

INFLUÊNCIA DE DOPANTES E ELEMENTOS DE LIGA NA DIFUSÃO DE METAL PARA OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS POR OXIDAÇÃO DIRETA ⁽¹⁾

Marilena Valadares Folgueras ⁽²⁾

Eliana Franco ⁽³⁾

Carla F. Buchmann ⁽⁴⁾

César Edil da Costa ⁽⁵⁾

Resumo

Com o intuito de obter materiais compósitos por oxidação direta de metais, foram desenvolvidos estudos empregando diferentes condições de infiltração e considerando a possibilidade de utilização de diferentes ligas de alumínio e dopantes. Para isto, as preformas cerâmicas de alumina foram obtidas por compactação uniaxial. Como material infiltrante foram utilizados alumínio puro e ligas de alumínio com diferentes conteúdos de silício e magnésio obtidos por fundição e metalurgia do pó. Como dopante foram utilizados magnésio puro e óxido de magnésio. O dopante foi colocado entre a preforma e a liga infiltrante, para favorecer as condições de fluidez do material e retardar a oxidação do metal. O processo foi levado a cabo em atmosfera oxidante a uma temperatura de 1100°C (em forno mufla), por um tempo de 24 horas. As avaliações dos resultados foram feitas através de MOP, MEV. A utilização de alumínio puro não possibilitou a infiltração das preformas devido a sua baixa fluidez e com a utilização de ligas com conteúdos de Si, Mg (Al-5,5Si-5,0Mg), aumentou a fluidez possibilitando certo grau de infiltração. Já a utilização de MgO como dopante melhorou a difusão da liga na preforma aumentando a infiltração, para a liga de Al-Si-Mg. A utilização de maiores teores de Si na liga Al-10Si-3Mg, melhorou a fluidez da mesma possibilitando a infiltração total. Nos compósitos obtidos, o infiltrante oxidou-se quase 100% restando pequenos veios de Al residual.

Palavras-chave: Oxidação direta; Compósitos; Alumina; Alumínio.

[1] 60º Congresso Anual da ABM - Internacional, Julho 2005, Belo Horizonte – Brasil.

[2] Profa. Dra. Eng^a. dem2mvf@joinville.udesc.br, UDESC-CCT / Joinville.

[3] Acadêmica de Eng. Mecânica, UDESC-CCT / Joinville

[4] Acadêmica de Eng. Mecânica, UDESC-CCT / Joinville

[5] Prof. Dr. Eng., edil@joinville.udesc.br, UDESC-CCT / Joinville.

INTRODUÇÃO

O método de obtenção de compósitos de matriz cerâmica por oxidação direta envolve a incorporação de materiais metálicos em matriz cerâmicas porosa utilizando meio oxidante. Este método, que envolve a infiltração do metal líquido na matriz porosa, seguida de oxidação, permite obter materiais com tenacidade maior que a de materiais cerâmicos sem a perda das características intrínsecas deste material, como resistência mecânica e a refratariedade. (Urquhart, 1991; Flinn et al., 1989; Newkirk, 1987).

O produto obtido pelo processo de oxidação direta é um compósito cerâmico/metal cuja composição é determinada pelo metal original e a atmosfera oxidante utilizada. Neste processo, o controle da temperatura, do tempo de processamento, da porosidade do substrato cerâmico e do uso de dopantes vão definir a relação volumétrica de metal e cerâmica, a microestrutura, a porosidade e o grau de interconexão entre as fases. (Urquhart, 1991; Qin et al., 1995; Venugopalan & DebRoy, 1997).

As matérias primas empregadas, tanto cerâmicas como metais oxidantes, podem apresentar pureza considerada comercial. Estas características associadas à possibilidade da utilização de processos que envolvem temperaturas relativamente baixas, possibilitam o uso da técnica como meio economicamente viável para o desenvolvimento de novos materiais (Folgueras et al., 1994; Maia e al., 1999).

Um dos dispositivos para a aplicação da técnica é constituído por matriz de alumina que é infiltrada por alumínio. Sob condições apropriadas uma rápida reação ocorre, e os produtos da reação crescem para fora da superfície do metal. A reação é sustentada pela passagem do metal líquido através de canais do produto de reação até alcançar a superfície a ser oxidada (Newkirk, 1986; Newkirk, 1987).

As reações ocorrem em temperaturas na faixa de 900 à 1350°C, dependendo dos materiais ou dopantes usados. A estrutura final apresenta o comportamento metálico tendo uma estrutura constituída por canais tortuosos entre as regiões de alumina isolada em pequenos aglomerados. O uso de metais de transição adicionados a ligas de alumínio pode refinar a estrutura, sendo este refinamento definido pela redução no tamanho médio dos canais de metal ligados à estrutura de alumina (Qin et al., 1995; Shicker et al., 1998; Yae-Yon et al., 1997).

A eficiência e a profundidade de penetração do material infiltrado depende das características de fluidez da liga utilizada, que deve ser controlada para manter a forma final do produto desejado. Um dos materiais com características promissoras como infiltrante são as ligas de Al-Si.

As ligas de Al-Si com altos conteúdos em silício são as mais importantes ligas de alumínio de fundição, devido à alta fluidez, proporcionada pela presença relativa de altos volumes de Al-Si eutético. Outras vantagens são: a resistência a corrosão; a boa molhabilidade; o fato que as fases de Si reduzem a retração e o coeficiente de expansão térmica durante a solidificação. (Polmear, 1995, Verran, 2004). Metais infiltrantes com baixa retração e expansão térmica são importantes pois, juntamente com o grande volume de poros da preforma, garantem a estabilidade estrutural durante a infiltração.

Todos os fatores descritos acima favoreceram a utilização de ligas Al-Si na infiltração de matrizes cerâmicas porosas.

O objetivo deste trabalho é estudo de variáveis para a obtenção de compósitos cerâmica/metal pelo crescimento e controle da interface, através do método de oxidação direta. O sistema utilizado para a aplicação da técnica é constituído por matriz de alumina que é infiltrada por alumínio e ligas em que sob

condições apropriadas uma rápida reação ocorre, e os produtos da reação crescem para fora da superfície do metal. As matérias primas empregadas, tanto cerâmicas como metais oxidantes, são de pureza considerada comercial.

MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema selecionado considerou a alumina como material constituinte da pré-forma e alumínio e ligas de alumínio como meio infiltrante. A pré-forma de alumina, com 6% em peso de estearato de zinco, foi obtida por compactação uniaxial com densidade entre 60 e 70%. As ligas de alumínio obtidas por mistura de pós elementares para as composições Al5Mg; Al5Si3Mg e Al10Si3Mg, foram compactadas uniaxialmente (200MPa). Também foram realizados ensaios utilizando alumínio comercialmente puro, ou ligas obtidas por fundição.

Todos os experimentos foram realizados em atmosfera ambiente, sem renovação de ar, em fornos do tipo mufla. Como recipiente, utilizaram-se cadinhos de alumina sinterizados, fabricados pelo processo de colagem por barbotina. O esquema do processo básico de infiltração, bem como o ciclo de aquecimento podem ser visualizados na Figura 1.

Para o controle do processo de infiltração as amostras foram recobertas por bentonita, permitindo apenas uma direção de fluxo do metal líquido com o intuito de controlar a profundidade da camada infiltrada/oxidada.

Os materiais obtidos foram caracterizados microestruturalmente utilizando microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura.

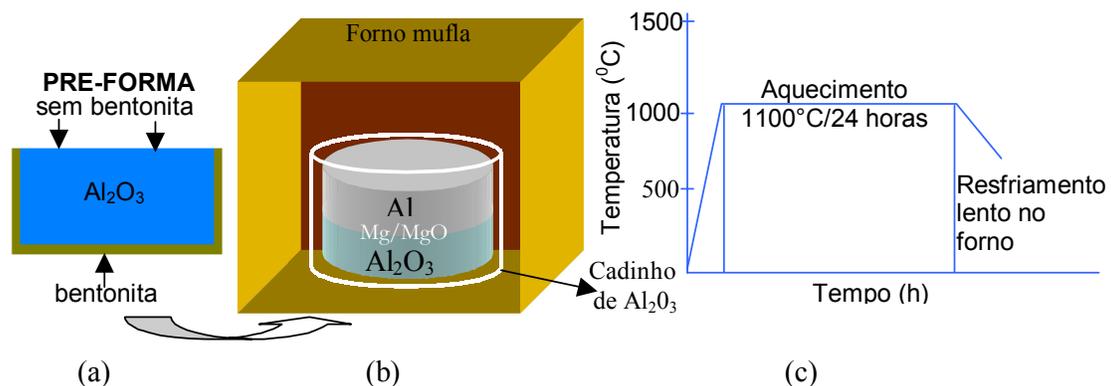


Figura 1. Esquema representando o sistema de infiltração: (a) Pré-forma (Al₂O₃) recoberta com bentonita; (b) conjunto com alumínio, pré-forma de Al₂O₃ e Mg (5%) dispostos no cadinho; (c) curva de tratamento térmico.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos foram apresentados em três etapas ditas: experimentos preliminares, onde avaliaram-se parâmetros de processo como a função do uso de bentonita, a posição relativa entre pré-forma e metal e o uso de alumínio comercialmente puro ou ligas de alumínio; estudo do efeito do uso de Mg e MgO no processo de infiltração; por fim, estudo do efeito de alguns elementos de liga no processo de infiltração.

Estudos preliminares

Inicialmente, o sistema utilizado constituiu-se de alumínio comercialmente puro, alumina compactada, Mg como dopante e bentonita seca para evitar reação do

metal com o cadinho. O ensaio teve como atmosfera oxidante ar sintético e o processo envolveu aquecimento a 1100°C por 24 horas. A pré-forma utilizada, com porosidade de 45%, foi obtida por compactação, a uma pressão de 200 MPa, de alumina calcinada APC Alcoa, com 95 % das partículas com diâmetro inferior a 45µm.

No sentido de observar o efeito que a posição da amostra apresenta na infiltração por capilaridade, foram realizados experimentos com a pré-forma sob o metal e com a pré-forma sobre o metal. Em ambas situações observou-se comportamento similar de fluidez do alumínio com destaque para a formação de uma camada oxidada na superfície do metal. Na amostra com a pré-forma disposta acima do metal observou-se uma certa afinidade do metal com o cadinho.

Um segundo lote foi preparado com a pré-forma com porosidade de 44%, obtida por compactação, a uma pressão de 28 MPa, de alumina APC Alcoa/45µm. Como infiltrante foi empregada uma liga Al-4,5Si-2,5Mg, obtida por processo de fundição.

Dois amostras foram preparadas, ambas com a pré-forma sobre a liga, uma com bentonita seca e outra úmida. A temperatura de processamento foi de 1100°C e o tempo foi de 40 horas. Na amostra em que foi utilizada bentonita seca a liga de alumínio fundiu e se solidificou sem reação, ocorrendo a formação de rechupe. Na amostra em que foi utilizada bentonita úmida a liga de alumínio se dispersou entre a bentonita rompendo a pré-forma. A liga contendo Si, também apresentou baixa fluidez. Essa experiência foi repetida adotando-se, durante o aquecimento, patamares a 750°C, por 3 horas, e 1100°C, por 40 horas. Neste experimento, a liga contendo silício também apresentou baixa fluidez.

Para as situações descritas, observou-se que tanto o alumínio comercial como a liga contendo Si e Mg, apresentaram baixa fluidez associado a efeito de oxidação superficial do metal.

Estudo do efeito do uso de MgO na interface metal cerâmica

Uma alternativa, para o processo, foi a introdução de uma camada de MgO entre a pré-forma e a liga de alumínio, para romper a camada passiva formada na superfície do alumínio comercial, e da liga de alumínio. Novos sistemas de oxidação foram gerados como segue:

- 1- Pré-forma – MgO – Liga de alumínio oxidada superficialmente em experimento anterior;
- 2- Pré-forma - MgO - Liga de alumínio.
- 3- Pré-forma - MgO - Alumínio comercialmente puro oxidado em experimento anterior;
- 4- Pré-forma – MgO – Liga de Alumínio não oxidada.

Para todas as quatro condições, o ciclo térmico foi realizado ao ar a 1150°C por 24 horas. Em todas as amostras utilizou-se alumina APC Alcoa/45µm ao invés de bentonita para evitar reação do metal com o cadinho.

Observou-se que os ensaios realizados com liga Al-Si-Mg levaram à oxidação contínua nas regiões onde havia MgO e nas amostras fabricadas com Al comercial o MgO não influenciou. A caracterização das fases foi realizada apenas na amostra número 5, pois nesta amostra houve um maior crescimento do material composto e infiltração na base do cadinho.

Com relação à região de alumínio oxidado próximo a liga, o veio de Al mostrado na Figura 2a é proveniente da liga. A Figura 2b corresponde à região de

oxidação dentro da interface no centro da amostra enquanto que a Figura 2f mostra a lateral da preforma. Observa-se a alta concentração de Al sendo que, os veios brancos podem ser Al.

A microestrutura da liga é mostrada na Figura 2c, após ataque com HF 5%, evidenciando a fase do silício do eutético. A Figura 2d e 2e apresentam regiões do cadinho infiltrado.

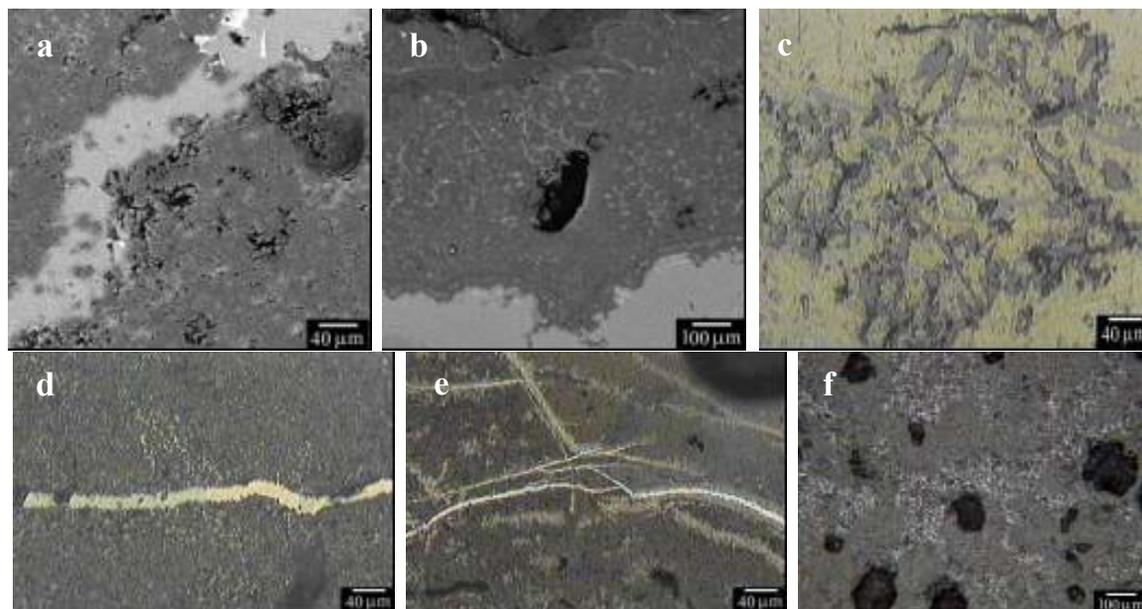


Figura 2. Diferentes regiões da amostra: a) liga oxidada; b) interface preforma e região oxidada; c) liga de alumínio não oxidada; d, e) região do cadinho infiltrado; f) região oxidada na lateral da preforma.

Nas amostras em que utilizou-se alumínio comercial e nas amostras com a liga Al-4,5Si-2,5Mg não houve fluidez suficiente para a infiltração. Quando a liga Al-Si-Mg foi parcialmente coberta por uma fina camada de pó de MgO a oxidação ocorreu formando o material compósito (Al/Al₂O₃). Observou-se que a oxidação originou-se nas regiões cobertas com pó de MgO, evidenciando a influência deste.

A superfície dopada com pó de MgO reagiu com o óxido de alumínio para formar espinélio na interface metal/cerâmica e romper a camada oxidada passiva. Uma vez que isto é feito, o crescimento é controlado por um processo repentino de formação do compósito entre Al e o dopante. O contínuo fornecimento de alumínio líquido é devido à rede de canais interconectados da alumina sólida resultante e a um bom molhamento do metal líquido com a alumina devido a introdução do dopante.

O efeito do MgO pode ser descrito em diferentes etapas. Primeiro ocorre uma rápida oxidação do alumínio, resultando em um filme de óxido passivo. Posteriormente, através da difusão do Mg no filme de Al₂O₃ forma em certas regiões, um espinélio que rompe o filme de óxido. O metal flui através da rede de canais do produto óxido devido a uma boa molhabilidade, perdendo Mg para a atmosfera, e este Mg evaporado volta à superfície que pode recomeçar o processo.

Este é um caminho que permite a interação constante de Al e O. Nestes experimentos percebeu-se que o Mg ligado internamente não pode romper totalmente o filme de Al₂O₃ passivada.

Estudo de dopantes e elementos de liga

Após estes estudos preliminares definiu-se como variáveis fixas as condições de fabricação da pré-forma, a posição relativa entre pré-forma e metal, o material de isolamento entre cadinho e preforma, e a temperatura e o tempo de ensaio.

As pré-formas foram fabricadas em alumina com granulometria de 100 μm , carga de compactação de 300 MPa, com a introdução de 6% de estearato de zinco. As amostras de metal foram colocadas acima da pré-forma. Sob a pré-forma foi utilizada alumina APC Alcoa/45 μm . Os ensaios foram realizados na temperatura de 1150° C por 24 horas.

Com base neste procedimento foram realizados novos ensaios considerando como meio infiltrante, o uso de diferentes ligas de alumínio, preparadas por metalurgia do pó, contendo como elementos de liga Silício e Magnésio. As ligas consideradas foram:

- 1 – Al5Mg
- 2 – Al5Si3Mg
- 3 – Al5Si5Mg
- 4 – Al10Si3Mg

O estudo da liga contendo apenas magnésio como elemento de liga, permite observar que o magnésio tem grande importância no processo de manutenção da fase líquida durante a infiltração e sua subsequente oxidação, mas a utilização somente de magnésio não tem efeito algum principalmente em função da excessiva oxidação própria desta liga que impede a difusão do alumínio líquido. Na figura 3 pode ser observado este efeito em que a preforma da liga permanece sem alterações no sentido da difusão e conseqüentemente a preforma não é infiltrada, evidenciando a necessidade de elementos que favoreçam a fluidez de ligas de alumínio.

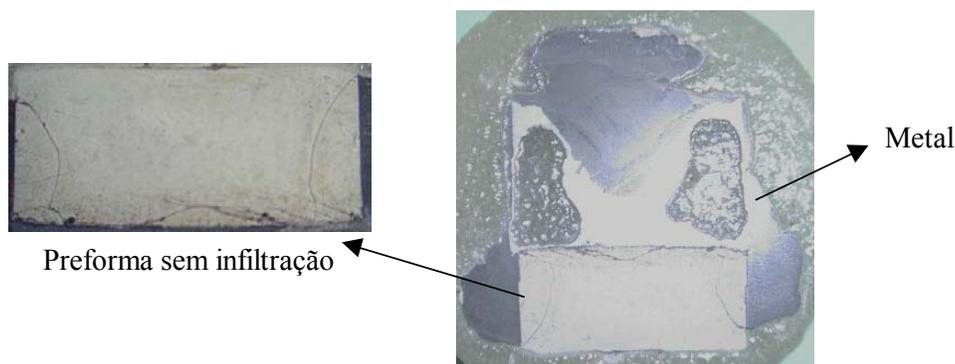


Figura 3. Imagem da combinação de pré-forma e liga Al5Mg após tratamento térmico a 1150° C por 24 horas. Observa-se a pré-forma sem infiltração e a liga não difundida.

A partir da constatação da necessidade de utilizarmos ligas de alumínio com maior fluidez optou-se pelo uso de ligas contendo silício como elemento de liga. Foram realizados experimentos utilizando ligas com diferentes teores de silício e Magnésio.

Para os experimentos utilizando 5 e 5,5 de silício e adição de magnésio observou-se o início do processo de infiltração chegando a aproximadamente 40% da preforma infiltrada (Figura 4). Este avanço na fronteira de infiltração é favorecida

pelo aumento da fluidez da liga de alumínio através da adição de silício e conseqüentemente ao aumento da fluidez pelo aumento da fração de fase eutética. A presença do magnésio favorece a manutenção da fase líquida durante todo o processo de infiltração que é um processo lento (24h) e conseqüentemente retardando e ao mesmo tempo favorecendo a formação da fase oxida.

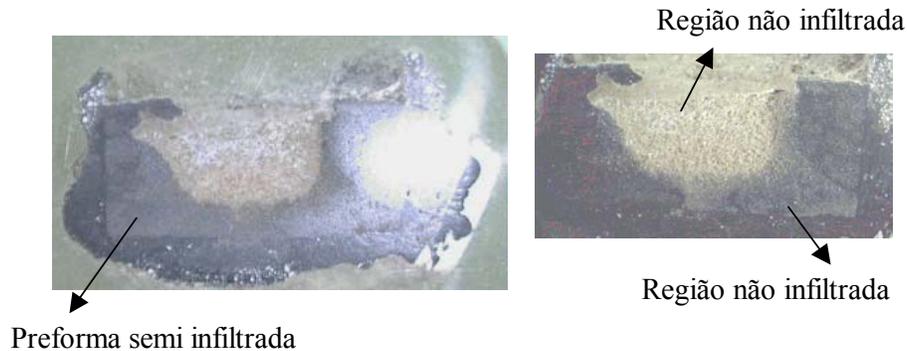


Figura 4 . Imagem da combinação de pré-forma e liga Al5Si3Mg após tratamento térmico a 1150°.C por 24 horas. Observa-se a interação direta entre pré-forma e metal.

Com o intuito de favorecer ainda mais o efeito de infiltração, optou-se pelo aumento o teor de silício para 10%, mantendo o magnésio em 3%. Neste caso com o aumento da presença de eutético Al-Si e conseqüentemente o aumento da fluidez da liga obteve-se a infiltração quase total (Figura 5). A importância do uso de ligas com alto índice de fluidez é justificada pois o processo de infiltração ocorre por capilaridade. Entretanto, como o processo é lento é importante contar com a ação do magnésio para possibilitar a difusão em grande profundidade.

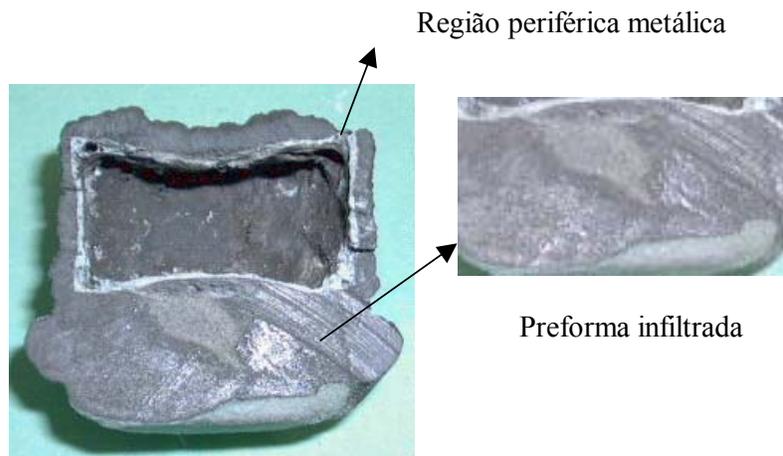


Figura 5 . Imagem da combinação de pré-forma e liga Al10Si3Mg após tratamento térmico a 1150°.C por 24 horas. Observa-se a interação completa entre pré-forma e metal.

CONCLUSÕES

- O simples contato entre uma fase porosa e o metal líquido não é suficiente para a infiltração de fases cerâmicas e a subseqüente oxidação.

- A utilização da metalurgia do pó para a obtenção das ligas para infiltração permite um melhor controle da composição química bem como a fabricação de geometrias similares à preforma cerâmica.

- O uso de ligas de alumínio contendo dopantes como o Mg favorecem a formação de fase oxidada, por promoverem uma reação interfacial para a formação e crescimento da fase oxidada bem como uma infiltração mais efetiva. Este sistema tem pouca influência para alumínio puro e ligas com baixo índice de fluidez.

- A otimização do processo tende para a utilização de dopantes colocados entre a liga e a preforma cerâmica, motivo de futuros estudos, possibilitando então o controle das regiões infiltradas.

- A eficiência da infiltração inicialmente é dependente da fluidez da liga metálica. Adições de Si em ligas de Al aumenta a quantidade relativa de fase eutética no meio líquido aumentando a fluidez do sistema e aumentando a profundidade infiltrada.

- Para este estudo a utilização de uma liga com Al₁₀Si₃Mg resultou em quase 100% da preforma cerâmica infiltrada.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pela bolsa PIBIC da acadêmica Eliana Franco, e à Udesc pela bolsa trabalho de Carla Buchmann.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Flinn, B.D; Ruhle, M. and Evans, A.G. – Toughening in composites of Al₂O₃ Reinforced with Al. **Acta Metall**, vol 7, nº 11, 1989.
2. FOLGUERAS, Marilena Valadares; PANDOLFELLI, Victor Carlos; RODRIGUEZ, José de Anchieta; ORTEGA, Fernando dos Santos. Preparação e caracterização termomecânica de compósitos alumina-mulita-zirconia. In: **38 CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA**, 1994, Rio de Janeiro - RJ. Congresso Brasileiro de Cerâmica. 1994.
3. MAIA, Patricia da Silva; ZAPATA, Walter Contreras; COSTA, Cesar Edil da; VELASCO, Francisco. Compósitos a base de Alumínio Reforçados com Intermetálico Ni₃Al por Metalurgia do Pó: Caracterização Microestrutural, Mecânica e a corrosão. In: **XV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA MECÂNICA - COBEM**, 1999, Aguas de Lindóia. 1999.
4. Newkirk, M.S.. Formation of Lanxide ceramic composite materials, **journ. mat. res.**, vol.1, 1 (1986), pp. 81- 89
5. Newkirk, M.S.. Preparation of Lanxide ceramic matrix composites: Matrix formation by direct oxidation of molten metals, presented at the **11th annual conference on composites and advanced ceramic materials**. Cocoa Beach, FLA 1987.
6. POLMEAR, I.J. **LIGHT ALLOYS Metallurgy of the light metals**.Ed. Arnold, London, p. 361, 1995
7. Qin, C-D.; Lai, MO., Cotterell, B. and Shi, S.. Microstructure and Growth Mechanism of Al₂O₃/Al Ceramic Matrix Composite made by directed oxidation of al alloys, department of mechanical and production engineering and department of chemical engineering national university of Singapore, 1995.
8. Shicker, S; Garcia, D.E; Bruhn, Jassen, J. R. and Claussen, N. - Reaction Synthesized Al₂O₃-Based intermetallic composites. **Actas Mater**. Vol.46, nº7, pp. 2485-2492, 1998.

9. Urquhart, A.W. – Novel reinforced ceramics and metals: a review of Lanxide's composites technologies. **Materials Science and Engineering**, A144, pp. 75-82, 1991
10. Venugopalan, H. and DebRoy, T. - Kinetics of directed oxidation of Al-Mg alloys into Al₂O₃ preforms. **Materials Science and Engineering** A232, pp. 39-46, 1997.
11. Yae-Yon Kim, Suk-Yoon Kim, Yong-Seog Kim – Functionally graded reaction layers produced by direct metal oxidation process. **Materials Science and Engineering**, A25, 118-126, 1997.

INFLUENCE OF DOPANTS AND ALLOY ELEMENTS IN THE DIFUSION OF METAL COMPOSITES OBTAINED BY DIRECT OXIDATION OF MOLTEN

*Marilena Valadares Folgueras
Eliana Franco
Carla F. Buchmann
César Edil da Costa*

Abstract

Infiltration with different conditions was used to develop materials composites by direct metal oxidation. The possibility of use of different aluminum alloys and dopantes was considered. Different conditions of process were applied to control infiltration efficiency. The experiments were carried out in oxidant atmosphere at 1100°C/24 h and the alumina preforms manufactured by uniaxial compactation. In this experiments were used MgO as dopants and commercial aluminium and aluminium alloys (Al5Mg, Al5Si3Mg, Al5Si5Mg, Al10Si3Mg) as metal. The alloys were prepared by casting or powder metallurgy. The MgO dopant was placed between the preform and the infiltrant metal to favor the conditions of fluidity of the material and to delay the oxidation of the metal. To value the efficiency of infiltration process the samples were examined using scanning electron microscopy and optical microscopy. The pure aluminum did not make possible infiltration of the preforms due its low fluidity. The silicon as alloying increased de fluidity of metal making possible the infiltration. Already the use of MgO as dopant improved the diffusion of metal in the preform increasing infiltration for Al-Si-Mg alloys. The use of 10% improved the fluidity making possible total infiltration. In the samples where infiltration was total almost remaining small residual aluminium.

Key-words: Direct oxidation; Composites; Al₂O₃; Aluminum.