



AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL E TRIBOLÓGICA DO COMPÓSITO COM MATRIZ AA2024 COM DISPERSÃO DE Al_4C_3 VIA MOAGEM DE ALTA ENERGIA¹

Éverton Rafael Breitenbach²
César Edil da Costa³
Masahiro Tomiyama⁴

Resumo

As ligas de alumínio da série 2XXX são reconhecidas pela resistência mecânica, proporcionada pelo tratamento térmico de precipitação. Neste trabalho foram investigadas as condições de contorno para atingir a formação “*in situ*” e a dispersão de Al_4C_3 na liga 2024 por meio da adição de grafite nesta matriz. A liga base foi obtida a partir dos pós elementares em moinho atritor e a adição de carbono em moinho excêntrico. Pela técnica de difração de raios X foi possível avaliar a formação do reforço em tempos de moagem próximos às 20 horas. Os valores de microdureza obtidos indicaram a melhoria nas propriedades mecânicas e o ensaio pino-disco conforme norma ASTM G99-95 mostrou que o compósito possui baixo coeficiente de atrito, pela presença lubrificante do carbono e um razoável baixo volume de material removido (VMR) devido à alta dureza do Al_4C_3 .

Palavras-chave: Compósito; Reforço; Metalurgia do pó; Carbono.

TRIBOLOGICAL AND MICROESTRUTURAL AVALIATION OF COMPOSITE AA2024 MATRIX WITH Al_4C_3 DISPERSED BY HIGH ENERGY MILLING

Abstract

The aluminum alloys of 2XXX series are recognized by mechanical strength, reached for thermal treatment named precipitation. At this work were studied the turning conditions to get “*in situ*” formation and dispersion of Al_4C_3 on 2024 alloy by graphite addition. The alloy matrix was obtained by attrition milling a mixture of starting powders; further addition of carbon was performed by means of a planetary mill. X-Ray diffraction analysis of powders showed the reinforcement formation on times next to 20 hours. The micro hardness values appointed that mechanical properties were improved and pin-on-disc test (ASTM G99-95) revealed the composite have low friction coefficient, due to lubricant carbon action and enough low volumetric wear due to high hardness of reinforcement Al_4C_3 .

Key words: Composite; Reinforce; Powder metallurgy; Carbon.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Aluno de mestrado da Universidade Estadual de Santa Catarina. Joinville, SC, Brasil. E-mail: evertonb74@hotmail.com

³ Prof. da Universidade Estadual de Santa Catarina, Joinville, SC, Brasil. Doutor em Engenharia Mecânica. E-mail: edil@joinville.udesc.br

⁴ Prof. da Universidade Estadual de Santa Catarina, Joinville, SC, Brasil. Doutor em Engenharia Mecânica. E-mail: masahiro@joinville.udesc.br



1 INTRODUÇÃO

É crescente a demanda por novos materiais que possuam maior resistência mecânica (principalmente a quente), estabilidade química e leveza em relação aos materiais tradicionais. Estes materiais avançados podem ser definidos como aqueles cuja síntese está longe das condições de equilíbrio. Como exemplo destes processos que estão em uso comercial, pode-se citar a solidificação rápida do estado líquido, síntese mecânica, processo a plasma e deposição a vapor. A obtenção do estado metaestável é feita por meio de forças dinâmicas externas que atuam no material, seja por fusão, evaporação, aplicação de pressão ou armazenamento de energia mecânica por meio de deformação plástica. O processamento adequado e tratamentos térmicos são combinados no sentido de aproveitar o estado de meta-estabilidade para obter materiais com composição química e microestrutura delineada, visando atingir determinada(s) propriedade(s).⁽¹⁾

Desde o aparecimento na indústria dos materiais compósitos de matriz de alumínio, adições de SiC e Al₂O₃ têm sido as mais estudadas, não somente do ponto de vista mecânico, mas também sob aspectos de resistência à corrosão e desgaste. Estes materiais têm boas combinações de leveza e resistência, devido às combinações de propriedades físicas e mecânicas que complementam alumínio e cerâmicas. Reforços à base de chumbo e grafite têm também sido estudados. Estudos recentes consideram a possibilidade de adicionar intermetálicos, a qual parece ser uma opção altamente interessante em vista das suas durezas e compatibilidades da matriz. Comportamentos frente à corrosão e desgaste são também melhorados, sendo todos estes fenômenos relatados pela existência de uma interface entre matriz e reforço.⁽²⁾

A mistura ou a moagem de pós (síntese mecânica) é uma técnica da metalurgia do pó para o processamento no estado sólido envolvendo repetidas soldagens, fraturas e resoldagens de partículas em um moinho de alta energia. A técnica foi originalmente desenvolvida para produzir superligas à base de níquel e ferro reforçadas por meio de dispersão de óxidos, as quais foram usadas em aplicações aeroespaciais. O termo síntese mecânica têm sido mundialmente adotado para nomear a técnica, que mostrou ser capaz de sintetizar uma variedade de ligas em equilíbrio e meta-equilíbrio a partir de pós elementares ou pré-ligas. As fases com meta-equilíbrio se constituem nas soluções sólidas supersaturadas, fases cristalinas metaestáveis, nanoestruturas e ligas amorfas.⁽³⁾ Além da adição de reforço, a síntese mecânica está sendo usada para promover a reação por moagem. Esta técnica foi usada pioneiramente por Jangg e a reação acontece no estado sólido, sendo feita a moagem da matriz em moinhos de alta energia sem a adição de agente de controle de processo, com o intuito de produzir uma fina dispersão de óxidos e carbeto na matriz, neste caso o alumínio. Tal dispersão é atingida pela adição de negro-de-fumo ou grafite na moagem e pelo controle da atmosfera (mistura de oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e ar seco). O produto final da moagem contém uma dispersão de Al₄C₃ e Al₂O₃ na matriz de alumínio, e a esta liga é dado o nome de Alumínio Reforçado por Dispersão (*DISPAL - Dispersion Strengthened Aluminium*).⁽⁴⁾

A formação de Al₄C₃ também pode ser atingida pela utilização de agente de controle de processo, sendo a decomposição deste material a fonte de carbono. Ambos, Al₄C₃ e Al₂O₃ podem atingir tamanhos submicrométricos ou até nanométricos, aumentando a resistência mecânica significativamente e estabilizando o alto refinamento da matriz de alumínio em elevadas temperaturas.⁽⁵⁾

O objetivo deste trabalho foi formação de Al_4C_3 pela adição de grafite na liga AA 2024 utilizando moinhos de alta energia com a adição de agente de controle de processo. As misturas obtidas pelos diferentes tempos de moagem foram avaliadas por difração de raio-x, por calorimetria diferencial de varredura e ensaios de microdureza. Adicionalmente, o comportamento tribológico do composto também foi investigado.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os diversos estudos feitos sobre o par Al-C estão normalmente condicionados à matriz comercialmente pura ou ao eutético Al-Si. A proposta deste trabalho foi obter um composto com uma matriz da série 2XXX, precisamente a matriz 2024. O uso desta liga em componentes automobilísticos e aeronáuticos motiva seu estudo neste trabalho,⁽⁶⁾ procurando investigar a possível melhoria de propriedades mecânicas obtidas por meio da combinação de precipitados normalmente obtidos por tratamento térmico e a formação de carbeto de alumínio na moagem e dispersão deste na compactação a quente em matriz fechada, técnica usualmente conhecida como *near net shape*.

A obtenção da matriz semelhante à liga AA2024 foi composta por 4,5%Cu, 1,5%Mg, 0,5%Si e Al em balanço, todos pós com partículas menores que 150 μ m. A moagem de alta energia destes pós foi realizada em moinho atritor modelo HD01 - fabricante Union Process. Os principais parâmetros de moagem foram determinados em trabalhos anteriores,^(7,8) sendo 10 horas de moagem, 550 rpm, atmosfera de argônio e resfriamento da cuba por água. A razão de bolas foi de 20:1.

A adição de carbono sob a forma de pó de grafite com pureza acima de 98% e granulometria menor que 45 μ m, foi pelo uso de um moinho de alta energia excêntrico, modelo Pulverisette5 - fabricante Fritsch. Os tempos de moagem foram 10 horas, 15 horas e 20 horas, com intervalos de 1 hora a cada 2 horas de moagem para evitar aquecimento excessivo e desgaste prematuro do sistema bolas-cuba. A velocidade foi 250 rpm e a atmosfera é inerte, sendo novamente utilizado o argônio. A razão entre bolas e pó é de 3:1 em peso e a massa de pó é de 50 g.

Tanto na obtenção da matriz quanto na adição de carbono foi usado uma micro cera tipo C como agente de controle de processo, do fabricante Sintermetal, 1,5 % em peso. O material das cubas e bolas foi o aço inoxidável AISI 52100 e o diâmetro das bolas foi 5 mm. Os pós moídos foram compactados em matriz cilíndrica com 25 mm de diâmetro, formando uma pré forma com aproximadamente 5 mm de altura, sendo utilizado 450 MPa de pressão e estearato de zinco como lubrificante da matriz. A compactação é do tipo simples efeito, em matriz fechada na máquina de ensaio DL30 – fabricante Emic.



Figura 1. Matriz fechada bipartida. Formas cilíndricas da esquerda para direita: pré forma do compósito, batente inferior, batente superior.

Nesta mesma máquina de ensaio, a matriz apresentada na Figura 1 foi aquecida diretamente em um forno tubular (com resistências elétricas), atingindo 490°C, sendo então inserida a pré forma. Após 30 minutos é realizado o forjamento com controle de pressão máxima em 550 MPa, sendo atingida numa taxa de deformação de 15 mm/min., mantida durante 15 segundos. Sulfato de molibdênio é usado como lubrificante sólido entre a matriz e o forno e na pré forma.

As formas finais são lixadas a seco, usando a sequência de lixas até grana 1200. Tal medida foi necessária para proporcionar rugosidade superficial compatível para execução dos ensaios de microdureza, feitos em equipamento HMV-2T – fabricante Shimadzu e ensaio pino-disco no tribômetro modelo Tribom CZ1000 – fabricado na UDESC-Joinville. As análises de calorimetria diferencial de varredura foram executadas no equipamento DSC 200 F3 – fabricante Netzsch, com uma taxa de aquecimento de 10 K/min. e atmosfera de argônio. O intuito desta análise foi verificar a presença de picos exotérmicos característicos da formação de Al_4C_3 . Amostras das moagens e também das formas cilíndricas foram analisadas por difração de Raios-X - Fabricante Shimadzu, tubo de Cu ($K\alpha$) com comprimento de onda 1, 5406 Å. Por conveniência, algumas destas amostras de moagens, sob a forma de pó, passaram pelo tratamento térmico de recozimento, sendo expostas durante 30 minutos a 400 graus Celsius em atmosfera levemente redutora (mistura gasosa de $N_2 + 8\% H_2$) em forno tubular TCR 50 – fabricante Adamel Lhomargy, parâmetros usados por Navas⁽⁹⁾ em estudo de liga semelhante para formação de outros compósitos. Ainda, algumas formas forjadas passaram pelo tratamento de envelhecimento, seguindo os direcionamentos prescritos na norma ASTM B 597 – 86.⁽¹⁰⁾

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise de Difração de Raios X

Para os três tempos (níveis baixo, médio e alto) de moagem, dois níveis (baixo e alto) de adição de carbono (5% e 10%) foram estudados. O perfil da Figura 2 mostra uma análise de pó proveniente da moagem de AA2024+5%C, moída 10 horas com adição de agente de controle de processo (nomeado PCA). Há

picos bem formados de C, Al e fracos do intermetálico CuAl_2 , precipitando já durante a moagem.

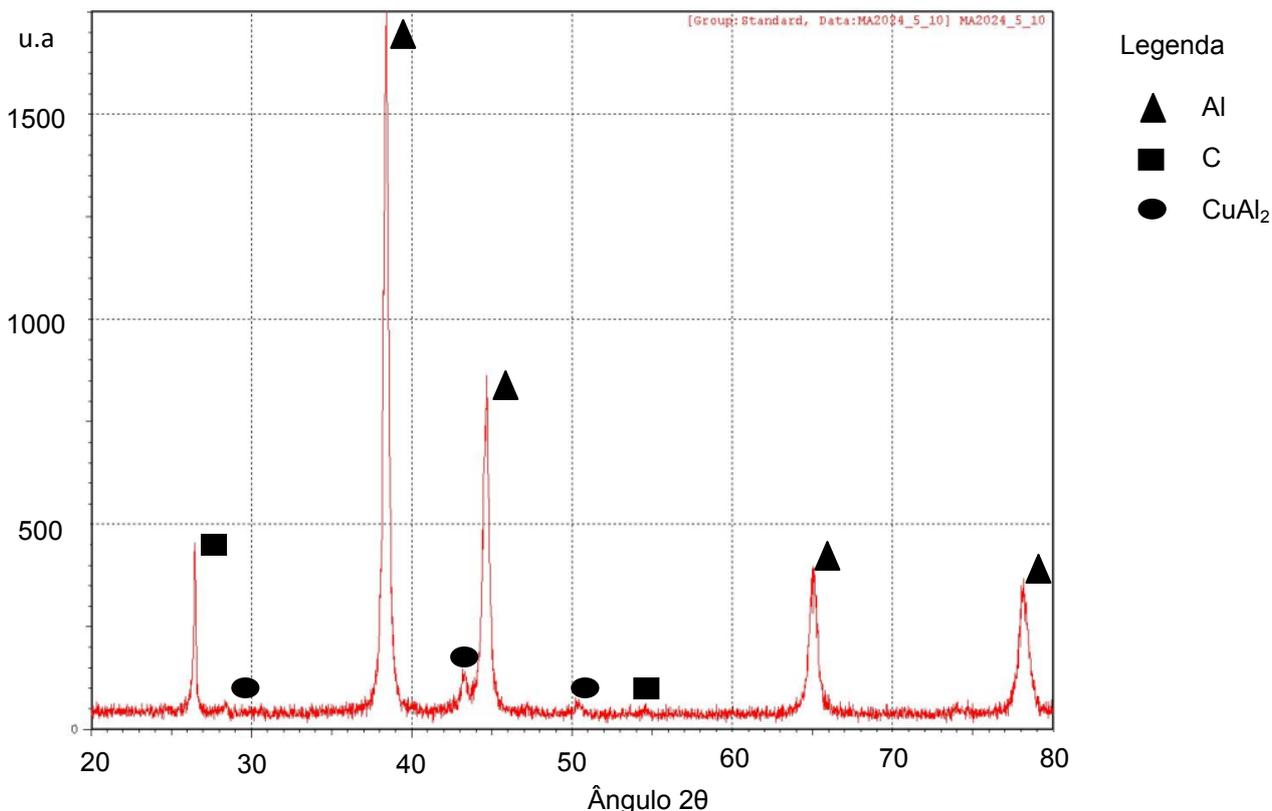


Figura 2. Perfil de DRX de amostra em pó (AA2024+5%C – 10hrs – PCA).

Embora Arik⁽¹¹⁾ relate a formação de Al_4C_3 em pós moídos e sinterizados a partir de 7,5 horas de moagem e adição de 3% de C, no perfil da condição da Figura 2 não foi encontrada tal formação. Sua afirmativa é de que em baixos tempos de moagem, o tamanho da partícula de pó de Al não é pequeno suficiente e contém na superfície uma camada de óxido que retardam a formação de Al_4C_3 . Além disto, tempos de moagem maiores, promovem a fratura da camada de óxido e a solda fria, fratura e difusão do carbono no alumínio. Longos tempos de moagem resultam em grande deformação das partículas de Al e promovem um acúmulo de energia interna, que facilita a formação de Al_4C_3 durante a sinterização.

A mesma amostra foi submetida ao tratamento de recozimento, cujo perfil está na Figura 3. Embora a intenção tenha sido a promoção da cinética de formação do Al_4C_3 , apareceram de forma mais nítida picos característicos do CuAl_2 e do C.

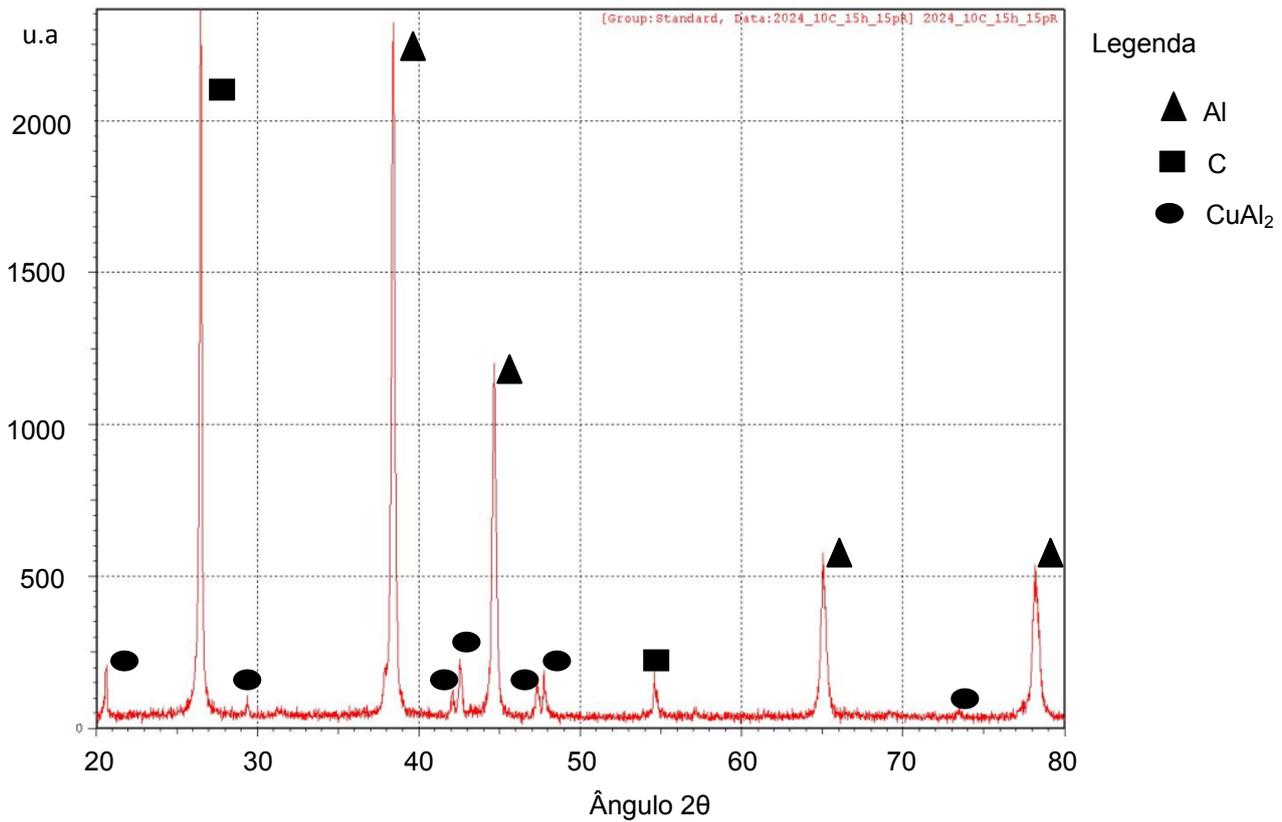


Figura 3. Perfil de DRX de amostra em pó (AA2024+5%C – 10hrs – PCA – Recozida).

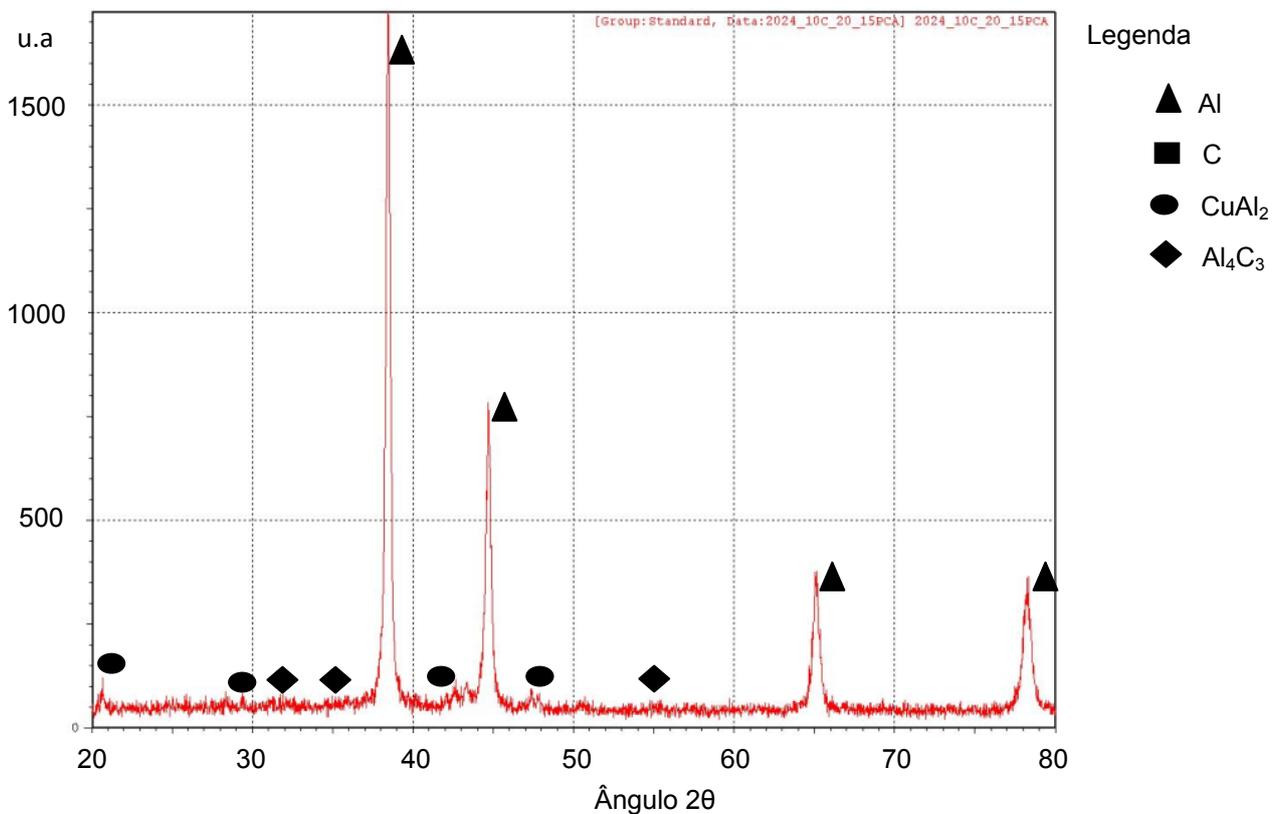


Figura 4. Perfil de DRX de amostra em pó (AA2024+10%C – 20hrs – PCA).

Para verificar o efeito do incremento da adição de C e do tempo de moagem, o perfil da Figura 4 mostra a análise de DRX para a amostra em pó de AA2024+10%C moída 20 horas com PCA. Em concordância com Zhou e Li,⁽¹²⁾ que afirma que os picos de C sofrem um decréscimo na intensidade com o acréscimo do tempo de moagem até 30 horas, desaparecendo por completo a partir deste tempo, inclusive o pico C(002), o perfil não revela nenhum pico de C e também sugere o aparecimento de picos pouco intensos de Al_4C_3 . Amostra desta mesma condição, porém moída sem PCA, embora não mostrada neste texto, no seu perfil de DRX, os picos característicos ficaram mais intensos, sugerindo uma maior dissolução do C no Al devido ao maior contato promovido pela falta de ação da cera.

Devido a esta observação, bem como a influência promotora do tratamento térmico de recozimento, uma análise de DRX da amostra de pó com nível baixo de C, mas com nível alto de moagem foi realizada e o perfil está na Figura 5. Embora os picos estejam sobrepostos, claramente são característicos de Al_4C_3 .

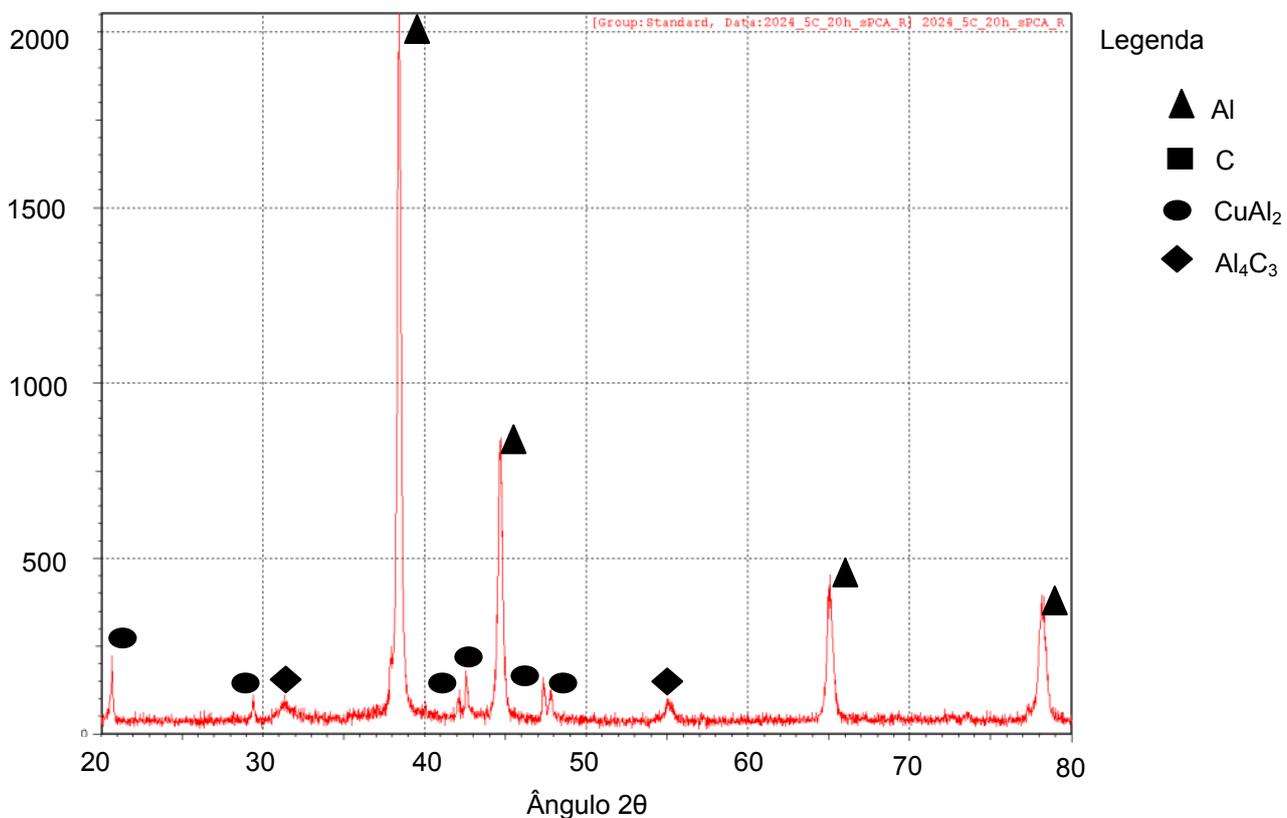


Figura 5. Perfil de DRX de amostra em pó (AA2024+5%C – 20hrs – Sem PCA – Recozido).

E finalmente, as formas cilíndricas foram investigadas, no estado de forjamento e após o envelhecimento. Na Figura 6 está o perfil de DRX da forma cilíndrica forjada nas condições anteriormente descritas, com destaque para o decréscimo de intensidade dos picos de Al_4C_3 e aparecimento do pico de C (002). Estes mesmos picos também aparecem na Figura 7, onde o perfil possui faixa de varredura ampliada (ângulo 2θ de 10 graus a 80 graus). A formação de zonas com finos precipitados de Mg_2Si não foram detectadas, embora Herengel⁽¹³⁾ relate esta formação, sendo inclusive responsável pela resistência ao deslocamento de discordâncias. O aparecimento do pico de C pode ser explicado como sendo uma dissolução do C no Al pelas condições favoráveis de difusão (tempo e temperatura).

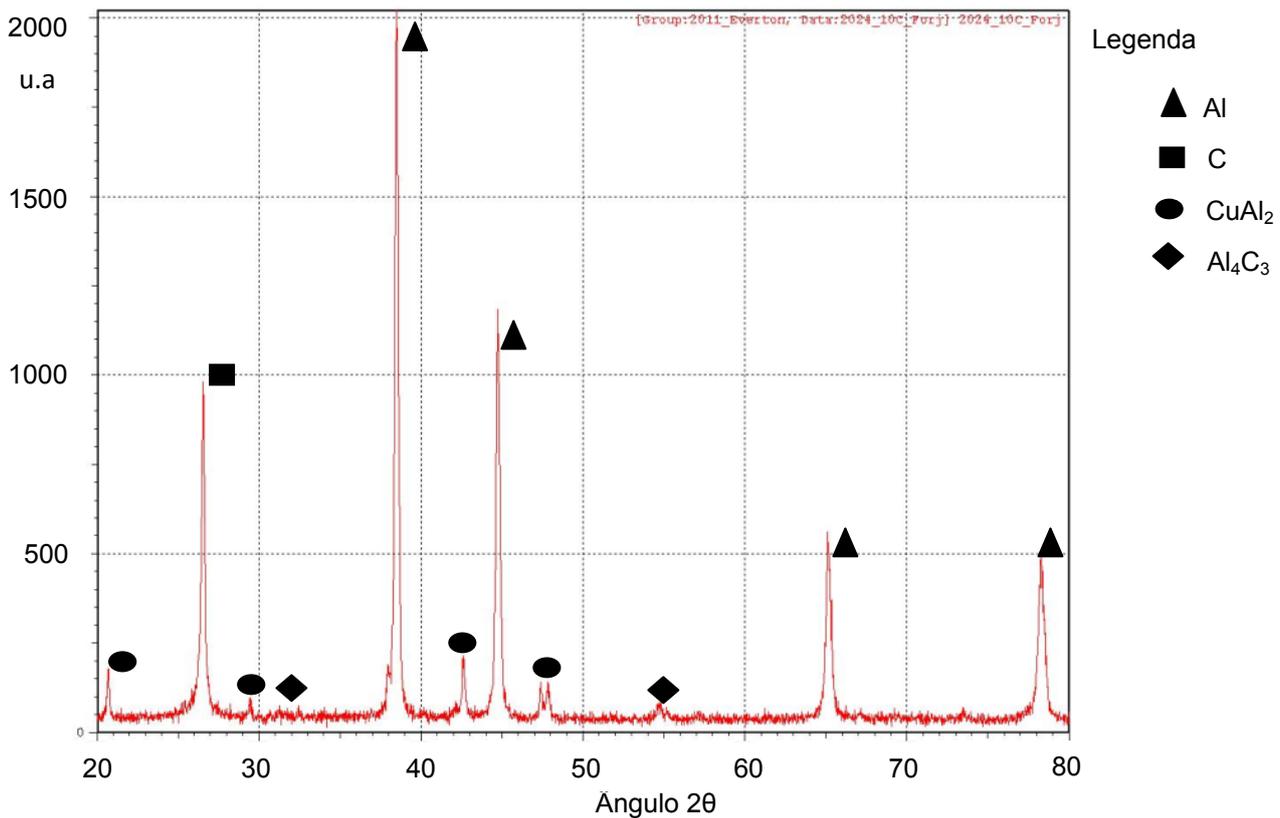


Figura 6. Perfil de DRX de amostra em pó (AA2024+10%C – 20hrs – PCA – Pré Forma Forjada).

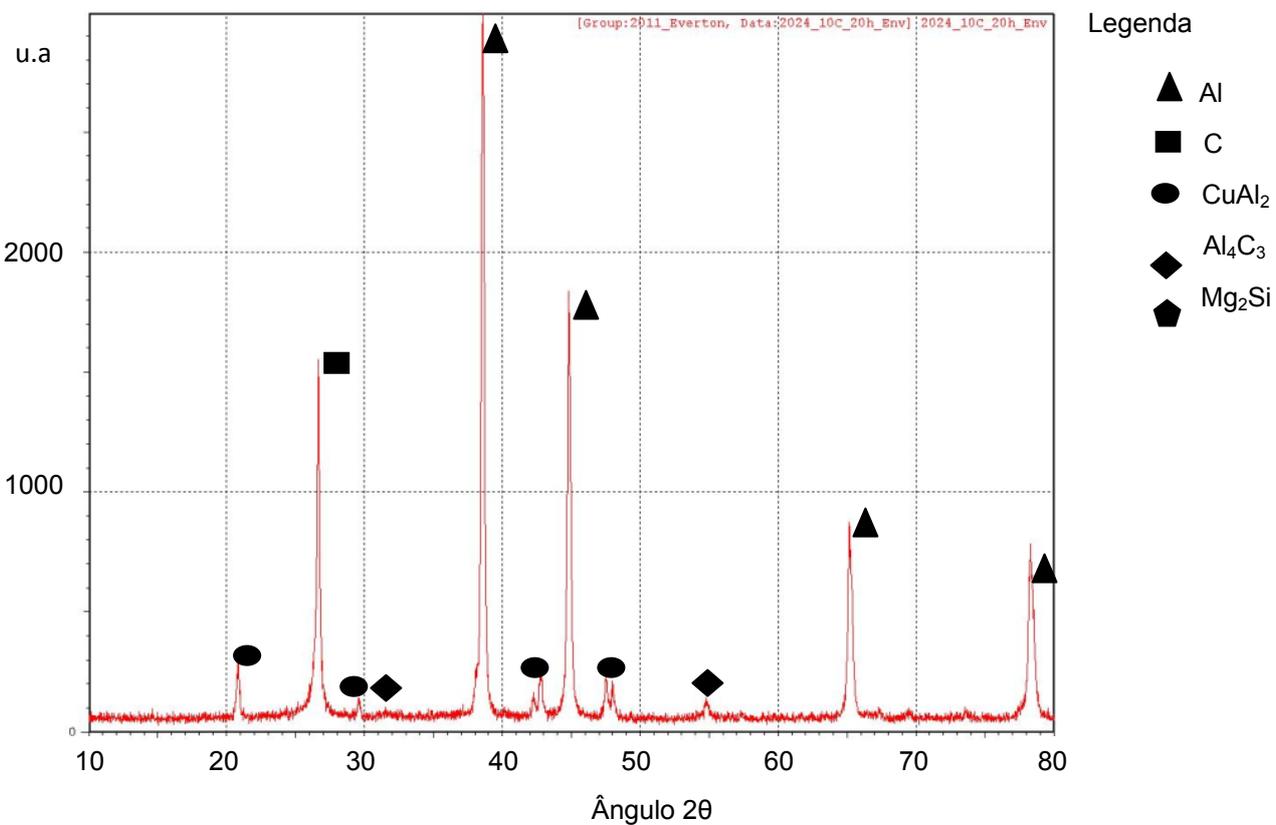
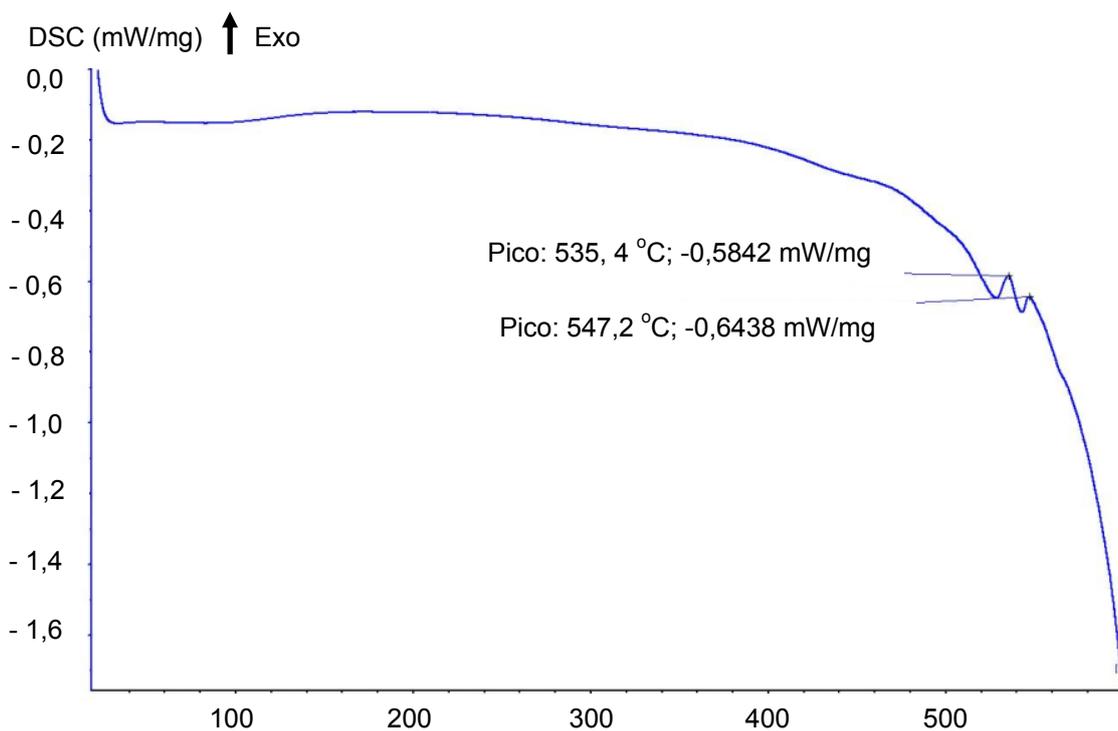


Figura 7. Perfil de DRX de amostra em pó (AA2024+10%C – 20hrs – PCA – Forjada e Envelhecida).

3.2 Análise de DSC

O material para esta análise foi o pó AA2024+10%C, moído 20 horas com PCA. O pó foi compactado em matriz cilíndrica de 5 mm de diâmetro sob a pressão de 450 MPA. Dois picos exotérmicos são encontrados entre 520°C e 560°C. A formação de Al_4C_3 é uma reação exotérmica, porém não há relatos de que seja suficientemente energética a ponto de atingir a auto propagação durante a moagem. Segundo Hsu-Shen Chu,⁽¹⁴⁾ sob o ponto de vista metalúrgico, a reação pode ser expressa sob a forma $4Al_{(s)} + 3C_{(s)} \rightarrow Al_4C_{3(s)}$, com $\Delta G^\circ = -51.600 + 10T$ cal, T em Kelvin. A faixa de temperatura onde estão estes picos da figura 8 são valores intermediários encontrados por Zhou e Li e Deng et al.



Fonte: Equipamento de DSC - DEM - i Temperatura (Graus Celsius)

Figura 8. Gráfico de calorimetria diferencial de varredura na taxa de 20 a 600 °C.

3.3 ANÁLISE DE MICRODUREZA

Os ensaios de microdureza foram realizados na forma cilíndrica da condição AA2024+10%C, com carga de 100 g ($HV_{0,1}$), proporcionando facilidade na leitura das diagonais. Os valores apresentados na figura 9 são referentes à média de 10 identificações, feitas para cada condição. As condições escolhidas das amostras foram nos estados forjada, temperada e após o envelhecimento. Os valores estão em concordância com Brooks,⁽¹⁵⁾ porém cerca de 20 % acima para todas as condições.

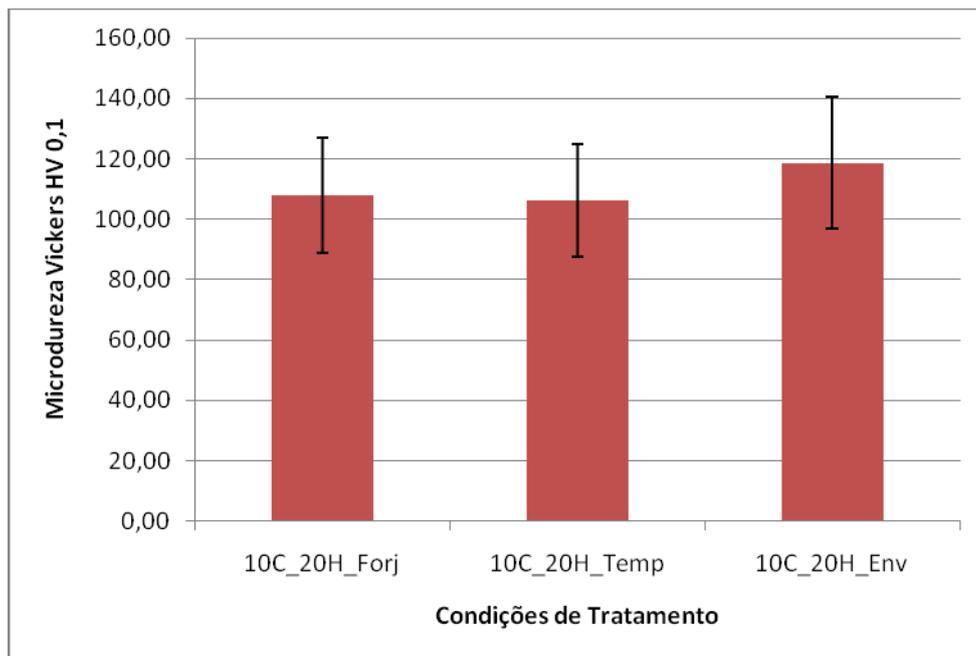


Figura 9. Gráfico comparativo entre valores médios de microdureza, com respectivos desvios padrão.

Tal diferença pode ser atribuída à presença do Al_4C_3 , cuja dureza é elevada, semelhante ao topázio, na ordem de 10 GPa a 14 GPa e módulo de elasticidade cerca de 400 GPa.⁽¹⁶⁾ O amplo desvio padrão pode ser atribuído à falta de dispersão dos intermetálicos na matriz, bem como seu tamanho reduzido a grandezas submicrométricas.

3.4 Análise Tribológica

O ensaio pino-disco foi executado sob condição controlada de umidade, entre 30% e 40 % de umidade relativa.

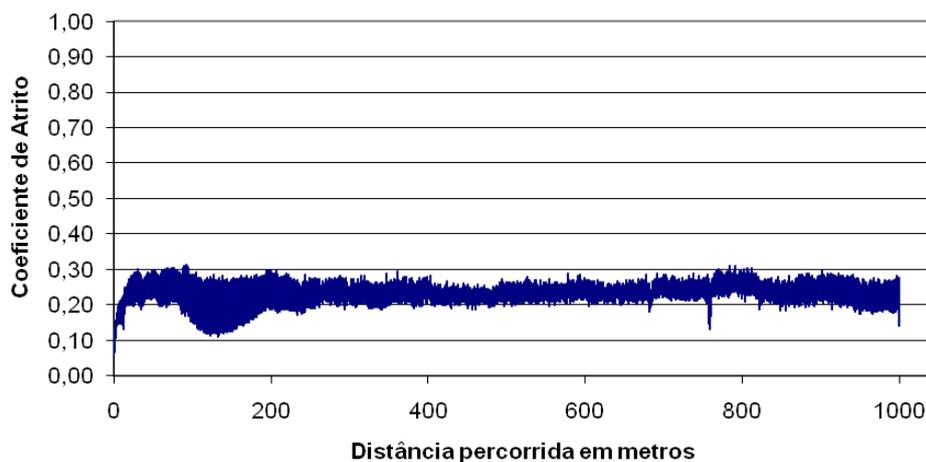


Figura 10 Gráfico da evolução do coeficiente de atrito em relação à distância percorrida. Amostra AA2024+10%C – Forjada.

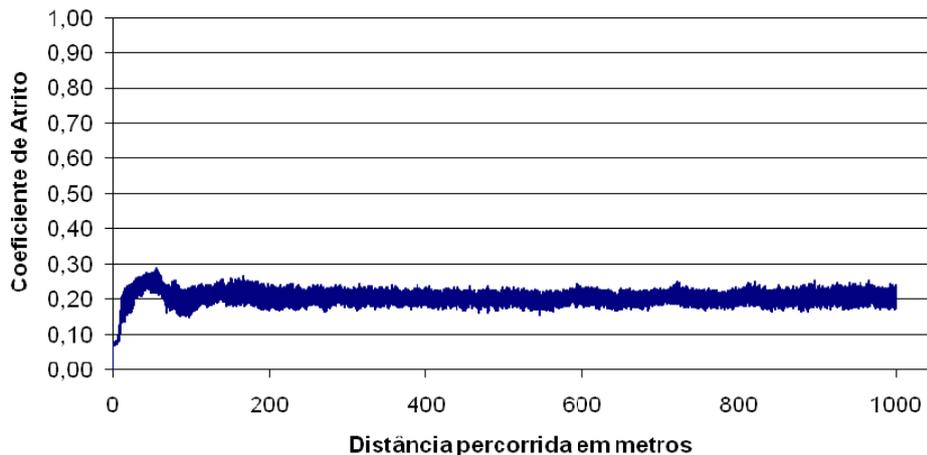


Figura 11 Gráfico da evolução do coeficiente de atrito em relação à distância percorrida. Amostra AA2024+10%C – Envelhecida.

A carga utilizada foi de 4,9 N, o contra-corpo foi uma esfera de 5 mm de alumina, a velocidade linear constante de 0,1 m/s e o diâmetro da pista 6 mm. O valor do coeficiente médio de atrito da figura 10 foi 0,41 (valor duplicado em relação ao gráfico, devido uso da carga de 4,9 N) e o Volume de Material Removido (VMR) de 9,2 mm³, enquanto que o valor do coeficiente médio de atrito da Figura 11 foi 0,47 e o VMR 6,62 mm³. O valor de VMR foi obtido por pesagem da massa e considerando uma densidade teórica de 2,72 g/cm³.

4 CONCLUSÃO

A formação de Al₄C₃ foi alcançada nos dois níveis de adição de carbono (5% e 10%), porém somente no nível alto de moagem (20 horas). A moagem sem PCA contribui de forma moderada à maior formação do reforço. O recozimento do pó moído para o nível baixo de moagem intensifica os picos característicos de CuAl₂. Para tempos médios de moagem, picos característicos de C são ainda visíveis (perfil não disponível no texto). Estes aparecem também nas formas cilíndricas, após forjamento e envelhecimento, indicando que todo o carbono adicionado não foi convertido em Al₄C₃. A formação de Al₄C₃ é perceptível pelo uso de DSC. Os valores médios de coeficiente de atrito são atraentes quando comparados aos outros materiais metálicos de engenharia.

Agradecimento

À Capes pela bolsa de mestrado concedida.

REFERÊNCIAS

- 1 SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science, 46, p. 1-184, 2000.
- 2 COSTA, C. E. et al. Mechanical behavior of the interphase between matrix and reinforcement of Al 2014 matrix composites reinforced with Ni₃Al_p. Composites, 33 – part A, p. 427-434, 2002.



- 3 BALÁZ, P. High Energy Milling, Mechanomestry in Nanoscience and Minerals Engineering, p. 103-132, 2008.
- 4 RODRIGUÉZ, J. A.; GALLARDO, J. M.; HERRERA, E. J. Consolidation of mechanically alloyed aluminum by double cold-pressing and sintering. Journal of Materials Processing Technology, 56, p. 254-262, 1996.
- 5 FOGAGNOLO, J. B. et al. Solid solution in Al-4,5 wt% Cu produced by mechanical alloying. Materials Science and Engineering, 433, p. 45-49, 2006.
- 6 DENG, C.F. et al. Processing and properties of carbon nanotubes reinforced aluminum composites. Materials Science and Engineering, 444, p. 138-145, 2007.
- 7 ESPINOZA, J. S. Q. **Compósitos de matriz de alumínio reforçados com alúminetos de níquel: fabricação e caracterização mecânica e estrutural.** 2002. 153 p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade do Estado de Santa Catarina.
- 8 MAIA, P. B. S. **Elaboração de compósitos a base de alumínio reforçados com intermetálico Ni₃Al por metalurgia do pó: estudo microestrutural e caracterização mecânica e à corrosão.** 1998. 91 p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade do Estado de Santa Catarina.
- 9 NAVAS, E. M. R. **Materiales compuestos de matriz de aluminio reforzados con carburos. Optimizacion del proceso de obtencion via aleacion mecanica.** 1999. 245 p. Tesis Doctoral, Universidad Politecnica de Madrid – Escuela Tecnica Superior de Ingenieros de Minas.
- 10 **Standard Practice for Heat Treatment of Aluminum Alloys - ASTM B 597 – 86.**
- 11 ARIK, H. Production and characterization of in situ Al₄C₃ reinforced aluminum-based composite produced by mechanical alloying technique. Materials and Design, 25, p. 31-40, 2004.
- 12 ZHOU, Y., LI, Z.Q. Structural characterization of a mechanical alloyed AL-C mixture. Journal of Alloys and Compounds. 414, p. 107-112, 2006.
- 13 HERENGEL, J. **Metalurgia Especial: El aluminio y sus aleaciones. Tomo 1.** Urmo S.A. Ediciones. p. 114-125, 1976, Espanha.
- 14 CHU, H.-C.; LIU, K-S.; YEH, J-W. An in situ composite of Al (graphite, Al₄C₃) produced by reciprocating extrusion. Materials Science and Engineering, A277, p. 25-32, 2000.
- 15 BROOKS, C.R. **Heat treatment, structure and properties of nonferrous alloys.** 1990, 403 p. American Society for Metals.
- 16 BESTERCI, M. Preparation, microstructure and properties of Al–Al₄C₃ system produced by mechanical alloying. Materials and Design, 27, p. 416–421, 2006.