e nenhum molhamento ocorre.

Outra característica importante a ser considerada, em se tratando de interações na interface são as ligações interfaciais, que podem ser classificadas em:

- Ligações mecânicas
- Ligações químicas

As ligações mecânicas na interface são ocasionadas por simples efeitos mecânicos de encaixe entre duas superfícies podendo conduzir a um considerável grau de ligação. Estas ligações são eficientes na transferência de carga quando a força aplicada é paralela à interface [2].

As ligações químicas classificam-se em ligação de dissolução e molhabilidade e reações de ligação. Nas ligações de dissolução e molhabilidade as interações entre os componentes ocorrem em escala eletrônica, e devido a este fato, as superfícies devem ser apropriadamente tratadas para remover quaisquer impurezas que possam impedir o contato íntimo entre os componentes. As reações de ligação ocorrem com o transporte de átomos de

um ou ambos os componentes para o local da reação, ou seja, na interface este transporte atômico é controlado por processos difusionais. Em sistemas metálicos é comum se encontrar solução sólida e formação de compostos intermetálicos devido as reações de ligação [2].

3.8 Aplicações

Os compósitos cerâmico/metálicos têm potencial aplicação na indústria aeroespacial, automotiva e aplicações estruturais, devido à combinação de propriedades físicas e mecânicas dos metais e das cerâmicas. Combinam as propriedades dos metais como elevada ductilidade, tenacidade, condutividade térmica e elétrica, com as propriedades das cerâmicas, elevados módulo e resistência. A elevação da dureza de um compósito pode ser obtida com uma fração de volume suficiente de partículas cerâmicas [24]. Estes compósitos estão entre os materiais avançados e têm sido apontados como uma vantajosa alternativa de alta performance na relação resistência-peso em aplicações aeronáuticas de engenharia. O CMC têm encontrado campos de aplicações cada vez maiores para projetos de turbinas de aviões nos EUA, na Europa e no Japão [4].

Um dos campos para a introdução dos materiais avançados está representado na figura 3.6. O percentual em peso de CMC é prevista localizar-se entre 5 e 6% para o ano de 2010 [4].

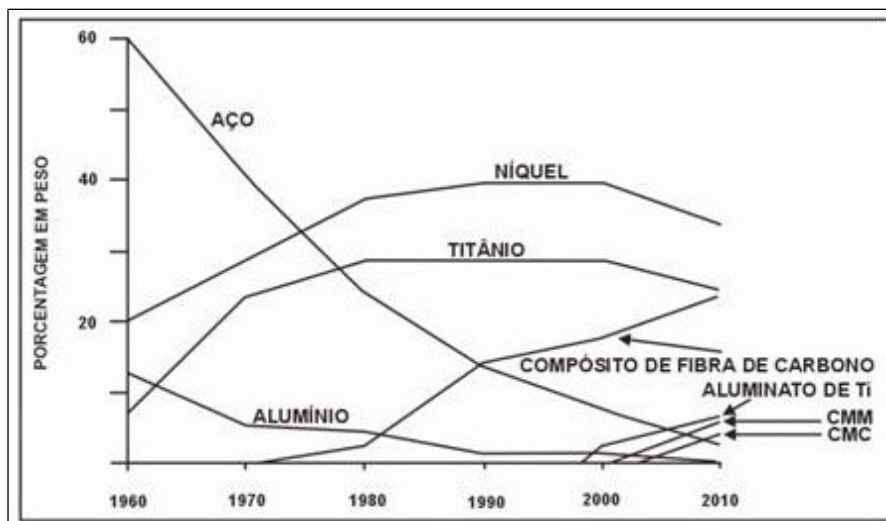


Figura 3.6 Estimativa dos materiais utilizados em turbinas [4].

A figura 3.7 mostra a tendência no desenvolvimento de materiais com resistência à altas temperaturas como palhetas de turbinas aplicações aeronáutica [4].

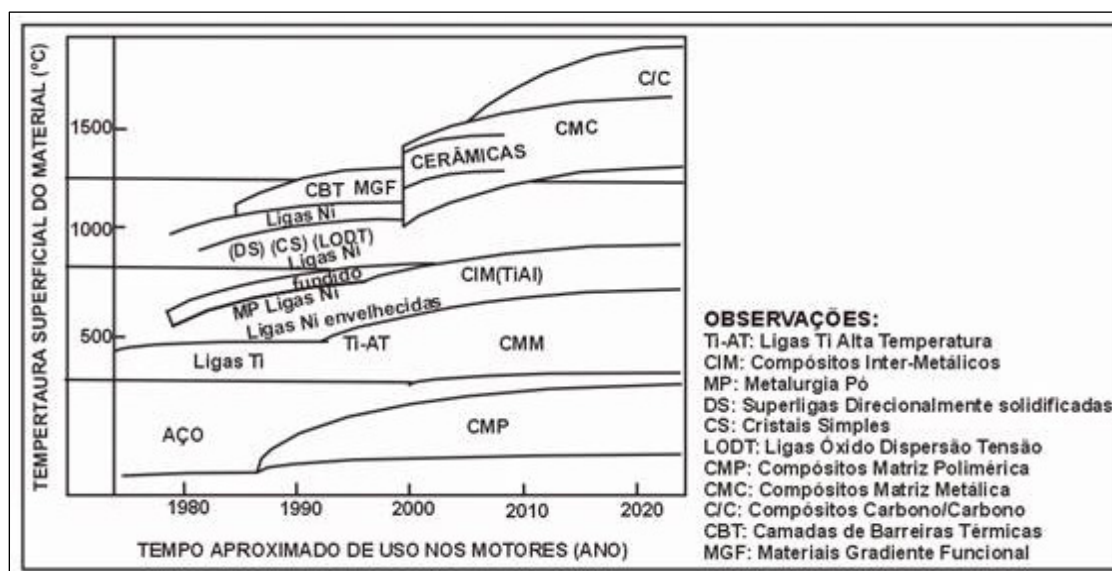


Figura 3.7 Estimativa no desenvolvimento de materiais com resistência a altas temperaturas para componentes de turbina [4].

Falando-se em compósito cerâmico/metálico, o alumínio é o metal mais utilizado nestes compósitos. As ligas de alumínio são bastante atrativas devido a sua baixa densidade, capacidade de ser reforçada por precipitação e sua alta capacidade de amortecimento “deformação plástica [10].

3. 9 Matérias – Primas

3.9.1 Carbeto de Silício (SiC)

O carbeto de silício (SiC) é um material abrasivo muito duro. Têm excelente resistência à erosão e ataques químicos em ambientes redutores. Em ambientes oxidantes, qualquer silício livre presente em compactos de carbeto de silício será oxidado rapidamente. O próprio SiC também pode ser oxidado a altas temperaturas.

O SiC não ocorre na natureza, apesar do silício e carbono serem dois dos elementos mais abundantes da terra. Carborundum como é conhecido sua marca registrada. Estruturalmente, pode se apresentar de duas formas: α -SiC (hexagonal) e β -SiC (cúbico). O α -SiC hexagonal apresenta várias estruturas polimórficas, as quais diferem na seqüência de empilhamento [12].

Devido o caráter forte da ligação covalente e baixa reatividade química, é um material difícil de ser processado via processos convencionais de engenharia. Isto induz ao emprego de processos cerâmicos não-convencionais [2], sendo os mais utilizados apresentados abaixo:

- a) Prensagem a quente;
- b) “Sinterização do SiC”;
- c) Sinterização reativa;
- d) Deposição química de vapor (CVD).

As propriedades típicas de materiais fabricados por diferentes processos são apresentadas na tabela 3.2.

Em processos convencionais de sinterização o SiC não funde mas se decompõe em vapor rico em silício e resíduo rico em carbono. Também possui sua resistência fragilizada a altas temperaturas. Estudos da sinterização do SiC [1] com pó sub-micrométrico de β -SiC, 0,5% de B e 1% de C como aditivos, a baixas pressões de sinterização, atingem completa densificação a 1950° e 2000° C sob vácuo ou gás inerte. Neste processamento é possível retificar o composto de SiC antes da sinterização. Os seguintes pontos são importantes na sinterização do SiC a baixas pressões:

- Uso de um pó sub-micrométrico que possui alta área superficial, propiciando curtas distâncias de difusão e grandes forças motrizes para densificação.
- A composição química dos pós de partida. O carbono é prejudicial pois desloca as camadas de SiO₂ das partículas do SiC. A adição de boro na composição é necessária para acelerar a difusão por volume e via contorno de grão, acelerando as taxas de sinterização.
- Materiais de SiC fabricados por prensagem à quente são de difícil obtenção. Este processo envolve temperaturas muito elevadas (1900 – 2000°C) e pressões ao redor de 35 MPa. Mesmo assim, este processo não dispensa o uso de aditivos de sinterização, tais como MgO, B, C ou Al. Outra desvantagem deste processo é a de que os materiais devem ser retificados por ferramentas diamantadas, as quais são muito caras [2].

No processo de fabricação de materiais de SiC por reação de ligação (RBSC), parte-se de uma mistura de pós de SiC, grafite e um plastificante, formando um corpo plástico. Este pode ser prensado, extrudado ou moldado por injeção para obter um corpo a verde e então o plastificante é eliminado por pirólise. O silício metálico (líquido ou vapor) é então infiltrado neste corpo, reagindo com o pó de carbono para formar SiC *in situ*. Silício em excesso (2-12%) pode ajudar na densificação. As propriedades do carbetto de silício monolítico feito por diferentes processos podem variar consideravelmente, sendo estes valores também fornecidos na tabela 3.2 [2].

Tabela 3.2 Propriedades típicas do carbetto de silício feita por diferentes processos [2].

	Tensão Ruptura(MPa)			Módulo de Young E (GPa)	Coef. de expansão térmica α ($10^{-6} K^{-1}$)	Condutividade térmica ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
	25 °C	1000 °C	1375 °C			
Prensagem a quente (aditivo MgO)	690	620	330	317	3,0	30-15
Sinterizado (aditivo Y_2O_3)	655	585	275	236	3,2	28-12
Reação de ligação	210	345	380	165	2,8	6-3

3.9.2 Caulim

O Caulim é um minério composto de silicatos hidratados de alumínio, como a caulinita e a haloisita. Segundo o Sumário Mineral do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), as reservas mundiais estão estimadas em 12 bilhões de toneladas. Os Estados Unidos possuem reservas de 8,5 bilhões de t (71% do total mundial) e o Brasil de 1,7 bilhão de toneladas (14% do total mundial) [25,26].

3.9.3 Liga binária alumínio-silício

As ligas de alumínio para fundição não tratadas termicamente são essencialmente binárias contendo alumínio e silício. No diagrama de equilíbrio de fase mostrado na figura 3.8, no qual o silício é apenas parcialmente solúvel em alumínio, segue a composição eutética de aproximadamente 12% de silício. A adição de silício melhora as propriedades reológicas da liga [27].

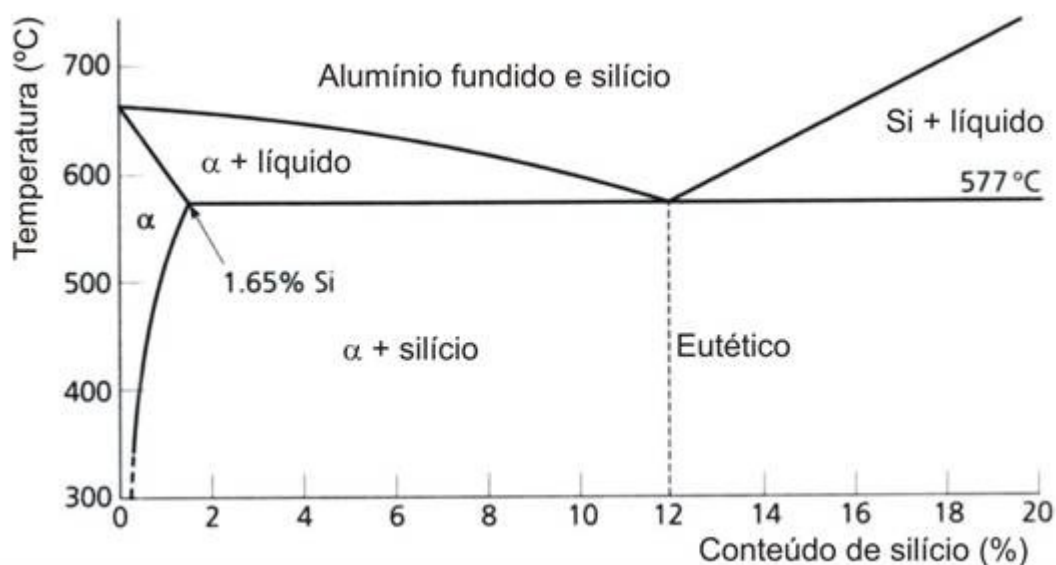


Figura 3.8 Diagrama de equilíbrio Alumínio-Silício não-modificado [27].

A microestrutura para a composição eutética apresenta uma estrutura grosseira. Nesta liga a solução sólida é do silício no alumínio. As ligas hiper-eutéticas mostram cristais grosseiros de silício em uma matriz de estrutura eutética. A combinação destas estruturas grosseiras eutéticas e cristais de silício resultam em propriedades mecânicas pobres, as quais podem ser melhoradas por um processo conhecido como “modificação” [27]. A modificação consiste da adição entre 0,005 e 0,15% de sódio metálico para a fusão imediatamente antes da fundição. O efeito é atrasar a precipitação do silício quando a temperatura eutética normal é atingida, iniciando-se a nucleação, resultando numa rápida cristalização sob resfriamento e uma estrutura de grãos finos, melhorando as propriedades mecânicas. Isto também aumenta a composição eutética para aproximadamente 14% de silício e abaixa a temperatura eutética para 546°C. A liga hipo-eutética de grãos finos apresenta solução sólida de fase α em uma matriz eutética fina. Isto resulta em uma liga fundida com melhoria de resistência, alta ductilidade e boa resistência à corrosão [27].

3.10 Compósitos obtidos por infiltração com alumínio fundido.

Nesta seção serão apresentados alguns resultados do processamento e propriedades de materiais compósitos publicados na literatura, pertinentes ao trabalho desenvolvido e apresentado nesta dissertação.

No trabalho realizado por Nadal [28] utilizando quartzito puro, os compósitos obtidos, após tratamento térmico, apresentaram uma densidade aparente de $2,9 \text{ g/cm}^3$ e um valor do módulo de ruptura à flexão de aproximadamente 341 MPa. Este estudo mostrou também que o compósito é estável até a temperatura de 1100°C . As fases cerâmicas e metálicas caracterizadas no compósito foram Al, Si, Al_2O_3 e SiO_2 .

Algumas vantagens foram apontadas no estudo realizado utilizando caulim “in natura” realizado por Pessa [29]. As pré-formas obtidas por colagem, após sinterizada, apresentaram fases cerâmicas de quartzo e meta-caulinita. Os corpos de prova apresentaram excelente aspecto superficial sem a presença de defeitos. Quanto às propriedades, os compósitos apresentaram uma maior resistência mecânica e densidade aparente mais baixa, $2,78 \text{ g/cm}^3$, em relação ao quartzito puro. As mesmas fases metálicas e cerâmicas do trabalho de Nadal [28] foram caracterizadas, indicando que, além do quartzo, a metacaulinita também é reduzida pelo alumínio fundido, transformando-se em alumina, causando a precipitação de silício na microestrutura.

Um estudo de infiltração em vidro de sílica por alumínio fundido relatado na literatura [9], mostrou a formação de microestruturas com alumina e alumínio, contudo, não foi relatado a presença de silício metálico. Propriedades de compósitos com dureza bastante elevada, 620 (kgf/mm^2), superior a de compósitos de quartzo infiltrado, porém com densidade mais elevada $3,515 \text{ g/cm}^3$ quando comparado a $2,91 \text{ g/cm}^3$ do quartzo infiltrado, foram relatados neste estudo.

No trabalho realizado por Barreto [30] em carbetto de silício puro infiltrado com alumínio, foi caracterizada a fase Al_4C_3 , a qual é higroscópica e compromete as propriedades do compósito [31]. Estes compósitos apresentaram resistência mecânica de 237 kgf/cm^2 aproximadamente e

densidade de $2,634 \text{ g/cm}^3$. Quando submetidos a tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio, foi caracterizada a fase AlN, sendo que os grãos de SiC mantiveram-se inertes à atmosfera de N_2 . Tanto a resistência mecânica quanto a densidade aumentaram sob tratamento com nitrogênio, resultando em 398 Kgf/cm^2 e $2,83 \text{ g/cm}^3$, respectivamente.

Pré-formas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, obtidas a partir de misturas de partículas de SiC com sulfato de alumínio e amônio, tratadas termicamente a 1200°C , foram desenvolvidas por Adem e colaboradores [32]. A partir de uma liga de alumínio contendo 10% de Si e 1,2% de Mg foram obtidos compósitos com as seguintes características: resistência mecânica à flexão variando de 70 a 558 MPa e densidades de $1,78$ a $2,78 \text{ g/cm}^3$, respectivamente. Estes valores variaram de acordo com a temperatura e pressão de infiltração.

Estudos realizados por Ortega [33] mostram que em compósitos obtidos com SiC_p (carbeto de silício particulado) infiltrados com diferentes ligas de alumínio, o emprego de quantidades mais elevadas de carbeto de silício preto previne a formação da fase Al_4C_3 na microestrutura.

O efeito do tamanho de partícula do silício, tempo de infiltração, altura da pré-forma, % volumétrica de SiC na pré-forma e propriedades mecânicas foram estudados por M. I. Pech Canul e colaboradores [34]. Concluiu-se neste trabalho que a interação entre o tempo de infiltração e a altura da pré-forma afeta a porosidade retida na pré-forma, enquanto que o tamanho de partícula de SiC influencia na dispersão das mesmas na matriz metálica, alterando as características de reforço da matriz. Enquanto que, por um lado, longos períodos de infiltração e pequenos tamanhos de partícula de SiC afetam positivamente os valores de módulo de ruptura do compósito, por outro, a presença de Si recobrindo as partículas de SiC prejudicam esta propriedade, degradando o módulo de ruptura do compósito. Sob condições ótimas de infiltração podem ser obtidos compósitos com 300 MPa de resistência mecânica e porosidade menor que 3%.

Um processo químico de obtenção de pré-formas porosas foi desenvolvido por Necat [35]. Neste processo, uma espuma cerâmica constituída por $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ pode ser obtida preparando-se uma suspensão aquosa constituída por sulfato de alumínio, sulfato de amônio e pó de carbetto de silício. Sob tratamento térmico, as partículas de Al_2O_3 foram depositadas sobre as partículas de SiC resultando numa pré-forma altamente porosa, com uma distribuição homogênea de poros e das partículas de SiC e Al_2O_3 , facilitando a infiltração com o alumínio fundido. Valores máximos de 271 MPa de resistência para uma temperatura de infiltração de 800°C podem ser obtidos por este processo, sob pressão de 3 MPa.

Boq – Kong Hwu e colaboradores [18] estudou o efeito de variáveis de processamento de compósitos SiC_p -6061 infiltrados com Al. As variáveis investigadas incluíram taxa de resfriamento, fração volumétrica de partículas de SiC_p , adição de sílica como ligante e temperatura de tratamento térmico. Foi verificado que o resfriamento com água melhorou as propriedades de resistência à flexão e dureza do compósito em comparação com os compósitos resfriados segundo taxa normal do forno. A diminuição do tamanho de partícula de SiC de 85 para 14 μm aumentou os valores de resistência mecânica e dureza. Também, tratamentos térmicos próximos a temperatura do eutético foram favoráveis na obtenção de compósitos com maior resistência. Valores de resistência à flexão de 495 MPa foram obtidos com adição de sílica como ligante. Os maiores valores de dureza ficaram ao redor de 250 kgf/mm^2 em compósitos SiC_p resfriados sob taxa normal do forno.

As propriedades mecânicas de compósitos Al – SiC_p – Mg estudados por Ahlatci e colaboradores [36], mostrou que o Mg produz a formação de precipitados Mg_2Si na matriz, o que provoca a diminuição da porosidade do compósito. Além disso, constatou-se que a presença de Mg evitou o aparecimento da fase deletéria Al_4C_3 e a dureza foi aumentada. Por outro lado, a resistência ao impacto do compósito foi diminuída. Melhores resultados são obtidos com adição de 2% de Mg. Outra propriedade verificada foi o aumento

da resistência à abrasão, a qual mostrou-se dependente do tamanho de grão e da temperatura.

Maik Thünemann e colaboradores [37] estudou a obtenção de compósitos SiC – Al a partir de pré-formas de SiC recobertas com polimetilsiloxano (PMA) processadas via “spray-dryer”. Resistências mecânicas superiores a 500 MPa foram relatadas neste trabalho.

A infiltração de pós de Al – SiC por polycarbosilano foi estudado por Yunzhou Zhu e colaboradores [38]. Durante a pirólise do polímero, o alumínio ativo do compósito reagiu com atmosferas de carbono e nitrogênio formando fases de carbetos e nitreto, contudo, foram caracterizadas fases deletérias de Al_4C_3 ao lado das fases AlN e Al_4Si_3 . Compósitos de baixa densidade ($1,99 \text{ g/cm}^3$) e resistência mecânica entre 380 e 441 MPa podem ser obtidos por este processo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram: Carbetto de Silício Saint-Gobain cristal verde LG F-90, Caulim Campo Alegre e liga Alumínio-Silício ALCOA AISi 11-838.

Os métodos, materiais e equipamentos utilizados são apresentados a seguir.

4.1 Moagem e preparação das matérias-primas

O tamanho e a distribuição de tamanho de partículas do SiC é uma variável fundamental a ser considerada, visto que afeta diretamente as propriedades mecânicas do compósito, tal como discutido anteriormente. Inicialmente o SiC, com tamanho médio de partícula de 125 μm , foi moído a seco em moinho de bolas. Após moagem, o material foi selecionado em peneiras GRANUTEST ABNT malhas 200, 325 e 400, respectivamente. Desta maneira foram obtidas três distribuições diferentes de tamanhos: os passantes em malha 200 e retidos em malha 325 (denominados 200), os passantes em malha 325 e retidos em malha 400 (denominados 325) e os passantes em malha 400 (denominados 400). Parte dos finos (passante em malha 400) foram moídos a úmido por 3 horas em moinho de alta rotação BP ENGENHARIA para obtenção de carbetto de silício com tamanho médio de partícula em torno de 10 μm . Uma fração destas partículas foi adicionada intencionalmente na composição com o objetivo de aumentar a resistência mecânica dos corpos de prova antes e depois da infiltração.

Estudos prévios de compactação dos corpos-de-prova mostraram que a fração passante em malha 200 e retida em malha 325, com a adição da fração fina, apresentaram a melhor trabalhabilidade à verde, com uma porosidade bastante adequada para a infiltração.

O caulim Campo Alegre apresenta em sua composição uma fração mais grosseira de partículas de quartzo em adição ao quartzo coloidal também

presente. Estas foram retidas em malha 325 (45 μm), os passantes foram moídos até que não fosse obtido resíduo em peneira de malha 400.

O tarugo da liga alumínio-silício foi cortado em serra-fita para obtenção de pedaços menores apropriados para fundir em cadinho.

4.2 Caracterizações das matérias-primas

Os pós das matérias-primas e as misturas foram caracterizados por distribuição de tamanho de partículas em granulômetro CILAS 920. Para identificação mineralógica, as matérias-primas foram caracterizadas por difração de raios X em difratômetro SHIMADZU Modelo XRD 6000 e analisadas quimicamente por fluorescência de raios-x.

4.3 Confeção dos corpos de prova

As composições estudadas neste trabalho estão na tabela 4.1.

Tabela 4.1 Composições estudadas.

Matérias-Primas	Composições (% massa)					
	SiC	C10	C20	C30	C40	C50
SiC #200	90	80	70	60	50	40
Finos SiC	10	10	10	10	10	10
Caulim	-	10	20	30	40	50

Os corpos de prova confeccionados foram obtidos por misturas de percentuais em massa de finos SiC e caulim ao carbetto de silício passante em peneira de malha 200 e retido em peneira de malha 325. Estas composições foram definidas até o limite de 50% em caulim, uma vez que acima deste limite a matriz passaria a ser de caulim e não mais de carbetto de silício. Além disso, a maior quantidade possível de caulim é desejável, tendo em vista que esta matéria-prima, além de ser natural, existe em grande quantidade na região sul do Brasil. Assim, maiores quantidades de caulim adicionadas ao compósito

poderiam conduzir a um menor custo do produto, respeitando, é claro, suas propriedades finais.

Foram também confeccionados corpos de prova SiC 325 e SiC 400 com 10% de finos e apenas de caulim para infiltração, com o objetivo de verificar as possíveis reações deste com o alumínio após a infiltração.

Definidas as composições, as matérias-primas foram pesadas em balança digital MARTE modelo AS 5500, misturadas e homogeneizadas manualmente para um total em massa de 50g. Sobre esta massa adicionou-se 10% de água para umedecer a mistura e fornecer plasticidade, facilitando o processo de conformação. Após misturada, a composição foi peneirada em peneira de nylon com abertura de 0,5 mm e acondicionadas em sacos plásticos para posterior conformação.

Os corpos de prova foram confeccionados em molde de aço inox com dimensões internas de 13mm x 60mm, sob pressão de 6,5 MPa em prensa hidráulica SCHULZ PHS 15 toneladas.

Após prensagem, os corpos de prova foram secados em estufa (110°C/90 minutos) e sinterizados em forno elétrico EDGCON modelo 5P-3000, a 1100°C por 3 horas. O tempo e a temperatura de sinterização foram definidos baseados nas características físicas apresentadas por matrizes cerâmicas em resultados encontrados na literatura [28].

4.4 Caracterizações dos corpos de prova antes da infiltração

A caracterização dos corpos de prova porosos sinterizados seguiram a metodologia sugerida por Pêrsio Souza Santos [39] para caracterização de materiais cerâmicos compactados. Os seguintes ensaios cerâmicos foram realizados:

- a) Retração linear;
- b) Absorção de água;
- c) Densidade aparente e real;
- d) Porosidade aparente;
- e) Módulo ou tensão de ruptura à flexão;

Antes da infiltração a superfície das amostras foram analisadas a olho nu e observadas em microscópio ótico LEIKA modelo MZ6 para verificar sua homogeneidade superficial e a existência ou não de trincas as quais poderiam influenciar negativamente no processo de infiltração.

4.4.1 Retração linear

A retração linear foi medida pela diferença de comprimento do corpo-de-prova antes e após a sinterização por:

$$\%RL = \frac{(L_s - L_q)}{L_s} \times 100, \quad (4.1)$$

sendo RL a retração, L_s o comprimento antes da sinterização e L_q o comprimento após a sinterização.

4.4.2 Absorção de água

Foi determinada após imersão dos corpos-de-prova em água por 24 horas [39] e calculada por:

$$AA = \left[\frac{(P_u - P_s)}{P_s} \right] \times 100\%, \quad (4.2)$$

em que AA é a absorção de água; P_u o peso úmido e P_s o peso seco.

4.4.3 Densidade aparente e real

A densidade aparente foi determinada por imersão dos corpos de prova baseando-se no Princípio de Arquimedes [39]. Após imersão dos corpos de prova por 24 horas em água, foram determinados seus pesos imerso (P_i) e

peso úmido (P_u). Após secagem em estufa também por 24 horas na temperatura de 105°C, foram determinados seus pesos seco (P_s).

A densidade aparente foi calculada por:

$$DA = \frac{P_s}{(P_u - P_i)\rho_l} \quad (4.3)$$

A densidade aparente foi calculada por:

$$DR = \frac{P_s}{(P_s - P_i)} \quad (4.4)$$

em que DA é a densidade aparente, DR é a densidade real, P_s o peso seco, P_u o peso úmido, P_i o peso imerso e ρ_l a densidade conhecida do líquido neste caso foi a água (1 g/cm³ a 25°C).

4.4.4 Porosidade

A porosidade apresentada pelos corpos de prova sinterizados é de vital importância no processo de infiltração, pois define se os canais intergranulares apresentados são suficientes e apropriados para a infiltração de alumínio fundido. Esta foi calculada por:

$$PA = \left[\frac{(P_u - P_s)}{(P_u - P_i)} \right] \times 100 \quad (4.5)$$

sendo PA a porosidade aparente, P_u o peso úmido, P_i o peso imerso e P_s o peso seco.

4.4.5 Resistência Mecânica à Flexão

Este ensaio foi realizado nos corpos de prova utilizando-se um flexímetro de três pontos NANNETTI modelo FM-96. Os resultados obtidos foram calculados automaticamente pelo equipamento a partir da relação [39]:

$$MR = \frac{3 \cdot P \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (4.5)$$

sabendo-se que P é a carga para romper o corpo de prova (N), l a distância entre os apoios, b é a largura do corpo de prova na fratura (cm) e h a altura do corpo de prova na fratura (cm). O valor do módulo de ruptura (MR) em kgf/cm^2 .

4.5 Infiltração dos corpos de prova

O processo de infiltração foi realizado seguindo-se as etapas apresentadas na figura 4.1. Os corpos de prova sinterizados, SiC + Caulim (pré-formas), foram pré-aquecidos em mufla elétrica EDGCON 3P-7000. Paralelamente, o alumínio foi fundido e mantido a 850°C , temperatura na qual foi retirada a escória do material fundido.

Durante o aquecimento dos corpos de prova e fusão do alumínio, a prensa de infiltração passou por limpeza e lubrificação da câmara de infiltração com pasta MOLYKOTE G e grafita em pó, sendo, posteriormente, pré-aquecida entre 250° a 300°C .

O pré-aquecimento da prensa foi necessário para se evitar possíveis choques térmicos das amostras ao sofrerem resfriamento brusco de 850°C para a temperatura ambiente se não for pré-aquecido.

As pré-formas foram transferidas rapidamente para a câmara de infiltração e o alumínio fundido foi vertido sobre as mesmas. Uma pressão de 7 MPa foi aplicada ao conjunto por um pistão hidráulico, possibilitando a infiltração do alumínio nos poros da pré-forma. A figura 4.1 ilustra as etapas do processo de infiltração empregadas neste trabalho. Em **a**, a pré-forma pré-aquecida é transferida para o interior da prensa, o alumínio fundido é derramado sobre a pré-forma em **b** e logo em seguida é aplicada pressão ao conjunto,

como ilustrado em **c**. Em **d** é ilustrado a retirada do compósito com excesso de alumínio superficial. Após a infiltração, os corpos de prova foram levados novamente ao forno para remover o alumínio superficial excedente das amostras infiltradas. Após resfriamento, as mesmas passaram por um acabamento superficial, sendo lixadas em rebolos de retificação a base SiC CARBORUNDUM, modelo anel tipo 2.

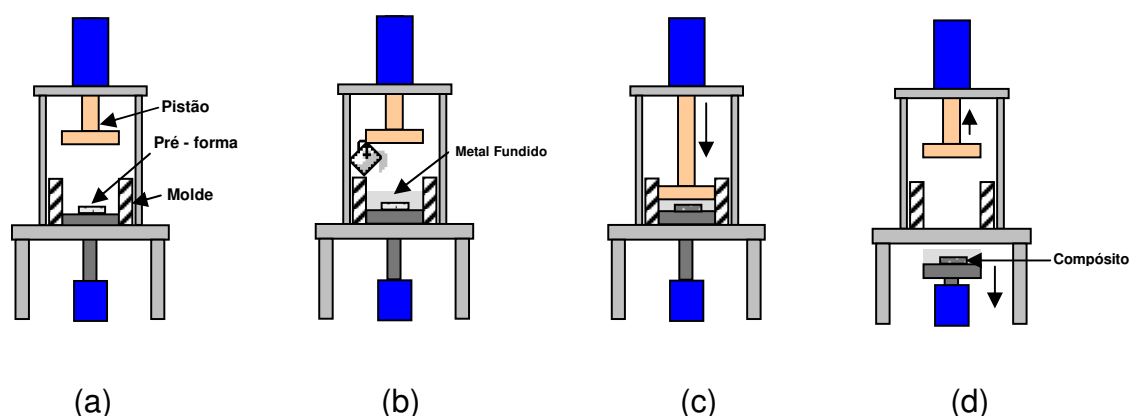


Figura 4.1 Etapas do processo de infiltração das pré-formas para obtenção dos compósitos.

4.6 Caracterizações dos corpos de prova infiltrados

Após o acabamento superficial as amostras foram novamente caracterizadas por microscopia ótica, onde foi analisada sua homogeneidade.

As densidades das amostras infiltradas foram determinadas pelo método de Arquimedes mencionado anteriormente.

A resistência mecânica a flexão dos corpos de prova foram determinada em Máquina de Ensaio Universal SHIMADZU AG-I 10kN. Também foram determinadas suas microdurezas Vickers em microdurômetro SHIMADZU Modelo HMV dos compósitos obtidos.

Para as análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizadas em equipamento SHIMADZU SS550, as amostras foram cortadas em uma máquina policorte de baixa rotação BUEHLER modelo ISOMET-Low Speed Saw, com disco BUEHLER modelo DIAMOND WAFERING BLADE

SERIES 15LC a uma velocidade de rotação 3 na escala do equipamento. Para o corte utilizou-se óleo de corte QUIMATIC-II para evitar aquecimento desnecessário no disco e na amostra. Após o corte, as amostras foram embutidas em resina de poliéster para uso automotivo previamente preparada com catalisador, lixadas em lixas de SiC-NORTON de rugosidade 150, 320, 400 e 600. Depois de lixadas as amostras foram polidas em politriz AROTEC APL-4 com suspensão de alumina para polimento metalográfico FORTEL 0,3 μm e limpas em equipamento de ultrasom THORTON para remoção de resíduos de polimento.

Para determinação das fases presentes realizou-se difração de raios X utilizando um equipamento SHIMADZU modelo XRD 6000. As composições, na forma de pós, foram calcinadas a 1100°C em mufla elétrica. Após, estas foram trituradas até 100% de material passante em peneira de malha 325 e analisadas. Os corpos de prova infiltrados foram triturados e analisados da mesma forma.

As amostras dos materiais compósitos obtidos foram submetidas a ensaio de microdureza Vickers em microdurômetro SHIMADZU Modelo HMV, obtendo-se assim uma dureza pontual.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos, desde a matéria-prima até as propriedades finais dos compósitos.

5.1 Análise química das matérias primas

Nas tabelas 5.1 e 5.2, são apresentados os resultados das análises químicas do caulim Campo Alegre e da liga de alumínio, respectivamente.

Tabela 5.1 Resultado obtidos da análise química do caulim Campo Alegre.

Componentes	(%)
SiO ₂	66,04
Al ₂ O ₃	33,05
TiO ₂	0,60
Fe ₂ O ₃	0,17
MgO	0,07
CaO	0,05
Na ₂ O	0,01
P ₂ O ₅	0,02

A liga de alumínio utilizada também foi analisada por fluorescência de raios-X e apresentou os resultados demonstrados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 Análise química da liga de alumínio

Componentes	(%)
Al	89,41
Si	10,33
Ca	0,09
Fe	0,08
W	0,04
Cr	0,04
Ni	0,01
Zn	0,01

A liga binária de alumínio e silício utilizada neste trabalho contém 10,33% de Si. Esta liga apresenta um ponto eutético em torno 12% de Si que tem um ponto de fusão de aproximadamente 577 °C, como pode ser observado na figura 3.8. Devido a temperatura de trabalho utilizada (850 °C) ter sido muito superior, conseguiu-se uma maior fluidez do metal líquido comparado ao alumínio puro, que funde a temperatura mais elevada.

A análise química do SiC foi fornecida pela SAINT- GOBAIN e pode ser visualizada na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 Análise química do Carбето de Silicio

Componentes	(%)
Al ₂ O ₃	0,01
Fe ₂ O ₃	0,06
Free C	0,05
Si	0,47
SiC	99,12
SiO ₂	0,24

5.2. Análise da distribuição de tamanho de partículas

A figura 5.1 mostra as curvas de distribuição granulométrica para o SiC 200, SiC 325 e SiC 400 e, a figura 5.2, mostra a curva de distribuição dos finos de SiC (passante em malha 400 e moidos). As curvas de distribuição granulométrica para as frações SiC 200, 325 e 400 apresentaram-se com distribuição bastante homogênea, sendo a maior parte da distribuição concentrada entre 20 e 110 µm, com aproximadamente 10% das partículas com diâmetro inferior a 20 µm. Os diâmetros médios d₅₀ das diferentes frações granulométricas foram de 70, 50 e 40 µm para o SiC 200, SiC 325 e SiC 400, respectivamente. Os finos, por outro lado, apresentaram distribuição polimodal com dois picos, um com diâmetro inferior a 1,5 µm representando 15% e outro mais largo, concentrando-se entre 1,5 e 40 µm representando 85%. Pode-se

considerar que 15% (primeiro pico) possuem d_{50} por volta de $0,25 \mu\text{m}$ e aproximadamente 85% (segundo pico) possuem diâmetro d_{50} aproximado de $10 \mu\text{m}$ e os 20% restantes possuem d_{50} por volta de $0,3 \mu\text{m}$.

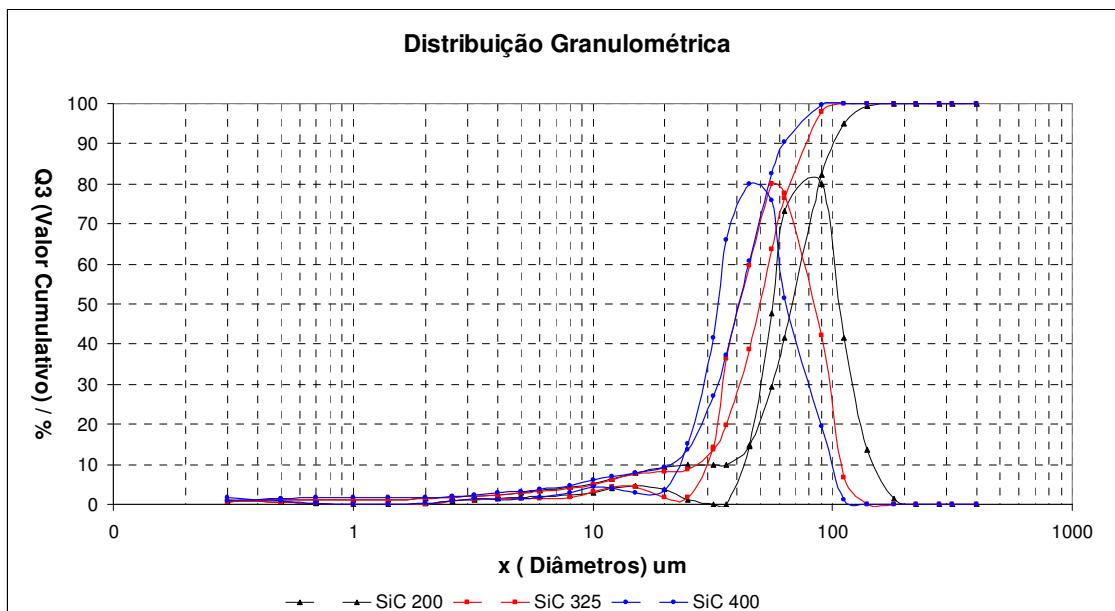


Figura 5.1 Curva de distribuição granulométrica do SiC 200, SiC 325, SiC 400.

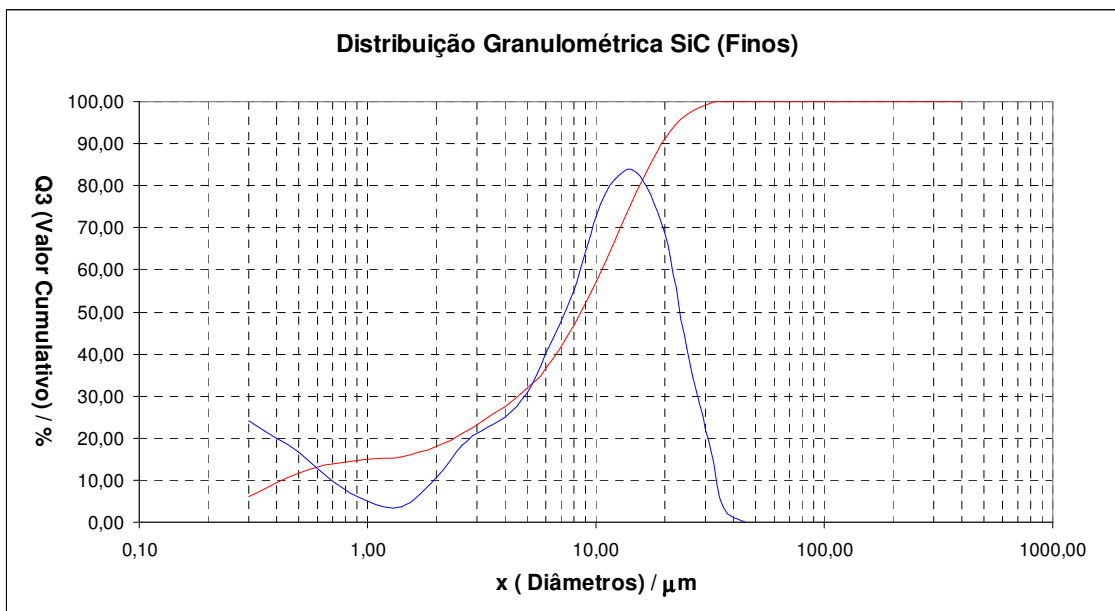


Figura 5.2 Curva de distribuição granulométrica dos finos de SiC.

A distribuição de tamanhos de partícula mais estreita permite o aparecimento de poros interconectados e uniformes na pré-forma, permitindo uma infiltração homogênea e completa do metal fundido. Distribuições mais largas podem dificultar a infiltração devido a redução do volume de poros da pré-forma. Os finos de SiC foram adicionados na proporção de 10% para se obter uma maior resistência mecânica dos corpos de prova antes e após a pré-sinterização, contudo, esta adição aumentou o empacotamento das partículas.

As Figuras 5.3 a 5.5 mostram os gráficos de distribuição granulométrica correspondentes ao SiC 200, SiC 325 e SiC 400, com a adição de 10% de finos de SiC. Como era de se esperar, quase não ocorreu alteração no desenho das curvas. Como já foi discutido anteriormente, quanto menor for o tamanho de partícula maior será sua área de reatividade com o alumínio fundido e, conseqüentemente, pode-se esperar uma maior resistência mecânica final do compósito. Por outro lado, o diâmetro dos poros é reduzido aumentando a dificuldade de penetração do alumínio fundido em seu interior. Alguns testes prévios mostraram que para as condições experimentais atuais, os melhores resultados foram obtidos nos corpos-de-prova SiC 200 ($d_{50} = 70 \mu\text{m}$).

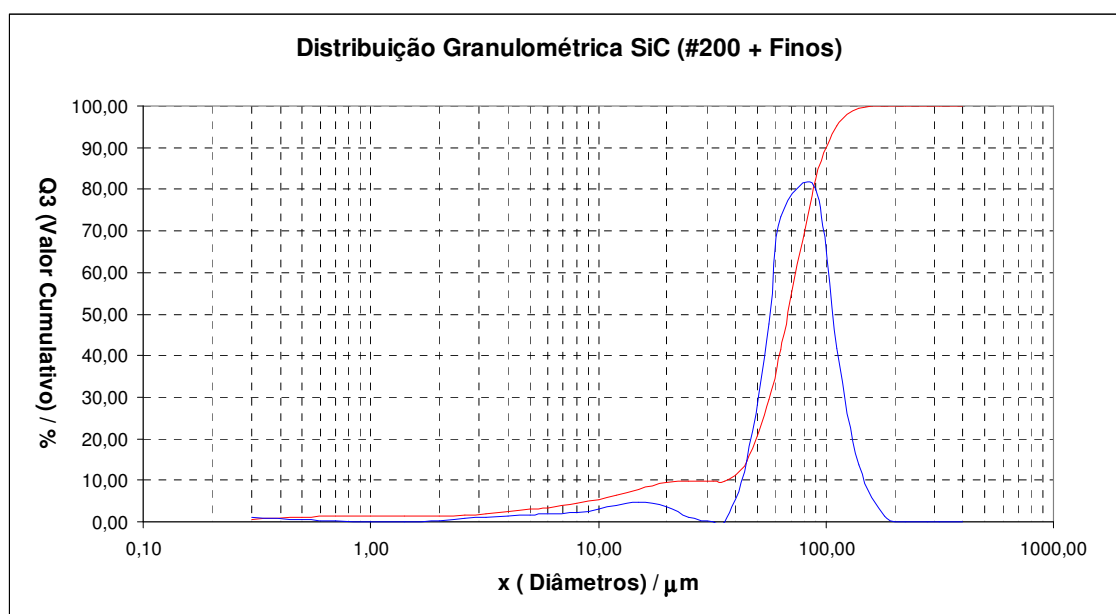


Figura 5.3 Curva de distribuição granulométrica do SiC 200 + 10% de Finos.

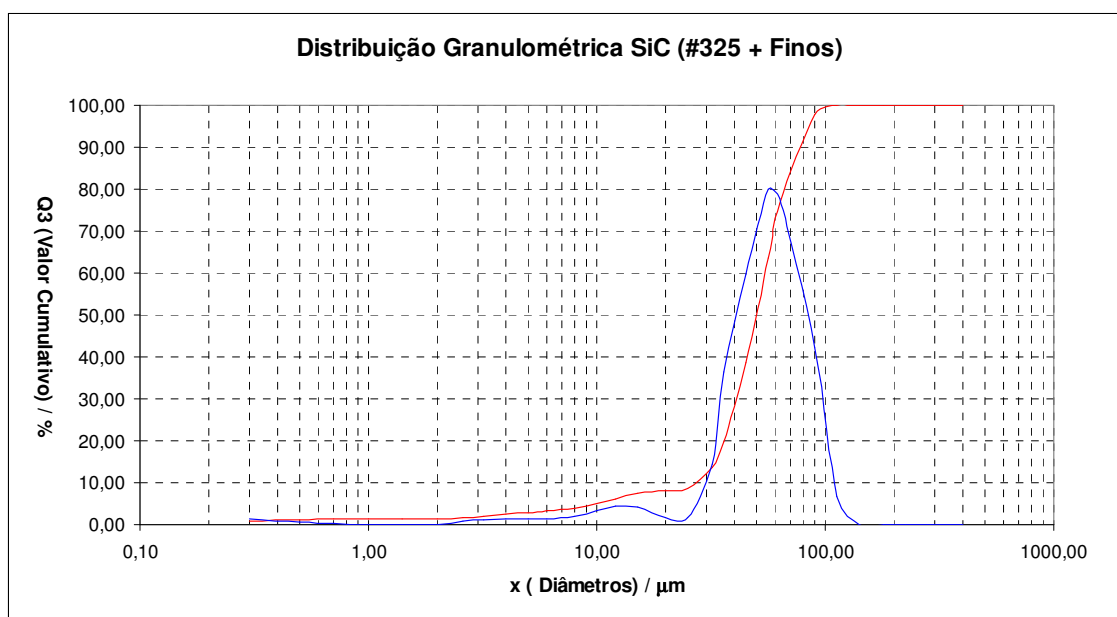


Figura 5.4 Curva de distribuição granulométrica do SiC 325 + 10% de Finos.

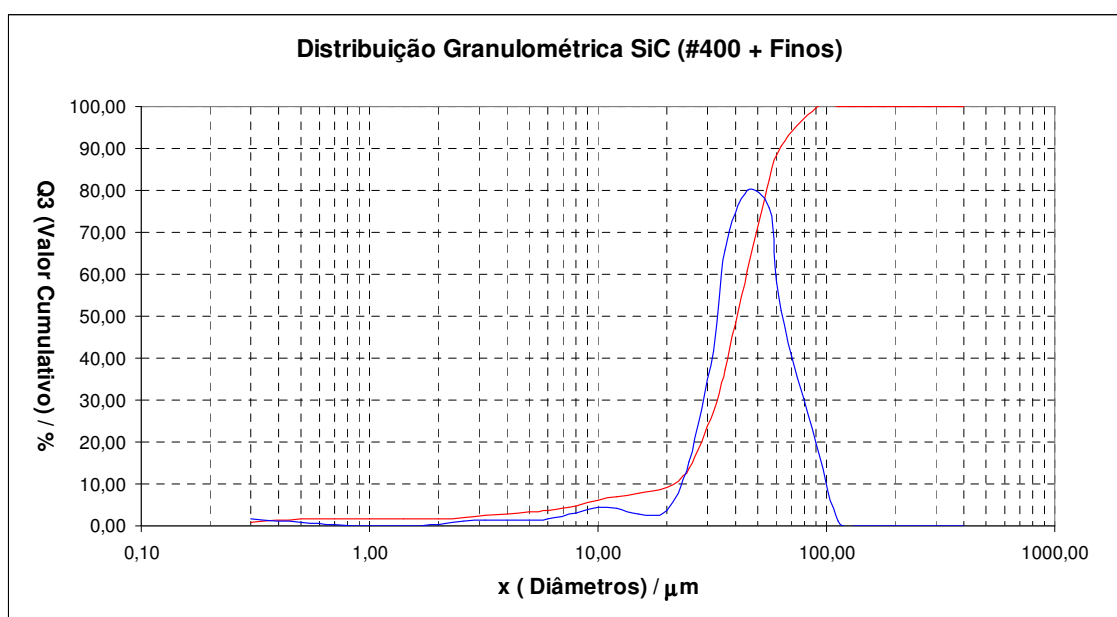


Figura 5.5 Curva de distribuição granulométrica do SiC 400 + 10% de Finos.

Tamanhos de partícula mais finos levam ao aumento da pressão e/ou a temperatura de infiltração, causando dificuldades ao processo[6,18]. Assim, neste trabalho adotou-se como condição otimizada para formação da matriz a composição formada por SiC 200 + 10% de finos.

A figura 5.6 mostra os gráficos de distribuição granulométrica correspondente a matriz de SiC (SiC 200 + 10% de finos) e também: matriz + 10% de caulim (C10); matriz + 20% de caulim (C20); matriz + 30% de caulim (C30); matriz + 40% de caulim (C40); matriz + 50% de caulim (C50) e caulim 400.

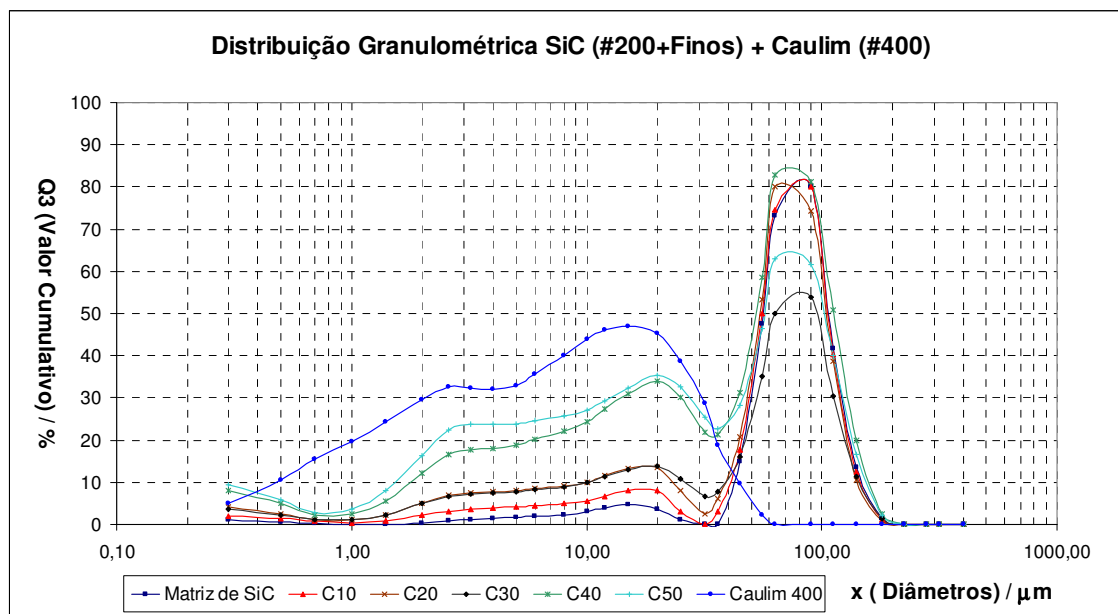


Figura 5.6 Curvas de distribuição granulométrica correspondente a matriz de SiC com diferentes adições de caulim e do caulim puro (azul).

Observa-se na figura 5.6 que com a adição do caulim, aparece uma fração bastante larga de finos nas curvas, cuja concentração varia de acordo com a quantidade de caulim adicionado, resultando numa distribuição de tamanhos de partícula bastante heterogênea. Obviamente, a distribuição com maior concentração de finos corresponde a composição C50. Como pode ser verificado, 100% das partículas de caulim apresentam diâmetro inferior a 60 μm .

5.3 Caracterização das pré-formas cerâmicas

Na tabela 5.4 são apresentadas algumas propriedades físicas dos corpos-de-prova correspondentes as três frações granulométricas do SiC, ou seja, SiC 200, SiC 325 e SiC 400 todas com 10% de Finos, na figura 5.7, são apresentadas as micrografias ópticas das diferentes matrizes.

Tabela 5.4 Propriedades físicas das pré-formas de SiC.

Amostra	Absorção de Água (%)	Porosidade Aparente (%)	Densidade Aparente (g/cm^3)	Densidade Real (g/cm^3)
SiC 200	27,70	46,20	1,67	3,04
SiC 325	31,30	49,50	1,52	3,02
SiC 400	34,60	51,40	1,49	3,93

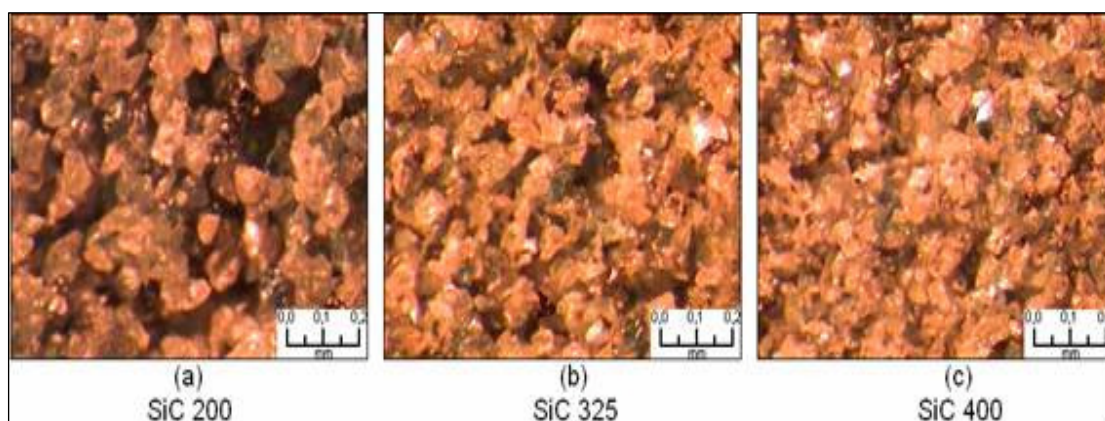


Figura 5.7 Micrografias ópticas das diferentes pré-formas.

Verifica-se que a porosidade aparente aumentou de acordo com o aumento do grau de finura da matriz resultando numa maior absorção de água. Este aumento da porosidade aparente está diretamente relacionado com o aumento do volume de poros, o que pode ser comprovado pela diminuição da densidade que variou de $1,67 \text{ g/cm}^3$ para o SiC 200 para $1,49 \text{ g/cm}^3$ para o SiC 400. A densidade real dos corpos de prova, independente da composição, ficou em torno de $2,93$ a $3,04 \text{ g/cm}^3$. As matrizes SiC 325 e SiC 400 apresentaram porosidade bastante grande, porém, com tamanhos de poro muito menores do que aqueles da matriz SiC 200. Nesta matriz, grandes poros

superficiais são observados. A matriz SiC 200 apresentou na pratica maior facilidade de infiltração (permeabilidade) isto pode ser devido a menor área superficial devido a maiores diâmetros de partículas. Na figura 5.8 são mostradas as microestruturas das pré-formas sinterizadas. Os resultados das propriedades físicas das pré-formas sinterizadas, para diferentes concentrações de caulim, são apresentados na tabela 5.5.

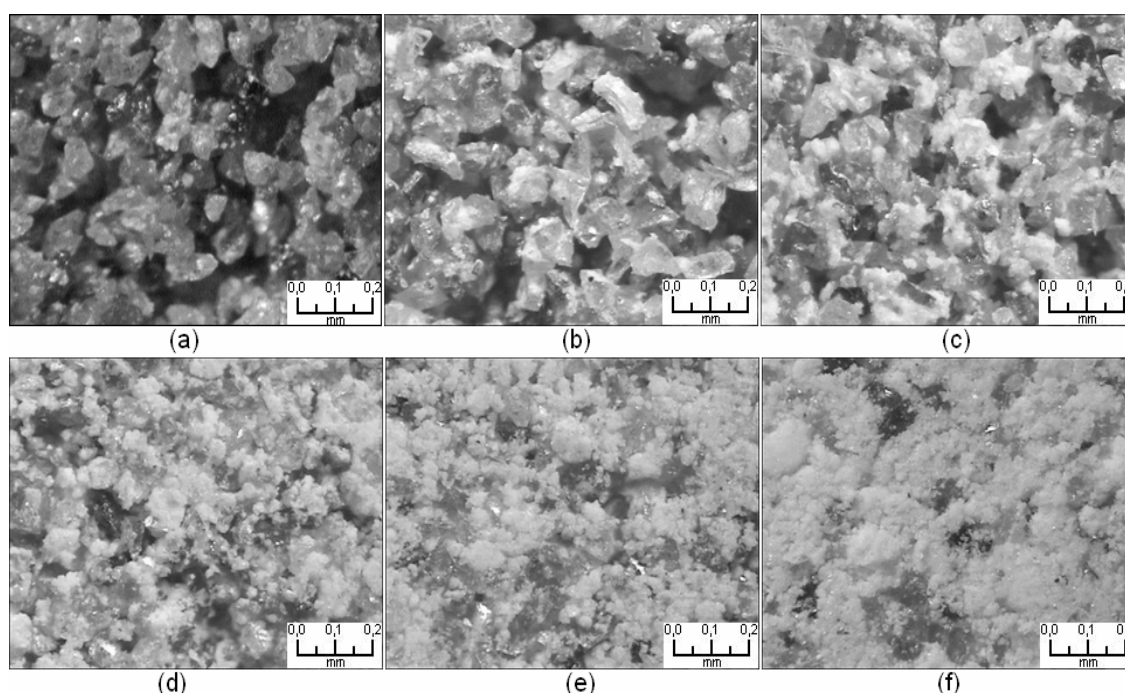


Figura 5.8 Microestruturas das pré-formas (a) SiC 200, (b) C10, (c) C20, (d) C30, (e) C40 e (f) C50.

Tabela 5.5 Propriedades físicas das pré-formas com diferentes adições de caulim.

Amostra	AA (%)	PA (%)	DA (g/cm ³)	DR (g/cm ³)	MR (MPa)
SiC 200	27,7	46,2	1,67	3,10	0,6
C10	22,0	39,0	1,77	2,90	1,2
C20	19,5	36,2	1,86	2,91	1,5
C30	20,6	37,4	1,81	2,89	1,6
C40	24,3	41,2	1,69	2,87	1,2
C50	27,0	43,7	1,62	2,87	1,0

Observa-se na figura 5.7 e 5.8 que todas as microestruturas apresentam porosidade, sendo esta característica de fundamental importância

para a infiltração do alumínio fundido na matriz. Contudo, constata-se que as cargas de caulim adicionadas ao carbetto, após pré-sinterização, conduziram a microestruturas mais fechadas a cada acréscimo de caulim. Nota-se que as microestruturas mais fechadas não correspondem a aquelas com menor porosidade aparente. Verifica-se claramente que até 20% de caulim a porosidade aparente é diminuída, voltando a aumentar a partir de 30% de caulim. Isso pode ser explicado porque para quantidades de até 20%, a ação da temperatura promove a obstrução dos grandes poros da matriz de SiC, aumentando a densidade aparente. A partir de 30%, a quantidade de caulim é suficientemente grande, competindo com a matriz, formando uma capa de elevada porosidade, porém, com tamanhos de poros reduzidos. Esta placa envolve os grãos de SiC, como pode ser observado na figura 5.9 **d**, **e** e **f**.

A densidade real foi reduzida com a adição da caulim, passando de 3,10 g/cm³ (SiC puro) para 2,87 g/cm³ para as composições com caulim, independente da quantidade adicionada.

Os resultados de resistência mecânica estão de acordo com os resultados de porosidade e densidade aparente. Esta aumentou com a adição de Caulim até 20%, provocado pelo aumento da densidade, voltando a diminuir para concentrações superiores a 20% de caulim devido a maior porosidade verificada nas pré-formas. Na figura 5.9 é apresentado à curva de porosidade aparente em função do aumento da concentração de caulim, mostrando a tendência do aumento da porosidade em comparação com o caulim puro.

Outra variável estudada foi o efeito da pressão de compactação sobre as propriedades físicas das amostras cujos resultados são apresentados na tabela 5.6. Aumentando-se a pressão, verificou-se diminuição nos valores da porosidade e densidade aparente, refletindo no aumento dos valores de módulo de ruptura à flexão. A figura 5.10 ilustra graficamente estes resultados.

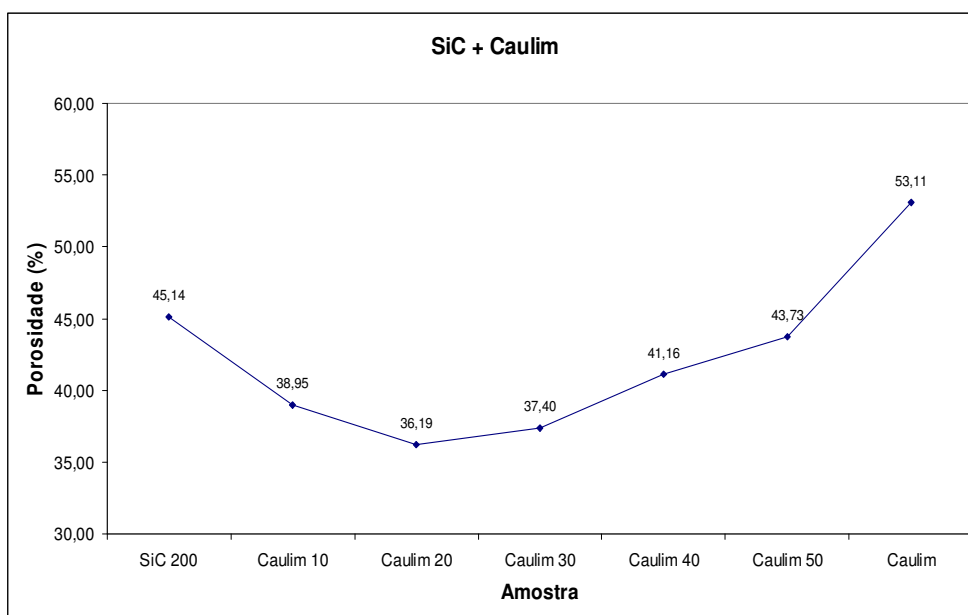


Figura 5.9 Evolução da porosidade das amostras em função do aumento da quantidade de caulim na composição.

Tabela 5.6 Caracterizações dos corpos de prova do caulim com diferentes pressões.

Pressão de compactação	AA (%)	PA (%)	DA (g/cm ³)	DR (g/cm ³)	MR (MPa)
6 MPa	39,02	50,99	1,31	2,67	1,4
13 MPa	32,35	46,36	1,43	2,67	2,4
25 MPa	26,75	41,72	1,56	2,68	5,0
50 MPa	18,05	31,05	1,84	2,67	8,6

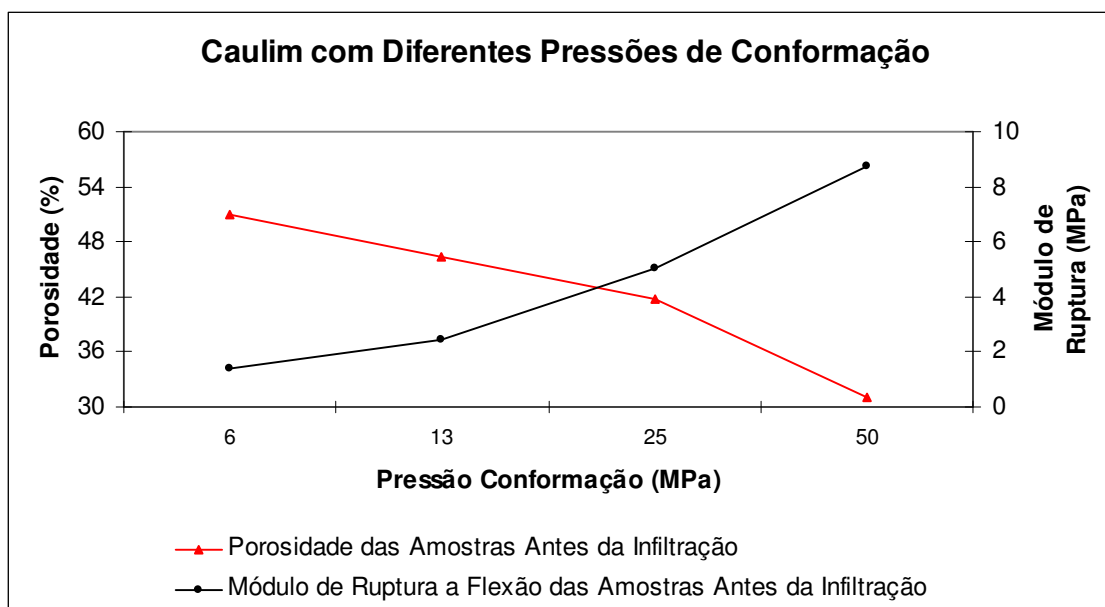


Figura 5.10 Representação gráfica de porosidade e módulo de ruptura das pré-formas obtidas a partir de diferentes pressões de compactação para o caulim puro.

Como dito anteriormente a infiltração do alumínio é diretamente influenciada pela porosidade e neste trabalho foi infiltrado quatro corpos de prova que foram confeccionados com caulim passante em malha 400 com diferentes pressões de compactação como mostra a tabela 5.6, os corpos de prova foram simultaneamente submetidos a uma pressão de infiltração de 7 MPa e observamos os resultados na figura 5.11, uma infiltração total figura 5.11a, uma infiltração parcial figura 5.11b. e duas infiltrações que não ocorrerão figura 5.11c e 5.11d, isto deve-se a menor porosidade das amostras pois quanto menor porosidade mais difícil a infiltração e para baixas porosidades teremos que ter uma maior pressão de infiltração. Outro ponto interessante na figura 5.11 é o perfil de infiltração que parte de fora para dentro da pré-forma e de maneira não homogênea descartando uma pressão isostática como esperávamos visto que no processo de infiltração pressionamos um líquido sobre um sólido.

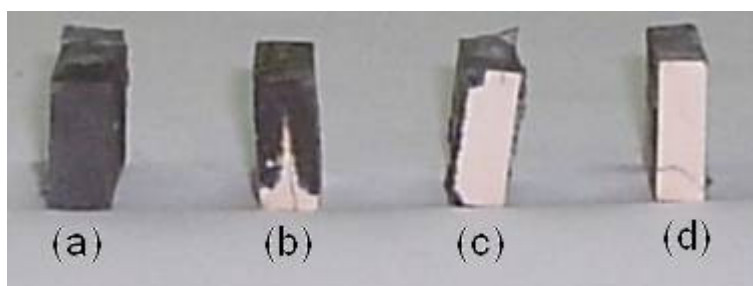


Figura 5.11 – Pré-formas de caulim compactadas com diferentes pressões (a) 6 MPa (b) 13 MPa (b) 25 MPa (b) 50 MPa.

5.4. Caracterização dos compósitos

Na figura 5.12 é apresentado o difratograma de raios X das composições com diferentes concentrações de caulim. Foram caracterizadas a presença das seguintes fases cerâmicas:

- Carbeto de silício, SiC – “Moissanite – 5/ITH”.
- Silicato de alumínio hidratado, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ - Caulinita.
- Óxido de silício, SiO_2 – Quartzo.

O quartzo altamente cristalino está presente como impureza no caulim Campo Alegre. Uma fração deste mineral se apresenta na forma de partículas extremamente finas, de natureza coloidal. De acordo com Rodriguez [40], este caulim é composto mineralogicamente por uma mistura de caulinita e haloisita, além do quartzo. Para pequenas adições de caulim na composição, os picos de caulinita são pouco evidentes, sendo facilmente caracterizados para maiores concentrações deste mineral na composição.

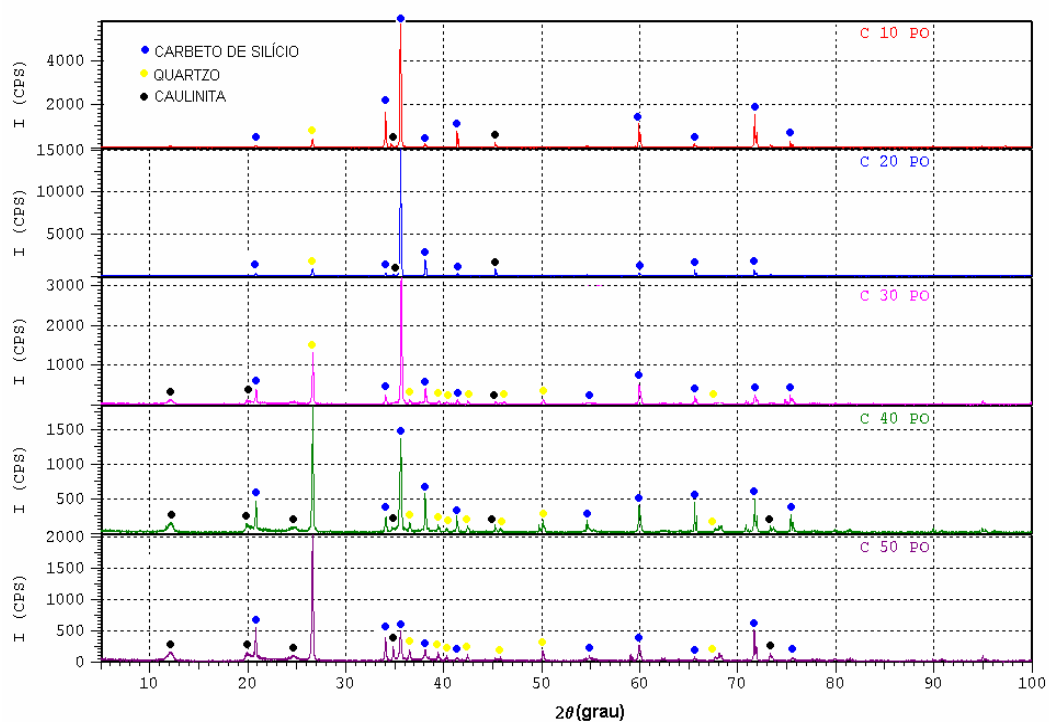


Figura 5.12 Espectros de difração de raios X das composições com diferentes concentrações de caulim.

Na figura 5.13 são apresentados os espectros de DRX dos pós calcinados a 1100°C das composições C10 a C50, denominados C10POCAL, C20POCAL, CP30POCAL, CP40POCAL e C50POCAL.

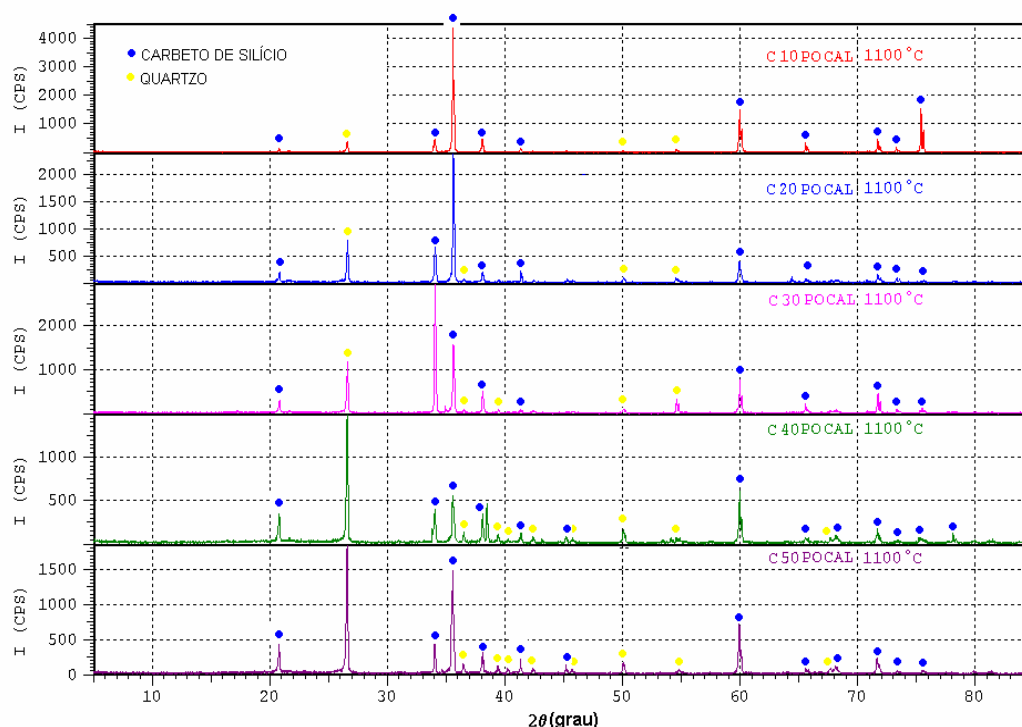


Figura 5.13 Espectros de difração de raios X das pré-formas calcinadas com diferentes concentrações de caulim na composição.

Nestes espectros, foram identificados somente picos relativos as fases SiC e SiO₂. Nenhum pico relativo a formação de aluminossilicatos foram caracterizados. De acordo com a literatura [39,40], por volta de 500°C ocorre uma reação endotérmica que é devido a desidratação ou decomposição da caulinita formando a fase meta caulim de composição 2Al₂O₃.4SiO₂. Em 925°C, as camadas de meta caulim se condensam para formar a fase espinélio com composição 2Al₂O₃.3SiO₂ pela saída de 1 mol de SiO₂ da estrutura. Com a evolução da temperatura, ocorre uma reação exotérmica entre 950°C e 1100°C, onde a estrutura espinélio se transforma em mulita com composição aproximada 3Al₂O₃.2SiO₂, liberando um mol a mais de SiO₂. Desta maneira, considerando que a temperatura de tratamento térmico para obtenção das pré-formas foi de 1100°C, pode-se afirmar que estas são constituídas mineralogicamente por:

- Carbeto de silício, SiC – “Moissanite – 5/ITH”.
- Óxido de silício, SiO₂ – Quartzo.
- Provavelmente mulita, de composição incerta.

A não identificação de mulita nos espectros das pré-formas sinterizadas, provavelmente seja devido a sua baixa concentração na composição, estando fora do limite de detecção do equipamento.

Na figura 5.14, são apresentados os espectros de DRX das pré-formas infiltradas C10 a C50. As seguintes fases cristalinas foram identificadas:

- Carbeto de silício, SiC – “Moissanite – 5/ITH”.
- Alumina (Al₂O₃).
- Silício metálico (Si).
- Alumínio metálico (Al).

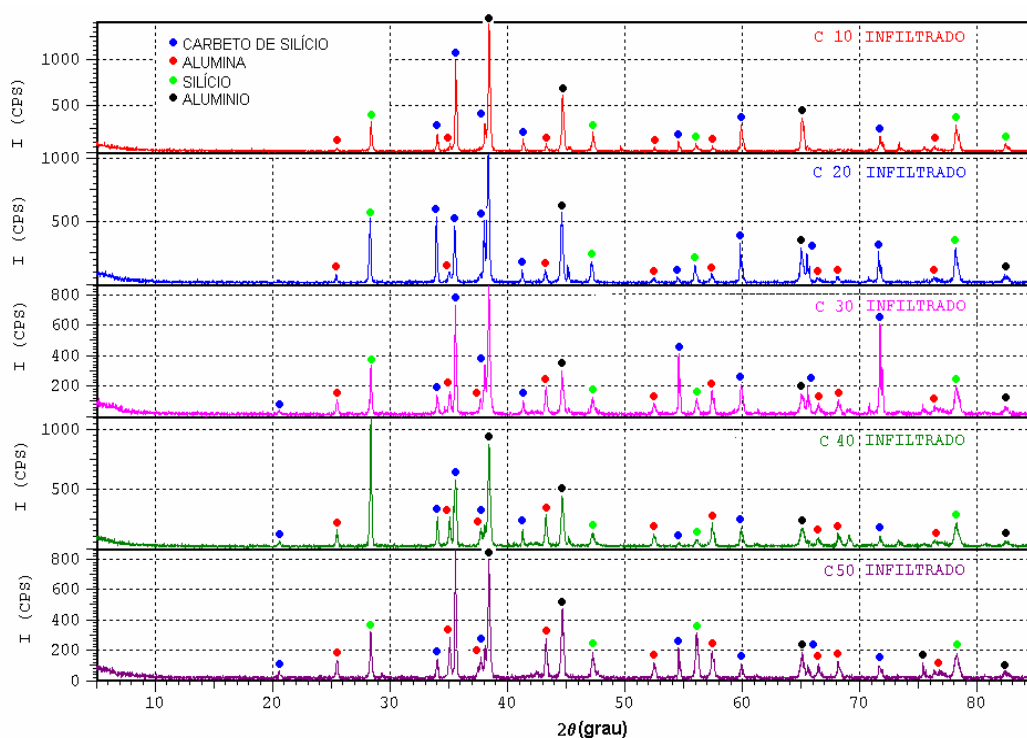
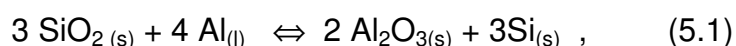


Figura 5.14 Espectros de difração de raios X dos compósitos C10 a C50.

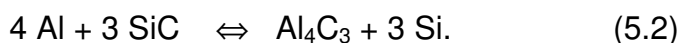
Fazendo-se uma comparação com os resultados dos difratogramas das pré-formas sinterizadas, verificou-se uma drástica transformação de fases oriunda da infiltração com o alumínio metálico. O quartzo reagiu fortemente no processo de infiltração, já que o mesmo não foi mais identificado por DRX nas amostras infiltradas. A presença de silício metálico sugere que o quartzo foi reduzido no processo, o que pode ser comprovado pela identificação de formação de alumina no DRX. O alumínio em excesso, que não reagiu com o quartzo da pré-forma, permaneceu como alumínio metálico. Pode-se supor que com o aumento da quantidade de caulim na composição, uma maior quantidade de alumina é formada a partir da redução do quartzo, já que este encontra-se presente em maiores proporções como impureza. Contudo, análises quantitativas deverão ser realizadas para comprovar esta hipótese.

A redução da sílica e formação de alumina, já relatada na literatura (9), segue o seguinte mecanismo de reação :



sendo **s** a conotação para designar sólido e **l** para líquido. Esta reação é exotérmica a uma temperatura de 1150°C [33]. Esta reação exotérmica foi verificada experimentalmente durante o experimento de obtenção do compósito, sendo ilustrado no apêndice A. O produto α - Al_2O_3 é formado inicialmente na superfície das partículas de SiO_2 (interface ente a pré-forma e o alumínio fundido) e, posteriormente, a reação se processa no interior das partículas de quartzo [9].

O SiC permaneceu inalterado, não sofrendo reações com o alumínio fundido, contudo, estudos mostram que a infiltração de SiC puro com alumínio pode gerar a fase Al_4C_3 [31], segundo a reação:



A presença desta fase é deletéria resultando na degradação do compósito, já que ela é instável e reage vagarosamente com a umidade atmosférica formando hidróxido de alumínio segundo a reação:



Outro potencial produto de formação é a fase Al_4SiC_4 [41]. Ela também é prejudicial às propriedades do compósito, devendo também ser evitada na fabricação de compósitos baseados em carbetos de silício. No presente estudo, nenhuma destas fases deletérias foram caracterizada nas composições estudadas. Esta constatação pode ser explicada pela reação preferencial do alumínio líquido com o quartzo em altas temperaturas. Desta maneira, a corrosão dos grãos de SiC e formação da fase Al_4C_3 é evitada. Portanto, pode-se concluir que tanto a presença de quartzo, tal como a de outros aluminossilicatos, são essenciais à formação de compósitos estáveis quanto à degradação em presença de umidade.

Na figura 5.15 são apresentadas as fotomicrografias óticas dos compósitos obtidos por infiltração do alumínio nas matrizes de SiC 200, SiC 350 e SiC 400. As microestruturas resultantes apresentaram infiltrações homogêneas e completas das pré-formas, com preenchimento dos poros pelo alumínio fundido, podendo-se utilizar qualquer uma das granulometrias de SiC como matriz. Neste estudo optou-se pela matriz SiC 200 devido a maior facilidade de infiltração nas condições atuais de processo utilizado.

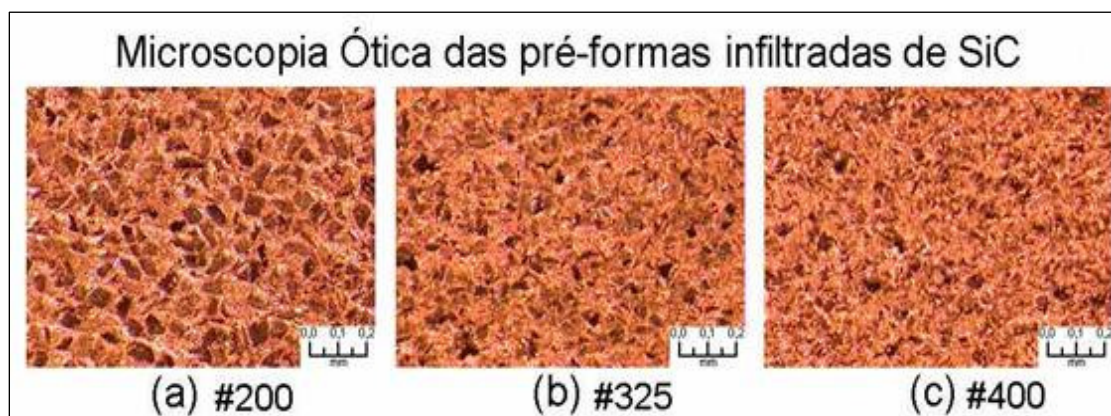


Figura 5.15 Microscopia ótica dos compósitos de: (a) SiC 200; (b) SiC 325 e (c) SiC 400.

Uma comparação entre as microestruturas do compósito SiC 200 – Al e dos compósitos SiC 200 + caulim – Al, para diferentes concentrações de caulim, pode ser observada na figura 5.15. Devido a grande diferença granulométrica entre o SiC ($d_{50} = 70 \mu\text{m}$) e o caulim ($d_{50} = 15 \mu\text{m}$), fica evidente a grande variabilidade microestrutural a medida que a quantidade de caulim é aumentada na composição, passando esta a exibir uma microestrutura muito mais fina. Comparando-se estas microscopias com as da figura 5.8, ou seja, de suas respectivas pré-formas, evidencia a infiltração do alumínio sobre os agregados superficiais altamente porosos das pré-formas, resultando em microestruturas fechadas sem evidências de poros.

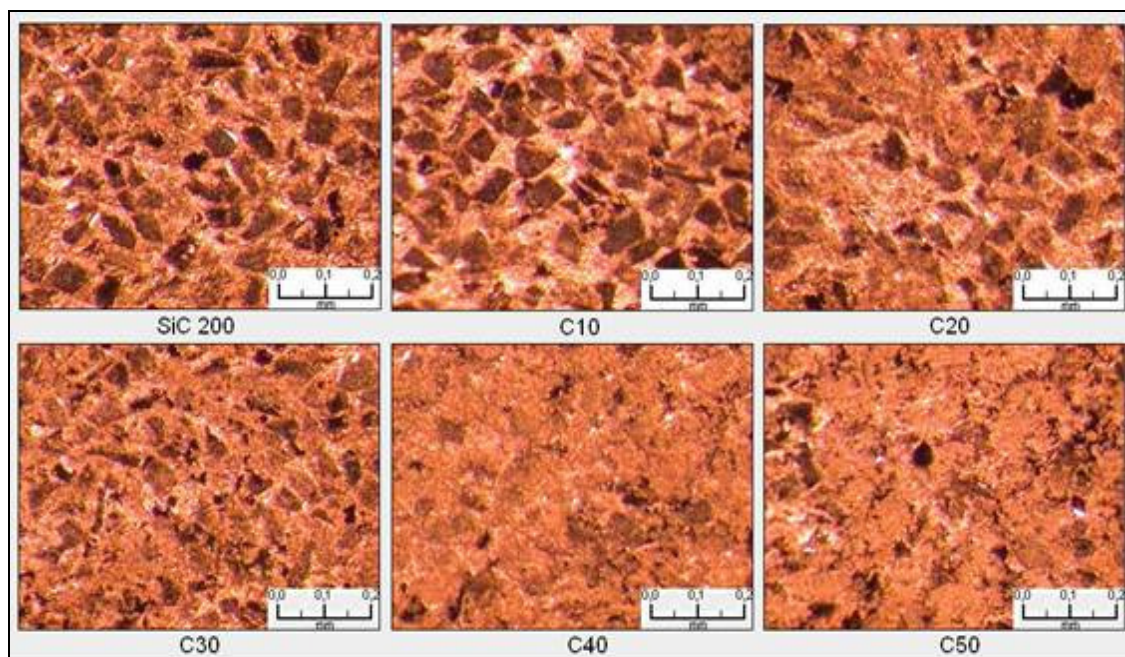
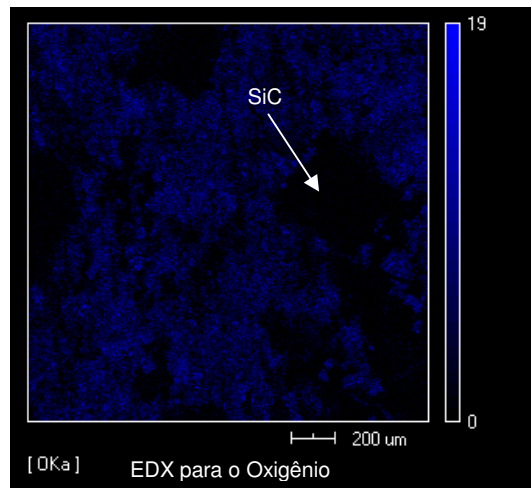


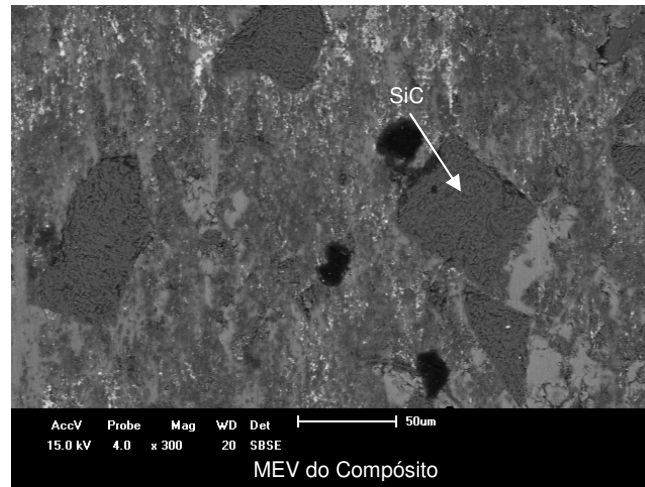
Figura 5.16 Microscopia ótica dos compósitos de: (a) SiC 200; (b) mistura contendo 10% em massa de caulim (C10); (c) mistura contendo 20% em massa de caulim (C20); (d) mistura contendo 30% em massa de caulim (C30); (e) mistura contendo 40% em massa de caulim (C40); (f) mistura contendo 50% em massa de caulim (C50).

Com o objetivo de se verificar a distribuição dos elementos químicos pela matriz dos compósitos e também de se fazer uma correlação entre a distribuição de fases pela microestrutura do compósito caracterizadas previamente por DRX, foi realizado um estudo de mapeamento dos elementos por energia dispersiva de raios X (EDX), nas microestruturas dos compósitos caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Estas análises foram realizadas nos compósitos contendo na composição inicial de 10% de caulim (C10) e final de 50% de caulim (C50), ou seja, quantidades mínimas e máximas do aditivo mineral. Os resultados são apresentados nas figuras 5.17 e 5.18, respectivamente. Como já discutido anteriormente em relação às micrografias óticas da figura 5.16, a composição C10 é constituída por grãos grosseiros de SiC, de forma angular, com tamanho médio de 70 μm , os quais são facilmente visualizados pois contrastam facilmente na microestrutura por

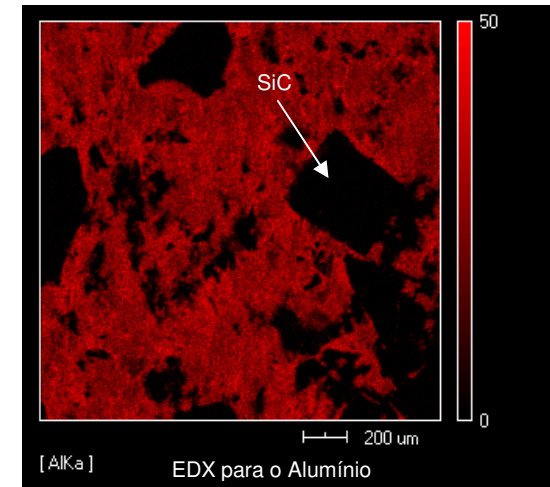
apresentarem uma tonalidade mais escura do que a da matriz. Estes grãos são facilmente caracterizados por EDX na figura 5.17, apresentando-se na tonalidade azul, correspondente ao elemento oxigênio. A distribuição do alumínio (em vermelho), apresenta-se envolvendo os grãos de SiC, sempre acompanhado do elemento oxigênio, comprovando a formação de grandes quantidades de alumina devido a reação 5.1. Tonalidades de vermelho mais intenso correspondem ao alumínio metálico, caracterizado também nas regiões de interface com o SiC. Pode-se dizer que este alumínio encontra-se em excesso na microestrutura, já que toda fase de quartzo ou silicato foi transformada em alumina através da reação com o alumínio metálico. O espectro apresentado na figura 17 mostra, de forma qualitativa, que as quantidades de silício e alumínio são mais ou menos equivalentes, apresentando ainda quantidades mais baixas dos elementos oxigênio e carbono.



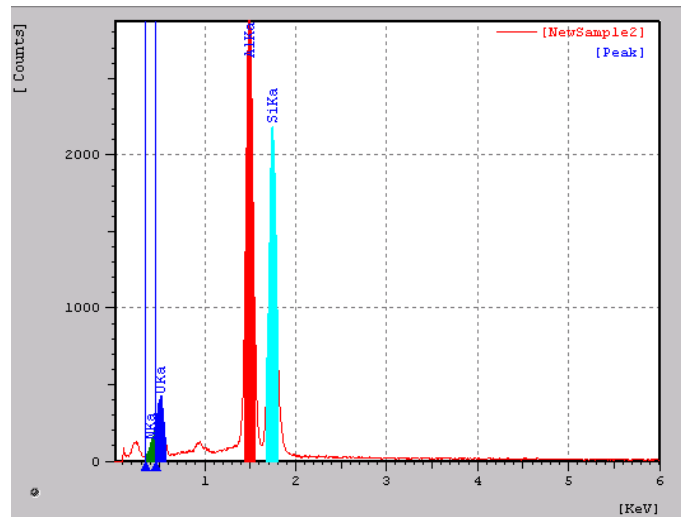
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.17 Mapeamento microestrutural por EDX dos elementos químicos do compósito C10. (a) Mapeamento do silício. (b) Microestrutura característica. (c) Mapeamento do alumínio. (d) Espectro qualitativo de EDX

Na figura 5.18, é apresentada a análise dos elementos correspondentes a composição C50. Comparativamente, uma grande diferença microestrutural em relação a composição C10 pode ser constatada. Os grãos irregulares de SiC já não se destacam da microestrutura, sendo recobertos, aparentemente, pelas fases resultantes oriundas da infiltração. A medida que a quantidade de caulim aumenta na composição, os grãos de SiC vão ficando cada vez menos visíveis até que as partículas mais finas, produtos da reação da infiltração, encobrem totalmente os grãos de SiC. A fase verde claro do EDX corresponde ao silício metálico, à fase vermelha (alumínio) associada com a fase azul (oxigênio) do EDX mostra a formação da fase alumina, a qual pode estar presente juntamente com fases de vermelho mais intenso relativas ao alumínio metálico livre na microestrutura. Partículas de SiC não foram caracterizadas nesta micrografia devido ao recobrimento superficial das fases Al_2O_3 , Al e Si. O espectro de EDX qualitativo mostra claramente a maior quantidade de alumínio, seguido do silício, do oxigênio e do carbono, indicando a maior quantidade de alumina presente na microestrutura. Esta constatação vem de encontro a maior quantidade de SiO_2 e silicato de alumínio presentes nas amostras pré infiltradas em relação à fase SiC. Aparentemente, a quantidade de alumínio livre é menor nesta composição do que na composição C10, estando de acordo com a maior quantidade de SiO_2 e silicato presente na pré-forma, contribuindo desta forma com a precipitação de maiores quantidades de alumina na microestrutura devido às reações de transformação de fases mostrada e na equação 5.1.

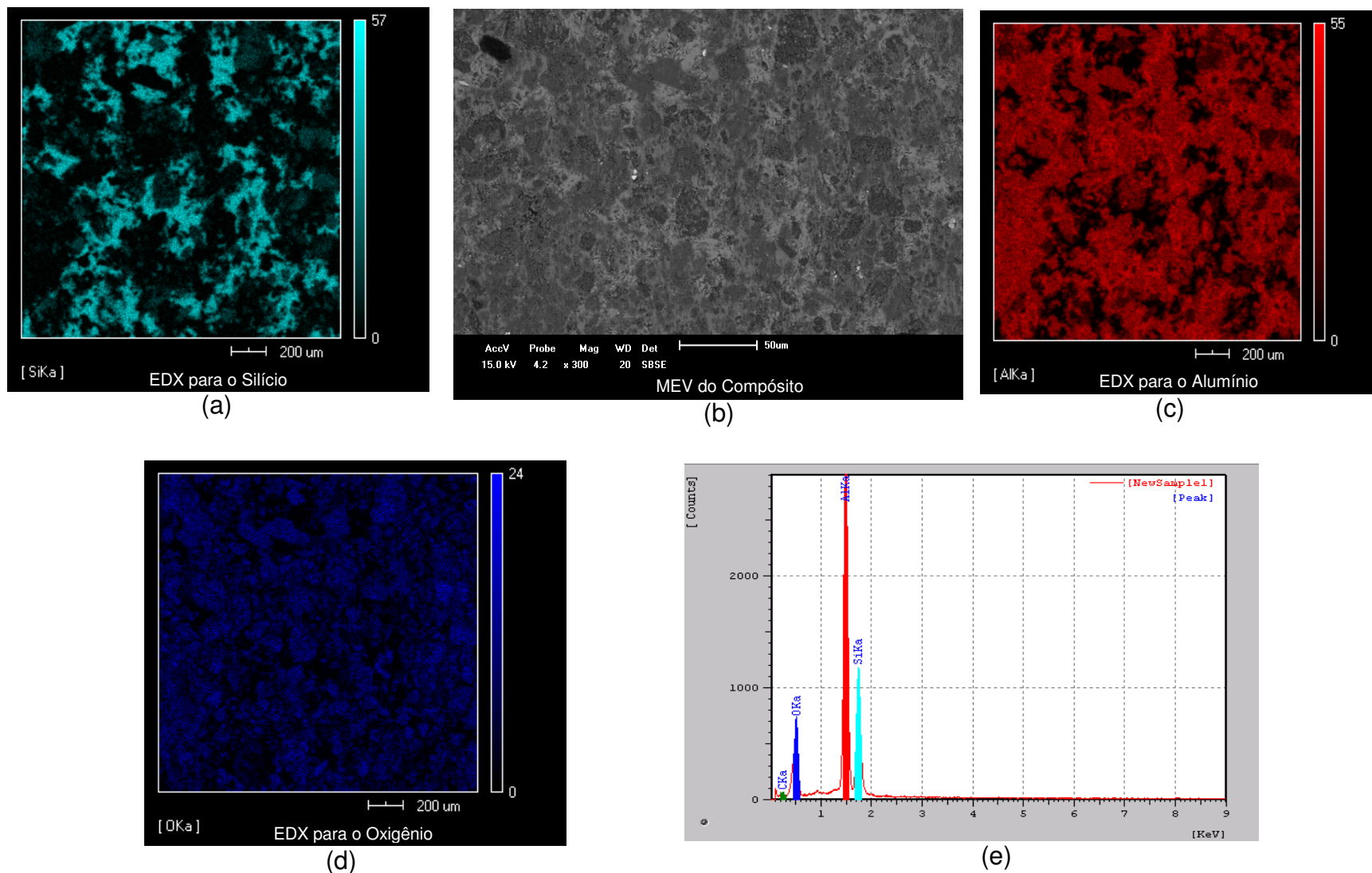


Figura 5.18 Mapeamento microestrutural por EDX dos elementos químicos do compósito C50. (a) Mapeamento do silício. (b) Microestrutura característica. (c) Mapeamento do alumínio. (d) Mapeamento do oxigênio. (e) Espectro qualitativo de EDX.

5.4.1 Propriedades de resistência mecânica e de dureza dos compósitos.

• Resistência Mecânica

Na figura 5.19 estão representados os resultados do módulo de ruptura à flexão dos compósitos obtidos. Para uma melhor análise dos resultados, foi também desenhado o gráfico de porosidade em função da concentração em caulim de suas respectivas pré-formas sinterizadas.

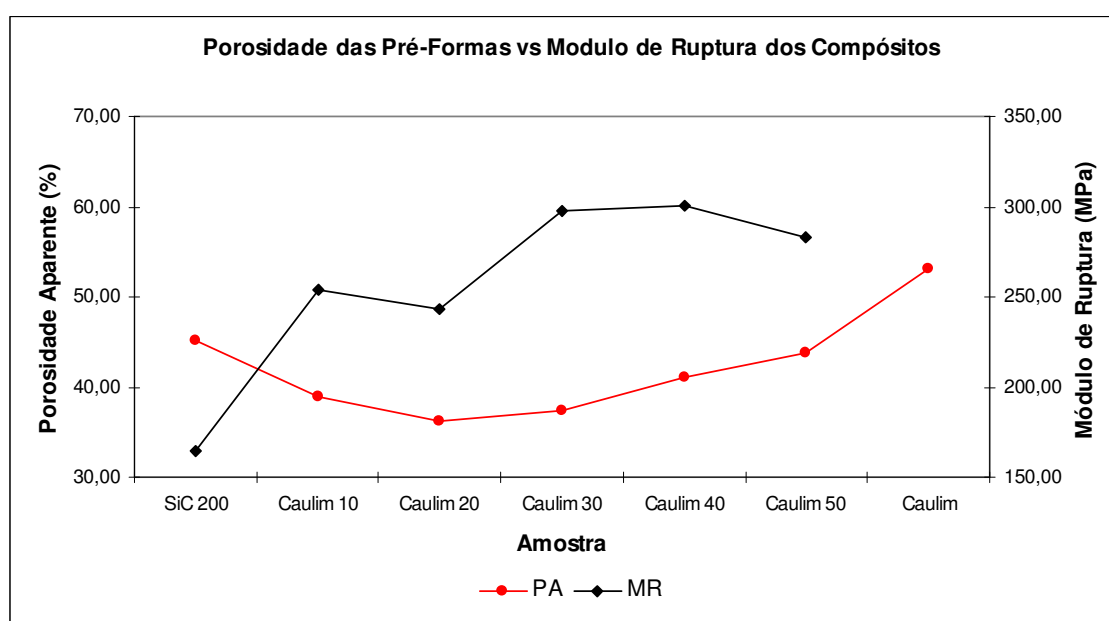


Figura 5.19 Módulo de ruptura dos compósitos e porosidade aparente das pré-formas.

Fica evidente a forte influência do caulim sobre o módulo de ruptura, já que, na composição do compósito com apenas 10% de caulim, a resistência mecânica saltou de aproximadamente 160 MPa (SiC puro) para aproximadamente 250 MPa, ou seja, um aumento de aproximadamente 51%. Nota-se, contudo, que a porosidade aparente da pré-forma foi reduzida em aproximadamente 5% com adição do caulim. Por outro lado, para a composição do compósito com 20% de caulim, a pré-forma apresentou uma redução em sua porosidade de aproximadamente 8%, mesmo assim, a resistência mecânica do compósito foi levemente reduzida. Este dado dá indícios de que o aumento na resistência mecânica não está simplesmente

relacionado com a maior densificação da matriz, mesmo porque, para composições com maiores concentrações de caulim, a porosidade da pré-forma é aumentada e a resistência mecânica do compósito chega quase a dobrar. Para os compósitos com 30 e 40% de caulim, o módulo de ruptura caracterizado foi de aproximadamente 300 MPa, resultando num aumento de aproximadamente 85% na resistência mecânica em comparação ao compósito SiC 200 puro. O maior valor de resistência foi caracterizado no compósito com 40% de caulim, entretanto, este aumento de 10% em caulim em relação a composição C30 não provocou um aumento significativo na resistência mecânica. Já, para a composição com 50% de caulim, uma redução em 20 MPa na resistência foi caracterizada em comparação a composição C40. Portanto, pode-se atribuir um valor de 40% em caulim como sendo um valor otimizado da composição, pois esta quantidade favorece o aumento da resistência mecânica, em contrapartida, a quantidade de SiC é reduzida. Composições com elevada resistência mecânica e quantidades de SiC minimizadas na composição são altamente favoráveis na obtenção deste compósitos, considerando principalmente o custo de obtenção dos mesmos, já que o SiC é um produto sintético e de custo elevado. De uma forma geral, o aumento na resistência mecânica foi acompanhada pelo aumento da quantidade de caulim na composição. Na preparação da pré-forma a 1100°C, a caulinita transforma-se em mulita liberando SiO_2 , o qual soma-se ao SiO_2 presente como impureza no caulim. Estas fases são reduzidas durante a infiltração pela reação com o alumínio metálico fundido, produzindo a precipitação de alumina na microestrutura. À medida que a quantidade de caulim vai crescendo na composição, maiores quantidades de alumina são precipitadas, contribuindo para o aumento da resistência mecânica do compósito. A partir de C10, com o aumento da quantidade de alumina na microestrutura, esta passa a governar a resistência mecânica e as partículas de SiC passam a atuar como reforço. A diminuição da resistência mecânica para a composição C50, mesmo com o aumento da precipitação de alumina na microestrutura, provavelmente está associada a menor quantidade de SiC que atua como reforço da matriz, sendo assim, o caminho para a propagação de

trincas é reduzido, provocando uma diminuição da resistência mecânica do compósito.

● Dureza

Os dados de dureza foram obtidos a partir de medidas de microdureza Vickers em várias regiões do compósito ao longo da secção transversal. Na análise de microdureza foi utilizada uma carga de 2 Kg sob um tempo de aplicação de 30 segundos. Os resultados obtidos, demonstrados no gráfico da figura 5.20, correspondem a média de 6 pontos medidos ao longo da secção descrita.

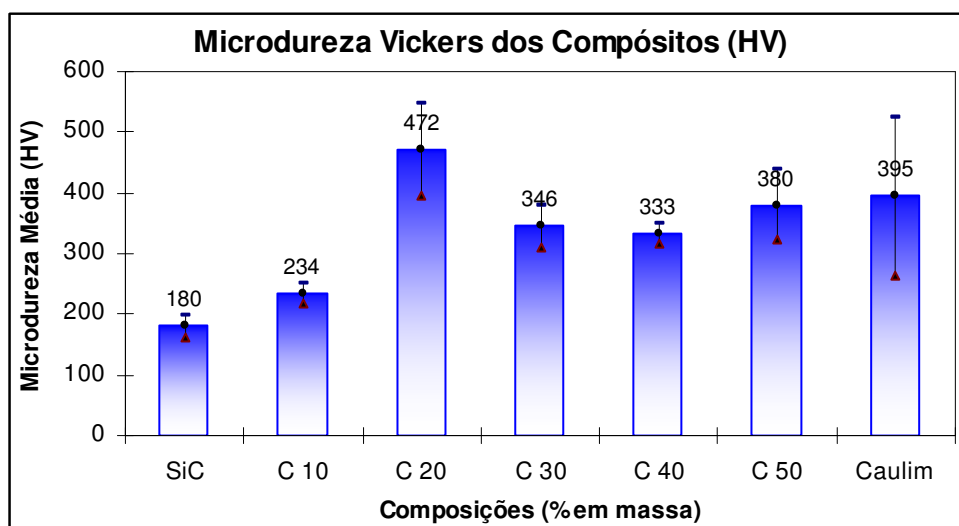


Figura 5.20 Microdureza Vickers dos compósitos (Kgf/mm^2).

De uma forma geral, observa-se que a dureza tem uma relação direta com a quantidade de caulim adicionada à matriz, ou seja, quanto maior a quantidade de caulim, maior a dureza. Na composição C20, destaca-se a elevada dureza do compósito, fato este inexplicado, já que nenhuma variação microestrutural significativa foi verificada quando comparada às demais composições. Pode-se associar este comportamento a alguma variação experimental não controlada no processo.

6 Análise comparativa dos resultados.

Com o objetivo de confrontar os resultados experimentais deste trabalho com outros estudos publicados, na tabela 6.1 são apresentadas algumas propriedades de compósitos infiltrados com Al obtidos a partir de diferentes pré-formas cerâmicas. No final da tabela são apresentados os resultados obtidos neste trabalho. Nesta tabela são apresentados compósitos obtidos pelos mais variados processo e, de uma forma geral, as propriedades são altamente melhoradas quando comparadas a seus componentes isoladamente. Os primeiros resultados apresentados na tabela, referente as infiltrações de pré-formas de quartzo, caulim e carbetto de silício, respectivamente, foram resultados de dissertações de mestrado, cujos compósitos foram obtidos com a mesma máquina de infiltração utilizada no presente estudo. Fazendo uma primeira comparação com o compósito de SiC puro infiltrado com alumínio, estudado por Barreto [30], constata-se que no presente trabalho as propriedades de resistência mecânica e de dureza do compósito SiC – Caulim – Al, composição C20, foram superiores em cerca de 21% e 37% respectivamente. Além disso, não foi caracterizada nas composições com caulim a fase deletéria Al_4C_3 , comumente encontrada em infiltrações de SiC-Al. Por outro lado, os resultados de resistência mecânica deste trabalho foram inferiores aos compósitos obtidos a partir de quartzo e caulim puros, em cerca de 12% para os compósitos à base quartzo e 24% para os baseados em caulim puro. Destaca-se, contudo, a elevada dureza, 728 kgf/cm^2 , do compósito à base de caulim, cerca de 35% superior aos resultados de dureza obtidos para a composição C20. Vidros de sílica infiltrados com alumínio também apresentam elevados valores de dureza comparado a composição C20, tal como constatado no trabalho de W. Liu [9].

Outros estudos resumidos na tabela, apresentam a infiltração de compósitos de SiC, tanto na forma de pré-formas ou sistemas particulados (pó). Os mais diversos processos de fabricação de obtenção das pré-formas são utilizados, desde o processo convencional até processos químicos para formação de diferentes microestruturas (por exemplo, a partir de espumas

cerâmicas). Uma análise comparativa das propriedades de compósitos obtidos via sistemas particulados ou a partir de pré-formas cerâmicas, fica difícil de ser realizada já que diferentes composições/processos são relatados. De uma forma geral, fazendo-se comparação com os resultados obtidos neste trabalho, pode-se afirmar que tanto os resultados de resistência mecânica quanto os de dureza, situam-se em valores intermediários em relação a outros estudos apresentados na literatura.

Considerando a densidade do SiC de 3,22 g/cm³ e da alumina de 3,97 g/cm³ associadas a seus respectivos módulos de ruptura de 67-75 MPa e 40-80MPa [12], os compósitos desenvolvidos neste trabalho apresentam-se altamente vantajosos em relação a estes materiais tradicionais para aplicações em que são requeridas baixa densidade (menor que 2,5 g/cm³) elevada resistência mecânica (160 a 300 MPa), além de elevada dureza superficial 180 – 472 Kgf/mm².

Tabela 6.1 Propriedades de alguns compósitos selecionados, infiltrados com alumínio, obtidos a partir de diferentes pré-formas cerâmicas.

<i>Composição inicial</i>	<i>Composição mineralógica da pré-forma sinterizada</i>	<i>Fases caracterizadas no compósito</i>	<i>Resistência mecânica à flexão (MPa)</i>	<i>Microdureza Vickers (kgf/mm²)</i>	<i>Densidade aparente (g/cm³)</i>	<i>Referências</i>
Quartzo	Quartzo	Alumina, Quartzo, Alumínio, Silício	341	-----	2,90	28
Caulim	Quartzo, Metacaulinita	Alumina, Quartzo, Alumínio, Silício	395	728	2,78	29
Carbeto de Silício	Carbeto de silício	Carbeto de Silício, Alumina, Carbeto de Alumínio, Alumínio	237	251	2,63	30
Vidro de sílica	Silica	Alumina, Alumínio	-----	620	3,515	9
Carbeto de Silício	Carbeto de silício, Alumina	Alumina, Carbeto de Silício, Alumínio	70 a 558	-----	1,78 a 2,78	32
Carbeto de Silício (pó)	Carbeto de Silício	Carbeto de Silício, Nitreto de Alumínio, Carbeto de Alumínio, Alumínio, Silício	----	-----	2,70 a 2,81	33
Carbeto de Silício (pó)	-----	Carbeto de Silício, Nitreto de Alumínio, Alumínio, Silício	157 a 251	----	2,67 a 2,85	34
Alumina/Carbeto de Silício	Espuma Cerâmica Alumina/Carbeto de Silício	Alumina, Carbeto de Silício, Alumínio	80 a 271	-----	1,76 a 2,71	35
Carbeto de Silício (pó)	-----		232 a 495	150 a 260	-----	18
Carbeto de Silício (pó)	-----	Carbeto de Silício, Alumínio, Silício, Carbeto de Alumínio, Siliceto de Magnésio	233 a 450	50 a 150	-----	36
Carbeto de Silício	Carbeto de Silício	-----	460 - 500	-----	-----	37
Fibra de Carbeto de Silício	Fibra de Carbeto de Silício	Nitreto de Alumínio, Carbeto de Alumínio, Siliceto de Alumínio	380 a 441		1,95 a 1,99	38
Carbeto de Silício/Caulim	Carbeto de Silício, Mulita, Quartzo	Carbeto de Silício, Alumina, Alumínio, Silício	160 a 300	180 a 472	-----	Este trabalho

7. Conclusões

As principais conclusões do presente trabalho são as seguintes:

- A infiltração de pré-formas altamente porosas SiC – Caulim com alumínio apresentam melhores propriedades de resistência mecânica e dureza quando comparadas ao SiC puro infiltrado com alumínio.
- O alumínio fundido reage preferencialmente com o quartzo e outros aluminossilicatos da pré-forma reduzindo-os, precipitando alumina e silício na microestrutura, além do alumínio em excesso que não reagiu no processo.
- Esta reação preferencial com os silicatos da pré-forma previne a reação do alumínio com o SiC, evitando a formação da fase Al_4C_3 , a qual é altamente higroscópica e causa a degradação do compósito.
- Com o aumento da concentração de caulim verificou-se um aumento na resistência mecânica do compósito. Este comportamento está associado a maior concentração de alumina na microestrutura, produto da redução dos silicatos da pré-forma pelo alumínio fundido.
- Para a composição C50, verificou-se uma pequena diminuição na resistência mecânica em relação a composição C40. Este comportamento está associado a diminuição na concentração de partículas de SiC, as quais atuam como reforço da matriz, diminuindo o caminho médio de propagação das trincas (K_{Ic}).

- O aumento da dureza também foi acompanhada da maior concentração de caulim no compósito, resultado da maior concentração de alumina na microestrutura.
- Dependendo da composição, os compósitos SiC – Caulim - Al, podem ser usados em aplicações que envolvam elevada resistência mecânica à flexão (160 a 300 MPa), baixo peso e elevada dureza superficial (180 a 472 MPa, propriedades estas muito superiores a de seus materiais constituintes isoladamente.
- Uma vantagem adicional refere-se ao custo do compósito, já que o caulim é uma matéria-prima natural de baixo custo, fornecedor de sílica e alumina, podendo ser usado em até 40% em substituição ao SiC na composição, melhorando as propriedades finais em relação ao SiC – Al puro.

8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

A partir deste trabalho, um grande leque de possibilidades de estudos futuros podem ser sugeridos, contudo, os que elegemos mais prioritários são os seguintes:

- Estudos de corrosão do compósito.
- Estudos de resistência à abrasão e ao impacto.
- Estudos de tratamentos térmicos x propriedades.

9 REFERÊNCIAS

- 1- CHAWLA K., Krishan. **Composite Materials, Science and Engineering**. Springer-Verlag NY, 1987.
- 2- CHAWLA K., Krishan. **Ceramic Matrix Composites**. Chapman & Hall, 1993.
- 3- MATTHEWS, F. L. and RAWLINGS, R. D. **Composite Materials: Engineering and Science**. Chapman & Hall, 1994.
- 4- OHNABE, H., MASAKI S., ONOZUKA M., MIYAHARA K., SASA T. **Potential** Application of Ceramic Matrix Composites to Aero-engine Components. **Composites**. Part A: Applied Science and Manufacturing, 1999.
- 5- TRAVITZKY, N.A. Microstructure and Machanical Properties of Alumina/Copper Composites Fabricated by Different Infiltration Techniques. **Materials Letters**, p. 114-117, 1998.
- 6- GHOMASHCHI M. R. Fabrication of Near Net-shaped Al-based Intermetallics Matrix Composites. **Journal of Materials Processing Technology** 112, pp. 227-235, 2001.
- 7- CORDOVILLA C. G., LOUIS E., NARCISO J. Pressure infiltration of packed ceramic particulates by liquid metals. *Acta Materialia* Vol. 47, 18, pp. 4461-4479. **Acta Metallurgica Inc.**, 1999
- 8- GUPTA M., LING S. **Microstructure and mechanical properties of hypo/hyper - eutectic Al-Si alloys synthesized using a near-net shape forming technique**. **Journal of Alloys and Compounds** 287, pp. 284-294, 1999

9- LIU W., KOSTER U. Microstructures and properties of interpenetrating alumina/aluminium composites made by reaction of SiO₂ glass preforms with molten aluminium. **Materials Science and Engineering A210**, pp. 1-7, 1996

10- CAYRON C. TEM study of interfacial reactions and precipitation mechanisms in Al₂O₃ short fiber or high volume fraction SiC particle reinforced Al-4Cu-1Mg-0.5Ag squeeze-cast composites. **Thèse N° 2246 École Polytechnique Fédérale de Lausanne - France**, pp. 6-13, 2000

11- OH S. Y., CORNIE J.A., RUSSEL K.C.. Wetting of Ceramic Particulates with Liquid Aluminum Alloys: Part I. Experimental Techniques. **Metallurgical Transactions A**, Vol. 20A, pp. 527-532, 1989

12- WILLIAM D. CALLISTER JR., **Materials Science and Engineering Introduction**, 5^a Ed., John Wiley & Sons, 1999.

13- GARBELLINI O., MORANDO C., BILONI H., PALACIO H.. Infiltration of saffil alumina fiber with AlCu and AlSi alloys. **Scripta Materialia**, Vol. 41, No. 2, pp. 187-193, 1999

14- HEMANTH J. Action of Chills on soundness and Ultimate Tensile Strength (UTS) og Aluminum-Quartz Particulate Composites. **Journal of Alloys and Compounds** No. 296, pp. 193-200, 2000

15- Process

Disponível em: <http://www.amc-mmc.co.uk/>

Acesso em: 13 de fevereiro de 2007.

16- Process for manufacturing MMCs

Disponível em: <http://207.178.131.112/intro/index.html>

Acesso em: 22 de novembro de 2005.

- 17- MORTENSEN A., MASUR L.J., CORNIE J.A., FLEMINGS M.C. Infiltration of Fibrous Preforms by a Pure Metal: Part I. Theory. **Metallurgical Transactions A**, Vol. 20A, pp. 2535-2547, 1989

- 18- HWU, Boq-Kong, LIN, Su-Jien, JAHN, Min-Tem. Effects of Process Parameters on the properties of Squeeze-Cast SiCp-6061 Al Metal-Matrix Composite. **Materials Science & Engineering A**. A207, 1996, pp.135-141.

- 19- “**SiC composite**”. Disponível em:
<http://composite.about.com/library/glossary/s/bldef-s5145.htm>.
 Acesso em: 10 de janeiro de 2005.

- 20- COUPARD, D.; GONI, J.; SYLVAIN, J.F. Fabrication and Squeeze Casting infiltration of Graphite/Alumina Preforms. **Journal of Materials Science**, nº.34, pp.5307-5313, 1999.

- 21- ALONSO A., PAMIES A., NARCISO J., CORDOVILLA C.G., LOUIS E.. Evaluation of the Wettability of Liquid Aluminum with ceramic Particulates (SiC, TiC, Al₂O₃) by Means of Pressure Infiltration. **Metallurgical Transactions A**, Vol. 24A, pp. 1423-1432. 1993

- 22- MORTENSEN A., CORNIE J.A. On the infiltration of Metal Matrix Composites. **Metallurgical Transactions A**, Vol. 18A, pp. 1160-1163. 1987

- 23- YAO L., SASAKI G. FUKUNAGA H. Reactivity of aluminum borate whiskers reinforced aluminum alloys. **Material Science and Engineering A225**, pp. 59-68. 1997

- 24- IMBENI V., HUTCHINGS I. M., BRESLIN M. C.. Abrasive wear behaviour of an Al₂O₃ - Al co-continuous composite. **Wear**, 233-235, pp. 462-467. 1999

- 25- NAVARRO, J.E.E. Materias Primas para la Fabricación de Pavimentos y Revestimientos Cerâmicos. **Cerâmica Informazione**.

- 26- GOMES M. T. O., FERNANDES P. C. S., VALENÇA A. C. V. Caulim para Revestimento de Papéis e Cartões.
- 27- TIMINGS, R. L. **Engineering Materials**. Longman, vol 1, 2ª ed. Edinburg Gate-England, 1998, p. 160-162.
- 28- NADAL F.C.N. Estudo da viabilidade de infiltração de alumínio fundido em pré-formas cerâmicas. **Dissertação de Mestrado** - Universidade Estadual de Ponta Grossa, 101 p, 2004.
- 29- PESSA, S. L. R. O uso de caulim “in natura” e alumínio no desenvolvimento de compósito de matriz cerâmica. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Ponta Grossa, 70 p, 2005.
- 30- BARRETO, H. R. B. Investigação da infiltração por compressão de alumínio fundido em pré-formas porosas de carbetto de silício. **Dissertação de Mestrado** - Universidade Estadual de Ponta Grossa, 114 p, 2005.
- 31- RODRÍGUEZ-REYES, M., PECH-CANUL, M. I., RENDÓN-ANGELES, J.C, LÓPEZ-CUEVAS, J. Limiting the development of Al_4C_3 to prevent degradation of Al/SiC_p composites processed by pressureless infiltration. **Composites Science and Technology**, pp. 1056 – 1062. 2006.
- 32- DEMIR, A. , NECAT, A . Effect of gas pressure infiltration on microstructure and bending strength of porous Al_2O_3/SiC – reinforced aluminium matrix composites. **Composites Science and Technology**, pp. 2067 – 2074. 2004
- 33- ORTEGA-CELAYA, F., PECH-CANUL, M. I., LÓPEZ-CUEVAS, J. RENDÓN-ÁNGELES, J. C., PECH-CANUL, M. A. Microstructure and impact behavior of Al/SiC_p composites fabricated by pressureless infiltration with different types os SiC_p. **Journal of Materials Processing Technology**, pp. 368-373. 2007.

- 34- PECH-CANUL, M. I., MAKHOUF, M. Processing of Al-SiC_p Metal Matrix Composites by Pressureless Infiltration of SiC_p Preforms. **Journal of Materials Synthesis and Processing**, pp. 35-52. 2000.
- 35- ALTINKOK, N., Microstructure and Tensile Strength Properties of Aluminum Alloys Composites Produced by Pressure-Assisted Aluminium Infiltration of Al₂O₃/SiC Preforms. **Journal of Composite Materials**, pp. 1533-1543. 2004.
- 36- AHLATCI, H., CANDAN, E., ÇIMENOGLU, H. Mechanical Properties of Al-60 Pct SiC_p Composites Alloyed with Mg. **Metallurgical and Materials Transactions A**, pp. 2127-2141. 2004.
- 37- THÜNEMANN, M., BEFFORT, O. , KLEINER, S., VOGT, U. Aluminum matrix composites based on preceramic-polymer-bonded SiC preforms. **Composites Science and Technology**, pp. 2377 – 2383. 2007.
- 38- ZHU, Y., HUANG, Z., DONG, S., YUAN, M. JIANG, D. Fabricating 2.5 D SiC_f/SiC Composite Using Polycarbosilane/SiC/Al Mixture for Matrix Derivation. *Journal of the American Ceramic Society*. pp. 969-972. 2007.
- 39- SANTOS, P.S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2^a edição, Ed. Edgar Blucher Ltda, São Paulo. Volume 1, pag. 175-209.
- 40- RODRIGUEZ, A. M. Resíduo de granito e outras matérias-primas para a fabricação de grês porcelanato. **Dissertação de Mestrado** - Universidade Estadual de Ponta Grossa, 141 p, 2004.
- 41- PECH-CANUL, M. I., KATZ, R. N., MAKHLOUF, M. M., PICKARD, S. The role of silicon in wetting and pressureless infiltration of SiC_p preforms by aluminum alloys. **Journal of Materials Science**. pp. 2167-2173, 2000

APÊNDICE A

Ilustração fotográfica das etapas de obtenção do compósito.



Figura A1 Etapas do processo “squeeze – casting”

1. Preparação da prensa e aquecimento das pré-formas.
2. Colocação das pré-formas no interior da prensa.
3. Fusão do alumínio (retirada do forno).
4. Transferência do alumínio fundido para a prensa.
5. Aplicação da pressão.
6. Colocação da peça infiltrada no interior do forno para retirada do excesso de alumínio.
7. Abertura do forno.
8. Retirada das peças infiltradas.

Na seqüência, as peças foram retificadas.

- Ilustração fotográfica da reação de redução da sílica.

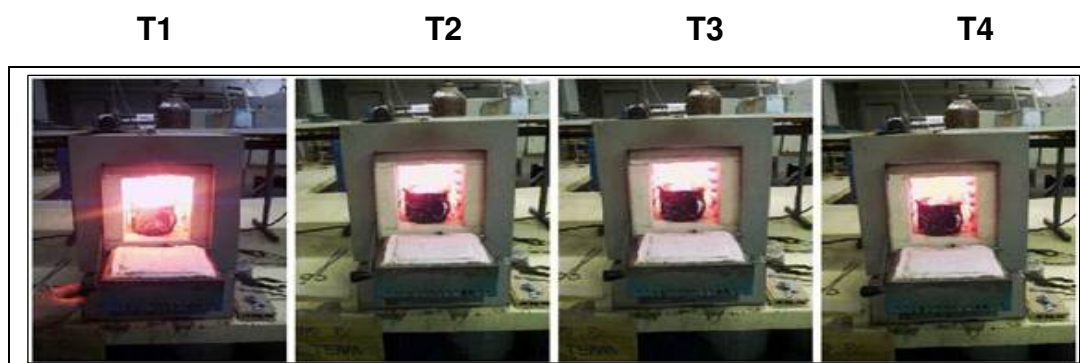


Figura A.2 Momentos da reação exotérmica em diferentes tempos: $T1 < T2 < T3 < T4$.

Com o passar do tempo a liberação do calor é reduzida devido a diminuição na velocidade da reação de óxido-redução com o deslocamento da reação para a direita.

Esta reação exotérmica ocorre devido a redução da sílica e silicatos pelo alumínio fundido presentes no caulim. Com a redução da sílica o alumínio se oxida formando alumina e silício. Esta redução do SiO_2 e oxidação do alumínio foi demonstrada pela equação abaixo proposta por Liu e Köster [9] em 1995.

