

Preparação e caracterização de materiais compósitos SiC/caulim/Al via “squeeze-casting”

(Preparation and characterization of SiC/kaolin/Al composite materials by squeeze-casting)

M. Freitas, S. A. Pianaro, F. N. Nadal, S. M. Tebcherani, E. A. T. Berg

Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos – LIMAC, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Av. Carlos Cavalcanti, 4748, P. Grossa, PR 84030-900 sap@uepg.br

Resumo

Na busca de materiais com propriedades diferenciadas, vem aumentando nos últimos anos as pesquisas em materiais compósitos. Um dos importantes métodos de fabricação destes compósitos é o processo de infiltração sob pressão de metal fundido denominado “squeeze-casting”. Este processo oferece algumas vantagens, tais como facilidade de produzir o compósito, baixo custo e capacidade de formação de estruturas em rede. Neste trabalho foram produzidos e caracterizados compósitos SiC-Al, com concentrações em caulim variando entre 10 e 50% em substituição a fase majoritária SiC. As pré-formas cerâmicas foram produzidas controlando-se a fração granulométrica do SiC/caulim para uma melhor infiltração. Estas pré-formas, após sinterização a 1100 °C/1 h, resultaram altamente porosas, sendo a porosidade aumentada com o aumento do caulim em substituição ao SiC. Análises de DRX mostraram a existência de partículas de quartzo além da fase SiC como constituintes das pré-formas. Durante o processo de infiltração e tratamento térmico, o alumínio no estado líquido reagiu preferencialmente com o quartzo e outros aluminossilicatos da pré-forma reduzindo-os, precipitando alumina e silício na microestrutura, a qual apresentou também alumínio em excesso que não reagiu no processo. A sílica e os silicatos da pré-forma, ao reagirem preferencialmente com o alumínio, evitaram a reação do Al com o SiC, prevenindo a formação da fase Al_4C_3 , a qual é altamente higroscópica e causa a degradação do compósito. Dependendo da composição, os compósitos SiC-caulim-Al desenvolvidos neste trabalho, podem ser usados em aplicações que envolvam elevada resistência mecânica à flexão (240 a 300 MPa), baixa densidade e dureza superficial entre 180 e 380 kgf/mm².

Palavras-chave: compósitos CMC, microestrutura, carbeto de silício, infiltração, caulim, “squeeze-casting”.

Abstract

In search of materials with different properties, has been increasing the research on composite materials in recent years. One of the important methods of manufacturing these composites is the process of metal casting infiltration under pressure called squeeze-casting. This process offers some advantages, such as ease of producing the composite, low cost and ability to form network structures. In this work were produced and characterized Al-SiC composites, with concentrations in kaolin ranging between 10 and 50% in place to SiC majority phase. The ceramic pre-forms were produced to controlling the fraction of the size SiC/kaolin for better infiltration. These pre-forms after sintering at 1100 °C/1 h resulted highly porous, and the porosity increased with the increase of kaolin in place to SiC particles. XRD analysis showed the existence of quartz particles beyond the SiC phase. During the infiltration and heat treatment process, the liquid aluminum reacted preferably with quartz and other aluminosilicates particles of the pre-form reducing them, precipitating alumina and silicon in the microstructure, which also presented aluminum in excess that not reacted in the process. The silica and silicates of pre-form, reacted preferably with the aluminum, preventing the formation of Al_4C_3 phase, which is highly hygroscopic and causes the composite degradation. Depending on the composition, the SiC - kaolin - Al composite developed in this work, can be used in applications involving high bending mechanical resistance (240 to 300 MPa), low density and hardness surface between 180 and 380 kgf/mm².

Keywords: CMC composites, microstructure, silicon carbide, infiltration, kaolin, squeeze-casting.

INTRODUÇÃO

Os compósitos são materiais que possuem fases químicas e/ou físicas distintas, distribuídas no interior de uma fase contínua, denominada matriz [1]. Os CMCs (Compósitos de Matriz Cerâmica) são os mais recentes no campo dos compósitos. A correta escolha da matriz e do reforço, com

vista ao seu processamento e composição química, são fatores de elevada importância para um bom desempenho do mesmo. Contudo, um outro importante fator que influencia diretamente em seu desempenho é a presença de uma região de interface na junção cerâmica/metal, a qual possui importância fundamental nas propriedades finais do material [2].

Os compósitos cerâmica/metal têm potencial aplicação na indústria aeroespacial, automotiva e em outras aplicações estruturais diversas, devido à combinação de propriedades físicas e mecânicas dos metais e das cerâmicas. Combinam as propriedades dos metais, tais como, elevada ductilidade e tenacidade, com as propriedades de elevado módulo e resistência das cerâmicas. Estes materiais avançados apresentam uma vantajosa alternativa de alta performance em projetos de engenharia aeronáutica, considerando sua baixa relação resistência-peso na fabricação de componentes [3].

Devido ao seu elevado potencial tecnológico para fabricação de compósitos, o carbetto de silício tem sido bastante estudado na literatura como matriz em processos de infiltração de alumínio por “squeeze-casting”. As propriedades deste tipo de compósito são bastante dependentes de vários fatores importantes, tais como tamanho médio de partícula e sua distribuição de tamanhos, forma da partícula, das propriedades do metal líquido (tensão superficial, viscosidade), molhamento das partículas pelo metal fundido (interface líquido-sólido) e das condições experimentais tais como pressão, tempo e temperatura de infiltração, da atmosfera, da altura da pré-forma e da porcentagem volumétrica de SiC que faz parte da matriz [4, 5]. Por um lado, longos períodos de infiltração e pequenos tamanhos de partícula afetam positivamente os valores de módulo de ruptura do compósito, por outro, a presença de Si recobrando as partículas de SiC prejudicam esta propriedade, reduzindo a resistência mecânica. Sob condições ótimas de infiltração, podem ser obtidos compósitos com 300 MPa de resistência mecânica e porosidade menor que 3% [4].

Variando-se a pressão e a temperatura de infiltração de uma liga de alumínio contendo 10% de Si e 1,2% de Mg em pré-formas de Al_2O_3/SiC , podem ser obtidos compósitos com um leque de valores de resistência mecânica entre 70 e 558 MPa e densidades que podem variar entre 1,78 e 2,78 g/cm^3 , respectivamente [6].

Compósitos de baixa densidade (1,99 g/cm^3) e com valores de resistência mecânica entre 380 e 441 MPa podem ser obtidos pela infiltração de pós de Al – SiC por polímero. Durante a pirólise do polímero, o alumínio ativo reage com as atmosferas de carbono e nitrogênio presentes, formando fases de AlN e Al_4Si_3 e também a fase Al_4C_3 [7]. Normalmente, a infiltração de carbetto de silício puro com alumínio é caracterizada pela presença da fase Al_4C_3 na microestrutura, a qual é higroscópica e compromete as propriedades do compósito [8, 9].

Processos químicos também têm sido empregados [10]. Uma espuma cerâmica constituída por Al_2O_3/SiC pode ser obtida a partir de uma suspensão aquosa constituída por sulfato de alumínio, sulfato de amônio e pó de carbetto de silício. Sob tratamento térmico, as partículas de SiC são 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 . Valores máximos de 271 MPa de resistência foram caracterizados neste trabalho.

Estudos do efeito de variáveis de processamento de

compósitos obtidos a partir de um sistema particulado SiC_p-6061 infiltrado com Al [11] indicaram que o resfriamento rápido em água melhorou as propriedades de resistência à flexão e dureza do compósito em comparação com os compósitos resfriados segundo taxa normal do forno. Também, a diminuição do tamanho de partículas de SiC de 85 para 14 μm aumentou os valores de resistência mecânica e dureza. A realização de tratamentos térmicos próximos a temperatura de eutético também favoreceram a obtenção de compósitos com maior resistência. Constatou-se também que o emprego de sílica como ligante favoreceu o aumento da resistência mecânica.

Outro sistema particulado estudado, baseado no sistema Al-SiC_p-Mg [12], mostrou que o Mg produz a formação de precipitados Mg_2Si na matriz, diminuindo a 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.

Compósitos com valores de resistência mecânica superior a 500 MPa foram obtidos a partir de pré-formas de SiC recobertas com polimetilsiloxano (PMA) processadas via “spray-dryer” e infiltradas com alumínio via “squeeze-casting” [13].

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-silício (ALCOA AlSi 11-838).

Preparação e caracterização das matérias-primas

O carbetto de silício (SiC), com tamanho médio de partícula 125 μm , foi moído a seco em moinho de bolas e separado em diferentes frações granulométricas através de peneiras Granutest ABNT malhas 200, 325 e 400. Desta maneira, foram obtidas três distribuições de tamanho de partícula: aquelas passantes em malha 200 e retidas em malha 325 (denominadas 200), as passantes em malha 325 e retidas em malha 400 (denominadas 325) e as passantes em malha 400 (denominadas 400). Parte dos finos (passante em malha 400) foi moída a úmido por 3 h 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 à composição com o objetivo de aumentar a resistência mecânica dos corpos-de-prova à verde. Estudos prévios de compactação dos corpos-de-prova realizados em nosso laboratório, utilizando a fração 200 com a adição da fração fina, resultaram em melhor trabalhabilidade à verde, com uma porosidade elevada, sendo esta fração escolhida para formular as composições deste trabalho.

O caulim Campo Alegre apresenta em sua composição uma fração de partículas de quartzo mais grosseira em adição ao quartzo coloidal também presente [14]. Com o objetivo de reduzir seu tamanho, esta matéria-prima foi moída até que não fosse obtido resíduo em peneira de malha 400 μm .

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

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 XRD6000.

Composição, preparação e caracterização das pré-formas cerâmicas

As composições das pré-formas (Tabela I) foram preparadas por misturas de percentuais em massa de finos SiC e caulim ao carbeta 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. A composição SiC-Al sem adição de caulim foi preparada com o objetivo de estudar as propriedades físicas e mecânicas em comparação com os compósitos contendo caulim. Análises estruturais não foram realizadas neste sistema tendo em vista que o mesmo já foi estudado previamente num trabalho anterior [15] utilizando o mesmo sistema de infiltração empregado no presente trabalho, o qual comprovou a formação da fase Al_4C_3 no compósito SiC-Al puro, corroborando com outros estudos [7-9]. Definidas as composições, as matérias-primas foram pesadas em balança digital Marte AS5500, misturadas e homogeneizadas com a adição de 10% de água para fornecer plasticidade ao processo de conformação. As composições foram então granuladas em peneira de “nylon” com abertura de 0,5 mm e acondicionadas em saco plástico para posterior conformação.

Tabela I - Composições das pré-formas.

[Table I - Pre-forms compositions.]

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

Os corpos de prova foram confeccionados em molde de aço inox com dimensões internas de 13 mm x 60 mm, sob pressão de 65 kgf/cm² em prensa hidráulica Schultz PHS de 15 ton. Após conformação por prensagem, os corpos de prova foram secados em estufa (110 °C/4 h) e sinterizados em forno elétrico EDGCON 5P-3000 a 1100 °C por 3 h.

A caracterização das pré-formas porosas sinterizadas seguiu a metodologia sugerida [16]. Os seguintes ensaios cerâmicos foram realizados: retração linear, absorção de água, densidade aparente e real, porosidade aparente, e módulo de ruptura à flexão.

Infiltração das pré-formas cerâmicas e caracterização dos compósitos

O processo de infiltração foi realizado seguindo-se as etapas apresentadas na Fig 1. As pré-formas sinterizadas foram inicialmente pré-aquecidas 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.

A câmara da prensa de infiltração passou por limpeza e lubrificação com pasta Molykote G e grafite em pó, sendo, posteriormente, pré-aquecida entre 250° e 300 °C. De acordo com a ilustração da Fig. 1, em **a** as pré-formas foram transferidas rapidamente para a câmara de infiltração e o alumínio fundido foi vertido sobre as mesmas em **b**. Uma pressão de 70 MPa foi aplicada ao conjunto por um pistão hidráulico, possibilitando a infiltração do alumínio nos poros da pré-forma como ilustrado em **c**. Finalmente, em **d** foi retirado o compósito com excesso de alumínio superficial. Cumpridas estas etapas, os corpos de prova infiltrados foram levados novamente ao forno para remover o alumínio superficial excedente. Após resfriamento, os compósitos passaram por um acabamento superficial, sendo lixados em rebolos de retificação SiC Carborundum, modelo anel tipo 2.

As densidades dos compósitos foram determinadas pelo método de Arquimedes. A resistência mecânica à flexão dos corpos-de-prova foi determinada em máquina de ensaios Shimadzu AG-I 10kN. Amostras dos compósitos

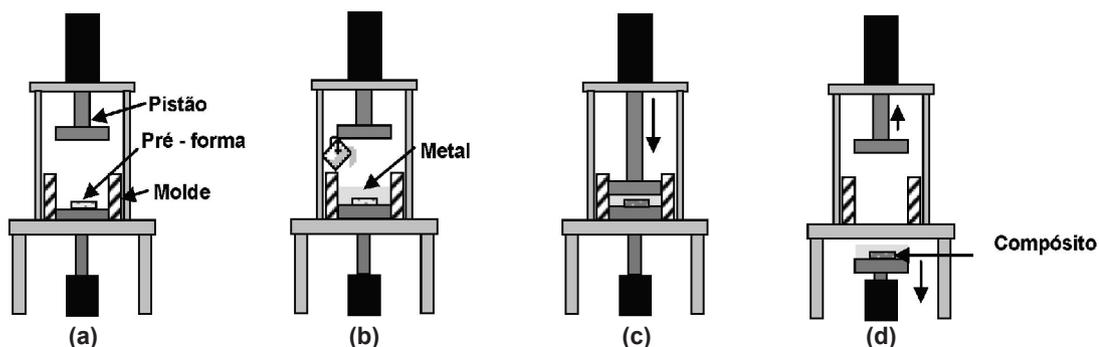


Figura 1: Procedimentos do processo de infiltração das pré-formas cerâmicas.

[Figure 1: Procedures for the ceramic pre-forms infiltration process.]

foram submetidas ao ensaio de microdureza Vickers em um microdurômetro Shimadzu HVM-2. Os dados de dureza foram obtidos em regiões aleatórias. Na análise foi utilizada uma carga de 2 kg sob um tempo de aplicação de 30 s. Os resultados obtidos corresponderam à média de 5 pontos para cada composição.

A análise microestrutural foi feita por microscopia eletrônica de varredura em equipamento Shimadzu SS550. Para tanto, as amostras foram cortadas em máquina policorte de baixa rotação (Buehler Isomet-Low Speed Saw) em óleo de corte Quimatic-II. Após o embutimento das amostras em resina de poliéster, estas foram lixadas com lixas de carbeto de silício (Norton) de rugosidade 150, 320, 400 e 600 e polidas com suspensão de alumina 1,0 e 0,3 μm , respectivamente, em politriz Arotec APL-4. Finalmente, suas superfícies foram limpas em ultra-som para remoção dos resíduos de polimento e em seguida secadas em estufa.

A determinação das fases foi feita por difração de raios X em um equipamento Shimadzu XRD6000. As composições das pré-formas na forma de pós foram calcinadas a 1100 °C em mufla elétrica. Após, 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.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização granulométrica das composições

Na Fig. 2 são apresentadas as curvas de distribuição granulométrica correspondentes ao SiC 200, SiC 325 e SiC 400, com a adição de 10% de finos de SiC. A distribuição apresenta-se heterogênea devido a presença dos finos de SiC, caracterizado na curva por apresentar 100% de suas partículas com tamanhos inferiores a 30 μm . Considerando-se apenas as curvas referentes às frações mais grosseiras, verifica-se uma distribuição homogênea e estreita com tamanhos médios de partícula d_{50} iguais a 70 μm , 50 μm e 40 μm , respectivamente, para as frações SiC 200, SiC 325 e SiC 400. Nos estudos prévios realizados, foi constatado

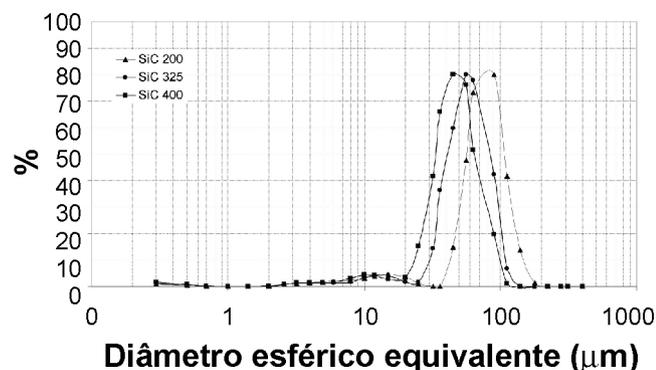


Figura 2: Curvas de distribuição de tamanho de partícula do SiC 200, SiC 325 e SiC 400.

[Figure 2: Particle size distribution curves of SiC 200, SiC 325 and SiC 400.]

que para as condições experimentais atuais, os melhores resultados foram obtidos nos corpos-de-prova constituídos pela fração granulométrica SiC 200, já que houve infiltração completa das pré-formas. Para a infiltração completa de pré-formas constituídas por distribuição mais fina de tamanhos de partícula, tornou-se necessário aumentar a pressão em conjunto com a temperatura de infiltração, causando dificuldades ao processo. Assim, neste trabalho adotou-se como condição otimizada para formação da matriz a composição formada por SiC 200 + 10% de finos, pré-aquecimento da pré-forma a 250 °C, temperatura de fusão do alumínio de 850 °C e pressão de infiltração de 70 MPa.

Na Fig. 3 são apresentados os gráficos de distribuição granulométrica correspondentes às diferentes adições de caulim à matriz SiC, de acordo com as composições apresentadas na Tabela I. Com a adição do caulim surgiu uma distribuição de partículas bastante larga, cuja concentração variou com a quantidade de caulim adicionado, resultando numa bastante heterogênea distribuição final de tamanho. Obviamente, a distribuição com maior concentração de finos corresponde à composição C50. 100% das partículas da matéria-prima caulinitica apresentaram diâmetro inferior a 60 μm , sendo atribuído a fração mais grosseira desta distribuição, às partículas de quartzo presentes como impureza nesta matéria-prima.

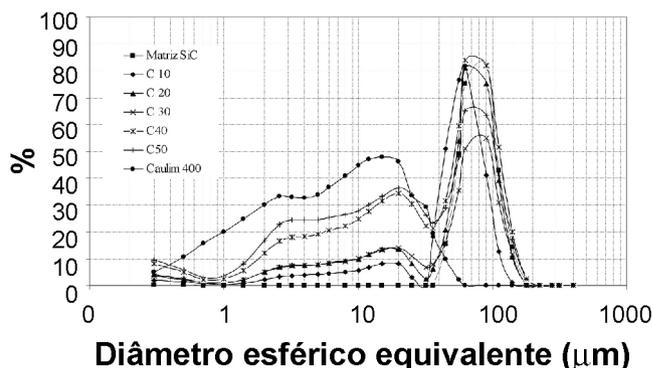


Figura 3: Curvas de distribuição de tamanho de partícula para a composição da matriz SiC sem e com diferentes adições de caulim e da matéria-prima caulim.

[Figure 3: Particle size distribution curves for SiC matrix composition with and without different kaolin addition, and for kaolin raw material.]

Caracterização física das pré-formas cerâmicas

Na Tabela II são apresentadas as propriedades de absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), densidade aparente (DA) e densidade real (DR) das pré-formas cerâmicas sinterizadas, correspondentes as três frações granulométricas do SiC, ou seja, SiC 200, SiC 325 e SiC 400 e das composições C10 a C50 estabelecidas na Tabela I.

A porosidade aparente dos sistemas SiC aumentou com a diminuição do tamanho de partícula da matriz, resultando numa maior absorção de água e diminuição da densidade aparente que variou de 1,71 g/cm³ para o SiC 200 para 1,53

Tabela II - Propriedades físicas das pré-formas de SiC e SiC/caulim.
 [Table II - Physical properties of SiC/kaolin and SiC pre-forms.]

Composição	Abs. Água (%)	Porosidade Aparente (%)	Densidade Aparente (g/cm ³)	Densidade Real (g/cm ³)	Mód. Ruptura (MPa)
SiC 200	27,71	46,27	1,71	3,10	0,66
SiC 325	31,30	49,53	1,62	3,10	--
SiC 400	34,63	51,40	1,53	3,10	--
C10	22,01	39,00	1,81	2,91	1,22
C20	19,50	36,22	1,90	--	1,53
C30	20,61	37,46	1,81	--	1,64
C40	24,33	41,28	1,72	--	1,23
C50	27,05	43,70	1,63	--	1,00

g/cm³ para o SiC 400. A densidade real dos corpos de prova contendo 100% de SiC foi de 3,10 g/cm³. A resistência mecânica das pré-formas contendo caulim foi muito superior a da pré-forma constituída somente por SiC + 10% de finos, facilitando muito o manuseio das peças para infiltração. Apenas 10% de caulim em adição ao SiC 200 foi suficiente para dobrar a sua resistência mecânica, atingindo um valor máximo de 1,64 MPa na composição C30. Acima de 30% ocorreu uma inversão e a resistência diminuiu, resultando em 1,23 e 1,00 MPa para as composições C40 e C50, respectivamente. Pode-se concluir destes resultados que acima de 30% de caulim, além da diminuição da densidade aparente, as partículas maiores de SiC deixam de atuar como reforço da matriz, tornando as pré-formas mais frágeis.

Na Fig. 4 são apresentadas as micrografias das pré-

formas sinterizadas com diferentes concentrações de caulim em comparação com a pré-forma sinterizada SiC 200 + 10% de finos SiC. Pode-se observar que com o aumento da concentração de caulim os poros maiores são preenchidos e as partículas de SiC ficam quase que totalmente recobertas pelas partículas da matéria-prima caulínica (composição C50). 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 SiC, formando uma placa refratária de elevada porosidade, porém, com tamanhos de poros reduzidos. Esta placa envolve os grãos de SiC e a porosidade volta a aumentar, diminuindo a densidade aparente de 1,90 g/cm³ (C20) para 1,63 g/cm³ (C50).

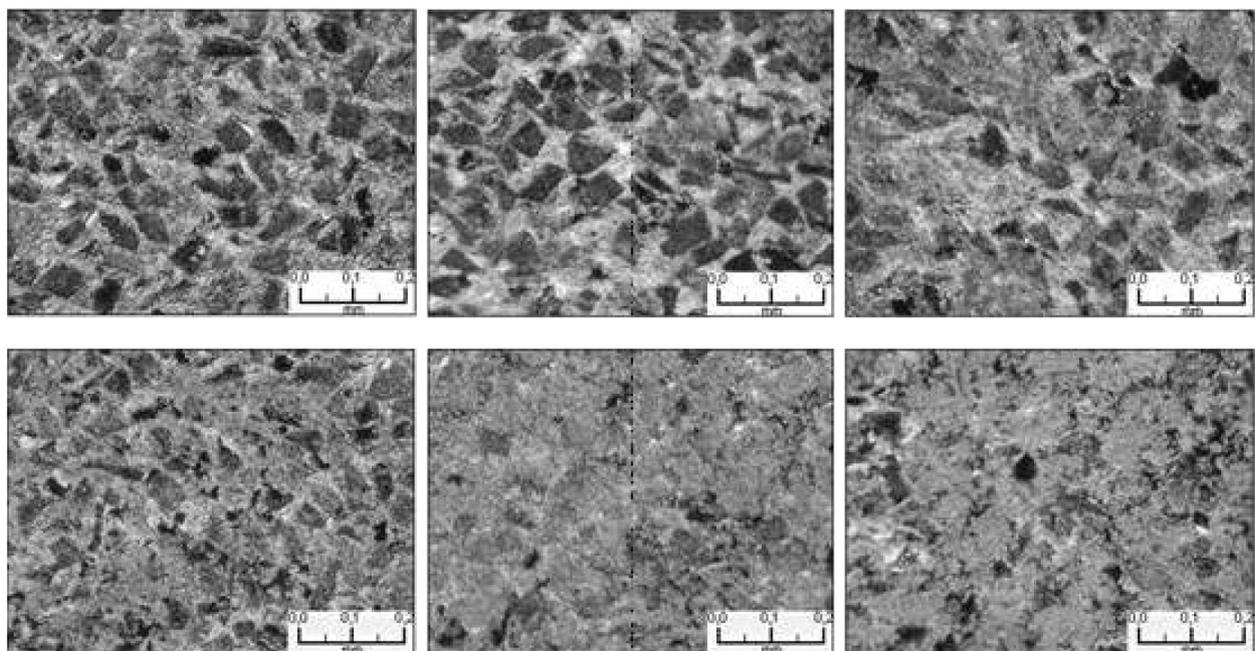


Figura 4: Micrografias das pré-formas: (a) SiC 200, (b) C10, (c) C20, (d) C30, (e) C40 e (f) C50.
 [Figure 4: Pre-forms micrographs: (a) SiC 200, (b) C10, (c) C20, (d) C30, (e) C40 and (f) C50.]

Caracterização das pré-formas e dos compósitos

Fases cerâmicas e microestrutura

Os resultados de DRX das composições C10 a C50 antes da sinterização indicaram as 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) e 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 [14]. Na Fig. 5 são apresentados os difratogramas de raios X dos pós calcinados a 1100 °C das composições C10 a C50, denominados C10POCAL, C20POCAL, CP30POCAL, CP40POCAL e C50POCAL.

Nestes difratogramas foram caracterizados somente picos relativos às fases SiC (“Moissanite – 5 ITH”) e SiO_2 (quartzo); contudo, de acordo com [16], por volta de 500 °C ocorre uma reação endotérmica que é devida a desidratação ou decomposição da caulinita formando a fase metacaulim de composição $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$. Em 925 °C as camadas de metacaulim se condensam para formar a fase espinélio com composição $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ pela saída de 1 mol de SiO_2 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 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, liberando um mol a mais de SiO_2 . Desta maneira, considerando que a temperatura de tratamento térmico para obtenção das pré-formas foi

1100 °C, além das fases SiC e SiO_2 caracterizadas por DRX, outros aluminossilicatos provavelmente estão presentes constituindo as pré-formas cerâmicas, não identificados nos difratogramas devido a sobreposição de outras fases. Observou-se também que com o aumento da quantidade de caulim na composição, os picos relativos ao quartzo foram aumentando de intensidade e os de SiC foram diminuindo.

Na Fig. 6 são apresentados os difratogramas de raios X das pré-formas infiltradas C10 a C50 em que foram caracterizadas as seguintes fases cerâmicas: carbeto de silício, SiC-“Moissanite-5/ITH” alumina (Al_2O_3), silício metálico (Si) e alumínio metálico (Al).

Fazendo-se uma comparação com os resultados dos difratogramas das pré-formas sinterizadas, há uma drástica transformação de fases oriunda da infiltração com o alumínio metálico. O quartzo reagiu fortemente no processo de infiltração. A presença de silício metálico sugere que o quartzo foi reduzido no processo pelo alumínio fundido, o que pode ser comprovado pela identificação de alumina no difratograma de raios X e desaparecimento dos picos relativos ao quartzo. O alumínio em excesso, que não reagiu com o quartzo da pré-forma, permaneceu como alumínio metálico. Verificam-se também nos difratogramas de raios X 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 se encontra presente no caulim como impureza.

A redução da sílica e formação de alumina, segue o mecanismo de reação [17] apresentado a seguir:

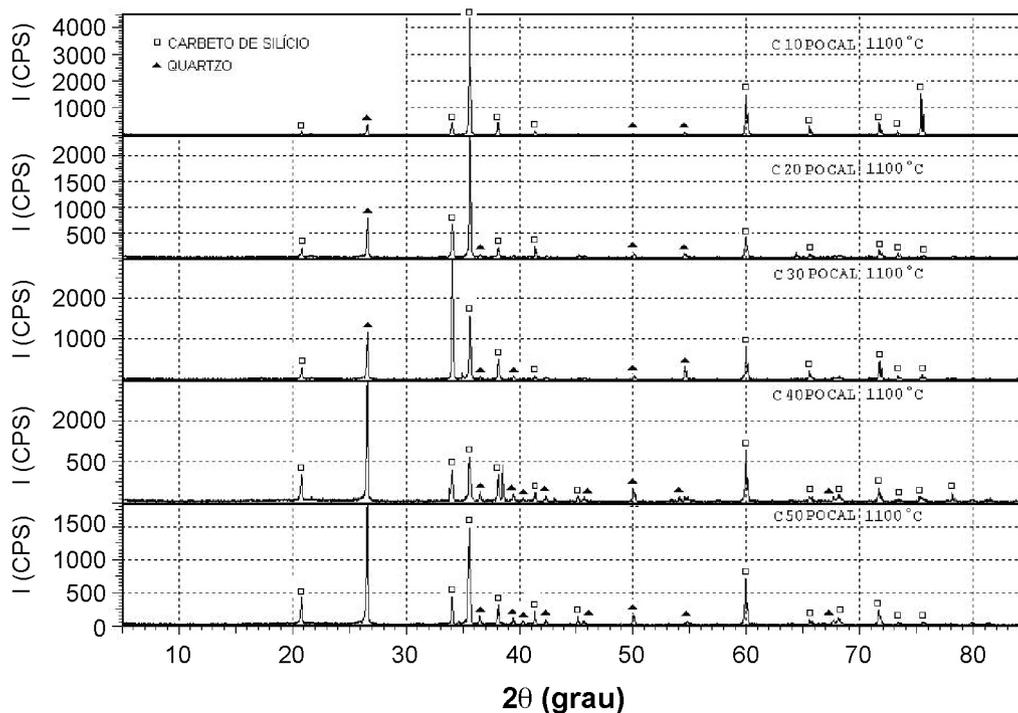


Figura 5: Difratogramas de raios X das pré-formas calcinadas com diferentes concentrações de caulim na composição. [Figure 5: X-ray diffraction patterns of calcined pre-forms with different concentrations of kaolin in the composition.]

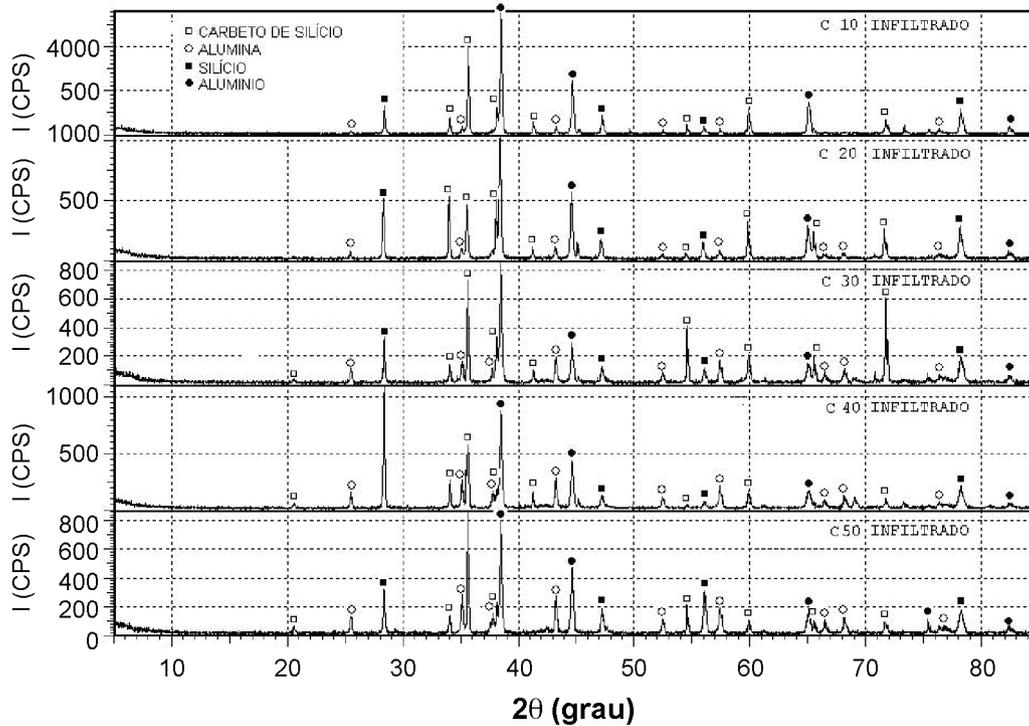


Figura 6: Difratoformas de raios X dos compostos C10 a C50.
[Figure 6: X-ray diffraction patterns of C10 to C50 composites.]

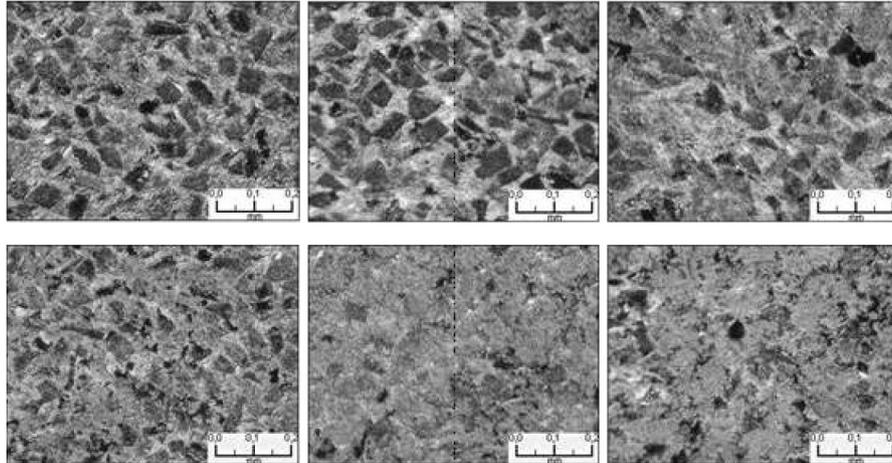
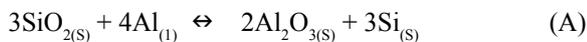
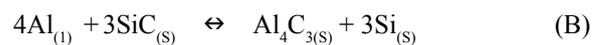


Figura 7: Microscopia ótica dos compostos SiC – Al sem e com diferentes concentrações de caulim.
[Figure 7: Optical microscopy of SiC-Al composites without and with different concentrations of kaolin.]



sendo *s* a conotação para designar sólido e *l* para líquido. O produto $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 [17]. O SiC permaneceu inalterado, ou seja, não reagiu com o alumínio metálico durante a infiltração, contudo, estudos mostram que a infiltração de SiC puro com alumínio pode gerar a fase Al_4C_3 [7-9],

segundo a reação:



A presença desta fase é deletéria resultando na degradação do composto, já que ela é instável e reage vagarosamente com a umidade atmosférica formando hidróxido de alumínio [9] conforme a reação:



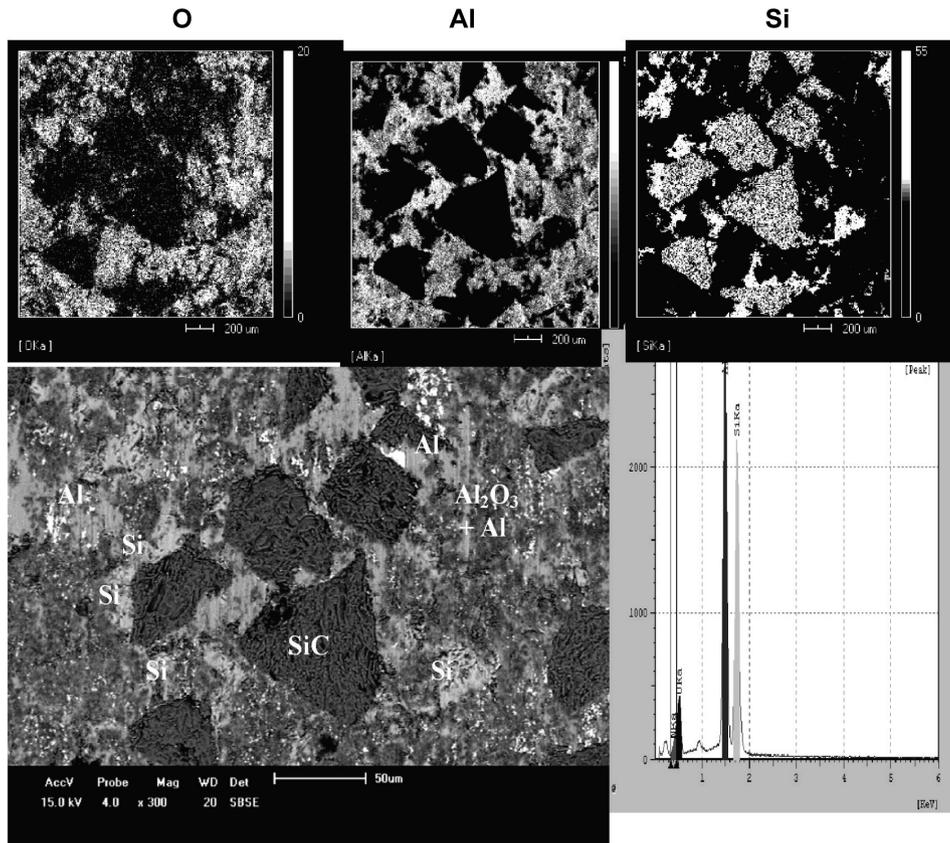


Figura 8: Mapeamento microestrutural por EDX dos elementos químicos do compósito C10.
 [Figure 8: Microstructural mapping by EDX of the chemical elements of C10 composite.]

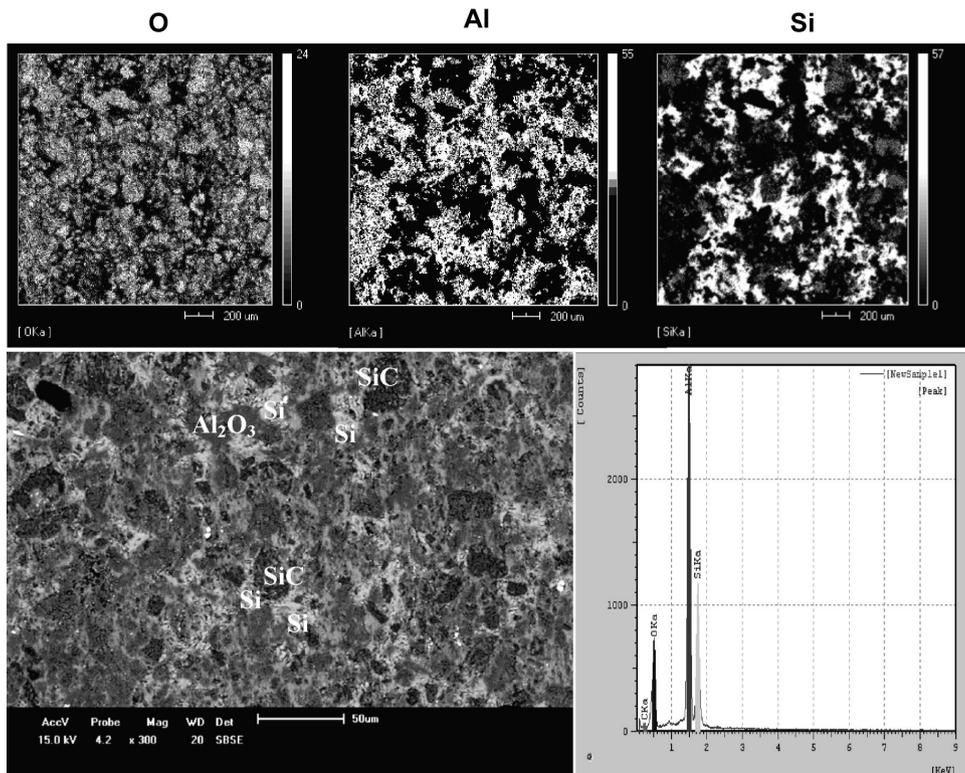


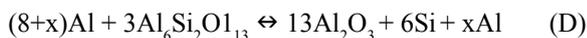
Figura 9: Mapeamento microestrutural por EDX dos elementos químicos do compósito C50.
 [Figure 9: Microstructural mapping by EDX of the chemical elements of C50 composite.]

Tabela III - Propriedades de resistência mecânica e de microdureza dos compósitos.

[Table III - Mechanical resistance properties and microhardness of the composites.]

Composição	Resistência mecânica à flexão (MPa)	Microdureza Vickers (kgf/mm ²)
SiC 200	160	180
C10	240	234
C20	260	247
C30	295	346
C40	300	333
C50	280	380

Outro potencial produto de formação é a fase Al₄SiC₄ [18]. Ela também é deletéria às propriedades do compósito. No presente estudo, nenhuma destas fases foi caracterizada. Esta constatação pode ser explicada pela reação preferencial do alumínio líquido com o quartzo e outros aluminossilicatos em altas temperaturas. Desta maneira, a corrosão dos grãos de SiC e formação da fase Al₄C₃ é evitada, a qual, em presença de umidade, conduz à reação de degradação apresentada em (C). Portanto, pode-se concluir que tanto a presença de quartzo, tal como a de outros aluminossilicatos, é essencial à formação de compósitos SiC/Al estáveis quanto à degradação em presença de umidade. Considerando a provável existência de mulita nas pré-formas cerâmicas, um exemplo de reação desta fase com o alumínio líquido [19] segue a reação:



Uma comparação entre as micrografias do compósito SiC 200-Al e dos compósitos SiC 200+caulim-Al, para diferentes concentrações em caulim, pode ser obtida na Fig. 7. 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 verificada 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 Fig. 4, ou seja, de suas respectivas pré-formas, evidencia-se claramente o forte poder reativo do alumínio sobre os agregados superficiais altamente porosos das pré-formas, resultando em microestruturas altamente densificadas.

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, foi realizado um estudo de mapeamento dos elementos por energia dispersiva de raios X (EDX) nas microestruturas dos compósitos caracterizadas por MEV. Estas análises foram realizadas nos compósitos contendo na composição inicial 10% em caulim (C10) e 50% em caulim (C50), ou seja, quantidades mínimas e máximas do aditivo

mineral. Os resultados são apresentados nas Figs. 8 e 9, respectivamente. A composição C10 é constituída por grãos grosseiros de SiC, angulares, com tamanho médio de 70 μm , os quais são facilmente visualizados pois contrastam facilmente na microestrutura por se apresentarem com uma tonalidade mais escura. A maior parte do silício caracterizado por EDX corresponde ao silício pertencente à fase SiC. O silício metálico, também presente, produto da reação (A), localiza-se próximo à fase SiC na microestrutura. O alumínio aparece distribuído pela microestrutura, normalmente próximo aos grãos de SiC, podendo apresentar-se na forma metálica (mais brilhante) ou combinado com oxigênio formando alumina, também produto da reação apresentada em (A) ou (D), se considerarmos a existência de mulita na pré-forma. Prova disto é que as regiões ricas em oxigênio na microestrutura sempre estão acompanhadas do elemento alumínio, sugerindo a formação de alumina, estando presente também alumínio metálico (mais brilhante). O espectro apresentado na figura mostra, de forma qualitativa, que as quantidades de silício e alumínio são mais ou menos equivalentes, apresentando ainda quantidades mais baixas do elemento oxigênio.

Na Fig. 9 é apresentada a análise dos elementos correspondentes à composição C50. Comparativamente, uma grande diferença microestrutural em relação à composição C10 pode ser constatada. Devido à quantidade menor de SiC, os grãos irregulares de SiC já não se destacam da microestrutura, sendo muitos deles recobertos pelas fases resultantes oriundas da infiltração. À 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. Em comparação com a composição C10, destacam-se principalmente as maiores quantidades de silício, alumínio e alumina na microestrutura. Considerando que existe uma quantidade muito superior em caulim e quartzo, de acordo com a reação (A), espera-se uma maior precipitação de alumina e, conseqüentemente, de silício na microestrutura, tal como observado na micrografia e comprovado por DRX na Fig. 6. O silício metálico, também aparece ao redor dos poucos grãos de SiC visíveis e também associado ao alumínio metálico. O espectro de EDX mostra claramente a maior quantidade de alumínio, seguido do silício e do oxigênio. Comparando com o espectro do compósito C10, a maior quantidade de alumínio e do oxigênio está associada a maior formação de alumina na microestrutura, assim como constatado nos difratogramas de raios X.

Propriedades de resistência mecânica e de dureza dos compósitos

Na Tabela III são apresentados os resultados das medidas de resistência à flexão e de microdureza dos compósitos obtidos.

Na preparação da pré-forma a 1100 °C, a caulinita transforma-se em mulita liberando SiO₂, o qual soma-se ao

SiO₂ 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. A 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 da 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 da fase 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.

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 até o limite de 40% em caulim.

CONCLUSÕES

Dependendo da composição, os compósitos SiC-caulim-Al, podem ser usados em aplicações que envolvam elevada resistência mecânica à flexão (240 a 300 MPa), baixa densidade e dureza superficial entre 180 e 380 kgf/mm². O alumínio fundido reage preferencialmente com o quartzo e outros aluminossilicatos da pré-forma reduzindo-os, precipitando alumina e silício na microestrutura, estando presente também 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 Al₄C₃, a qual é altamente higroscópica e causa a degradação do compósito. Com o aumento da concentração em caulim verificou-se um aumento na resistência mecânica e dureza do compósito. Este comportamento está associado a maior concentração de alumina na microestrutura. Acima de 40% em caulim, verificou-se uma pequena diminuição na resistência mecânica devido a diminuição na concentração de partículas de SiC, as quais atuam como reforço da matriz. 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.

REFERÊNCIAS

- [1] K. K. Chawla, *Composite Materials*, Science and Engineering, Springer-Verlag, New York (1987) 1.
 - [2] R. M. Nascimento, A. E. Martinelli, A. J. A. Buschinelli, *Cerâmica* **49**, 312 (2003) 178.
 - [3] H. Ohnabe, S. Masaki, M. Onozuka, K. Miyahara, T. Sasa, *Composites. Part A: Appl. Sci. Manufact.* **30**, 4 (1999) 489.
 - [4] M. I. Pech-Canul, M. Makhouf, *J. Mater. Synthesis Processing* **8**, 1 (2000) 35.
 - [5] C. Garcia-Cordovilla, E. Louis, J. Narciso, *Acta Mater.* **47**, 18 (1999) 4461.
 - [6] A. Demir, N. Altinkok, *Comp. Sci. Technol.* **64** (2004) 2067.
 - [7] Y. Zhu, Z. Huang, S. Dong, M. Yuan, D. Jing, *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 3 (2007) 969.
 - [8] J. C. Lee, J. P. Ahn, J. H. Shim, Z. Shi, H. I. Lee, *Scripta Mater.* **41**, 8 (1999) 895.
 - [9] M. Rodríguez-Reyes, M. I. Pech-Canul, J. C. Redón-Angeles, J. López-Cuevas. *Comp. Sci. Technol.* **66** (2006) 1056.
 - [10] N. Altinkok, *J. Comp. Mater.* **38**, 17 (2004) 1533.
 - [11] B. K. Hwu, S. J. Lin, M. T. Jahn, *Mater. Sci. Eng.* **A207** (1996) 135.
 - [12] H. Ahlatci, E. Candan, H. Çimenoglu, *Metall. Mater. Trans.* **35A** (2004) 2127.
 - [13] M. Thünemann, O. Beffort, S. Kleiner, U. Vogt, *Comp. Sci. Technol.* **67** (2007) 2377.
 - [14] A. M. Rodriguez, *Resíduo de granito e outras matérias-primas para a fabricação de grês porcelanato*, Dissertação de Mestrado, Depto. Eng. Mater. Ed. UEPG, PR (2004).
 - [15] H. R. B. Barreto, *Investigação da infiltração por compressão de alumínio fundido em pré-formas porosas de carbetto de silício*, Dissertação de Mestrado, Depto. Eng. Mater. Ed. UEPG, PR (2005).
 - [16] P. S. Santos, *Ciência e Tecnologia de Argilas*, Vol. 1, 2ª Ed., Edgar Blucher Ltda, S. Paulo, SP (1989) 175.
 - [17] W. Liu, U. Koster, *Mater. Sci. Eng.* **A 210** (1996) 1.
 - [18] M. I. Pech-Canul, R. N. Katz, M. M. Makhlof, *J. Mater. Sci.* **35** (2000) 2167.
 - [19] W. G. Fahrenholtz, K. G. Ewsuk, R. E. Loehman, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 10 (1998) 2533.
- (*Rec.* 19/09/2008, *Ac.* 24/10/2008)