

ALEXANDRE JOSÉ DA COSTA VELHINHO

**FUNDIÇÃO CENTRÍFUGA DE COMPÓSITOS ALUMÍNIO/SiC
COM GRADIENTE FUNCIONAL DE PROPRIEDADES:
PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO**

Dissertação apresentada para a obtenção do
Grau de Doutor em Ciência dos Materiais
Especialidade de Materiais Compósitos
pela Universidade Nova de Lisboa,
Faculdade de Ciências e Tecnologia



LISBOA

2003

CONSELHO CIENTÍFICO FCT/UNL

Before Lord God made the sea and the land
He held all the stars in the palm of his hand
And they ran through his fingers like grains of sand
And one little star fell alone

Then the Lord God hunted through the wild night air
For the little dark star in the wind down there
And He stated and promised He'd take special care
So it wouldn't get lost again

Now man don't mind if the stars glow dim
And the clouds grow over endarkening
So long as the Lord God's watching over him
Keeping track how it all goes on

But I've been walking through the night and the day
Till my eyes get weary and my hair turns grey
And sometimes it seems maybe God's gone away
Forgetting the promise that we heard Him say

And we're lost down here in the stars
Little stars, big stars, glowing through the night
And we're lost down here in the stars
Little stars, big stars, glowing through the night
And we're lost down here in the stars

Kurt Weill

Que este trabalho seja dedicado:

À memória do meu pai
À minha companheira
Ao porvir do meu filho

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho consubstancia um percurso difícil, que forçou o autor a pôr à prova a sua divisa pessoal:

“There are times to be bold, and there are times to be wise; and then, there are the times when it is wise to be bold”.

Naturalmente, ao longo desse percurso muitas foram as pessoas que contribuíram para o sucesso. Como tal, devo agradecer:

- aos meus orientadores, Professor Doutor José Duarte Botas e Professor Doutor Luís Augusto Rocha, por me terem guiado ao longo do referido percurso;

- ao Fundo Social Europeu, pelo financiamento concedido através do programa PRODEP, bem como à Fundação para a Ciência e Tecnologia, pelo financiamento do projecto POCTI/12301/2001, ao abrigo do qual foi conduzido parte do trabalho realizado;

- ao Doutor Carlos Moreira de Sá e à restante equipa do CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto, pela disponibilidade e simpatia com que sempre fui recebido, durante as prolongadas sessões de análise quantitativa de imagem e de microscopia electrónica de varrimento;

- à Engenheira Helena Oliveira, do CINFU – Centro de Formação Profissional da Indústria da Fundição, pela forma como me facultou o acesso à espectroscopia de emissão óptica;

- aos Doutor José Baruchel, Doutor Peter Cloetens, e Doutora Elodie Boller, do ESRF – European Synchrotron Radiation Facility, bem como ao Doutor Gérard Vignoles, da Université de Bordeaux 1, pela colaboração prestada na obtenção e exploração dos resultados de microtomografia de raios-X com radiação de sincrotrão;

- ao Doutor Rui Neto, do INEGI – Instituto Nacional de Engenharia e Gestão Industrial, pela simpatia demonstrada ao colocar à minha disposição os meios laboratoriais do seu laboratório, numa fase crítica do trabalho;

- ao Engenheiro Miguel Alves Pereira, da Siderurgia Nacional, pelo gracioso fornecimento da grafite que permitiu a construção de diversas peças utilizadas nos equipamentos de reofundição e de fundição centrífuga;

- ao Engenheiro Francisco Simões, da Termolab, pela disponibilidade e auxílio na busca de soluções técnicas para o equipamento de reofundição;

- ao Professor Doutor Rui Ferreira Silva (que teve um papel fulcral numa fase de redefinição do meu trabalho, ao colocar-me na pista da Universidade do Minho), aos Doutor Filipe Oliveira, Doutor Manuel Belmonte e Doutor Augusto Lopes, e ao Sr. Costa, da Universidade de Aveiro, pela colaboração prestada sempre que ali me dirigi para a utilização de qualquer das técnicas experimentais utilizadas – difracção laser, microscopia de força atómica, microscopia electrónica de transmissão – ou para a realização dos agitadores do equipamento de reofundição;

- na pessoa do então Presidente do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho, Professor Doutor António Sousa Miranda, bem como do actual detentor daquele cargo, Professor Doutor José Carlos Teixeira, a todos os elementos daquele departamento, pela forma como desde o primeiro dia ali fui acolhido;

- em particular, aos meus colegas da Universidade do Minho Professor Doutor Luís Augusto Rocha, Professora Doutora Ana Maria Pinto, Professora Doutora Cândida Vilarinho, Professor Doutor Joaquim Barbosa, Professor Doutor José Ramos Gomes, e Professor Doutor Delfim Soares, Doutor Eloy Rodrigues, Doutora Edith Ariza Ávila, Engenheiro Paulo David Sequeira, Engenheira Ângela Costa, Engenheira Ana Filomena Fernandes, Engenheiro Aníbal Guedes, Engenheira Ana Paula Vasques, Engenheira Rosa Silva, Engenheiro João Eudes, Sras. Leonor Carneiro e Luísa Oliveira, Sr. Miguel Abreu, Sr.

António Leite, e Sr. Jaime, pela colaboração e apoio por todos prestados, mas sobretudo pelos laços de amizade que a minha passagem pelo Minho deixou;

- ao Professor Doutor Nunes dos Santos, actual Director da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, que nesta qualidade ou na anterior, de Presidente do Conselho Científico, sempre demonstrou o mais vivo interesse pela forma como decorreu o meu trabalho;

- ao Professor Doutor Rodrigo Paiva Martins, Presidente do Departamento de Ciência dos Materiais da Universidade Nova de Lisboa (DCM/UNL), e à Professora Doutora Elvira Fortunato, Directora do CENIMAT – Centro de Investigação em Materiais da mesma universidade, pelo apoio institucional com que contei em ambas as unidades durante a minha ausência;

- ao Professor Doutor Francisco Braz Fernandes, responsável do Sector de Metalurgia do DCM/UNL e do Grupo de Materiais Estruturais do CENIMAT, pelo interesse, incentivo, colaboração e amizade de que sempre deu mostras;

- ao Professor Doutor Carlos Caiado Ferreira, bem como ao Professor Doutor Jorge Pamiès Teixeira, do Departamento de Engenharia Mecânica e Industrial da Universidade Nova de Lisboa, pelo apoio concedido em diferentes fases do trabalho;

- a todos os meus colegas do DCM/UNL, e muito em particular ao Professor Doutor Rui Cordeiro Silva, à Professora Doutora Margarida Rolim Lima e à Professora Doutora Isabel Ferreira, pelo apoio e amizade que me dedicaram desde há longos anos;

- ao meu excepcional amigo José Augusto Veloso, bem como a toda a sua família, sem os quais não teria sido possível a minha estadia prolongada por terras minhotas;

- a todos os meus restantes amigos, com uma menção especial para a Direcção e o Grupo de Orientação do CAAL – Clube de Actividades de Ar Livre, que muito contribuíram para que eu pudesse manter um moral elevado mesmo nas alturas mais críticas; ficou demonstrado que, mais que uma associação, o CAAL constitui uma grande família;

- aos meus sogros, cunhada(o)s e sobrinhos, que ajudaram a fazer face às dificuldades de uma ausência prolongada;

- finalmente, à Luísa e ao Hugo, sem os quais nenhum esforço valeria a pena, pelo Amor e compreensão demonstrados.

A todos:

Muito Obrigado

RESUMO

O presente trabalho visa três objectivos relacionados com a fundição centrífuga de compósitos de matriz metálica com gradiente funcional de propriedades (FGMMC's) do sistema Al/SiC_p: a optimização do processo de fundição; a caracterização interfacial dos FGMMC's; e a avaliação do seu comportamento tribológico e resistência à corrosão. As contribuições mais inovadoras incidem em três domínios: a realização de um estudo paramétrico do processo de produção de FGMMC's por fundição centrífuga longitudinal; a aplicação da técnica de microtomografia de raios X com radiação de sincrotrão (SXMT) à caracterização de interfaces Al/SiC; e o estudo, embora com carácter preliminar, dos fenómenos de tribocorrosão de FGMMC's Al/SiC_p. Por imposições decorrentes do equipamento de centrifugação, foi necessário recorrer a compósitos convencionais (MMC's) precursores: um MMC comercial *Duralcan™ F3S-20S* (matriz Al – 9 Si – 0,5 Mg, reforçada com 20 vol% de partículas de SiC com 12 µm), e MMC's produzidos laboratorialmente (reofundição de uma liga Al – 7 Si – 0,3 Mg reforçada por 10 – 40 vol% de partículas de SiC (37,4 e 118,8 µm); fundição com agitação de uma liga Al – 10 Si – 2 Mg reforçada por 10 vol% de partículas de SiC (12,3, 37,4 e 118,8 µm), via seleccionada para a produção da maioria dos precursores). Por fundição centrífuga foram obtidas amostras cilíndricas apresentando variação longitudinal do teor de reforços. O estudo paramétrico incidiu nos efeitos de parâmetros de processo (duração da rampa de aceleração, t_{MAX} ; temperatura de vazamento, T_P ; temperatura do molde T_M ; e gradiente térmico $|T_P - T_M|$) e do material precursor (teor (f_R) e dimensão (d_R) dos reforços) sobre a distribuição dos reforços no FGMMC. Esta foi avaliada através da determinação de perfis de dureza Vickers e de fracção de área de partículas, determinada por análise quantitativa de imagem aplicada à microscopia óptica, que também forneceu informação relativa à segregação dimensional dos reforços. Tal segregação foi atribuída a um efeito de permeabilidade selectiva da frente de solidificação. Os parâmetros com maior influência nos resultados foram t_{MAX} e d_R , sendo o efeito de $|T_P - T_M|$ igualmente importante em certas condições. O estudo das interfaces envolveu a avaliação, por SXMT, do efeito nocivo da porosidade no estabelecimento da interface metal/cerâmico, assim como a caracterização de interfaces sãs mediante a utilização combinada de XRD, SEM/EDS, AFM e TEM; no caso das interfaces sãs, não foi detectada qualquer camada de reacção, levando a concluir que, nas condições de processamento e caracterização utilizadas, a adesão interfacial é de natureza estritamente física. Foram realizados ensaios pino-disco em condições de deslizamento a seco e com lubrificação por água, a fim de estudar os efeitos das condições de lubrificação e do teor de reforços de SiC. Determinaram-se os coeficientes de desgaste, e mediram-se, nos ensaios lubrificados, curvas de potencial em circuito aberto; em conjugação com observações por SEM, estes métodos permitiram esclarecer alguns aspectos relativos à tribocorrosão dos FGMMC's Al/SiC_p.

ABSTRACT

The present work seeks to attain three different objectives regarding the centrifugal casting (CC) of Al/SiC_p functionally graded metal matrix composites (FGMMC's): the optimisation of the casting technique; the interfacial characterization of the centrifugally-cast FGMMC's; and an evaluation of the tribological behaviour and tribocorrosion resistance of those materials. Novel contributions pertain to three aspects: an extensive parametric study of the longitudinal CC processing of FGMMC's; the application of synchrotron radiation X-ray microtomography (SXMT) to the characterization of Al/SiC interfaces; and a study, albeit of a preliminary nature, of the tribocorrosion phenomena acting upon CC Al/SiC_p FGMMC's. Due to constraints imposed by the CC apparatus, the use of conventional precursor metal matrix composites (MMC's) became necessary. These consisted of a commercial *Duralcan*TM *F3S-20S* MMC, consisting of a Al – 9 Si – 0,5 Mg matrix reinforced by 20 vol% 12 µm SiC particles, as well as laboratory-cast MMC's. For processing the last, two different routes were tested: rheocasting, mainly used to process Al – 7 Si – 0,3 Mg alloys reinforced by 10 – 40 vol% SiC particles (37.4 and 118.8 µm), and stir-casting, finally selected to process most of the precursor MMC's, consisting of a Al – 10 Si – 2 Mg alloy reinforced by 10 vol% SiC particles (12.3, 37.4 and 118.8 µm). Centrifugal casting produced cylindrical dowels exhibiting longitudinal reinforcement content gradients. The parametric study performed focused on the effects of processing (delay to maximum acceleration, t_{MAX} ; pouring temperature, T_P ; mould temperature, T_M ; thermal gradient, $|T_P - T_M|$) and precursor material (particle fraction f_R ; particle diameter d_R) parameters over the reinforcement distribution in the FGMMC. This distribution was evaluated through Vickers hardness profiles, as well as particle area fraction (as determined by quantitative image analysis of optical micrographs) profiles. The last technique also provided information about dimensional segregation of the reinforcing particles occurring in the material, which was attributed to a selective permeability of the advancing solidification front. The most influent parameters were found to be t_{MAX} and d_R , with $|T_P - T_M|$ exerting a strong influence under some conditions. Interfacial studies involved the assessment, through SXMT, of the disruptive effect of porosity on the establishment of sound metal/ceramic interfaces, as well as the characterization of sound interfaces through the combined use of XRD, SEM/EDS, AFM and TEM techniques; for these, no reaction layer was detected, so that, under the prevailing casting conditions, interface adhesion may be considered of a purely physical nature. Both dry-sliding and water-lubricated pin-on-disc tests were performed, using nodular cast iron counterfaces, in order to study the effects of lubrication conditions and SiC particle content. Wear coefficients were determined, and open-circuit potential curves were established for the water-lubricated essays; combined with SEM, these methods offered some insight regarding the combined wear and corrosion resistance of the FGMMC's.

SIMBOLOGIA E NOTAÇÕES

Símbolos – alfabeto latino

a	- Espaçamento interatômico
a_2	- Parâmetro da equação de Einstein dependente do sistema e da propriedade considerados
A	- Área; constante empírica
A_1	- Diferença entre os valores inicial e final do coeficiente de esbeltez
A_A	- Parâmetro estereológico de área determinado a partir de uma representação bidimensional
A_V	- Parâmetro estereológico de área determinado a partir de uma representação tridimensional
b	- Distância entre a frente de solidificação e uma partícula cerâmica
B	- Profundidade de base de uma partícula prismática; constante empírica
C	- Taxa de sedimentação de um sistema multipartícula
d_A	- Diâmetro médio dos reforços, medido numa imagem plana
d_{hkl}	- Espaçamento interplanar da família de planos $\{h\ k\ l\}$
d_R	- Diâmetro de uma partícula de reforço
D	- Diâmetro de um corpo irradiado
$\langle D \rangle$	- Média das diagonais da indentação Vickers
D_L	- Difusividade do líquido
E	- Módulo de Young; energia dos fotões incidentes
E_{axial}	- Módulo de Young segundo uma direcção axial
f	- Coeficiente de atrito
f_A	- Fração de área dos reforços, medida numa imagem plana
f_L	- Fração volumétrica de líquido
f_{MAX}	- Máximo teórico da fração volumétrica de reforços
f_R	- Fração volumétrica de reforços
f_S	- Fração volumétrica de fase sólida
F	- Factor de forma de um objecto plano; força normal
$F(f_R)$	- Parâmetro de dependência da viscosidade aparente relativamente ao teor de reforços
F_D	- Força de arrasto
F_g	- Força gravítica
F_Y	- Força resultante da variação da energia de superfície
F_L	- Força de flutuação
g	- Aceleração gravítica
G	- Relação entre a aceleração centrífuga e a aceleração gravítica
h	- Distância de imersão de uma partícula prismática; coeficiente de transferência de calor
h_0	- Coeficiente de transferência de calor inicial
h_f	- Coeficiente de transferência de calor final
H	- Altura de uma partícula prismática; entalpia
H_L	- Calor latente de solidificação
HV	- Número de dureza Vickers
I	- Intensidade do feixe difractado ou do feixe emergente
I_0	- Intensidade do feixe incidente
k	- Constante de Boltzmann; velocidade de reacção
K	- Condutividade térmica; coeficiente de desgaste
K_D	- Coeficiente de desgaste do disco num ensaio pino-disco
K_L	- Condutividade térmica intrínseca do banho metálico
K_{LR}	- Condutividade térmica do compósito antes solidificação

K_P	- Coeficiente de desgaste do pino num ensaio pino-disco
K_R	- Condutividade térmica intrínseca dos reforços cerâmicos
K_S	- Condutividade térmica intrínseca da matriz sólida
K_{SR}	- Condutividade térmica do compósito após solidificação
L	- Calor latente de fusão; largura de base de uma partícula prismática
L_A	- Parâmetro estereológico de comprimento determinado a partir de uma representação bidimensional
L_j	- Maior corda definível num objecto plano
L_L	- Parâmetro estereológico de comprimento determinado a partir de uma representação linear
L_n	- Maior corda definível num objecto plano, segundo uma direcção perpendicular a L_j
L_V	- Parâmetro estereológico de comprimento determinado a partir de uma representação tridimensional
m_M	- Massa da matriz
m_R	- Massa dos reforços
M	- Comprimento de um campo analisado por microscopia de força atómica
M_R^D	- Força de arrasto viscoso por unidade de volume
n	- Número inteiro; ordem de difracção
N	- Largura de um campo analisado por microscopia de força atómica
N_A	- Parâmetro estereológico de número determinado a partir de uma representação bidimensional
N_L	- Parâmetro estereológico de número determinado a partir de uma representação linear
N_N	- Parâmetro estereológico de número determinado a partir de uma representação pontual
NG	- Número de <i>voxel/s</i> cinzentos
NNB	- Número vizinhos negros de um <i>voxel</i> cinzento
NNW	- Número vizinhos brancos de um <i>voxel</i> cinzento
N_V	- Parâmetro estereológico de número determinado a partir de uma representação tridimensional
p	- Pressão na câmara de vácuo
P	- Perímetro
P_C	- Propriedade genérica de um compósito
P_M	- Propriedade genérica intrínseca da matriz
P_R	- Propriedade genérica intrínseca dos reforços
Q	- Energia de activação
r	- Distância radial
r_R	- Raio de uma partícula de reforço
R	- Coeficiente de esbeltez; constante dos gases perfeitos
R_0	- Valor limite do coeficiente de esbeltez
R_a	- Rugosidade média
R_e	- Raio externo do molde de centrifugação radial
R_{cg}	- Raio externo da camada de grafite do molde de centrifugação radial
R_{es}	- Raio externo da carcaça de aço do molde de centrifugação radial
R_i	- Raio interno do molde de centrifugação radial
R_{ig}	- Raio interno da camada de grafite do molde de centrifugação radial
R_{is}	- Raio interno da carcaça de aço do molde de centrifugação radial
R_q	- Média quadrática (parâmetro de rugosidade)
S	- Projecção tomográfica segundo uma direcção definida
t	- Tempo
t_1	- Constante de tempo para a evolução do coeficiente de esbeltez
t_C	- Duração do ciclo de centrifugação (fund. centrífuga); duração do período de estabilização térmica (fund. com agitação e reofundição)
t_F	- Duração da rampa de aquecimento final (fundição com agitação e reofundição)
$t_{\gamma MAX}$	- Duração da rampa de aceleração (fundição centrífuga)
t_{MD}	- Duração do período de desenvolvimento microestrutural da liga (reofundição)
t_P	- Duração da rampa de aquecimento (fundição centrífuga)
t_{PM}	- Duração da pré-fusão (fundição com agitação e reofundição)

t_R	- Duração do período de incorporação dos reforços (fundição com agitação e reofundição)
t_S	- Duração do período de agitação isotérmica (fundição com agitação e reofundição)
t_T	- Duração do período de compressão e têmpera (fundição com agitação e reofundição)
T	- Temperatura absoluta
T_{LIQ}	- Temperatura <i>liquidus</i>
T_M	- Temperatura do molde
T_P	- Temperatura de vazamento
T_{PM}	- Temperatura de pré-fusão (fundição com agitação e reofundição)
T_S	- Temperatura do patamar de agitação (fundição com agitação e reofundição)
T_{SOL}	- Temperatura <i>solidus</i>
UTS	- Resistência à tracção
v	- Velocidade de deslizamento; velocidade de escoamento
V	- Volume
V_B	- Volume da caixa envolvente de um objecto reconstruído
V_{cr}	- Velocidade crítica da frente de solidificação para a transição repulsão/captura
V_L	- Velocidade de deslocação do líquido paralelamente à interface sólido/líquido
V_O	- Volume de um objecto reconstruído
$V_{S/L}$	- Velocidade da frente de solidificação
V_V	- Parâmetro estereológico de volume determinado a partir de uma representação tridimensional
w	- Ângulo de imersão de uma partícula esférica ou elipsoidal; distância à parede lateral do molde
W_{ad}	- Trabalho de adesão da interface
x	- Posição instantânea de uma partícula; distância de deslizamento
x_0	- Posição inicial de uma partícula
X	- Espessura da camada de reacção
X_S	- Fracção atómica de fase sólida
Z	- Número atómico
Z'	- Altura relativamente ao plano médio de um campo analisado por microscopia de força atómica

Símbolos – alfabeto grego

α_{axial}	- Coeficiente de expansão térmica linear segundo uma direcção axial
β	- Parâmetro do modelo de Gao e Wang
χ	- Parâmetro determinante da velocidade de uma partícula de diâmetro d_R através de um fluido
$\langle \Delta m \rangle$	- Média das variações de massa
Δt	- Intervalo entre o início do vazamento e o início da solidificação
ΔE	- Variação total de energia
ΔE_B	- Variação de energia de flutuação
ΔE_K	- Variação de energia cinética
ΔE_P	- Variação de energia potencial
ΔE_S	- Variação de energia de superfície
ΔE_T	- Variação de energia térmica
ΔG	- Variação de energia livre por unidade de área da interface sólido/líquido formada
ΔT	- Sobreaquecimento do banho
ΔV	- Variação de volume
$\Delta \rho$	- Diferença entre as massas volúmicas dos constituintes
$\Delta \sigma$	- Diferença entre as energias de superfície das interfaces num sistema constituído por partículas cerâmicas dispersas num metal em solidificação
ε	- Parâmetro referente à dependência da viscosidade aparente relativamente à geometria da peça
ε_{MAX}	- Alongamento à fractura
ϕ	- Caudal de gases injectados na câmara de vácuo

γ	- Aceleração; aceleração centrífuga
$\gamma_{L/G}$	- Tensão superficial da interface líquido/gás; energia livre de superfície da interface líquido/gás
$\gamma_{L/R}$	- Energia livre de superfície da interface metal líquido / reforço cerâmico
γ_{MAX}	- Aceleração centrífuga máxima
$\gamma_{S/G}$	- Tensão superficial da interface sólido/gás; energia livre de superfície da interface sólido/gás
$\gamma_{S/L}$	- Tensão superficial da interface sólido/líquido; energia livre de superfície da interface sólido/líquido
$\gamma_{S/R}$	- Energia livre de superfície da interface metal sólido / reforço cerâmico
$\dot{\gamma}$	- Taxa de distorção da mistura semi-sólida
η	- Viscosidade
η_0	- Viscosidade intrínseca, extrapolada para $T = \infty$ (factor pré-exponencial da lei de Arrhenius)
η_{app}	- Viscosidade aparente
η_L	- Viscosidade intrínseca do líquido
φ	- Parâmetro determinante da velocidade de uma partícula de diâmetro d_R através de um fluido
$\kappa_{S/L}$	- Curvatura da interface metal sólido / banho metálico na vizinhança de uma partícula de reforço
λ	- Comprimento de onda
μ_M	- Coeficiente de atenuação de massa
ν	- Coeficiente de atenuação linear
ν_L	- Velocidade do líquido
ν_R	- Velocidade de uma partícula de reforço através de um fluido
θ	- Ângulo de molhagem ou ângulo de contacto; ângulo de Bragg
θ_0	- Ângulo de molhagem instantâneo
θ_f	- Ângulo de molhagem final
θ_I	- Ângulo de molhagem intermédio
ρ	- Massa volúmica
$\rho_{[Al]}$	- Massa volúmica da liga de alumínio
ρ_C	- Massa volúmica do compósito
ρ_L	- Massa volúmica do banho
ρ_{NCI}	- Massa volúmica do ferro fundido nodular
ρ_P	- Massa volúmica do pino
ρ_R	- Massa volúmica da partícula de reforço
ρ_{SiC}	- Massa volúmica do carboneto de silício
σ_y	- Tensão de cedência
τ	- Taxa de formação de fase sólida
\mathcal{V}_0	- Volume da célula unitária
ω	- Velocidade angular
ω_{MAX}	- Velocidade angular máxima
ψ	- Factor de forma tridimensional
η	- Coeficiente de atenuação de massa relativo

Abreviaturas

AFM	- Microscopia de força atómica
AP	- Método de polimento automático
ART	- Técnicas de reconstrução algébrica
BSE	- Electrões retrodifundidos (modo de)
CEMUP	- Centro de Materiais da Universidade do Porto
CENIMAT	- Centro de Investigação em Materiais (Universidade Nova de Lisboa)
CINFU	- Centro de Formação Profissional da Indústria da Fundição
CMC	- Compósito de matriz cerâmica
CT	- Tomografia computadorizada

DCM	- Departamento de Ciência dos Materiais (Universidade Nova de Lisboa)
DECV	- Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro (Universidade de Aveiro)
DEM	- Departamento de Engenharia Mecânica (Universidade do Minho)
DEMI	- Departamento de Engenharia Mecânica e Industrial (Universidade Nova de Lisboa)
DS	- Deslizamento a seco; ensaio de deslizamento a seco
DTA	- Análise térmica diferencial
EDM	- Maquinagem por electroerosão
EDS	- Espectroscopia de dispersão de energias
EDX	- <i>vide</i> EDS
EE	- Escola de Engenharia (Universidade do Minho)
ESRF	- <i>European Synchrotron Radiation Facility</i>
FCT	- Faculdade de Ciências e Tecnologia (Universidade Nova de Lisboa)
FGM	- Material com gradiente funcional de propriedades
FGMMC	- Compósito de matriz metálica com gradiente funcional de propriedades
GSDD	- <i>Gradient slurry disintegration and deposition</i>
INEGI	- Instituto de Investigação em Engenharia e Gestão Industrial
LABMAT	- Laboratório de Caracterização de Materiais (Universidade do Minho)
LALLS	- Difraccção <i>laser</i>
LCTS	- <i>Laboratoire des Composites Thermostructuraux (Université de Bordeaux 1)</i>
LDI	- Limite de detecção inferior
LDS	- Limite de detecção superior
MC	- Método de corte
MMC	- Compósito de matriz metálica
MP	- Método de polimento manual
NCI	- Ferro fundido nodular
OCP	- Potencial em circuito aberto
OES	- Espectroscopia de emissão óptica
OM	- Microscopia óptica
PMC	- Compósito de matriz polimérica
QIA	- Análise quantitativa de imagem
RC	- Reofundição; material produzido por reofundição
ROI	- Região de interesse
SC	- Fundição com agitação; material produzido por fundição com agitação
SE	- Electrões secundários (modo de)
SEM	- Microscopia electrónica de varrimento
SPM	- <i>Scanning probe microscopy</i>
STM	- Microscopia por efeito de túnel
SXMT	- Microtomografia de raios-X com radiação de sincrotrão
TC	- Tribocorrosão; ensaio de tribocorrosão
TEM	- Microscopia electrónica de transmissão
UA	- Universidade de Aveiro
UB1	- <i>Université de Bordeaux 1</i>
UM	- Universidade do Minho
UNL	- Universidade Nova de Lisboa
UP	- Universidade do Porto
VOI	- Volume de interesse
XRD	- Difraccção de raios-X

ÍNDICE DE MATÉRIAS

Dedicatória	iii
Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	viii
Simbologia e notações	ix
Símbolos – alfabeto latino	ix
Símbolos – alfabeto grego	xi
Abreviaturas	xii
Índice de matérias	xiv
Índice de figuras	xviii
Índice de tabelas	xxiii
Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 – Bibliografia	8
Capítulo 2 – Compósitos de matriz metálica com gradiente funcional de propriedades: estado actual do conhecimento	9
2.1 – Materiais compósitos de matriz metálica	10
2.2 – Materiais com gradiente funcional de propriedades	16
2.3 – Processos de obtenção de MMC's e FGMMC's	18
2.3.1 – Tecnologias de fundição aplicadas ao fabrico de MMC's	18
2.3.1.1 – Fundição com agitação	19
2.3.1.2 – Reofundição	20
2.3.1.3 – Reologia das misturas compósitas semi-sólidas	22
2.3.2 – Vias de processamento para a produção de FGMMC's	24
2.3.2.1 – Fundição centrífuga aplicada ao fabrico de FGMMC's	24
2.4 – A interface metal/cerâmico	27
2.4.1 – Inserção de reforços cerâmicos num banho metálico	29
2.4.2 – Molhagem de cerâmicos por um metal em fusão	32
2.4.3 – Reactividade entre matriz e reforços	38
2.4.4 – Estratégias de optimização da interface metal/cerâmico	43
2.4.4.1 – Alteração do estado de superfície dos reforços cerâmicos	44
2.4.4.1.1 – Revestimento dos reforços cerâmicos	44
2.4.4.1.2 – Tratamento térmico dos reforços cerâmicos	46
2.4.4.2 – Modificação química da matriz metálica	49
2.4.4.3 – Adaptação dos métodos de processamento	51
2.5 – Distribuição espacial dos reforços cerâmicos num MMC	51
2.5.1 – Interação das partículas de reforço com a frente de solidificação	53
2.5.1.1 – Modelação da transição repulsão/envolvimento	54
2.5.1.2 – Interação reforços/frente de solidificação em MMC's convencionais	57
2.5.1.3 – Nucleação induzida pelos reforços	59
2.6 – Segregação dos reforços em FGMMC's produzidos por fundição centrífuga	60
2.6.1 – Modelos para a segregação espacial dos reforços em FGMMC's	60
2.6.1.1 – Modelo de Lajoie e Suéry	61
2.6.1.2 – Modelo de Kang e Rohatgi	65
2.6.1.3 – Modelo de Gao e Wang	67
2.6.1.3.1 – Aplicação à fundição gravítica	68
2.6.1.3.2 – Aplicação à fundição centrífuga	69
2.6.2 – Observações experimentais	72
2.7 – Comportamento de FGMMC's	78
2.7.1 – Comportamento tribológico de FGMMC's Al/SiC_p	79
2.8 – Considerações finais	86
2.9 – Bibliografia	86
Capítulo 3 – Procedimentos experimentais	93
3.1 – Métodos de preparação de materiais	93
3.1.1 – Fundição de ligas não reforçadas e MMC's precursores	94
3.1.1.1 – Procedimento operativo	95
3.1.1.1.1 – Preparação dos materiais de partida	95
3.1.1.1.2 – Pré-fusão da liga de alumínio	96
3.1.1.1.3 – Patamar de agitação	96

3.1.1.1.4 – Vazamento em coquilha	97
3.1.1.1.5 – Compactação	97
3.1.1.2 – Reofundição	98
3.1.1.3 – Fundição com agitação	100
3.1.2 – Fundição centrífuga de FGMMC's	100
3.1.2.1 – Características operativas do forno de reofundição	101
3.1.2.2 – Procedimento operativo	103
3.1.2.2.1 – Preparação da carga	103
3.1.2.2.2 – Preparação da câmara de vácuo	104
3.1.2.2.3 – Condução da fundição centrífuga	106
3.1.2.3 – Produção de FGMMC's	108
3.1.3 – Fundição de ligas de alumínio em forno de indução	109
3.2 – Ensaios de desgaste e tribocorrosão de FGMMC's	109
3.2.1 – Descrição do equipamento	110
3.2.2 – Preparação das amostras	112
3.2.3 – Realização dos ensaios	114
3.2.3.1 – Ensaios de deslizamento a seco	114
3.2.3.2 – Ensaios de tribocorrosão	115
3.3 – Técnicas de caracterização de materiais	115
3.3.1 – Corte e polimento de amostras	116
3.3.1.1 – Operações de corte	116
3.3.1.2 – Métodos de polimento	117
3.3.2 – Difracção laser (LALLS)	120
3.3.3 – Espectrometria de emissão óptica (OES)	121
3.3.4 – Análise térmica diferencial (DTA)	121
3.3.5 – Difracção de raios-X (XRD)	123
3.3.5.1 – Caracterização cristaloquímica de partículas de SiC, ligas não reforçadas, MMC's precusores e FGMMC's	123
3.3.5.2 – Determinação de perfis de distribuição de reforços em FGMMC's	124
3.3.6 – Densitometria	125
3.3.7 – Dureza Vickers	126
3.3.8 – Microscopia óptica (OM)	127
3.3.8.1 – Quantificação microestrutural por OM/QIA de ligas não reforçadas	128
3.3.8.2 – Quantificação microestrutural por OM/QIA de FGMMC's	130
3.3.9 – Microscopia electrónica de varrimento (SEM)	134
3.3.9.1 – Observação da morfologia de partículas de carboneto de silício	134
3.3.9.2 – Caracterização de microconstituintes em FGMMC's	135
3.3.10 – Microscopia de força atómica (AFM)	135
3.3.11 – Microscopia electrónica de transmissão (TEM)	137
3.3.12 – Microtomografia de raios-X com radiação de sincrotrão (SXMT)	138
3.4 – Considerações finais	141
3.5 – Bibliografia	141
Capítulo 4 - Caracterização e selecção de materiais de partida	147
4.1 – Caracterização e selecção de reforços de carboneto de silício	147
4.2 – Caracterização e selecção de ligas de alumínio	152
4.3 – Compósitos comerciais Al/SiC _p	160
4.4 – Considerações finais	160
4.5 – Bibliografia	161
Capítulo 5 - Preparação de compósitos precusores	163
5.1 – Apresentação e discussão de resultados	163
5.1.1 – Emprego da liga Al – 7 Si – 0,3 Mg	163
5.1.1.1 – Caracterização morfológica e microestrutural	165
5.1.1.2 – Alterações químicas induzidas pelo processamento	167
5.1.2 – Emprego da liga Al – 10 Si – 2 Mg	171
5.1.2.1 – Determinação das alterações químicas induzidas pelo processamento	171
5.1.2.2 – Determinação do grau de dispersão dos reforços	173
5.2 – Conclusões	175
5.3 – Considerações finais	176
5.4 – Bibliografia	176
Capítulo 6 – Processamento por fundição centrífuga de compósitos com gradiente funcional de propriedades	179
6.1 – Apresentação e discussão de resultados	179
6.1.1 – Estudo dos gradientes longitudinais de partículas	179

6.1.1.1 – Influência dos parâmetros de processamento	179
6.1.1.1.1 – Efeitos da rampa de aceleração	179
6.1.1.1.2 – Efeitos das variáveis térmicas	189
6.1.1.2 – Influência das características dos compósitos precursores	201
6.1.1.2.1 – Efeitos da granulometria das partículas de reforço	201
6.1.1.2.2 – Efeitos do teor de reforços	206
6.1.2 – Ocorrência e consequências de gradientes radiais	209
6.2 – Conclusões	216
6.3 – Considerações finais	219
6.4 – Bibliografia	219
Capítulo 7 – Caracterização das interfaces metal/cerâmico	223
7.1 – Identificação de anomalias interfaciais em compósitos com gradiente funcional de propriedades de matriz Al – 7 Si – 0,3 Mg	224
7.1.1 – Apresentação de resultados e discussão	225
7.1.1.1 – Análise das partículas de reforço	226
7.1.1.2 – Análise da porosidade – contactos entre poros e partículas	230
7.2 – Caracterização de interfaces em compósitos com gradiente funcional de propriedades de matriz Al – 10 Si – 2 Mg	235
7.2.1 – Apresentação de resultados e discussão	236
7.3 – Conclusões	250
7.4 – Considerações finais	252
7.5 – Bibliografia	253
Capítulo 8 – Resistência ao desgaste e à corrosão dos compósitos Al/SiC_p com gradiente funcional de propriedades	257
8.1 – Apresentação e discussão de resultados	259
8.2 – Conclusões	276
8.3 – Considerações finais	277
8.4 – Bibliografia	278
Capítulo 9 – Conclusões	281
9.1 – Síntese das conclusões do trabalho realizado	281
9.1.1 – Processamento de ligas não reforçadas e MMC's precursores	281
9.1.2 – Processamento por fundição centrífuga de FGMMC's	282
9.1.3 – Caracterização das interfaces em FGMMC's	284
9.1.4 – Desgaste e tribocorrosão de FGMMC's	285
9.2 – Perspectivas de trabalho futuro	286
Anexo A – Equipamento de reofundição – descrição e alterações introduzidas	291
A.1 – Forno de pré-fusão	292
A.2 – Forno de reofundição	294
A.3 – Compactação de compósitos reofundidos	301
A.4 – Bibliografia	303
Anexo B – Descrição do forno de centrifugação	305
B.1 – Componentes do forno de centrifugação	307
B.1.1 – Sistema de aquecimento por indução	307
B.1.2 – Sistema de centrifugação	307
B.1.3 – Cadinhos	309
B.1.3 – Molde	310
B.1.4 – Sistemas de medida e controle da temperatura	312
B.1.5 – Módulo de aquisição e registo de temperatura	313
B.1.6 – Sistemas de controle de atmosfera	314
Anexo C – Obtenção da liga Al – 10 Si – 2 Mg por modificação da liga Al – 7 Si – 0,3 Mg	315
C.1 – Cálculos preliminares	315
C.2 – Validação experimental	316
C.3 – Bibliografia	318
Anexo D – Microtomografia de raios-X com radiação de sincrotrão aplicada ao estudo dos materiais	319
D.1 – Bases da tomografia computadorizada	319
D.1.1 – Medição tomográfica	320

D.1.2 – Reconstrução das camadas	322
D.2 – A microtomografia de raios-X com radiação de sincrotrão	324
D.2.1 – Variantes da técnica	325
D.2.2 – Vantagens e inconvenientes	327
D.2.3 – Aplicações no domínio dos materiais	328
D.4 – Bibliografia	329
Anexo E – Processamento dos resultados brutos de microtomografia de raios-X com radiação de sincrotrão	333
E.1 – Bibliografia	336

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – a) Comparação dos níveis de produção dos sectores de fundição de ligas leves (alumínio e magnésio) a nível nacional e europeu. b) Evolução do volume de negócios do sector europeu da fundição de ligas leves.	2
Figura 1.2 – a) Distribuição por sectores industriais dos clientes da indústria nacional de fundição de ligas não ferrosas. b) Distribuição geográfica dos mercados da indústria nacional de fundição de ligas não ferrosas.	3
Figura 1.3 – Relação entre a estrutura do presente trabalho e a sequência do ciclo de produção de um FGMMC.	5
Figura 2.1 – a) Compósito convencional; b) junção entre dois materiais homogéneos; c) material com gradiente funcional de propriedades.	17
Figura 2.2 – a) Evolução microestrutural induzida pela agitação vigorosa no intervalo de solidificação. b) Quebra dos braços dendríticos por acção da agitação da massa semi-sólida. c) Efeito conjunto das colisões entre grãos e do mecanismo de coalescência. d) Comportamento reológico de um elemento de volume de material de estrutura não dendrítica no estado semi-sólido.	21
Figura 2.3 – a) Viscosidade aparente em função da fracção volumétrica de sólido, para o caso de uma liga Sn – 15 Pb; b) viscosidade aparente em função da taxa de distorção, para o caso de uma liga Al – 7 Si – 0,3 Mg.	21
Figura 2.4 – a) Viscosidade aparente em função do teor de partículas de SiC adicionadas a uma liga Al – 4,5 Cu – 1,5 Mg. b) Influência da taxa de distorção na viscosidade de uma liga Al – 7 Si – 0,3 Mg contendo 15 vol% de partículas de SiC.	23
Figura 2.5 – a) Forno de centrifugação de geometria radial; b) geometria característica de FGMMC produzido por fundição centrífuga radial; c) forno de centrifugação de geometria longitudinal; d) geometria característica de FGMMC produzido por fundição centrífuga longitudinal.	26
Figura 2.6 – a) Definição do ângulo de imersão; b) passos da inserção de uma partícula prismática num banho metálico.	29
Figura 2.7 – a) Variação da energia do sistema em função do ângulo de imersão de uma partícula esférica de grafite num banho de alumínio puro. b) Variação da energia do sistema em função da distância de imersão de uma partícula prismática (plaqueta) de mica num banho de alumínio puro.	31
Figura 2.8 – Esquema ilustrativo de um ensaio de gota sêssil.	33
Figura 2.9 – Correlação entre o trabalho de adesão e a energia livre de superfície da interface, determinada experimentalmente para a molhagem de Al ₂ O ₃ por diferentes metais puros e ligas metálicas.	34
Figura 2.10 – Variação da razão entre o trabalho de adesão da interface sólido/líquido e a energia livre de superfície da interface líquido/gás.	35
Figura 2.11 – Recolha de resultados experimentais referentes à variação do ângulo de molhagem do SiC por alumínio, em função da temperatura.	35
Figura 2.12 – Forma genérica da curva referente à cinética de molhagem do sistema Al/SiC a uma temperatura fixa.	36
Figura 2.13 – a) Micrografia de partícula de SiC num compósito processado com 0 min. De contacto entre o banho de Al e os reforços; b) micrografia de partícula de SiC num compósito processado com 15 min. De contacto entre o banho de Al e os reforços; c) curvas de tracção dos compósitos ilustrados nas alíneas anteriores.	41
Figura 2.14 – Limites inferior e superior do teor de Si na matriz, e correspondente percentagem de SiC convertido em Al ₄ C ₃ , num MMC AA6061/SiC _p , após 1 hora a diferentes temperaturas.	42
Figura 2.15 – Variação em função da temperatura do teor de Si necessário para prevenir a formação de Al ₄ C ₃ em MMC's de matriz Al-Si.	43
Figura 2.16 – Molhagem pelo alumínio, a 800 °C, em atmosfera de Ar, de substratos de SiC e Al ₂ O ₃ , com e sem revestimento por Ni.	45
Figura 2.17 – Constituição, na região interfacial, de uma solução Al-Si, tendo por efeito a redução da energia livre da interface sólido/líquido.	45
Figura 2.18 – Micrografias de partículas de SiC, extraídas de um MMC preparado a partir de reforços sujeitos a oxidação passiva durante 2 horas a 800 °C e de uma matriz Al – 4,5 Cu – 1 Si – 1 Mn – 0,5 Mg.	46
Figura 2.19 – Micrografias de partículas de SiC, extraídas de um MMC preparado a partir de reforços sujeitos a oxidação passiva durante 6 horas a 800 °C e de uma matriz Al – 2 Mg.	47
Figura 2.20 – a) Efeito da natureza da interface na sua resistência relativa. b) Efeito da espessura da camada de reacção interfacial na sua resistência relativa.	48
Figura 2.21 – Variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura, para reacções do sistema Al-Mg-N.	51
Figura 2.22 – Representação esquemática da interacção partícula/frente de solidificação, em função da morfologia da interface sólido/líquido.	53
Figura 2.23 – Representação esquemática das forças que actuam sobre uma partícula na proximidade de uma interface sólido/líquido em progressão.	54

Figura 2.24 – Microestruturas de MMC's produzidos a partir de uma matriz Al – 7 Si reforçada por partículas de SiC.	58
Figura 2.25 – Perfis teóricos de distribuição dos reforços no sistema Al/SiCp, calculados de acordo com o modelo de Lajoie e Suéry.	64
Figura 2.26 – Comparação entre os perfis de segregação dos reforços previstos pelo modelo de Lajoie e Suéry e os correspondentes resultados experimentais.	65
Figura 2.27 – Variação temporal do teor de reforços para o caso da solidificação gravítica de suspensões de esferas de vidro em água.	69
Figura 2.28 – Simulação da fundição centrífuga de um FGMMC Al/SiCp.	70
Figura 2.29 – Simulação dos perfis radiais de distribuição de reforços na resultantes da fundição centrífuga de FGMMC's Al/SiCp.	71
Figura 2.30 – Variação espacial da fracção volumétrica de reforços de SiC num FGMMC produzido por fundição centrífuga.	73
Figura 2.31 – Distribuições experimentais das partículas de SiC em FGMMC's produzidos por fundição centrífuga radial a partir de um MMC <i>Duralcan™ F3S.20S</i>	73
Figura 2.32 – Perfis longitudinais referentes ao teor de reforços e à dimensão média das partículas, num FGMMC Al/SiCp produzido por fundição centrífuga longitudinal.	74
Figura 2.33 – Esquematização e resultados do estudo da segregação dimensional por Watanabe <i>et al.</i>	75
Figura 2.34 – Microdureza Vickers da matriz metálica em função do teor de reforços, nos sistemas Al/SiC, Al/Shirasu e Al/Al ₃ Ni.	76
Figura 2.35 – Gradientes medidos em FGMMC's Al/SiCp produzidos por GSDD.	76
Figura 2.36 – Perfis radiais de dureza Rockwell B determinados para FGMMC's produzidos por fundição centrífuga com diferentes velocidades angulares.	77
Figura 2.37 – Gradientes de dureza Rockwell B em FGMMC's produzidos por fundição centrífuga longitudinal.	77
Figura 2.38 – Regimes de desgaste observados em ligas Al-Si, em função do teor de Si.	80
Figura 2.39 – Coeficientes de atrito e perdas volúmicas em função da distância de deslizamento determinados em ensaios pino-disco de ligas não reforçadas, MMC's convencionais e FGMMC's, com superfícies opostas de ferro fundido nodular.	83
Figura 2.40 – Variação da perda de massa em função da carga aplicada em ensaios de desgaste por movimento alternativo.	85
Figura 3.1 – Ciclo térmico correspondente à produção, no equipamento de reofundição, de amostras de material não reforçado ou de MMC's, por reofundição ou por fundição com agitação.	98
Figura 3.2 – Condições cinemáticas de centrifugação em função da duração do ciclo de centrifugação.	103
Figura 3.3 – Posicionamento dos tempopares tipo K destinados à determinação de curvas de arrefecimento do FGMMC produzido.	105
Figura 3.4 – Ciclo térmico correspondente à produção, no forno de centrifugação, de um FGMMC.	108
Figura 3.5 – Amostra de FGMMC produzida por fundição centrífuga no forno de centrifugação <i>Titancast 700 μP Vac.</i>	109
Figura 3.6 – a) Célula para ensaios de tribocorrosão e de deslizamento a seco, numa configuração pino-disco invertida; b) disco destinado aos mesmos ensaios, maquinado a partir de um FGMMC.	111
Figura 3.7 – a) Montagem experimental empregue nos ensaios de tribocorrosão. b) Detalhes da célula de tribocorrosão, ilustrando o posicionamento do disco ensaiado (eléctrodo de trabalho), do pino NCI e dos eléctrodos auxiliar e de referência.	112
Figura 3.8 – Esquema representativo da montagem do eléctrodo de trabalho.	113
Figura 3.9 – a) Configuração goniométrica adoptada na determinação por XRD de perfis de distribuição de reforços em FGMMC's. b) Esquema ilustrando a geometria das amostras, cortadas da metade superior do FGMMC correspondente, bem como a posição da linha irradiada.	125
Figura 3.10 – Geometria das amostras destinadas à medição de dureza Vickers.	127
Figura 3.11 – Parâmetros definidores do coeficiente de esbeltez e do factor de forma.	129
Figura 3.12 – Divisão da metade inferior dos FGMMC's em 4 amostras distintas.	131
Figura 3.13 – Esquema ilustrando a sequência de imagens adquiridas por OM e analisadas por QIA em cada FGMMC.	131
Figura 3.14 – Determinação de perfis longitudinais médios de propriedades.	132
Figura 3.15 – Determinação de perfis longitudinais localizados de f_A , destinados à avaliação de gradientes radiais de distribuição dos reforços.	133
Figura 3.16 – Esquema dos principais modos de visualização dos resultados obtidos por AFM.	136
Figura 3.17 – Localização dos provetes cilíndricos destinados aos ensaios de SXMT, maquinados por EDM, a partir do FGMMC F27.	139
Figura 3.18 – Localização, ao longo de cada provete, das ROI analisadas por SXMT.	140
Figura 3.19 – Localização de cada VOI dentro da respectiva ROI.	141
Figura 4.1 – Difractogramas referentes aos diferentes lotes de partículas de reforço.	146
Figura 4.2 – Curvas de distribuição granulométrica das partículas de SiC.	147
Figura 4.3 – Observação em SEM de partículas de SiC.	148
Figura 4.4 – Percentagens estimadas de fase sólida ao longo do intervalo de solidificação das ligas de alumínio.	154

Figura 4.5 – Sensibilidade térmica das ligas no domínio semi-sólido, expressa pela taxa de variação da percentagem de fase sólida.	155
Figura 4.6 – Difractogramas das ligas seleccionadas para posterior processamento, com identificação das famílias de planos responsáveis pelos picos mais significativos.	157
Figura 5.1 – Ciclos térmicos de processamento das ligas reofundidas.	162
Figura 5.2 – Microestruturas observadas após agitação a 650 rpm à temperatura de 583 °C durante um período variável.	163
Figura 5.3 – Evolução temporal dos parâmetros de forma.	164
Figura 5.4 – Microestrutura do MMC reovazado com matriz Al – 7 Si – 0,3 Mg.	165
Figura 5.5 – Evolução dos teores de Fe, Cr e Ni com o tempo de agitação da mistura semi-sólida nas ligas Al – 7 Si – 0,3 Mg reovazadas não reforçadas, comparados com o material de primeira fusão.	168
Figura 5.6 – Difractogramas comparados da liga Al – 7 Si – 0,3 Mg no estado de primeira fusão, da mesma liga após um período de agitação em estado semi-sólido de 120 minutos, e de um MMC.	169
Figura 5.7 – Evolução temporal dos teores de Si, Mg, Fe, Cr e Ni na liga Al – 10 Si – 2 Mg após substituição dos componentes em aço do equipamento de reofundição por componentes em grafite.	170
Figura 5.8 – Difractogramas comparados da liga Al – 10 Si – 2 Mg no estado de primeira fusão, e de um MMC.	171
Figura 5.9 – Microestrutura característica dos MMC's convencionais produzidos a partir da liga Al – 10 Si – 2 Mg, reforçados por partículas de SiC.	172
Figura 5.10 – Dureza Vickers dos compósitos precursores produzidos a partir da liga Al – 10 Si – 2 Mg. ...	172
Figura 6.1 – Influência da duração da rampa de aceleração no perfil longitudinal de dureza Vickers.	178
Figura 6.2 – Influência da duração da rampa de aceleração no perfil longitudinal da fracção de área de partículas.	179
Figura 6.3 – Relação entre o perfil longitudinal de dureza Vickers e a fracção de área de partículas.	179
Figura 6.4 – Equipamento de centrifugação com geometria radial.	180
Figura 6.5 – Variação com as condições de centrifugação dos perfis teóricos de distribuição dos reforços no sistema Al/SiC _p , calculados de acordo com os modelos de: a) Lajoye e Suéry; b) Gao e Wang.	185
Figura 6.6 – Influência da duração da rampa de aceleração no perfil longitudinal dos diâmetros médios das partículas.	186
Figura 6.7 – Influência da temperatura de vazamento no perfil longitudinal de dureza Vickers.	188
Figura 6.8 – Influência da temperatura do molde no perfil longitudinal de dureza Vickers.	189
Figura 6.9 – Influência da temperatura de vazamento no perfil longitudinal de fracção de área de partículas.	190
Figura 6.10 – Influência da temperatura do molde no perfil longitudinal de fracção de área de partículas. ...	190
Figura 6.11 – Influência do gradiente térmico no perfil longitudinal de dureza Vickers.	192
Figura 6.12 – Influência do gradiente térmico no perfil longitudinal da fracção de área de partículas.	192
Figura 6.13 – Curvas de arrefecimento correspondentes às diferentes condições de processamento.	193
Figura 6.14 – Comparação entre as curvas de arrefecimento determinadas a 2 mm da parede distal do molde, em diferentes condições de processamento.	193
Figura 6.15 – Variação dos perfis teóricos de distribuição dos reforços no sistema Al/SiC _p , calculados de acordo com os modelos de: a) Lajoye e Suéry – efeito do coeficiente de transferência de calor entre o FGMMC e o molde; b) Gao e Wang – efeito do coeficiente de transferência de calor entre o FGMMC e o molde; c) Lajoye e Suéry – efeito da temperatura de vazamento; d) Gao e Wang – efeito do sobreaquecimento durante o vazamento; e) Lajoye e Suéry – efeito da temperatura do molde.	194
Figura 6.16 – Influência das temperaturas de vazamento e de pré-aquecimento do molde no perfil longitudinal de intensidade difractada pelo pico {1 0 2} do carboneto de silício.	196
Figura 6.17 – Influência do gradiente térmico no perfil longitudinal do diâmetro médio das partículas.	196
Figura 6.18 – Variação do factor ϕ da Equação 6.14 em função do progresso da solidificação da matriz e do teor de reforços presentes no material.	198
Figura 6.19 – Influência da granulometria dos reforços no perfil longitudinal de dureza Vickers.	199
Figura 6.20 – Influência da granulometria dos reforços no perfil longitudinal da fracção de área de partículas.	200
Figura 6.21 – Micrografia obtida em OM, mostrando a transição entre a região reforçada e a região isenta de partículas de SiC, numa amostra processada segundo a condição K.	201
Figura 6.22 – Variação com a dimensão dos reforços dos perfis teóricos de distribuição dos reforços no sistema Al/SiC _p , calculados de acordo com os modelos de: a) Lajoye e Suéry; b) Gao e Wang.	201
Figura 6.23 – Relação entre o perfil longitudinal de intensidade difractada pelo pico {1 0 2} do carboneto de silício e a fracção de área das partículas, determinada por OM/QIA, para as condições K e L.	202
Figura 6.24 – Influência da granulometria dos reforços no perfil longitudinal do diâmetro médio das partículas.	203
Figura 6.25 – Influência do teor global de reforços no perfil longitudinal de dureza Vickers.	206
Figura 6.26 – Influência do teor global de reforços no perfil longitudinal da fracção de área de partículas. ...	206
Figura 6.27 – Variação com o teor inicial de partículas dos perfis teóricos de distribuição dos reforços no sistema Al/SiC _p , calculados de acordo com o modelo de Gao e Wang.	207
Figura 6.28 – Micrografias obtidas por OM em diferentes localizações da região superficial das amostras produzidas nas condições M, N e O.	209

Figura 6.29 – Mecanismos intervenientes na ocorrência de gradientes radiais de propriedades.	210
Figura 6.30 – Perfis longitudinais obtidos ao longo das bandas centrais e laterais de diferentes amostras de FGMMC's.	212
Figura 7.1 – Localização das ROI estudadas por SXMT.	223
Figura 7.2 – Perfis longitudinais correspondentes às fracções volumétricas de reforços e de porosidades do FGMMC analisado por SXMT.	224
Figura 7.3 – Distribuição do diâmetro das partículas num VOI localizado a 13 mm abaixo da superfície do FGMMC, determinada por SXMT.	225
Figura 7.4 – Definição da caixa envolvente de cada objecto reconstruído.	226
Figura 7.5 – Caracterização morfológica das partículas de reforço no VOI localizado 13 mm abaixo da superfície do FGMMC.	227
Figura 7.6 – a) Reconstrução tridimensional simultânea das partículas de reforço e de porosidades no VOI localizado 13 mm abaixo da superfície do FGMMC. b) Micrografia ilustrando a morfologia poliédrica, com arestas vivas, das partículas de SiC utilizadas como reforço do FGMMC.	227
Figura 7.7 – Reconstrução tridimensional da porosidade no VOI localizado 13 mm abaixo da superfície do FGMMC.	228
Figura 7.8 – Caracterização morfológica dos poros no VOI localizado 13 mm abaixo da superfície do FGMMC.	229
Figura 7.9 – A figura relaciona a distribuição morfológica dos poros – número de ocorrências para cada classe de ψ dos poros – com o número de contactos por poro (considerando exclusivamente os poros que efectivamente tocam uma ou mais partículas) e com o número de contactos por partícula efectivamente em contacto com poros de uma dada classe.	229
Figura 7.10 – Correlações entre a distribuição morfológica dos poros, a fracção de poros, e a fracção de partículas.	230
Figura 7.11 – Representações tridimensionais das populações de poros e de partículas em contacto mútuo para classes determinadas de ψ dos poros.	233
Figura 7.12 – Difractogramas comparados da liga Al – 10 Si – 2 Mg de primeira fusão, de um MMC precursor produzido a partir dessa liga por fundição com agitação, reforçado por partículas de SiC com 12,3 μm , e de amostras de FGMMC's produzidos nas condições A, C e E.	235
Figura 7.13 – Micrografias obtidas por SEM a partir das amostras produzidas nas condições A, C e E.	236
Figura 7.14 – Micrografias obtidas por SEM a partir das amostras produzidas nas condições A, C e E.	237
Figura 7.15 – Espectros de EDS correspondentes às regiões assinaladas nas micrografias da Figura 7.13.	238
Figura 7.16 – Perfis de intensidade de electrões retrodifundidos e dos picos EDS do alumínio e do silício, obtidos ao longo da linha de referência assinalada.	241
Figura 7.17 – Imagens obtidas por AFM.	243
Figura 7.18 – Micrografias obtidas por TEM das amostras.	245
Figura 8.1 – Imagens detalhadas, obtidas por SEM, no modo SE, da superfície dos pinos NCI.	260
Figura 8.2 – Espectros EDS referentes às regiões identificadas nas micrografias da Figura 8.1.	261
Figura 8.3 – Rede de óxidos formada à superfície do pino NCI utilizado como superfície oponente do FGMMC F23, em ambiente aquoso.	263
Figura 8.4 – Imagens obtidas por SEM, no modo BSE, das pistas de desgaste formadas à superfície dos discos FGMMC.	264
Figura 8.5 – a) Imagem detalhada, obtida por SEM, no modo BSE, da pista de desgaste formada à superfície da amostra F23; b) espectro EDS da região Z1; c) espectro EDS da região Z2; d) espectro EDS da região Z3.	265
Figura 8.6 – Imagens detalhadas, obtidas por SEM, no modo SE, das pistas de desgaste formadas à superfície dos discos FGMMC.	267
Figura 8.7 – Imagens detalhadas, obtidas por SEM, das pistas de desgaste formadas à superfície dos discos FGMMC.	268
Figura 8.8 – a) Resíduos soltos de desgaste, provenientes do ensaio de deslizamento a seco, observados por SEM, no modo BSE; b) espectro EDS referente a uma região alargada da imagem anterior.	270
Figura 8.9 – Espectros EDS referentes a regiões situadas fora da pista de desgaste dos FGMMC's.	271
Figura 8.10 – Curvas de OCP correspondentes aos ensaios de tribocorrosão.	272
Figura A.1 – Constituintes principais do equipamento de reofundição.	289
Figura A.2 – Forno de pré-fusão.	290
Figura A.3 – a) Modelo inicial de cadinho de transferência, construído em aço inoxidável; b) modelo definitivo, em grafite, de cadinho de transferência.	291
Figura A.4 – Forno de reofundição.	292
Figura A.5 – Modelo inicial de reactor do forno de reofundição, construído em aço inoxidável austenítico. .	293
Figura A.6 – a) Instalação dos termopares no modelo inicial de reactor. b) Instalação do termopar no modelo final de reactor, em grafite.	294
Figura A.7 – Reactor de grafite.	295

Figura A.8 – Elementos de vedação da boca do forno de reofundição.	296
Figura A.9 – a) Sistema de agitação da mistura semi-sólida, permitindo visualizar o grupo moto-reductor, constituído por um motor eléctrico trifásico e uma caixa de redução, que transmite o movimento ao veio do agitador, bem como uma parte do dispositivo de medição da velocidade de rotação efectiva. b) Imagem de detalhe mostrando os componentes do dispositivo de medição por indução da velocidade de rotação do veio.	297
Figura A.10 – Extremidade inferior do agitador helicoidal, em aço inoxidável.	298
Figura A.11 – Protótipo do agitador de pás, em grafite.	298
Figura A.12 – Esquemas de um agitador: a) radial; b) axial.	299
Figura A.13 – Prensa de compactação, ilustrando o respectivo êmbolo de efeito simples, com a coquilha alojada na sua extremidade superior, o punção, montado num macaco hidráulico de accionamento manual, e o conjunto bomba hidráulica/reservatório, para alimentação do êmbolo.	300
Figura B.1 – Vista geral do forno de centrifugação, com identificação de diversos constituintes.	303
Figura B.2 – Esquema do braço de centrifugação, ilustrando os pormenores da câmara de vácuo, moldação, cadinhos, sistemas de medição de temperatura e módulo de aquisição de dados.	304
Figura B.3 – Câmara de vácuo do forno de centrifugação.	306
Figura B.4 – Cadinhos utilizados na fundição centrífuga de compósitos Al/SiC _p	307
Figura B.5 – Metade do molde permanente de grafite, contendo no seu interior uma amostra de FGMMC.	308
Figura B.6 – a) Molde e correspondente câmara de aquecimento, cadinho exterior e gito de vazamento. b) Esquema constitutivo da câmara de aquecimento do molde.	309
Figura B.7 – Esquema ilustrando a preparação dos tempopares destinados ao registo das curvas de arrefecimento durante a fundição centrífuga de FGMMC's.	310
Figura D.1 – Absorção da radiação monocromática ao atravessar um corpo de diâmetro d	319
Figura D.2 – Coeficientes de atenuação de massa relativos de vários materiais, representados em função da energia dos fótons incidentes.	320
Figura D.3 – Princípio das técnicas de reconstrução algébrica (ART).	321
Figura D.4 – Esquema de funcionamento da técnica de retroprojectão/convolução.	321
Figura D.5 – Exemplos de aplicação de diferentes filtros de convolução a um perfil de intensidades segundo uma dada direcção de projectão.	322
Figura D.6 – Esquema ilustrando a geração de radiação de sincrotrão na gama espectral dos raios-X mediante deflecção magnética da trajectória de um feixe electrónico de alta energia.	323
Figura D.7 – Esquema da montagem experimental de SXMT instalada na linha ID19 do ESRF (<i>European Synchrotron Radiation Facility</i>), em Grenoble.	323
Figura E.1 – Exemplo de camada em bruto, reconstruída pelo método de retroprojectão e convolução, ilustrando os diferentes tipos de defeitos presentes.	331
Figura E.2 – Esquema ilustrando o princípio da dupla segmentação da imagem, visando isolar as bandas decorrentes do contraste de fase.	332

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Relação das publicações e outras comunicações científicas	7
Tabela 2.1 – Classificação morfológica dos reforços utilizados em compósitos	12
Tabela 2.2 – Exemplos de propriedades mecânicas comparadas de ligas de alumínio não reforçadas, partículas de carboneto de silício e compósitos de matriz metálica	14
Tabela 2.3 – Efeitos genéricos sobre diferentes propriedades mecânicas dos MMC's causados pelo incremento de diversos parâmetros microestruturais	15
Tabela 2.4 – Sequência de inserção de uma partícula prismática num banho metálico	30
Tabela 2.5 – Comparação entre os fenómenos observados em estudos de desgaste de ligas Al – Si não reforçadas e MMC's Al/SiC _p	81
Tabela 3.1 – Condições de processamento por re fundição de amostras não reforçadas a partir da liga Al – 7 Si – 0,3 Mg	99
Tabela 3.2 – Condições de processamento por re fundição de MMC's	99
Tabela 3.3 – Condições de processamento por re fundição da amostra não reforçada a partir da liga Al – 10 Si – 2 Mg	99
Tabela 3.4 – Condições de processamento por fundição com agitação de MMC's precursores	100
Tabela 3.5 – Ciclo de evacuação da câmara de vácuo para um ensaio de fundição centrífuga de FGMMC's	106
Tabela 3.6 – Condições de processamento das amostras de FGMMC's estudadas	108
Tabela 3.7 – Resumo das técnicas experimentais de caracterização utilizadas	116
Tabela 3.8 – Processos de corte utilizados na preparação das amostras estudadas	117
Tabela 3.9 – Métodos de polimento manual	118
Tabela 3.10 – Métodos de polimento automático	119
Tabela 3.11 – Condições de operação dos diferentes ensaios de DTA realizados	122
Tabela 3.12 – Condições de ensaio para obtenção de difractogramas	124
Tabela 3.13 – Condições de ensaio para determinação de perfis de distribuição de reforços em FGMMC's por XRD	125
Tabela 4.1 – Forma cristalográfica e granulometria das partículas de carboneto de silício	147
Tabela 4.2 – Relação das ligas de alumínio consideradas para utilização como matrizes de compósitos	150
Tabela 4.3 – Elementos de liga e contaminantes das ligas de alumínio: efeitos referenciados na literatura .	151
Tabela 4.4 – Composição média das ligas de partida	153
Tabela 4.5 – Resumo das características de arrefecimento das ligas de alumínio	156
Tabela 4.6 – Características do compósito <i>Duralcan™ F3S-20S</i>	158
Tabela 5.1 – Parâmetros de processamento referentes aos materiais estudados	162
Tabela 5.2 – Composição média das ligas reovazadas	167
Tabela 5.3 – Parâmetros de re fundição empregues no processamento da amostra não reforçada A4	169
Tabela 5.4 – Composição média das ligas reovazadas	170
Tabela 6.1 – Condições de processamento das amostras empregues no estudo do processamento por fundição centrífuga de FGMMC's	178
Tabela 7.1 – Condições de processamento da amostra estudada por SXMT	223
Tabela 7.2 – Condições de processamento das amostras estudadas por SEM, AFM e TEM	234
Tabela 7.3 – Parâmetros de rugosidade medidos por AFM	244
Tabela 8.1 – Características das amostras testadas e correspondentes condições dos ensaios de tribocorrosão ou de deslizamento a seco	257
Tabela 8.2 – Coeficientes de desgaste determinados para os discos FGMMC e os pinos NCI	258
Tabela C.1 – Composição média da liga Al – 7 Si – 0,3 Mg	314
Tabela C.2 – Composições nominais das ligas de correcção	314
Tabela C.3 – Cálculo das massas das ligas de correcção a adicionar a 1000 g da liga Al – 7 Si – 0,3 Mg ...	314
Tabela C.4 – Composição média das ligas empregues para obtenção da liga modificada	315
Tabela C.5 – Composição média da liga elaborada	315

Tabela D.1 – Parâmetros estereológicos em 0, 1, 2 e 3 dimensões e correspondentes relações estereométricas	325
Tabela E.1 – Algoritmo de histerese aplicado na reconstrução dos contornos definidores das interfaces e no preenchimento dos campos	333

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

O presente trabalho pretende debruçar-se sobre o estudo do processamento, por fundição centrífuga, de compósitos de matriz de alumínio reforçados por partículas de carboneto de silício, dotados de gradiente funcional de propriedades, tendo em vista a sua aplicação em componentes com elevada resistência ao desgaste.

Os compósitos de matriz metálica (MMC's) têm vindo a ser desenvolvidos e investigados desde os anos 60 [1]. Quando comparados com as ligas ferrosas tradicionais, os MMC's podem apresentar relações peso/resistência, propriedades mecânicas globais e características de resistência à corrosão fundamentais para diversas aplicações, nomeadamente nas indústrias de transporte, electrónica e de material desportivo [2]. Contudo, os principais obstáculos a uma utilização mais generalizada destes materiais em aplicações industriais prendem-se, em grande parte, com dificuldades de processamento, que se traduzem em custos de produção elevados [2].

Contudo, para algumas aplicações particulares é interessante a conjugação de uma resistência ao desgaste elevada com a manutenção de uma boa tenacidade global do componente. Deste modo, nos últimos anos têm vindo a ser desenvolvidos materiais compósitos com gradiente de propriedades (FGM's – *functionally graded materials*). Trata-se de novos materiais nos quais a composição química e/ou a microestrutura variam numa dada direcção, na maior parte dos casos da superfície para o interior. As consequências práticas da aplicação deste conceito são a produção de materiais selectivamente reforçados em determinadas zonas do componente, aquelas que requerem um acréscimo de propriedades mecânicas ou das características de resistência ao desgaste [3].

É reconhecido que a técnica de fundição com vazamento centrífugo constitui um dos métodos mais económicos e eficientes para a produção de compósitos de matriz metálica com gradiente funcional de propriedades (FGMMC's – *functionally graded metal matrix composites*). No entanto, os mecanismos de distribuição das partículas de reforço e a sua forma de controlo não são ainda bem conhecidos [3]. Além disso, a acção das variáveis de processamento nas características da interface metal/partícula cerâmica continua por explicar. Finalmente, a influência da distribuição espacial de partículas e da morfologia, espessura e composição química da camada de reacção metal/partícula cerâmica nas características mecânicas, nomeadamente na resistência ao desgaste estão ainda por avaliar.

Os FGMMC's atingiram já o estágio da aplicação industrial, embora de forma ainda não generalizada [4, 5].

É entendimento pessoal do autor que um trabalho de investigação científica deve, além de outros requisitos, obedecer a critérios de justificação social. É essa justificação que se vai procurar ilustrar seguidamente.

A Figura 1.1a) apresenta dados referentes aos volumes de produção da indústria nacional de fundição de ligas leves (alumínio e magnésio), comparando-os com o grosso da produção europeia [6-10], podendo constatar-se que ambas as produções se mantêm a níveis praticamente constantes; é também evidente que o peso da produção nacional é ínfimo no panorama geral europeu; como tal, a grande variação percentual registada em 2000 não se explica por um incremento da produção nacional, e sim pelo ligeiro decréscimo da produção europeia.

Por outro lado, o gráfico da Figura 1.1b), que apresenta a evolução do volume de negócios da indústria europeia de fundição de ligas leves, revela que o sector tem, ao longo dos últimos anos, sofrido uma depreciação significativa, já que, para um volume de produção quase constante, o volume de negócios passou de 2350 milhões de euros em 1996 para 341 milhões em 2000 [10]. Trata-se de um sector grandemente competitivo, onde a qualidade, a inovação e a capacidade de adaptação às alterações dos mercados constituem factores fundamentais para a sobrevivência das empresas.

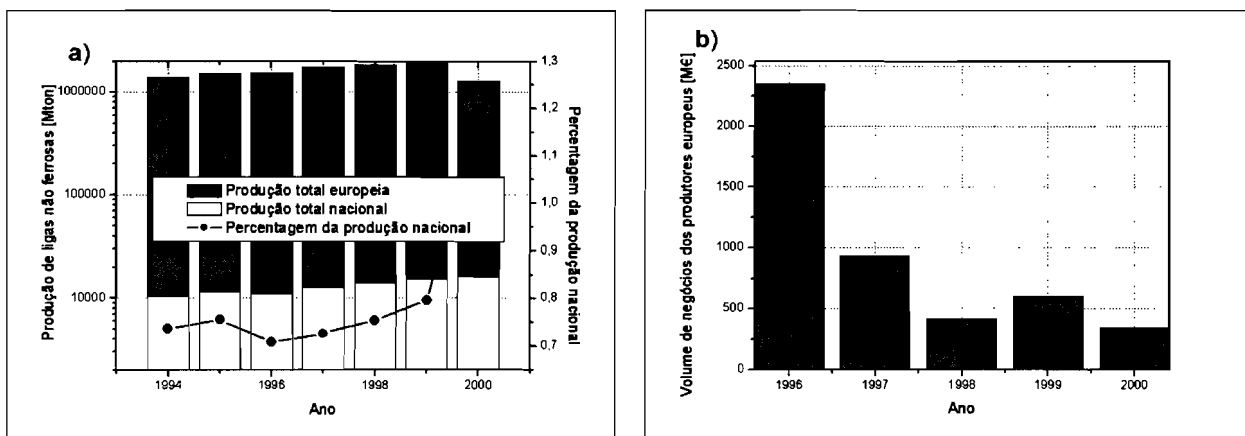


Figura 1.1 a) Comparação dos níveis de produção dos sectores de fundição de ligas leves (alumínio e magnésio) a nível nacional e europeu (compreendendo Alemanha, Áustria, Bélgica, Dinamarca, Espanha, Finlândia, França, Holanda, Hungria, Itália, Noruega, Portugal, Reino Unido, Suécia e Suíça). [6-10] **b)** Evolução do volume de negócios do sector europeu da fundição de ligas leves (alumínio e magnésio), ao câmbio de 2000 (compreendendo Alemanha, Áustria, Bélgica, Dinamarca, Espanha, Finlândia, França, Holanda, Hungria, Itália, Noruega, Portugal, Reino Unido, Suécia e Suíça). [10]

Face a este quadro, o panorama nacional era constituído, em 1994, por um conjunto de 469 empresas dedicadas à fundição de ligas metálicas. Com base numa amostragem

constituída pelas 70 consideradas mais significativas, Barbosa *et al.* [11] concluíram que 47% operam no subsector das ligas não ferrosas, trabalhando 74% desse subconjunto com ligas de alumínio.

Os clientes da indústria nacional de fundição de não ferrosos correspondem fundamentalmente às indústrias automóvel e electromecânica, seguidas pelos metalo-sanitários, pelas ferragens e pela indústria de produção de motociclos [11] – *vide* Figura 1.2a). Quanto à localização geográfica dos mercados deste sector industrial, reparte-se do seguinte modo: 52% da produção destina-se ao mercado interno, sendo os restantes 48% exportados (fundamentalmente para a Europa, com pequenas penetrações noutros mercados) [11] – *vide* Figura 1.2b).

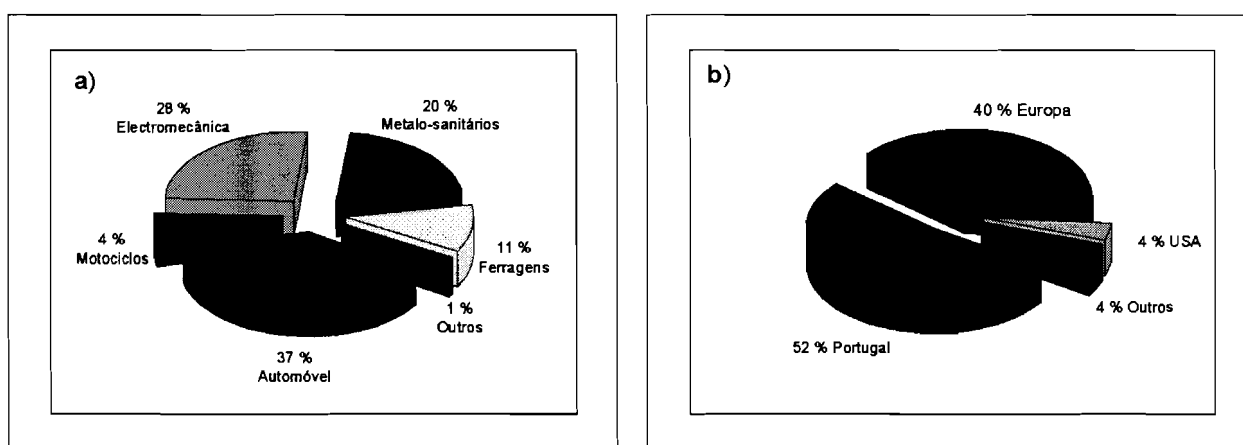


Figura 1.2 – a) Distribuição por sectores industriais dos clientes da indústria nacional de fundição de ligas não ferrosas. **b)** Distribuição geográfica dos mercados da indústria nacional de fundição de ligas não ferrosas. (adaptado de [11])

Comparando o peso, a nível europeu, da produção nacional, expresso na Figura 1.1a), com o elevado número de empresas (469 em 1994, como anteriormente foi referido), não é surpreendente uma realidade amplamente reconhecida: a de que a generalidade das empresas do sector da fundição de ligas não ferrosas apresenta uma dimensão reduzida. Este facto, se lhes confere algumas vantagens adaptativas em termos de flexibilidade organizativa, significa também que, financeiramente, deverão deparar-se com grandes dificuldades no sentido de se ajustarem a saltos tecnológicos de grande amplitude. Todavia, constituindo a inovação tecnológica um factor importante de competitividade, há que procurar fornecer-lhes soluções que, em vez de constituírem uma ruptura com as tecnologias, as práticas e os equipamentos já utilizados, configurem adaptações desses mesmo factores, mas que lhes permitam ainda assim diversificar a sua oferta, possibilitando a ocupação de nichos de mercado mais compensadores. Foi esta preocupação, consubstanciada na possibilidade de produção de

FGMMC's mediante a adaptação de tecnologias de fundição já anteriormente conhecidas, que norteou a concepção e condução deste trabalho.

Os objectivos específicos estipulados na fase de definição do programa de doutoramento foram:

- a optimização dos parâmetros de processamento de compósitos com gradiente funcional de propriedades, pela via de fundição centrífuga em atmosfera controlada, utilizando partículas de diferentes granulometrias e fracções volumétricas distintas;
- a determinação das características da interface formada entre o metal e as partículas de reforço em função das variáveis de processamento;
- o estudo do comportamento tribológico e da resistência aos fenómenos de tribocorrosão, em função da fracção volumétrica e distribuição superficial das partículas de reforço.

A organização do presente volume reflecte as principais etapas do ciclo de produção do material estudado, conforme se encontra patente na Figura 1.3. Efectivamente, o referido ciclo tem início na adequada selecção dos materiais a processar, após o que se torna necessário, na generalidade dos casos, elaborar um compósito convencional, i.e., dotado de uma distribuição uniforme dos reforços [3, 12-15]. De entre as diferentes técnicas possíveis, as técnicas de fundição, pela sua simplicidade, disponibilidade de equipamentos e custo reduzido, constituem uma opção interessante [16], quer na variante de processamento em estado líquido – fundição com agitação [17, 18] – quer na de processamento em estado semi-sólido – reofundição [19]. É o MMC assim produzido – MMC precursor – que é objecto de posterior processamento por fundição centrífuga, obtendo-se um produto – FGMMC – que, ainda que eventualmente careça de operações subsequentes de acabamento, aqui não contempladas, se encontra vocacionado para utilizações que exijam uma resistência elevada ao desgaste.

A sequência dos capítulos deste volume segue assim, dentro do que seria razoável, a própria sequência de processamento.

Como tal, após o Capítulo 1, destinado à apresentação global do trabalho, haverá que proceder ao levantamento do estado da arte, a fim de municiar o leitor dos dados existentes na literatura relacionados com as questões que serão posteriormente abordadas, tarefa que terá lugar no Capítulo 2.

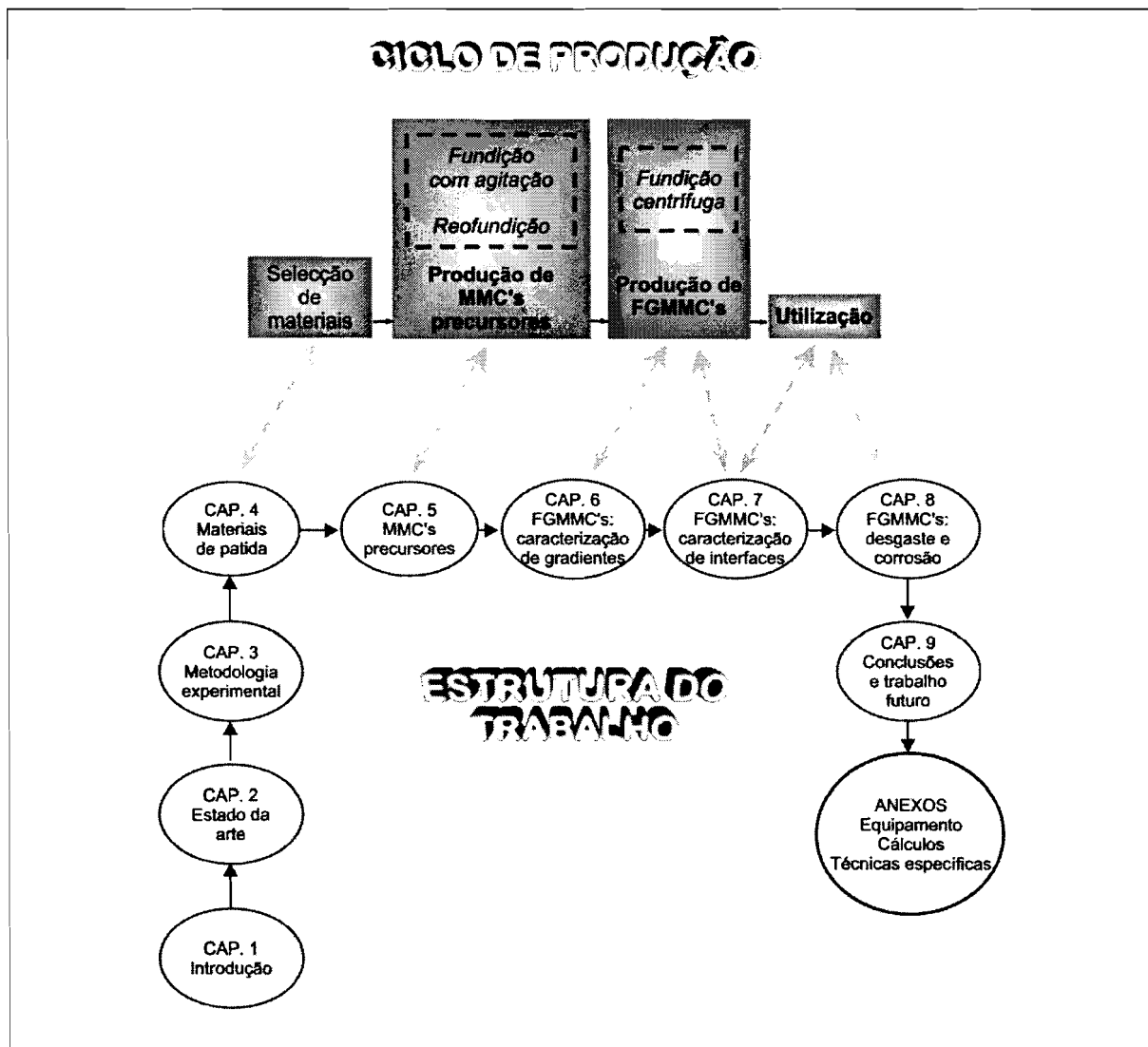


Figura 1.3 – Relação entre a estrutura do presente trabalho e a seqüência do ciclo de produção de um FGMMC.

No Capítulo 3 proceder-se-á à apresentação dos detalhes de natureza experimental, abrangendo três áreas distintas: as técnicas de processamento dos materiais; a técnica específica utilizada para o estudo do comportamento tribológico e da resistência à corrosão dos FGMMC's produzidos; e as diversas técnicas experimentais utilizadas na caracterização, ao longo das diferentes etapas do trabalho, das amostras estudadas.

O Capítulo 4 será dedicado à caracterização e conseqüente selecção dos materiais – ligas de alumínio e reforços de carboneto de silício – adoptados para as etapas subsequentes do trabalho.

No decurso do Capítulo 5 tratar-se-ão as questões relacionadas com o processamento dos materiais de partida, tendo em vista a obtenção dos MMC's precursores.

O Capítulo 6 debruçar-se-á sobre a produção, por fundição centrífuga, de FGMMC's, procurando esclarecer os efeitos de diferentes parâmetros (uns relacionados com as condições

de processamento, e outros com as características do MMC precursor) sobre a microestrutura do material resultante.

Por seu turno, o tema do Capítulo 7 corresponde à caracterização das interfaces metal/cerâmico nos materiais resultantes da fundição centrífuga.

Por um lado, a natureza dessas interfaces é resultante das condições de processamento dos compósitos; por outro lado, as interfaces constituem um factor determinante nas propriedades e comportamentos de qualquer compósito de matriz metálica. Como tal, o seu estudo assume um carácter imprescindível, antes de abordar, no Capítulo 8, o comportamento dos FGMMC's, nos domínios da tribologia e da tribocorrosão.

Finalmente, no Capítulo 9 procurar-se-á realizar uma sùmula das principais conclusões que forem sendo extraídas, e ainda fornecer algumas indicações quanto às que, na sequência do presente trabalho, se julga serem as direcções cujo aprofundamento se pode revelar mais promissor.

Complementarmente, o trabalho contém um conjunto de anexos, para os quais são remetidas as informações que, embora não sendo essenciais ao acompanhamento imediato da discussão das diferentes questões abordadas, permitem ao leitor obter uma perspectiva mais alargada das mesmas.

As questões fulcrais do trabalho correspondem às matérias abordadas nos Capítulos 6 (processamento de FGMMC's e caracterização dos gradientes resultantes), 7 (caracterização de interfaces Al/SiC) e 8 (comportamento tribológico e tribocorrosão), sendo nesses domínios que incidem os aspectos mais inovadores resultantes deste trabalho.

Por um lado, foi possível proceder a um estudo paramétrico sistemático do processo de fundição centrífuga de FGMMC's com gradiente longitudinal de distribuição de reforços. Foi assim investigada a influência de diferentes parâmetros sobre: a distribuição espacial das partículas de reforço; os resultantes perfis de dureza dos FGMMC's; e ainda a segregação dimensional das partículas de SiC.

Os parâmetros avaliados corresponderam à temperatura de vazamento da mistura constituída pelo banho metálico e pelas partículas de reforço, à temperatura do molde, ao gradiente térmico imposto durante a solidificação, e à duração do período que medeia entre o início do ciclo de centrifugação e o instante em que o sistema atinge a aceleração centrífuga máxima. Além destes parâmetros, relacionados com o funcionamento do equipamento de centrifugação, foram igualmente considerados, nas suas implicações sobre os gradientes obtidos, outros inerentes ao compósito convencional precursor: o teor e a dimensão das partículas de reforço.

Foi igualmente avaliada a importância assumida pela ocorrência de gradientes de distribuição de reforços segundo direcções perpendiculares à pretendida.

Outro aspecto relevante prende-se com a utilização que foi efectuada da técnica de microtomografia de raios-X com radiação de sincrotrão (SXMT) no estudo das características da interface Al/SiC em FGMMC's. Para além do esclarecimento de alguns aspectos relacionados com o efeito nocivo da porosidade no estabelecimento de interfaces metal/cerâmico sãs, foi igualmente possível introduzir melhoramentos no método de processamento dos resultados microtomográficos, no que se refere à segmentação das imagens para posterior reconstrução tridimensional dos objectos analisados.

Finalmente, embora se tenha revestido de um carácter preliminar, deve referir-se o estudo dos fenómenos relativos à tribocorrosão de pares tribológicos constituídos por FGMMC's Al/SiC_p em contacto com superfícies oponentes em ferro fundido nodular, sujeitos a deslizamento em meio aquoso. No âmbito destes estudos, foi possível averiguar a influência do teor de reforços do compósito. Paralelamente, os ensaios realizados permitiram identificar um conjunto de dificuldades de natureza experimental, contribuindo desse modo para a superação das mesmas em trabalhos subsequentes no domínio da tribocorrosão.

No tocante às publicações e outras comunicações de natureza científica resultantes deste trabalho, a Tabela 1.1 contém uma relação detalhada.

Tabela 1.1 – Relação de publicações e outras comunicações científicas resultantes deste trabalho.

TRABALHOS PUBLICADOS EM REVISTA	OBSERVAÇÕES
A. Velhinho, F. Braz Fernandes, J.D. Botas, "Microstructural Study of Aluminium-Matrix Composites Reinforced with SiC", <i>Key Engineering Materials</i> , 230-232 (2002) pp. 226-230; comunicação	apresentado em "MATERIAIS 2001 – 1st International Materials Symposium", Coimbra - Portugal, 9-11 de Abril de 2001
A. Velhinho, P.D. Sequeira, R. Martins, G. Vignoles, F. Braz Fernandes, J.D. Botas, L.A. Rocha, "Evaluation of Al/SiC Wetting Characteristics in Functionally Graded Metal-Matrix Composites by Synchrotron Radiation Microtomography", <i>Materials Science Forum</i> , 423-425 (2002) pp. 263-268	apresentado em "7th International Symposium on Functionally Graded Materials", Beijing – China, 15 a 18 de Outubro de 2002
A. Velhinho, P.D. Sequeira, F. Braz Fernandes, J.D. Botas, L.A. Rocha, "Al/SiCp Functionally Graded Metal-matrix Composites Produced by Centrifugal Casting: Effect of Particle Grain Size on Reinforcement Distribution", <i>Materials Science Forum</i> , 423-425 (2002) pp. 257-262	apresentado em "7th International Symposium on Functionally Graded Materials", Beijing – China, 15 a 18 de Outubro de 2002
A. Velhinho, P.D. Sequeira, R. Martins, G. Vignoles, F. Braz Fernandes, J.D. Botas, L.A. Rocha, "X-ray Tomographic Imaging of Al/SiCp Functionally Graded Composites Fabricated by Centrifugal Casting", <i>Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B</i> , 200 (2003) pp. 295-302	apresentado em "E-MRS Spring Meeting 2002", Strasbourg – France, 18 a 21 de Junho de 2002
A. Velhinho, J.D. Botas, E. Ariza, J.R. Gomes, L.A. Rocha, "Tribocorrosion Studies in Centrifugally Cast Al-matrix SiCp-reinforced Functionally Graded Composites", aceite para publicação em <i>Materials Science Forum</i>	apresentada a "MATERIAIS 2003 – 2nd International Materials Symposium", Monte de Caparica - Portugal, 14-16 de Abril de 2003
OUTRAS COMUNICAÇÕES	OBSERVAÇÕES
L.A. Rocha, P.D. Sequeira, A. Velhinho, C.M. Sá, "Aluminium Matrix Composites Produced by Centrifugal Casting: Microstructural Aspects", Proc. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, Uberlândia - MG - Brasil (2001) pp. 381-388	
A. Velhinho, P.D. Sequeira, F. Braz Fernandes, J.D. Botas, L.A. Rocha, "Al/SiCp Functionally Graded Metal-Matrix Composites Produced by Centrifugal Casting: Influence of Casting Parameters on Reinforcement Distribution", Proc. XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, Natal - Brasil (2002) 6 pp.	submetido para publicação a <i>Materials Research</i>

1.1 – Bibliografia

- 1 - K.K. Chawla, "Composite Materials Science and Engineering", ed. Springer-Verlag, New York (1987) 292 pp.
- 2 - T.W. Clyne, P.J. Withers, "An Introduction to Metal Matrix Composites", ed. Cambridge University Press, Cambridge (1995) 510 pp.
- 3 - L.A. Rocha, A.E. Dias, D. Soares, C.M. Sá, A.C. Ferro, "Influence of Centrifugal Casting Parameters on the Structure and Properties of Al-Si/SiC_p FGMs", *Ceramic Transactions*, **114** (2001) pp. 467-474
- 4 - S. Uemura, "The Activities of FGM on New Application", *Materials Science Forum*, **423-425** (2003) pp. 1-10
- 5 - M.M. Gasik, "Industrial Applications of FGM Solutions", *Materials Science Forum*, **423-425** (2003) pp. 17-22
- 6 - Anónimo, "Estatísticas 1994", *Fundição (separata)*, **202** (1995) pp. 30
- 7 - Anónimo, "Estatísticas 1995", *Fundição (separata)*, **205** (1996) pp. 30
- 8 - Anónimo, "Estatísticas 1997", *Fundição (separata)*, **210** (1998) pp. 31
- 9 - Anónimo, "Estatísticas 1998", *Fundição (separata)*, **213** (1999) pp. 31
- 10 - Anónimo, "Estatísticas 2000", *Fundição (separata)*, **221** (2001) pp. 31
- 11 - J.J. Barbosa, M.S. Pais, M.G. Santos, "Uma Perspectiva de Fundição Portuguesa pela Qualidade", *Fundição, edição especial* (1998) pp. 4-13
- 12 - R. Rodríguez-Castro, R.C. Wetherhold, M.H. Kelestemur, "Microstructure and Mechanical Behavior of Functionally Graded Al A359/SiC_p Composite", *Materials Science & Engineering A*, **A323** (2002) pp. 445-456
- 13 - Y. Watanabe, Y. Fukui, "Microstructures and Mechanical Properties of Functionally Graded Materials Fabricated by a Centrifugal Method", *Recent Research Developments in Metallurgy & Materials Science*, **4** (2000) pp. 51-93
- 14 - Y. Watanabe, Y. Fukui, "Fabrication of Functionally-Graded Aluminum Materials by the Centrifugal Casting Method", *Aluminum Transactions*, **2** (2000) pp. 195-208
- 15 - Y. Watanabe, N. Yamanaka, Y. Fukui, "Control of Composition Gradient in a Metal-Ceramic Functionally Graded Material Produced by the Centrifugal Method", *Composites Part A*, **29A** (1998) pp. 595-601
- 16 - W.R. Hoover, "Recent Advances in Castable Metal Matrix Composites", Proc. International Conference on the Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, (1990) pp. 115-123
- 17 - P.K. Rohatgi, R. Asthana, S. Das, "Solidification, Structures, and Properties of Cast Metal-Ceramic Particle Composites", *International Materials Reviews*, **31** (1986) pp. 115-139
- 18 - M. Skibo, P.L. Morris, D.J. Lloyd, "Structure and Properties of Liquid Metal Processed SiC Reinforced Aluminium", Proc. International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites, Chicago, Illinois, USA (1988) pp. 257-261
- 19 - J.A. Cornie, H.K. Moon, M.C. Flemings, "A Review of Semi-solid Slurry Processing of Al Matrix Composites", Proc. International Conference on Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, (1990) pp. 63-78

CAPÍTULO 2 – COMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA COM GRADIENTE FUNCIONAL DE PROPRIEDADES: ESTADO ACTUAL DO CONHECIMENTO

O principal problema, ao pretender proceder ao levantamento do estado actual do conhecimento científico pertinente para o presente trabalho consiste na delimitação dos assuntos a considerar. Essa dificuldade decorre do facto de o tema do trabalho se situar na confluência de duas áreas distintas, cada uma delas de grande extensão.

De um lado situa-se o domínio referente aos materiais **compósitos de matriz metálica** (MMC's). Embora correspondendo desde logo a uma subdivisão particular de um tipo de materiais ainda mais abrangente, como são os materiais compósitos em geral, a sua variedade é de tal ordem que não pode existir a pretensão de os tratar de forma exaustiva. Como tal, serão tratados essencialmente os compósitos reforçados por partículas cerâmicas, e de entre estes essencialmente os compósitos com matriz de alumínio reforçados por partículas de carboneto de silício – Al/SiC_pⁱ.

A outra categoria de materiais sobre a qual incide o tema deste trabalho corresponde aos **materiais com gradiente funcional de propriedades** (FGM's). Trata-se de uma área igualmente abrangente, na qual se inserem materiais de diferentes classes, tendo como traço comum a variação espacial da sua composição, estrutura e/ou propriedades. Também neste caso será necessário limitar a análise essencialmente a um tipo específico de entre a grande variedade de FGM's: os **compósitos de matriz metálica com gradiente funcional de propriedades**, ou FGMMC's.

Circunscrito, por via da sua natureza, o conjunto de materiais a tratar, poder-se-á constatar um segundo elemento de ligação entre os MMC's Al/SiC_p e os FGMMC's exibindo os mesmos constituintes: o facto de se tratar de materiais passíveis de serem produzidos mediante tecnologias de fundição. Por conseguinte, tornar-se-á imprescindível abordar a problemática da fundição de compósitos, considerando o desenvolvimento de tecnologias

ⁱ - Ao longo deste trabalho, a presente notação será frequentemente empregue para descrever a natureza de diferentes compósitos mencionados; segundo esta notação, a matriz é referida através do seu constituinte principal (neste caso Al), seguindo-se a indicação da natureza química do reforço (SiC, no caso em apreço) e da morfologia deste, sob a forma de índice (p – partícula; w – *whisker*; f – fibra).

adaptadas a essa finalidade e os reflexos da sua aplicação na microestrutura dos materiais resultantes.

Directamente desta última questão decorre a necessidade de abordar duas questões cruciais na determinação das propriedades dos compósitos de matriz metálica, independentemente de exibirem ou não gradiente de propriedades.

A primeira corresponde aos fenómenos que, em qualquer compósito de matriz metálica com reforços cerâmicos, condicionam a constituição e a natureza da interface entre a matriz metálica e os reforços cerâmicos.

A segunda refere-se às interacções que determinam a distribuição espacial das partículas de reforço através da matriz metálica; no entanto, tendo em conta que os objectivos são distintos – no caso dos MMC's convencionais procura-se assegurar uma distribuição uniforme dos reforços através do material, enquanto nos FGMMC's o que se pretende é uma segregação controlada dos mesmos – a questão deverá ser subdividida: numa fase inicial procurar-se-ão compreender quais os fenómenos inerentes à presença simultânea das partículas cerâmicas suspensas num líquido e da frente de solidificação da matriz que governam o posicionamento dos reforços na matriz metálica. Na etapa seguinte tratar-se-á de averiguar de que modo esses fenómenos são afectados, durante a fundição centrífuga de FGMMC's, pelo facto de às partículas ser comunicado um movimento próprio.

A terminar o capítulo haverá que tentar tipificar alguns comportamentos dos FGMMC's com reforço de partículas, reservando uma vez mais uma atenção particular aos pertencentes ao sistema Al/SiC_p.

2.1 – Materiais compósitos de matriz metálica

Apesar da ocorrência de compósitos de origem natural, de entre os quais podemos referir, por exemplo, a madeira, o tecido ósseo ou as folhas de palmeira, a afirmação dos materiais compósitos enquanto domínio específico da Ciência dos Materiais ocorreu apenas na década de 1960, como resultado da necessidade crescente de materiais dotados de maior rigidez e resistência mecânica, mas simultaneamente mais leves que os até então utilizados, sentida em domínios tecnológicos como o aeroespacial, o energético, etc.. Os requisitos então colocados eram de tal forma exigentes e contraditórios que dificilmente poderiam ser satisfeitos por um material isolado, pelo que começou a tomar forma a ideia de combinar entre si materiais com propriedades dissimilares [1].

Geralmente, ao falar de **material compósito**, descreve-se um material com as seguintes características [1, 2]:

- um material consistindo em pelo menos dois **constituintes**, correspondendo estes a fases (ou combinações de fases) distintas;
- os constituintes contactam entre si através de uma **interface**, a qual corresponde a uma região particular da microestrutura do compósito;
- cada constituinte provém de um material ingrediente pré-existente;
- o material resultante apresenta propriedades características que nenhum dos seus constituintes exhibe isoladamente.

É importante frisar que, de acordo com esta definição, o termo compósito se refere a um material, e não a uma estrutura ou componente. Por outro lado, corresponde à combinação física de pelo menos dois materiais pré-existentes ⁱⁱ.

Os constituintes de um compósito desempenham geralmente funções diferenciadas. Um deles constitui uma **matriz**, i.e, um meio percolante no seio do qual o outro constituinte se encontra embebido; este, por sua vez, é designado como **reforço** ⁱⁱⁱ, e caracteriza-se, além da sua composição química, pela sua forma, dimensões, fracção volumétrica no compósito e distribuição espacial na matriz [2].

A partir desta repartição de funções, torna-se possível estabelecer uma primeira classificação dos materiais compósitos, tomando por base a natureza da matriz. Consideram-se assim os compósitos de matriz polimérica (PMC), os compósitos de matriz cerâmica (CMC) e os compósitos de matriz metálica (MMC) [1], sendo sobre os últimos que essencialmente incidirá o conteúdo do presente capítulo.

No entanto, esta não constitui a única possibilidade de classificação dos materiais compósitos, os quais são frequentemente subdivididos de acordo com a morfologia dos

ⁱⁱ - Embora esta definição de compósito seja frequentemente aceite, não deixa de colocar alguns problemas. Por exemplo, não abrange os designados “compósitos *in-situ*”, que correspondem à precipitação de fases cerâmicas a partir de uma matriz metálica; não se tratando de materiais originados a partir de constituintes pré-existentes, não podem, de acordo com a definição fornecida, ser considerados compósitos, e sim um tipo particular de ligas metálicas; contudo, o seu comportamento corresponde aos observados nos materiais compósitos, e é como tal que são frequentemente considerados na literatura.

ⁱⁱⁱ - Esta designação não implica que este constituinte “reforce” o compósito, no sentido estrito do termo; casos existem em que o reforço apresenta uma resistência mecânica inferior à da matriz.

reforços, que se encontra resumida na Tabela 2.1. Um parâmetro importante na classificação morfológica dos reforços é o **coeficiente de esbeltez**, que corresponde, grosso modo, à razão entre o comprimento e o diâmetro do objecto considerado ^{iv}.

Tabela 2.1 – Classificação morfológica dos reforços utilizados em compósitos [2].

Reforço contínuo	Constituinte que se estende de forma ininterrupta, segundo pelo menos uma direcção, através de todo o compósito.	Fibras contínuas	Reforços cilíndricos, de diâmetro vulgarmente situado entre 3 e 30 μm , produzidos de forma contínua, de modo a não apresentarem extremidades livres ao longo do comprimento útil do compósito. Geralmente apresentam-se agrupadas sob a forma de fiadas contendo um número controlado de fibras individuais.
		Monofilamentos	Semelhantes às fibras contínuas, mas com diâmetros geralmente superiores a 100 μm , apresentando-se isoladamente, e não agrupados em fiadas.
Reforço descontínuo	Constituinte não percolante de um compósito, assumindo a forma de um conjunto de elementos discretos embebidos na matriz.	Fibras curtas	Reforços cilíndricos descontínuos com um coeficiente de esbeltez superior a 5 (mas mais frequentemente superior a 100) e diâmetro geralmente superior a 1 μm .
		Whiskers	Monocristais alongados, geralmente apresentando um coeficiente de esbeltez superior a 10 e um diâmetro inferior a 1 μm , sendo por isso susceptíveis de induzir mecanismos de Orowan, que constituem uma contribuição adicional para o reforço da matriz.
		Partículas	Reforços aproximadamente equiaxiais, em geral com um coeficiente de esbeltez inferior a 5. As partículas podem ser mono- ou policristalinas e assumir diferentes morfologias (esférica, angular, em forma de placa). Em geral esta designação é reservada para reforços de dimensões superiores a 1 μm .
		Dispersóides	Semelhantes às partículas, mas de dimensões inferiores a 1 μm , induzindo assim uma componente adicional de reforço da matriz, através de mecanismos de Orowan.
		Plaquetas	Reforços planares com coeficiente de esbeltez superior a 2; no entanto, convencionalmente as plaquetas cujo coeficiente de esbeltez é inferior a 5 são ainda consideradas partículas.

Embora inicialmente considerados muito promissores, os MMC's com reforço contínuo têm, em virtude da complexidade do seu processamento, que se traduz em custos elevados, vindo a ser suplantados pelos MMC's com reforço descontínuo.

Estes, em resultado da combinação entre a capacidade de enformação da matriz e o mais fácil manuseamento dos reforços, estão disponíveis no mercado sob a forma de semi-

^{iv} - Trata-se aqui de uma definição genérica do coeficiente de esbeltez. Na realidade, ao pretender calcular esse parâmetro mediante técnicas de natureza estereológica, será necessário recorrer a uma definição mais rigorosa, que se apresentará no Capítulo 3.

produtos (bilete, varão, lingote) [3], com custos relativamente moderados, destinados a um processamento secundário por processos convencionais ou quase convencionais (fundição, pulverometalurgia, processos de enformação plástica) [4, 5]. Neste sentido, e ao contrário do que geralmente sucede com os PMC's, onde a especificação do material e a concepção do produto final se conjugam numa operação comum, tais funções podem, dentro de certos limites, ser dissociadas [3], o que constitui uma vantagem comercial e tecnológica, pela flexibilidade que introduz na cadeia de processamento .

As operações de processamento secundário são ainda facilitadas pelo facto de, excepto em casos particulares, onde os reforços exibem morfologias particulares (plaquetas, *whiskers*) e/ou orientações preferenciais, as propriedades destes materiais serem essencialmente anisótropas [3, 6].

Um aspecto a ter em conta é o de, na presença de reforços de pequenas dimensões, tipicamente inferiores a 1 μm (dispersóides e *whiskers*), um contributo para a elevação da resistência do material corresponder à intervenção de mecanismos de Orowan: o movimento das deslocações através da matriz metálica é dificultado pela presença dos dispersóides, desde que estes se situem suficientemente próximos entre si para causar a ancoragem daquelas. No caso de reforços de dimensões superiores, este tipo de mecanismo geralmente não intervém [3].

Relativamente à natureza da matriz, as aplicações concretas restringem-se em geral a ligas de baixo custo, de densidade reduzida, e caracterizadas por uma grande facilidade de processamento, como as ligas de alumínio, que dominam o campo de aplicações de baixa temperatura (até $\approx 450\text{ }^\circ\text{C}$) [4]; a estas juntam-se as ligas de magnésio, igualmente com baixa densidade, embora de processamento mais complexo. Para aplicações até $600\text{ }^\circ\text{C}$ é possível encontrar casos de utilização de ligas de titânio, sendo as ligas de níquel empregues até $\approx 1000\text{ }^\circ\text{C}$ [4].

Os reforços, que em geral apresentam maiores resistência mecânica e rigidez que a matriz, bem como uma dependência menos acentuada das suas propriedades relativamente à temperatura, correspondem a carbonetos (SiC, B₄C, TiC, WC), óxidos (SiO₂, TiO₂, MgO, Al₂O₃), nitretos (Si₃N₄, AlN) e materiais elementares (Si, C sob a forma de grafite) [3-5].

Sendo o objectivo da conjugação da matriz e do reforço a melhoria de propriedades específicas, aqueles constituintes devem ser objecto de uma cuidadosa selecção, de modo a

que se obtenha, ao nível das propriedades do compósito, o compromisso mais ajustado à função à qual o material se destina. Entre os tipos de características geralmente passíveis de melhoria contam-se a resistência mecânica, a rigidez e as resistências à fadiga e à fluência, bem como ao desgaste e à corrosão; no entanto, por vezes a optimização de algumas destas características é conseguida em detrimento de outras [4, 7].

Embora um tratamento detalhado das propriedades dos MMC's se situe fora do âmbito deste trabalho, é interessante apresentar alguns valores característicos de MMC's do sistema Al/SiC_p disponíveis comercialmente, e compará-los com os valores correspondentes das respectivas matrizes e reforços – Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Exemplos de propriedades mecânicas comparadas de ligas de alumínio não reforçadas, partículas de carboneto de silício e compósitos de matriz metálica.

Ligas metálicas não reforçadas [8]					
	f _R [%]	E [GPa]	σ _y [MPa]	UTS [MPa]	ε _{MAX} [%]
Al-Mg-Si (AA6061)	-	69	275	310 – 380	20
Al-Cu (AA2014)	-	73	476	524	13
Al-Cu (AA2124)	-	72	325	470	12
Al-Cu (AA2618)	-	74	370	470	9
Al-Zn-Mg (AA7075)	-	72	505	570	10
Al-Li (AA8090)	-	80	415	485	7
Al-Si (A356)	-	76	205	280	6
Al-Si (A380)	-	72	160	320	3.5
Partículas de reforço [3]					
	f _R [%]	E [GPa]	σ _y [MPa]	UTS [MPa]	ε _{MAX} [%]
SiC _p	-	450	-	-	-
MMC's [8]					
	f _R [%]	E [GPa]	σ _y [MPa]	UTS [MPa]	ε _{MAX} [%]
AA6061/SiC _p	15	98	405	460	7,0
AA6061/SiC _p	20	105	420	500	5,0
AA6061/SiC _p	25	115	430	515	4,0
AA2014/SiC _p	15	100	466	493	2,0
AA2124/SiC _p	17,8	100	400	610	5 – 7
AA124/SiC _p	20	105	405	560	7
AA2124/SiC _p	25	116	490	630	2 – 4
AA2618/SiC _p	12	98	460	532	3,0
AA7075/SiC _p	15	95	556	601	3
AA8090/SiC _p	13	101	499	547	3
AA8090/SiC _p	17	103	450	540	3 – 4
A356/SiC _p	10	82	287	308	0,6
A356/SiC _p	15	91	329	336	0,3
A356/SiC _p	20	98	336	357	0,4
A380/SiC _p	10	95	245	332	1,0
A380/SiC _p	20	114	308	356	0,4

f_R – fracção volumétrica de reforço; E – módulo de Young; σ_y – tensão de cedência; UTS – resistência à tracção; ε_{MAX} – alongamento à fractura.

A comparação dos valores da tabela deixa antever que a introdução dos reforços influencia positivamente a rigidez, conforme demonstrado pelo módulo de Young (E), que se eleva à medida que o teor de reforços, expresso através da correspondente fracção volumétrica (f_R), é aumentado; contudo, se a introdução de reforços eleva igualmente a tensão de cedência (σ_y) ou a resistência à tracção (UTS), nem sempre um acréscimo subsequente de f_R causa uma melhoria daquelas propriedades; por outro lado, a adição de reforços às ligas de

alumínio é claramente feita em detrimento da ductilidade, neste caso avaliada através do alongamento à fractura (ϵ_{MAX}).

O modo como as diferentes propriedades de um MMC são influenciadas pelos seus parâmetros microestruturais é complexo; contudo, numa primeira aproximação, Clyne *et al.* [3] propõem o esquema expresso na Tabela 2.3. Há no entanto que ter presente que se trata de um quadro bastante simplificado, composto por comportamentos genéricos, e que não aborda os mecanismos por trás de tais comportamentos.

Tabela 2.3 – Efeitos genéricos sobre diferentes propriedades mecânicas dos MMC's causados pelo incremento de diversos parâmetros microestruturais. A referência a propriedades avaliadas segundo uma direcção axial permite salvaguardar a possibilidade de os reforços não serem equiaxiais e/ou apresentarem uma orientação preferencial. [3]

Parâmetros microestruturais	Propriedades do MMC					
	α_{axial}	E_{axial}	σ_y	Taxa de encruamento	Resistência à fluência	Tenacidade (ductilidade)
Teor de reforços	↓	↑	↑	↑	↑	↓
Coefficiente de esbeltez dos reforços	↓	↑	↕	↑	↑	↕
Desalinhamento relativamente a uma direcção preferencial	↑	↓	↕	↓	↓	↕
Dimensão dos reforços	-	-	↓	↓	↑	↑
Irregularidade da distribuição espacial dos reforços	-	-	-	-	↓	↓
Resistência da interface	↓	↑	↑	↑	-	↕
Espessura da camada de reacção da interface	↕	↓	↓	↓	↓	↓
Tensões de natureza térmica	-	-	↓	↓	↓	↓
Porosidade da matriz	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Tensão de cedência da matriz	-	-	↑	↑	↑	↓

α_{axial} – Coeficiente de expansão térmica linear, segundo a direcção axial; E_{axial} – módulo de Young, segundo a direcção axial; σ_y – tensão de cedência.

Um conceito que, neste âmbito, importa referir é o de **transferência de carga**. Considerando o caso de um MMC com dois constituintes, pode-se considerar que, quando ao material é aplicado externamente um esforço de natureza mecânica, esse esforço será internamente repartido, de forma desigual, entre a matriz e os reforços. Pelo menos em regime elástico, a proporção do esforço total suportada por cada constituinte será independente da carga total aplicada, embora dependa da fracção volumétrica, forma e orientação dos reforços. Na situação mais frequente – aquela em que a rigidez dos reforços é superior à da matriz – a

actuação dos reforços será considerada eficiente se suportarem uma proporção da carga aplicada superior à que é suportada pela matriz [3].

De forma simples, é a transferência de carga da matriz para os reforços que permite explicar a rigidez e a resistência mecânica melhoradas do MMC, em comparação com o metal não reforçado da matriz.

2.2 – Materiais com gradiente funcional de propriedades

Em diversos domínios de engenharia, muitos componentes encontram condições de serviço que variam, por vezes substancialmente, de ponto para ponto, tornando necessárias prestações distintas por parte dos materiais que os compõem. Por outro lado, é bem conhecido o facto de que a ocorrência de variações abruptas da composição ou das propriedades de um material é susceptível de originar importantes concentrações locais de tensão, nocivas da sua resistência [9]. Tal conjugação de circunstâncias conduziu à concepção dos designados **materiais com gradiente funcional de propriedades** (FGM's), os quais são caracterizados por uma variação espacial contínua da composição e/ou microestrutura, com o objectivo de otimizar o desempenho em aplicações específicas dos componentes neles baseados [10].

Embora o conceito de FGM apenas tenha sido formalizado em meados da década de 1980, no Japão, como resultado de desafios colocados pela indústria aeroespacial [9, 11], a sua aplicação prática é bastante anterior: como exemplos, tanto a aplicação a aços de processos como a cementação ou a nitruração superficial, por difusão, como o método tradicional de construção, camada a camada, dos sabres dos guerreiros japoneses, se traduz na obtenção de materiais/componentes exibindo variações graduais da sua composição ou microestrutura [9].

Repare-se que o conceito de FGM constitui uma extensão da fundamentação anteriormente invocada na definição do conceito de material compósito, de conjugação das propriedades exibidas por materiais distintos, com vista à optimização das propriedades globais. A principal diferença reside no facto de que, sendo embora os compósitos convencionais materiais intrinsecamente heterogéneos, podem ser considerados homogéneos à escala macroscópica, pois a essa escala as suas propriedades permanecem independentes da localização considerada. Em contrapartida, a heterogeneidade dos FGM's manifesta-se à escala macroscópica; tal heterogeneidade, no entanto, é de natureza gradual, no que contrasta com uma terceira categoria de materiais igualmente caracterizada pela sua natureza não homogénea: os revestimentos e junções convencionais – Figura 2.1.

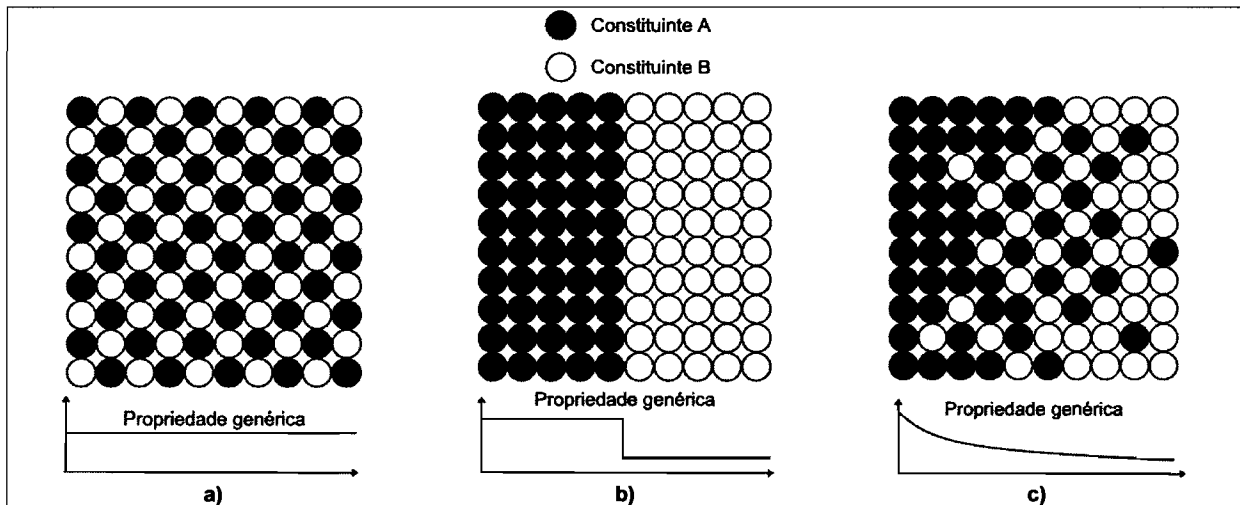


Figura 2.1 – a) Compósito convencional: a heterogeneidade microestrutural intrínseca do material não se reflecte nas suas propriedades à escala macroscópica; **b)** junção entre dois materiais homogêneos: a heterogeneidade localizada ao nível da junção traduz-se, à escala macroscópica, por uma descontinuidade entre as propriedades das duas regiões; **c)** material com gradiente funcional de propriedades: o controle da heterogeneidade microestrutural é reflectido por uma variação gradual, ao nível macroscópico, das propriedades do material. (adaptado de [12])

Não é portanto de estranhar que abundem, na bibliografia especializada, referências a uma grande variedade de materiais compósitos produzidos com gradiente funcional de propriedades. Alguns de entre os muitos exemplos disponíveis correspondem aos sistemas alumina/mulite [13], alumina/mulite/titanato de alumínio [14] ou alumina/hexaluminato de cálcio [15, 16], visando a obtenção de melhorias simultâneas ao nível da tenacidade, da resistência mecânica e do comportamento tribológico; fosfato tricálcico/fluorapatite [17] ou hidroxiapatite/titânia [18], para aplicações biomédicas; $Pb(Zr, Ti)O_3/PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O$, visando produzir actuadores piezoelétricos [19]; zircónia estabilizada com ítria / manganite de lantânio dopada com estrôncio / céria dopada com gadolínia, como cátodo numa pilha de combustível [20]; ou simplesmente resina epóxida/SiC, visando o controle da dureza e da resistência ao desgaste [21].

No âmbito dos MMC's, uma das principais motivações para a aplicação do conceito de FGM pode considerar-se a tentativa de conjugação entre uma elevada resistência ao desgaste em regiões superficiais do material e a preservação, em regiões interiores, de uma tenacidade satisfatória [22], propriedade que, conforme se observou anteriormente neste capítulo, se situa em níveis inferiores nos compósitos de matriz metálica, quando comparados com as ligas metálicas não reforçadas. Tais **compósitos de matriz metálica com gradiente funcional de propriedades** (FGMMC's) são potencialmente de grande interesse na área dos transportes, onde podem ser aplicados em motores de combustão interna (seguidores de cames, camisas de cilindros, válvulas e pistões), sistemas de travagem (pastilhas e discos de

travagem) e componentes de tracção (sapatas de lagartas para máquinas agrícolas e de construção e viaturas militares).

Encontram-se assim na literatura trabalhos relativos a diferentes sistemas de FGMMC's; um levantamento não exaustivo abrange os sistemas Al/SiC_p [12, 22-30], Al/Al₃Ni [12, 24, 26], Al/*Shirasu*^v [12, 23, 26], Al/Al₃Ti [12, 31], Al/B₄C [32], Cu/SiC [33], NiAl/Al₂O₃ [34] e Ti – 6 Al – 4 V/SiC [35].

2.3 – Processos de obtenção de MMC's e FGMMC's

2.3.1 – Tecnologias de fundição aplicadas ao fabrico de MMC's

Diferentes vias de produção de MMC's têm vindo a ser desenvolvidas, distinguindo-se entre si pelo estado físico da matriz durante o processamento.

A par com técnicas nas quais a matriz é eminentemente processada em estado sólido^{vi} – ligação por difusão, pulverometalurgia – grande parte dos desenvolvimentos relativos à produção de MMC's referem-se a diferentes técnicas de **fundição**. Entre estas, podem referir-se quatro grandes grupos [2]:

- as técnicas de **atomização** (*spray-casting*), nas quais o metal em fusão é pulverizado e projectado sobre um substrato; os reforços podem ter sido previamente incorporados no metal em fusão, ser directamente injectados na corrente de metal pulverizado, ou ser projectados paralelamente sobre o substrato;
- as técnicas de **infiltração de pré-formas**, onde o banho metálico, de forma espontânea ou assistida pela aplicação de uma pressão externa, preenche os poros de uma pré-forma constituída pelos reforços;
- a **fundição com agitação** (*stir-casting*), em que a incorporação dos reforços cerâmicos no banho metálico é conseguida mediante a agitação deste;
- a **reofundição** de compósitos (*rheocasting, compocasting*), variante específica do método anterior, caracterizada pelo facto de a liga metálica se situar a uma temperatura entre o *liquidus* e o *solidus*.

^v - *Shirasu* constitui uma mistura de SiO₂ e Al₂O₃, de ocorrência natural, formada em determinadas regiões do Japão como resultado da actividade vulcânica.

^{vi} - No entanto, algumas destas técnicas não excluem a possibilidade de uma fusão breve e localizada da matriz, como sucede na sinterização em fase líquida, uma das variantes das técnicas pulverometalúrgicas de produção de MMC's.

As tecnologias de fundição são especialmente atraentes para a produção de MMC's, uma vez que, em geral, a sua implementação apenas requer alterações ligeiras dos equipamentos convencionais pré-existentes dedicados à fundição de ligas não reforçadas [36], daí resultando claras vantagens em termos de custos.

Serão aqui particularmente abordados os dois últimos métodos referidos: a fundição com agitação e a reofundição, ou fundição em estado semi-sólido.

2.3.1.1 – Fundição com agitação

Tal como implementado comercialmente, o processo de **fundição com agitação** consiste na adição das partículas cerâmicas usadas como reforço à matriz em fusão, seguida de agitação mecânica, por forma a obter uma distribuição uniforme dos reforços, e do vazamento para um molde e subsequente solidificação [37, 38].

Dado que os MMC's são produzidos com recurso a práticas convencionais de fundição, e podem ser enformados em forma quase final (*near-net-shape forming*), o processo apresenta como vantagem significativa um custo de produção reduzido [8, 39].

Apesar de ter atingido o estágio de aplicação industrial, o processo apresenta uma série de dificuldades ainda não completamente dominadas, como sejam:

- a alteração das propriedades reológicas do líquido na presença das partículas cerâmicas ^{vii} [8, 39, 40];
- a reactividade dos reforços em contacto com o metal em fusão, tendo como potencial consequência a formação ao nível da interface de compostos nocivos do ponto de vista das propriedades finais do material [5, 8, 37-39];
- a tendência das partículas cerâmicas para constituírem aglomerados dificilmente desagregáveis [5, 41];
- a perturbação da distribuição espacial dos reforços cerâmicos, causada por efeitos de sedimentação ou flutuação, conforme sejam mais ou menos densos que o banho metálico [8, 39-43].

^{vii} - Conforme adiante se verificará, este efeito apresenta algumas semelhanças com o que sucede com uma liga metálica não reforçada agitada em estado semi-sólido.

2.3.1.2 – Reofundição

Antes de considerar o processamento de MMC's por esta via, torna-se necessário compreender de que forma o processamento em estado semi-sólido afecta as características das ligas assim processadas, sem o que se tornará difícil compreender quais as vantagens e inconvenientes que este processo oferece para a produção de compósitos reforçados por partículas.

Desde a publicação, nos anos 70, dos primeiros trabalhos sobre o processamento de ligas metálicas no estado semi-sólido [44, 45], este campo cresceu de modo a tornar-se uma área de grande diversidade e complexidade [46].

Um dos diferentes métodos de processamento em estado semi-sólido desenvolvidos é a **reofundição** [47], na qual a liga metálica a processar é mantida a uma temperatura situada entre as temperaturas *liquidus* e *solidus*, sendo objecto de agitação por acção de um agitador mecânico imerso na mistura semi-sólida.

Entre as vantagens apontadas para a reofundição, contam-se uma temperatura de processamento mais baixa do que na fundição convencional, e um controle otimizado da viscosidade da mistura semi-sólida, representando uma mais-valia para diferentes processos de enformação [48].

A agitação do material, que corresponde à imposição de uma taxa de distorção ($\dot{\gamma}$) à mistura semi-sólida, é responsável por uma alteração morfológica gradual dos grãos de fase sólida primária presentes, os quais, inicialmente na forma de dendrites, vêm os seus braços quebrados por acção dos múltiplos choques que lhes são impostos. Assumem assim a forma de rosetas. Concomitantemente, um mecanismo de coalescência conduz ao crescimento dos grãos, culminando eventualmente o processo numa esferoidização destes [49].

Tal evolução estrutural, ilustrada na Figura 2.2 [50], conduz a um decréscimo gradual ao longo do tempo da viscosidade da mistura semi-sólida – **tixotropia** – sendo este efeito potenciado pelo aumento da taxa de distorção [51]. Este comportamento, característico de um fluido não-newtoniano [39, 40], contrasta com o exibido por uma liga metálica integralmente fundida, cuja viscosidade é independente da taxa de distorção imposta, e diminui à medida que a temperatura aumenta. Nos fluidos não-newtonianos, a viscosidade está simultaneamente dependente da fracção volumétrica de sólido presente (f_s) e da taxa de distorção, conforme verificado nos trabalhos originais de Joly e Mehrabian [45], ou em trabalhos consideravelmente mais recentes de Ferrante e Spinelli [52] – Figura 2.3.

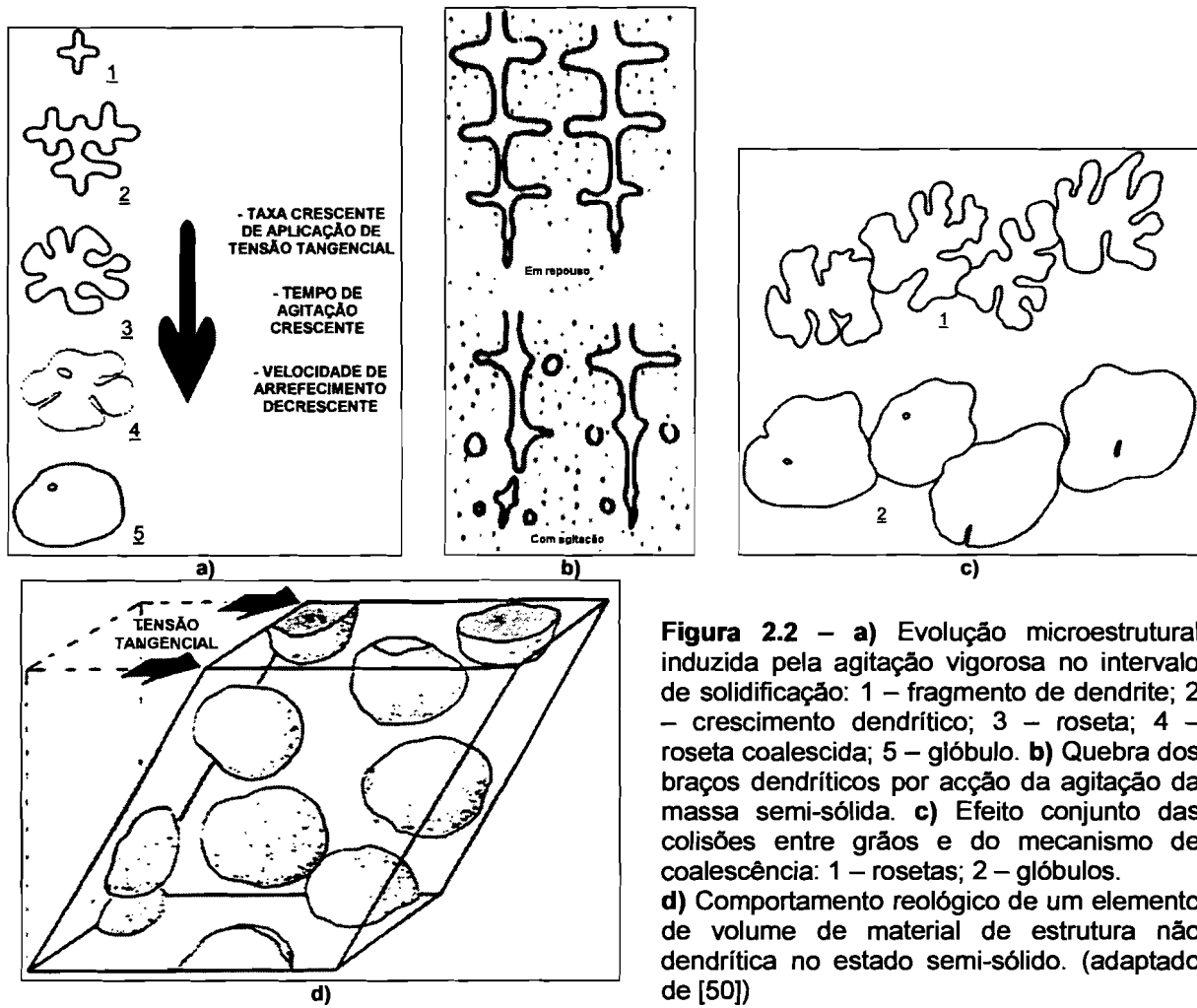


Figura 2.2 – a) Evolução microestrutural induzida pela agitação vigorosa no intervalo de solidificação: 1 – fragmento de dendrite; 2 – crescimento dendrítico; 3 – roseta; 4 – roseta coalescida; 5 – glóbulo. b) Quebra dos braços dendríticos por acção da agitação da massa semi-sólida. c) Efeito conjunto das colisões entre grãos e do mecanismo de coalescência: 1 – rosetas; 2 – glóbulos. d) Comportamento reológico de um elemento de volume de material de estrutura não dendrítica no estado semi-sólido. (adaptado de [50])

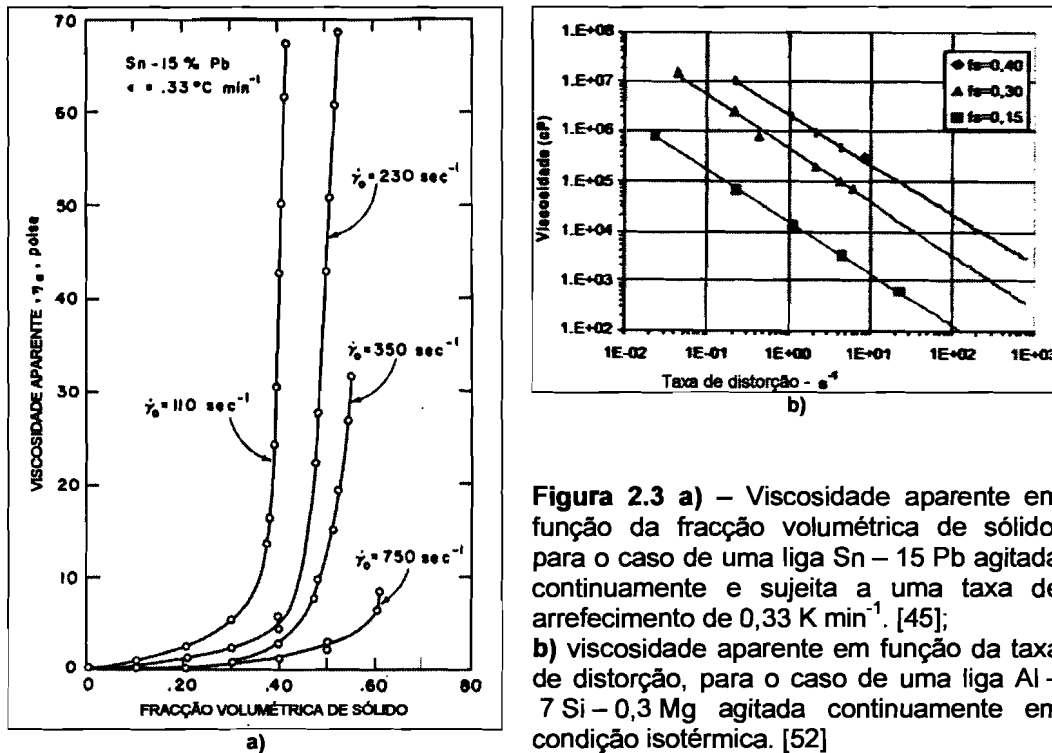


Figura 2.3 a) – Viscosidade aparente em função da fracção volumétrica de sólido, para o caso de uma liga Sn – 15 Pb agitada continuamente e sujeita a uma taxa de arrefecimento de $0,33 \text{ K min}^{-1}$. [45]; **b)** viscosidade aparente em função da taxa de distorção, para o caso de uma liga Al – 7 Si – 0,3 Mg agitada continuamente em condição isotérmica. [52]

No processamento de ligas metálicas por reofundição, há que ter em conta que nem todas são igualmente adequadas, devendo preferencialmente exibir um intervalo de solidificação amplo [51, 53], uma diferença elevada entre a temperatura de fusão do solvente puro e a temperatura *liquidus* (T_{LIQ}) da liga [51] e uma taxa de formação de fase sólida aproximadamente constante ao longo do intervalo de temperatura de interesse [53].

2.3.1.3 – Reologia das misturas compósitas semi-sólidas

Com o aparecimento das tecnologias de processamento de ligas metálicas em estado semi-sólido, rapidamente se reconheceu constituírem uma via atraente de incorporação de reforços cerâmicos – especialmente na forma de partículas – na mistura líquido/sólido, obviando desse modo algumas das dificuldades sentidas no fabrico de compósitos pelas técnicas tradicionais de fundição.

Com efeito, a viscosidade da massa metálica semi-sólida inibe os efeitos de sedimentação ou flutuação dos reforços, e contribui para reter as partículas no seio da matriz [54], aumentando desse modo a probabilidade de interagirem com a fase líquida, de modo a criar uma interface e dessa forma promover a adesão entre a matriz e os reforços [5]. Este efeito é contrabalançado pelas temperaturas de processamento mais reduzidas, que permitem minimizar a extensão de quaisquer reacções químicas entre o metal e o cerâmico, formadoras de compostos fragilizantes ao nível da interface.

No entanto, a presença das partículas cerâmicas contribui igualmente para modificar o comportamento reológico da mistura em agitação, quer o processamento se efectue por fundição com agitação ou por reofundição.

Com efeito, a adição de reforços cerâmicos a um banho metálico provoca um incremento significativo da sua viscosidade, passando a mistura a exibir um comportamento não-newtoniano, tal como sucedia com uma liga metálica não reforçada em estado semi-sólido [39, 55]. A dependência entre a viscosidade aparente e a fracção volumétrica de reforços, para o caso da dispersão de partículas de SiC num banho de uma liga Al – 4,5 Cu – 1,5 Mg está representada na Figura 2.4a) [55]; a Figura 2.4b), por seu turno, ilustra o efeito de $\dot{\gamma}$ na viscosidade de uma liga Al – 7 Si – 0,3 Mg contendo 15 vol% de partículas de SiC [39].

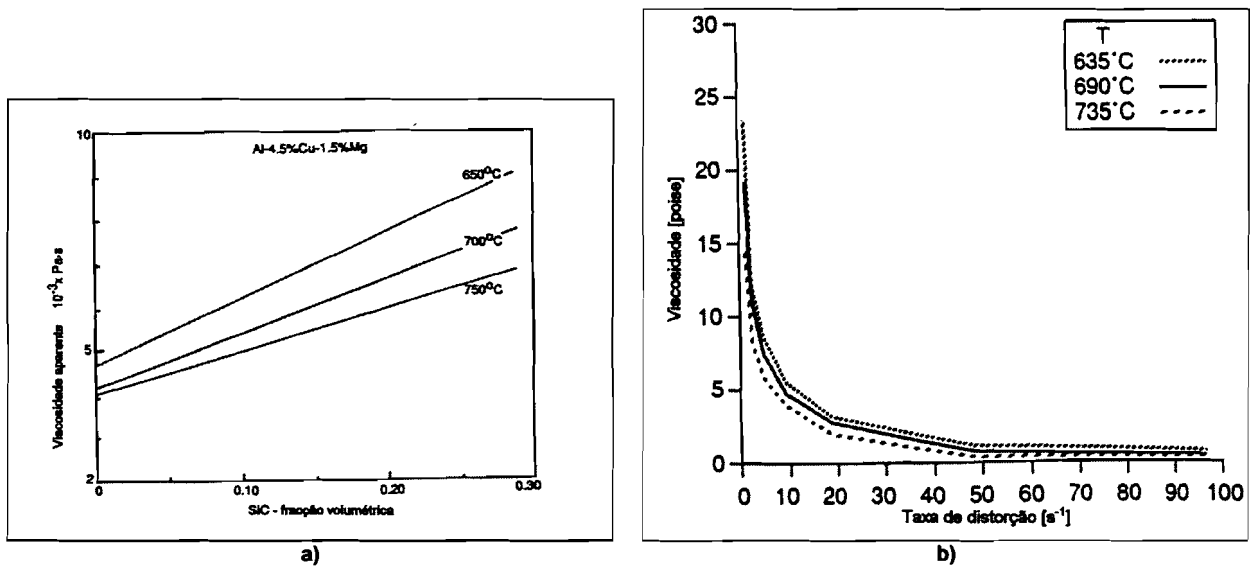


Figura 2.4 a) – Viscosidade aparente em função do teor de partículas de SiC adicionadas a uma liga Al – 4,5 Cu – 1,5 Mg. [55] **b)** Influência da taxa de distorção na viscosidade de uma liga Al – 7 Si – 0,3 Mg contendo 15 vol% de partículas de SiC. [39]

O incremento da viscosidade resulta de dois tipos de interações distintas: interações de natureza hidrodinâmica, entre as partículas de reforço e o líquido, e interações não-hidrodinâmicas, das partículas entre si [40, 55]. O segundo tipo de interação é susceptível de conduzir à formação de aglomerados de partículas de reforço, requerendo um incremento adicional da taxa de distorção (i.e., da velocidade de agitação) para prevenir ou minimizar a sua ocorrência.

Um contributo adicional para o aumento de viscosidade verificado em misturas compósitas consiste na eventual ocorrência de reacções químicas entre a matriz metálica e os reforços cerâmicos, susceptível de modificar a morfologia e/ou o teor destes na mistura, efeito confirmado por exemplo no caso do sistema Al/SiC [40].

No caso particular da re fundição de compósitos, a constituição de agregados de partículas cerâmicas é dificultada, pois estas são aprisionadas mecanicamente, em virtude da presença das partículas de fase sólida primária já existente na matriz semi-sólida [5]. Por outro lado, a presença das partículas de reforço modifica a microestrutura da mistura metálica semi-sólida, acelerando a evolução dos grãos de fase sólida primária no sentido da globulização e causando um refinamento mais acentuado do grão; ao mesmo tempo a importância do efeito tixotrópico (i.e., a dependência temporal da viscosidade) é reduzida, em virtude de a presença das partículas cerâmicas inibir a aglomeração dos grãos de fase sólida primária [56].

2.3.2 – Vias de processamento para a produção de FGMMC's

Suresh e Mortensen dividem os processos de obtenção de FGM's em duas classes [40].

A primeira – **processos construtivos** – corresponde a processos nos quais o FGM é “construído” sequencialmente, camada a camada. Trata-se de processos susceptíveis de controle informatizado, abrangendo técnicas tão variadas como a consolidação de pós em estado sólido ou por sinterização em fase líquida, a infiltração de pré-formas, ou diferentes técnicas de revestimento por atomização. Embora em rigor existam descontinuidades entre as diferentes camadas, o elevado número e a reduzida espessura destas asseguram que, a uma escala macroscópica, as variações de composição, estrutura e/ou propriedades do produto final são de natureza gradual.

A segunda classe proposta – **processos de transporte** – abrange métodos que tiram partido de fenómenos de transporte de massa e/ou de calor: difusão a partir de uma superfície (como na cementação e na nitruração superficiais dos aços), interdifusão, segregação gravítica ou centrífuga, etc..

De entre as técnicas mencionadas, são várias as que podem ser aplicadas à produção de FGMMC's; geralmente, tratar-se-á de simples modificações de alguns dos processos anteriormente mencionados como permitindo a elaboração de MMC's convencionais. Concretamente, o processo que será seguidamente analisado em detalhe é a fundição centrífuga, que permite a produção com custos moderados de FGMMC's.

2.3.2.1 – Fundição centrífuga aplicada ao fabrico de FGMMC's

A **fundição centrífuga** constitui um processo de fundição sob pressão, no qual o metal em fusão é vazado para o interior de um molde animado de um movimento de rotação [12]. Como principais vantagens do método, podem referir-se um preenchimento melhorado do molde e uma incidência reduzida de porosidades, devido à pressão metaloestática desenvolvida durante o processo.

Rohatgi *et al.* [37] fornecem exemplos da sua aplicação ao processamento de MMC's ainda na década de 70; embora se trate de trabalhos anteriores à formação do conceito de FGM, referem-se já a compósitos de matriz metálica nos quais se obtém uma distribuição espacial diferenciada dos reforços.

A produção de FGMMC's por fundição centrífuga assenta na existência de uma diferença de densidade entre os constituintes do compósito, de acordo com a equação de Stokes [9, 22, 24, 42, 57]:

$$v_R = \frac{d_R^2 (\rho_R - \rho_L) \gamma}{18 \eta} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

que descreve a velocidade v_R de uma partícula esférica isolada de diâmetro d_R e massa volúmica ρ_R no seio de um líquido de massa volúmica ρ_L e viscosidade intrínseca η , quando actuada por uma aceleração γ .

Na fundição centrífuga, a aceleração aplicada corresponde a:

$$\gamma = \omega^2 r \quad (\text{Eq. 2.2})$$

(sendo ω a velocidade angular e r a distância entre a posição considerada e o eixo de rotação); tomando como aceleração de referência a aceleração gravítica, g , obtemos [24]:

$$G = \frac{\gamma}{g} = \frac{\omega^2 r}{g} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Note-se que a aceleração γ interveniente na equação de Stokes não corresponde necessariamente a uma aceleração centrífuga; em particular, pode tratar-se da aceleração gravítica (caso em que $G = 1$), razão pela qual a fundição gravítica, durante a qual ocorre uma decantação (ou flutuação) dos reforços, é por vezes utilizada como um modelo para o estudo da fundição centrífuga de FGMMC's [30, 42].

Os dois métodos – fundição centrífuga e fundição gravítica – constituem as vias de processamento mais económicas e interessantes para a produção de FGMMC's – [12, 22-24, 29]. A sua implementação envolve [29]:

- a adição de reforços a uma matriz metálica em fusão e a sua dispersão homogénea;
- a segregação dos reforços e do líquido num campo centrífugo ou gravitacional, de modo a criar o gradiente de teor de reforços pretendido;

- a preservação dessa distribuição mediante a solidificação do conjunto.

Quanto à implementação prática da fundição centrífuga para a produção de FGMMC's, podem distinguir-se dois tipos de geometria dos equipamentos, com reflexos ao nível da orientação dos gradientes do material produzido.

O caso mais frequente [12, 23-26, 28, 29, 31] corresponde aos sistemas de **geometria radial**, na qual o eixo de simetria do molde coincide com o eixo de rotação durante a centrifugação. Em alternativa [22], pode considerar-se uma **geometria longitudinal**, correspondendo a uma situação em que o eixo de simetria do molde e o eixo de rotação são mutuamente perpendiculares. Na Figura 2.5 são apresentados esquemas correspondentes a cada uma das geometrias, bem como ao tipo de amostras produzidas em cada caso.

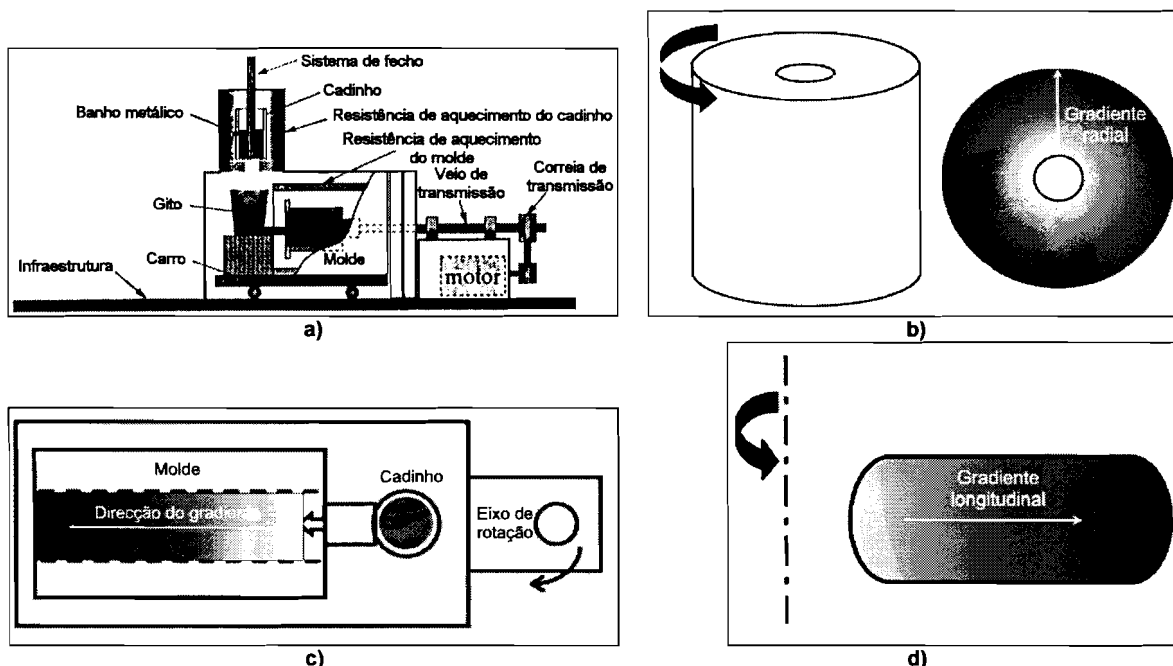


Figura 2.5 - a) Forno de centrifugação de geometria radial; [12, 23]; **b)** geometria característica de FGMMC produzido por fundição centrífuga segundo a geometria radial; **c)** forno de centrifugação de geometria longitudinal. [22]; **d)** geometria característica de FGMMC produzido por fundição centrífuga segundo a geometria longitudinal;

Uma diferença importante entre os dois sistemas de fundição centrífuga reside no facto de a geometria radial permitir que, no momento em que se procede ao vazamento, o molde se encontre animado de uma velocidade angular estabilizada, encontrando-se o cadinho contendo o banho metálico em repouso. O mesmo não sucede com a geometria longitudinal, na qual a força centrífuga é aplicada simultaneamente ao molde e ao cadinho, partindo de uma situação de repouso; conseqüentemente, existe uma variação temporal da aceleração centrífuga durante o vazamento, que não tem correspondência nos sistemas radiais. Conforme

se verificará posteriormente, esta diferença influi na interpretação dos resultados em ambos os casos.

2.4 – A interface metal/cerâmico

A **interface** corresponde à região particular da microestrutura do compósito na qual se efectua a transição entre os dois meios distintos que são a matriz e o reforço. Pode consistir num simples alinhamento de ligações entre átomos de ambos os constituintes ^{viii}, ou pode corresponder a uma camada de espessura finita formada pelos produtos de uma eventual reacção entre a matriz e o reforço, ou por um hipotético revestimento deste último [2], sendo sede de importantes descontinuidades estruturais e de composição [58].

Os principais requisitos para a obtenção de uma interface ideal são [4]:

- a ocorrência de uma molhagem perfeita entre a matriz e o reforço;
- a constituição de uma ligação entre a matriz e o reforço estável com a temperatura;
- a eventual zona de reacção deve apresentar uma extensão reduzida;
- os coeficientes de dilatação térmica da matriz e do reforço devem ter valores semelhantes, para evitar o efeito das deformações internas na interface.

A importância que a interface metal/cerâmico assume num MMC decorre do facto de que é através dela que se processa a transferência de carga entre a matriz e os reforços [1, 8, 58-64].

Desse modo, o grau de **adesão** ao nível da interface condiciona propriedades como a rigidez e a resistência mecânica, cujo incremento efectivo depende de uma interface suficientemente resistente para assegurar uma transferência de carga eficaz [8, 58-60, 62, 63]: se a resistência mecânica da interface for inferior à de ambos os constituintes do MMC, será a primeira a fracturar, e o seu efeito enquanto agente de transferência de carga para o reforço cessará. Nessas condições, o compósito pode mesmo exibir propriedades inferiores às do metal não reforçado, uma vez que a secção recta efectiva disponível para suportar o esforço aplicado é mais reduzida no caso do MMC, em virtude da presença dos reforços [8].

^{viii} - Neste tipo de situação, é frequente utilizar a designação de “**interface limpa**”, querendo com isso também significar a ausência de quaisquer produtos de reacção ou fases terceiras.

Embora de modo diferente, também a tenacidade e a ductilidade do MMC estão dependentes da adesão da interface. A optimização da tenacidade depende da possibilidade de a propagação de fissuras ser desviada, passando a ocorrer ao longo das interfaces [59, 64], enquanto a ductilidade está dependente da ocorrência efectiva de mecanismos de relaxação de tensões na vizinhança das interfaces [59].

Vários mecanismos intervêm na **adesão** verificada entre a matriz de um compósito e os seus reforços. Entre eles, um conceito fundamental é o de **molhabilidade**, que procura caracterizar a tendência de um líquido para estabelecer um contacto directo com um sólido, formando uma interface sólido/líquido [1].

Como tal, torna-se necessário averiguar quais os condicionalismos que presidem à formação de interfaces metal/cerâmico sãs num compósito.

Considerando que os constituintes de um MMC se encontram inicialmente separados, torna-se sempre necessário, numa etapa mais ou menos precoce do processamento de um MMC, garantir o contacto físico entre os reforços e a matriz. Em processos envolvendo fundição, toda a sequência é condicionada pela molhabilidade do cerâmico pelo banho metálico, tratando-se de promover a substituição de uma interface cerâmico/gás por uma interface cerâmico/metal líquido, rompendo e reconstituindo no processo uma interface gás/metal líquido. Por vezes o processo é decomposto em dois passos distintos [65]:

- a **inserção** dos reforços cerâmicos no interior do banho metálico;
- a **molhagem** efectiva dos reforços pelo banho metálico.

Tal distinção entre a inserção dos reforços no banho metálico e a molhagem efectiva dos mesmos permite enfatizar que, em condições reais de processamento, as partículas cerâmicas imersas no banho metálico podem não se encontrar efectivamente molhadas pelo líquido [65], podendo em vez disso estar envolvidas por um filme gasoso que impede a molhagem [62] e, conseqüentemente, a formação de uma interface eficaz. Simultaneamente, os metais em fusão, nomeadamente o alumínio, apresentam grande afinidade para o oxigénio, pelo que apresentam normalmente um filme oxidado à superfície, o qual resiste à penetração pelos reforços, especialmente se a adição destes se processar através da superfície superior exposta do banho [62].

2.4.1 – Inserção de reforços cerâmicos num banho metálico

A problemática da inserção de reforços cerâmicos num banho metálico foi considerada, em termos teóricos, por Rohatgi *et al.* [37, 66]. No seu tratamento, aqueles autores consideram que a variação total da energia do sistema (ΔE) ao imergir uma partícula num banho metálico resulta de diferentes contribuições: variações de energia de superfície (ΔE_S), potencial (ΔE_P), cinética (ΔE_K), térmica (ΔE_T) e de flutuação (ΔE_B):

$$\Delta E = \Delta E_S + \Delta E_P + \Delta E_K + \Delta E_T + \Delta E_B \quad (\text{Eq. 2.4})$$

A inserção da partícula no banho é energeticamente favorável se $\Delta E < 0$.

No decurso dos seus cálculos, aqueles autores consideram as seguintes premissas:

- a velocidade da partícula relativamente ao líquido é desprezável ($\Delta E_K \approx 0$);
- a partícula e o banho metálico encontram-se em equilíbrio térmico ($\Delta E_T \approx 0$);
- as interfaces em jogo podem, localmente, ser consideradas planas;
- não existem impurezas adsorvidas ou ligadas quimicamente nas superfícies;
- os efeitos da viscosidade são desprezáveis;
- não ocorre convecção significativa.

No caso de partículas esféricas ou elipsoidais, a variação energética é determinada em função de um **ângulo de imersão**, w , definido como o ângulo entre raio vertical da partícula e o raio que intersecta o ponto de contacto entre o sólido e o líquido – Figura 2.6a).

Para o caso de partículas prismáticas, de dimensões H , L e B , o processo de inserção é decomposto em 5 passos, de acordo com a Figura 2.6b).

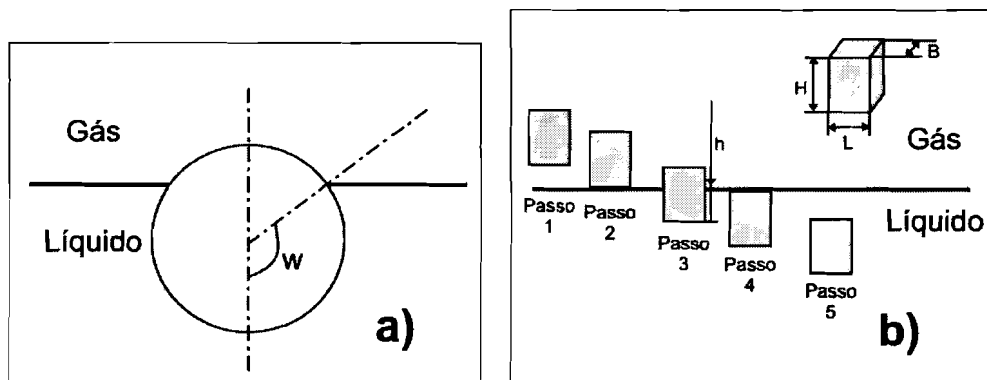


Figura 2.6 – a) Definição do ângulo de imersão, w ; **b)** passos da inserção de uma partícula prismática num banho metálico; h – distância de imersão da partícula; H – altura da partícula; B , L – dimensões da base. (adaptado de [66])

Neste último caso, cada passo da sequência apresenta um balanço energético diferenciado, conforme consta da Tabela 2.4.

Em qualquer das situações – partícula esférica/elipsoidal ou partícula prismática – há que distinguir entre os casos em que o banho metálico é capaz de molhar a partícula, caracterizados por um ângulo de molhagem $\theta < 90^\circ$, e aqueles em que não ocorre molhagem espontânea ($\theta > 90^\circ$).

Tabela 2.4 – Sequência de inserção da partícula prismática ilustrada na Figura 2.6b) num banho metálico.

<p>Passo 1</p> $\Delta E_S = \Delta E_B = 0$ <p>A única variação corresponde a ΔE_P; porém, a partícula pode ser considerada como estando, no instante inicial, suficientemente próxima da interface G/L para que $\Delta E_P \approx 0$</p>
<p>Passo 2</p> <p>Duas interfaces separadas, G/S e G/L, são substituídas por uma única, S/L. A única variação significativa é:</p> $\Delta E_S = -L B (1 + \cos \theta) \gamma_{L/G} \quad (\text{Eq. 2.5})$
<p>Passo 3</p> <p>A partícula encontra-se parcialmente submersa. As diferentes variações energéticas são:</p> $\Delta E_S = -2 (L + B) h \gamma_{L/G} \cos \theta \quad (\text{Eq. 2.6})$ $\Delta E_P = -L B H \rho_R g h \quad (\text{Eq. 2.7})$ $\Delta E_B = -\frac{1}{4} L B \rho_L g h^2 \quad (\text{Eq. 2.8})$ <p>A variação global é:</p> $\Delta E = -2 (L + B) h \cos \theta \gamma_{L/G} - \frac{1}{4} L B g h (4 \rho_R H - \rho_L h) \quad (\text{Eq. 2.9})$
<p>Passo 4</p> <p>Uma interface única, S/L, é substituída por duas interfaces separadas, G/S e G/L. A única variação significativa é:</p> $\Delta E_S = L B (1 - \cos \theta) \gamma_{L/G} \quad (\text{Eq. 2.10})$
<p>Passo 5</p> $\Delta E_S = \Delta E_B = 0$ $\Delta E_P \approx 0$

θ – ângulo de molhagem; γ_{LG} – tensão superficial da interface metal líquido/gás; g – aceleração gravítica; h – distância de imersão da partícula.

A Figura 2.7 apresenta os resultados calculados por Rohatgi *et al.*, referentes à imersão num banho de alumínio puro de uma partícula esférica de grafite, com um diâmetro

de 250 μm [37, 66], bem como de uma partícula prismática de mica, com a forma de uma plaqueta [66].

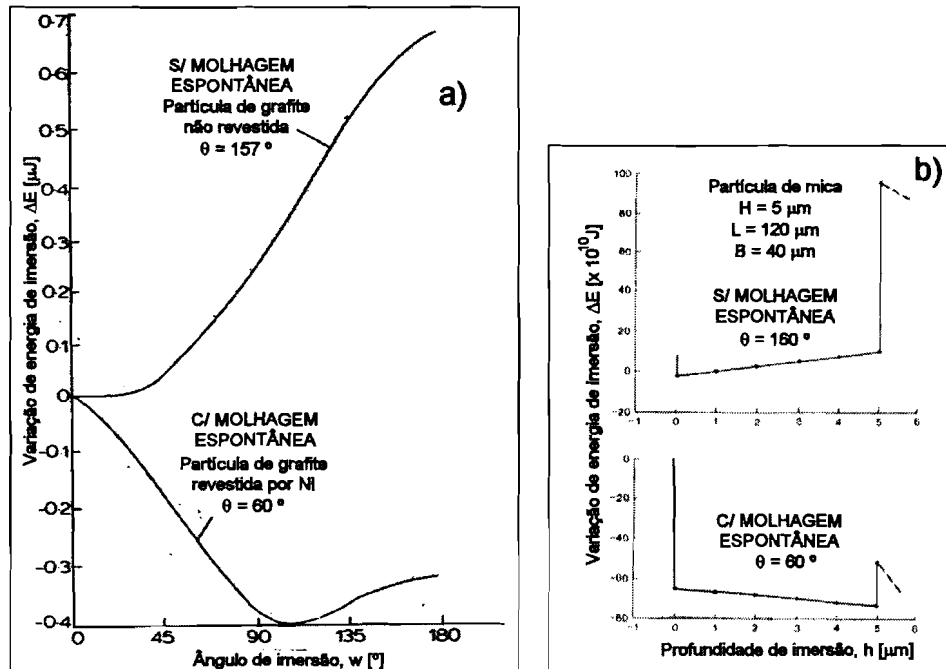


Figura 2.7 – a) Variação da energia do sistema em função do ângulo de imersão w de uma partícula esférica de grafite com 250 μm de diâmetro num banho de alumínio puro. O comportamento da partícula difere entre uma partícula não revestida e outra revestida por uma camada de Ni, para potenciar a molhagem. [37, 66] **b)** Variação da energia do sistema em função da distância de imersão de uma partícula prismática (plaqueta) de mica num banho de alumínio puro. Admitem-se dois casos: ocorrência ($\theta < 90^\circ$) ou não ($\theta > 90^\circ$) de molhagem espontânea. [66]

A observação dos gráficos da Figura 2.7 revela que é a ocorrência ou não de molhagem espontânea que determina se a inserção da partícula no banho metálico é energeticamente favorável. No entanto, mesmo nos casos em que ocorre molhagem espontânea, verifica-se que aos últimos estágios da imersão ($w > 106^\circ$ no caso de uma partícula esférica, $h = H = 5 \mu\text{m}$ para uma partícula prismática) está associado um aumento do nível de energia do sistema: quando a região superior da partícula está prestes a interromper definitivamente o contacto com o gás, o acréscimo de energia associado à criação de duas interfaces separadas em vez de uma só é independente da circunstância da partícula ser ou não molhada pelo banho.

Este tipo de balanço energético foi igualmente realizado por Russell *et al.* [67]. Estes autores, contabilizando as contribuições das diferentes tensões superficiais para a variação global da energia livre de superfície, obtiveram resultados semelhantes aos de Rohatgi *et al.*

Em síntese, a consideração do balanço energético da inserção de uma partícula cerâmica num banho metálico evidencia o papel essencial desempenhado pela molhagem do cerâmico pelo metal.

Dado que, de um modo geral, os metais em fusão não conseguem molhar espontaneamente os cerâmicos, torna-se frequentemente necessário coadjuvar a inserção dos reforços no banho metálico [65-67]. Tal pode ser conseguido: alterando a composição da matriz ou o estado de superfície dos reforços, de modo a melhorar a molhagem; através da agitação da mistura, como sucede nos processos de fundição com agitação e de reofundição; ou através da aplicação de uma pressão externa, a qual está presente na fundição centrífuga.

2.4.2 – Molhagem de cerâmicos por um metal em fusão

Um dos parâmetros mais frequentemente utilizados para caracterizar a molhabilidade ao nível de uma interface sólido/líquido é o respectivo **ângulo de molhagem**, ou **ângulo de contacto**, θ , já anteriormente referido.

Um dos métodos experimentais disponíveis para a sua determinação corresponde à técnica da **gota séssil** [1, 62, 67, 68], ilustrada na Figura 2.8. Nesse tipo de experiência, uma gota de metal em fusão, de dimensões suficientemente reduzidas para que os efeitos gravíticos sejam negligenciáveis, é colocada em contacto com um substrato cerâmico, em condições de atmosfera controlada. Dependendo de factores como a natureza das fases em presença, da presença de impurezas adsorvidas, ou da temperatura [1, 58], a gota depositada tenderá a espalhar-se sobre o substrato de forma diferenciada: se da formação de uma interface sólido/líquido resultar um aumento da energia livre do sistema, comparativamente à situação inicial, na qual apenas estavam presentes as interfaces sólido/gás e líquido/gás, a região de contacto entre a gota e o substrato permanecerá limitada; o ângulo de molhagem, θ , descrito entre o plano da interface sólido/líquido e a tangente à superfície da gota no ponto de contacto triplo, será superior a 90° , dizendo-se que o líquido não molha a superfície do sólido – Figura 2.8a). Se, pelo contrário, a gota se espalhar sobre a superfície do sólido, fazendo com que θ seja inferior a 90° , tratar-se-á de uma situação em que ocorre molhagem espontânea – Figura 2.8b).

A configuração deste tipo de experiência, conforme ilustrada na Figura 2.8, oferece a vantagem de tornar imediatamente compreensível a denominada **equação de Young-Dupré** [1, 5, 58, 62, 67-69]:

$$\gamma_{S/L} + \gamma_{L/G} \cos \theta = \gamma_{S/G} \quad (\text{Eq. 2.11a})$$

ou

$$\theta = \arccos \frac{\gamma_{S/G} - \gamma_{S/L}}{\gamma_{L/G}} \quad (\text{Eq. 2.11b})$$

onde $\gamma_{L/G}$, $\gamma_{S/G}$ e $\gamma_{S/L}$ representam as energias livres de superfície respectivamente das interfaces líquido/gás, sólido/gás e sólido/líquido.

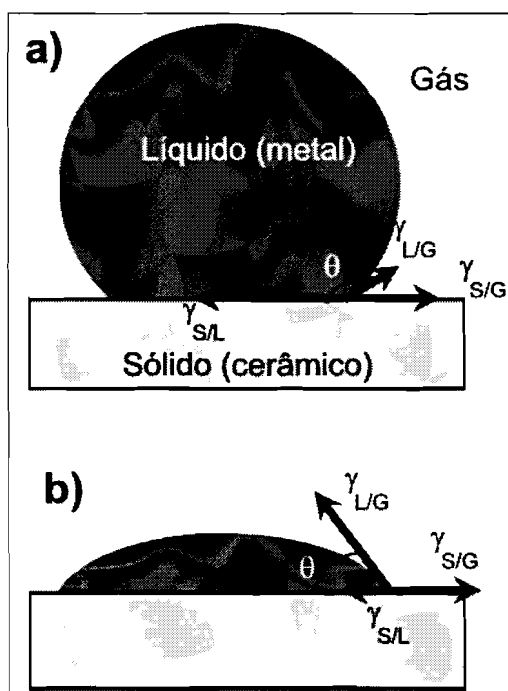


Figura 2.8 – Esquema ilustrativo de um ensaio de gota sésil. $\gamma_{L/G}$, $\gamma_{S/G}$ e $\gamma_{S/L}$ representam as energias livres de superfície respectivamente das interfaces líquido/gás, sólido/gás e sólido/líquido.

a) Ausência de molhagem espontânea ($\theta > 90^\circ$); **b)** molhagem espontânea ($\theta < 90^\circ$).

A Equação 2.11 traduz o balanço energético acima descrito, tendo em conta uma situação simplificada, na qual os efeitos ligados à rugosidade do substrato, nomeadamente, são desprezáveis^{ix}. Aquela equação corresponde a uma simplificação do caso mais geral, traduzido pela **equação de Dupré** [69]:

$$\Delta G = \gamma_{L/G} + \gamma_{S/G} - \gamma_{S/L} \quad (\text{Eq. 2.12})$$

^{ix} - Em situações nas quais a rugosidade do substrato é significativa, a área efectiva da interface sólido/líquido é subestimada pela equação de Young-Dupré, na qual apenas intervêm as componentes horizontais das forças em jogo no equilíbrio do sistema; consequentemente, a contabilização do efeito da rugosidade é efectuada considerando as respectivas componentes verticais.

onde ΔG representa a variação resultante da energia livre do sistema, por unidade de área da interface sólido/líquido formada. No caso de as interações ao nível dessa interface serem exclusivamente de natureza química, e de a interface poder ser separada sem a ocorrência de deformação plástica, a variação de energia ΔG pode ser identificada com o **trabalho de adesão** da interface, W_{ad} [69], situação em que a equação anterior pode ser reescrita como [62, 67, 69]:

$$W_{ad} = \gamma_{L/G} + \gamma_{S/G} - \gamma_{S/L} \quad (\text{Eq. 2.13})$$

A Equação 2.13 coloca em evidência o facto de o trabalho de adesão da interface ser tanto mais elevado (i.e., a adesão tanto mais eficaz) quanto menor for a energia livre de superfície da mesma, $\gamma_{S/L}$, existindo uma relação linear entre ambos os parâmetros, conforme se constata na Figura 2.9 para o caso da molhagem da alumina por diferentes metais e ligas.

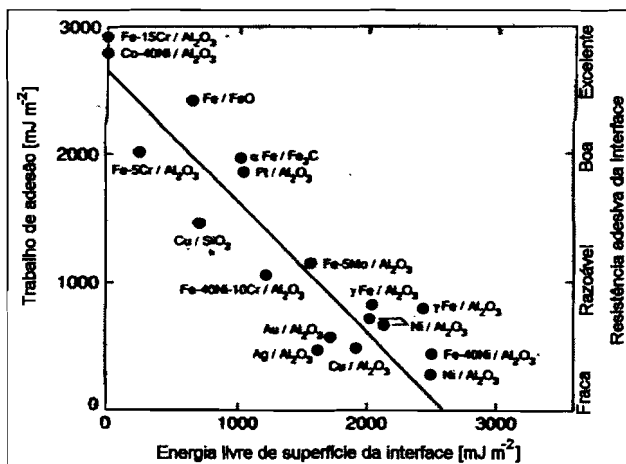


Figura 2.9 – Correlação entre o trabalho de adesão, W_{ad} , e a energia livre de superfície da interface, $\gamma_{S/L}$, determinada experimentalmente para a molhagem de Al_2O_3 por diferentes metais puros e ligas metálicas. [69]

Recombinando as equações 2.11 e 2.13, obtemos [5, 62, 67, 69]:

$$W_{ad} = \gamma_{L/G} (1 + \cos \theta) \quad (\text{Eq. 2.14})$$

indicativa de que o trabalho de adesão da interface sólido/líquido pode ser determinado com base no conhecimento do ângulo de molhagem. Na Figura 2.10 é apresentada a evolução da razão $W_{ad} / \gamma_{L/G}$, revelando que o trabalho de adesão tende gradualmente a sobrepujar a energia livre da interface líquido/gás, à medida que se transita de uma situação de ausência absoluta de molhagem ($\theta = 180^\circ$) para uma de molhagem perfeita ($\theta = 0^\circ$).

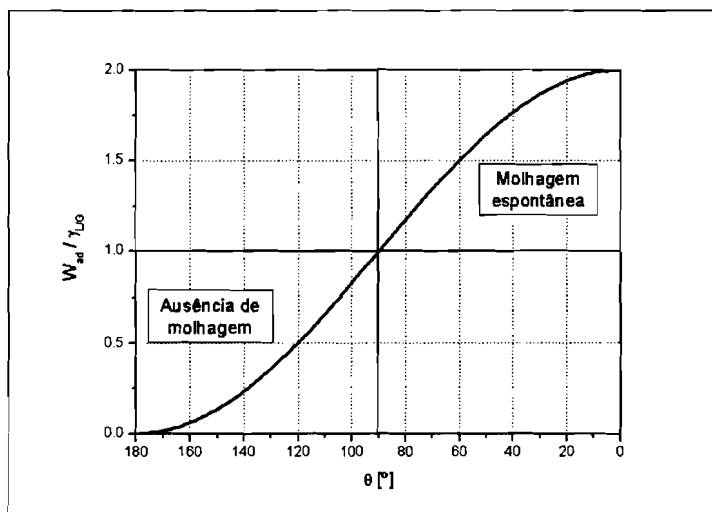


Figura 2.10 – Variação da razão W_{ad} / γ_{LG} entre o trabalho de adesão da interface sólido/líquido e a energia livre de superfície da interface líquido/gás.

Asthana [58] procedeu à compilação de dados existentes na literatura, referentes ao ângulo de molhagem do carboneto de silício pelo alumínio – Figura 2.11.

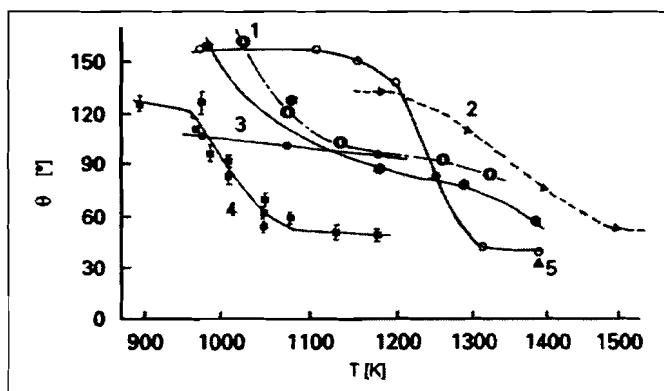


Figura 2.11 – Recolha de resultados experimentais referentes à variação do ângulo de molhagem θ do SiC por alumínio, em função da temperatura, realizada por Asthana. Os algarismos que identificam as diferentes curvas correspondem às diversas fontes a partir das quais aquele autor elaborou a compilação. [58]

Um primeiro aspecto que ressalta da observação da figura relaciona-se com a dispersão dos resultados apresentados. Tal dispersão deverá estar relacionada com diferentes composições químicas das gotas metálicas ou formas alotrópicas diferenciadas dos substratos de SiC (o qual pode apresentar-se segundo duas formas principais, uma hexagonal – α -SiC – e outra cúbica – β -SiC [70]), mas também com a sensibilidade demonstrada pelo método da gota sésil a factores como a atmosfera do ensaio, a presença de impurezas adsorvidas à superfície dos constituintes, o estado de oxidação do metal ou do cerâmico, etc. [58].

Não obstante, a generalidade dos resultados compilados revela a ocorrência de uma transição abrupta entre a ausência, a baixa temperatura, de molhagem espontânea, e a ocorrência de molhagem em gamas mais elevadas de temperatura. Este comportamento é geralmente atribuído à presença de um filme de SiO_2 à superfície do substrato cerâmico [58, 62, 69]; a activação térmica da difusão do metal através desse filme permitiria, acima de uma

dada temperatura, que o mesmo deixasse de exercer um papel efectivo enquanto agente impeditivo do contacto entre o alumínio e o carboneto de silício [62].

Outro factor susceptível de afectar a molhabilidade no sistema Al/SiC corresponde à dimensão das partículas cerâmicas. À medida que a dimensão destas diminui, aumenta a energia necessária para que a superfície do metal se deforme suficientemente para contactar a totalidade da superfície de cada partícula. Consequentemente, partículas mais pequenas revelam-se mais difíceis de dispersar no seio de um banho metálico, exibindo uma tendência para constituírem aglomerados, que se acentua à medida que a dimensão das partículas se reduz [62].

A determinação do ângulo de molhagem está igualmente sujeita a influências de natureza cinética. Laurent *et al.* [71] determinaram experimentalmente que, em condições isotérmicas, o ângulo de molhagem do SiC pelo alumínio puro varia ao longo do tempo, apresentando três regimes distintos, conforme esquematizado na Figura 2.12.

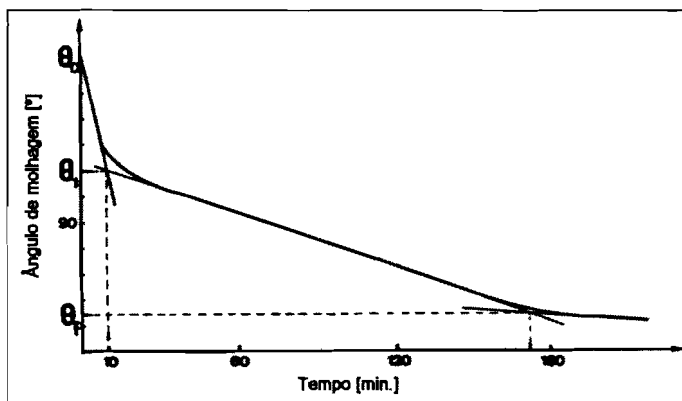


Figura 2.12 – Forma genérica da curva referente à cinética de molhagem do sistema Al/SiC a uma temperatura fixa. Os ângulos de molhagem particulares θ_0 , θ_1 e θ_f estão indicados no gráfico. [71]

No momento em que a gota metálica entra em contacto com o substrato de SiC, θ assume um valor instantâneo elevado, θ_0 , o qual no entanto decresce rapidamente até atingir um valor intermédio θ_1 . A ordem de grandeza do período que medeia entre θ_0 e θ_1 corresponde a ~ 10 min. Tal diminuição do ângulo de molhagem é atribuída por aqueles autores a uma rápida desoxidação da gota de Al. O valor de θ_1 , que apresenta um interesse evidente em situações que envolvam um contacto breve do cerâmico com o banho metálico – como sucede frequentemente com as tecnologias de fundição anteriormente analisadas – depende ligeiramente da temperatura, variando entre $125 \pm 10^\circ$ a 700°C e $110 \pm 10^\circ$ a 800°C [71].

Atingido θ_1 , o decréscimo de θ torna-se consideravelmente mais lento, atingindo ao fim de algumas horas um valor θ_f que se mantém virtualmente constante, correspondente a um estado estacionário. Este valor depende pouco da temperatura, pois passa de $60 \pm 5^\circ$ no intervalo entre 700 e 800 °C para $55 \pm 10^\circ$ a temperaturas superiores [71].

Dado que, durante o regime decrescente entre $\theta = \theta_1$ e $\theta = \theta_f$, o declive $\frac{d\theta}{dt}$ varia de forma abrupta com alterações da temperatura, Laurent *et al.* atribuem-no à ocorrência de uma reacção interfacial entre o metal e o cerâmico [71].

Há que ter em conta que os parâmetros de molhagem relativos a substratos sólidos de geometria regular e acabamento da superfície controlado podem não ser inteiramente representativos dos que vigoram nas condições efectivas de produção de MMC's, onde os cerâmicos se apresentam finamente divididos, na forma de fibras ou de partículas [58]; a sua superfície específica mais elevada, a curvatura das superfícies e a respectiva rugosidade constituem aspectos que em geral não estão presentes em ensaios de determinação directa de θ .

Deve também ter-se presente que o trabalho de adesão da interface sólido/líquido será, na generalidade dos casos, diferente do exibido, após solidificação do compósito, pela interface matriz/reforço, pelo que aquele parâmetro apenas pode servir como uma estimativa grosseira da resistência intrínseca da interface no MMC [69].

Contudo, uma avaliação sistemática da resistência das interfaces metal/cerâmico nos MMC's (i.e., após solidificação da matriz) não está disponível, em parte devido às inúmeras combinações possíveis de constituintes, mas sobretudo em virtude da deficiente compreensão das características físicas e do comportamento desse tipo de interfaces [5].

A medição directa da resistência interfacial às tensões tangenciais está limitada a ensaios de natureza micromecânica, como por exemplo os ensaios de arranque (*fibre pull-out*), de inserção (*fibre push-out*) ou de fragmentação (*fibre fragmentation*) de fibras [72], os quais colocam exigências específicas relativamente à geometria dos provetes a testar, que não podem ser satisfeitas no caso de MMC's com reforços descontínuos.

Alternativamente, a consideração dos princípios subjacentes aos mecanismos de fractura dúctil pode permitir a determinação daquela resistência interfacial, mas apenas na condição de ser possível evitar a nucleação de fissuras ao nível das partículas cerâmicas [5], algo que não constitui um dado adquirido quando estas exibem arestas e ângulos vivos [8].

Tendo presente esta advertência, foi possível, mediante uma tal abordagem, estimar um limite inferior de 1690 MPa para a resistência da interface Al/SiC [5].

No entanto, para maximizar a resistência da interface matriz/reforço em MMC's, há não apenas que promover uma molhagem adequada do cerâmico pelo banho metálico, mas também que minimizar a formação de óxidos e controlar as interações de natureza química ao nível da interface formada [5].

Será sobre os aspectos relativos às reacções químicas susceptíveis de ocorrer na interface que nos debruçaremos seguidamente.

2.4.3 – Reactividade entre matriz e reforços

A ligação a nível da interface metal/cerâmico pode advir de dois tipos de interacção de natureza diferente.

Por um lado pode corresponder a uma ligação de natureza estritamente **mecânica** [1, 5, 58, 59, 73], resultante do entrelaçamento das fases em presença, a uma escala micrométrica ou mesmo nanométrica.

Por outro lado, pode tratar-se de uma ligação de natureza **química** [1, 5, 58, 59, 73]. Neste caso, haverá que distinguir duas situações: a ligação à escala **electrónica**, envolvendo a transferência ou a partilha de cargas eléctricas através da interface [1, 59]; e a ligação de origem **reaccional**, decorrente da ocorrência de reacções químicas entre os constituintes, que implica o transporte de massa através da interface [1, 59]. A ligação electrónica, por envolver forças de muito pequeno alcance, requer um contacto íntimo entre os constituintes, razão pela qual a sua ocorrência é prejudicada na presença de impurezas, como contaminantes ou gases adsorvidos. A ligação reaccional, por seu turno, é controlada por mecanismos de difusão [1].

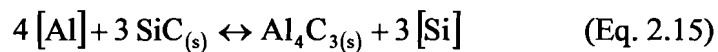
Embora utilizada na generalidade da literatura referente a materiais compósitos, a presente classificação não é unânime, existindo autores que, segundo refere Howe [69], designam de **física** uma ligação à escala electrónica (embora o próprio a classifique como química).

Consequentemente, uma classificação mais equilibrada poderá contemplar três tipos distintos de interacção: **mecânica** (ancoragem entre rugosidades dos constituintes), **física** (transferência de carga) e **química** (transferência de massa).

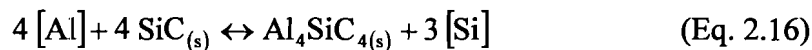
Quimicamente, o alumínio comporta-se como redutor para grande número de óxidos e carbonetos metálicos, os quais correspondem à maior parte dos materiais utilizados como

reforços nos compósitos de matriz de alumínio. No entanto, durante o processamento de MMC's por fundição, a cinética das suas reacções com esses reforços é geralmente lenta, devido à presença de uma camada protectora de Al_2O_3 ^x, a qual persiste ao longo da cadeia de processamento ou é formada *in situ*. Consequentemente, com frequência, nos MMC's destinados a aplicações práticas, apenas se conseguem detectar camadas reaccionais com poucos nanómetros de espessura, decorrentes de reacções entre a matriz de alumínio e os reforços cerâmicos [3].

No caso do sistema Al/SiC, a formação de carbonetos de alumínio, resultantes da dissolução do carboneto de silício, tem merecido uma atenção particular na literatura especializada. O principal carboneto referido é Al_4C_3 , resultante da reacção [5, 8, 38, 39, 58, 59, 68, 71, 74-78]:



embora também por vezes seja mencionado Al_4SiC_4 como resultante do ataque do carboneto de silício por parte da matriz [5, 68, 74]:



Nas equações 2.15 e 2.16, bem como nas restantes reacções químicas a apresentar no presente capítulo, a indicação entre parênteses rectos de uma espécie química significa que a mesma se encontra em solução no banho metálico.

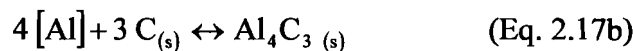
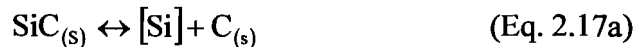
O carboneto Al_4C_3 é inerentemente frágil, sendo insolúvel no banho metálico, e pode constituir uma camada contínua em torno de cada partícula de reforço, ou apresentar-se sob a forma de precipitados discretos na região interfacial [5, 58, 59].

A formação deste carboneto é propiciada por vias de processamento que conjuguem o recurso a temperaturas elevadas com períodos prolongados de contacto entre os reforços e o banho metálico [59]. No entanto, no caso de múltiplas refusões do material, a formação de

^x - A superfície do banho metálico apresenta normalmente uma camada oxidada. A introdução dos reforços, que são forçados a atravessar essa camada, é responsável pelo transporte de parte desse óxido para o interior do banho, onde tende a permanecer interposto entre o metal e o cerâmico. Outra fonte de introdução de óxido proveniente da camada superficial no interior do banho corresponde à agitação que é imposta durante o processamento.

Al_4C_3 progride até atingir um nível de saturação, permanecendo constante daí em diante [78]. No caso particular da fundição centrífuga de FGMMC's Al/SiC_p, com base em MMC's precursores, este aspecto poderá revelar-se importante, sobretudo se o controle exercido sobre as condições de processamento não for de molde a limitar a formação de Al_4C_3 .

O efeito da formação de Al_4C_3 sobre a molhabilidade dos reforços de SiC por parte do alumínio em fusão é geralmente considerado benéfico [65]. Laurent *et al.* [71], identificaram a formação de Al_4C_3 como responsável pela redução gradual do ângulo de molhagem, entre θ_1 e θ_f (*vide* Figura 2.12), embora tenham concluído que o passo determinante para a molhagem não é a formação daquele carboneto, e sim a dissolução prévia do carboneto de silício, de acordo com o esquema reaccional:



Quanto aos reflexos da formação de Al_4C_3 nas propriedades dos MMC's, parece ser consensual que a formação de uma camada de reacção de reduzida espessura, ao assegurar um contacto mais perfeito entre a matriz e os reforços, pode contribuir para melhorar a resistência da interface [3, 5]. Em contrapartida, se a camada reaccional formada for demasiado espessa, poderá daí resultar a degradação das propriedades do MMC [5, 38, 68, 76]. O efeito concreto da camada de reacção interfacial está também dependente da sua morfologia específica [58]: uma camada de reacção de contornos excessivamente irregulares pode conduzir ao aparecimento de regiões de concentração de tensões, lesivas do desempenho do compósito [5].

Tham *et al.* [59], comparando MMC's produzidos a 950 °C, com tempos de contacto distintos entre os reforços (SiC_p) e o banho metálico (Al puro), observaram por SEM a formação de uma camada de Al_4C_3 com uma espessura de $2,5 \pm 0,7 \mu m$ após 15 minutos de exposição do cerâmico ao metal em fusão, por oposição a uma espessura negligenciável obtida com um tempo de contacto de 0 minutos. Não obstante, a amostra produzida com 15 minutos exibiu melhor desempenho a nível da tensão de cedência, resistência mecânica, tenacidade e taxa de encruamento, e um decréscimo marginal de ductilidade – Figura 2.13.

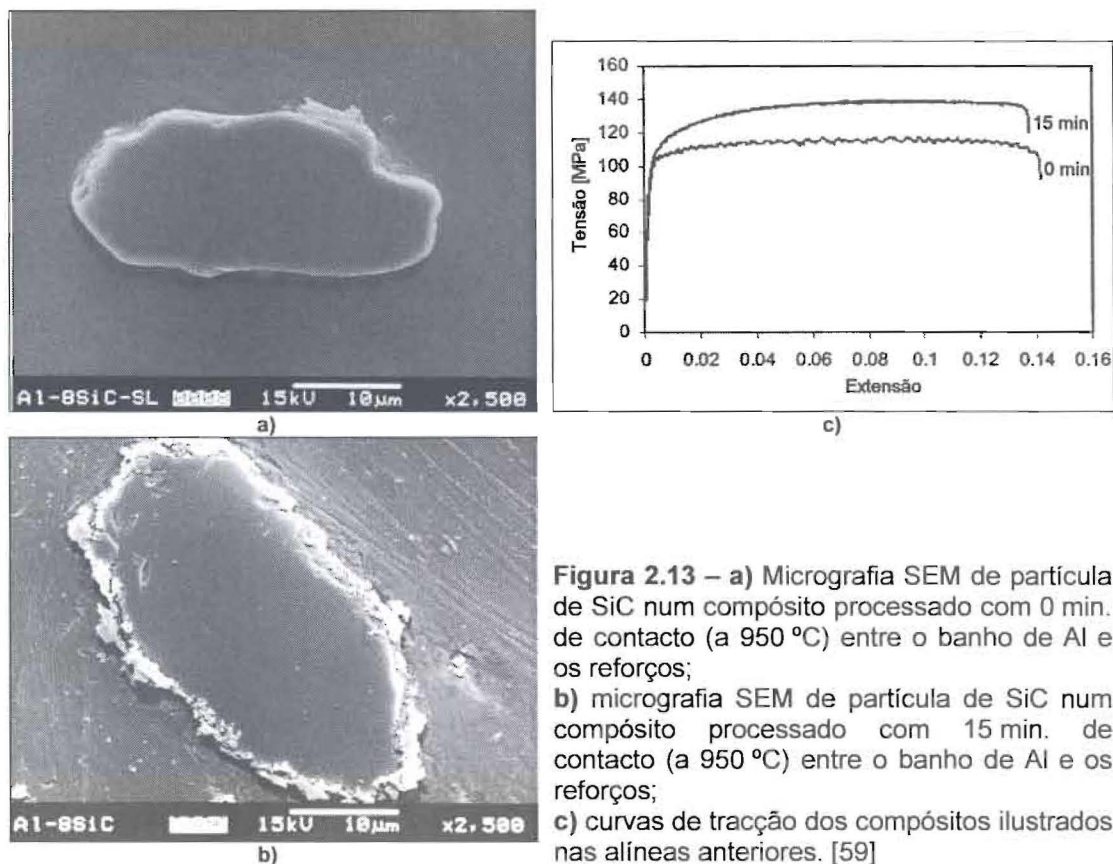
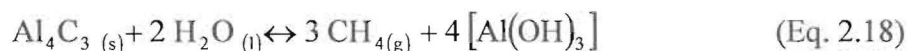


Figura 2.13 – a) Micrografia SEM de partícula de SiC num compósito processado com 0 min. de contacto (a 950 °C) entre o banho de Al e os reforços;
b) micrografia SEM de partícula de SiC num compósito processado com 15 min. de contacto (a 950 °C) entre o banho de Al e os reforços;
c) curvas de tracção dos compósitos ilustrados nas alíneas anteriores. [59]

Enquanto, no caso da amostra de interfaces limpas (0 min.), o exame das superfícies de fractura revelou que a propagação das fissuras ocorrera preferencialmente ao longo das interfaces metal/cerâmico, a amostra onde ocorreu a formação do carboneto de alumínio (15 min.) apresentou partículas de SiC fracturadas, indicando uma resistência superior da interface metal/cerâmico. Os autores atribuíram o comportamento melhorado da amostra com Al_4C_3 ao facto de, graças à morfologia recortada das suas interfaces, ela beneficiar de um efeito de ligação mecânica, por oposição à amostra sem reacção, onde a única ligação metal/cerâmico era de natureza electrónica.

Um efeito nocivo da formação interfacial de Al_4C_3 prende-se com a sua natureza higroscópica. Na presença de água, aquele carboneto decompõe-se, com libertação de metano, de acordo com a reacção [68]:



A ocorrência desta reacção traduz-se numa degradação da resistência do MMC à corrosão, com a agravante de o ataque ocorrer preferencialmente ao nível da interface

metal/cerâmico [38, 68, 75, 78], influenciando desse modo negativamente na capacidade de transferência de carga entre a matriz e os reforços.

Quanto ao silício libertado pela reacção 2.15, dissolve-se na matriz, causando, pelo menos localmente, um enriquecimento desta [59] e contribuindo para uma diminuição da sua temperatura *liquidus* [58]. Eventualmente, se o teor de Si na região interfacial ultrapassar o valor da composição eutética, pode haver lugar à formação de precipitados de Si primário [68].

O enriquecimento da matriz em Si foi utilizado por Skibo *et al.* [38] como base de cálculo da percentagem de SiC transformado em Al_4C_3 num MMC de matriz AA6061 (Al – 0,4 Si – 0,4 Mg) reforçada por partículas de SiC, após estágios de 1 hora a diferentes temperaturas, tendo os autores observado que, no caso daquela liga, contendo um reduzido teor de Si, a formação do carboneto de alumínio ocorria numa escala muito alargada – Figura 2.14.

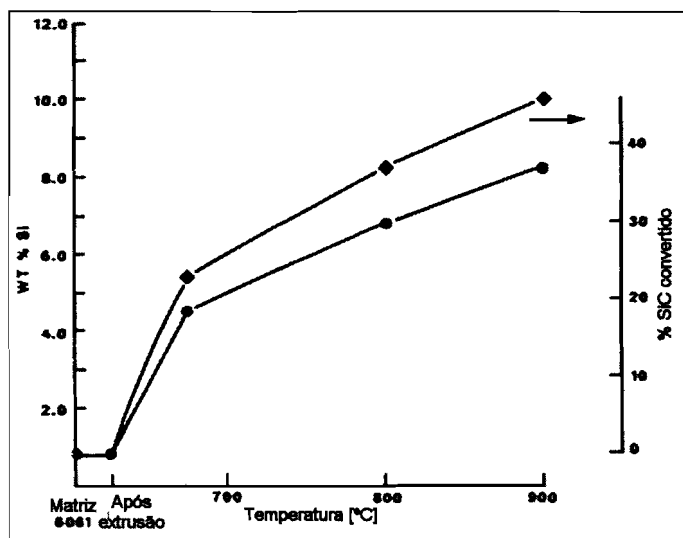


Figura 2.14 – Limites inferior e superior do teor de Si na matriz, e correspondente percentagem de SiC convertido em Al_4C_3 , num MMC AA6061/SiC_p, após 1 hora a diferentes temperaturas. [38]

Tendo por base a dependência do excesso de energia livre do sistema Al-Si relativamente à temperatura e ao teor de Si, Lloyd [74] calculou o nível mínimo de silício na matriz necessário para prevenir a formação de Al_4C_3 – Figura 2.15. A observação do gráfico permite concluir, em consonância com as observações de Skibo *et al.*, que as ligas destinadas a trabalho mecânico, caracterizadas por teores reduzidos de Si na matriz, são muito susceptíveis, caso os correspondentes MMC's sejam processados na presença de líquido, à formação daquele carboneto; tal susceptibilidade é progressivamente atenuada à medida que o

teor de Si na matriz aumenta, razão pela qual as ligas de fundição são bastante mais adequadas à produção de MMC's Al/SiC por fundição.

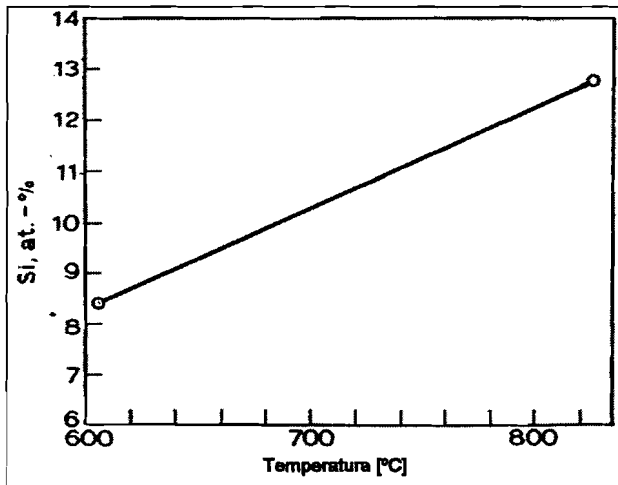


Figura 2.15 – Variação em função da temperatura do teor de Si necessário para prevenir a formação de Al_4C_3 em MMC's de matriz Al-Si. [74]

2.4.4 – Estratégias de optimização da interface metal/cerâmico

Do que anteriormente se viu, a interface entre a matriz e os reforços, num MMC produzido por fundição, é condicionada por dois factores distintos: o grau de molhagem do constituinte cerâmico por parte da matriz metálica em fusão, e a extensão e natureza das reacções químicas entre os dois constituintes.

De acordo com a Equação 2.11, a molhabilidade na interface matriz/reforço será beneficiada se for possível aumentar a energia livre de superfície do cerâmico, $\gamma_{S/G}$, reduzir a tensão superficial do banho metálico, $\gamma_{L/G}$, ou diminuir a energia livre da interface metal/cerâmico, $\gamma_{L/S}$. Para o conseguir, é possível intervir ao nível da composição química do banho metálico, mediante pequenas adições de elementos de liga, ou modificar o estado de superfície dos reforços cerâmicos, através de revestimentos específicos ou de tratamentos térmicos adequados [5, 37, 79, 80]. Podem igualmente conseguir-se pequenas melhorias através da adaptação das condições de processamento [79, 80].

Complementarmente, as alterações introduzidas na matriz ou nos reforços são susceptíveis de modificar a cinética ou a natureza das reacções químicas na interface.

2.4.4.1 – Alteração do estado de superfície dos reforços cerâmicos

2.4.4.1.1 – Revestimento dos reforços cerâmicos

É frequente o recurso a reforços revestidos por substâncias específicas, como forma de promover a molhabilidade. É o que sucede, por exemplo, com a aplicação de um filme de K_2ZrF_6 , de que são objecto algumas fibras e partículas disponíveis comercialmente [3, 68].

A utilização de metais como revestimento de reforços cerâmicos visa o mesmo objectivo. Uma vez que a molhagem de superfícies metálicas sólidas por metais em fusão é termodinamicamente favorável, quer os metais em presença sejam mutuamente solúveis, quer reajam entre si para formar um composto intermetálico, os reforços destinados à elaboração de MMC's por fundição são por vezes revestidos por filmes metálicos. A introdução de um tal revestimento, ao substituir a interface metal/cerâmico por uma interface metal/metal, corresponde a um incremento da energia livre de superfície dos reforços [5, 81].

A aplicação de revestimentos metálicos pode ser realizada através de processos como a deposição química em fase de vapor (CVD), a deposição química por plasma (PVD), a cementação, a atomização por plasma (*plasma-spray*) ou técnicas sol-gel [62].

No caso de MMC's pertencentes ao sistema Al/SiC, o níquel e o cobre, por contribuírem para melhorar a resistência da interface matriz/reforço [68], são empregues com frequência [5], com predominância para o primeiro [62, 81].

León *et al.* mediram os ângulos de molhagem, a 800 °C, entre o alumínio puro e substratos de Al_2O_3 e de SiC, comparando o comportamento na ausência e na presença de revestimentos de Ni à superfície dos cerâmicos – Figura 2.16. Constataram que, devido à dissolução do Ni no alumínio, a presença do revestimento conduz a situações de molhagem espontânea, ao contrário do que sucede quando o contacto se estabelece directamente entre o alumínio e qualquer um dos substratos cerâmicos. Paralelamente, no caso do substrato de SiC, a presença de Ni impede a formação de Al_4C_3 [81].

Relativamente à utilização de reforços de SiC revestidos por Cu em MMC's à base de ligas de alumínio, Davidson *et al.* observaram que se traduz numa melhoria ao nível da resistência da interface metal/cerâmico, bem como num aumento da ductilidade, embora acarrete o risco de uma redução da resistência à corrosão [76].

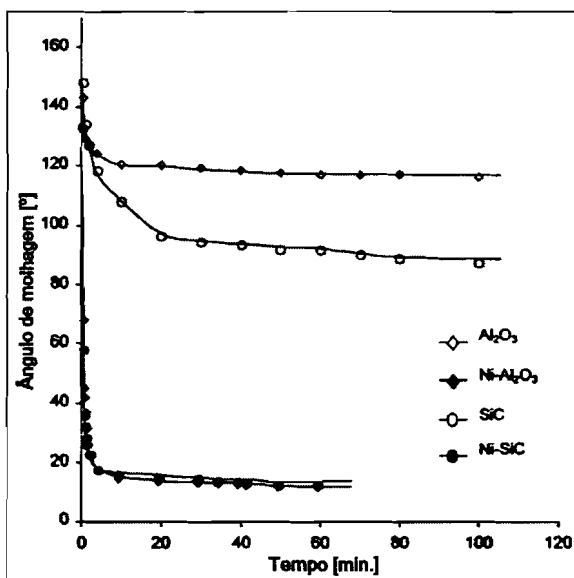


Figura 2.16 – Molhagem pelo alumínio, a 800 °C, em atmosfera de Ar, de substratos de SiC e Al₂O₃, com e sem revestimento por Ni. [81]

Outra possibilidade consiste em revestir os reforços com Si metálico. Segundo Pech-Canul *et al.*, a presença de um filme de Si na superfície de um substrato de SiC exerce um efeito significativo no sentido de reduzir o ângulo de contacto de uma gota sésil de Al puro em contacto com o mesmo. Tal como León *et al.* relativamente à acção do Ni, os autores atribuem a melhoria da molhabilidade à dissolução no banho metálico (ponto 1 na Figura 2.17) do silício (ponto 2) que reveste a partícula cerâmica, de modo a atingir a composição de equilíbrio da liga binária Al-Si (ponto 3) [68].

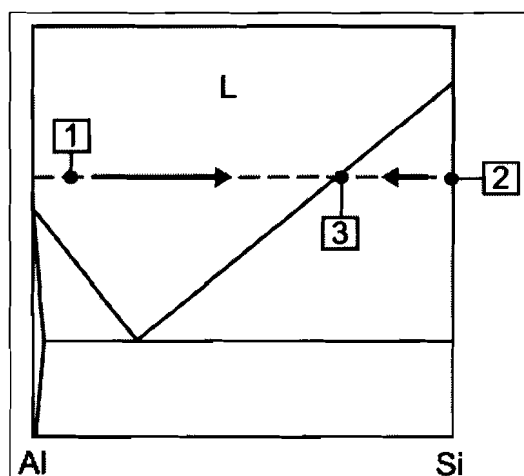


Figura 2.17 – Constituição, na região interfacial, de uma solução Al-Si, tendo por efeito a redução da energia livre da interface sólido/líquido. (adaptado de [68])

Em determinadas situações, a constituição de uma barreira de difusão, com o intuito de limitar a extensão das reacções interfaciais, assume primazia relativamente à melhoria da molhabilidade [3]. Como exemplo, pode referir-se o revestimento de reforços de SiC por depósitos de Al₂O₃ ou de MgO, cuja finalidade consiste em limitar a extensão da reacção de formação de Al₄C₃ [79].

Contudo, o recurso a reforços cerâmicos revestidos apresenta algumas condicionantes. Para além do custo relativamente elevado das operações de revestimento [82], grande parte das técnicas utilizadas, por requererem uma exposição directa da superfície a revestir ao feixe de projecção do material do revestimento, não são adequadas ao processamento de partículas de formas irregulares [79].

2.4.4.1.2 – Tratamento térmico dos reforços cerâmicos

Uma alternativa ao revestimento dos reforços, de mais simples implementação, consiste no seu tratamento térmico prévio, que permite proceder à remoção de impurezas e gases adsorvidos, possibilitando igualmente a modificação do estado de superfície, através de uma oxidação superficial [5, 62, 67].

De acordo com Lee *et al.* [82], a exposição, durante algumas horas, do carboneto de silício a temperaturas superiores a 800 °C permite a formação, por **oxidação passiva**, de uma camada de SiO_2 , capaz de desempenhar um papel simultaneamente protector relativamente à formação de Al_4C_3 e potenciador da molhagem por parte do alumínio e suas ligas.

MMC's produzidos a partir de uma matriz $\text{Al} - 4,5 \text{ Cu} - 1 \text{ Si} - 1 \text{ Mn} - 0,5 \text{ Mg}$ e de partículas de SiC sujeitas a oxidação passiva durante 2 horas a 800 °C apresentavam, na superfície dos reforços, um filme de SiO_2 amorfo. Este por sua vez exibia, em cavidades formadas à sua superfície, pequenos precipitados da espinela MgAl_2O_4 , resultantes da reacção com a matriz – Figura 2.18. No entanto, a densidade desses precipitados não era suficiente para impedir a formação, acima de 620 °C, de Al_4C_3 [82].

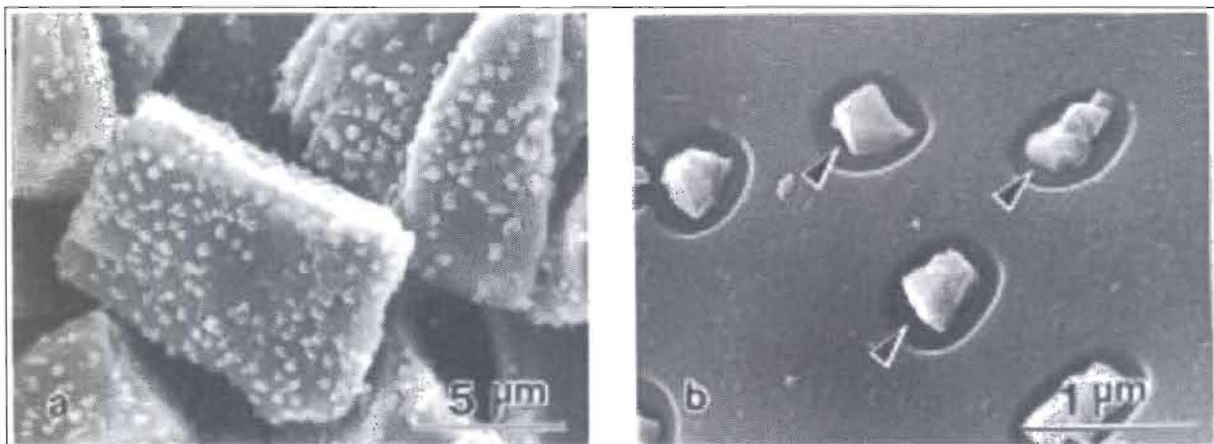


Figura 2.18 – a) Micrografia mostrando partículas de SiC , extraídas de um MMC preparado a partir de reforços sujeitos a oxidação passiva durante 2 horas a 800 °C e de uma matriz $\text{Al} - 4,5 \text{ Cu} - 1 \text{ Si} - 1 \text{ Mn} - 0,5 \text{ Mg}$; as partículas encontram-se cobertas por um conjunto disperso de precipitados de MgAl_2O_4 . b) Ampliação da imagem anterior, revelando a localização daqueles precipitados em cavidades do filme superficial de SiO_2 . [82]

Comparativamente, MMC's produzidos a partir de uma matriz Al-2 Mg e de partículas de SiC sujeitas a 6 horas de oxidação passiva aos mesmos 800 °C exibiam o filme de SiO₂ coberto inteira e uniformemente por precipitados de MgAl₂O₄ – Figura 2.19 – conseguindo evitar a formação de Al₄C₃ mesmo durante um estágio de 20 horas a 720 °C [82].

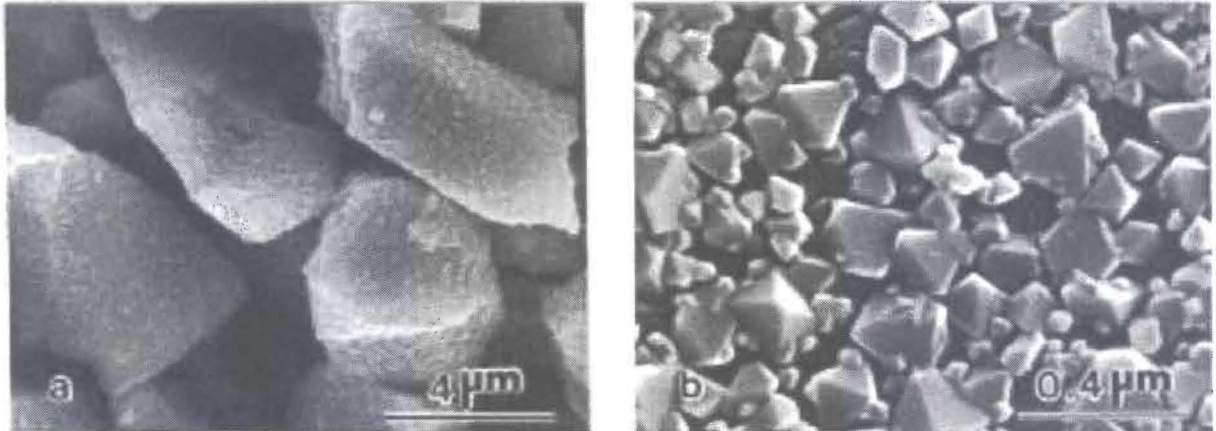
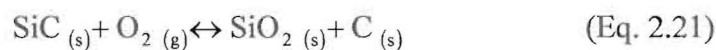
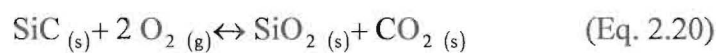
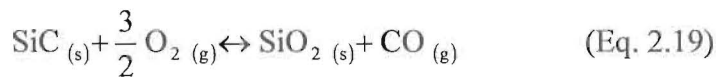
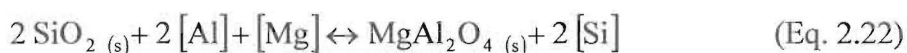


Figura 2.19 – a) Micrografia mostrando partículas de SiC, extraídas de um MMC preparado a partir de reforços sujeitos a oxidação passiva durante 6 horas a 800 °C e de uma matriz Al – 2 Mg. O MMC foi mantido a 610 °C durante 2 horas; as partículas encontram-se inteiramente cobertas por precipitados de MgAl₂O₄. **b)** Ampliação da imagem anterior, revelando a morfologia daqueles precipitados. [82]

Na sequência daquele trabalho, Lee *et al.* [83] propuseram a ocorrência simultânea de três reacções químicas durante a oxidação passiva do carboneto de silício:



Quanto à formação da espinela MgAl₂O₄ à superfície do filme de sílica, os mesmos autores sugerem a reacção:



Aqueles autores determinaram que a precipitação resultante da ocorrência desta reacção, ao conferir uma morfologia irregular à interface – *vide* Figura 2.19 – introduz uma

componente de ligação mecânica entre esta e a matriz. Consequentemente, a resistência da interface matriz/reforço é consideravelmente superior na presença daqueles precipitados, do que sucede na presença de um filme de SiO_2 intacto ou de Al_4C_3 , embora diminua rapidamente à medida que a camada de reacção interfacial se torna mais espessa [82] – Figura 2.20.

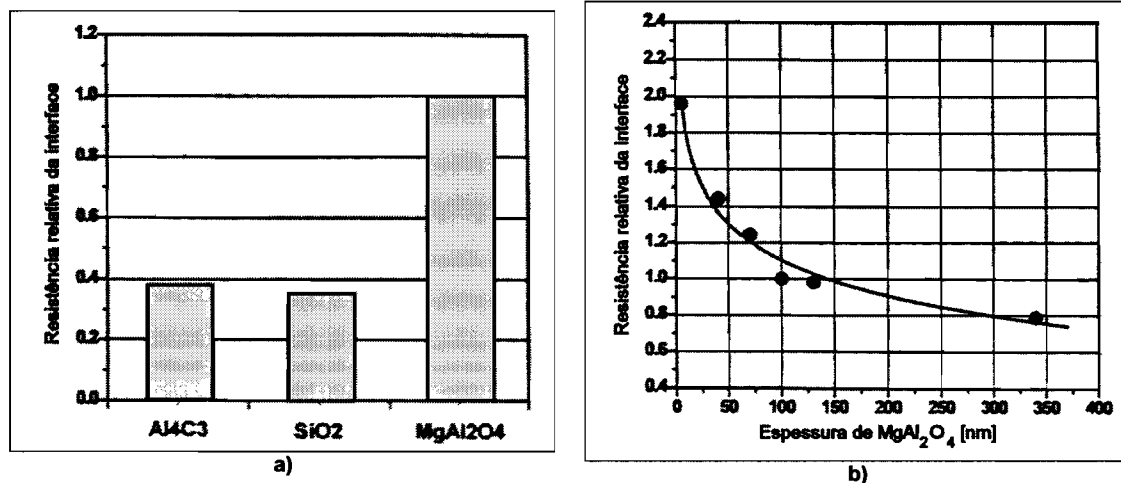
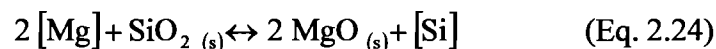
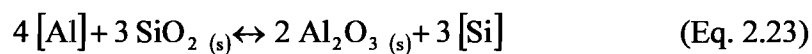
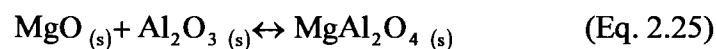


Figura 2.20 – a) Efeito da natureza da interface na sua resistência relativa. b) Efeito da espessura da camada de reacção interfacial na sua resistência relativa [83]

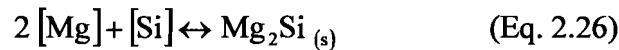
O efeito da oxidação passiva de reforços de SiC foi igualmente estudado por Shi *et al.* [80]. Estes autores propõem um mecanismo de formação do filme de sílica na superfície dos reforços de SiC coincidente com o de Lee *et al.* – Equações 2.19 a 2.21. Contudo, em virtude de terem observado, na interface matriz cerâmico, outras fases, como Mg_2Si , bem como vestígios de Al_2O_3 e MgO , propõem uma sequência reaccional mais complexa para a formação da espinela MgAl_2O_4 . A reacção entre o filme de sílica e o banho metálico, além de originar directamente a espinela, mediante a reacção da Equação 2.22, conduziria igualmente à formação de alumina e de magnésia:



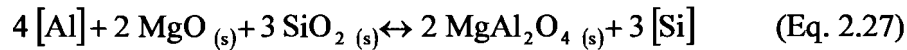
as quais reagiriam posteriormente entre si para formação da espinela:



Paralelamente, o enriquecimento localizado do banho em Si levaria à reacção entre este e o magnésio:



enquanto, devido às dimensões reduzidas dos seus precipitados, a maior parte da magnésia formada seria reconvertida em MgAl_2O_4 :



2.4.4.2 – Modificação química da matriz metálica

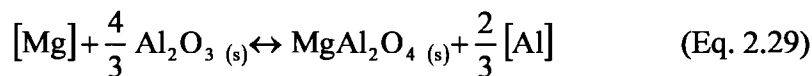
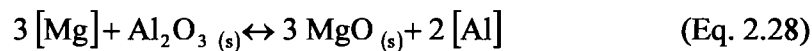
Para melhorar a molhabilidade dos reforços cerâmicos pelo banho metálico, é igualmente possível alterar a composição deste, através de pequenas adições de metais reactivos, como Mg, Ti, Cu, Zn, Ca, Pb Bi, Zr, Ce ou La [37, 62].

De entre estes, o mais frequentemente utilizado é o magnésio, o qual simultaneamente contribui para reduzir a energia livre de superfície da interface metal/cerâmico e para diminuir a tensão superficial do banho metálico [62, 68]: a 720 °C, a tensão superficial do alumínio puro é de $0,760 \text{ N m}^{-1}$, e a de uma liga Al – 11,8 Si de $0,818 \text{ N m}^{-1}$, enquanto a do magnésio puro é de apenas $0,599 \text{ N m}^{-1}$; à mesma temperatura, uma liga Al – 3 Mg apresenta uma tensão superficial de $0,620 \text{ N m}^{-1}$ [5, 37, 62].

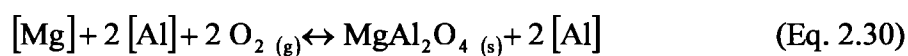
Paralelamente, graças à sua reactividade, o magnésio constitui um redutor poderoso, reagindo com o oxigénio presente na superfície dos reforços, reduzindo desse modo eventuais camadas de gases adsorvidos ou de óxidos presentes na região interfacial, sejam eles provenientes dos reforços (SiO_2) ou do banho metálico (Al_2O_3). Desse modo, o seu efeito não só é benéfico em termos da molhabilidade, como da resistência final da interface do MMC, uma vez que o produto normalmente resultante destas reacções é a espinela MgAl_2O_4 [62, 68], a qual, conforme se referiu anteriormente, favorece a ligação de natureza mecânica entre a matriz e os reforços de SiC.

A interacção entre o magnésio e a sílica resultante da oxidação dos reforços de SiC foi considerada anteriormente. Porém, há que ter também em conta a redução por aquele metal da alumina que se interpõe entre as partículas cerâmicas e o banho metálico, como resultado da oxidação deste, e que constitui um obstáculo à formação de uma interface sã, por não ser

facilmente molhada pelo alumínio. De acordo com Pech-Canul *et al.* [68] existem duas possibilidades para a redução de Al_2O_3 pelo Mg:



enquanto o oxigénio eventualmente presente seria reduzido de acordo com a reacção:



No entanto, teores excessivos de Mg no banho metálico podem revelar-se prejudiciais ao desempenho do MMC, por conduzirem a uma formação preferencial de MgO [37, 61, 62], através da reacção da Equação 2.24 [61]. Além disso, teores de Mg superiores a 1 wt% induzem uma elevação da viscosidade do banho [63], o que constitui um factor a ponderar em qualquer processo de fundição.

Outras modificações da composição química da matriz têm por principal finalidade o controle da reactividade entre a matriz e os reforços.

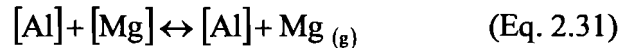
O caso mais comum consiste na adição de Si às ligas de alumínio, em MMC's reforçados por SiC. Tendo em conta os cálculos de Lloyd, expressos na Figura 2.15, facilmente se conclui que uma forma de limitar a extensão da reacção de formação de Al_4C_3 consiste em adicionar Si à matriz [58, 68, 82, 83], em função da temperatura prevista de processamento.

Porém, um excesso de Si na matriz pode revelar-se prejudicial, pois provoca uma diminuição da temperatura *liquidus* da liga [58], pode induzir a precipitação de Si primário [68] e, no caso de ligas destinadas a trabalho mecânico, resulta numa degradação sensível das propriedades finais [38].

Em contrapartida, a adição de Si à liga não afecta de forma sensível a molhabilidade, não tendo qualquer efeito na variação temporal do ângulo de molhagem [71].

2.4.4.3 – Adaptação dos métodos de processamento

Uma forma indirecta de influenciar a interface metal/cerâmico é mencionada por Pech-Canul *et al.* [68], que referem que a presença de uma atmosfera de N₂ melhora significativamente a molhagem no sistema Al/SiC. Segundo aqueles autores, esse efeito resulta do facto de a atmosfera de azoto favorecer a reintrodução no banho do Mg, o qual, em virtude de uma pressão de vapor elevada, é facilmente perdido a altas temperaturas:



Conforme indicado na Figura 2.21, na presença de N₂, a formação de Mg₃N₂, fortemente exotérmica, é termodinamicamente favorável até ≈ 1100 °C:

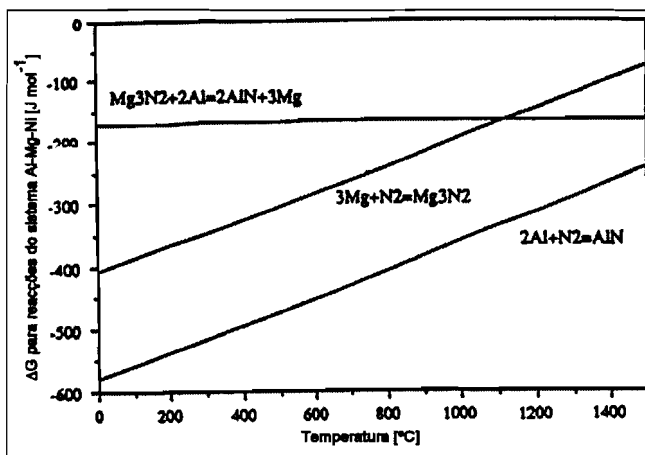
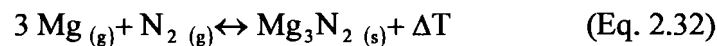
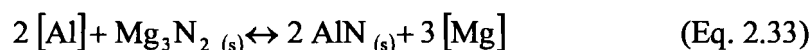


Figura 2.21 – Variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura, para reacções do sistema Al-Mg-N. [68]

Porém, a Figura 2.21 revela igualmente que, qualquer que seja a temperatura, a estabilidade do nitrato de alumínio é superior à do nitrato de magnésio, pelo que este tende a reagir com o alumínio, libertando Mg, o qual dessa forma volta a ser dissolvido pelo banho metálico:



2.5 – Distribuição espacial dos reforços cerâmicos num MMC

Ao longo do ponto 2.4 foi focada a importância de que se reveste a interface entre a matriz e os reforços, tendo-se tornado evidente que a sua formação resulta das interações

entre o banho metálico e as partículas cerâmicas. Conseqüentemente, mesmo nos casos em que o processamento decorre em estado semi-sólido, é a presença da fase líquida que é determinante para a constituição de uma interface com as características pretendidas.

No entanto, outro factor de extrema importância na determinação das propriedades finais de um MMC consiste na forma como, terminada a solidificação, os reforços se distribuem ao longo do material [3]. Neste domínio, a influência das condições de processamento do compósito é bastante mais complexa do que no que se refere à interface.

Em geral, constitui ponto assente que, do ponto de vista da fundição de MMC's convencionais, é de toda a conveniência assegurar, ainda no banho metálico (ou na massa semi-sólida, no caso particular da reofundição), uma distribuição uniforme dos reforços.

Neste particular, o principal problema reside na dificuldade existente em garantir a dispersão eficiente dos reforços através de toda a massa, mesmo apesar da agitação imposta em métodos como a fundição com agitação ou a reofundição. Na literatura encontram-se identificados dois obstáculos à disseminação das partículas: por um lado, estas apresentam uma tendência para a constituição de aglomerados, os quais necessitam de ser destruídos [65]; por outro lado, sendo termodinamicamente desfavorável a sua molhagem pelo banho metálico, as mesmas partículas tendem a associar-se a bolhas de gás eventualmente presentes no líquido (sendo uma fonte potencial dessas bolhas o próprio processo de agitação) [65, 84]. Se estas tendências não forem dominadas de forma eficaz, o resultado final será uma distribuição deficiente dos reforços no volume do material, com conseqüente degradação das propriedades do compósito.

Contudo, mesmo quando a dispersão dos reforços no banho metálico é satisfatória, esse facto não encontra necessariamente reflexo na distribuição final dos reforços no MMC, após a solidificação. Efectivamente, no decurso desta, existe a possibilidade de uma redistribuição espacial dos reforços, em virtude da interacção entre estes e a interface resultante da progressiva solidificação da matriz [41].

Do ponto de vista estrito dos MMC's convencionais, nos quais se procura uma distribuição dos reforços cerâmicos tão uniforme quanto possível, a importância do estudo deste fenómeno é auto-explicativa. Tem aliás sido segundo essa perspectiva que o problema tem sido em grande parte abordado na literatura científica.

Mas também no caso dos FGMMC's a questão é importante, embora *a contrario sensu*: a compreensão dos mecanismos susceptíveis de retirarem uniformidade à distribuição dos reforços num MMC pode fornecer indicações importantes sobre como, de forma controlada, induzir os gradientes pretendidos no material.

2.5.1 – Interação das partículas de reforço com a frente de solidificação

Durante a solidificação da matriz, os reforços cerâmicos podem ser englobados no volume de sólido primário em crescimento ou, alternativamente, ser segregados para as últimas regiões a solidificar; a distribuição espacial concreta daí resultante depende de factores como a natureza dos constituintes, a dimensão dos reforços e a rapidez do arrefecimento.

As diferentes possibilidades de interacção entre a frente de solidificação da matriz e as partículas de reforço encontram-se esquematizadas na Figura 2.22.



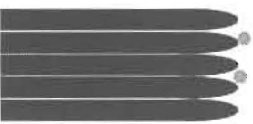
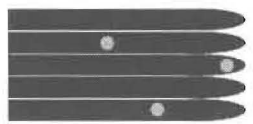
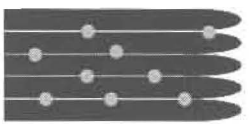

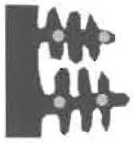

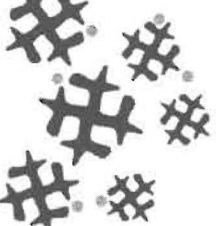
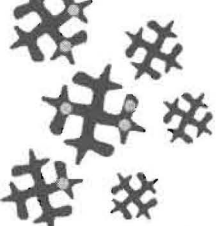
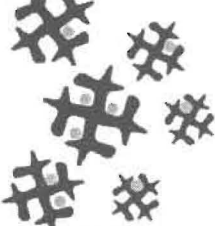
		MECANISMO		
		Repulsão	Envolvimento	Captura
GEOMETRIA DA FRENTE DE SOLIDIFICAÇÃO	Planar			Não aplicável
	Celular			
	Dendrítica			
	Equiaxial			

Figura 2.22 – Representação esquemática da interacção partícula/frente de solidificação, em função da morfologia da interface sólido/líquido. (adaptado de [85])

No caso mais simples, que faz intervir uma frente de solidificação planar e uma partícula isolada suspensa num líquido, existem duas possibilidades distintas. A frente de

solidificação, cujo avanço se processa com uma velocidade V_{SL} determinada, ao aproximar-se da partícula, pode repeli-la para longe de si, de volta ao líquido – **repulsão** (*particle-pushing*) – ou englobá-la no interior do sólido – **envolvimento** (*particle-engulfment*). No primeiro caso a partícula é forçada a abandonar a posição que ocupava, enquanto no segundo permanece imobilizada no interior da fase sólida primária [85].

Caso a frente de solidificação assuma uma geometria mais complexa, é comum referir um terceiro mecanismo, designado como **captura** (*particle-entrapment*), que consiste na apreensão da partícula por duas ou mais frentes de solidificação convergentes. Contudo, na realidade este mecanismo pode ser considerado como correspondendo ao resultado final da repulsão, quando as partículas repelidas pelo sólido primário se concentram nas últimas regiões a solidificar [85].

O estudo sistemático destes mecanismos teve início na década de 1960, tendo por objecto sistemas constituídos por matrizes transparentes, solidificados de forma controlada, de modo a apresentarem frentes de solidificação planares. Desde logo, foi possível identificar a existência de uma velocidade crítica (V_{cr}) de avanço da frente de solidificação, abaixo da qual as partículas eram repelidas para o líquido.

2.5.1.1 – Modelação da transição repulsão/envolvimento

Quando uma interface sólido/líquido, que progride com uma velocidade V_{SL} , atinge uma distância b relativamente a uma partícula esférica de raio r_R , há que considerar um conjunto de forças que actuam simultaneamente sobre a partícula – Figura 2.23.

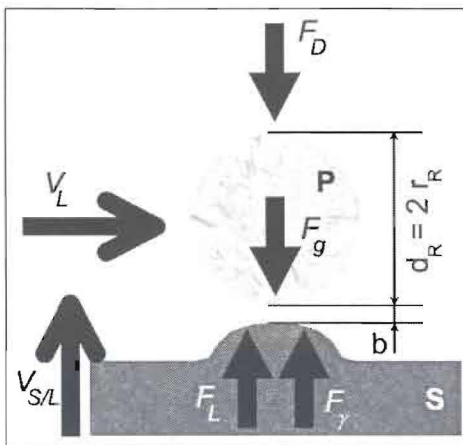


Figura 2.23 – Representação esquemática das forças que actuam sobre uma partícula na proximidade de uma interface sólido/líquido em progressão. (adaptado de [86])

Em primeiro lugar existe uma força repulsiva (F_γ) devida à variação de energia superficial do sistema. Por outro lado, a partícula é actuada pela força gravítica (F_g) devida à

sua própria massa, e por uma força de arrasto (F_D) causada pelo movimento relativo do líquido em torno da partícula, na direcção perpendicular à superfície. Finalmente, a convecção do líquido, correspondente à sua deslocação, com velocidade V_L , paralelamente à interface sólido/líquido, no canal situado entre esta e a partícula, será responsável por uma força de flutuação F_L .

Nestas condições, o equilíbrio corresponderá ao balanço [86]:

$$F_D + F_g = F_L + F_\gamma \quad (\text{Eq. 2.34})$$

De um modo geral, os modelos desenvolvidos para abordar o problema da interacção entre as partículas de reforço e a frente de solidificação da matriz num MMC têm por base o equilíbrio da Equação 2.34. No entanto, em praticamente todos os casos as simplificações feitas conduzem a que seja desprezada uma ou mais forças das intervenientes na Equação 2.34. Além disso, nalguns modelos são introduzidos refinamentos, tendentes por exemplo a considerar efeitos como a difusão do soluto para o líquido ou as perturbações da temperatura do sistema devidas às distintas propriedades térmicas do líquido, do sólido e da partícula. Contudo, em todos os casos se pretende caracterizar a denominada **transição repulsão/envolvimento** (PET – *pushing/engulfment transition*) mediante a determinação da correspondente velocidade crítica. Face à diversidade de modelos disponíveis, a análise que se segue limitar-se-á ao modelo mais antigo a que se encontrou referência, e a um dos mais recentes.

O primeiro modelo, desenvolvido por **Uhlman, Chalmers e Jackson**, pressupõe a existência de uma força repulsiva de muito curto alcance entre a partícula e o sólido; porém, caso V_{SL} seja de tal modo elevada que o líquido não consiga fluir de forma suficientemente rápida para o canal situado entre a interface sólido/líquido e a partícula, esta será envolvida pelo sólido [87]. A velocidade crítica, segundo este modelo, corresponde a [37, 39, 40, 66, 67, 74, 87]:

$$V_\alpha = \frac{1}{8} (n+1) \frac{L a \rho_L \vartheta_0 D_L}{k T d_R^2} \quad (\text{Eq. 2.35})$$

onde n designa um número inteiro, cujo valor depende do sistema particular em análise, L é o calor latente de fusão, a o espaçamento interatómico, ρ_L a massa volúmica do líquido, ϑ_0 o

volume da célula unitária, D_L a difusividade do líquido, k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

Um modelo mais recente, proposto por **Kim e Rohatgi**, equaciona o equilíbrio entre F_D e F_γ , considerando que a presença da partícula na vizinhança da interface sólido/líquido, ao perturbar localmente o gradiente térmico, causa uma variação da velocidade da frente de solidificação, e conseqüentemente uma alteração da sua morfologia. Embora a abordagem seja semelhante à do modelo anterior, a expressão deduzida para a velocidade crítica é distinta [87, 88]:

$$V_{cr} = \frac{\Delta\gamma a (\kappa_{S/L} d_R + 1)}{18 \eta d_R} \quad (\text{Eq. 2.36})$$

Nesta expressão, η corresponde à viscosidade do líquido, $\Delta\gamma = \gamma_{S/R} - (\gamma_{S/L} + \gamma_{L/R})$ é a diferença entre a energia livre da interface matriz (sólida) / reforço ($\gamma_{S/R}$) e o somatório das energias livres das interfaces matriz (sólida) / líquido ($\gamma_{S/L}$) e líquido / reforço ($\gamma_{L/R}$), e $\kappa_{S/L}$ corresponde à curvatura local da interface matriz (sólida) / líquido na vizinhança da partícula cerâmica.

Cada um destes modelos foi aplicado por van Vugt *et al.* [87], utilizando valores correspondentes a uma liga Al – 7 Si reforçada por partículas de SiC com um diâmetro de 20 μm , o que permitiu calcular velocidades críticas de $\approx 5 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$ e $\approx 3 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$, respectivamente de acordo com os modelos de Uhlman, Chalmers e Jackson e de Kim e Rohatgi. A comparação entre estes valores ilustra a enorme discordância entre os modelos, sintomática de que a plena compreensão da fenomenologia envolvida na PET está longe de ser alcançada.

Por exemplo, de entre as restrições de que depende a generalidade dos modelos desenvolvidos, uma das mais importantes refere-se à composição dos sistemas considerados: efectivamente, todos consideram que o material a solidificar corresponde a uma substância pura. Algumas tentativas de inclusão de efeitos constitucionais têm sido efectuadas: pode por exemplo referir-se um modelo desenvolvido por Pötchke e Rogge, no qual se considera a possibilidade de difusão do soluto entre o sólido e o líquido, actuando a partícula como elemento perturbador da homogeneização do líquido [40], bem como uma modificação no

mesmo sentido posteriormente introduzida no modelo de Kim e Rohatgi [87]. No essencial, contudo, o problema da modelação da PET permanece por resolver de modo satisfatório.

Face a tal panorama, torna-se importante conhecer o comportamento real dos MMC's reforçados por partículas, no tocante à interacção entre os reforços e a frente de solidificação da matriz.

2.5.1.2 – Interacção reforços/frente de solidificação em MMC's convencionais

A generalidade dos modelos desenvolvidos, dos quais apenas se apresentou uma selecção restrita, assumem configurações planares (mesmo que momentânea e localmente possam assumir uma determinada curvatura) para a interface sólido/líquido, e partículas esféricas isoladas, as quais são quimicamente inertes relativamente ao metal. No entanto, no caso dos MMC's produzidos por fundição, a solidificação da matriz progride geralmente através de interfaces dendríticas, as partículas de reforço, de morfologia poliédrica, interagem entre si, sendo ainda frequente, como anteriormente se referiu, a ocorrência de reacções químicas entre os reforços cerâmicos e o banho metálico [39, 67, 74, 85].

Não é portanto de estranhar que os desvios entre os modelos teóricos e as observações experimentais sejam importantes. Em ligas de alumínio, as partículas cerâmicas podem ser repelidas pela frente de solidificação mesmo para valores de V_{SL} francamente superiores aos valores mais elevados de V_{cr} calculados com base nos modelos ($V_{cr} \approx 3 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$) [87]: se Clyne *et al.* [3] referem, como um exemplo extremo, uma velocidade crítica da ordem de 1 mm s^{-1} , marginalmente compatível com as previsões teóricas, já Kim *et al.* [89] indicam valores experimentais de V_{cr} , determinados em condições de solidificação rápida de MMC's reforçados por partículas de SiC, de $13,1 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$ (matriz Al – 12,5 Si), $14,8 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$ (matriz Al – 7 Si) e $15,6 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$ (matriz Al – 4 Si).

Na prática corrente da fundição de MMC's será portanto difícil eliminar por completo a repulsão das partículas [3, 89]. No entanto, constata-se que a utilização de velocidades de arrefecimento elevadas permite obter distribuições satisfatórias dos reforços [8, 43]: por um lado o fenómeno de repulsão não é tão intenso, e por outro lado, devido às maiores taxas de nucleação e crescimento dos grãos primários da matriz, as extensões ao longo das quais as partículas podem ser repelidas tornam-se consideravelmente menores [3]. Este efeito encontra-se patente nas micrografias da Figura 2.24, onde se comparam as microestruturas de MMC's Al/SiC_p produzidos pelo processo de cera perdida e por fundição injectada.

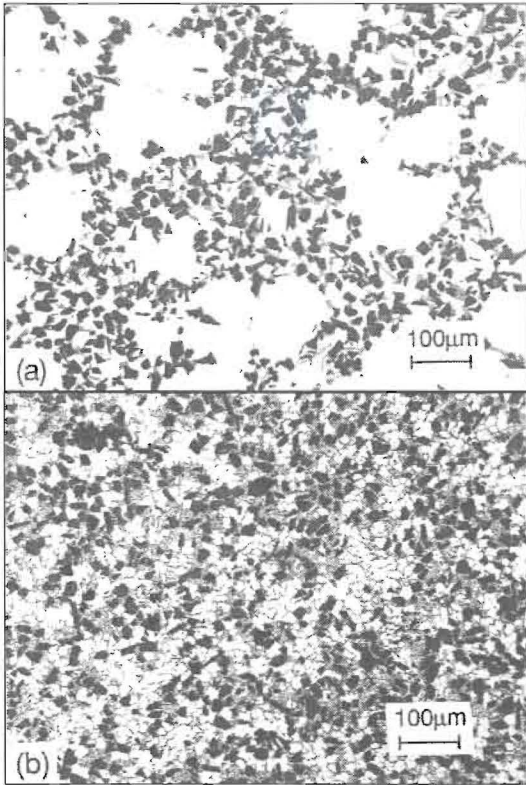


Figura 2.24 – Microestruturas de MMC's produzidos a partir de uma matriz Al – 7 Si reforçada por partículas de SiC.

a) Vazamento em molde de cera perdida (arrefecimento lento). as partículas de SiC foram repelidas para as regiões interdendríticas, constituindo aglomerados densos.

b) Vazamento por fundição injectada (arrefecimento rápido). Neste caso, não é possível descartar por completo a possibilidade de ocorrência de um certo grau de envolvimento dos reforços, ou pelo menos da sua captura pelos braços dendríticos. Por outro lado, dado que a escala do espaçamento entre estes é semelhante à dimensão das próprias partículas, a repulsão apenas pode decorrer ao longo de extensões reduzidas, não resultando numa aglomeração significativa dos reforços. [3]

Contudo, Lloyd realizou um conjunto de experiências de vazamento em molde congelado numa extremidade, cobrindo uma gama de velocidades de arrefecimento entre $\approx 1 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$ e $> 10^2 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$, de MMC's Al/SiC_p, utilizando como matrizes as ligas AA2014, AA6061 e A356 [74]. Em todos os casos ensaiados observou que as partículas de SiC foram segregadas para regiões intercelulares, em resultado da repulsão pela frente de solidificação. Na extremidade do molde, onde a velocidade de arrefecimento foi mais elevada, a frente de solidificação, essencialmente planar, rejeitou completamente as partículas de SiC, ao contrário do que seria expectável; apenas nas regiões intermédias dos provetes, com velocidades de arrefecimento $\approx 10 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$, para as quais a dimensão das células se aproximou da dimensão das partículas de reforço, estas começaram a ser capturadas entre braços dendríticos, sem no entanto serem envolvidas pelo sólido; e com velocidades de arrefecimento mais baixas, quando a dimensão das células se tornou superior, em virtude da taxa de nucleação mais reduzida, as partículas foram repelidas pelas dendrites de fase primária, acabando por ser capturadas entre frentes de solidificação convergentes.

Por outro lado, estas observações coadunam-se com um efeito previsto pela generalidade dos modelos desenvolvidos, patente nas Equações 2.35 e 2.36, e verificado experimentalmente, correspondendo ao decréscimo da velocidade crítica à medida que a

dimensão dos reforços aumenta; partículas de dimensões mais elevadas são mais facilmente envolvidas pelo sólido primário [3].

Paralelamente, alguns autores têm sugerido, para o caso particular da reofundição, que mesmo sem conseguir evitar a repulsão dos reforços pela fase sólida primária, seria possível obter uma dispersão adequada das partículas cerâmicas, combinando uma distribuição granulométrica otimizada dos grãos de fase sólida primária – conseguida mediante um adequado controle das condições de agitação – com um teor elevado dessa mesma fase ($\approx 45\%$) [90].

No entanto, a generalidade das experiências reportadas corresponde à utilização de ligas hipoeutéticas. Mortensen *et al.* [40], bem como Jin *et al.* [41], referem que, no sistema Al-Si, ligas eutéticas ou hipereutéticas conseguem, em condições de arrefecimento adequadas, envolver partículas de SiC durante a solidificação da fase primária. Jin *et al.* fazem notar que, do ponto de vista termodinâmico, a condição que permite o envolvimento das partículas, a diminuição global da energia livre de superfície do sistema, coincide com a que conduz à nucleação heterogénea. Consequentemente, o envolvimento das partículas será expectável nas mesmas situações que favoreçam a nucleação heterogénea de fase sólida primária junto das partículas cerâmicas [41].

2.5.1.3 – Nucleação induzida pelos reforços

Tal observação sugere que um meio de obter a distribuição uniforme dos reforços em MMC's passaria por garantir que as partículas cerâmicas funcionassem como agentes de nucleação heterogénea da fase sólida primária.

A nucleação heterogénea depende de diferentes factores, incluindo a diferença entre as energias livres de superfície da partícula, do metal sólido e do banho metálico, bem como a segregação de soluto para a superfície das partículas; em todo o caso, a nucleação heterogénea requer um certo grau de sobreaquecimento. Encontrando-se em princípio os reforços em equilíbrio térmico com o banho metálico, este parece constituir o principal impedimento da solidificação heterogénea [89].

Contudo, no caso de matrizes hipereutéticas, a segregação de soluto para junto da superfície das partículas conduz a uma elevação local da temperatura *liquidus*, o que permite

que a solidificação da fase primária se inicie nesses locais, mesmo quando a temperatura global do banho se encontra acima do intervalo de solidificação [89].

Este mesmo efeito está ausente no caso de ligas hipoeutéticas, e é ele que, tendo em conta a observação de Jin *et al.* [41], anteriormente referida, permite igualmente entender que até ao presente apenas se tenha observado, em condições convencionais de fundição, envolvimento dos reforços em ligas hipereutéticas [8].

2.6 – Segregação dos reforços em FGMMC's produzidos por fundição centrífuga

Ao longo do presente capítulo foi abordado um conjunto de assuntos que, embora não sendo específicos dos compósitos com gradiente de propriedades, constituem elementos úteis para a compreensão das características destes materiais.

De posse dessa bagagem, impõe-se neste momento a análise de questões mais especificamente relacionadas com os FGMMC's, as quais passam nomeadamente pelo estudo da segregação espacial dos seus reforços.

2.6.1 – Modelos para a segregação espacial dos reforços em FGMMC's

Tendo em conta a importância assumida pela fundição centrífuga como método de produção de FGMMC's, é surpreendente o reduzido número de modelos disponíveis na literatura dedicados à previsão dos gradientes de distribuição dos reforços resultantes do processamento por centrifugação. Procurar-se-ão seguidamente analisar os mais representativos.

Em todos eles se procuram equacionar dois fenómenos concorrentes, de cujo balanço resulta a distribuição final dos reforços no material: a **deslocação das partículas cerâmicas** através do banho metálico, resultante da diferença de densidades entre os dois meios e da aceleração imposta ao conjunto durante o processo, tal como a Equação 2.1 – equação de Stokes – prevê para o caso de uma partícula esférica isolada; e o **avanço da frente de solidificação** da matriz metálica, que tem origem na parede do molde contra a qual o banho metálico e as partículas são projectados.

A geometria considerada em todos os modelos é equivalente: trata-se de sistemas de centrifugação radial, em que o compósito, a uma temperatura de vazamento $T_P > T_{LIQ}$, é vazado num molde cilíndrico de raio interno R_i e raio externo R_e , o qual se encontra a uma

temperatura T_M , estando animado de uma velocidade angular constante ω , correspondente a uma rotação em torno do seu eixo de simetria.

2.6.1.1 – Modelo de Lajoie e Suéry [57]

O primeiro modelo desenvolvido especificamente para aplicação à fundição centrífuga de FGMMC's foi proposto em 1988 por Lajoie e Suéry [57].

As premissas consideradas são as seguintes:

- i. o escoamento de calor processa-se exclusivamente através da parede do molde; não ocorrem perdas de calor por irradiação pelo topo do sistema, pelo seu fundo, ou pela parede interna do fundido;
- ii. o escoamento de calor é estritamente unidimensional, fazendo-se perpendicularmente à parede do molde;
- iii. o molde é preenchido instantaneamente pelo material vazado, que se encontra à temperatura T_p ;
- iv. a transferência de calor para o molde é caracterizada por um coeficiente de transferência de calor, h , cujo valor decresce à medida que a solidificação progride, de acordo com uma lei do tipo $h = h_0 \left(\frac{h_f}{h_0} \right)^e$, onde e representa a espessura da região solidificada e os índices 0 e f se referem respectivamente ao estado inicial e final;
- v. os efeitos gravíticos são desprezáveis, em virtude de aceleração centrífuga, γ , ser muito superior à aceleração gravítica, g ;
- vi. o movimento das partículas cessa no instante em que encontram a frente de solidificação: as partículas não progridem dentro da região semi-sólida ^{xi};
- vii. não ocorre repulsão das partículas por parte da frente de solidificação ^{xii};

^{xi} - Esta premissa é justificada considerando que a elevação local de viscosidade decorrente da presença da fase sólida metálica implica uma redução drástica da velocidade das partículas.

^{xii} - Os autores assumem que uma velocidade relativa entre a frente de solidificação e as partículas superior a $0,1 \text{ m s}^{-1}$ é suficiente para garantir o envolvimento destas. Há que referir que, na fundição centrífuga, no caso particular em que os reforços são mais densos que o banho, o movimento relativo das partículas decorre de encontro à frente de solidificação; nesse caso, a velocidade crítica efectiva da frente de solidificação para a PET reduz-se relativamente à situação em que os reforços se encontram estacionários.

- viii. em virtude da presença de uma grande número de partículas, a Equação 2.1 não é directamente aplicável; a determinação da velocidade de cada partícula requer a sua correcção, considerando que a viscosidade aparente do líquido (η_{app}) é influenciada pelo teor local de partículas presentes, de acordo com a equação:

$$\eta_{app} = \eta_L (1 + 2,5 f_R + 7,6 f_R^2) \quad (\text{Eq. 2.37})$$

- ix. a segregação das partículas de reforço não pode conduzir a uma fracção volumétrica (f_R) superior a 0,52;
- x. o fluxo correspondente ao vazamento do material no molde é constante;
- xi. a distribuição dos reforços no início do vazamento é uniforme;
- xii. a solidificação da matriz tem início após um período determinado Δt , necessário à distribuição do banho no molde e à extracção do calor correspondente ao sobreaquecimento $\Delta T = T_P - T_{LIQ}$.

Com base neste conjunto de suposições, são deduzidas as equações referentes respectivamente ao escoamento de calor e ao movimento de uma partícula, as quais são resolvidas numericamente, de modo a determinar:

- a evolução temporal da temperatura em cada ponto do fundido e do molde;
- a evolução temporal da velocidade da frente de solidificação;
- o perfil radial do teor de partículas de reforço no fundido.

A equação que rege o escoamento de calor, expressa em coordenadas cilíndricas, é:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{K}{\rho} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (\text{Eq. 2.38})$$

representando H a entalpia, K a condutividade térmica e ρ a massa volúmica da fase à qual a equação é aplicada. Quanto à posição (x) de uma partícula, é calculada através de:

$$x = x_0 \exp \left(\frac{2 \omega^2 (\rho_R - \rho_L) \frac{d_R^2}{4} t}{9 \eta_{app}} \right) \quad (\text{Eq. 2.39})$$

sendo x_0 a sua posição inicial e t o tempo.

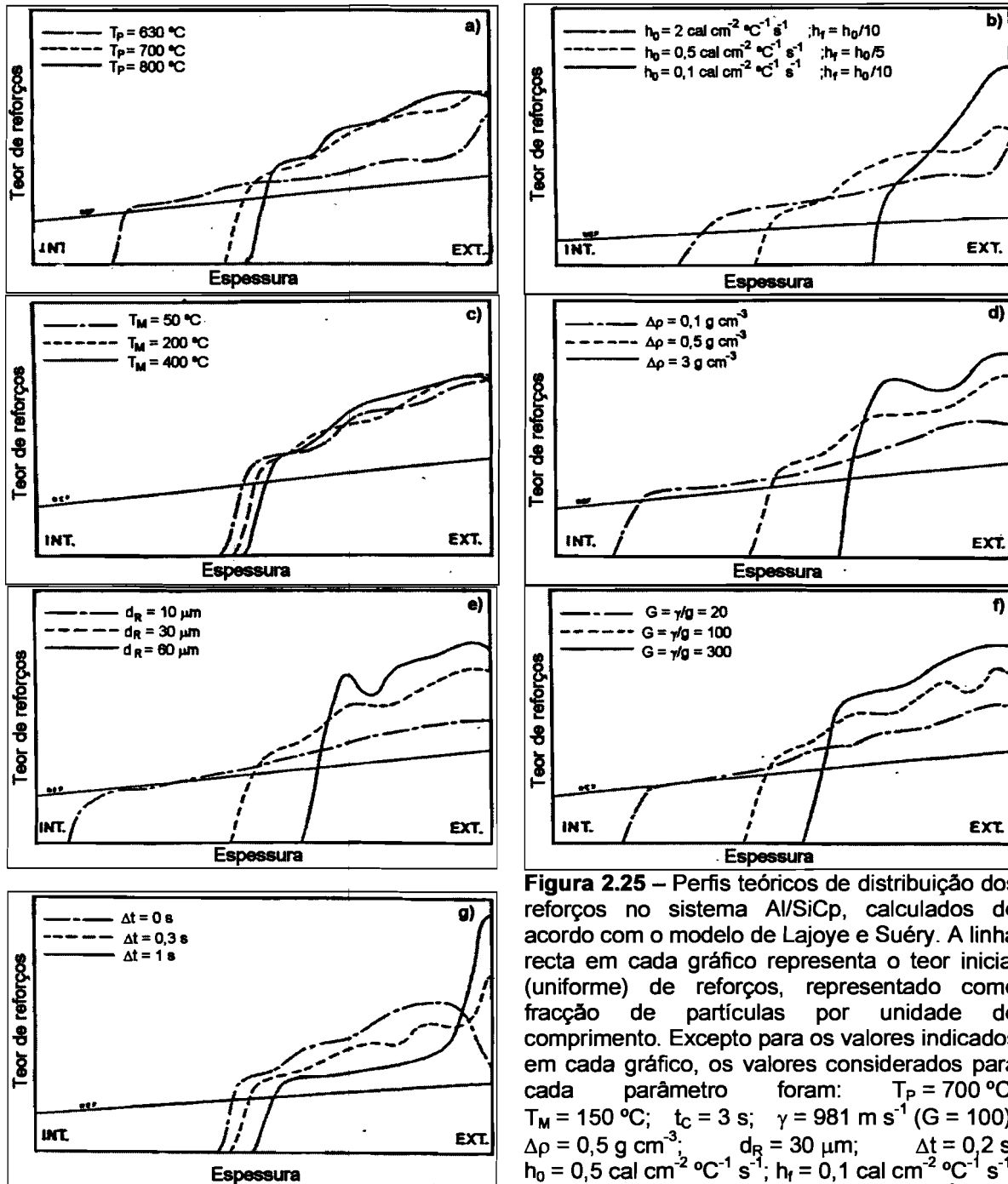
A aplicação do modelo permite identificar um conjunto de parâmetros cuja influência se exerce a dois níveis distintos:

- o efeito sobre a velocidade de solidificação: esta é influenciada pela temperatura de vazamento (T_P), pelo coeficiente de transferência de calor entre o metal e a interface (h) e pela temperatura do molde (T_M);
- o efeito sobre a velocidade das partículas: esta depende da diferença entre as massas volúmicas ($\Delta\rho = \rho_R - \rho_L$) dos reforços e do banho metálico, da dimensão dos reforços (d_R), da aceleração centrífuga imposta (γ), da duração do período de centrifugação (t_C) e da duração (Δt) que medeia entre o vazamento e o início da solidificação.

O efeito de alguns desses parâmetros é apresentado na Figura 2.25. A observação do conjunto das curvas permite distinguir alguns traços comuns:

- a segregação das partículas em direcção à periferia do fundido origina, no interior do mesmo, uma região inteiramente desprovida de reforços, cuja extensão depende da combinação particular de parâmetros adoptada;
- a transição entre as duas regiões (com e sem reforços) ocorre de forma abrupta;
- os reforços tendem a acumular-se na zona periférica, essencialmente devido à admissão da existência de Δt , período durante o qual toda a matriz se mantém no estado líquido, pelo que a progressão das partículas apenas é dificultada pela sua própria aglomeração; este aspecto é evidenciado pelo facto de, mantendo $\Delta t = 0$ s, o teor de reforços na periferia do fundido permanecer muito semelhante ao valor inicial;
- os parâmetros cuja variação parece influenciar mais significativamente os gradientes obtidos são o coeficiente de transferência de calor, a dimensão das partículas e a aceleração imposta; o efeito da variação da temperatura de

vazamento não é tão nítido, e a variação da temperatura do molde parece ter um efeito mínimo.



Efeitos: a) da temperatura de vazamento, T_P ; b) do coeficiente de transferência de calor, h ; c) da temperatura do molde, T_M ; d) da diferença entre as massas volúmicas dos reforços e do banho, $\Delta\rho$; e) da dimensão das partículas, d_R ; f) da aceleração centrífuga, γ ; g) da duração do período que precede o início da solidificação, Δt . [57]

A comparação entre os resultados previstos pelo modelo e observações realizadas em amostras produzidas com base em matrizes Al–Si reforçadas por partículas de SiC de

diferentes dimensões consta da Figura 2.26; aí se verifica que, apesar de o andamento geral dos perfis ser concordante, ocorrem alguns desvios, atribuídos pelos autores essencialmente a dificuldades ligadas à preparação metalográfica das amostras para determinação de f_R .

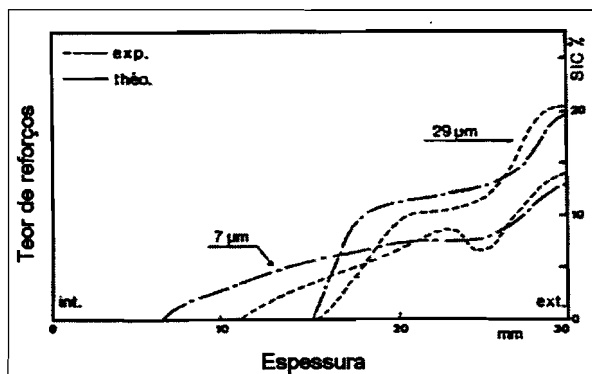


Figura 2.26 – Comparação entre os perfis de segregação dos reforços previstos pelo modelo de Lajoie e Suéry e os correspondentes resultados experimentais. Condições de processamento: $T_P = 700\text{ °C}$; $T_M = 150\text{ °C}$; $\gamma = 981\text{ m s}^{-2}$; $\Delta t = 0,2\text{ s}$; $d_R = 7\text{ }\mu\text{m}$ e $d_R = 29\text{ }\mu\text{m}$. [57]

Este modelo apresenta duas limitações: por um lado, no cálculo do escoamento de calor do sistema, não é considerado o calor latente de solidificação correspondente à transformação de fase implícita no processo; por outro lado, embora a variação espacial da temperatura do líquido, pelas implicações que tem na viscosidade do mesmo, seja susceptível de afectar significativamente a velocidade das partículas sólidas (*vide* Equação 2.1), esse efeito é desprezado pelo modelo [91].

2.6.1.2 – Modelo de Kang e Rohatgi [91]

Um modelo alternativo foi posteriormente desenvolvido por Kang e Rohatgi [91].

Uma particularidade da configuração considerada neste modelo tem que ver com a construção do molde, que é constituído por uma carcaça exterior em aço, com raio externo R_{es} e raio interno R_{is} , e por um revestimento interior em grafite, de raios externo $R_{eg} = R_{is}$ e interno R_{ig} .

As condições consideradas são as seguintes:

- i. o escoamento de calor do material durante a solidificação ocorre não apenas através da camada de grafite, em direcção ao revestimento de aço, mas igualmente por irradiação através da parede interna do próprio material centrifugado;
- ii. os movimentos das partículas devidos a efeitos de convecção, gravíticos ou de flutuação são desprezados;

- iii. a frente de solidificação possui, do ponto de vista local, uma configuração planar;
- iv. não existe qualquer resistência térmica na interface entre as partículas e o banho metálico;
- v. a progressão das partículas cessa no instante em que encontram a frente de solidificação.

Também neste caso são estabelecidos dois balanços separados: um balanço térmico, relacionado com a progressão da frente de solidificação; e um balanço da força aplicada às partículas, de modo a determinar a sua trajectória.

O balanço térmico é decomposto numa série de balanços parcelares, cada um correspondendo a um modo de escoamento de calor (condução através da parede de aço, da parede de grafite, do compósito solidificado e do banho metálico contendo as partículas cerâmicas, bem como radiação através da parede interior do material). Em particular, as propriedades termofísicas consideradas para as diferentes regiões do compósito correspondem a leis de mistura como as correspondentes às condutividades térmicas K_{SR} (após solidificação) e K_{LR} (antes da solidificação):

$$K_{SR} = (1 - f_R(t)) K_S + f_R(t) K_R \quad (\text{Eq. 2.40a})$$

$$K_{LR} = (1 - f_R(t)) K_L + f_R(t) K_R \quad (\text{Eq. 2.40b})$$

Nestas equações, K_S , K_L e K_R correspondem às condutividades térmicas intrínsecas respectivamente da matriz sólida, da matriz no estado líquido e dos reforços. Equações formalmente equivalentes são estabelecidas para as massas volúmicas e para os calores específicos de cada meio.

Quanto ao balanço de forças sobre as partículas, resulta numa equação semelhante à de Lajoie e Suéry – Equação 2.39. Porém, o cálculo da viscosidade aparente do líquido difere ligeiramente da utilizada por aqueles autores:

$$\eta_{app} = \eta_L (1 + 2,5 f_R + 10,05 f_R^2) \quad (\text{Eq. 2.41})$$

Para além destas diferenças de pormenor, a abordagem adoptada para a resolução numérica das equações resultantes de ambos os balanços é distinta da de Lajoie e Suéry: num

primeiro tempo, Kang e Rohatgi estabelecem as posições individuais das partículas de reforço; seguidamente, procedem ao cálculo, para diferentes instantes, dos perfis térmicos no molde e no metal sólido, após o que, tomando por base esses perfis térmicos, determinam os tempos de solidificação para cada ponto do fundido, em função da aceleração centrífuga, da temperatura inicial do molde e da temperatura de vazamento.

A aplicação deste modelo conduz a conclusões equivalentes às de Lajoie e Suéry quanto ao efeito de γ nos perfis de distribuição espacial dos reforços. Contudo, e ao contrário do que o anterior modelo deixa prever, o modelo de Kang e Rohatgi preconiza que a temperatura do molde, e sobretudo a temperatura de vazamento, influenciam significativamente os resultados obtidos.

Contudo, no desenvolvimento deste modelo, a deslocação do líquido induzida pelo movimento das partículas é desprezada, o que pode conduzir a uma incongruência do ponto de vista do balanço mássico do sistema. Além disso, a única ligação entre o movimento das partículas e o avanço da frente de solidificação surge através da utilização, para efeitos do balanço energético, de propriedades termofísicas determinadas mediante as leis de mistura das Equações 2.44 e equivalentes [29].

2.6.1.3 – Modelo de Gao e Wang [29, 30]

Mais recentemente, Gao e Wang [29, 30] desenvolveram um modelo alternativo, tendo por base as seguintes condições:

- i. a frente de solidificação apresenta uma geometria planar;
- ii. as partículas cerâmicas, o banho metálico e o sólido em formação são tratados como fases separadas;
- iii. o movimento das partículas é lento;
- iv. em virtude da condutividade térmica elevada típica dos metais, cada ponto do sistema encontra-se em equilíbrio térmico;
- v. não ocorre repulsão das partículas cerâmicas pela frente de solidificação metálica;
- vi. as partículas são rígidas, de morfologia esférica, e quimicamente inertes em relação à matriz metálica;
- vii. as alterações de volume durante a solidificação são negligenciáveis;

- viii. todas as propriedades termofísicas dos constituintes permanecem constantes ao longo do processo (não dependem da temperatura)
- ix. o sistema não apresenta porosidade.

Para a dedução do modelo, os autores consideram os seguintes balanços:

- **mássicos:** são considerados separadamente os casos das partículas cerâmicas, do banho metálico e da matriz sólida;
- **de momento linear:** respectivamente para as partículas de reforço e o líquido;
- **térmico:** são reunidas numa única equação as contribuições térmicas de todos os constituintes do sistema.

A combinação dos diferentes balanços permite deduzir o seguinte sistema de equações:

$$\left\{ \begin{array}{l} |v_R| = \frac{(\rho_R - \rho_L) f_R \gamma d_R^2}{4 \eta_L \beta^2 (f_R + f_L)^2} \\ v_L = -\frac{f_R}{f_L} v_R \end{array} \right. \quad (\text{Eq. 2.42})$$

onde $\beta = \frac{d_R}{2 \sqrt{\frac{d_R^2}{18(1-f_L)C}}} = \sqrt{\frac{9(1-f_L)C}{2}}$, com $C = (1-f_R)^{-4,65}$; nestas equações, o índice L

distingue parâmetros referentes à fase líquida.

A aplicação concreta do modelo é efectuada mediante um método de elementos finitos.

2.6.1.3.1 – Aplicação à fundição gravítica

Com a finalidade de validar o modelo desenvolvido, os autores aplicaram-no ao caso da fundição gravítica, comparando os seus resultados com os obtidos em experiências de solidificação gravítica unidireccional de sistemas-modelo [29, 30].

A adaptação do modelo às condições da fundição gravítica resulta da substituição, na Equação 2.42, da aceleração centrífuga, γ , pela aceleração gravítica, g .

Nos sistemas ensaiados, a matriz era constituída por água ou succinonitrilo (SCN), correspondendo os reforços a esferas de vidro com um diâmetro de $30 \pm 9 \mu\text{m}$ [29, 30].

A Figura 2.27 apresenta os resultados obtidos para o sistema água/vidro. A concordância entre os resultados experimentais e calculados é razoável. Devido ao elevado calor latente de solidificação da água, a solidificação progride de forma lenta, pelo que não ocorrem alterações importantes quando o teor de reforços aumenta de 8,5 % para 20 %. Na extremidade oposta àquela onde se inicia a solidificação surge a formação de uma região completamente isenta de partículas. Em contrapartida, junto a esta extremidade, atinge-se ao fim de algum tempo um valor limite de f_R ($\approx 40\%$), que os autores atribuem à formação de uma rede de partículas em contacto, as quais bloqueiam qualquer possibilidade de progressão adicional dos reforços; este valor limite é atingido tão mais rapidamente quanto maior é o teor inicial de reforços.

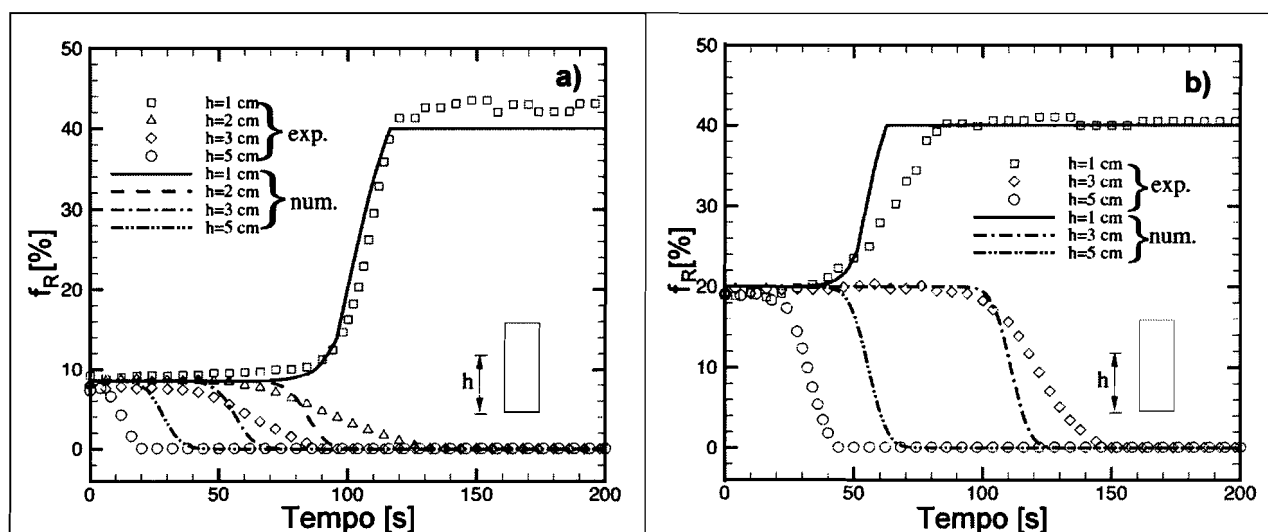


Figura 2.27 – Variação temporal do teor de reforços para o caso da solidificação gravítica de suspensões de esferas de vidro em água. $T_P = 23\text{ }^\circ\text{C}$. “num.” designa os valores calculados, e “exp.” os determinados experimentalmente. h corresponde à distância desde a extremidade regelada inferior, a partir da qual progride a frente de solidificação. a) $f_R = 0,085$; b) $f_R = 0,200$. [29, 30]

2.6.1.3.2 – Aplicação à fundição centrífuga

Ao aplicarem o modelo ao caso específico da fundição centrífuga, os autores assumem que $\gamma \gg g$, pelo que a influência gravítica pode ser desprezada. O sistema adoptado para cálculo corresponde a um composto Al/SiC_p. As condições seleccionadas são: $f_R = 0,15$; $d_R = 15 \mu\text{m}$; $\Delta T = T_P - T_{LIQ} = 20\text{ }^\circ\text{C}$; $\omega = 1000\text{ rpm}$; $h = 2000\text{ W m}^{-2}\text{ K}^{-1}$. O resultado da simulação consta da Figura 2.28.

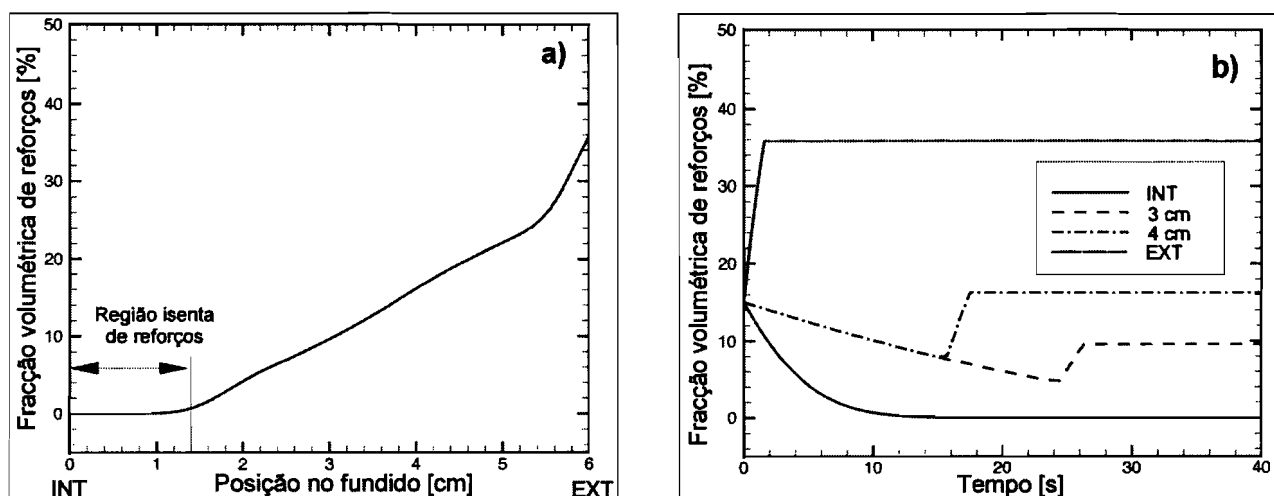


Figura 2.28 – Simulação da fundição centrífuga de um FGMMC Al/SiC_p. a) Perfil radial de distribuição dos reforços. b) Variação temporal do teor de reforços. [29]

Uma vez mais, ocorre a formação de uma região interior completamente livre de reforços. Tendo em conta a evolução temporal apresentada na Figura 2.28b), o cenário previsto é radicalmente distinto do correspondente à fundição gravítica, simulada através do sistema água/vidro. De facto, nas regiões mais afastadas da periferia, o valor de f_R começa imediatamente a decrescer, atingindo rapidamente um valor nulo. Em contrapartida, junto à parede exterior do fundido, o incremento de f_R é ainda mais rápido, mas cessa logo que a frente de solidificação se desloca. Nas regiões intermédias, a variação é mais complexa, começando f_R por diminuir, para aumentar numa etapa posterior, estagnando a partir de um instante determinado. Gao e Wang explicam este comportamento considerando que, em cada elemento de volume dessas regiões, nos instantes iniciais o fluxo de entrada de partículas é inferior ao fluxo de saída, dado que γ aumenta proporcionalmente ao raio. Contudo, à medida que a frente de solidificação se aproxima, procedente do exterior, os elementos de volume situados a jusante do fluxo de partículas passam a estar impossibilitados de receber o fluxo de saída; quando tal sucede, o teor de reforços no elemento de volume considerado começa a aumentar, por acumulação dos mesmos, situação que perdura até que o próprio elemento de volume é alcançado pela frente de solidificação, deixando ele também de poder receber novas partículas.

Os autores procederam igualmente a um estudo paramétrico das previsões do modelo para o sistema Al/SiC_p – Figura 2.29. Os parâmetros testados foram o teor inicial de reforços, f_R , a velocidade angular do molde, ω , a velocidade de arrefecimento, traduzida pelo coeficiente de transferência de calor, h , a dimensão dos reforços, d_R , e a temperatura de vazamento, T_p , expressa sob a forma do sobreaquecimento ΔT .

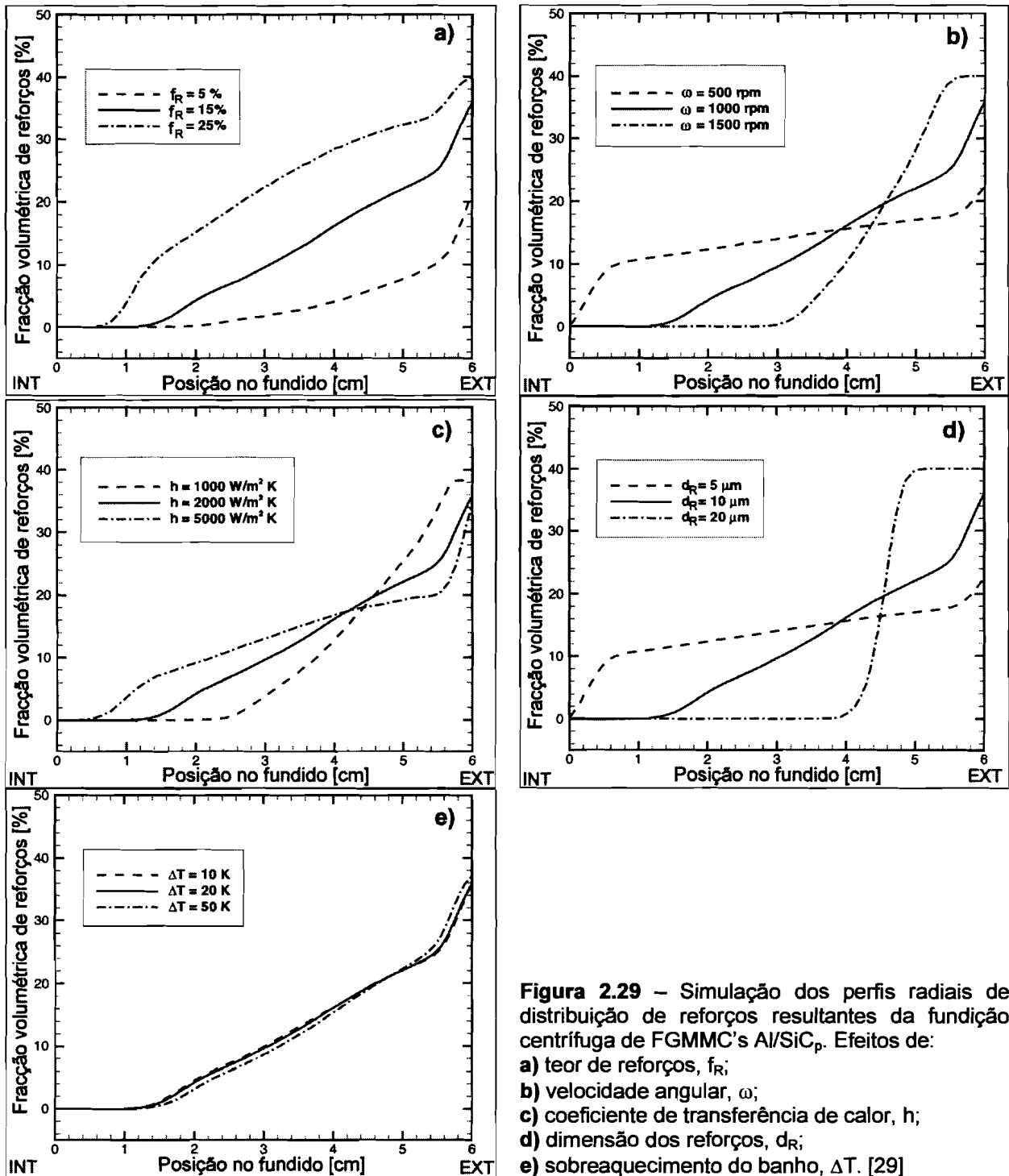


Figura 2.29 – Simulação dos perfis radiais de distribuição de reforços resultantes da fundição centrífuga de FGMMC's Al/SiC_p. Efeitos de: a) teor de reforços, f_R ; b) velocidade angular, ω ; c) coeficiente de transferência de calor, h ; d) dimensão dos reforços, d_R ; e) sobreaquecimento do banho, ΔT . [29]

À medida que f_R aumenta, a extensão da zona desprovida de reforços diminui – Figura 2.29a).

Quanto ao efeito de ω , uma velocidade angular reduzida produz um perfil de gradiente suave, e uma zona não reforçada pouco extensa; quando aquele parâmetro adquire um valor intermédio, a extensão da região sem reforços aumenta, e o gradiente torna-se mais acentuado; finalmente, com um valor de ω ainda mais elevado, surge na periferia uma região saturada de reforços – Figura 2.29b).

Por outro lado, um arrefecimento lento origina a formação de um gradiente acentuado e uma região desprovida de reforços extensa, tendências que se atenuam progressivamente à medida que h aumenta – Figura 2.29c).

Em virtude da dependência quadrática existente entre a velocidade dos reforços e d_R , a influência deste parâmetro é equivalente à de ω (uma vez que $\gamma = \omega^2 r$, a variação linear de v_R com γ corresponde a uma variação quadrática com ω) – Figura 2.29d).

Finalmente, tal como sucedia com o modelo de Lajoie e Suéry, o modelo de Gao e Wang não prevê uma influência significativa da temperatura de vazamento – Figura 2.29 e). Note-se, no entanto, que os valores de ΔT considerados correspondem a uma gama muito restrita, correspondente a sobreaquecimentos limitados.

2.6.2 – Observações experimentais

Expostos os diferentes modelos aplicáveis à fundição centrífuga de FGMMC's, torna-se conveniente conhecer os resultados experimentais descritos na literatura.

Infelizmente, nos trabalhos de índole experimental disponíveis na literatura, não tem existido uma preocupação de confronto entre os resultados obtidos e qualquer dos modelos desenvolvidos.

Vários autores analisaram experimentalmente os gradientes de fracção volumétrica de reforços originados por centrifugação em sistemas como Al/SiC_p [12, 22, 23, 28], Al/Al₃Ti [12, 23, 31], Al/Al₃Ni [12, 23], Al/(Al₃Ti+Al₃Ni) [23] e Al/(Al₂O₃+SiO₂) (*Shirasu*) [12, 23].

Com base na informação disponível, procurar-se-á seguidamente proceder a uma síntese dos resultados mais importantes para a compreensão dos capítulos subsequentes.

Watanabe *et al.* [12, 23], procedendo à fundição centrífuga radial de compósitos Al/SiC_p, observaram a formação de uma região saturada de reforços, localizada na periferia das amostras – Figura 2.30 – tal como previsto pelo modelo de Gao e Wang.

Por seu turno, Rodríguez-Castro *et al.* [28] determinaram a variação do teor de SiC em FGMMC's produzidos por fundição centrífuga radial, em função da velocidade angular, ω – Figura 2.31. Em concordância com os modelos anteriormente apresentados, observaram a formação de uma região isenta de reforços; a extensão desta região, bem como a inclinação do gradiente de distribuição dos reforços, aumentam quando o valor de ω se torna mais elevado.

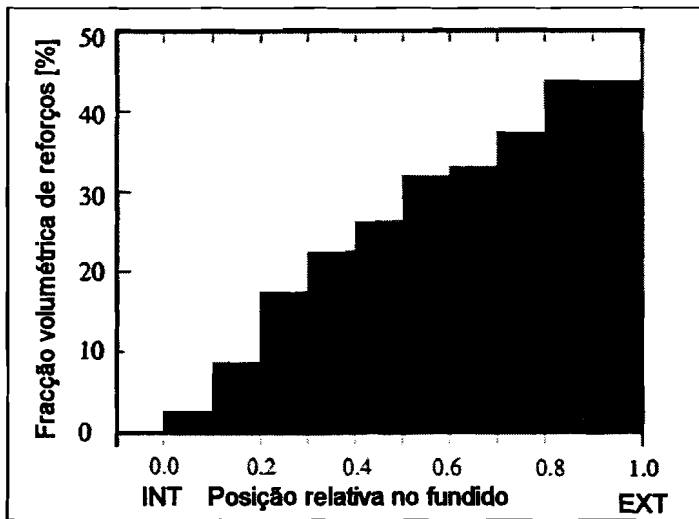


Figura 2.30 – Variação espacial da fração volumétrica de reforços de SiC num FGMMC produzido por fundição centrífuga. Em abcissas está representada a distância normalizada à parede interna do fundido. [12, 23]

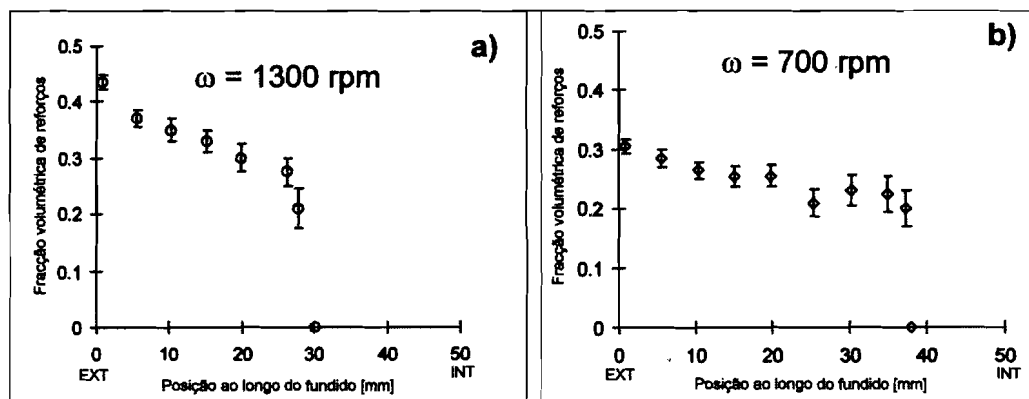


Figura 2.31 – Distribuições experimentais das partículas de SiC em FGMMC's produzidos por fundição centrífuga radial a partir de um MMC *Duralcan™ F3S.20S*. a) 1300 rpm. b) 700 rpm. [28]

Quanto aos estudos de Rocha *et al.* [22], tiveram por objecto FGMMC's Al/SiC_p produzidos por fundição centrífuga longitudinal. Além desta diferença de configuração, o equipamento utilizado por estes autores distingue-se dos restantes porque o sistema se encontra estacionário ($\omega = \gamma = 0$) no instante inicial; a aceleração centrífuga é comunicada ao sistema de forma progressiva, ao longo de um período de duração variável, até ser atingida a aceleração centrífuga máxima (γ_{MAX}). Consequentemente, os autores tomaram a duração desse período ($t_{\gamma_{MAX}}$) para parâmetro em função do qual procederam ao seu estudo, em vez do valor constante de ω ou γ , como sucede nos restantes casos.

Para $t_{\gamma_{MAX}} \approx 10$ s, aqueles autores constataram a ocorrência de um fenómeno que o modelo de Gao e Wang não prevê, embora surja nalgumas condições de aplicação do modelo de Lajoie e Suéry (*vide* Figura 2.25): o decréscimo, nas regiões mais superficiais do FGMMC, do teor de reforços à medida que se progride do interior para o exterior do fundido – Figura 2.32. Rocha *et al.* atribuem este efeito à ocorrência de um fenómeno de repulsão dos

reforços por parte da frente de solidificação, situação que nenhum dos modelos analisados contempla.

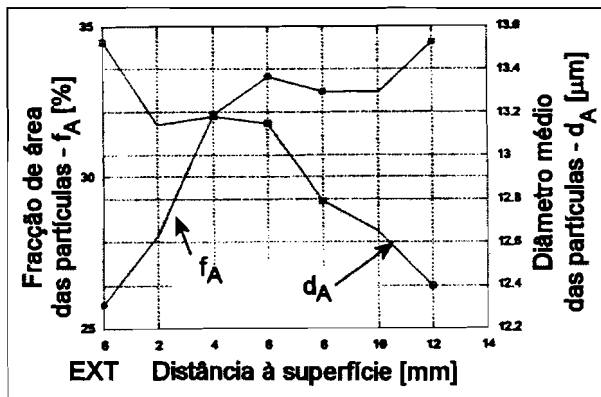


Figura 2.32 – Perfis longitudinais referentes ao teor de reforços e à dimensão média das partículas, num FGMMC Al/SiC_p produzido por fundição centrífuga longitudinal. f_A designa a fracção de área ocupada pelas partículas em imagens planas do material, e constitui uma estimativa da fracção volumétrica de reforços. De igual modo, d_A , o diâmetro médio das partículas evidente em imagens planas, constitui uma estimativa do diâmetro médio tridimensional dos reforços. [22]

Na mesma figura é apresentado um perfil relativo à segregação dimensional dos reforços no mesmo FGMMC. Este aspecto, que nenhum dos modelos considerados aborda explicitamente, é atribuído à dispersão dimensional da população de partículas presentes no MMC inicial: sendo, de acordo com a Equação 2.1, a velocidade de cada partícula proporcional ao quadrado do seu diâmetro, as partículas de maiores dimensões conseguem percorrer, no intervalo de tempo disponível para a migração, distâncias superiores, pelo que se acumulam preferencialmente nas regiões mais superficiais [22].

A segregação dimensional dos reforços foi igualmente estudada por Watanabe *et al.* [23, 24], mediante a utilização de um sistema-modelo, constituído por uma matriz de gesso contendo esferas de corindo, sujeito a centrifugação radial. A população de reforços consistia inicialmente numa mistura homogénea de cinco lotes distintos, misturados em partes iguais; o diâmetro médio das partículas em cada um dos lotes correspondia a 87,0, 102,5, 115,0, 137,0 e 179,5 μm . Após secagem de cada amostra centrifugada, a mesma foi dividida em diferentes camadas concêntricas (*vide* Fig. 2.33a)), das quais se retiraram os reforços para posterior análise granulométrica. Os resultados obtidos constam da Figura 2.33. É possível observar que, nos FGM's analisados, o diâmetro médio dos reforços é sempre superior na periferia do que no interior das amostras. Além disso, o gradiente dimensional torna-se mais acentuado à medida que o teor médio de reforços diminui, ou que a aceleração centrífuga se eleva. A explicação para estes efeitos prende-se, uma vez mais, com o diferencial de velocidades registado entre partículas de dimensões diferentes sujeitas às mesmas condições de aceleração.

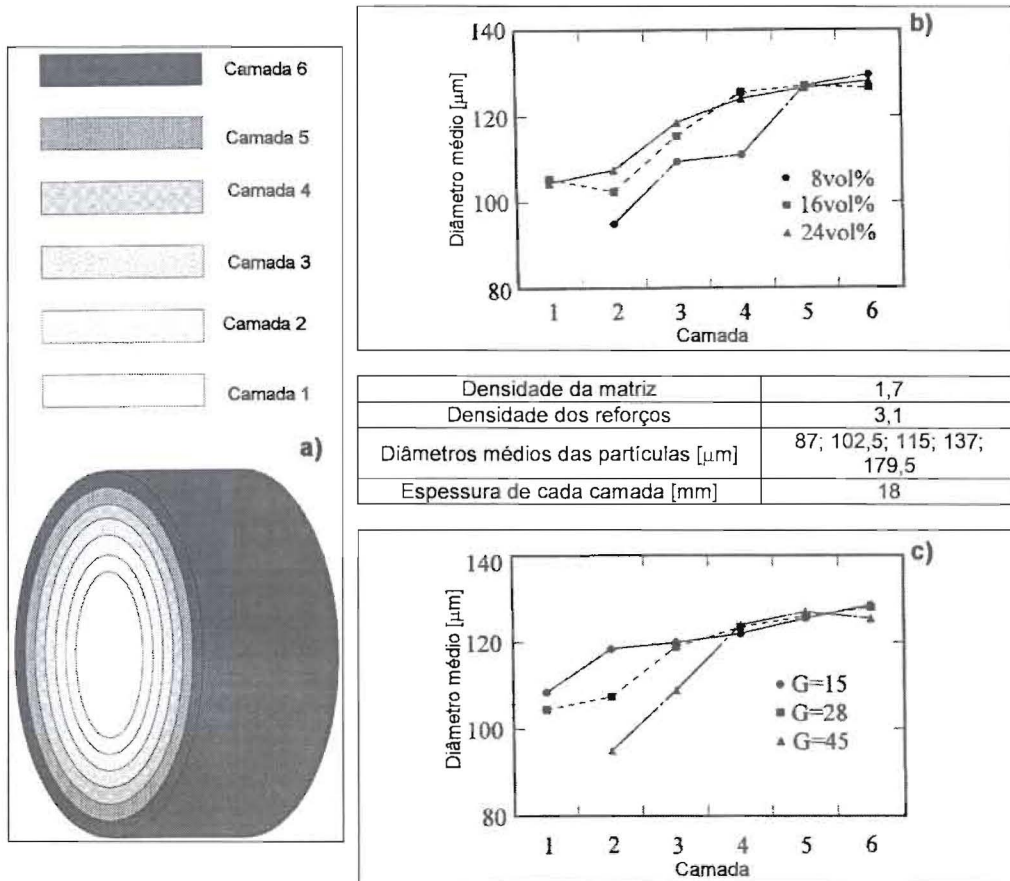


Figura 2.33 – Esquemática e resultados do estudo da segregação dimensional por Watanabe *et al.* a) Ilustração esquemática dos FGM's gesso/corindo centrifugados, com indicação da posição das camadas referidas nas alíneas seguintes. b) perfis de segregação dimensional em função do teor médio de reforços. c) perfis de segregação dimensional em função da aceleração centrífuga imposta ($G = \gamma / g$). [24]

Com a finalidade de permitir avaliar de forma indirecta os gradientes de teor de partículas, Watanabe *et al.* [12, 23, 26] deduzem uma relação entre a microdureza Vickers da matriz metálica e o teor de reforços presente numa vizinhança da região sujeita a medição. Os autores partem do pressuposto de que a distorção induzida na matriz pela presença das partículas cerâmicas é responsável pela geração de uma densidade de deslocações proporcional ao teor de reforços, cujo efeito consiste no endurecimento localizado da matriz. A Figura 2.34. apresenta os resultados obtidos por aqueles autores para o caso dos sistemas Al/SiC, Al/Shirasu e Al/Al₃Ni.

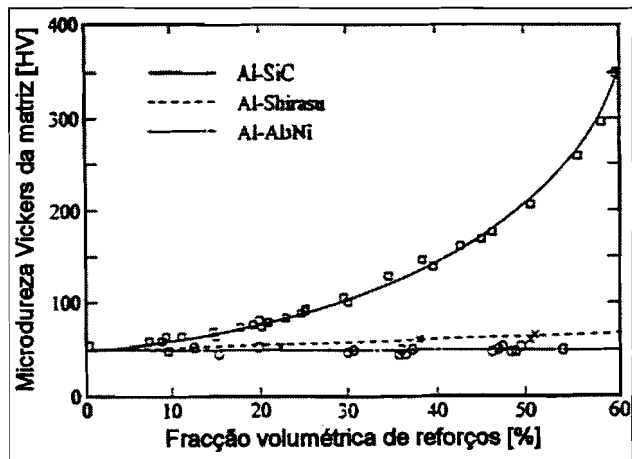


Figura 2.34 – Microdureza Vickers da matriz metálica em função do teor de reforços, nos sistemas Al/SiC, Al/Shirasu e Al/Al₃Ni. [12, 23, 26]

Este tipo de correspondência tem sido utilizado por diferentes autores como meio alternativo de avaliação dos gradientes. Nai *et al.* [27] aplicaram-no a FGMMC's Al/SiCp produzidos por um método designado GSDD^{xiii} (*gradient slurry disintegration and deposition*). A correlação obtida entre as duas grandezas (microdureza e teor de reforços), exibida na Figura 2.35, embora satisfatória, parece no entanto apresentar desvios superiores aos reportados por Watanabe *et al.*, provavelmente como resultado da porosidade apresentada pelas amostras, inerente ao processo utilizado.

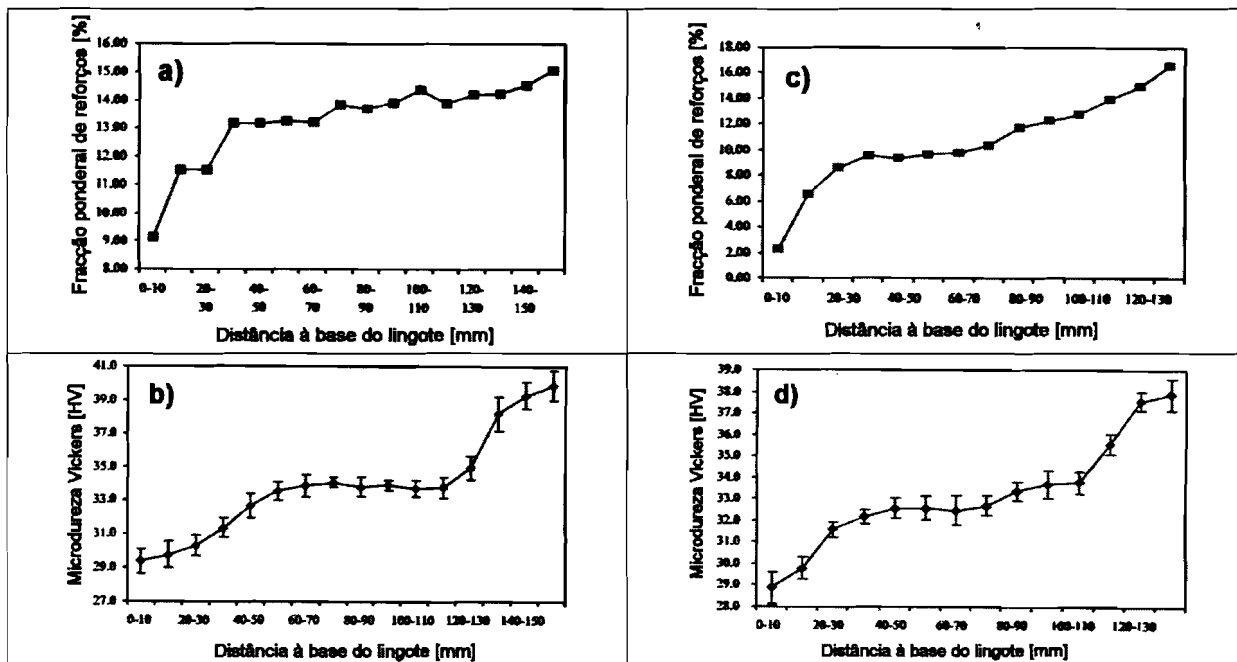


Figura 2.35 – Gradientes medidos em FGMMC's Al/SiCp produzidos por GSDD. a) Variação do teor de reforços produzida com uma velocidade de agitação de 380 rpm. b) Variação da microdureza Vickers na mesma amostra. c) Variação do teor de reforços produzida com uma velocidade de agitação de 294 rpm. d) Variação da microdureza Vickers na mesma amostra. [27]

^{xiii} - Nesta técnica, os reforços são adicionados à matriz em fusão, segundo um processo equivalente à fundição com agitação. Porém, no momento do vazamento, a mistura constituída pelo banho metálico e pelas partículas cerâmicas é atomizada, sob a acção de um conjunto de jactos de argon sob pressão, sendo projectada contra um substrato metálico.

Por outro lado, uma abordagem semelhante tem sido tentada recorrendo à medição localizada da macrodureza do compósito, em substituição da microdureza da matriz. Encontram-se resultados dessa natureza em Rodríguez-Castro *et al.* – Figura 2.36 [28]. Genericamente, os perfis de dureza apresentam andamentos concordantes com os expectáveis gradientes de teor de reforços. Contudo, dada a natureza mais grosseira da medição, serão de esperar desvios mais importantes entre este tipo de perfis de dureza e a distribuição espacial dos reforços.

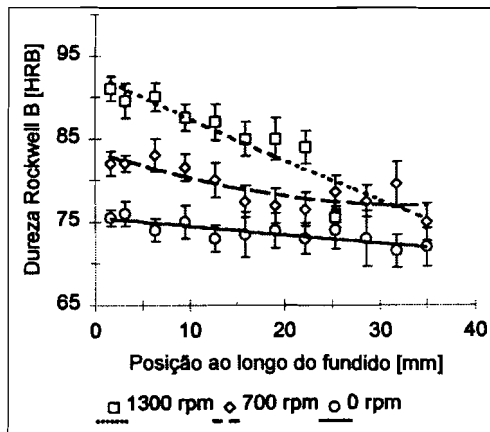


Figura 2.36 – Perfis radiais de dureza Rockwell B determinados para FGMMC's produzidos por fundição centrífuga com diferentes velocidades centrais. [28]

Também Rocha *et al.* [22] utilizaram a dureza Rockwell B do compósito para proceder ao estudo paramétrico dos resultados do processamento de FGMMC's por fundição centrífuga – Figura 2.37.

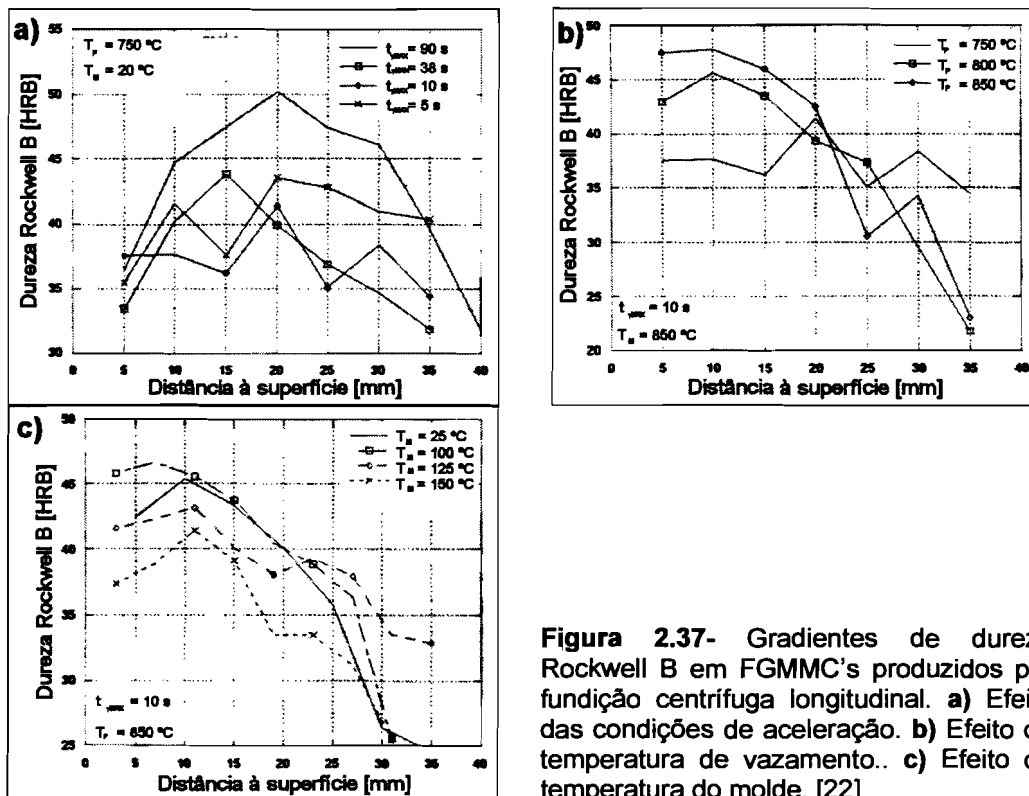


Figura 2.37- Gradientes de dureza Rockwell B em FGMMC's produzidos por fundição centrífuga longitudinal. a) Efeito das condições de aceleração. b) Efeito da temperatura de vazamento. c) Efeito da temperatura do molde. [22]

Nas condições de vazamento consideradas na Figura 2.37a) (temperatura de vazamento $T_P = 750\text{ °C}$; temperatura do molde $T_M = 20\text{ °C}$) as amostras exibem um decréscimo de dureza nas regiões superficiais, independentemente das condições de aceleração empregues. Este facto é concordante com o decréscimo do teor de reforços observado pelos mesmos autores (*vide* Figura 2.32). Por outro lado, o gradiente de dureza parece ser significativamente alterado pela temperatura de vazamento – Figura 3.37b) – um parâmetro cuja influência apenas é sensível no modelo de Kang e Rohatgi; a temperatura do molde, porém, não parece alterar de forma nítida os perfis de dureza obtidas nas condições de processamento utilizadas.

2.7 – Comportamento de FGMMC's

Do que anteriormente ficou dito pode deduzir-se que os MMC's em geral, e os pertencentes ao sistema Al/SiC_p em particular, constituem materiais de baixo custo com grandes potencialidades em aplicações de natureza estrutural, devido à sua combinação de propriedades: rigidez, resistência mecânica e resistência ao desgaste elevadas, aliadas a um peso reduzido. Contudo, esse conjunto vantajoso de propriedades é penalizado pela sua ductilidade e tenacidade algo limitadas.

Uma das vias possíveis para melhorar o seu desempenho no tocante ao comportamento à fractura é representada pelos FGMMC's, nos quais a combinação de regiões ricas em reforços com outras onde a abundância destes é menor, sendo a transição entre elas gradual, permite não apenas aumentar a resistência à propagação de fissuras, mas igualmente limitar significativamente a nucleação destas [28].

Contudo, até ao presente o grosso do trabalho realizado no domínio do comportamento mecânico dos FGMMC's tem estado centrado no desenvolvimento de modelos teóricos e na simulação computacional, sendo escasso o trabalho efectuado ao nível da caracterização experimental. Tal situação surge como reflexo das dificuldades associadas à determinação experimental das propriedades mecânicas de FGMMC's, as quais resultam das suas características microestruturais complexas, e é agravada pelo facto de que, mesmo no caso dos MMC's convencionais, por vezes estão ainda por desenvolver ensaios mecânicos normalizados [28], que aliem a simplicidade de execução a uma interpretação unânime da informação que deles pode ser extraída.

Na base de qualquer tentativa de descrição, do ponto de vista teórico, do comportamento mecânico dos FGMMC's encontra-se o mesmo conjunto de abordagens empregues para o caso dos MMC's, desde as mais simples, como o **modelo de Voigt** ou o **modelo de Reuss**, às mais complexas, como o **modelo de Eshelby**. Uma resenha desse conjunto é efectuada por Suresh *et al.* [9], enquanto Clyne *et al.* fornecem tratamentos mais detalhados [3].

Contudo, a modelação da deformação elastoplástica de FGMMC's exige que, na aplicação de tais modelos, factores adicionais sejam considerados, o mais evidente dos quais corresponde à variação espacial das concentrações relativas dos constituintes do compósito [9].

Não obstante tais dificuldades, de natureza simultaneamente experimental e conceptual, que afectam a determinação do comportamento mecânico, outros domínios são mais facilmente acessíveis ao experimentador. Um deles corresponde à resistência ao desgaste dos FGMMC's, que resulta sobretudo dos comportamentos tribológicos relativos da matriz e dos reforços, bem como da natureza do contacto que se estabelece entre ambas as superfícies oponentes num tribosistema, mais do que da resistência mecânica do compósito [92].

2.7.1 – Comportamento tribológico de FGMMC's Al/SiC_p

Devido à sua extensa utilização em motores de combustão interna, onde são sujeitas a condições de desgaste com e sem lubrificação, o comportamento tribológico das ligas Al-Si foi extensivamente estudado. A par com o estudo do efeito de parâmetros dependentes das condições de deslizamento contra superfícies oponentes de aço ao carbono (distância de deslizamento, carga aplicada e velocidade de deslizamento), cujo incremento conduz a um aumento do desgaste sofrido pelo material, foi igualmente considerada a influência do teor de silício, tendo-se verificado ser o seu aumento benéfico no tocante à resistência ao desgaste. No decurso desses estudos, foram identificados três regimes tribológicos distintos [93]: um regime de **desgaste suave**, sob condições de carga aplicada reduzida; um regime de **desgaste intermédio**, associado a cargas aplicadas mais elevadas que no caso anterior; e um regime de **desgaste severo**, que ocorre com cargas aplicadas extremas – Figura 2.38.

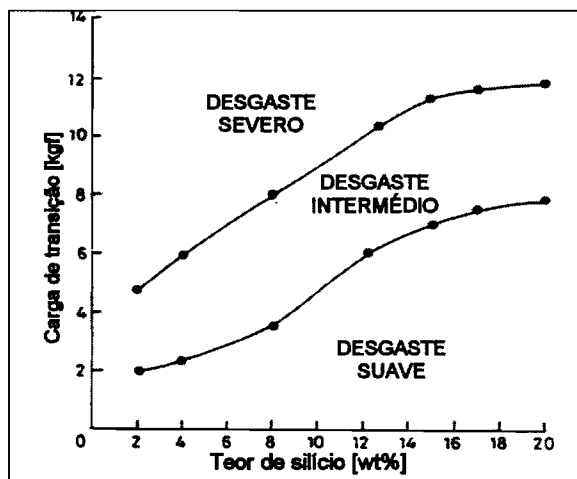


Figura 2.38 – Regimes de desgaste observados em ligas Al-Si, em função do teor de Si. [93]

A resistência ao desgaste destas ligas é substancialmente melhorada através do seu reforço por partículas cerâmicas. No entanto, tal como sucede com as ligas de alumínio não reforçadas, os MMC's Al/SiC_p exibem três regimes distintos de desgaste [94], não sendo a influência protectora dos reforços cerâmicos igualmente importante em todos os regimes. Justamente, um dos efeitos mais importantes da adição dos reforços reside na elevação dos níveis de carga correspondentes às transições entre os diferentes regimes de desgaste [92, 95].

Os diferentes fenómenos intervenientes em cada regime, nos casos de ligas Al-Si não reforçadas e de MMC's Al/SiC_p, são sintetizados na Tabela 2.5.

Da análise da tabela nota-se que a influência benéfica dos reforços, que se faz sentir essencialmente no regime de desgaste suave, se prende com a intervenção de dois factores ausentes das ligas não reforçadas: o papel assumido pelas partículas cerâmicas como agentes de suporte da carga aplicada [94-102], preservando dessa forma a matriz, e a formação de uma **tribocamada** protectora, formada por material transferido da superfície oponente [92, 94, 96-103]; segundo alguns estudos, é também a presença dos reforços, ligeiramente salientes face à matriz, que contribui para fixar a tribocamada, por efeito de ancoragem.

A melhoria da resistência ao desgaste induzida pelos reforços no regime de desgaste suave é em geral tanto mais significativa quanto mais elevado for o teor de reforços, devido à maior densidade de agentes de suporte de carga ou de locais para fixação da tribocamada [92, 103]. Por outro lado, existem indicações de que, para valores constantes de f_R , o aumento das dimensões das partículas de reforço conferem aos MMC's uma resistência ao desgaste mais elevada; no entanto, as razões para este efeito não são claras [103].

Tabela 2.5 – Comparação entre os fenómenos observados em estudos de desgaste de ligas Al – Si não reforçadas e MMC's Al/SiCp. Na generalidade dos estudos, as superfícies oponentes utilizadas correspondem a aços ou a ferros fundidos.

REGIME	LIGAS NÃO REFORÇADAS [93]	MMC's [94]
Desgaste suave	<ul style="list-style-type: none"> - ocorrência exclusiva de fenómenos de natureza oxidativa; - as camadas superficiais do material, oxidadas em resultado da libertação de energia ligada ao atrito com a superfície oponente, são progressivamente removidas, sendo expostas novas regiões por sua vez sujeitas a oxidação; - o desgaste é controlado pela fractura e remoção dos óxidos, que constituem a totalidade dos resíduos originados durante o processo; - as camadas oxidadas à face das superfícies oponentes previnem a ocorrência de desgaste adesivo (^a), pelo que as taxas de desgaste são reduzidas. 	<ul style="list-style-type: none"> - a resistência ao desgaste do MMC está associada à capacidade das partículas cerâmicas suportarem a pressão normal aplicada sem sofrerem fractura, mantendo desse modo a integridade da matriz metálica; - a superfície oponente sofre um mecanismo de desgaste abrasivo (^b) por parte das partículas cerâmicas protuberantes; - o material removido da superfície oponente sofre oxidação, em virtude da elevação de temperatura gerada pelo atrito, e é em parte incorporado na superfície do MMC, constituindo uma tribo camada protectora
Desgaste intermédio	<ul style="list-style-type: none"> - os resíduos de desgaste consistem numa mistura de material oxidado e partículas metálicas; - ocorre deformação plástica localizada do substrato, e fractura dos precipitados de silício; - no entanto, subsiste a formação e destruição de uma camada oxidada, combinada com a delaminação de regiões metálicas sub-superficiais; 	<ul style="list-style-type: none"> - as tensões tangenciais geradas pelo atrito ultrapassam o limite de fractura das partículas cerâmicas, que deixam de funcionar como elementos de suporte da carga aplicada; - ao entrar neste regime, o material sofre um desgaste acentuado, através de um mecanismo de abrasão de três corpos (^b); - devido à diminuição do papel protector dos reforços, estabelece-se um contacto directo entre a matriz de alumínio e a superfície oponente, do que resulta uma deformação sub-superficial intensa da liga de alumínio; - em virtude do deslizamento, essa deformação origina a nucleação e o crescimento de fissuras, preferencialmente localizadas nas interfaces matriz/reforço, conduzindo por fim à remoção de material do compósito por delaminação; - a resistência ao desgaste do MMC não é significativamente afectada pelo teor de reforços;
Desgaste severo	<ul style="list-style-type: none"> - os resíduos de desgaste são de natureza exclusivamente metálica; - a superfície do material é extensamente deformada, sendo o processo controlado por mecanismos de delaminação e de adesão; - pode resultar na gripagem do sistema. 	<ul style="list-style-type: none"> - o nível de deformação sub-superficial eleva-se a níveis que provocam a fractura das partículas de reforço.

^a – **Desgaste adesivo ou por adesão:** mecanismo que consiste na formação de ligações de natureza adesiva ao nível da interface entre as superfícies do par tribológico, e subsequente fractura coesiva de um dos constituintes; requer a ocorrência de pressões localizadas muito elevadas; [104]

^b – **Desgaste abrasivo ou por abrasão:** mecanismo que consiste na remoção de material devido à presença de partículas de elevada dureza, que podem encontrar-se livres entre as duas superfícies oponentes (**abrasão por três corpos**) ou embebidas numa ou em ambas as superfícies oponentes (**abrasão por dois corpos**). [104]

No entanto, o eventual benefício resultante da adição dos reforços é igualmente condicionado pela natureza da interface. Interfaces resistentes e isentas de produtos de

reação fragilizantes tornam os MMC's menos susceptíveis ao arranque de partículas que se encontrem parcialmente expostas; conseqüentemente, às mesmas partículas estará associada uma probabilidade mais elevada de sofrerem danos por fractura [95], o que significa que o compósito terá uma maior resistência ao desgaste em regime suave. Em contraste, a ocorrência de interfaces fracamente ligadas ou apresentando fases frágeis facilita o arranque das partículas de reforço, limitando desse modo o seu papel protector [105].

Os mecanismos intervenientes na resistência ao desgaste dos FGMMC's não são substancialmente diferentes, embora os teores em princípio mais elevados de reforços influam nos resultados obtidos. Gomes *et al.* [96, 97] procederam à comparação, mediante a realização de ensaios pino-disco, da resistência ao desgaste, em condições de deslizamento a seco, de uma liga Al – 12,5 Si não reforçada, um MMC comercial *Duralcan™ F3S-20S* (matriz Al – 9 Si – 0,6 Mg, reforçada por 20 vol% de partículas de SiC com $\approx 12 \mu\text{m}$) e um FGMMC produzido a partir desse compósito pela técnica de fundição centrífuga longitudinal utilizada por Rocha *et al.* [22], referida no ponto 2.6.2. Todos os ensaios foram realizados utilizando como superfície oponente pinos em ferro fundido nodular (NCI). As perdas de volume (V) dos materiais ensaiados, e das respectivas superfícies oponentes NCI, bem como os correspondentes coeficientes de atrito ^{xiv} (f) constam da Figura 2.39 [97].

A liga de alumínio não reforçada – Figura 2.39a) – sofreu uma remoção importante de material (ao contrário da superfície oponente), tendo-se o coeficiente de atrito mantido praticamente constante ao longo de todo o ensaio. O desgaste ocorrido correspondeu ao regime severo, tendo a observação, por microscopia electrónica de varrimento (SEM), da superfície da amostra revelado extensa deformação plástica e a ocorrência generalizada de arranque de material por delaminação, bem como a inexistência de tribocamada protectora [97].

Durante o ensaio do MMC convencional – Figura 2.39b) – ambos os materiais do tribosistema sofreram perdas de material importantes, sendo o desgaste do MMC superior ao do ferro fundido. Quanto a f, o seu valor decresceu gradualmente ao longo do ensaio [97]. A observação por SEM da pista de desgaste do MMC revelou a ocorrência de deformação plástica na matriz, evidenciada por um conjunto de sulcos alinhados segundo a direcção de deslizamento, os quais alternavam com regiões planas. Nalgumas regiões ocorreu arranque de material por delaminação. Foi igualmente observada a formação de uma tribocamada rica em

^{xiv} - O coeficiente de atrito corresponde à razão entre a força tangencial de atrito e a carga aplicada.

ferro, correspondente a material transferido da superfície oponente, embora nesta não tenham sido detectados sinais da transferência em sentido inverso de alumínio [96, 97].

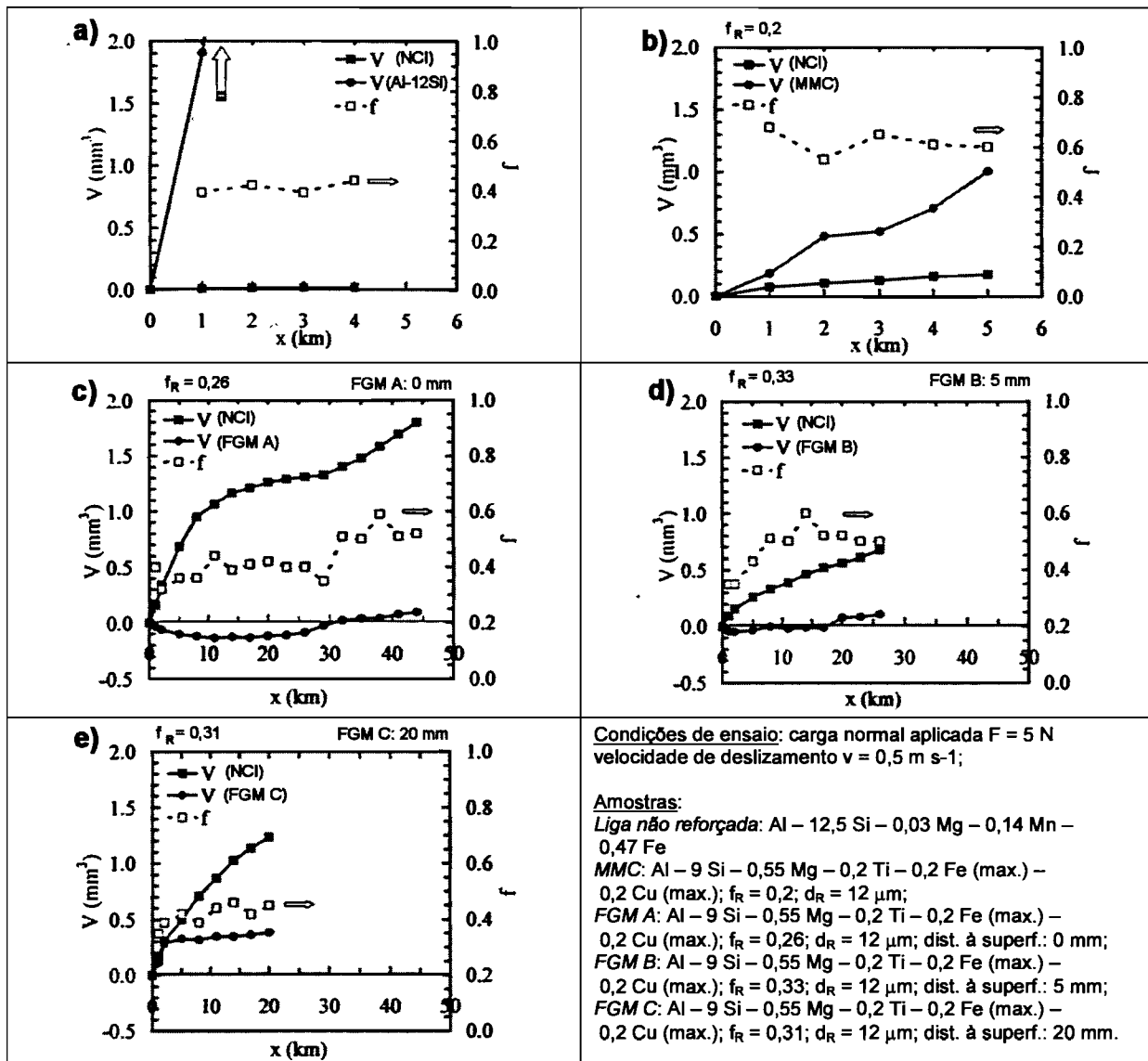


Figura 2.39 – Coeficientes de atrito (f) e perdas volúmicas (V) em função da distância de deslizamento (x); os resultados, correspondentes a diferentes amostras, foram determinados em ensaios pino-disco, com superfícies oponentes de ferro fundido nodular (NCI). a) Liga não reforçada. b) MMC convencional *Duralcan™ F3S-20S*. c) FGMMC produzido por fundição centrífuga longitudinal a partir do MMC *Duralcan™*; amostra correspondente à superfície exterior do fundido. d) *idem*; amostra correspondente a uma distância de 5 mm abaixo da superfície do fundido. e) *idem*; amostra correspondente a uma distância de 20 mm abaixo da superfície do fundido. [97]

As diferentes amostras correspondentes ao FGMMC – Figuras 2.39c), d) e e) – apresentaram regimes transitórios iniciais – **rodagem** – diferenciados, correspondendo a ganhos de volume nos casos A ($f_R = 0,26$) e C ($f_R = 0,31$), e a uma perda de volume no caso B ($f_R = 0,33$) [97]. Em todos os casos, o desgaste final da superfície oponente foi consideravelmente superior ao do FGMMC. Mediante observação em SEM das superfícies de

desgaste dos FGMMC's, foi possível verificar que as partículas de SiC se apresentavam ligeiramente salientes relativamente à matriz, embora algum material em torno delas tivesse sido arrancado por delaminação. Em todos os casos houve formação de uma tribocamada espessa, rica em óxidos de ferro [96, 97].

Num trabalho distinto, os mesmos autores estudaram o comportamento tribológico de um conjunto de FGMMC's contendo teores mais elevados de reforços ($0,38 \leq f_R \leq 0,47$), tendo concluído que, à medida que f_R aumenta, a resistência ao desgaste aumenta igualmente até ser atingido um valor crítico de f_R ; a partir daí, a resistência ao desgaste volta a diminuir, como resultado da perda de resistência à fadiga que o teor crescente de reforços cerâmicos induz [98].

Todos os resultados anteriormente referidos dizem respeito a condições de deslizamento a seco, i.e., sem lubrificação. Contudo, em muitas situações de funcionamento (sistemas de bombagem, segmentos de pistões e camisas de cilindros em motores de combustão interna, selos mecânicos, componentes de maquinaria naval) [106], estes materiais funcionam em condições lubrificadas, ou estão expostos a ambientes susceptíveis de causar danos adicionais no material, por efeito da corrosão. Embora constitua um tema escassamente abordado na literatura, a fenomenologia relacionada com a ocorrência simultânea de desgaste e corrosão – **tribocorrosão** – assume uma importância crucial do ponto de vista das aplicações. Sucede por vezes que, em sistemas sujeitos a desgaste, este é acelerado pela presença de soluções, comparativamente com condições de deslizamento a seco. Em tais situações, pode suceder que a acção combinada dos mecanismos de desgaste e de corrosão resulte numa perda volúmica superior à que corresponderia ao simples somatório dos efeitos isolados de cada um – **efeito sinérgico** [106].

Do estrito ponto de vista da corrosão de um MMC com matriz de alumínio, a degradação desta pode ser potenciada pela adição dos reforços, uma vez que estes são susceptíveis de originar defeitos na camada passivante de óxidos que protege a superfície do metal. Tais defeitos por sua vez viabilizam um ataque preferencial nas interfaces metal/cerâmico, em virtude da eventual presença nesses locais de pares galvânicos, produtos de reacção diferenciados, partículas intermetálicas, microporosidades ou microfissuras [106].

Dada a importância que assume em ambos os aspectos – resistência ao desgaste e resistência à corrosão – a interface metal/cerâmico assume um papel central nos efeitos sinérgicos eventualmente resultantes de uma situação de tribocorrosão [106].

O atrito pode ser responsável pela elevação localizada da temperatura do material, pela activação da sua superfície e pela remoção da camada passivante, acelerando desse modo a oxidação ou a corrosão do MMC. Em contrapartida, o efeito da corrosão sobre o desgaste do material pode ser vantajoso ou desfavorável, consoante as situações. Pode dar lugar à formação de um filme capaz de impedir a adesão, assumindo um papel lubrificante, mas pode também, por exemplo, ocasionar a sulcagem da superfície por óxidos de grande dureza formados como produtos de corrosão [106].

Bai *et al.* [107] examinaram os efeitos do desgaste em condições aquosas de MMC's, comparando-os com os resultantes de situações equivalentes de desgaste a seco, tendo observado perdas de volume consideravelmente superiores no primeiro caso – Figura 2.40.

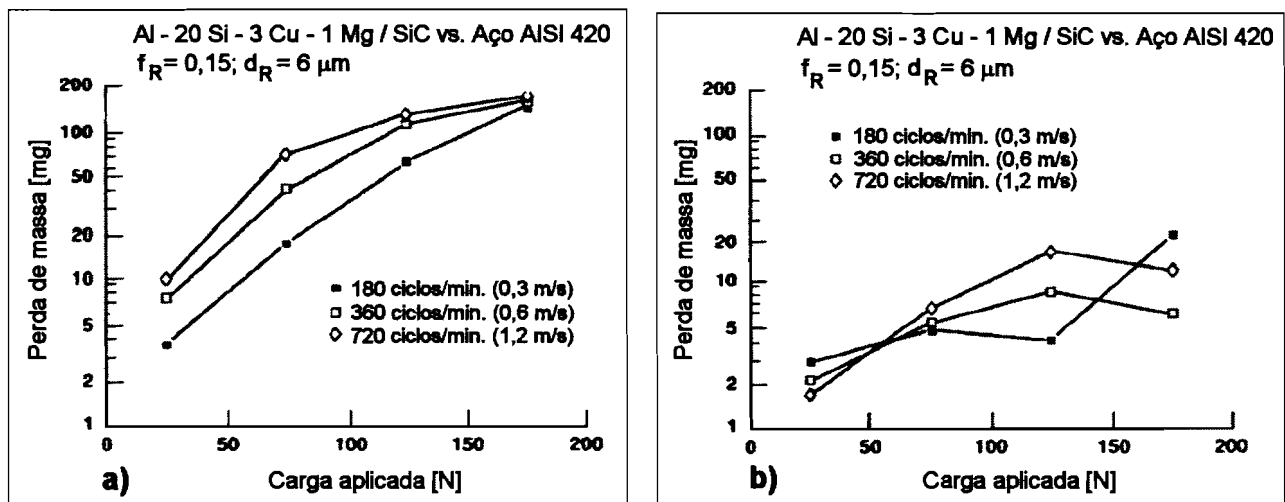
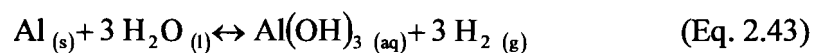


Figura 2.40 – Variação da perda de massa em função da carga aplicada em ensaios de desgaste por movimento alternativo. Cada curva corresponde a uma frequência de movimento distinta. a) Deslizamento em meio aquoso. b) Deslizamento a seco. [107]

Segundo aqueles autores, na presença de água, a renovação contínua, causada pelo desgaste mecânico, da superfície exposta da matriz conduz a uma formação contínua de $\text{Al}(\text{OH})_3$:



Junto das interfaces metal/cerâmico, a remoção do metal da matriz provocada por esta reacção facilitaria o ataque químico, e subsequente fractura, das regiões interfaciais [107], o que, sob condições de deslizamento, acarretaria a termo o arranque dos reforços, com a consequente perda dos seus efeitos benéficos do ponto de vista tribológico.

2.8 – Considerações finais

Conforme constatado, o domínio dos FGMCC's, em particular os produzidos por centrifugação, carece ainda de um corpo teórico consistente e versátil.

No respeitante ao processamento, os modelos existentes estão sobretudo vocacionados para o caso da fundição centrífuga radial.

Por outro lado, a escassez de resultados experimentais susceptíveis de constituírem a base para a validação de modelos teóricos abrangentes constitui uma limitação importante para o desenvolvimento daquele tipo de trabalho.

É a este nível, incidindo essencialmente nas questões directamente resultantes do processamento, que se pretende fazer incidir o contributo do presente trabalho.

Como etapa preliminar à apresentação e discussão dos resultados obtidos, há que esclarecer o leitor relativamente aos protocolos e técnicas experimentais utilizadas. Será esse o objectivo do Capítulo 3.

2.9 – Bibliografia

- 1 - K.K. Chawla, "Composite Materials Science and Engineering", ed. Springer-Verlag, New York (1987) 292 pp.
- 2 - A. Mortensen, C. SanMarchi, H.P. Degischer, "Glossary of Terms Specific to Metal Matrix Composites" (2000) 13 pp.
- 3 - T.W. Clyne, P.J. Withers, "An Introduction to Metal Matrix Composites", ed. Cambridge University Press, Cambridge (1995) 510 pp.
- 4 - J.P. Davim, A.M. Baptista, "Materiais Compósitos de Matriz Metálica", *Boletim da Sociedade Portuguesa de Materiais*, (1999) pp. 33-42
- 5 - I.A. Ibrahim, F.A. Mohamed, E.J. Lavernia, "Particulate Reinforced Metal Matrix Composites - A Review", *Journal of Materials Science*, **26** (1991) pp. 1137-1156
- 6 - B. Maruyama, "Progress & Promise in Aluminum Composites", *Advanced Materials & Processes*, **6/99** (1999) pp. 47-50
- 7 - R.M. Jones, "Mechanics of Composite Materials", ed. McGraw-Hill Book Company, New York (1975) 355 pp.
- 8 - D.J. Lloyd, "Particle Reinforced Aluminium and Magnesium Matrix Composites", *International Materials Reviews*, **39** (1994) pp. 1-23

- 9 - S. Suresh, A. Mortensen, "Fundamentals of Functionally Graded Materials - Processing and Thermomechanical Behaviour of Graded Metals and Metal-Ceramic Composites", ed. IOM Communications, Cambridge (1998) 166 pp.
- 10 - M.M. Gasik, "Industrial Applications of FGM Solutions", *Materials Science Forum*, **423-425** (2003) pp. 17-22
- 11 - S. Uemura, "The Activities of FGM on New Application", *Materials Science Forum*, **423-425** (2003) pp. 1-10
- 12 - Y. Watanabe, Y. Fukui, "Fabrication of Functionally-Graded Aluminum Materials by the Centrifugal Casting Method", *Aluminum Transactions*, **2** (2000) pp. 195-208
- 13 - M. Singh, P. Manurung, I.M. Low, "Depth Profiling of Near-surface Information in a Functionally Graded Alumina/Aluminium Titanate Composite Using Grazing-incidence Synchrotron Radiation Diffraction", *Materials Letters*, **55** (2002) pp. 344-349
- 14 - M. Singh, I.M. Low, "Depth Profiling of Phase Composition and Preferred Orientation in a Graded Alumina/Mullite/Aluminium-titanate Hybrid Using X-ray and Synchrotron Radiation Diffraction", *Materials Research Bulletin*, **37** (2002) pp. 1279-1291
- 15 - D. Asmi, I.M. Low, B.H. O'Connor, C. Buckley, "Phase Compositions and Depth-profiling of Calcium Aluminates in a Functionally-graded Alumina/Calcium-hexaluminate Composite", *Journal of Materials Processing Technology*, **118** (2001) pp. 219-224
- 16 - D. Asmi, I.M. Low, "Infiltration and Physical Characteristics of Functionally Graded Alumina/Calcium-hexaluminate Composites", *Journal of Materials Processing Technology*, **118** (2001) pp. 225-230
- 17 - L.H. Wong, B. Tio, X. Miao, "Functionally Graded Tricalcium Phosphate/Fluoroapatite Composites", *Materials Science & Engineering C*, **C20** (2002) pp. 111-115
- 18 - R.R. Kumar, M. Wang, "Functionally Graded Bioactive Coatings of Hydroxyapatite/Titanium oxide Composite System", *Materials Letters*, **55** (2002) pp. 133-137
- 19 - X. Zhu, *et al.*, "Microdisplacement Characteristics and Microstructures of Functionally Graded Piezoelectric Ceramic Actuator", *Materials and Design*, **21** (2000) pp. 561-566
- 20 - N.T. Hart, N.P. Brandon, M.J. Day, N. Lapeña-Rey, "Functionally Graded Composite Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, **106** (2002) pp. 42-50
- 21 - M. Krumova, C. Klinshirn, F. Hauptert, K. Friedrich, "Microhardness Studies on Functionally Graded Polymer Composites", *Composites Science and Technology*, **61** (2001) pp. 557-563
- 22 - L.A. Rocha, A.E. Dias, D. Soares, C.M. Sá, A.C. Ferro, "Influence of Centrifugal Casting Parameters on the Structure and Properties of Al-Si/SiC_p FGMs", *Ceramic Transactions*, **114** (2001) pp. 467-474
- 23 - Y. Watanabe, Y. Fukui, "Microstructures and Mechanical Properties of Functionally Graded Materials Fabricated by a Centrifugal Method", *Recent Research Developments in Metallurgy & Materials Science*, **4** (2000) pp. 51-93
- 24 - Y. Watanabe, A. Kawamoto, K. Matsuda, "Particle Size Distributions in Functionally Graded Materials Fabricated by the Centrifugal Solid-particle Method", *Composites Science and Technology*, **62** (2002) pp. 881-888
- 25 - Y. Watanabe, N. Yamanaka, Y. Fukui, "Control of Composition Gradient in a Metal-Ceramic Functionally Graded Material Produced by the Centrifugal Method", *Composites Part A*, **29A** (1998) pp. 595-601
- 26 - Y. Watanabe, N. Yamanaka, Y. Oya-Seimiya, Y. Fukui, "Micro-hardness Measurements to Evaluate Composition Gradients in Metal-Based Functionally Graded Materials", *Zeitschrift fur Metallkunde*, **92** (2001) pp. 53-57
- 27 - S.M.L. Nai, M. Gupta, "Influence of Stirring Speed on the Synthesis of Al/SiC Based Functionally Gradient Materials", *Composite Structures*, **57** (2002) pp. 227-233
- 28 - R. Rodríguez-Castro, R.C. Wetherhold, M.H. Kelestemur, "Microstructure and Mechanical Behavior of Functionally Graded Al A359/SiC_p Composite", *Materials Science & Engineering A*, **A323** (2002) pp. 445-456
- 29 - J.W. Gao, C.Y. Wang, "Modeling the Solidification of Functionally Graded Materials by Centrifugal Casting", *Materials Science & Engineering A*, **A292** (2000) pp. 207-215
- 30 - J.W. Gao, C.Y. Wang, "Transport Phenomena During Solidification Processing of Functionally Graded Composites by Sedimentation", *Transactions of the ASME - Journal of Heat Transfer*, **123** (2001) pp. 368-375

- 31 - Y. Watanabe, H. Eryu, K. Matsuura, "Evaluation of Three-Dimensional Orientation of Al₃Ti Platelet in Al-based Functionally Graded Materials Fabricated by a Centrifugal Casting Technique", *Acta Materialia*, **49** (2001) pp. 775-783
- 32 - F. Zhang, K.P. Trumble, K.J. Bowman, "Functionally Graded Boron Carbide - Aluminum Composites", *Materials Science Forum*, **423-425** (2003) pp. 73-76
- 33 - Y.-H. Ling, J.-T. Li, C.-C. Ge, X.-D. Bai, "Fabrication and evaluation of SiC/Cu Functionally Graded Material Used for Plasma Facing Components in a Fusion Reactor", *Journal of Nuclear Materials*, **303** (2002) pp. 188-195
- 34 - H.X. Zhu, R. Abbaschian, "Microstructures and Properties of *in-situ* NiAl-Al₂O₃ Functionally Gradient Composites", *Composites Part B*, **B31** (2000) pp. 383-390
- 35 - Y.T. Pei, V. Ocelik, J.M.d. Hosson, "SiC_p/Ti6Al4V Functionally Graded Materials Produced by Laser Melt Injection", *Acta Materialia*, **50** (2002) pp. 2035-2051
- 36 - W.R. Hoover, "Recent Advances in Castable Metal Matrix Composites", Proc. International Conference on the Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, (1990) pp. 115-123
- 37 - P.K. Rohatgi, R. Asthana, S. Das, "Solidification, Structures, and Properties of Cast Metal-Ceramic Particle Composites", *International Materials Reviews*, **31** (1986) pp. 115-139
- 38 - M. Skibo, P.L. Morris, D.J. Lloyd, "Structure and Properties of Liquid Metal Processed SiC Reinforced Aluminium", Proc. International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites, Chicago, Illinois, USA (1988) pp. 257-261
- 39 - D.J. Lloyd, "Factors Influencing the Properties of Particulate Reinforced Composites Produced by Molten Metal Mixing" in "Metal Matrix Composites Processing, Microstructure and Properties" (1991) pp. 81-99
- 40 - A. Mortensen, I. Jin, "Solidification Processing of Metal Matrix Composites", *International Materials Reviews*, **37** (1992) pp. 101-128
- 41 - I. Jin, D.J. Lloyd, "Solidification of SiC Particulate Reinforced Al-Si Alloy Composites", Proc. International Conference on Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, (1990) pp. 47-52
- 42 - A. Ourdjini, K.C. Chew, B.T. Khoo, "Settling of Silicon Carbide Particles in Cast Metal Matrix Composites", *Journal of Materials Processing Technology*, **116** (2001) pp. 72-76
- 43 - J. Hashim, L. Looney, M.S.J. Hashmi, "Particle Distribution in Cast Metal Matrix Composites — Part I", *Journal of Materials Processing Technology*, **123** (2002) pp. 251-257
- 44 - D.P. Spencer, R. Mehrabian, M.C. Flemings, *Metallurgical Transactions*, **3** (1972) pp. 1925-1932 - citado em [47]
- 45 - P.A. Joly, R. Mehrabian, "The Rheology of a Partially Solid Alloy", *Journal of Materials Science*, **11** (1976) pp. 1393-1418
- 46 - D.H. Kirkwood, "Semisolid Metal Processing", *International Materials Reviews*, **39** (1994) pp. 173-189
- 47 - J.A. Cornie, H.K. Moon, M.C. Flemings, "A Review of Semi-solid Slurry Processing of Al Matrix Composites", Proc. International Conference on Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, (1990) pp. 63-78
- 48 - P.R. Prasad, S. Ray, J.L. Gaindhar, M.L. Kapoor, "Structure Property Correlation in a Rheocast Al-6 wt% Cu Alloy", *Zeitschrift fur Metallkunde*, **80** (1989) pp. 428-430
- 49 - S. Jabrane, B. Clément, F. Ajersch, "Evolution of Primary Particle Morphology During Rheoprocessing of Al - 5.2% Si Alloy", Proc. 2nd International Conference on Processing of Semi-Solid Alloys and Composites, (1992) pp. 223-237
- 50 - M.C. Flemings, "Semi-solid Processing", Proc. 3rd International Conference on Processing of Semi-solid Alloys and Composites, Tokyo, Japan (1994) pp. 3-6
- 51 - C.C. Ferreira, J.P. Teixeira, J.D. Botas, "Ligas de Alumínio Reo-Fundidas: Descrição do Processo", Proc. Materiais 97 - 8^o Encontro da Sociedade Portuguesa de Materiais, Lisboa (1997) pp. 2/9-2/18
- 52 - M. Ferrante, D. Spinelli, "Conformação no Estado Semi-sólido de uma Liga de Alumínio A356: Fundamentos, Tecnologia e Qualidade de uma Peça-demonstração", Proc. VIII Seminário de Tecnologia da Indústria do Alumínio, São Paulo - Brasil (2002) 16 pp.

- 53 - H.V. Atkinson, P. Kapranos, D.H. Kirkwood, "Alloy Development for Thixoforming", Proc. 6th International Conference on Processing of Semi-solid Alloys and Composites, Turin, Italy (2000) pp. 443-450
- 54 - E. Cerri, E. Evangelista, P. Cavaliere, "Mechanical Properties of an Heat Treated Particle Reinforced Thixocast Composite", Proc. 6th International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Turin, Italy (2000) pp. 343-347
- 55 - T. Kattamis, J. Cornie, "Solidification Processing of Particulate Ceramic-Aluminum Alloy Composites", Proc. International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites, Chicago, Illinois, USA (1988) pp. 47-51
- 56 - R. Asthana, in "Solidification Processing of Reinforced Metals" (1999) pp. 192-233
- 57 - L. Lajoie, M. Suéry, "Modelling of Particle Segregation During Centrifugal Casting of Al-Matrix Composites", Proc. International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites, Chicago, Illinois, USA (1988) pp. 15-20
- 58 - R. Asthana, "Review - Reinforced Cast Metals Part II. Evolution of the Interface", *Journal of Materials Science*, **33** (1998) pp. 1959-1980
- 59 - L.M. Tham, M. Gupta, L. Cheng, "Effect of Limited Matrix-Reinforcement Interfacial Reaction on Enhancing the Mechanical Properties of Aluminium-Silicon Carbide Composites", *Acta Materialia*, **49** (2001) pp. 3243-3253
- 60 - P.K. Ghosh, S. Ray, "Influence of Process Parameters on the Reacted Layer at Particle-Matrix Interface in Compocast Al (Mg) - Al₂O₃ Composite", Proc. International Conference on Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, (1990) pp. 23-30
- 61 - B.R. Henriksen, "The Effect of Mg on the Interface in an Al/SiC_w Composite", Proc. Interfacial Phenomena in Composites, (1989) pp. 242-245
- 62 - J. Hashim, L. Looney, M.S.J. Hashmi, "The Wettability of SiC Particles by Molten Aluminium Alloy", *Journal of Materials Processing Technology*, **119** (2001) pp. 324-328
- 63 - J. Hashim, L. Looney, M.S.J. Hashmi, "The Enhancement of Wettability of SiC Particles in Cast Aluminium Matrix Composites", *Journal of Materials Processing Technology*, **119** (2001) pp. 329-335
- 64 - S.G. Fishman, "Interfacial Science of Structural Composites: Debonding Aspects", Proc. International Conference on Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, (1990) pp. 1-15
- 65 - G.S. Hanumanth, G.A. Irons, "Mixing and Wetting in Metal Matrix Composite Fabrication", Proc. International Conference on Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, (1990) pp. 41-46
- 66 - P.K. Rohatgi, "Interfacial Phenomenon in Cast Metal-Ceramic Particle Composites", Proc. International Symposium on Interfaces in Metal-Matrix Composites, (1986) pp. 185-202
- 67 - K.C. Russell, J.A. Cornie, S.-Y. Oh, "Particulate Wetting and Particle:Solid Interface Phenomena", Proc. International Symposium on Interfaces in Metal-Matrix Composites, (1986) pp. 61-91
- 68 - M.I. Pech-Canul, R.N. Katz, M.M. Makhlof, "Optimum Parameters for Wetting Silicon Carbide by Aluminum Alloys", *Mettallurgical and Materials Transactions A*, **31A** (2000) pp. 565-573
- 69 - J.M. Howe, "Bonding, Structure, and Properties of Metal/Ceramic Interfaces: Part 1 Chemical Bonding, Chemical Reaction, and Interfacial Structure", *International Materials Reviews*, **38** (1993) pp. 233-256
- 70 - C. Rado, S. Kalogeropoulou, N. Eustathopoulos, "Wetting and Adhesion in Metal-Silicon Carbide Systems: The Effect of Surface Polarity of SiC", *Scripta Materialia*, **42** (2000) pp. 203-208
- 71 - V. Laurent, D. Chatain, N. Eustathopoulos, X. Dumant, "The Wetting Kinetics of Aluminium and Its Alloys on Single-Crystal SiC", Proc. International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites, Chicago, Illinois, USA (1988) pp. 27-31
- 72 - E. Pisanova, S. Zhandarov, E. Mader, "How can adhesion be determined from micromechanical tests?" *Composites Part A*, **A32** (2001) pp. 425-434
- 73 - W.R. Loué, W.H. Kool, "Effect of Rapid Solidification on Microstructure and Properties of Cast SiC_p/Al Metal Matrix Composites", Proc. International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites, Chicago, Illinois, USA (1988) pp. 327-333

- 74 - D.J. Lloyd, "The Solidification Microstructure of Particulate Reinforced Aluminium/SiC Composites", *Composites Science and Technology*, **35** (1989) pp. 159-179
- 75 - T. Sritharan, L.S. Chan, L.K. Tan, N.P. Hung, "A Feature of the Reaction Between Al and SiC Particles in an MMC", *Materials Characterization*, **47** (2001) pp. 75-77
- 76 - A.M. Davidson, D. Regener, "A Comparison of Aluminium-based Metal-matrix Composites Reinforced with Coated and Uncoated Particulate Silicon Carbide", *Composites Science and Technology*, **60** (2000) pp. 865-869
- 77 - Z.P. Luo, Y.G. Song, S.Q. Zhang, "A TEM Study of the Microstructure of SiC_p/Al Composite Prepared by Pressureless Infiltration Method", *Scripta Materialia*, **45** (2001) pp. 1183-1189
- 78 - T. Fan, D. Zhang, G. Yang, T. Shibayanagi, M. Naka, T. Sakata, H. Mori, "Chemical Reaction of SiC_p/Al Composites During Multiple Remelting", *Composites Part A*, **A34** (2003) pp. 291-299
- 79 - Y.-H. Teng, J.D. Boyd, "Development of Particulate Coatings to Control Interface Properties", Proc. International Conference on Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, (1990) pp. 125-134
- 80 - Z. Shi, J.-M. Yang, J.C. Lee, D. Zhang, H.I. Lee, R. Wu, "The Interfacial Characterization of Oxidized SiC_(p)/2014 Al Composites", *Materials Science and Engineering A*, **A303** (2001) pp. 46-53
- 81 - C.A. León, R.A.L. Drew, "The Influence of Nickel Coating on the Wettability of Aluminum on Ceramics", *Composites Part A*, **A33** (2002) pp. 1429-1432
- 82 - J.-C. Lee, J.-P. Ahn, J.-H. Shim, Z. Shi, H.-I. Lee, "Control of the Interface in SiC/Al Composites", *Scripta Materialia*, **41** (1999) pp. 895-900
- 83 - J.-C. Lee, J.P. Ahn, Z. Shi, Y. Kim, H.I. Lee, "Modification of the Interface in SiC/Al Composites", *Metallurgical and Materials Transactions A*, **31A** (2000) pp. 2361-2368
- 84 - W. Wang, Z. Zhang, Y. Chen, X. Li, "SiC Particle Reinforced Aluminum Composites", Proc. International Conference on Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, (1990) pp. 203-207
- 85 - F.R. Juretzko, B.K. Dhindaw, D.M. Stefanescu, S. Sen, P.A. Curreri, "Particle Engulfment and Pushing by Solidifying Interfaces: Part I. Ground Experiments", *Metallurgical and Materials Transactions A*, **29A** (1998) pp. 1691-1696
- 86 - D.M. Stefanescu, F.R. Juretzko, B.K. Dhindaw, A. Catalina, S. Sen, P.A. Curreri, "Particle Engulfment and Pushing by Solidifying Interfaces: Part II. Microgravity Experiments and Theoretical Analysis", *Metallurgical and Materials Transactions A*, **29A** (1998) pp. 1697-1706
- 87 - L. van Vugt, L. Froyen, "Gravity and Temperature Effects on Particle Distribution in Al-Si/SiC Composites", *Journal of Materials Processing Technology*, **104** (2000) pp. 133-144
- 88 - J.K. Kim, P.K. Rohatgi, "An Analytical Solution of the Critical Interface Velocity for the Encapturing of Insoluble Particles by a Moving Solid/Liquid Interface", *Metallurgical and Materials Transactions A*, **29A** (1998) pp. 351-358
- 89 - J.K. Kim, P.K. Rohatgi, "Nucleation on Ceramic Particles in Cast Metal-Matrix Composites", *Metallurgical and Materials Transactions A*, **31A** (2000) pp. 1295-1304
- 90 - K. Miwa, I. Takashi, T. Ohashi, "Fabrication of SiC Whisker Reinforced Aluminum Alloy Matrix Composites by Compocasting Process", Proc. 2nd International Conference on Processing of Semi-Solid Alloys and Composites, (1988) pp. 398-405
- 91 - C.G. Kang, P.K. Rohatgi, "Transient Thermal Analysis of Solidification in a Centrifugal Casting for Composite Materials Containing Particle Segregation", *Metallurgical and Materials Transactions B*, **27B** (1996) pp. 277-285
- 92 - B. Venkataraman, G. Sundararajan, "The Sliding Wear Behaviour of Al-SiC Particulate Composites - I. Macrobehaviour", *Acta Materialia*, **44** (1996) pp. 451-460
- 93 - H. Torabian, J.P. Pathak, S.N. Tiwari, "Wear Characteristics of Al-Si Alloys", *Wear*, **172** (1994) pp. 49-58
- 94 - S.J. Crnkovic, A.S. Miranda, J.R. Gomes, "Influência da Velocidade de Deslizamento no Desgaste do Par Tribológico Compósito Al-Si/SiCp - Ferro Fundido", Proc. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, (2001) pp. 26-32
- 95 - R. Asthana, "Processing Effects on the Engineering Properties of Cast Metal-Matrix Composites", *Advanced Performance Materials*, **5** (1998) pp. 213-255

- 96 - J.R. Gomes, L.A. Rocha, S.J. Crnkovic, R.F. Silva, A.S. Miranda, "Friction and Wear Properties of Functionally Graded Aluminum Matrix Composites", *Materials Science Forum*, **423-425** (2003) pp. 91-95
- 97 - J.R. Gomes, A.S. Miranda, D. Soares, A.E. Dias, L.A. Rocha, S.J. Crnkovic, R.F. Silva, "Tribological Characterization of Al-Si/SiCp Composites: MMC's vs. FGM's", *Ceramic Transactions*, **114** (2001) pp. 579-586
- 98 - J.R. Gomes, A.S. Miranda, L.A. Rocha, R.F. Silva, "Effect of Functionally Graded Properties on the Tribological Behavior of Aluminium Matrix Composites", *Key Engineering Materials*, **230-232** (2002) pp. 271-274
- 99 - J.R. Gomes, A.S. Miranda, L.A. Rocha, S.J. Crnkovic, V. Silva, R.F. Silva, "Tribological Behaviour of SiC Particulate Reinforced Aluminium Alloy Composites in Unlubricated Sliding Against Cast Iron", *International Journal of Applied Mechanics and Engineering*, **7** (2002) pp. 791-802
- 100 - J.R. Gomes, S.J. Crnkovic, L.A. Rocha, A.S. Miranda, "Papel da Camada Transferida/Camada Mista Mecânica no Desgaste de Compósitos de Matriz de Alumínio", Proc. 8^{as} Jornadas Portuguesas de Tribologia, Coimbra, Portugal (2002) pp. 71-74
- 101 - S.J. Crnkovic, A.S. Miranda, J.R. Gomes, "Influência da Temperatura no Comportamento Tribológico do Par Compósito Al-Si/SiCp-Ferro Fundido", Proc. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, Brasil (2002) 6 pp.
- 102 - A.T. Alpas, J. Zhang, "Effect of SiC Particulate Reinforcement on the Dry Sliding Wear of Aluminium-silicon Alloys (A356)", *Wear*, **155** (1992) pp. 83-104
- 103 - R.L. Deuis, C. Subramanian, J.M. Yellup, "Dry Sliding Wear of Aluminium Composites - A Review", *Composites Science and Technology*, **57** (1997) pp. 415-435
- 104 - K.-H. Gahr, "Microstructure and Wear of Materials", ed. Elsevier, Amsterdam (1987)
- 105 - B.N.P. Bai, B.S. Ramasesh, M.K. Surappa, "Dry Sliding Wear of A356-Al-SiC_p Composites", *Wear*, **157** (1992) pp. 295-304
- 106 - C.-K. Fang, C.C. Huang, T.H. Chuang, "Synergistic Effects of Wear and Corrosion for Al₂O₃ Particulate-Reinforced 6061 Aluminum Matrix Composites", *Metallurgical and Materials Transactions A*, **30A** (1999) pp. 643-651
- 107 - M. Bai, Q. Xue, "Investigation of Wear Mechanism of SiC Particulate-reinforced Al-20Si-3Cu-1Mg Aluminium Matrix Composites Under Dry Sliding and Water Lubrication", *Tribology International*, **30** (1997) pp. 261-269

CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

No capítulo anterior procurou estabelecer-se, mediante a análise dos conteúdos da literatura especializada, a base de conhecimentos necessária a uma fácil apreensão das questões essenciais envolvidas neste trabalho.

Contudo, antes de abordar as diferentes etapas do estudo realizado, existe ainda a necessidade de descrever as técnicas experimentais utilizadas e os correspondentes protocolos.

Para tal, serão tratadas em primeiro lugar as técnicas de produção de materiais, sejam eles compósitos de matriz metálica ou ligas de alumínio não reforçadas. O traço comum entre elas reside no facto de se tratar, em todos os casos, de técnicas de fundição.

Seguidamente, serão abordados os ensaios de desgaste e tribocorrosão, enquanto método de avaliação do comportamento em serviço do produto final que são os FGMMC's, materiais essencialmente vocacionados para a resistência ao desgaste.

Por último, será a vez do conjunto de técnicas que, em diferentes etapas do trabalho, serviram de suporte à caracterização de diversos aspectos dos materiais produzidos e ensaiados.

3.1 – Métodos de preparação de materiais

Todos os métodos de preparação de materiais empregues no decurso do presente trabalho envolveram técnicas de fundição.

Efectivamente, a produção em laboratório de MMC's precursores ocorreu mediante aplicação de duas técnicas de fundição que, embora distintas, apresentam pontos comuns suficientemente importantes para poderem ser implementadas no mesmo equipamento: a **reofundição**, ou fundição em estado semi-sólido (*rheocasting*) [1, 2], e a **fundição com agitação** (*stir-casting*) [3-6], ambas com vazamento em coquilha.

Encontramos também a **fundição centrífuga**, com vazamento em molde de grafite, última etapa na cadeia de processamento conducente à obtenção dos FGMMC's.

Paralelamente, foi ainda utilizada a **fundição por indução** com vazamento em lingoteira, para preparação de uma liga com teores elevados de Si e Mg (liga Al – 10 Si – 2 Mg; *vide* Capítulo 4), destinada a um processamento posterior com vista à obtenção de MMC's precursores e FGMMC's.

São os equipamentos e procedimentos referentes a cada uma dessas técnicas que se apresentarão seguidamente.

3.1.1 – Fundição de ligas não reforçadas e MMC's precursores

Na fundição de ligas não reforçadas e de MMC's precursores por reofundição e por fundição com agitação recorreu-se ao mesmo equipamento, designado **equipamento de reofundição**, existente no CENIMAT – Centro de Investigação em Materiais, da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (FCT/UNL). Tal equipamento, que foi objecto, no decurso deste trabalho, de uma profunda remodelação, encontra-se detalhadamente descrito no Anexo A.

Essencialmente, trata-se de um equipamento constituído por dois fornos de resistência: um forno destinado à **pré-fusão** da carga metálica, e um forno de **reofundição**, dotado de um reactor no interior do qual actua um agitador destinado a assegurar a remobilização e a mistura adequadas da carga; a massa metálica que compõe total ou parcialmente essa carga pode encontrar-se em estado semi-sólido – **reofundição** – ou completamente fundida – **fundição com agitação** – e pode ou não ser adicionada de partículas de reforço, consoante se pretenda obter um MMC convencional ou uma liga não reforçada. Qualquer dos fornos admite a injeção de uma corrente de um gás inerte – concretamente N₂, pelas suas qualidades fomentadoras da molhagem entre o alumínio líquido e o carboneto de silício [7] – embora não exista a capacidade de operação em condições de vácuo. Este equipamento foi objecto de alterações no decurso deste trabalho (*vide* Anexo A), nomeadamente visando melhorar o controle exercido sobre a temperatura do banho, que passou a situar-se numa gama de ± 2 °C em torno do valor pretendido.

Conforme adiante explicado, o equipamento empregue na produção de FGMMC's impõe a necessidade de utilizar compósitos precursores de natureza convencional. Se numa primeira etapa foi empregue como precursor um compósito comercial *Duralcan*TM, a partir de determinado momento foi considerado conveniente recorrer a MMC's produzidos laboratorialmente, por reofundição ou fundição com agitação, obtendo-se desse modo como vantagens a possibilidade de escolha da composição química da matriz metálica e a capacidade de variação do teor de partículas de reforço, bem como da sua granulometria.

3.1.1.1 – Procedimento operativo

Independentemente da técnica de fundição utilizada (reofundição ou fundição com agitação) e do tipo de produto pretendido (liga não reforçada ou MMC), a operação do equipamento de reofundição compreende diversas etapas, seguidamente descritas.

3.1.1.1.1 – Preparação dos materiais de partida

Dado que as ligas metálicas utilizadas se apresentavam na forma de lingotes, tornava-se necessário o seu corte prévio, segundo dimensões compatíveis com o equipamento de reofundição (secções de lingote com espessura entre 10 e 15 cm); esta operação era realizada recorrendo a um serrote de fita existente no DEMI – Departamento de Engenharia Mecânica e Industrial, da FCT/UNL.

Após limpeza do material, mediante lavagem em água corrente, seguida de etanol, para remoção das limalhas e resíduos do óleo de corte, procedia-se à pesagem da carga destinada à fusão numa balança electrónica *Mettler PC 4400* (precisão: 10^{-3} g). A carga era então pré-aquecida a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ num forno de resistência *Cassel*, a fim de eliminar a humidade adsorvida à sua superfície.

Para a produção de um MMC, pesava-se paralelamente a quantidade adequada de partículas de SiC, de acordo com a Equação 3.1:

$$m_R = m_M \frac{\rho_R}{\rho_M} \frac{f_R}{1-f_R} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

deduzida a partir da definição de fracção volumétrica dos reforços, f_R , com base no pressuposto de uma porosidade nula; m_R e m_M representam as massas dos reforços e da matriz, enquanto ρ_R e ρ_M são as correspondentes massas volúmicas. Os valores adoptados para estas são $\rho_R = \rho_{\text{SiC}} = 3,2\text{ g cm}^{-3}$ [8] e $\rho_M = \rho_{\text{Al}} = 2,7\text{ g cm}^{-3}$ [8, 9].

A pesagem da quantidade adequada de SiC efectuava-se na mesma balança utilizada para pesar a liga de alumínio, razão pela qual o aparelho se encontrava confinado no interior de uma câmara de luvas.

Após pesagem, as partículas de SiC eram igualmente pré-aquecidas a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ no forno *Cassel*, para eliminação da humidade adsorvida, bem como para minimizar o arrefecimento da massa metálica em fusão, durante a fase de adição dos reforços.

3.1.1.1.2 – Pré-fusão da liga de alumínio

A carga metálica, contida num cadinho amovível – cadinho de transferência – era fundida no forno de pré-fusão, de acordo com uma rampa de aquecimento de duração t_{PM} , entre a temperatura ambiente e uma temperatura seleccionada T_{PM} , superior à temperatura *liquidus* T_{LIQ} do material, visando compensar as perdas térmicas decorrentes da posterior transferência do banho para o forno de refundição. Este era entretanto aquecido até à temperatura T_{PM} , e imediatamente após a transferência da carga tinha início um arrefecimento controlado, de duração t_C , até uma temperatura pré-seleccionada T_S , situada entre T_{LIQ} e a temperatura *solidus* (T_{SOL}) – refundição – ou superior a T_{LIQ} – fundição com agitação.

Imediatamente após a transferência da carga, o sistema de agitação era colocado em funcionamento.

3.1.1.1.3 – Patamar de agitação

Terminado o período de arrefecimento, iniciava-se um patamar de agitação à temperatura T_S , com uma duração total t_S .

Caso se pretendesse produzir um MMC, este patamar subdividia-se em duas etapas distintas.

A primeira constituía, no caso da refundição, uma etapa de **desenvolvimento microestrutural** da matriz [10, 11], enquanto no caso da fundição com agitação correspondia simplesmente a um período de estabilização térmica do banho. A duração desta etapa é referida como t_{MD} .

A segunda etapa do patamar de agitação consistia na adição gradual, e subsequente dispersão na massa metálica, das partículas de reforço pré-aquecidas. Para a adição empregava-se uma tremonha amovível, aplicada na zona superior do forno de refundição. A duração total desta etapa, t_R , corresponde ao somatório do tempo necessário para efectuar a adição completa das partículas de reforço, que não excedia em geral ≈ 5 minutos, com o restante período necessário a uma adequada dispersão das mesmas.

No caso das ligas não reforçadas, o valor de t_R era nulo, correspondendo t_S simplesmente ao valor de t_{MD} ⁱ.

ⁱ - A noção de desenvolvimento microestrutural da liga metálica apenas tem sentido no caso da refundição; a extensão do emprego dessa expressão à fundição com agitação corresponde estritamente a uma necessidade de simplificação de linguagem.

3.1.1.1.4 – Vazamento em coquilha

Terminado o patamar de agitação, era nalguns casos imposto um rápido aquecimento, de duração t_F , até se atingir uma temperatura de vazamento escolhida, T_P , que seria nesses casos superior a T_S . A necessidade deste procedimento era imposta pela tendência por vezes existente, em modo de reofundição, para a obstrução da boca do forno, à qual se procurava obviar mediante o decréscimo da viscosidade da mistura.

Qualquer que fosse o modo de operação, o vazamento era efectuado para uma coquilha de aço inoxidável, previamente polida e revestida por uma camada de um agente desmoldante, à base de grafite. Este visava assegurar duas funções distintas: permitir a fácil extracção da amostra produzida, e evitar contaminações devidas ao contacto directo entre o alumínio em fusão e o aço.

A coquilha, com uma espessura de parede de 25 mm e dimensões interiores de $75 \times 75 \times 70 \text{ mm}^3$, era também pré-aquecida a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁱⁱ, utilizando-se uma vez mais o forno *Cassel*.

3.1.1.1.5 – Compactação

A agitação imposta ao material é propícia à incorporação de gases na massa metálica [12-17], os quais poderão ficar aprisionados no interior da amostra após a sua solidificação.

Uma forma de reduzir eficazmente a quantidade de gases aprisionados consiste na compactação do material, mediante uma operação equivalente a uma forjagem, antes da solidificação se completar [18-20]. Tal operação era assegurada por uma prensa hidráulica de 100 t, e tinha lugar 60 s após o início do vazamento; a pressão aplicada era de $\approx 20 \text{ t}$, sendo mantida até deixar de ser observável qualquer fluxo de material entre a coquilha e o punção.

Terminada a compactação, o conjunto constituído pela coquilha e o seu conteúdo era rapidamente mergulhado num tanque com água, a fim de impedir quaisquer transformações subsequentes.

Dada a natureza do procedimentoⁱⁱⁱ, a duração total do período de compressão e têmpera, t_T , não pode ser determinada com exactidão, estimando-se no entanto que um limite

ⁱⁱ - O pré-aquecimento da coquilha visava eliminar a humidade adsorvida nas suas paredes e retardar a solidificação do fundido, a fim de permitir a eliminação por compressão dos gases nele contidos.

ⁱⁱⁱ - A etapa de compactação era de execução delicada, prestando-se a diferentes ocorrências susceptíveis de prolongarem a sua duração: dificuldades de manuseamento da coquila contendo o fundido a alta temperatura, problemas de posicionamento da coquilha na prensa, encastramento, motivado por desalinhamento do sistema, do punção nas paredes da coquilha, dificultando a sua extracção, etc..

superior ronde os 3 minutos.

Tendo em conta as diferentes etapas anteriormente descritas, a Figura 3.1 esquematiza o ciclo térmico correspondente à produção de uma amostra de material com o equipamento de reofundição.

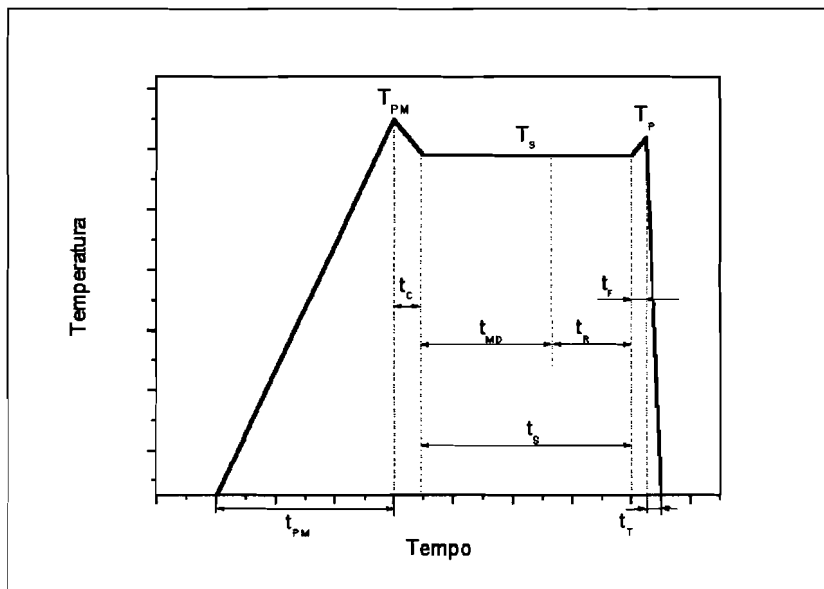


Figura 3.1 – Ciclo térmico correspondente à produção, no equipamento de reofundição, de amostras de material não reforçado ou de MMC's, por reofundição ou por fundição com agitação.

T_{PM} – Temperatura de pré-fusão; T_S – temperatura do patamar de agitação; T_P – temperatura de vazamento; t_{PM} – duração da pré-fusão; t_c – duração do período de estabilização térmica; t_{MD} – duração do período de desenvolvimento microestrutural da liga; t_R – duração do período de incorporação dos reforços; t_S – duração do período de agitação isotérmica; t_f – duração do período de aquecimento final; t_T – duração do período de compressão e têmpera.

3.1.1.2 – Reofundição

Na maior parte dos casos, a operação segundo o modo de reofundição recorreu à configuração inicial do equipamento, cuja característica principal era o emprego do aço inoxidável como material de construção do cadinho de transferência, do reactor e do agitador, exibindo este uma configuração helicoidal (*vide* Anexo A).

A reofundição foi aplicada sobretudo ao processamento da liga Al – 7 Si – 0,3 Mg; entre o material produzido, conta-se um conjunto de amostras não reforçadas, destinadas ao estudo das alterações químicas e microestruturais desse modo de processamento – Tabela 3.1 – bem como um número limitado de MMC's destinados a finalidades específicas – Tabela 3.2.

Adicionalmente, foi produzida por re fundição, a partir da liga Al – 10 Si – 2 Mg, e utilizando a configuração final do equipamento – tendo a grafite como material de construção do cadinho de transferência, do reactor e do agitador, e exibindo este uma geometria constituída por um conjunto de pás planas (*vide* Anexo A) – uma amostra não reforçada – Tabela 3.3 – destinada ao controle das alterações químicas induzidas por esta configuração instrumental.

Tabela 3.1 – Condições de processamento por re fundição de amostras não reforçadas a partir da liga Al – 7 Si – 0,3 Mg.

Amostra	A0	A1	A2	A3
T_{PM} [°C]	630			
t_{PM} [min]	150			
t_c [min]	60			
t_{MD} [min]	10	20	30	120
t_R [min]	0			
t_s [min]	10	20	30	120
T_s [°C]	583			
t_f [min]	3			
T_f [°C]	610			
Velocidade de agitação [rpm]	650			

Tabela 3.2 – Condições de processamento por re fundição de MMC's.

Amostra	M0	M1
T_{PM} [°C]	630	
t_{PM} [min]	150	
t_c [min]	60	
t_{MD} [min]	30	
t_R [min]	30	50
t_s [min]	60	80
T_s [°C]	586	610
t_f [min]	5	0
T_f [°C]	607	610
Velocidade de agitação [rpm]	630	600
f_R [vol%] (1)	40	10
d_R [µm] (2)	118,8	37,4
Aplicação	Caracterização microestrutural dos MMC's reovazados (3)	Produção de FGMMC destinado a ensaios de SXMT (4,5)

(1) – Fração volumétrica de reforços, determinada por densitometria;

(2) – Dimensão das partículas de reforço; *vide* Capítulo 4;

(3) – *vide* Capítulo 5;

(4) – *vide* Capítulos 5 e 7;

(5) – SXMT: microtomografia de raios-X com radiação de sincrotrão.

Tabela 3.3 – Condições de processamento por re fundição da amostra não reforçada a partir da liga Al – 10 Si – 2 Mg.

Amostra	A4
T_{PM} [°C]	630
t_{PM} [min]	150
t_c [min]	60
t_{MD} [min]	30
t_R [min]	0
t_s [min]	30
T_s [°C]	583
t_f [min]	3
T_f [°C]	600
Velocidade de agitação [rpm]	300

3.1.1.3 – Fundição com agitação

Na operação segundo o modo de fundição com agitação, o equipamento apresentava a sua configuração final. Este método de fundição foi aplicado exclusivamente na produção de MMC's precursores a partir da liga Al – 10 Si – 2 Mg, tendo sido produzido um conjunto de MMC's, repartidos por três lotes distintos, consoante a granulometria das partículas de SiC utilizadas, e destinados a servirem de precursores na produção de FGMMC's por fundição centrífuga – Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Condições de processamento por fundição com agitação de MMC's precursores.

Amostra	M2 – M16	M17 – M25	M26 – M41
T_{PM} [°C]	620		
t_{PM} [min]	60		
t_c [min]	10		
t_{MD} [min]	10		
t_R [min]	20		
t_S [min]	30		
T_S [°C]	590		
t_F [min]	3		
T_F [°C]	620		
Velocidade de agitação [rpm]	300		
f_R [vol%] (¹)	10		
d_R [µm]	118,8	37,4	12,3

(1) – Fracção volumétrica de reforços, estimada com base na Equação 3.1.

A diferença entre as velocidades de agitação empregues na reofundição (600 – 630 rpm) e a usada na fundição com agitação (300 rpm) deve-se à constatação de que a eficiência de agitação era bastante superior no caso do agitador de pás, por comparação com o desenho helicoidal. Tal diferença de eficiência está prevista na literatura [21], onde se indica que, no processamento de MMC's, para uma efectiva inserção dos reforços na matriz (líquida ou semi-sólida) e uma redução da tendência daqueles para formarem aglomerados, um agitador capaz de induzir linhas de escoamento radiais na massa em agitação – como sucede com um agitador de pás – é mais vantajoso que um agitador de tipo axial (i.e., em que o escoamento ocorra essencialmente na direcção do veio do agitador), como é o caso da configuração helicoidal.

3.1.2 – Fundição centrífuga de FGMMC's

Para a fundição centrífuga de FGMMC's recorreu-se a um forno *Linn High Therm*, de modelo *Titancast 700 µP Vac*, adiante designado por forno de centrifugação, existente no DEM – Departamento de Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia da Universidade do Minho (EE/UM). Esse mesmo equipamento encontra-se detalhadamente descrito no Anexo B.

Trata-se de um modelo comercial, inicialmente concebido para a fundição de ligas de titânio, que entretanto foi objecto de algumas alterações. Dispõe de uma câmara de vácuo, situada na extremidade de um braço rotativo, a qual se destina a alojar no seu interior o conjunto constituído pela carga a processar, cadinhos e moldação. O controle de atmosfera no interior dessa câmara passa pela possibilidade de estabelecer um nível de vácuo primário (até ao limite de 10^{-6} bar) ou de injectar um caudal controlado de um gás seleccionado. O equipamento encontra-se instrumentado, mediante a adaptação de um módulo de registo de dados, existindo a possibilidade de registar as leituras de até 6 termopares distintos, posicionados no interior da câmara de vácuo. Existe também a possibilidade de aquecer, segundo um programa pré-estabelecido, o molde de grafite utilizado para vazamento do FGMMC. O aquecimento e fusão da carga são promovidos por uma bobine de indução, situada em torno dos cadinhos.

No entanto, o forno de centrifugação apresenta uma limitação importante, pois não admite a elaboração directa de FGMMC's a partir dos materiais ingredientes (liga metálica e reforços cerâmicos). Esta limitação implica a necessidade de o alimentar com MMC's precursores previamente elaborados, de origem comercial ou produzidos laboratorialmente [22, 23], e foi determinante no rumo assumido pelo presente trabalho.

3.1.2.1 – Características operativas do forno de centrifugação

É importante, para uma plena compreensão das opções que presidiram à condução do trabalho, nomeadamente no que respeita ao teor do Capítulo 6, recordar brevemente as particularidades mais relevantes do forno de centrifugação, quanto aos parâmetros passíveis de controle, e às limitações operativas daí recorrentes.

De facto, a geometria específica do equipamento diferencia os FGM's nele produzidos de outros obtidos em equipamentos construídos segundo uma geometria mais comum, em que o banho é vazado num molde que se encontra em rotação, com uma velocidade angular (ω) estabilizada, em torno de um eixo concêntrico com a direcção de vazamento [3, 24-27]; nestes casos, as partículas de reforço são segregadas radialmente, ao contrário do que sucede nas amostras produzidas no presente trabalho, cuja segregação ocorre na direcção longitudinal.

Existe ainda outra particularidade que distingue o presente equipamento dos anteriormente referidos, e que resulta directamente do seu modo de operação.

Com efeito, os parâmetros de controle do forno de centrifugação podem dividir-se em três categorias: controle da **atmosfera** de processamento (pressão – p – e caudal – ϕ – de gases injectados na câmara de vácuo); controle das **condições térmicas** de fundição (tempo

de aquecimento da carga, t_p , temperatura de vazamento, T_p , e temperatura do molde, T_M); e controle das **condições cinemáticas** de centrifugação (aceleração máxima, γ_{MAX} , e duração da rampa de aceleração, $t_{\gamma_{MAX}}$).

Se p está essencialmente dependente das condições de desgaseificação da carga, sendo simplesmente imposto um limite a atingir, em termos de condições de vácuo, antes de iniciar o ciclo de aquecimento e centrifugação, parâmetros como ϕ , t_p e T_p são controlados manualmente – de forma indirecta, no caso dos dois últimos, uma vez que dependem da corrente imposta à bobine de indução – e apenas sobre T_M é exercido um controle automático, através de um controlador de temperatura de tipo PID *Shimaden FP-21*, caso se pretenda manter o molde a uma temperatura superior à ambiente.

É no entanto para os parâmetros de controle das condições cinemáticas que se torna sobretudo necessário chamar a atenção. Efectivamente, a duração do ciclo de centrifugação é constante (90 s) e o equipamento atinge no decurso desse ciclo uma velocidade angular máxima $\omega_{MAX} = 44 \text{ s}^{-1}$, correspondente a uma aceleração máxima $\gamma_{MAX} = 240,4 \text{ m s}^{-2}$, ou 24,5 g (sendo g a aceleração gravítica) ^{iv}. Este comportamento está expresso na Figura 3.2 [28, 29], onde se verifica a ocorrência, na generalidade das condições de operação, de uma **rampa de aceleração** – i.e., de um período de tempo até ser atingida a aceleração máxima – com duração $t_{\gamma_{MAX}}$, sendo precisamente este o parâmetro passível de controle manual. Essa rampa de aceleração não tem correspondência nos equipamentos de geometria radial anteriormente mencionados.

Uma questão distinta da anterior prende-se com as capacidades do módulo de registo de dados que equipa o forno de centrifugação. Esse módulo, destinado à determinação de curvas de arrefecimento das amostras produzidas, está dotado de 6 canais independentes de aquisição do sinal proveniente de um conjunto de termopares instalados na amostra. No entanto, o intervalo efectivo entre aquisições consecutivas em cada canal é de 5 s, período demasiado alargado para acompanhar de forma rigorosa a evolução do arrefecimento nos primeiros instantes após o vazamento, os quais constituem os mais significativos do ponto de vista da solidificação do material. Tal limitação, embora penalizadora, não pôde ser ultrapassada com recurso ao equipamento existente.

^{iv} - Contudo, em condições de centrifugação pouco vigorosas, podem verificar-se excepções a este comportamento, atingindo-se, no final dos 90 s do ciclo de centrifugação, valores de γ_{MAX} inferiores a 24,5 g.

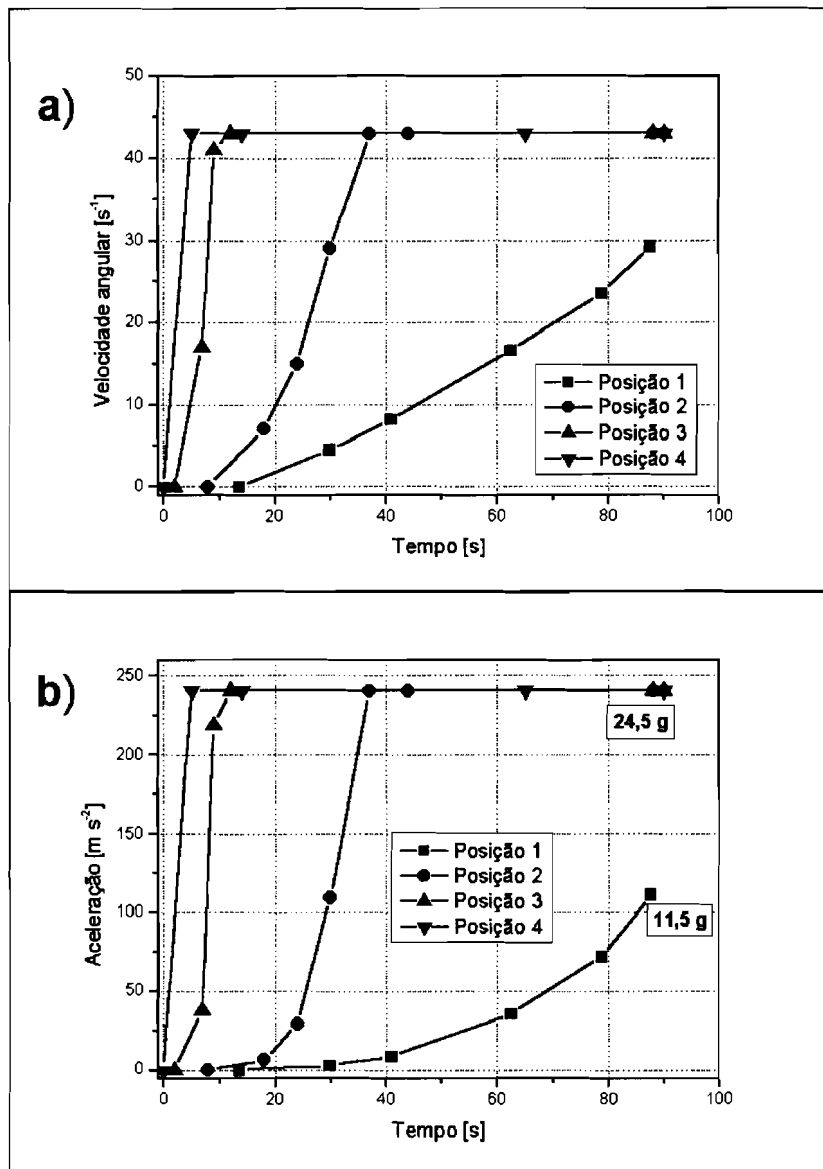


Figura 3.2 – Condições cinemáticas de centrifugação em função da duração do ciclo de centrifugação. Observa-se na generalidade dos casos a ocorrência de uma rampa de aceleração de duração t_{MAX} .
a) Velocidade angular;
b) Aceleração linear.
 [28, 29]

3.1.2.2 – Procedimento operativo

O procedimento operativo para produção de FGMMC's no forno de centrifugação pode subdividir-se em três grandes etapas: a preparação da carga, a preparação da câmara de vácuo, e a condução efectiva da operação de fundição.

3.1.2.2.1 – Preparação da carga

A preparação de uma carga destinada à fundição centrífuga implica o corte do MMC precursor, a fim de lhe conferir dimensões compatíveis com as do cadinho de fusão.

Tal corte era efectuada com uma máquina de corte rápido *Struers Discotom*, do DEM/UM, à qual foi adaptado um disco de corte diamantado, em aço, do tipo empregue para corte de mármore. Tal opção foi tomada por se revelar mais económica e eficaz do que a

utilização de um disco diamantado adaptado ao corte metalográfico. De facto, destinando-se o material a ser refundido, não existiam requisitos especiais quanto ao rigor dimensional do corte.

Ao partir de lingotes de um precursor comercial *Duralcan*TM (vide Capítulo 4), a carga era dividida em pequenos fragmentos de dimensões irregulares e forma cubóide, os quais eram posteriormente empilhados no interior do cadinho de fusão. Este procedimento era ditado por constrangimentos devidos às dimensões e à geometria dos lingotes, que dificultavam a sua fixação na máquina de corte.

Em contrapartida, ao preparar cargas a partir de precursores produzidos no equipamento de refundição, a fixação encontrava-se facilitada, em virtude da forma paralelepipedica e das dimensões mais reduzidas das amostras, permitindo a preparação de cargas monolíticas, as quais, além de serem mais facilmente inseridas no cadinho de fusão, ofereciam a vantagem adicional de uma mais eficiente transmissão de calor, conseguindo-se assim um aquecimento mais homogéneo do que no caso das cargas fragmentadas.

Uma vez cortada, cada carga era lavada em água corrente, para remoção das limalhas e restos do fluido de corte, sendo posteriormente limpa por ultra-sons em banho de acetona.

Imediatamente antes da montagem no interior da câmara de vácuo do conjunto constituído pela moldação, cadinhos e carga, esta última era sujeita a um estágio de 30 minutos numa mufla, a uma temperatura de 200 °C, a fim de eliminar a humidade adsorvida.

3.1.2.2.2 – Preparação da câmara de vácuo

Uma vez preparada a carga, havia que proceder à montagem, no interior da câmara de vácuo, dos elementos necessários à realização da experiência de fundição centrífuga. Dadas as velocidades de rotação atingidas durante a operação, e as massas consideráveis postas em movimento, a adequada colocação de cada elemento assumia uma extrema importância, por forma a preservar a integridade do equipamento e a segurança dos operadores – obrigatoriamente em número de dois, como salvaguarda contra qualquer possibilidade de acidente.

Após acondicionamento da carga no cadinho de fusão em grafite, este era por sua vez colocado no cadinho de vazamento com bica, em alumina.

Entretanto, o molde de grafite era posicionado no interior da sua câmara de aquecimento, garantindo um correcto alinhamento entre os orifícios existentes ao longo da parte superior da câmara e os orifícios correspondentes da metade superior do molde. Então,

caso se pretendessem recolher os valores das curvas de arrefecimento (na parede distal do molde e nas várias posições previstas ao longo da amostra, respectivamente a 2, 17 e 32 mm daquela), inseria-se um conjunto de termopares flexíveis de tipo K, com 1,6 mm de diâmetro, de forma a que as suas junções ficassem localizadas ao longo do eixo longitudinal da amostra – Figura 3.3.

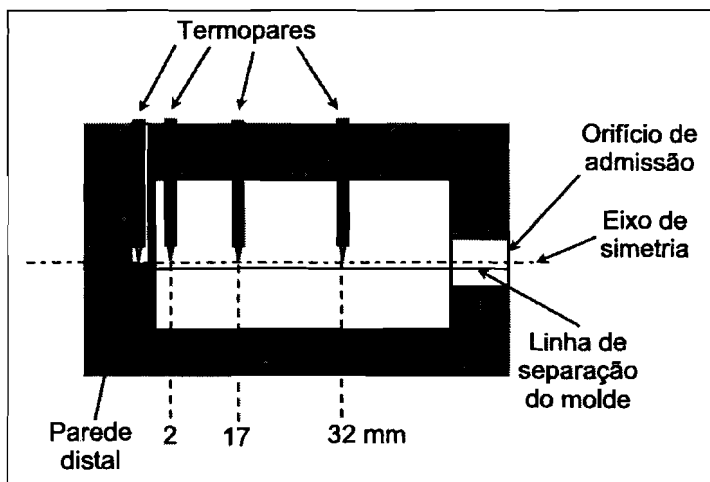


Figura 3.3 – Posicionamento dos termopares tipo K destinados à determinação de curvas de arrefecimento do FGMMC produzido. Após vazamento, os condutores dos termopares situados a 2, 17 e 32 mm da parede distal do molde permaneciam embebidos na amostra produzida.

Caso a recolha desses dados não estivesse prevista, os orifícios eram obstruídos com pequenos comprimentos do mesmo tipo de fio, por forma a evitar projecções de metal que, após solidificação, pudessem dificultar a extração do molde do interior da câmara de aquecimento.

Executadas estas montagens, os conjuntos câmara de aquecimento/molde e cadinho de vazamento/cadinho de fusão/carga eram colocados no interior da câmara de vácuo, convenientemente alinhados, intercalando entre ambos um gito de alumina, destinado a canalizar o fluxo de material projectado pela força centrífuga para o interior do molde de grafite.

Era também devidamente posicionada a cânula de alumina destinada a, através do sistema de selagem da janela de observação da câmara de vácuo, canalizar o termopar tipo K usado para controlar a temperatura do banho.

No caso de terem sido instalados termopares ao longo do molde, haveria ainda que ligar as extremidades de cada um aos terminais existentes na tampa da câmara de vácuo. De igual modo, ao pretender proceder ao vazamento com T_M superior à temperatura ambiente, tornava-se necessário ligar as extremidades do elemento resistivo de aquecimento do molde nos terminais correspondentes.

A câmara de vácuo era então fechada, e efectuava-se a instalação da bateria de

alimentação do módulo de registo de dados, posto o que o sistema era convenientemente equilibrado, através de um adequado posicionamento do contrapeso previsto para o efeito.

Por último, a tampa do forno de centrifugação era fechada, sendo o termopar de controle do banho passado através da abertura existente e posicionado no interior da respectiva cânula. Nos ensaios com aquecimento do molde, era também necessário fazer passar na mesma abertura o cabo de alimentação do elemento resistivo, ligando-o ao terminal existente no exterior da tampa da câmara de vácuo.

3.1.2.2.3 – Condução da fundição centrífuga

Terminadas as operações preparatórias, o processo de fundição iniciava-se através do estabelecimento de vácuo na câmara de vácuo. Para garantir uma mais eficiente remoção do ar presente no sistema, procedia-se a um ciclo constituído por dois períodos de injeção de árgon, intercalados com a evacuação da câmara, conforme exposto na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Ciclo de evacuação da câmara de vácuo para um ensaio de fundição centrífuga de FGMMC's.

Operação	Duração [min.]	ϕ [$m^3 s^{-1}$]
Evacuação	5	-
Injecção de Ar	5	4×10^{-5}
Evacuação	5	-
Injecção de Ar	5	4×10^{-5}
Evacuação	Variável	-

Simultaneamente, caso se pretendesse vaziar com o molde aquecido, iniciava-se a respectiva rampa de aquecimento.

A operação prosseguia quando se encontravam reunidas as seguintes condições: T_M estabilizada no valor pretendido; pressão na câmara de vácuo $p \approx 10^{-3}$ bar. Alinhava-se então o cadinho de quartzo da câmara de vácuo com a bobine de indução, e procedia-se à elevação desta, de forma a envolver aquele e desse modo promover o aquecimento da carga. Paralelamente, o botão de comando da duração da rampa de aceleração era colocado na posição pretendida.

O ciclo de aquecimento da carga era controlado manualmente, sendo a sua temperatura medida através da indicação do controlador *Shimaden FP-21* (vazamento para molde frio) ou de um multímetro dotado de uma função de leitura directa da temperatura (vazamento para molde aquecido), a que era ligado o termopar tipo K inserido na cânula de alumina. Refira-se que a deslocação da cânula constituía uma fonte de entrada de ar na câmara de vácuo, causando a elevação da pressão no interior desta para níveis da ordem de

$10^{-2} - 10^{-1}$ bar durante o ciclo de aquecimento.

O protocolo de aquecimento adoptado resultava numa rampa de aquecimento da carga, desde a temperatura ambiente até 850 °C, com uma duração de cerca de 30 minutos (embora com pequenas variações devidas às diferenças de massa entre as diversas cargas), correspondendo a uma velocidade de aquecimento média de $\approx 27 - 27,5$ °C min⁻¹.

Nos casos em que se pretendiam registar as curvas de arrefecimento do material, efectuava-se, cerca de 2 minutos antes de atingir a temperatura de vazamento, a ligação da unidade de registo de dados.

Uma vez atingida essa temperatura, retirava-se o termopar de controle da temperatura da carga, bem como, quando instalado, o cabo de alimentação do elemento resistivo do molde, e comandava-se a descida da bobine.

Nesta fase, enquanto um dos operadores executava as operações descritas, o outro procedia ao registo da duração da rampa de aceleração, tomando para instante inicial o momento da recolha da bobine, e como instante final o da indicação, no sistema de medição de velocidade, do valor de ω_{MAX} .

Terminado o ciclo de centrifugação, o FGMMC produzido arrefecia naturalmente no interior da câmara de vácuo, a qual era mantida sob vácuo. Uma vez passados 10 minutos sobre o final da centrifugação, era possível recolher o registo das temperaturas medidas ao nível dos diferentes termopares eventualmente incorporados na amostra e na parede do molde. Tendo em conta que o processo de aquisição começava algum tempo antes do ciclo de centrifugação, foi necessário estabelecer um critério definidor do início efectivo das curvas de arrefecimento registadas. Para tal, considerou-se como instante inicial o coincidente com a temperatura mais elevada de entre os valores registados.

A Figura 3.4 ilustra o ciclo térmico característico da produção de um FGMMC Al/SiC no forno de centrifugação.

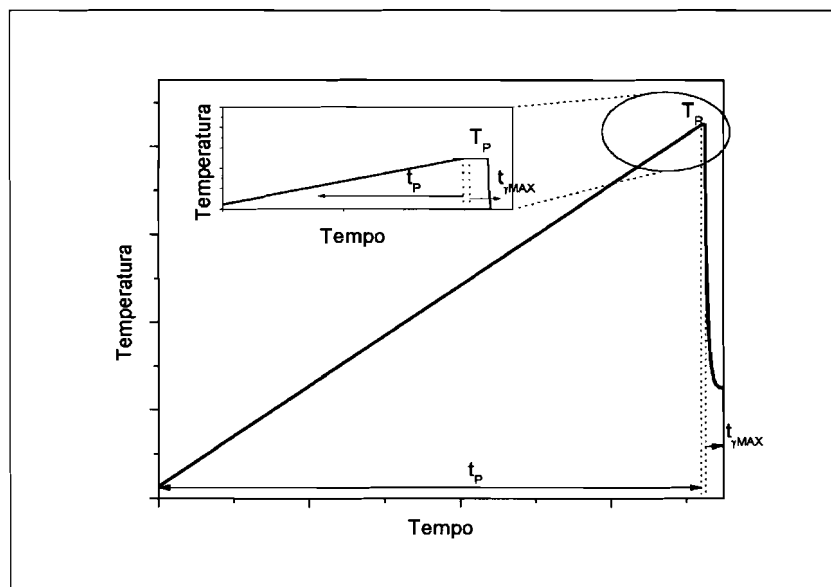


Figura 3.4 – Ciclo térmico correspondente à produção, no forno de centrifugação, de um FGMMC. No canto superior esquerdo apresenta-se um detalhe abrangendo o início do ciclo de centrifugação.

T_P – Temperatura de vazamento;
 t_P – duração da rampa de aquecimento;
 t_{MAX} – duração da rampa de aceleração.

3.1.2.3 – Produção de FGMMC's

A Tabela 3.6 resume as condições de processamento, MMC's precursores e aplicações dos FGMMC's considerados no decurso deste trabalho.

Tabela 3.6 – Condições de processamento das amostras de FGMMC's estudadas no presente trabalho. SC designa um MMC precursor produzido em laboratório, pela técnica de fundição com agitação, e RC um MMC precursor produzido em laboratório pela técnica de reofundição.

Condição	Amostras (1)	t_{MAX} [s]	T_P [°C]	T_M [°C]	Granulometria dos reforços [μm]	f_r (%)	Matriz	Precursor
A	F0; F1 (2)	5	850	25	12,3	0,1	Al – 10 Si – 2 Mg	SC Amostras M26 – M41
B	F2; F3	17		250				
C	F4 (2)	5						
D	F5	17						
E	F6; F7 (2)	5	750	25				
F	F8; F9	17		250				
G	F10	5	850		25	118,8		
H	F11	17						
I	F12; F13; F14 (3)	5						
J	F15; F16	17						
K	F17; F18; F19 (4); F20 (4)	5	750	20	37,4	0,2 (7)	Al – 9,5 Si – 0,55 Mg	Duralcan™ F3S-20S
L	F21; F22; F23 (3)	17						
M	F24	6						
N	F25	7,5						
O	F26	24	750	20	12	0,1	Al – 7 Si – 0,3 Mg	RC Amostra M1
P	F27 (5)	9						

(1) – destinadas ao estudo dos efeitos dos parâmetros de processamento da fundição centrífuga e das propriedades dos MMC's precursores nos gradientes de propriedades dos FGMMC's (vide Capítulo 6), com excepção de F14, F19, F20, F23 e F27;

(2) – cumulativamente, destinadas ao estudo das características interfaciais dos FGMMC's (vide Capítulo 7);

(3) – destinadas à realização de ensaios de tribo corrosão (vide Capítulo 8);

(4) – destinada à realização de ensaio de desgaste a seco (vide Capítulo 8);

(5) – destinada ao estudo por microtomografia de raios-X com radiação de sincrotrão das características interfaciais dos FGMMC's (vide Capítulo 7);

(6) – valores estimados a partir da Equação 3.1, com excepção de F24 a F26;

(7) – valores indicados pelo fabricante do MMC precursor.

As amostras produzidas exibiam forma cilíndrica, com 40 mm de diâmetro e um comprimento da mesma ordem de grandeza – Figura 3.5.



Figura 3.5 – Amostra de FGMMC produzida por fundição centrífuga no forno de centrifugação *Titanacast 700 μP Vac.* A amostra encontra-se alojada no interior de uma das metades do molde de grafite, cuja entrada se encontra voltada para o observador.

3.1.3 – Fundição de ligas de alumínio em forno de indução

Ao contrário das técnicas de fundição até agora descritas, a fundição de ligas de alumínio em forno de indução com vazamento em lingoteira revestiu-se simplesmente de um papel de apoio, à qual se tornou necessário recorrer por não se encontrar disponível comercialmente uma liga com a composição química pretendida.

As razões conducentes à necessidade de preparação da liga Al – 10 Si – 2 Mg encontram-se explicitadas no Capítulo 4, enquanto os cálculos relativos à sua elaboração a partir de três ligas comerciais constam do Anexo C.

O equipamento utilizado para elaboração da liga foi um forno de indução *Inductotherm V.I.P. 50R Power-Trak*, existente no DEM/UM, dotado de um cadinho de grafite, não dispondo de controle de atmosfera. A monitorização da temperatura do banho foi realizada através de um termopar de tipo K, inserido numa cânula de grafite e ligado ao sistema de controle *Termolab* contendo o controlador de temperatura *Shimaden FP-21* anteriormente referido a propósito do forno de centrifugação.

A elaboração efectiva da quantidade de material necessária foi repartida por quatro fusões distintas, em todas se procedendo ao vazamento em lingoteira de aço.

3.2 – Ensaios de desgaste e tribocorrosão de FGMMC's

Estando os FGMMC's pertencentes ao sistema Al/SiC fortemente vocacionados para aplicações exigindo uma elevada resistência ao desgaste [22, 23, 28-35], tornava-se

necessário, como meio de validação do método utilizado na sua produção, testá-los nesse âmbito.

No entanto, tendo em conta que as aplicações práticas deste tipo de materiais envolvem frequentemente algum tipo de lubrificação, era igualmente importante procurar avaliar os efeitos relacionados com a corrosão susceptíveis de ocorrer de forma concomitante com o desgaste.

Nesse sentido, amostras seleccionadas de FGMMC's foram sujeitas a ensaios de desgaste, com (ensaios de **tribocorrosão**) e sem lubrificação (ensaios de **deslizamento a seco**); na primeira situação, para além da determinação de parâmetros de desgaste, procedeu-se à monitorização dos respectivos potenciais em circuito aberto (OCP).

3.2.1 – Descrição do equipamento

Para a realização dos referidos ensaios, foi utilizado um tribómetro construído no DEM/UM, vocacionado para a realização de **ensaios pino-disco**.

Porém, devido a constrangimentos impostos pela necessidade de recolha do sinal eléctrico no decurso dos ensaios de tribocorrosão, o equipamento teve de ser adaptado a uma geometria invertida, situando-se o pino uma posição inferior, animado de um movimento de rotação em torno de um eixo não concêntrico com o seu eixo de simetria, e mantendo-se o disco numa posição estática, apoiado naquele. Para o efeito, foi projectada e construída em acrílico uma célula especialmente adaptada – Figura 3.6a) – que foi utilizada não apenas nos ensaios de tribocorrosão, mas também nos ensaios de deslizamento a seco.

Por sua vez, a adopção de uma geometria de ensaio invertida obrigou ao constrangimento do braço oscilante do tribómetro, originalmente concebido para suportar o pino, mas utilizado nos ensaios realizados como suporte do disco. O braço oscilante, embora permanecendo livre para se mover verticalmente, era restringido na sua capacidade de movimento horizontal. A necessidade de tal restrição constitui uma particularidade da geometria específica utilizada. Com efeito, no caso da geometria clássica pino-disco, o pino, suportado por um braço oscilante, é aplicado verticalmente sobre o disco numa posição excêntrica; o ponto de contacto entre as duas peças permanece fixo relativamente a um referencial exterior; porém, a rotação do disco, ao renovar ciclicamente a região coincidente com esse ponto, conduz à formação de uma pista de desgaste de forma circular. A força lateral resultante desenvolvida pelo braço oscilante contra uma célula de carga constitui uma medida directa da força de atrito entre os dois constituintes do tribosistema. Pelo contrário, com a geometria invertida (disco sobre pino), e na ausência de qualquer restrição do braço

oscilante, o qual tem agora como função o suporte do disco, existiria uma tendência para o arrastamento deste para fora da sua posição correcta, pelo que a trajectória descrita pelo pino à sua superfície não teria um carácter cíclico; o resultado seria não apenas a ausência de uma pista de desgaste resultante de um contacto repetitivo e prolongado entre os dois materiais, mas o final prematuro do ensaio.

Como última alteração, também a geometria dos discos teve de ser adaptada às condições de ensaio, sendo dotados de um pequeno veio de fixação excêntrico na face posterior, afastado 3 mm do centro – Figura 3.6b).

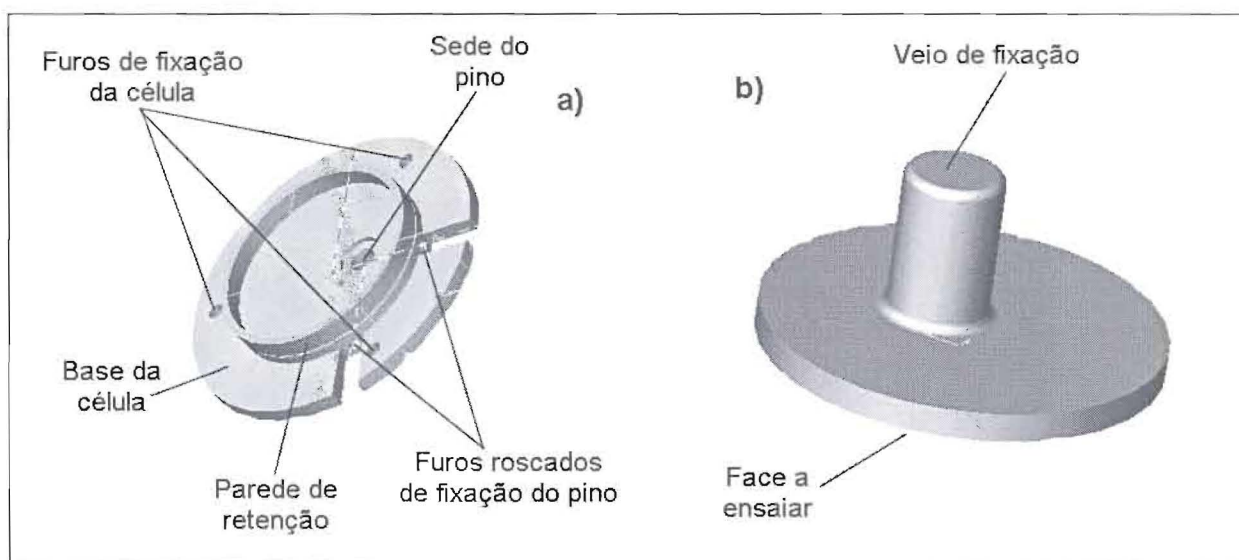


Figura 3.6 – a) Célula para ensaios de tribocorrosão e de deslizamento a seco, numa configuração pino-disco invertida; **b)** disco destinado aos mesmos ensaios, maquinado a partir de um FGMMC.

Tal conjunto de adaptações traduziu um compromisso, uma vez que a possibilidade de recolha do sinal eléctrico acarretou um conjunto de limitações.

A primeira dessas limitações deriva directamente da geometria do ensaio. Com efeito, da utilização da geometria clássica resulta por vezes a reincorporação parcial dos resíduos soltos de desgaste nas tribocamadas, onde contribuem para o papel protector desempenhado por estas [32]; tal retenção é mais difícil de ocorrer no caso da geometria invertida, já que os resíduos tendem a ser removidos da superfície por acção da gravidade.

Por outro lado, o constrangimento em termos dos graus de liberdade do braço oscilante, ao impor uma força tangencial parasita, retira a possibilidade de registo da força de atrito desenvolvida entre o pino e o disco.

Finalmente, a geometria particular dos discos ensaiados não facilita uma centragem rigorosa, pelo que, uma vez retirados do tribómetro, se torna praticamente impossível assegurar a sua recolocação na posição original; deste modo, a determinação de coeficientes

de desgaste em etapas intermédias dos ensaios não constitui uma opção viável, pelo que apenas é possível, para cada tribosistema ensaiado, calcular um coeficiente de desgaste global, referente ao final do ensaio.

Ao tribómetro, dotado da célula de tribocorrosão, foi adicionado um sistema de alimentação gota-a-gota do fluido lubrificante, o qual consistiu em água destilada.

Durante a realização dos ensaios de tribocorrosão, o sistema foi instrumentado mediante a utilização de um potencióstato *Radiometer Analytical Voltalab PGZ100*, ao qual se ligavam um eléctrodo auxiliar (Pt), um eléctrodo de referência (ESC – eléctrodo saturado de calomelanos), e um eléctrodo de trabalho, constituído pelo próprio disco compósito. Na Figura 3.7 apresentam-se dois aspectos da montagem.

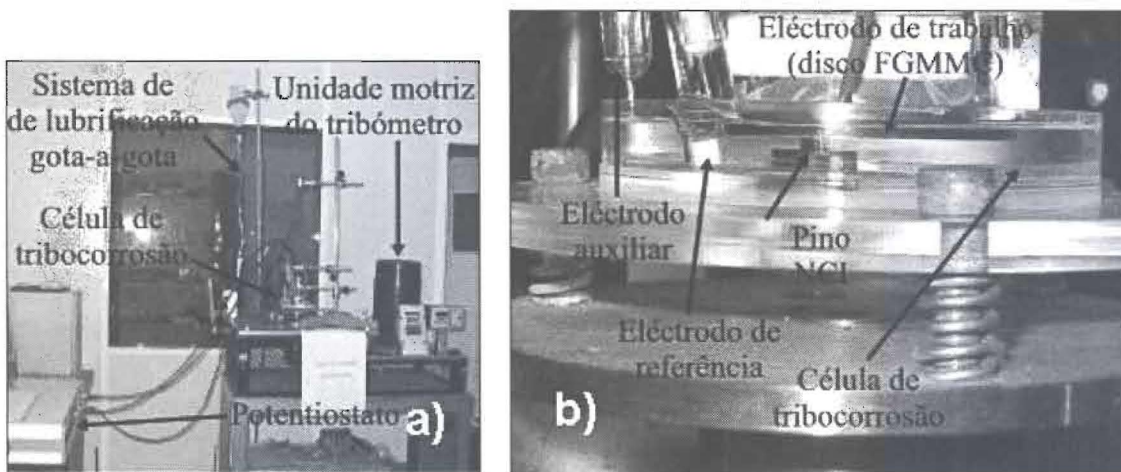


Figura 3.7 – a) Montagem experimental empregue nos ensaios de tribocorrosão. **b)** Detalhes da célula de tribocorrosão, ilustrando o posicionamento do disco ensaiado (eléctrodo de trabalho), do pino NCI e dos eléctrodos auxiliar (Pt) e de referência (ESC). (adaptado de [36])

3.2.2 – Preparação das amostras

Os discos ensaiados foram maquinados nas oficinas do DEM/UM, de forma a testar uma superfície tão próxima quanto realizável da superfície distal dos FGMMC's, apresentando a face a testar uma área de $12,6 \text{ cm}^2$ ($\varnothing \approx 40 \text{ mm}$).

Os pinos em ferro fundido nodular (NCI), de composição Fe – 3,3 C – 2,0 Si – 0,5 Mn – 0,08 S (max.) – 0,2 P (max.) [30, 32-35, 37, 38], usados como superfície oponente nos ensaios, foram igualmente aí maquinados, apresentando a sua superfície de contacto uma área de $7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ ($\varnothing \approx 3 \text{ mm}$).

Na condução das experiências, as superfícies de teste dos discos e pinos começaram por ser polidas de acordo com um método de polimento automático adiante descrito (método AP3, Tabela 3.10), sendo posteriormente objecto de limpeza por ultra-sons em banho de

acetona.

Tendo em vista a posterior determinação dos coeficientes de desgaste, cada um foi então sujeito a uma série de 10 pesagens – recorrendo-se para tal a uma balança analítica *Metler AE240* (precisão: 10^{-5} g) – considerando-se a média dos valores registados.

A Figura 3.8 contém um esquema relativo à ligação do eléctrodo de trabalho e respectivo isolamento, durante os ensaios de **tribocorrosão**. A superfície exterior dos discos e pinos – excluindo as respectivas superfícies de teste – era revestida por um verniz isolante. Este revestimento destinava-se simultaneamente a prevenir que quaisquer fenómenos de corrosão afectassem outras superfícies para além das de teste; servia igualmente para isolar electricamente as amostras da estrutura metálica do tribómetro. No caso dos discos, esse revestimento era aplicado sobre a extremidade de um condutor flexível em cobre, mantido em contacto com a face posterior do disco, e destinado à recolha do sinal eléctrico; tal procedimento permitia selar o contacto eléctrico entre o condutor de cobre e o disco composto, precavendo dessa forma qualquer possibilidade de curto-circuito.

Para montagem, a face posterior do disco recebia ainda a aplicação de uma película aderente de *Parafilm™*, destinada a reforçar mecanicamente a camada de verniz nas áreas onde este entraria em contacto com o dispositivo de fixação, o qual consistia numa bucha de aperto cónico. Esta, por sua vez, era fixada no braço oscilante do tribómetro, aprisionando entre este e o disco a ensaiar um *o-ring*, cuja função consistia em pressionar a região do contacto eléctrico, evitando dessa forma o seu afrouxamento durante o ensaio.

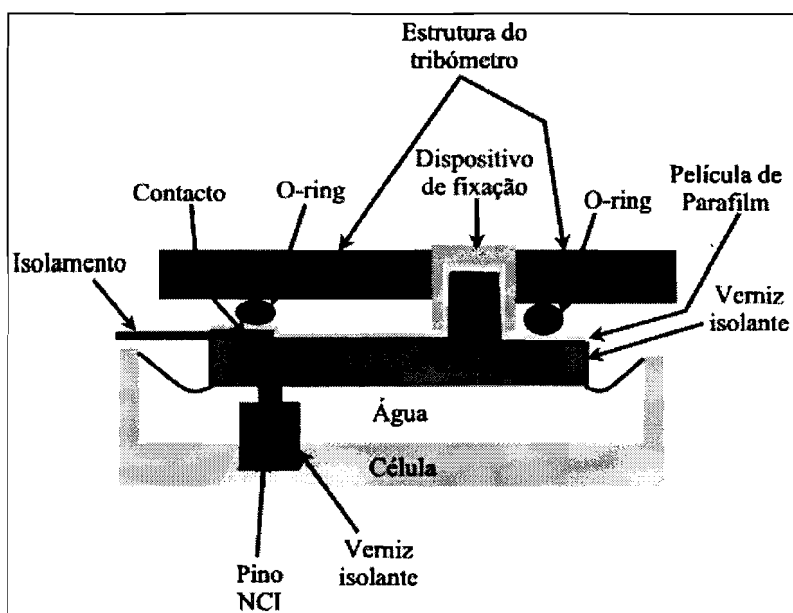


Figura 3.8 – Esquema representativo da montagem do eléctrodo de trabalho. A presença do verniz resistente à água e da película de *Parafilm™* destinam-se a assegurar o isolamento eléctrico relativamente à massa do tribómetro.

Após colocação do pino e do disco devidamente isolados, todo o conjunto era

devidamente nivelado e equilibrado, através de um sistema de contrapesos previsto para o efeito. Procedia-se então ao constrangimento do braço oscilante., o qual permanecia livre de se mover verticalmente, mas era restringido na sua capacidade de movimento horizontal. A finalizar a preparação, era colocada verticalmente sobre o disco uma massa calibrada, destinada a assegurar a força normal aplicada durante o ensaio, bem como a extremidade do sistema de lubrificação gota-a-gota.

3.2.3 – Realização dos ensaios

3.2.3.1 – Ensaio de deslizamento a seco

Caso se pretendesse realizar um ensaio de deslizamento a seco, não havia lugar à aplicação da camada de verniz, da película protectora ou do contacto eléctrico, mas o procedimento de nivelamento, equilibragem e limitação dos movimentos do braço oscilante era equivalente.

As condições de deslizamento, comuns aos ensaios de tribocorrosão e de deslizamento a seco, foram as seguintes: força normal $F = 5 \text{ N}$; velocidade de deslizamento $v = 0,3 \text{ m s}^{-1}$; distância de deslizamento $x = 50000 \text{ m}$.

Após o final do respectivo ensaio, os discos e pinos eram imediatamente submetidos a uma operação de limpeza por ultra-sons em banho de acetona, sendo então cada um sujeito a uma nova série de 10 pesagens.

Os coeficientes de desgaste, K , foram calculados com base na Equação 3.2:

$$K = \frac{\Delta V}{F x} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

onde ΔV representa a variação de volume, calculada a partir da variação de massa, $\langle \Delta m \rangle$ (determinada a partir das médias das massas medidas antes e após o ensaio), com base em:

$$\Delta V = \frac{\langle \Delta m \rangle}{f_R \rho_R + (1 - f_R) \rho_M} \quad (\text{Eq. 3.3a})$$

para o caso dos FGMMC's (admitindo a inexistência de porosidade) [39], e em:

$$\Delta V = \frac{\langle \Delta m \rangle}{\rho_P} \quad (\text{Eq. 3.3b})$$

para os pinos. Os valores considerados para as massas volúmicas foram respectivamente $\rho_R = \rho_{SiC} = 3,2 \text{ g cm}^{-3}$ [8] para os reforços cerâmicos, $\rho_M = \rho_{[Al]} = 2,7 \text{ g cm}^{-3}$ [8, 9] para a matriz metálica e $\rho_P = \rho_{NCl} = 8 \text{ g cm}^{-3}$ para os pinos NCl.

Note-se, no que respeita à Equação 3.3a), que em rigor, nos FGMMC's, o valor de f_R é variável de ponto para ponto, ao longo da direcção perpendicular à superfície dos discos ensaiados. Contudo, conforme se verificará no Capítulo 6, os gradientes de variação de f_R , nas condições de centrifugação utilizadas, são em geral suaves. Além do mais, as regiões desgastadas apresentam profundidades reduzidas (alguns micrómetros). Por conseguinte, o erro resultante de considerar constante o valor de f_R daquela equação pode considerar-se desprezável.

3.2.3.2 – Ensaio de tribocorrosão

No caso dos ensaios de tribocorrosão, após a equilibragem do sistema procedia-se à colocação dos restantes eléctrodos, sendo a célula de tribocorrosão cheia com água destilada até um nível situado entre a face de teste do disco e a sua face posterior.

Tinha então início o registo de OCP, o qual era mantido até à estabilização desse parâmetro. Seguidamente dava-se início ao ensaio de desgaste, iniciando-se simultaneamente um novo registo da evolução daquele potencial.

As condições de deslizamento eram equivalentes às dos ensaios de desgaste a seco ($F = 5 \text{ N}$; $v = 0,3 \text{ m s}^{-1}$; $x = 50000 \text{ m}$), sendo no final do ensaio as amostras limpas e pesadas da forma descrita em 3.2.3.1, e procedendo-se à determinação dos coeficientes de desgaste de acordo com a Equação 3.3.

Após a realização dos ensaios, as superfícies de teste dos discos e pinos foram objecto de observação por microscopia electrónica de varrimento.

3.3 – Técnicas de caracterização de materiais

Ao longo das diferentes etapas do trabalho, diversas técnicas de caracterização foram aplicadas, tendo em vista a elucidação de diversos aspectos resultantes do processamento ou das condições de serviço do material objecto de estudo. Essas técnicas e as suas aplicações encontram-se resumidas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Resumo das técnicas experimentais de caracterização utilizadas no decurso deste trabalho.

Técnica	Aplicações
Difracção <i>laser</i> LALLS	Determinação da distribuição granulométrica das partículas de SiC
Espectrometria de emissão óptica OES	Determinação da composição química das ligas de alumínio
Análise térmica diferencial DTA	Estabelecimento de curvas de solidificação das ligas de alumínio
Difracção de raios-X XRD	Caracterização cristaloquímica de partículas de SiC Caracterização cristaloquímica de ligas de alumínio Determinação de alterações químicas em ligas de alumínio e MMC's Estudo dos gradientes de propriedades em FGMMC's
Densitometria	Determinação do teor de reforços em MMC's
Dureza Vickers	Determinação dos gradientes de propriedades em FGMMC's
Microscopia óptica OM	Observação de microestruturas
Microscopia óptica e análise quantitativa de imagem OM/QIA	Quantificação da evolução morfológica de ligas de alumínio reovazadas Determinação dos gradientes de distribuição de partículas de SiC em FGMMC's
Microscopia electrónica de varrimento SEM	Observação morfológica das partículas de SiC
Microscopia electrónica de varrimento e espectrometria de dispersão de energias SEM/EDS	Identificação de microconstituintes e estudo de interfaces em FGMMC's
Microscopia de força atómica AFM	Observação da topografia de amostras de FGMMC's
Microscopia electrónica de transmissão TEM	Observação de interfaces em FGMMC's
Microtomografia de raios-X com radiação de sincrotrão SXMT	Estudo dos gradientes de propriedades em FGMMC's Observação de interfaces em FGMMC's

Estas técnicas serão seguidamente apresentadas, com a preocupação de uma identificação inequívoca das amostras a que foram aplicadas, bem como das especificidades (origem, geometria e dimensões) destas e dos métodos utilizados na sua preparação. Igualmente se procederá à correcta identificação dos equipamentos utilizados, assim como das condições de ensaio aplicadas em cada caso, e se apresentarão, nos casos pertinentes, os métodos de tratamento aplicados aos resultados obtidos.

No entanto, antes ainda de considerar detalhadamente cada uma das técnicas acima mencionadas, será útil considerar um conjunto de operações prévias indispensáveis à aplicação da grande maioria delas: os diferentes métodos de corte e preparação superficial aplicados às amostras destinadas às diversas técnicas de caracterização.

3.3.1 – Corte e polimento de amostras

3.3.1.1 – Operações de corte

A execução do corte das amostras constitui, para quase todas as técnicas de caracterização empregues no presente trabalho, uma condicionante de primeira ordem para a obtenção dos resultados pretendidos.

Na generalidade dos casos, o método de corte seleccionado foi ditado pelos condicionalismos, em termos da geometria das amostras, impostos pelas técnicas a que as mesmas se destinavam. Os detalhes referentes aos métodos utilizados constam da Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Processos de corte (MC) utilizados na preparação das amostras estudadas no presente trabalho.

Método	Aparelho	Superfície do corte	Espessura do disco [mm]	Instituição	Finalidade
MC1	<i>Struers Labotom</i>	Disco SiC	≈ 2,5	DCM – Dep. de Ciências dos Materiais Fac. De Ciências e Tecnologia Univ. Nova de Lisboa DEM – Dep. De Eng ^a Mecânica Escola de Engenharia Universidade do Minho	Ligas de alumínio não reforçadas: - OES; - XRD; - OM.
MC2	<i>Struers Accutom</i>	Disco diamantado	≈ 1,7	DCM – Dep. de Ciências dos Materiais Fac. De Ciências e Tecnologia Univ. Nova de Lisboa	Ligas de alumínio não reforçadas: - DTA.
MC3	<i>Buehler Isomet 1000</i>	Disco diamantado	≈ 1,7	DEM – Dep. De Eng ^a Mecânica Escola de Engenharia Universidade do Minho	Ligas de alumínio não reforçadas: - DTA; MMC's: - XRD; - OM; FGMMC's: - XRD; - OM; - SEM; - AFM; - TEM.

No caso dos FGMMC's, todas as amostras produzidas, com excepção das destinadas aos ensaios de desgaste ou de tribocorrosão, foram sujeitas a um corte inicial, pelo método MC3, destinado a seccioná-las segundo um plano longitudinal. Esse corte era efectuado de forma a que, após polimento, uma das metades obtida – adiante designada por **metade inferior** – apresentasse à superfície um plano tão próximo quanto possível do plano de simetria cilíndrica do material; conseqüentemente, a outra metade – **metade superior** – apresentaria, após polimento, uma superfície afastada ≈ 2 mm do plano de simetria cilíndrica. Nos casos em que se havia procedido à implantação de termopares para registo de curvas de arrefecimento, os restos destes ficavam confinados à metade superior do FGMMC.

Quando pertinente, a geometria particular adoptada para cada tipo de ensaio será explicitada à medida que as diferentes técnicas de caracterização forem apresentadas.

3.3.1.2 – Métodos de polimento

Embora a literatura refira uma grande variedade de métodos e procedimentos para o polimento de compósitos Al/SiC_p [40-43], o método mais adequado deve ser sempre objecto

de optimização, tendo em conta a natureza específica das amostras a processar e o tipo de observação a realizar.

No polimento de amostras destinadas aos diferentes tipos de análise, empregou-se um conjunto de métodos de polimento, resumidos nas Tabelas 3.9 e 3.10.

Tabela 3.9 – Métodos de polimento manual (MP) empregues no decurso do presente trabalho.

Método		MP1	MP2 (modificado de [42])
Aplicação		Ligas não reforçadas ⁽¹⁾ : - OES; - XRD; FGMMC's ⁽²⁾ : - dureza Vickers; - XRD.	Ligas não reforçadas ⁽³⁾ : - OM/QIA MMC's ⁽⁴⁾ : - OM.
Equipamento		-	Polidora <i>Struers DP-U2</i>
Instituição		-	DCM – Dep. de Ciências dos Materiais Fac. De Ciências e Tecnologia Univ. Nova de Lisboa
Montagem		-	Resina epóxida <i>Struers Epofix</i>
1º passo	SUBSTRATO	Papel	Disco <i>Struers Diadisc</i>
	ABRASIVO	Lixa SiC 180 <i>mesh</i>	Diamante 40 µm
	LUBRIFICANTE	Água	Água
2º passo	SUBSTRATO	Papel	Pano <i>Struers Plan</i>
	ABRASIVO	Lixa SiC 320 <i>mesh</i>	Diamante 9 µm
	LUBRIFICANTE	Água	Solução <i>Struers Blue Lubricant</i>
3º passo	SUBSTRATO	Papel	Pano <i>Struers Pan</i>
	ABRASIVO	Lixa SiC 400 <i>mesh</i>	Diamante 3 µm
	LUBRIFICANTE	Água	Solução <i>Struers Blue Lubricant</i>
4º passo	SUBSTRATO	Papel	-
	ABRASIVO	Lixa SiC 600 <i>mesh</i>	-
	LUBRIFICANTE	Água	-
5º passo	SUBSTRATO	Papel	-
	ABRASIVO	Lixa SiC 800 <i>mesh</i>	-
	LUBRIFICANTE	Água	-

⁽¹⁾ – vide Capítulo 4; ⁽²⁾ – vide Capítulo 6; ⁽³⁾ – vide Capítulo 5;

No caso do polimento automático de amostras de FGMMC's destinadas à análise quantitativa de imagens obtidas por microscopia óptica, o método AP1A garantia resultados satisfatórios quando os reforços apresentavam maiores dimensões; porém, com reforços de menor granulometria, o mesmo método originava por vezes defeitos de preparação (arranque de partículas de reforço e riscos na matriz) que desaconselhavam a sua aplicação para fins de OM/QIA.

Nesses casos, o método AP2 resultou mais aconselhável. Posteriormente, em virtude da qualidade de preparação conseguida, este método passou a ser aplicado rotineiramente na preparação de amostras destinadas a outros tipos de observação, como SEM e AFM.

Quanto ao método AP1B, resultou de um expediente tornado necessário por uma avaria temporária do braço de polimento utilizado na implementação de AP1A. Dado que as gamas de força disponíveis no equipamento disponibilizado no INEGI – Instituto de Investigação em Engenharia e Gestão Industrial – não são coincidentes com as do

equipamento utilizado no DEM/UM, houve que proceder a adaptações do método de polimento.

Tabela 3.10 – Métodos de polimento automático (AP) empregues no decurso do presente trabalho.

Método	AP1A	AP1B (1)	AP2 (adaptado de [43])	AP3	
Aplicação	FGMMC's: - MO/QIA (2).	FGMMC's: - MO/QIA (2).	FGMMC's: - MO/QIA (2); - SEM (1); - AFM (1).	MMC's: - XRD (3) FGMMC's: - XRD (1) - TEM (4,5) - desgaste e tribocorrosão (6) Pinos NCI: - desgaste e tribocorrosão	
Equipamento	Polidora <i>Struers RotoPol-21</i> + braço de polimento <i>Struers RotoForce-3</i>	Polidora <i>Struers DP-U</i> + braço de polimento <i>Struers Pedemax</i>	Polidora <i>Struers RotoPol-21</i> + braço de polimento <i>Struers RotoForce-3</i>	Polidora <i>Struers RotoPol-21</i> + braço de polimento <i>Struers RotoForce-3</i>	
Instituição	DEM – Dep. De Engª Mecânica Escola de Engenharia Universidade do Minho	INEGI – Inst. de Investigação em Engª e Gestão Industrial	DEM – Dep. De Engª Mecânica Escola de Engenharia Universidade do Minho	DEM – Dep. De Engª Mecânica Escola de Engenharia Universidade do Minho	
Montagem	Resina epóxida <i>Struers Epofix</i>	Resina epóxida <i>Struers Epofix</i>	Resina epóxida <i>Struers Epofix</i>	Resina epóxida <i>Struers Epofix</i>	
Nº amostras simultâneas		6	4	6	
1º passo	SUBSTRATO	Disco <i>Struers Piano 120</i>	Disco <i>Struers Piano 120</i>	Disco <i>Struers Diadisc</i>	Disco <i>Struers Diadisc</i>
	ABRASIVO	Diamante 120 <i>mesh</i>	Diamante 120 <i>mesh</i>	Diamante 40 µm	Diamante 40 µm
	FORÇA [N]	70 - 100	120	60	60
	TEMPO [s]	Até planaridade	Até planaridade	Até planaridade	Até planaridade
	LUBRIFICANTE	Água	Água	Água	Água
2º passo	SUBSTRATO	Disco <i>Struers Allegro 120</i>	Disco <i>Struers Piano 120</i>	Papel	Papel
	ABRASIVO	Diamante 9 µm	Diamante 120 <i>mesh</i>	Lixa SiC 400 <i>mesh</i>	Lixa SiC 180 <i>mesh</i>
	FORÇA [N]	160	60	60	60
	TEMPO [s]	600	180	60	60
	LUBRIFICANTE	Solução <i>Struers Green Lubricant</i>	Água	Água	Água
3º passo	SUBSTRATO	Pano <i>Struers Nap</i>	Disco <i>Struers Allegro 120</i>	Papel	Papel
	ABRASIVO	Diamante 3 µm	Diamante 9 µm	Lixa SiC 800 <i>mesh</i>	Lixa SiC 320 <i>mesh</i>
	FORÇA [N]	120	120	60	60
	TEMPO [s]	300	300	60	60
	LUBRIFICANTE	Solução <i>Struers Green Lubricant</i>	Solução <i>Struers Green Lubricant</i>	Água	Água
4º passo	SUBSTRATO	-	Pano <i>Struers Dur</i>	Papel	Papel
	ABRASIVO	-	Diamante 3 µm	Lixa SiC 1200 <i>mesh</i>	Lixa SiC 400 <i>mesh</i>
	FORÇA [N]	-	120	60	60
	TEMPO [s]	-	300	60	60
	LUBRIFICANTE	-	Solução <i>Struers Green Lubricant</i>	Água	Água
5º passo	SUBSTRATO	-	Pano <i>Struers Nap</i>	Pano <i>Presi RAM</i>	Papel
	ABRASIVO	-	Diamante 1 µm	Diamante 6 µm	Lixa SiC 600 <i>mesh</i>
	FORÇA [N]	-	90	60	60
	TEMPO [s]	-	180	300	60
	LUBRIFICANTE	-	Solução <i>Struers Green Lubricant</i>	Solução <i>Struers Green Lubricant</i>	Água

Tabela 3.10 (cont.) – Métodos de polimento automático (AP) empregues no decurso do presente trabalho.

Método	AP1A	AP1B ⁽¹⁾	AP2 (adaptado de [43])	AP3	
6º passo	SUBSTRATO	-	-	Pano <i>Presi RAM</i>	Papel
	ABRASIVO	-	-	Diamante 3 µm	Lixa SiC 800 mesh
	FORÇA [N]	-	-	60	60
	TEMPO [s]	-	-	90	60
	LUBRIFICANTE	-	-	Solução <i>Struers Green Lubricant</i>	Água
7º passo	SUBSTRATO	-	-	Pano <i>Presi SUPRA</i>	-
	ABRASIVO	-	-	Solução de alumina <i>Presi SPM 0,25 µm</i> (½ SPM + ½ água)	-
	FORÇA [N]	-	-	60	-
	TEMPO [s]	-	-	180	-
	LUBRIFICANTE	-	-	-	-

⁽¹⁾ – Adaptação do método AP1A ao equipamento disponível no INEGI; ⁽²⁾ – vide Capítulo 6; ⁽³⁾ – vide Capítulo 5; ⁽⁴⁾ – vide Capítulo 7; ⁽⁵⁾ – aplicados apenas os passos 1 a 5; ⁽⁶⁾ – vide Capítulo 8; os discos e pinos destinados aos ensaios de desgaste e tribocorrosão foram polidos sem montagem em resina.

Relativamente ao método AP3, estava vocacionado para a preparação de superfícies que não se destinassem a uma observação directa, como sucedia com as superfícies dos discos e pinos utilizados nos ensaios de desgaste e tribocorrosão, ou com as amostras destinadas a XRD ou a TEM.

No último caso – amostras para observação em TEM – a preparação iniciava-se pelo corte – método MC3, Tabela 3.8 – de uma lâmina com cerca de 1,5 mm de espessura. Esta não era montada no interior de um disco de resina, mas sim colada com cianoacrilato à superfície do mesmo. Numa primeira fase procedia-se a um desbaste extensivo da face exposta, sendo posteriormente a amostra descolada, mediante imersão prolongada em acetona. Após lavagem por ultra-sons, a lâmina resultante era de novo colada num disco de resina, de forma a expor a face até aí mantida intacta. O desbaste prosseguia então até se obter uma amostra livre de empenos com uma espessura próxima de 0,1 mm.

3.3.2 – Difracção laser (LALLS)

A dispersão *laser* de baixos ângulos (*Low Angle Laser Light Scattering* – LALLS), correntemente designada como **difracção laser**, permite determinar a distribuição estatística dos diâmetros equivalentes de uma amostra de partículas que, suspensas num fluido animado de um movimento turbulento, se interpõem entre um feixe de luz coerente – *laser* – e um detector, ocasionando a dispersão da radiação luminosa incidente [44].

Neste trabalho foram analisados cinco lotes distintos de partículas de SiC (vide Capítulo 4), recorrendo para tal a um equipamento *Coulter LS230* existente no Departamento

de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro (DECV/UA).

As amostras foram inicialmente dispersas em etanol, sendo por sua vez a suspensão resultante dispersa em meio aquoso, que funcionou como fluido portador.

3.3.3 – Espectrometria de emissão óptica (OES)

Na **espectrometria de emissão óptica com excitação por arco eléctrico** (*Spark Source Optical Emission Spectroscopy* – OES)^v, procede-se à análise do espectro de radiação óptica emitida por uma amostra metálica sólida, cuja superfície, sob protecção de um fluxo de argon, sofre evaporação mediante a aplicação de uma rápida sucessão de descargas eléctricas de elevada intensidade. A análise desse espectro permite, por comparação com padrões de calibração, determinar a composição química da amostra [45].

A técnica foi aplicada a amostras representativas retiradas dos lingotes de cada uma das ligas de partida consideradas (*vide* Capítulo 4), bem como às amostras processadas por reofundição A0 a A4 anteriormente referidas (*vide* Capítulo 5 quanto aos resultados correspondentes).

Cada amostra foi cortada segundo o método MC1 – Tabela 3.8 – de forma a apresentar dimensões convenientes, e polida segundo o método MP1 – Tabela 3.9.

Para a realização das análises foi utilizado um espectrómetro *Gandke & Schubert*, pertencente ao CINFU – Centro de Formação Profissional da Indústria da Fundição.

3.3.4 – Análise térmica diferencial (DTA)

O fundamento da análise térmica diferencial (DTA) consiste na determinação da diferença de temperatura registada entre um padrão (geralmente inerte, na gama de temperaturas em que decorre o ensaio) e a amostra a analisar, enquanto ambas são submetidas a uma rampa de aquecimento (ou arrefecimento) pré-determinada [46, 47]. No presente trabalho, a técnica foi utilizada com a finalidade de determinar a extensão do intervalo de solidificação de cada liga, bem como de estimar a taxa de variação de fase sólida primária nesse intervalo.

Para estudo por DTA, amostras de cada liga considerada como potencial material de partida para a produção de MMC's (*vide* Capítulo 4), foram cortadas na forma de lâminas

^v - Por uma questão de simplicidade de linguagem, a designação *Spark Source Optical Emission Spectroscopy* será abreviada para OES; há no entanto que salvaguardar a existência de outras variantes de espectroscopia de emissão óptica, que não foram objecto de utilização no decurso do presente trabalho.

com ≈ 1 mm de espessura e diagonal inferior a 2 mm, segundo o método MC2 – Tabela 3.8; exceptuou-se a liga Al – 10 Si – 2 Mg, para a qual se empregou o método MC3.

Igualmente com excepção desta liga, ensaiada num aparelho *TA Instruments SDT 2960*, no DEM/UM, as restantes foram ensaiadas num aparelho *Rigaku DTA 8121*, no CENIMAT/FCT/UNL.

As condições de execução dos diferentes ensaios constam da Tabela 3.11. Note-se que, enquanto o equipamento *TA Instruments* oferece a possibilidade de controle de atmosfera, o mesmo não sucede com o *Rigaku*, obrigando a recobrir as amostras nele ensaiadas com um camada de alumina em pó, como meio de prevenir a oxidação do metal.

Tabela 3.11 – Condições de operação dos diferentes ensaios de DTA realizados.

Equipamento	Intervalo de operação [°C]	Velocidade de aquecimento [°C min ⁻¹]	Cadinho	Elemento de protecção	Nº de ensaios por liga
<i>Rigaku DTA 8121</i>	30 – 700	10	Alumina	Recobrimento de alumina	3
<i>TA Instruments SDT 2960</i>	30 – 650	5	Alumina	Fluxo de He	3

Para uma liga metálica, a determinação da área sob a curva de um ensaio de **análise térmica diferencial** (DTA) pode ser relacionada, numa primeira aproximação, com a fracção sólida existente, segundo o **método das áreas parciais**, que se baseia na Equação 3.4 [48]:

$$X_s = 1 - \frac{H_L(T)}{H_L} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

onde X_s representa a fracção de fase sólida ^{vi}, H_L é o calor latente total da liga e $H_L(T)$ o calor libertado devido à fusão parcial desde T_{LIQ} até à temperatura T . Na prática, há que proceder a uma correcção da linha-base, devido às alterações resultantes das diferentes capacidades caloríficas das fases envolvidas [48]

Deve ter-se em conta que este método apenas conduz a resultados fiáveis antes de ter início a formação do eutético. Além disso, Zavalianos *et al.* [48] demonstraram, com base em cálculos termodinâmicos, que embora em geral o erro cometido na determinação da fase sólida no estado semi-sólido seja diminuto, em particular para ligas binárias de baixa concentração de soluto, ele pode tornar-se significativo para outros tipos de ligas, sobretudo

^{vi} - Embora a discussão em apreço seja igualmente significativa para fracções volumétricas, atómicas ou ponderais e frequentemente não se proceda na bibliografia a qualquer distinção entre os três casos, em termos numéricos poderão registar-se diferenças significativas entre elas, caso as massas atómicas ou as densidades dos constituintes da liga sejam substancialmente diferentes entre si.

se os calores latentes dos componentes da liga forem significativamente distintos e os coeficientes de partição forem diminutos. Aqueles autores apontam que, para uma liga binária diluída, como Al – 7 Si, com um coeficiente de partição baixo, o método não conduz a erros de estimação importantes; referem no entanto que um progressivo aumento do teor de soluto na liga conduz a desvios cada vez mais importantes, e que o mesmo sucede no caso de uma liga ternária com teores já significativos de solutos (Al – 17 Si – 4,5 Cu).

3.3.5 – Difracção de raios-X (XRD)

A **difracção de raios-X (XRD)** permite, mediante a aplicação da lei de Bragg:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{Eq. 3.5})$$

determinar as orientações cristalográficas $\{h k l\}$ das famílias de planos que originam os picos de difracção que ocorrem segundo determinadas orientações espaciais 2θ , quando a superfície da amostra é irradiada por um feixe monocromático de radiação X com comprimento de onda λ ; 2θ é designado ângulo de difracção, n representa a ordem de difracção (relacionada com a ocorrência de reflexões internas ao volume irradiado que precedem a emergência do feixe difractado) e d_{hkl} constitui o espaçamento interplanar da família de planos cristalográficos em causa [49].

A técnica é usualmente empregue para identificação cristaloquímica das fases presentes numa amostra, mediante a obtenção de um **diffractograma**, i.e., um registo da intensidade I^{vii} do feixe difractado em função de 2θ .

3.3.5.1 – Caracterização cristaloquímica de partículas de SiC, ligas não reforçadas, MMC's precursores e FGMMC's

A caracterização por XRD das partículas de SiC, das ligas não reforçadas (no estado de primeira fusão e após processamento por re fundição), de MMC's precursores e de FGMMC's foi efectuada no CENIMAT/FCT/UNL, recorrendo a um difractómetro *Rigaku DMAX IIIIC*, equipado com um tubo gerador de cobre, com o qual se procedeu ao registo dos correspondentes diffractogramas, nas condições da Tabela 3.12.

^{vii} - A intensidade I pode ser contabilizada através da contagem absoluta do número de fotões detectados, ou do número de fotões detectados por unidade de tempo. Frequentemente, o eixo das intensidades difractadas é apresentado de forma relativa, normalizado pela intensidade do pico mais intenso registado, I_0 .

Tabela 3.12 – Condições de ensaio para obtenção de difractogramas.

Amostras	Partículas de SiC ⁽¹⁾	Ligas não reforçadas ^(1,2,3) MMC's ^(2,3) FGMMC's ⁽³⁾
λ [Å] [49]		1,542
Tensão de aceleração [kV]		50
Corrente de excitação [mA]		30
Fenda de divergência [°]		1
Fenda receptora [mm]		0,15
Fenda dispersora [°]		1
Velocidade de varrimento [° min ⁻¹]		2
Passo de varrimento [°]		0,04
2θ [°]	25 – 70	25 – 80

(¹) – vide Capítulo 4; (²) – vide Capítulo 5; (³) – vide Capítulo 7;

Após obtenção dos difractogramas, a identificação dos respectivos picos de difracção foi efectuada com recurso ao índice de fichas JCPDS e às respectivas fichas.

As amostras pertencentes aos diversos lotes de partículas de SiC foram compactadas, tendo sido usados porta-amostras específicos para materiais pulverulentos.

Relativamente às amostras metálicas, a sua superfície foi preparada de acordo com os métodos MP1 (Tabela 3.9), no caso das ligas não reforçadas, e AP3 (Tabela 3.10), para os MMC's e FGMMC's.

3.3.5.2 – Determinação de perfis de distribuição de reforços em FGMMC's

Com a finalidade de avaliar os perfis longitudinais de distribuição de reforços em amostras seleccionadas de FGMMC's, a difracção de raios-X foi utilizada segundo um modo de operação específico, consistindo em registar a variação de intensidade do pico mais intenso do SiC (correspondente à família de planos {1 0 2}; $2\theta \approx 36,7^\circ$) ao longo de uma linha paralela ao eixo de simetria longitudinal de cada amostra. Para tal, o detector foi mantido numa posição fixa, correspondente ao ângulo de difracção seleccionado, enquanto a amostra era translaccionada segundo a direcção de varrimento pretendida – Figura 3.9a).

Nestes ensaios foram analisadas secções cortadas das metades superiores de cada amostra – Figura 3.9b) – segundo o método MC3 (Tabela 3.8); as superfícies analisadas foram preparadas segundo o método MP1 (Tabela 3.9).

Para realização dos ensaios, no CENIMAT/FCT/UNL, utilizou-se um difractómetro *Siemens D5000* de ânodo rotativo, dotado de um berço Euler, no qual a translacção da amostra segundo um eixo \overline{Ox} é assegurada por um motor passo a passo. As condições de operação constam da Tabela 3.13.

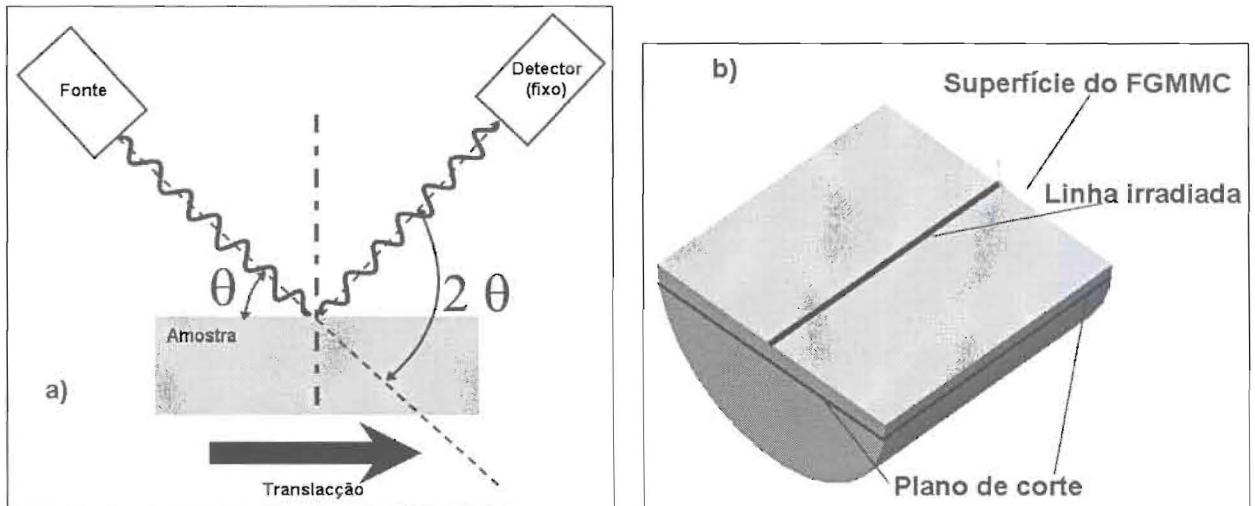


Figura 3.9 – a) Configuração goniométrica adoptada na determinação por XRD de perfis de distribuição de reforços em FGMMC's. A fonte de radiação e o detector são mantidos em posições relativas fixas, descrevendo um ângulo correspondente ao valor pretendido de 2θ , enquanto a amostra é animada de um movimento de translação segundo a direcção longitudinal. b) Esquema ilustrando a geometria das amostras, cortadas da metade superior do FGMMC correspondente, bem como a posição da linha irradiada.

Tabela 3.13 – Condições de ensaio para determinação de perfis de distribuição de reforços em FGMMC's por XRD.

λ [Å] [49]	1,542
Tensão de aceleração [kV]	50
Corrente de excitação [mA]	30
Fenda de divergência [°]	1
Fenda receptora [mm]	0,15
Fenda dispersora [°]	1
Intervalo de aquisição [s]	4,5
Passo de translação [mm]	0,5
2θ [°] ($Si_{(102)}$)	36,7

3.3.6 – Densitometria

Ao trabalhar com MMC's, a determinação do teor efectivo de reforços constitui um elemento importante no sentido de fundamentar ulteriores estudos de que estes mesmos materiais venham a ser objecto.

Uma técnica para essa determinação é a densitometria [50], segundo a qual f_R é avaliada com base na densidade resultante do compósito, de acordo com a lei de mistura da Equação 3.6 [39]:

$$f_R = \frac{\rho_C - \rho_M}{\rho_R - \rho_M} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

onde o índice C corresponde ao compósito, M à matriz e R aos reforços. Esta equação pressupõe a ausência total de porosidade.

A densitometria revela-se na prática muito sensível a pequenas perturbações experimentais, traduzidas em erros de pesagem. Exige ainda que sejam conhecidas com precisão as massas volúmicas dos constituintes do compósito; embora tais valores se encontrem tabelados para os casos mais comuns, a sua determinação para ligas metálicas produzidas laboratorialmente pode não constituir tarefa fácil, pela possibilidade de ocorrência de porosidades, constituindo-se dessa forma numa fonte adicional de erro. Finalmente, nos MMC's, a possibilidade de ocorrência de porosidades relacionadas, por exemplo, com a existência de aglomerados de partículas de reforço, constitui uma complicação adicional, do ponto de vista da aplicação concreta desta técnica.

Acresce que a informação de origem densitométrica é de natureza global, pois a sua determinação abrange a totalidade do volume da amostra estudada; como tal, baseia-se no pressuposto de uma distribuição uniforme dos reforços na matriz, a qual, para efeitos do presente trabalho, pode ser admitida no caso dos MMC's precursores, mas nunca para os FGMMC's, materiais intrinsecamente heterogéneos do ponto de vista da distribuição dos reforços.

Como tal, a densitometria foi aplicada exclusivamente a amostras extraídas dos MMC's precursores M0 e M1, considerando-se para as massas volúmicas dos constituintes os valores $\rho_R = \rho_{SiC} = 3,2 \text{ g cm}^{-3}$ [8] e $\rho_M = \rho_{[Al]} = 2,7 \text{ g cm}^{-3}$ [8, 9]. A pesagem das amostras, a seco e suspensas em água destilada, para determinação de ρ_C , foi realizada numa balança analítica *Metler AE240*, do DEM/UM, com uma precisão de 10^{-5} g.

3.3.7 – Dureza Vickers

O ensaio de dureza Vickers recorre a um penetrador em diamante com a forma de uma pirâmide de base quadrada, sendo de 136° o ângulo entre faces opostas da mesma [51].

Para realização dos ensaios de dureza, foi empregue um durómetro universal *Eseway NDVRBM*. A carga utilizada foi de $294,2 \text{ N} \equiv 30 \text{ kgf}$. Após realização das indentações, imagens digitais das mesmas, com uma resolução de 72 dpi (pontos por polegada) foram adquiridas com o auxílio de um microscópio óptico *Zeiss Axiotech*, dotado de uma câmara CCD e um dispositivo de registo informático. Ambos os equipamentos pertencem ao DEM/UM.

As diagonais foram medidas sobre as respectivas imagens, mediante a aplicação de uma rotina do *software* de análise de imagem *Scion Image release Beta 4.0.2*, disponível no domínio público. Os números de dureza Vickers (HV) puderam assim ser calculados de

acordo com a Equação 3.7 [51, 52]:

$$HV = 1,8544 \frac{F}{\langle D \rangle^2} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

onde F representa a força, expressa em kgf, exercida sobre o penetrador por um conjunto de pesos calibrados, e $\langle D \rangle$ é o valor médio das duas diagonais da indentação, expresso em mm.

Cada amostra sujeita à medição da dureza Vickers foi objecto de maquinagem nas oficinas do DEM/UM, com vista à obtenção de duas faces planas paralelas entre si, após o que a superfície de teste foi preparada de acordo com o método MPI – Tabela 3.9. No caso de MMC's precursores, procuraram efectuar-se as medições num plano tão próximo quanto possível do plano médio da amostra – Figura 3.10a) – enquanto no caso de FGMMC's, a superfície avaliada correspondeu à superfície de teste da metade superior de cada amostra – Figura 3.10b). Em ambos os tipos de amostra as medições foram realizadas segundo uma grelha regular, com espaçamentos de 5 mm.

No caso dos FGMMC's, determinaram-se perfis longitudinais de dureza, calculando as médias dos valores medidos ao longo das linhas transversais da grelha.

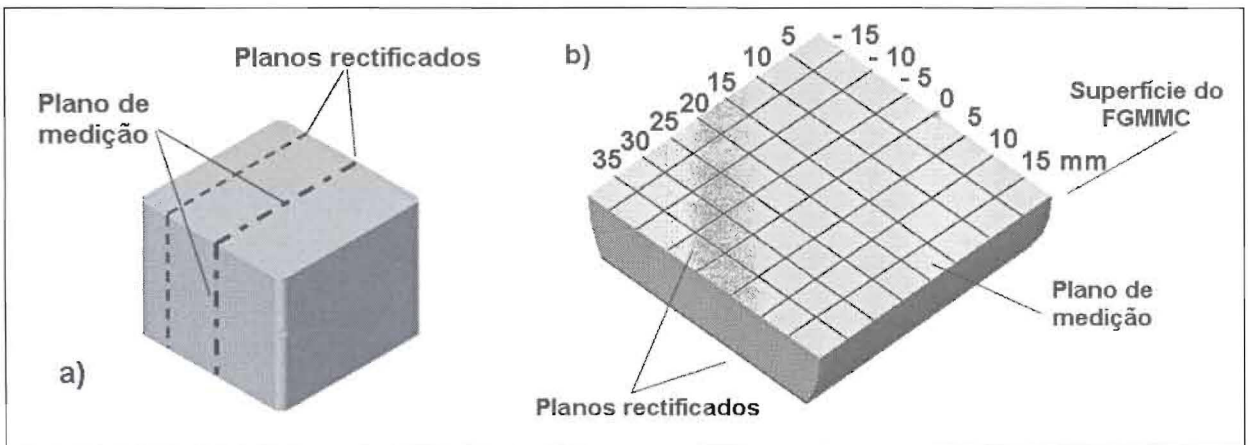


Figura 3.10 – Geometria das amostras destinadas à medição de dureza Vickers. As medições efectuaram-se de acordo com uma grelha regular, com espaçamentos de 5 mm. a) MMC; b) FGMMC, com indicação da grelha de medição.

3.3.8 – Microscopia óptica (OM)

A **microscopia óptica (OM)** é uma das técnicas de estudo das características microestruturais dos materiais de mais fácil acesso, constituindo além disso um complemento incontornável de técnicas mais elaboradas, como as microscopias electrónicas [52].

O seu potencial é ainda incrementado ao ser complementada por métodos de **análise**

quantitativa de imagem (QIA), sobretudo se estes assentarem em suporte automatizado. Entre as vantagens introduzidas pela QIA contam-se a atribuição de um conteúdo quantitativo aos métodos de exame microscópico, de ordinário estritamente qualitativos, a determinação rápida e precisa de um extenso número de parâmetros, a redução do peso da avaliação subjectiva por parte do experimentador, bem como o aproveitamento das capacidades de tratamento, análise e armazenamento de dados inerentes aos equipamentos informáticos que lhes servem de suporte [53].

O processo de análise quantitativa de imagem divide-se geralmente em cinco fases: **aquisição** da imagem em formato digital; **pré-processamento**, tendo em vista a melhoria do contraste e a redução do ruído de fundo; **segmentação**, consistindo na selecção dos objectos potencialmente interessantes; **discriminação**, efectuada caso os objectos seleccionados correspondam a diferentes tipos de ocorrência, pretendendo-se constituir com cada um desses tipos subconjuntos distintos; e **medição** dos parâmetros pretendidos [54, 55].

A aplicação da QIA, no entanto, é tributária de uma preparação metalográfica correcta e reprodutível das amostras a estudar, sendo conveniente recorrer a procedimentos automáticos [40].

A microscopia óptica foi utilizada pontualmente, de forma qualitativa, como meio de aferição de resultados.

Porém, as suas aplicações mais significativas no decurso do presente trabalho tiveram como finalidade a quantificação de diferentes aspectos referentes às microestruturas dos materiais analisados, casos em que foi complementada por métodos de QIA.

3.3.8.1 – Quantificação microestrutural por OM/QIA de ligas não reforçadas

Amostras metalográficas foram extraídas das ligas reovazadas não reforçadas A0, A1, A2 e A3 (Tabela 3.1). O seu corte foi efectuado segundo o método MC1 (Tabela 3.8), decorrendo o polimento de acordo com o método MP2 (Tabela 3.9).

Para a aquisição de micrografias foi empregue um microscópio metalográfico *Leitz Metalux II*, do DCM – Departamento de Ciências dos Materiais (FCT/UNL). As imagens, registadas em película fotográfica, foram digitalizadas após revelação, tendo seguidamente sido utilizado o *software* de análise de imagem *Scion Image release Beta 4.0.2* para proceder à sua segmentação, com o intuito de isolar os grãos de fase primária. A estes foi então aplicada uma rotina de medição disponível no *software*.

A partir das medições assim realizadas, tornou-se possível o cálculo de diferentes parâmetros morfológicos.

Partindo da determinação da maior corda (L_j) possível de definir em cada grão analisado, e da maior corda orientada segundo uma direcção perpendicular àquela (L_n), calculou-se o **coeficiente de esbeltez**, R (Figura 3.11a)); este apresenta um valor unitário para um círculo e toma valores crescentes para formas mais alongadas [55, 56]:

$$R = \frac{L_j}{L_n} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

De igual modo, a ramificação dos grãos foi estimada a partir do cálculo de um **factor de forma**, F (Figura 3.11b)), com base na razão:

$$F = \frac{4 \pi A}{P^2} \quad (\text{Eq. 3.9})$$

onde A e P constituem respectivamente a área e o perímetro do grão [55-57].

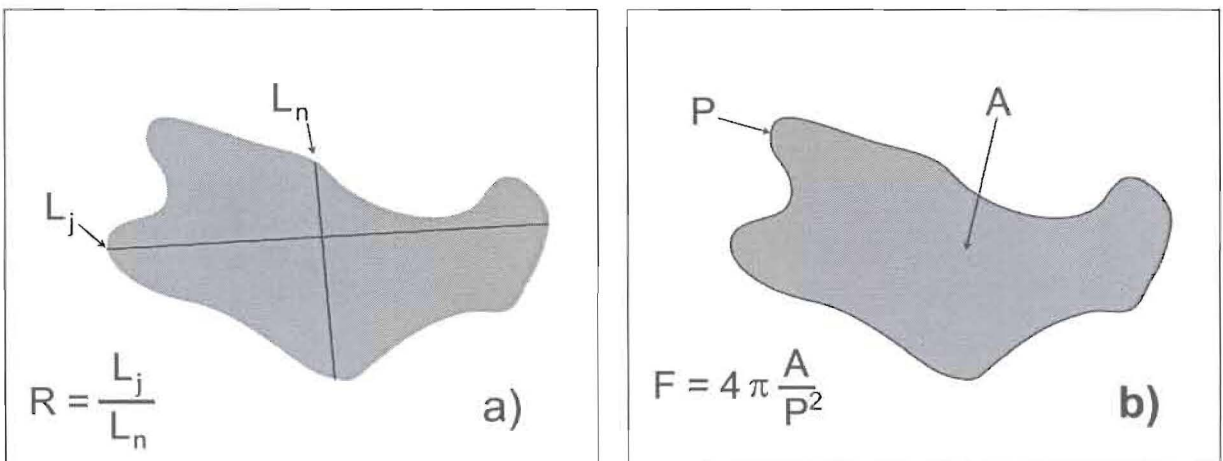


Figura 3.11 – Parâmetros definidores do: **a)** coeficiente de esbeltez, R; **b)** factor de forma, F.

Este factor é facilmente relacionável com outros mencionados na literatura, como [58]:

$$F = \frac{P^2}{4 \pi A} \quad (\text{Eq. 3.10})$$

ou [10]:

$$F = 4 \pi \frac{P^2}{A} \quad (\text{Eq. 3.11})$$

A existência de diferentes formulações para F revela que não existe na literatura unanimidade quanto à sua definição. No entanto, em virtude da sua adopção numa obra de referência no domínio da análise quantitativa de imagem [55], a formulação correspondente à Equação 3.9 foi a adoptada no presente trabalho.

3.3.8.2 – Quantificação microestrutural por OM/QIA de FGMMC's

A microscopia óptica, combinada com a análise quantitativa de imagem, foi igualmente aplicada na determinação da distribuição e dimensões dos reforços de SiC nos FGMMC's.

Ao contrário do que sucede com a densitometria, a determinação do teor de reforços por QIA não depende do conhecimento prévio de características físicas do material. Adicionalmente, o tratamento prévio das imagens ou a aplicação de critérios de filtragem aos objectos resultantes da segmentação permite, em grande parte dos casos, compensar a eventual presença de porosidades.

Além disso, a informação resultante da QIA possui um carácter localizado. Esta diferença, desvantajosa no caso de MMC's convencionais, por obrigar à análise de um número de campos suficientemente elevado para se garantir um grau de representatividade estatística satisfatório, constitui-se como uma vantagem fundamental ao lidar com materiais intrinsecamente heterogéneos, onde é importante conhecer a variação espacial do teor de partículas de reforço, como sucede com os FGMMC's.

Em conformidade com esta característica, tomou-se para parâmetro estereológico estimador da fracção volumétrica de reforços, f_R , a correspondente fracção de área da superfície do plano analisado, f_A [53, 55, 59-61].

De igual modo, o diâmetro médio das partículas, d_A , medido sobre uma imagem bidimensional, foi utilizado como parâmetro estereológico estimador do seu diâmetro efectivo no espaço tridimensional, d_R [53, 55, 59-61].

A validade estereológica destas estimações não impõe qualquer condição à forma, dimensões ou dispersão dos constituintes, dependendo apenas da representatividade estatística da amostragem [53, 59, 60]; concretamente, se os reforços cerâmicos não apresentarem nenhum tipo de orientação preferencial, tal representatividade fica assegurada para um grande

número de campos analisados, independentemente da orientação espacial destes ^{viii}.

Para o estudo por OM/QIA, foram consideradas amostras, designadas por A e B, retiradas da metade inferior de cada FGMMC – Figura 3.12 – de acordo com o método de corte MC3 (Tabela 3.8). As amostras assim obtidas foram preparadas segundo o método de polimento AP2 (Tabela 3.10).

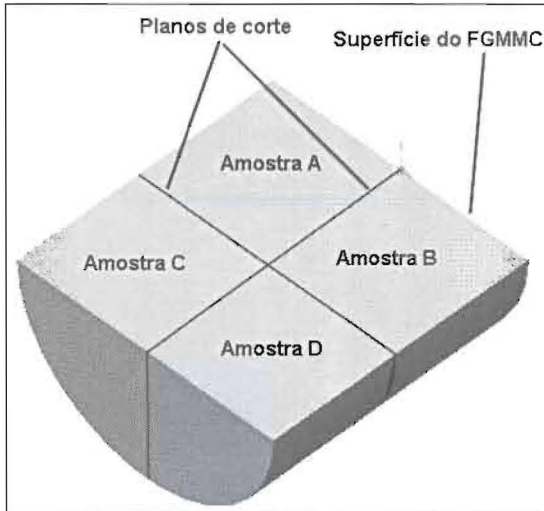


Figura 3.12 – Divisão da metade inferior dos FGMMC's em 4 amostras distintas, designadas A, B, C e D. As amostras A e B foram observadas por OM/QIA; posteriormente, as amostras A foram objecto de observação por SEM/EDS e AFM, enquanto as amostras B foram destinadas à observação por TEM.

Após polimento, foram registadas seqüências de imagens digitalizadas, de acordo com a grelha ilustrada na Figura 3.13 ^{ix}. As imagens, com um formato de 512×512 pixels e uma resolução de 72 dpi, foram obtidas com um microscópio metalográfico *Zeiss Axioplan*, dotado de uma câmara CCD e um dispositivo de registo informático, pertencente ao CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto (UP), onde foi igualmente realizada a QIA, através do *software PAQI*, aí desenvolvido.

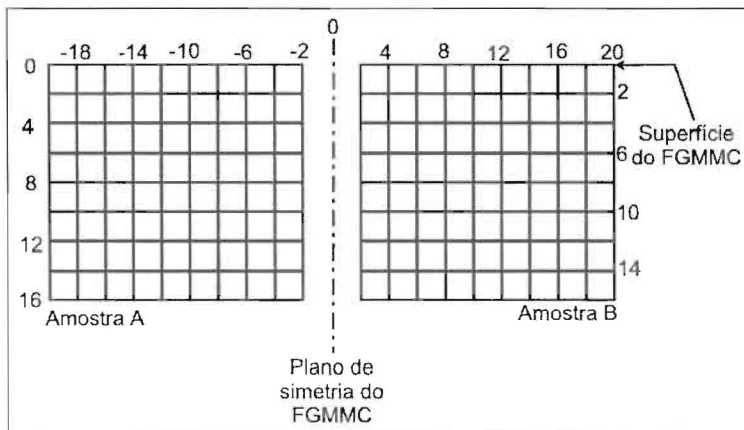


Figura 3.13 – Esquema ilustrando a seqüência de imagens adquiridas por OM e analisadas por QIA em cada FGMMC. Todas as distâncias assinaladas estão em milímetros. Note-se que, ao contrário do que o esquema deixa transparecer, as imagens registadas não eram contíguas: apenas os seus cantos superiores do lado direito (nas amostras A) ou esquerdo (nas amostras B) coincidiam com as posições de referência da grelha esquematizadas na figura.

^{viii} - Por oposição, em casos em que os reforços exibam orientações espaciais preferenciais, os campos analisados deverão ser criteriosamente orientados de forma a reflectir essa orientação, sob pena de não serem representativos.

^{ix} - No caso da avaliação de d_A para as amostras correspondentes às condições K e L (Tabela 3.7), os intervalos da grelha utilizada foram de 5 mm.

Em geral, os perfis longitudinais de propriedades (f_A ou d_A) correspondentes a cada condição de processamento estudada – **perfis longitudinais médios** – eram determinados de acordo com a sequência esquematizada na Figura 3.14. Após captura das imagens correspondentes às amostras A e B dos FGMMC's a considerar (geralmente dois, designados na figura como FGMMC1 e FGMMC2), procedia-se ao conjunto de medições pretendidas.

Para cada posição da grelha eram então determinadas as médias dos parâmetros f_A e d_A , com as quais se constituía uma grelha de campos virtuais. A partir destes, eram então determinados os perfis longitudinais daqueles parâmetros, correspondendo cada ponto desses perfis à média dos valores situados num alinhamento transversal, conforme a figura ilustra.

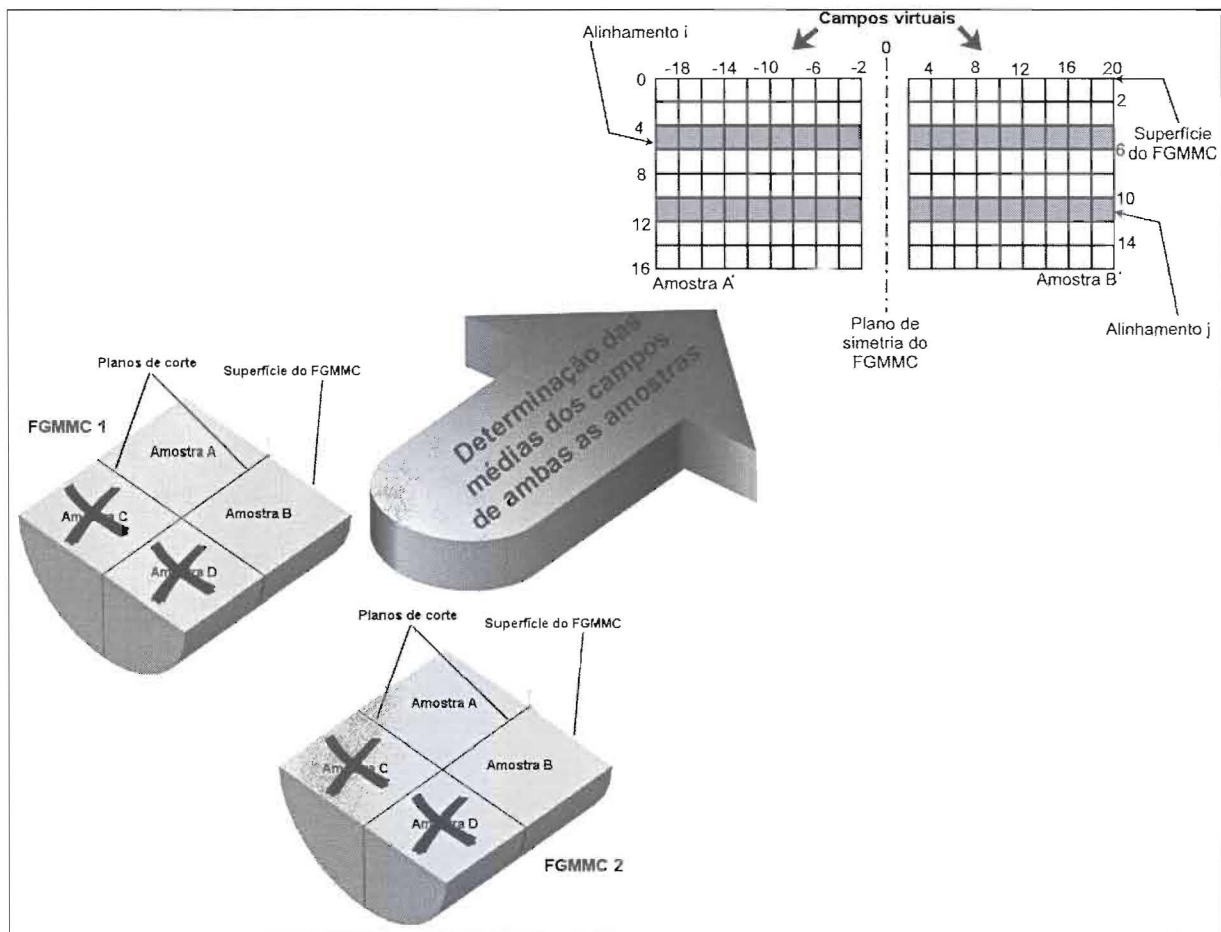


Figura 3.14 – Determinação de perfis longitudinais médios de propriedades (f_A ou d_A). A partir de um conjunto de dois FGMMC's, determina-se uma grelha de campos virtuais, constituídos pelos valores médios das grelhas de parâmetros medidos. Com base nesta grelha virtual, calculam-se, a partir das médias correspondentes aos vários alinhamentos transversais, os pontos pertencentes ao perfil longitudinal médio da propriedade em causa. Na figura, o alinhamento i representa os campos virtuais analisados para determinação do ponto localizado a 4 mm da superfície; por seu turno, o alinhamento j refere-se a um ponto do mesmo perfil longitudinal localizado a 10 mm da superfície.

Um procedimento análogo, esquematizado na Figura 3.15, foi utilizado para avaliar a importância de gradientes radiais de distribuição de reforços, enquanto fenómeno perturbador

dos gradientes longitudinais pretendidos.

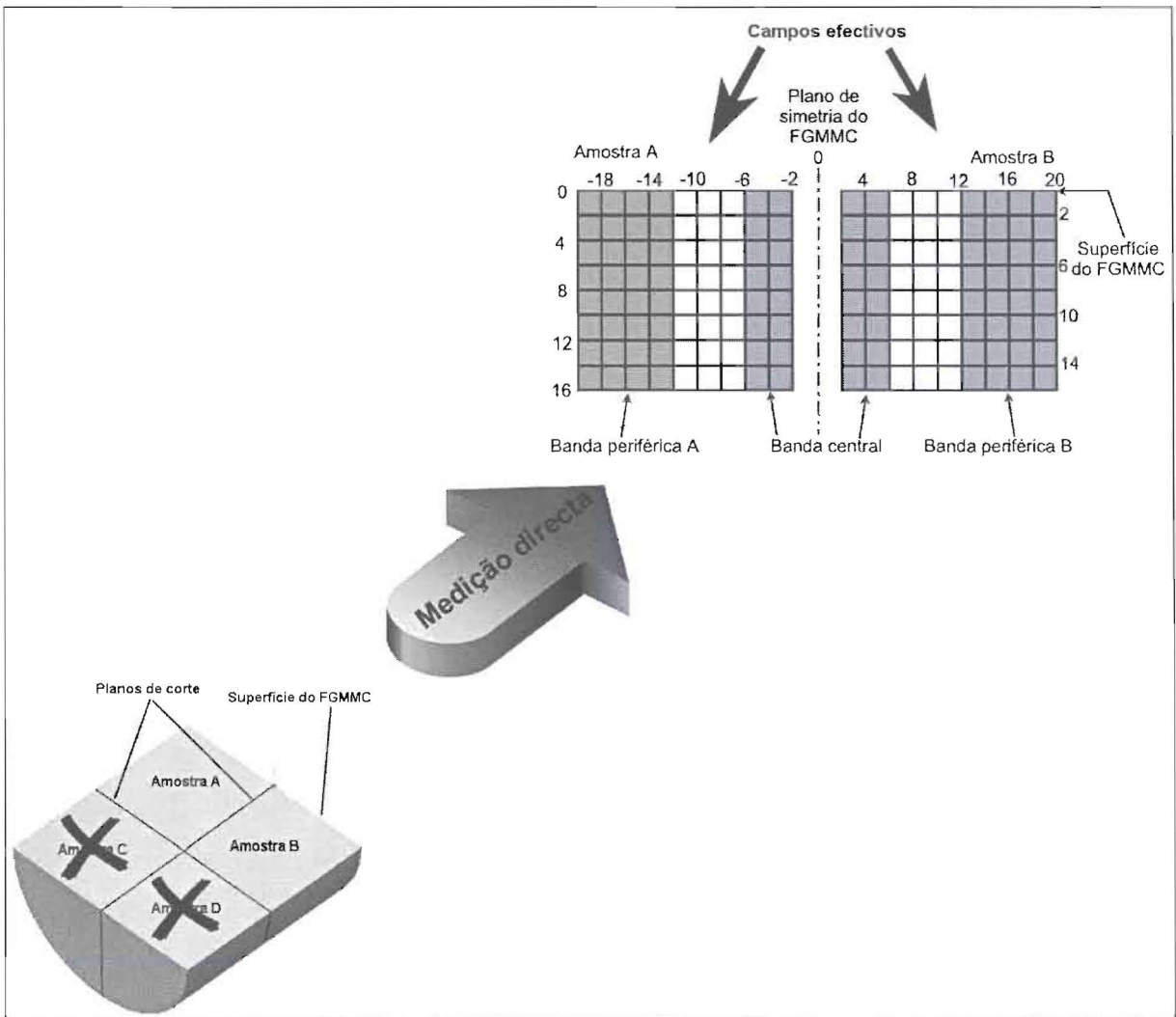


Figura 3.15 – Determinação de perfis longitudinais localizados de f_A , destinados à avaliação de gradientes radiais de distribuição dos reforços. A partir de um único FGMMC, determina-se uma grelha de campos efectivos, constituídos pelos valores directamente medidos de f_A . Com base nesta grelha efectiva, definem-se três bandas localizadas de alinhamentos longitudinais de campos: as bandas periféricas A (correspondente à amostra A) e B (sobre a amostra B) e uma banda central, repartida entre as duas amostras. Para cada banda calcula-se então o correspondente perfil longitudinal localizado de f_A ; os alinhamentos transversais de campos considerados para o cálculo de cada ponto desses perfis restringem-se aos quatro campos cobertos pela banda em questão.

Ao contrário da determinação dos perfis longitudinais médios, para este tipo de determinação foram considerados FGMMC's isolados. A partir da correspondente grelha de valores de f_A , definiram-se três bandas distintas: duas bandas periféricas, A e B, cada uma com uma largura de quatro campos; e uma banda central, também com uma largura de quatro campos, mas repartida pelas amostras A e B. Para cada banda assim constituída, procedeu-se então à determinação dos correspondentes perfis longitudinais de f_A , de modo análogo ao anteriormente descrito para o cálculo dos perfis longitudinais médios; no entanto, cada

alinhamento transversal considerado estava agora restrito a um conjunto de quatro campos.

3.3.9 – Microscopia electrónica de varrimento (SEM)

A obtenção de imagens por **microscopia electrónica de varrimento (SEM)** baseia-se na interacção entre um feixe de electrões e as regiões da amostra situadas numa vizinhança mais ou menos profunda da sua superfície. O feixe de **electrões primários**, com um diâmetro inferior a $\approx 1 \mu\text{m}$, é colimado pela acção de um conjunto de lentes electromagnéticas, e orientado de forma a varrer a superfície da amostra a observar, segundo uma sequência regular. As variações da topografia da amostra afectam a forma como o feixe com ela interage, fazendo variar a intensidade do feixe de **electrões secundários (SE)** – electrões originalmente associados aos átomos da amostra, ejectados em virtude da colisão com os electrões primários. O sinal resultante da emissão dos electrões secundários é visualizado num tubo de raios catódicos, sincronizado com a sequência de varrimento do feixe primário, originando assim uma imagem virtual da superfície analisada [62].

Contudo, o SEM oferece diferentes modos de operação, capazes de veicular outras informações para além da topografia. Um desses modos tira proveito da geração de **electrões retrodifundidos (BSE)**. Estes constituem uma fracção dos electrões primários, os quais, após interagirem com os átomos presentes no interior da amostra, são novamente emitidos para o exterior. Ao contrário do que sucede com os SE, pouco influenciados pelas variações de natureza química da amostra, a intensidade da emissão de BSE cresce monotonicamente em função do número atómico da espécie química com que interagem [63]; como tal, uma imagem formada a partir do sinal BSE permite uma certa discriminação de natureza química. Contudo, os BSE são electrões de alta energia, pelo que a informação que traduzem diz respeito a regiões mais profundas do que é veiculada pelos SE, provenientes das camadas mais superficiais da amostra [64].

É também frequente encontrar acoplados a microscópios electrónicos de varrimento dispositivos de **espectroscopia de dispersão de energias (EDS ou EDX)**, destinados a uma análise localizada, de natureza semi-quantitativa ou mesmo, nalguns casos, quantitativa, da composição química da amostra [65]; tais dispositivos tiram proveito da radiação X emitida pela amostra para quando irradiada pelo feixe de electrões.

3.3.9.1 – Observação da morfologia de partículas de carboneto de silício

Foram recolhidas amostras dos diferentes lotes de partículas de SiC, destinadas à

observação morfológica por SEM, a qual teve lugar no LABMAT – Laboratório de Caracterização de Materiais (UM), mediante a utilização de um microscópio *Leica Cambridge Stereoscan*.

As partículas foram fixadas sobre o porta-amostras com o auxílio de fita adesiva à base de carbono, procedendo-se à observação em modo SE, com uma tensão de aceleração do feixe de 12 kV.

3.3.9.2 – Caracterização de microconstituintes em FGMMC's

Após observação por OM/QIA, as amostras A (*vide* Figura 3.12) correspondentes aos FGMMC's F1, F4 e F7, representativos das condições de processamento A, C e E, respectivamente – Tabela 3.6 – foram observadas por SEM, nos modos SE e BSE, e analisadas por EDS, com vista à determinação da natureza dos microconstituintes presentes na matriz e à identificação de características das interfaces metal/cerâmico.

Também amostras extraídas dos discos compósitos utilizados nos ensaios de tribocorrosão e de deslizamento a seco (conjuntamente com os correspondentes pinos NCI) foram analisadas pelos mesmos processos. As amostras dos discos (que se encontravam envolvidos por uma película de *Parafilm™* para protecção das superfícies testadas) foram cortadas segundo o método MC3 – Tabela 3.8 – e limpas por ultra-sons em banho de acetona.

Nenhuma das amostras foi objecto de revestimento para observação por SEM.

Todas as observações tiveram lugar no CEMUP, empregando um microscópio de efeito de campo *Jeol JSM 6310F*, dotado de um espectrómetro EDS *Norton Instruments*, com software *Noran Voyager 2X-ray Quantitative Microanalysis 1100/1110*. A tensão de aceleração do feixe foi de 7 kV no caso das amostras F1, F4 e F7 (de modo a minimizar o volume de interacção do feixe); já para as amostras de materiais ensaiados por deslizamento, que se apresentavam cobertas por material resultante do desgaste e/ou por produtos de corrosão, a tensão de aceleração foi de 15 kV, visando garantir uma boa qualidade da imagem obtida.

3.3.10 – Microscopia de força atómica (AFM)

A **microscopia de força atómica** (AFM) constitui uma variante específica de um conjunto mais vasto de técnicas, as quais são genericamente designadas como *scanning probe microscopy* (SPM), entre as quais se encontra, por exemplo, a **microscopia por efeito de túnel** (STM). Uma revisão dos fundamentos e métodos da AFM pode ser encontrada na

bibliografia [66].

O seu princípio de funcionamento baseia-se numa sonda de forma piramidal, com dimensões da ordem da dezena de nm, montada na extremidade de uma haste piezoelétrica flexível de reduzidas dimensões, e que percorre a superfície da amostra a estudar. Um sistema de retroacção, alimentado pelo sinal decorrente da monitorização, por um conjunto de fotodiodos, da posição da sonda ao interagir com a superfície, permite exercer uma força modulada sobre a haste, sendo a informação correspondente utilizada na construção de uma representação da topografia da amostra.

De entre os diversos modos de operação disponíveis, um dos mais adequados para o estudo de amostras sólidas é o chamado **modo oscilante** (*tapping-mode*), no qual não é mantido um contacto constante entre a sonda e a superfície da amostra; em vez disso, a sonda encontra-se animada de um movimento oscilatório, o que se traduz num aumento da sensibilidade, numa melhoria da resolução e numa diminuição da força de contacto entre a sonda e a superfície [67].

Alguns modos de visualização de resultados obtidos em modo oscilante encontram-se esquematizados na Figura 3.16.

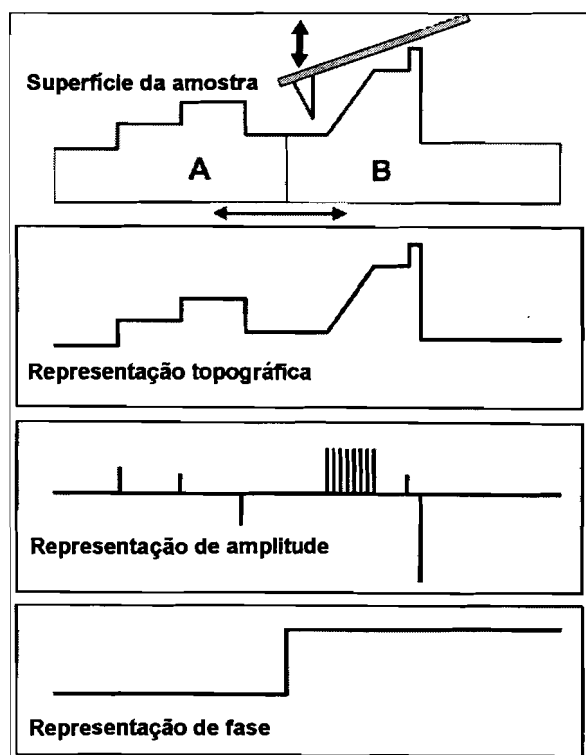


Figura 3.16 – Esquema dos principais modos de visualização dos resultados obtidos por AFM. A amostra é constituída por duas regiões de rigidez distinta, A e B, e a sonda percorre a superfície em modo oscilante (*tapping-mode*). Enquanto a representação topográfica fornece informação relativa ao perfil tridimensional da superfície, a representação de amplitude é especialmente sensível aos limites dos objectos presentes na superfície, e a representação de fase dá indicações relativas à rigidez das regiões que compõem a amostra. (adaptado de [66])

A partir das imagens obtidas por AFM torna-se possível proceder à determinação de um conjunto de parâmetros relacionados com a topografia da amostra, como sejam a

rugosidade média, R_a , determinada por [68, 69]:

$$R_a = \frac{1}{M N} \sum_{i=0}^{M-1} \sum_{j=0}^{N-1} |Z'(x_i, y_j)| \quad (\text{Eq. 3.12})$$

ou a **média quadrática, R_q** , que corresponde a [67, 68]:

$$R_q = \frac{1}{M N} \sum_{i=0}^{M-1} \sum_{j=0}^{N-1} Z'^2(x_i, y_j) \quad (\text{Eq. 3.13})$$

onde $Z'(x_i, y_j)$ representa a altura de cada ponto (x_i, y_j) relativamente ao plano médio do campo analisado, correspondente a um rectângulo de $M \times N$ pontos.

Amostras de FGMMC's previamente estudadas por OM/QIA e SEM/EDS foram analisadas por AFM. Tendo anteriormente sido efectuado o respectivo polimento (método AP2 – Tabela 3.10), a superfície a estudar foi protegida mediante o envolvimento com uma película de *Parafilm*TM do conjunto constituído pelo material a observar e pela resina. Empregou-se então o método de corte MC3 (Tabela 3.8) para cortar amostras de faces paralelas, com uma espessura entre 2 e 3 mm, cuja largura máxima não ultrapassava 15 mm. Entre cortes consecutivos, a amostra foi limpa por ultra-sons em banho de etanol, sendo a película protectora renovada. Após a etapa final de corte, procedeu-se a uma limpeza por ultra-sons em banho de acetona.

A observação por AFM teve lugar no DECV/UA, tendo sido utilizado um equipamento *Digital Instruments NanoScope IIIa*, dotado de uma sonda de Si_3N_4 , empregue no modo oscilante.

3.3.11 – Microscopia electrónica de transmissão (TEM)

Ao contrário do que sucede com a microscopia electrónica de varrimento, a observação por **microscopia electrónica de transmissão (TEM)** apenas se torna possível para amostras de espessura muito reduzida.

Com efeito, neste tipo de microscopia, a imagem obtida é formada com base no feixe de electrões primários de alta energia que conseguem atravessar toda a espessura da amostra. Essa imagem é gerada por **contraste de difracção em campo claro** [70]: ao atravessar a amostra, uma parte do feixe primário é transmitido, mas outra parte é difractada, pelo que

variações locais de orientação cristalina originam variações da fracção de feixe difractada, afectando desse modo o brilho resultante da imagem formada num écran de fluorescência situado na base do microscópio [62, 70].

Tal como no caso do SEM, ao microscópio electrónico de transmissão pode ser acoplado um sistema de EDS, a fim de proceder à identificação química dos detalhes observados.

Após observação por OM/QIA, as amostras B correspondentes aos FGMMC's F1, F4 e F7, representativos das condições de processamento A, C e E, respectivamente – Tabela 3.6 – foram sujeitas à preparação referida em 3.3.1.2.

Das lâminas resultantes foram destacados, através do uso de um dispositivo de puncionamento adequado, discos com 3 mm de diâmetro, os quais foram objecto de preparação adicional pela técnica de **desgaste por bombardeamento iónico** (*ion-milling*), num equipamento *Baltec RES100*, do DECV/UA. Os discos foram sujeitos a um bombardeamento por iões de árgon, acelerados por um potencial de 6 kV, com um ângulo de incidência de 20 °; estas condições foram mantidas até se obter a perfuração, após o que o feixe iónico era mantido durante um período adicional de 10 a 15 minutos, segundo uma incidência de 8 °.

A observação, igualmente realizada no DECV/UA, ocorreu num microscópio electrónico de transmissão *Hitachi H-9000 NA*, sendo o potencial de aceleração do feixe primário de 300 kV.

3.3.12 – Microtomografia de raios-X com radiação de sincrotrão (SXMT)

Embora técnicas convencionais, baseadas na análise de imagens metalográficas bidimensionais, permitam estimar parâmetros microestruturais importantes, nomeadamente a distribuição dimensional dos reforços [22, 28, 29, 31], a fracção volumétrica dos mesmos [22, 25, 26, 28, 29, 31, 71-74] ou a sua orientação espacial [75], determinados parâmetros estereológicos tridimensionais, nomeadamente os que se referem à conectividade entre partículas [61], estão fora do seu alcance. A avaliação de tais parâmetros requer o emprego de técnicas de natureza intrinsecamente tridimensional, como é o caso da tomografia. Em particular, ao pretender avaliar fenómenos localizados na superfície de partículas cerâmicas com dimensões entre a dezena e a centena de micrómetros, tornam-se imprescindíveis resoluções espaciais da ordem do micrómetro ou inferiores, tornando assim necessário recorrer à **microtomografia de raios-X com radiação de sincrotrão (SXMT)** [23, 76].

Não está no âmbito do presente capítulo proceder a uma apresentação detalhada dos

princípios subjacentes a esta técnica experimental. No entanto, por se tratar de uma técnica de desenvolvimento recente e relativamente pouco divulgada, ela é objecto de apresentação no Anexo D.

A partir da metade inferior do FGMMC F27 foram maquinados por electroerosão (EDM) provetes cilíndricos, com um diâmetro próximo de 1 mm. O eixo de simetria de cada provete era paralelo ao eixo longitudinal do FGMMC, i.e., à direcção do gradiente longitudinal, estando as posições de cada um no material inicial devidamente registadas, como se ilustra na Figura 3.17.

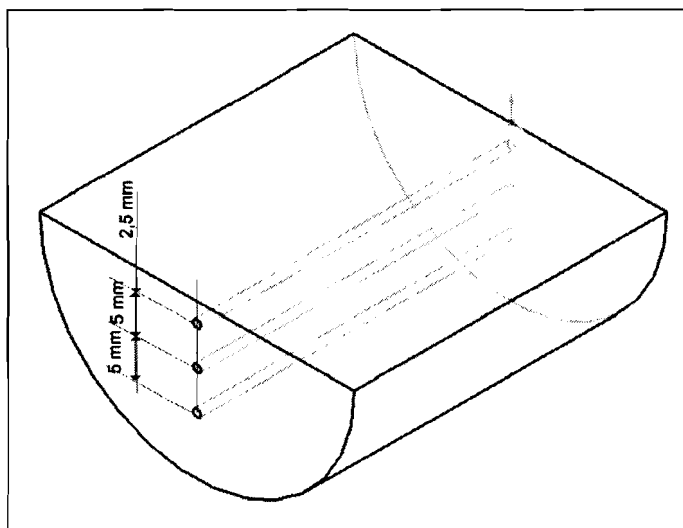


Figura 3.17 – Localização dos provetes cilíndricos destinados aos ensaios de SXMT, maquinados por EDM, a partir do FGMMC F27.

A realização de ensaios de SXMT teve lugar na linha ID19 do ESRF – *European Synchrotron Radiation Facility*, em Grenoble, no âmbito da experiência ME-216, realizada entre 13 e 14 de Abril de 2001, tendo beneficiado da atribuição de 3 turnos de feixe, correspondentes a um total de 24 horas.

Mediante o emprego de um monocromador de multicamadas, foi seleccionada uma energia de feixe de 20 keV. Os provetes foram situados a uma distância de 100 mm do detector – uma câmara CCD FRELON (*Fast REad-out LOW-Noise*), dotada de um sensor com 1024×1024 pontos, desenvolvida no ESRF. A distância de posicionamento dos provetes foi escolhida de modo a permitir aceder ao modo de contraste de fase (*vide* Anexo D). A dimensão dos *pixels* da imagem capturada foi de $0,95 \mu\text{m}$.

Em cada provete analisado foram irradiadas várias Regiões de Interesse (ROI), como se ilustra na Figura 3.18.

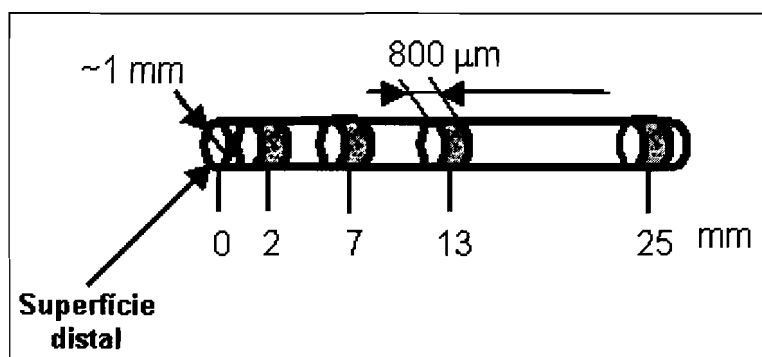


Figura 3.18 – Localização, ao longo de cada provete, das ROI analisadas por SXMT. [23]

Os registos obtidos foram objecto de reconstrução mediante a aplicação de um algoritmo clássico de retro projecção-convolução desenvolvido e aplicado na linha ID19 do ESRF, permitindo a obtenção de imagens com 1024×1024 *pixels*, cada uma correspondendo a uma camada; a representação tridimensional do volume irradiado resulta da sobreposição de um conjunto destas camadas (*vide Anexo D*).

Após reconstrução das camadas, os resultados não se encontravam ainda numa forma directamente manipulável. Como tal, foi estabelecida uma colaboração com o LCTS – *Laboratoire des Composites Thermostructuraux*, da *Université de Bordeaux 1* (UB1), em Bordéus, mediante a qual foi desenvolvido um método de processamento dos dados microtomográficos, tendo em vista a sua segmentação. Esse método, que é apresentado em detalhe no Anexo E, foi implementado com recurso aos meios informáticos do LCTS, tendo sido objecto de publicação [23].

Basicamente, o método aproveita a circunstância de, nas condições de operação utilizadas, surgir ao longo das interfaces matriz/reforço uma banda constituída por um duplo alinhamento de *pixels*, brancos de um lado da interface e negros do lado oposto, o que permite reconstituir uma imagem composta por campos de densidade.

O método é aplicado a subconjuntos – designados Volumes de Interesse (VOI) – das ROI irradiadas. Cada VOI corresponde a um cubo com $200 \times 200 \times 200$ *voxels*^x (correspondendo a um volume de $6,9 \times 10^6 \mu\text{m}^3$), inscrito no interior da respectiva ROI – Figura 3.19.

No entanto, dada a ausência de capacidade informática instalada localmente, não foi possível proceder a uma exploração sistemática dos resultados brutos obtidos.

^x - Um *voxel* (*volume element*) constitui um elemento de volume da imagem tomográfica tridimensional; é a extrapolação para um espaço tridimensional do conceito de *pixel* (*picture element*), elemento constituinte de uma imagem plana.

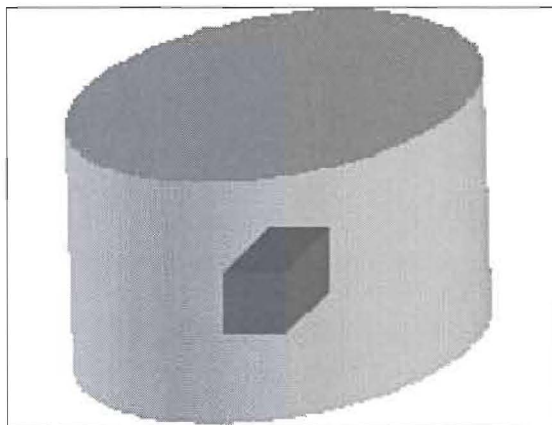


Figura 3.19 – Localização de cada VOI dentro da respectiva ROI. O esquema não respeita as reais proporções relativas entre os dois tipos de volume.

3.4 – Considerações finais

Neste capítulo apresentaram-se as diferentes técnicas experimentais utilizadas durante a realização do presente trabalho, mediante referência aos equipamentos utilizados e indicação dos protocolos experimentais adoptados.

De posse destes elementos, o leitor encontra-se agora preparado para abordar os capítulos seguintes, dedicados à apresentação, análise e discussão dos resultados obtidos.

Tendo em conta a directriz adoptada na estruturação do trabalho, decorrente do próprio ciclo de vida do material estudado, o nosso estudo iniciar-se-á por uma breve abordagem dos materiais de partida, tendo em vista a sua adequada selecção.

3.5 – Bibliografia

- 1 - J.A. Cornie, H.K. Moon, M.C. Flemings, "A Review of Semi-solid Slurry Processing of Al Matrix Composites", Proc. International Conference on Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, (1990) pp. 63-78
- 2 - Z. Zhu, "A Literature Survey on Fabrication Methods of Cast Reinforced Metal Composites", Proc. International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites, Chicago, Illinois, USA (1988) pp. 93-99
- 3 - P.K. Rohatgi, R. Asthana, S. Das, "Solidification, Structures, and Properties of Cast Metal-Ceramic Particle Composites", *International Materials Reviews*, **31** (1986) pp. 115-139
- 4 - M. Skibo, P.L. Morris, D.J. Lloyd, "Structure and Properties of Liquid Metal Processed SiC Reinforced Aluminium", Proc. International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites, Chicago, Illinois, USA (1988) pp. 257-261
- 5 - D.J. Lloyd, "Factors Influencing the Properties of Particulate Reinforced Composites Produced by Molten Metal Mixing" in "Metal Matrix Composites Processing, Microstructure and Properties" (1991), ed. pp. 81-99
- 6 - D.J. Lloyd, "Particle Reinforced Aluminium and Magnesium Matrix Composites", *International Materials Reviews*, **39** (1994) pp. 1-23
- 7 - M.I. Pech-Canul, R.N. Katz, M.M. Makhlof, "Optimum Parameters for Wetting Silicon Carbide by Aluminum Alloys", *Mettallurgical and Materials Transactions A*, **31A** (2000) pp. 565-573
- 8 - T.W. Clyne, P.J. Withers, "An Introduction to Metal Matrix Composites", ed. Cambridge University Press, Cambridge (1995) 510 pp.

- 9 - ALUMINIUM PECHINEY, "Alliages types A-S7G03 et A-S7G06 à Haute Aptitude à la Modification au Sodium" (1995)
- 10 - S. Jabrane, B. Clément, F. Ajersch, "Evolution of Primary Particle Morphology During Rheoprocessing of Al - 5.2% Si Alloy", Proc. 2nd International Conference on Processing of Semi-Solid Alloys and Composites, (1992) pp. 223-237
- 11 - M.C. Flemings, "Semi-solid Processing", Proc. 3rd International Conference on Processing of Semi-solid Alloys and Composites, Tokyo, Japan (1994) pp. 3-6
- 12 - P.K. Rohatgi, "Interfacial Phenomenon in Cast Metal-Ceramic Particle Composites", Proc. International Symposium on Interfaces in Metal-Matrix Composites, (1986) pp. 185-202
- 13 - S. Ray, "Porosity in Foundry Composites Prepared by Vortex Method", Proc. International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites, Chicago, Illinois, USA (1988) pp. 77-80
- 14 - G.S. Hanumanth, G.A. Irons, "Mixing and Wetting in Metal Matrix Composite Fabrication", Proc. International Conference on Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, (1990) pp. 41-46
- 15 - O.J. Ilegbusi, J. Yang, "Porosity Nucleation in Metal-Matrix Composites", *Metallurgical and Materials Transactions A*, **31A** (2000) pp. 2069-2074
- 16 - P.N. Bindumadhavan, H.K. Wah, O. Prabhakar, "Assessment of Particle -matrix Debonding in Particulate Metal Matrix Composites Using Ultrasonic Velocity Measurements", *Materials Science & Engineering A*, **A323** (2002) pp. 42-51
- 17 - W. Wang, Z. Zhang, Y. Chen, X. Li, "SiC Particle Reinforced Aluminum Composites", Proc. International Conference on Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, (1990) pp. 203-207
- 18 - C. Caiado Ferreira, J. Pamiès Teixeira, J.D. Botas, "Ligas de Alumínio Reo-Fundidas: Descrição do Processo", Proc. Materiais 97 - 8^o Encontro da Sociedade Portuguesa de Materiais, Lisboa (1997) pp. 2/9-2/18
- 19 - C. Caiado Ferreira, "Processos Tecnológicos Associados à Reo-fundição", tese de doutoramento, Universidade Nova de Lisboa - *Departamento de Engenharia Mecânica*, Lisboa (1999) pp.234-264
- 20 - A. Velhinho, F. Braz Fernandes, J.D. Botas, "Microstructural Study of Aluminium-Matrix Composites Reinforced with SiC", *Key Engineering Materials*, **230-232** (2002) pp. 226-230
- 21 - N. Aniban, R.M. Pillai, B.C. Pai, "An Analysis of Impeller Parameters for Aluminium Metal Matrix Composites Synthesis", *Materials and Design*, **23** (2002) pp. 553-556
- 22 - A. Velhinho, P.D. Sequeira, F. Braz Fernandes, J.D. Botas, L.A. Rocha, "Al/SiCp Functionally Graded Metal-Matrix Composites Produced by Centrifugal Casting: Influence of Casting Parameters on Reinforcement Distribution", Proc. XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, Natal - Brasil (2002) 6 pp.
- 23 - A. Velhinho, P.D. Sequeira, R. Martins, G. Vignoles, F. Braz Fernandes, J.D. Botas, L.A. Rocha, "X-ray Tomographic Imaging of Al/SiCp Functionally Graded Composites Fabricated by Centrifugal Casting", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **200** (2003) pp. 295-302
- 24 - Y. Watanabe, N. Yamanaka, Y. Fukui, "Control of Composition Gradient in a Metal-Ceramic Functionally Graded Material Produced by the Centrifugal Method", *Composites Part A*, **29A** (1998) pp. 595-601
- 25 - Y. Watanabe, Y. Fukui, "Microstructures and Mechanical Properties of Functionally Graded Materials Fabricated by a Centrifugal Method", *Recent Research Developments in Metallurgy & Materials Science*, **4** (2000) pp. 51-93
- 26 - Y. Watanabe, Y. Fukui, "Fabrication of Functionally-Graded Aluminum Materials by the Centrifugal Casting Method", *Aluminum Transactions*, **2** (2000) pp. 195-208
- 27 - Y. Watanabe, N. Yamanaka, Y. Oya-Seimiya, Y. Fukui, "Micro-hardness Measurements to Evaluate Composition Gradients in Metal-Based Functionally Graded Materials", *Zeitschrift für Metallkunde*, **92** (2001) pp. 53-57
- 28 - L.A. Rocha, A.E. Dias, D. Soares, C.M. Sá, A.C. Ferro, "Influence of Centrifugal Casting Parameters on the Structure and Properties of Al-Si/SiC_p FGMs", *Ceramic Transactions*, **114** (2001) pp. 467-474

- 29 - L.A. Rocha, P.D. Sequeira, A. Velhinho, C.M. Sá, "Aluminium Matrix Composites Produced by Centrifugal Casting: Microstructural Aspects", Proc. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, Uberlândia - MG - Brasil (2001) pp. 381-388
- 30 - J.R. Gomes, A.S. Miranda, D. Soares, A.E. Dias, L.A. Rocha, S.J. Crnkovic, R.F. Silva, "Tribological Characterization of Al-Si/SiCp Composites: MMC's vs. FGM's", *Ceramic Transactions*, **114** (2001) pp. 579-586
- 31 - A. Velhinho, P.D. Sequeira, F. Braz Fernandes, J.D. Botas, L.A. Rocha, "Al/SiCp Functionally Graded Metal-matrix Composites Produced by Centrifugal Casting: Effect of Particle Grain Size on Reinforcement Distribution", *Materials Science Forum*, **423-425** (2002) pp. 257-262
- 32 - J.R. Gomes, S.J. Crnkovic, L.A. Rocha, A.S. Miranda, "Papel da Camada Transferida/Camada Mista Mecânica no Desgaste de Compósitos de Matriz de Alumínio", Proc. 8^{as} Jornadas Portuguesas de Tribologia, Coimbra, Portugal (2002) pp. 71-74
- 33 - J.R. Gomes, A.S. Miranda, L.A. Rocha, S.J. Crnkovic, V. Silva, R.F. Silva, "Tribological Behaviour of SiC Particulate Reinforced Aluminium Alloy Composites in Unlubricated Sliding Against Cast Iron", *International Journal of Applied Mechanics and Engineering*, **7** (2002) pp. 791-802
- 34 - J.R. Gomes, A.S. Miranda, L.A. Rocha, R.F. Silva, "Effect of Functionally Graded Properties on the Tribological Behavior of Aluminium Matrix Composites", *Key Engineering Materials*, **230-232** (2002) pp. 271-274
- 35 - J.R. Gomes, L.A. Rocha, S.J. Crnkovic, R.F. Silva, A.S. Miranda, "Friction and Wear Properties of Functionally Graded Aluminum Matrix Composites", *Materials Science Forum*, **423-425** (2003) pp. 91-95
- 36 - A. Velhinho, J.D. Botas, E. Ariza, J.R. Gomes, L.A. Rocha, "Tribocorrosion Studies in Centrifugally Cast Al-matrix SiC_p-reinforced Functionally Graded Composites", Proc. Materiais 2003 - 2nd International Materials Symposium, Campus da Caparica - Portugal (2003) 5 pp.
- 37 - S.J. Crnkovic, A.S. Miranda, J.R. Gomes, "Influência da Velocidade de Deslizamento no Desgaste do Par Tribológico Compósito Al-Si/SiCp - Ferro Fundido", Proc. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, (2001) pp. 26-32
- 38 - S.J. Crnkovic, A.S. Miranda, J.R. Gomes, "Influência da Temperatura no Comportamento Tribológico do Par Compósito Al-Si/SiCp-Ferro Fundido", Proc. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, Brasil (2002) 6 pp.
- 39 - K.K. Chawla, "Composite Materials Science and Engineering" (1987) 292 pp.
- 40 - D.J. Lloyd, M. Ryvola, E. Saez, "Microstructure of Al-SiC Particulate Composites", *Microstructural Science*, **17** (1989) pp. 189-201
- 41 - S. Glancy, "Metallographic Preparation of Silicon Carbide Reinforced Aluminum Alloy Composites", *Microstructural Science*, **17** (1989) pp. 153-161
- 42 - L. Bjerregaard, K. Geels, B. Ottesen, M. Ruchert, "Metallog Guide - Your Guide to the Perfect Materialographic Structure", ed. Struers Tech A/S, Rødovre (1993) 112 pp.
- 43 - P. Merle, H. Knoblich, O. Mueller, G. Korb, A. Joniken, T. Kosonen, J. Hemptenmacher, "Metallographic Preparation of Metal Matrix Composites" (2000) 20 pp.
- 44 - A. Rawle, "Basic Principles of Particle Size Analysis", *Malvern Instruments Technical Paper*, (1992) 8 pp.
- 45 - J.C. Lefebvre, "Spark Emission" (1999) acessado através do endereço www.thespectroscopynet.com
- 46 - M. Brown, "Introduction to Thermal Analysis - Techniques and Applications" (1988) 211 pp.
- 47 - J. Tamminen, "Thermal Analysis for Investigation of Solidification Mechanisms in Metals and Alloys", *University of Stockholm Chemical Communications*, **118** (1988) 117 pp.
- 48 - A. Zavaliangos, E. Tzimas, "On the Approximation of the Partial Areas Method in the Calculation of the Fraction of Solid", *Metallurgical and Materials Transactions B*, **31B** (2000) pp. 877-879
- 49 - F.S. Borges, "Elementos de Cristalografia", ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1982) 627 pp.
- 50 - J. Wang, *et al.*, "The Apparent Viscosity of Fine Particle Reinforced Composites", *Journal of Materials Processing Technology*, **136** (2003) pp. 60-63

- 51 - A.C. Cruz, J. Carreira, "Ensaio Mecânicos", ed. Instituto de Soldadura e Qualidade, Lisboa (1992) 196 pp.
- 52 - G. Voort, "Metallography - Principles and Practice", ed. McGraw Hill Book Company, New York (1984) 754 pp.
- 53 - C.M. Sá, "Apontamentos de apoio ao curso 'Análise Quantitativa de Imagem na Caracterização de Microestruturas de Materiais'" (1999)
- 54 - F. Silva, L. Hein, J.-J. Ammann, A. Nazar, "Quantitative Characterization of Multi-Phase Materials by Digital Image Processing", *Praktische Metallographie*, **35** (1998) pp. 499-508
- 55 - J. Russ, "The Image Processing Handbook", ed. CRC Press, Boca Raton (1992)
- 56 - D. Brabazon, D.J. Browne, A.J. Carr, "Mechanical Stir Casting of Aluminium Alloys From the Mushy State: Process, Microstructure and Mechanical Properties", *Materials Science and Engineering A*, **A326** (2002) pp. 370-381
- 57 - M. Ferrante, D. Spinelli, "Conformação no Estado Semi-sólido de uma Liga de Alumínio A356: Fundamentos, Tecnologia e Qualidade de uma Peça-demonstração", Proc. VIII Seminário de Tecnologia da Indústria do Alumínio, São Paulo - Brasil (2002) 16 pp.
- 58 - E.J. Zoqui, M.T. Shehata, M. Paes, V. Kao, E. Es-Sadiqi, "Morphological evolution of SSM A356 during partial remelting", *Materials Science and Engineering A*, **A325** (2002) pp. 38-53
- 59 - E.E. Underwood, "The Mathematical Foundations of Quantitative Stereology", Proc. Stereology and Quantitative Metallography, Atlantic City, N.J. - USA (1972) pp. 3-38
- 60 - E.E. Underwood, "Quantitative Metallography" in "Metals Handbook Ninth Edition - Volume 9 Metallography and Microstructures", ed. ASM Publications (1985) pp. 123-134
- 61 - J.-M. Chaix, "Limites de l'Information en 2D", Proc. Journées d'Automne 2001 de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux, Paris - France (2001) pp. 80
- 62 - J.F. Shackelford, "Introduction to Materials Science for Engineers" (1988) 736 pp.
- 63 - V.N.E. Robinson, N.G. Cutmore, R.G. Burdon, "Quantitative Composition Analysis Using the Backscattered Electron Signal in a Scanning Electron Microscope", Proc. Scanning Electron Microscopy Symposium, Chicago - Illinois - USA (1984) pp. 483-492
- 64 - H. Seiler, "Secondary Electron Emission in the Scanning Microscope", *Journal of Applied Physics*, **54** (1983) pp. 48-65
- 65 - V.D. Scott, G. Love, "The Prospects of a Universal Correction Procedure for Quantitative EPMA", *Scanning*, **12** (1990) pp. 193-202
- 66 - K.D. Jandt, "Atomic Force Microscopy of Biomaterials Surfaces and Interfaces", *Surface Science*, **491** (2001) pp. 303-332
- 67 - A. Szekeres, P. Lytvyn, S. Alexandrova, "AFM Surface Imaging of Thermally Oxidized Hydrogenated Crystalline Silicon", *Applied Surface Science*, **191** (2002) pp. 148-152
- 68 - VEECO METROLOGY GROUP, "NanoScope Command Reference Manual v. 4.42" (1999)
- 69 - S.R. Mishra, S. Kumar, A. Wagh, J.Y. Rho, T. Gheyi, "Temperature-dependent Surface Topography Analysis of Illinois Class F Fly Ash Using ESEM and AFM", *Materials Letters*, **57** (2003) pp. 2417-2424
- 70 - A.H. Cottrell, "Introdução à Metalurgia", ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1982) 816 pp.
- 71 - Y. Watanabe, A. Kawamoto, K. Matsuda, "Particle Size Distributions in Functionally Graded Materials Fabricated by the Centrifugal Solid-particle Method", *Composites Science and Technology*, **62** (2002) pp. 881-888
- 72 - R. Rodríguez-Castro, R.C. Wetherhold, M.H. Kelestemur, "Microstructure and Mechanical Behavior of Functionally Graded Al A359/SiC_p Composite", *Materials Science & Engineering A*, **A323** (2002) pp. 445-456
- 73 - A. Ourdjini, K.C. Chew, B.T. Khoo, "Settling of Silicon Carbide Particles in Cast Metal Matrix Composites", *Journal of Materials Processing Technology*, **116** (2001) pp. 72-76
- 74 - L. Lajoie, M. Suéry, "Modelling of Particle Segregation During Centrifugal Casting of Al-Matrix Composites", Proc. International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites, Chicago, Illinois, USA (1988) pp. 15-20
- 75 - Y. Watanabe, H. Eryu, K. Matsuura, "Evaluation of Three-Dimensional Orientation of Al₃Ti Platelet in Al-based Functionally Graded Materials Fabricated by a Centrifugal Casting Technique", *Acta Materialia*, **49** (2001) pp. 775-783

- 76 - A. Velhinho, P.D. Sequeira, R. Martins, G. Vignoles, F.B. Fernandes, J.D. Botas, L.A. Rocha, "Evaluation of Al/SiC Wetting Characteristics in Functionally Graded Metal-Matrix Composites by Synchrotron Radiation Microtomography", *Materials Science Forum*, **423-425** (2002) pp. 263-268

CAPÍTULO 4 - CARACTERIZAÇÃO E SELECÇÃO DE MATERIAIS DE PARTIDA

De posse dos elementos básicos recolhidos da bibliografia, e do conhecimento das técnicas e protocolos experimentais utilizados na sua realização, o leitor encontra-se em condições de acompanhar a sequência explicitada no Capítulo 1, que através da preparação dos MMC's precursores, da sua transformação em FGMMC's, e da caracterização do material produzido, conduzirá dos materiais de partida ao estudo do comportamento dos FGMMC's em situações de desgaste. Assim, no presente capítulo descrever-se-á o processo de selecção dos materiais de partida.

Entre esses materiais, serão consideradas as partículas cerâmicas de carboneto de silício com diferentes granulometrias, as ligas de alumínio adquiridas comercialmente ou elaboradas laboratorialmente, bem como os MMC's *Duralcan*TM empregues no arranque do trabalho como compósitos precursores para a fundição centrífuga.

4.1 - Caracterização e selecção de reforços de carboneto de silício

Embora possua uma ordem a longa distância complexa, a estrutura a curta distância do carboneto de silício (SiC) é simples, uma vez que os átomos que o constituem assumem um arranjo tetraédrico de tipo diamante. Os cristais deste cerâmico podem assim ser considerados como empilhamentos de tetraedros C-Si₄ ou Si-C₄. Embora estejam inventariados mais de 250 formas de SiC, são normalmente considerados apenas dois grandes grupos: a forma β -SiC, cúbica, metaestável, e a forma α -SiC, hexagonal e termodinamicamente estável [1, 2]. Cada uma destas formas é por vezes designada, em função da sua coloração visual, como SiC preto e SiC verde, respectivamente.

Como reflexo das respectivas estruturas cristalográficas, a forma α -SiC apresenta uma fragilidade superior à forma β -SiC [3].

Inicialmente foram considerados cinco lotes distintos de partículas de SiC, adquiridos comercialmente, e designados PS01 a PS05. Na sua caracterização aplicou-se a difracção de raios-X (XRD), para localização dos picos característicos do SiC, a fim de permitir a sua identificação posterior nos MMC's e FGMMC's (*vide* Capítulos 5 e 6), a difracção *laser* (LALLS), para determinação das distribuições granulométricas, e a microscopia electrónica

de varrimento (SEM), com o intuito de observar a morfologia das partículas constituintes dos diferentes lotes.

Os resultados dos varrimentos XRD são apresentados na Figura 4.1. Nos difractogramas aí ilustrados, assume particular relevância, quer pela sua intensidade, quer por se situar numa região afastada de picos característicos das ligas usadas como matriz dos compósitos, o pico correspondente à família $\{1\ 0\ 2\}$ ($2\theta = 36,7^\circ$). Por estas razões, este pico será utilizado, no Capítulo 6, na tentativa de determinação por XRD dos gradientes de SiC nos FGMMC's.

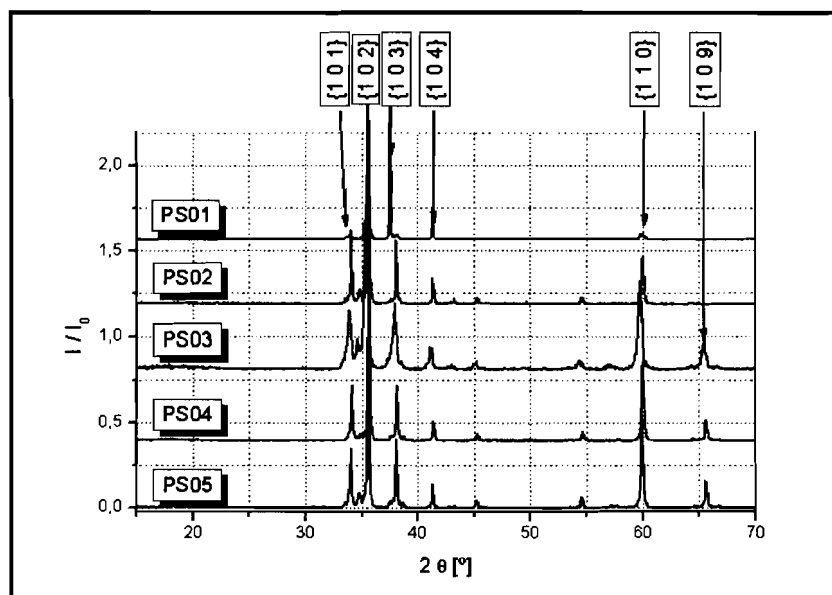


Figura 4.1 – Difractogramas referentes aos diferentes lotes de partículas de reforço.

As curvas de distribuição granulométrica dos diferentes lotes, determinadas por difracção *laser* (LALLS), constam da Figura 4.2, e os seus resultados estão sintetizados na Tabela 4.1. Em cada caso, a dimensão nominal adoptada corresponde à mediana da distribuição granulométrica medida.

A sua análise revela apenas uma anomalia, respeitante ao lote PS03, o qual parece ser constituído por duas populações distintas: uma população de grossos, em torno de $3,5\ \mu\text{m}$, coexistindo com uma população de finos, com perto de $0,2\ \mu\text{m}$.

Em todo o caso, há que ter presente que os valores determinados por LALLS pressupõem que as partículas possuem uma forma esférica [4], o que não corresponde necessariamente à realidade.

Tabela 4.1 – Forma cristalográfica e granulometria das partículas de carboneto de silício.

Lote	Forma	Mediana [μm]	Média [μm]	Desvio padrão [μm]
PS01	β -SiC	118,8	122,7	37,4
PS02	β -SiC	37,4	39,78	17,6
PS03	α -SiC	3,5 / 0,2	-	-
PS04	α -SiC	12,1	12,8	6,8
PS05	β -SiC	12,3	12,7	6,4

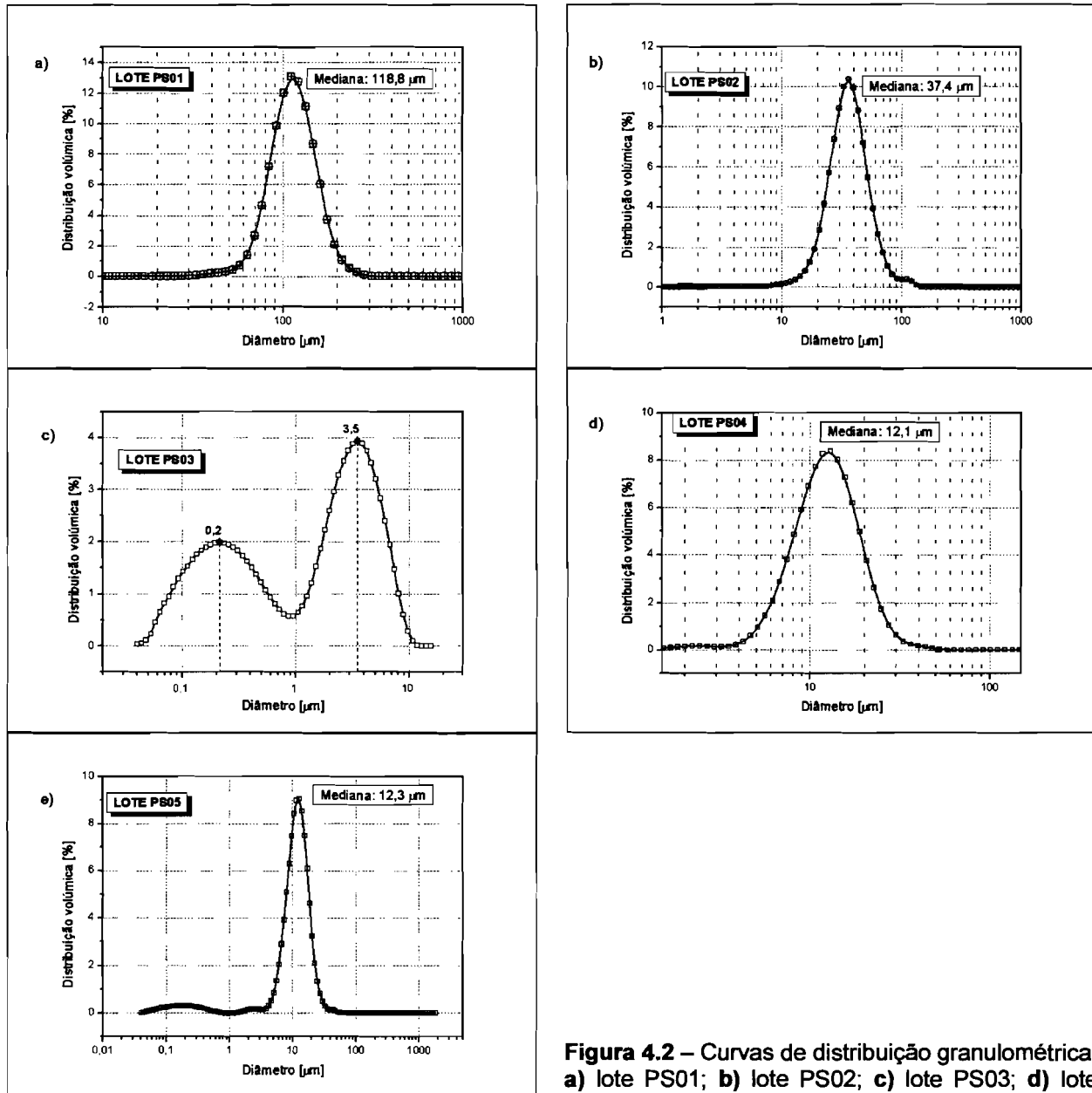


Figura 4.2 – Curvas de distribuição granulométrica: a) lote PS01; b) lote PS02; c) lote PS03; d) lote PS04; e) lote PS05.

As observações realizadas por microscopia electrónica de rastreio (SEM) constam da Figura 4.3.

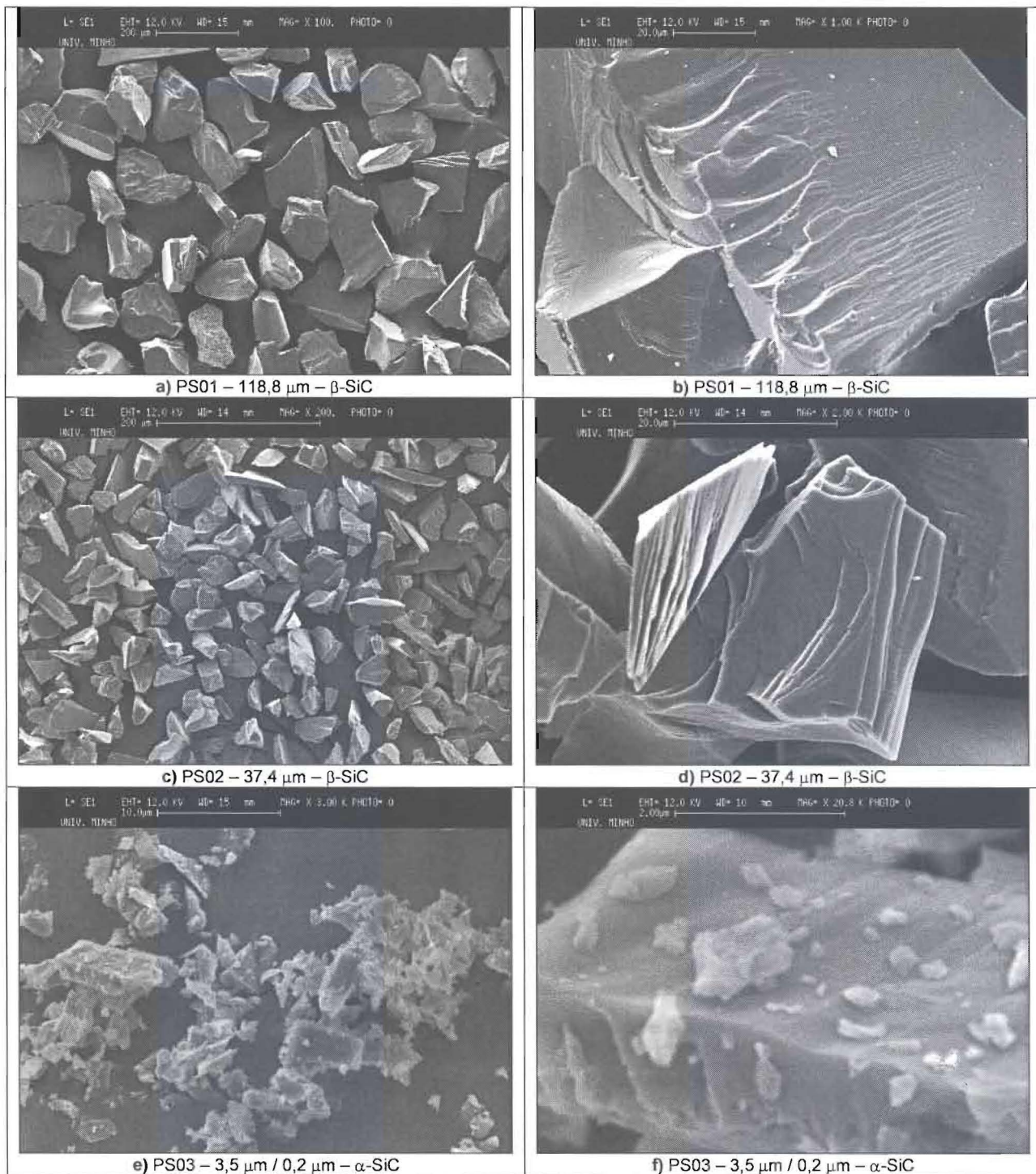


Figura 4.3 – Observação em SEM de partículas de SiC. De um modo geral, as partículas apresentam morfologia poliédrica, variando desde o cubóide à plaqueta, e ostentam arestas vivas. Ampliações mais elevadas revelam a presença de planos de clivagem emergentes. **a)** lote PS01 – pequena ampliação; **b)** lote PS01 – grande ampliação; **c)** lote PS02 – pequena ampliação; **d)** lote PS02 – grande ampliação; **e)** lote PS03 – pequena ampliação; é discernível a presença de dois tipos de partículas: as maiores exibem, como nos restantes casos, uma morfologia poliédrica, mas têm aderente à sua superfície um conjunto de partículas menores, que parecem estabelecer a ponte entre várias das partículas maiores, contribuindo dessa forma para o estabelecimento de aglomerados; **f)** lote PS03 – grande ampliação;

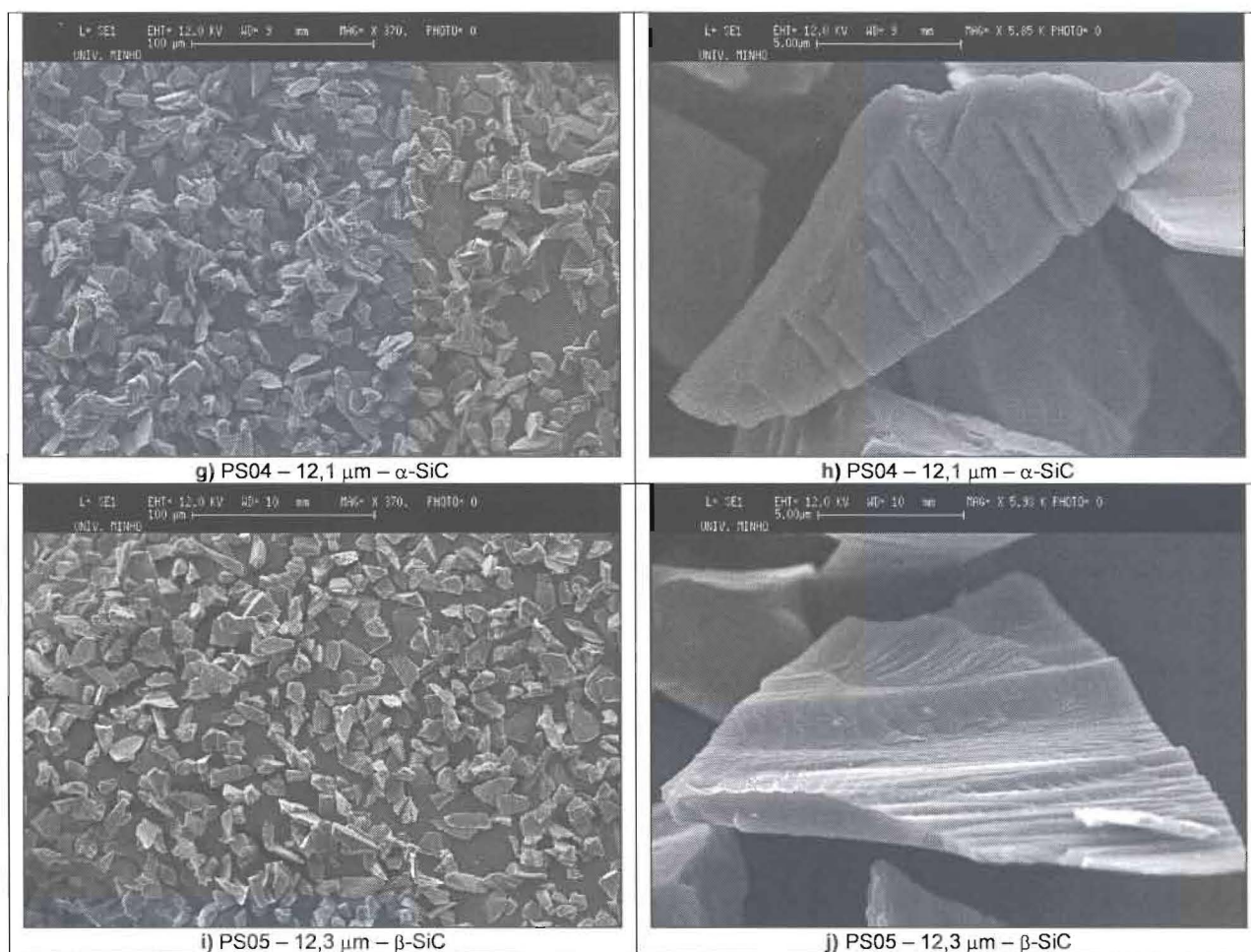


Figura 4.3 (cont.) – g) lote PS04 – pequena ampliação; h) lote PS04 – grande ampliação; i) lote PS05 – pequena ampliação; j) lote PS05 – grande ampliação.

De um modo geral, todas as partículas estudadas apresentam formas poliédricas, variando entre o cubóide e a forma de plaqueta, ostentando arestas vivas.

As imagens revelam também a existência generalizada de planos de clivagem emergentes à superfície das partículas, susceptíveis de se constituir como locais preferenciais para a nucleação de fissuras num compósito [5].

Além disso, é claramente discernível (Figuras 4.3e) e 4.3f)) a presença das partículas finas aderentes à superfície das mais grossas do lote PS03, parecendo desempenhar um papel aglutinador nos aglomerados que se observam.

Face ao conjunto de resultados obtido, optou-se por excluir do emprego como reforço em MMC's e FGMMC's os lotes PS03 e PS04 – partículas de α -SiC respectivamente com 3,5 / 0,2 μm (distribuição bimodal) e 12,1 μm . Desta forma, além da maior fragilidade característica da forma α -SiC, pretenderam evitar-se possíveis diferenças de comportamento entre compósitos reforçados por formas distintas de SiC. No caso particular do lote PS03,

constituiu um factor adicional de exclusão a tendência para a aglomeração das suas partículas, e o facto de não apresentar uma granulometria bem definida, correspondendo antes a uma mistura de duas populações de partículas de tamanhos claramente distintos.

4.2 - Caracterização e selecção de ligas de alumínio

A lista de ligas candidatas à utilização como matriz dos compósitos a produzir por reofundição contemplou em primeiro lugar **ligas de fundição** (*casting alloys*). Com efeito, o fabrico de MMC's revela potencial acrescido por via líquida ou semi-sólida, pois os processos de fundição são susceptíveis de fornecer peças em **forma quase final** (*near-net-shape*), possibilitam um controlo rigoroso da microestrutura e envolvem custos mais reduzidos do que vias alternativas de processamento [6]. Como tal, foram consideradas ligas de alumínio com silício e magnésio, correspondentes às designações convencionais A356 e A380.

Consideraram-se igualmente as ligas para trabalho mecânico (*wrought alloys*) destinadas a estruturas de engenharia e resistentes à corrosão, como as ligas de alumínio com magnésio, silício e cobre susceptíveis de tratamentos térmicos diversos, de que é exemplo a liga 6061.

Adicionalmente, foi elaborada laboratorialmente uma quarta liga, visando alcançar dois objectivos. O primeiro consistiu na melhoria das características da interface Al/SiC, reduzindo, mediante o incremento do teor de Si, as possibilidades de formação de carbonetos de alumínio [7-11], e melhorando a molhabilidade dos reforços por parte do banho metálico, através de um teor acrescido de Mg [8, 12]. Como segundo objectivo, pretendeu-se facilitar, pela aproximação entre as composições químicas das respectivas matrizes, a comparação dos resultados referentes aos FGMMC's produzidos com base em MMC's precursores de origem laboratorial com outros obtidos a partir do compósito comercial *Duralcan™ F3S-20S*, o qual foi utilizado em etapas preliminares deste trabalho. Os cálculos relativos à elaboração desta liga encontram-se detalhados no Anexo C.

As ligas inicialmente consideradas como potenciais matrizes dos MMC's e FGMMC's são referidas na Tabela 4.2:

Tabela 4.2 – Relação das ligas de alumínio consideradas para utilização como matrizes de compósitos.

Designação	A356 (ASM)	A380 (ASM)	6061 (ASM)	Al – 9 Si – 2 Mg
Fabricante	Pechiney	Alpor	Pechiney	Elaboração laboratorial
Composição	Al – 7 Si – 0,3 Mg	Al – 9 Si – 0,2 Mg	Al – 0,4 Si – 0,4 Mg	Al – 10 Si – 2 Mg

Ao analisar as composições químicas de ligas de alumínio, há que ter em conta o efeito dos diferentes elementos presentes, quer a sua presença se faça a título de elementos de liga, quer de contaminantes. O efeito de alguns elementos está resumido na Tabela 4.3. Devem também ser tidos em conta alguns efeitos cumulativos, como sucede, por exemplo, com a presença simultânea de Fe, Mn e Cu, que em conjunto tendem a elevar a fracção volumétrica de fases intermetálicas ricas em Si, ou ainda Mg e Cu, responsáveis por um endurecimento devido à formação de precipitados submicroscópicos na matriz [13]. Como tal, a informação contida na tabela é necessariamente incompleta, ao não ter em conta os efeitos relativos à presença simultânea de diferentes elementos ligados com o alumínio.

Tabela 4.3 – Elementos de liga e contaminantes das ligas de alumínio: efeitos referenciados na literatura (informação extraída de [14], excepto quando indicado de outro modo).

Elemento	Efeito
Si	<ul style="list-style-type: none"> • Impureza mais abundante do alumínio, e elemento de liga mais frequente. • Origina a formação de um eutético Al – 12 wt% Si. • Induz aumento da densidade até 2,705 para 1,2 wt% Si, com subsequente decréscimo até 2,670 para 10 wt% Si. • Causa aumento da viscosidade do líquido até ao limite de solubilidade (1,65 wt% Si), e daí em diante actua como fluidificante. • Não afecta a tensão superficial do líquido. • Provoca aumento praticamente linear da dureza. • Propriedades mecânicas são afectadas pela morfologia e dispersão das partículas de Si presentes, mais do que pela composição.
Fe	<ul style="list-style-type: none"> • Contaminante mais frequente das ligas de alumínio. • Conduz à formação de Fe Al₃. • Conduz à formação de Fe Al₆ em ligas rapidamente arrefecidas. • Provoca aumento da viscosidade do líquido, sem alteração apreciável da tensão superficial. • Causa degradação acentuada da ductilidade.
Cu	<ul style="list-style-type: none"> • Elemento de liga adicionado para aumentar a resistência mecânica a baixa temperatura (mecanismo de endurecimento por precipitação). • A temperaturas elevadas permite melhorar a resistência mecânica, combinando-se com Fe, Mn, etc.
Mn	<ul style="list-style-type: none"> • Adicionado como correcção de altos teores de Fe. • Conduz à formação de Mn Al₆. • Induz aumento da resistência à tracção e da dureza, e redução da ductilidade.
Mg	<ul style="list-style-type: none"> • Possibilita melhoria da resistência à tracção sem perda concomitante da ductilidade. • Assegura excelente resistência à corrosão. • Melhora a molhabilidade do SiC pela liga em fusão [8, 15]
Ni	<ul style="list-style-type: none"> • Conduz à formação de Ni Al₃. • Não afecta significativamente a tensão superficial do líquido. • Teores inferiores a 10 – 15 wt% Ni aumentam a viscosidade do líquido.
Cr	<ul style="list-style-type: none"> • Adicionado como correcção de altos teores de Fe. • Conduz à formação de Cr Al₇. • Não afecta significativamente a tensão superficial do líquido. • Em material recozido, a dureza aumenta proporcionalmente ao teor de Cr, atingindo um máximo de 360 MN m⁻² para 5,6 wt% Cr. • Não altera significativamente a resistência à tracção.
Sn	<ul style="list-style-type: none"> • Fluidificante das ligas de alumínio. • Causa diminuição das temperaturas <i>liquidus</i> e eutética [16]
Na	<ul style="list-style-type: none"> • Modificador das ligas Al-Si.
Ti	<ul style="list-style-type: none"> • Refinador de grão nas ligas de alumínio. • Conduz à formação de Ti Al₃. • Provoca elevação acentuada da viscosidade. • Não altera significativamente a tensão superficial do líquido.
Bi	<ul style="list-style-type: none"> • Causa um ligeiro incremento das propriedades mecânicas.

Um aspecto de grande importância quando se preconiza o processamento de ligas metálicas por re fundição prende-se com a consideração do seu intervalo de solidificação. Com efeito, para que o crescimento da fracção sólida com a diminuição da temperatura seja moderado, importa antes de mais que seja elevada a diferença entre as temperaturas *liquidus* (T_{LIQ}) e *solidus* (T_{SOL}) [17, 18], bem como que a diferença entre a temperatura de fusão do alumínio puro e T_{LIQ} da liga seja suficientemente elevada [18].

Porém, além de um amplo intervalo de solidificação, uma liga para re fundição deverá apresentar uma evolução estável do teor de fase sólida com a temperatura [17]. Essa evolução pode representada por:

$$\tau = \frac{d f_s}{d T} \times 100 = 100 \times \lim_{T_{INF} - T_{SUP} \rightarrow 0} \frac{f_{S, T_{INF}} - f_{S, T_{SUP}}}{T_{INF} - T_{SUP}} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

τ corresponde à taxa de formação de sólido, f_s designa a fracção volumétrica de fase sólida, T a temperatura de referência, e os índices INF e SUP designam vizinhanças respectivamente inferior e superior desta.

Note-se que τ não nos informa sobre outro aspecto importante para qualquer operação de enformação ou manipulação de uma massa semi-sólida, e que se refere à variação da sua viscosidade com a temperatura. Além disso, considerando a produção de compósitos de matriz metálica, o comportamento da liga em estado semi-sólido é seguramente alterado pela adição dos reforços cerâmicos, os quais, entre outros efeitos, constituem potenciais agentes de nucleação heterogénea, uma vez que se não encontram inicialmente em equilíbrio térmico com a massa semisólida. Como tal, a interpretação da variação de τ relativamente a uma liga deve ser objecto de alguma cautela. Este parâmetro apenas poderá servir como uma indicação grosseira na selecção de ligas para processamento de compósitos por re fundição ou por fundição com agitação. Como base para a determinação de τ , o método das áreas parciais [17, 19], aplicado a uma curva de análise térmica diferencial (DTA), é de grande simplicidade.

Porém, a consideração do comportamento da liga no intervalo de solidificação, e da própria amplitude deste, é insuficiente para descrever a aptidão de uma liga para ser processada em estado semi-sólido. Ainda que por efeito tixotrópico se registre uma diminuição da viscosidade de uma massa semi-sólida à medida que progride a agitação [20, 21], existe um limite prático para a fracção volumétrica de sólido presente durante a operação, não sendo

possível promover a agitação de uma mistura de fases constituída maioritariamente por sólido. Por maioria de razão, ao pretender produzir compósitos, onde a percentagem de reforços cerâmicos se irá adicionar à de fase sólida metálica primária, o intervalo de solidificação não poderá ser explorado para além de um limite que está dependente do teor de reforços pretendido. Este limite terá que ser fixado com um certo grau de arbitrariedade, tendo em conta que se pretende trabalhar com MMC's apresentando fracções volumétricas de reforços da ordem dos 10%, e que em geral a literatura não oferece exemplos de utilização em reofundição de fracções volumétricas sólidas superiores a cerca de 60% [22-26]. Um limite razoável para a fracção volumétrica de fase sólida primária poder-se-á assim fixar em 40 a 45 %.

Com a finalidade de seleccionar, de entre as várias ligas disponíveis, as mais interessantes para o trabalho em vista, foram realizados diferentes tipos de ensaios, com finalidades específicas. Assim, a composição química das ligas adquiridas foi averiguada por espectroscopia de emissão óptica (OES), enquanto as suas características de solidificação (localização e extensão do intervalo de solidificação, sensibilidade do teor de fase sólida primária às variações de temperatura) foram estudadas com recurso à análise térmica diferencial (DTA). Complementarmente, obtiveram-se espectros de difracção de raios-X (XRD) das ligas seleccionadas para posterior processamento.

Os resultados obtidos por OES estão resumidos na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Composição média das ligas de partida, obtida por OES. Entre parênteses indicam-se os respectivos desvios-padrão. LDI designa o limite de detecção inferior do aparelho utilizado.

Teores [wt %]	Liga	Liga	Liga	Liga	LDI [wt%]
	Al-7 Si-0,3 Mg	Al-9 Si-0,2 Mg	Al-0,4 Si-0,4 Mg	Al-10 Si-2 Mg	
Si	6,69 ($\pm 0,16$)	9,31 ($\pm 0,27$)	0,42 ($\pm 0,00$)	10,08 ($\pm 0,36$)	-
Fe	0,12 ($\pm 4,63 \times 10^{-3}$)	0,83 ($\pm 0,04$)	0,26 ($\pm 0,00$)	0,33 ($\pm 0,04$)	-
Cu	0,01 ($\pm 1,24 \times 10^{-10}$)	3,10 ($\pm 0,05$)	0,03 ($\pm 0,00$)	0,07 ($\pm 0,09$)	-
Mn	0,00 ($\pm 0,00$)	0,25 ($\pm 0,02$)	0,03 ($\pm 0,00$)	0,10 ($\pm 0,02$)	-
Mg	0,33 ($\pm 0,01$)	0,23 ($\pm 5 \times 10^{-3}$)	0,41 ($\pm 4,88 \times 10^{-3}$)	2,17 ($\pm 0,19$)	-
Zn	0,002 ($\pm 3,536 \times 10^{-4}$)	0,868 ($\pm 0,010$)	0,013 ($\pm 0,000$)	0,015 ($\pm 0,014$)	-
Ni	0,00 ($\pm 0,00$)	0,07 ($\pm 0,00$)	0,00 ($\pm 0,00$)	0,00 ($\pm 0,00$)	-
Cr	< LDI	< LDI	< LDI	< LDI	0,005
Pb	0,0053 ($\pm 0,0002$)	0,0876 ($\pm 0,0039$)	0,0074 ($\pm 0,0002$)	0,0073 ($\pm 0,0026$)	-
Sn	< LDI	0,0262 ($\pm 0,0007$)	0,0013 ($\pm 0,0005$)	0,0007 ($\pm 0,0019$)	0,0002
Ti	0,109 ($\pm 0,005$)	0,026 ($\pm 0,001$)	0,020 ($\pm 0,000$)	0,048 ($\pm 0,003$)	-
Be	< LDI	< LDI	< LDI	0,0003 ($\pm 0,0001$)	0,0001
Bi	< LDI	< LDI	< LDI	< LDI	0,0020
V	0,0028 ($\pm 0,0001$)	< LDI	< LDI	0,0026 ($\pm 0,0009$)	0,0010
Zr	< LDI	0,002 ($\pm 0,000$)	< LDI	0,00014 ($\pm 0,00042$)	0,0001
Al	92,72 ($\pm 0,16$)	85,16 ($\pm 0,30$)	98,81 ($\pm 0,00$)	87,18 ($\pm 0,48$)	-

De uma forma geral, os teores medidos confirmam as designações atribuídas. Embora a heterogeneidade revelada pelas diferentes ligas seja em geral diminuta, constata-se ainda assim que, pelo menos no caso de alguns elementos como o Cu, o Zn, o Pb e o Zr, e em menor grau o Mg, a liga de produção própria – Al – 10 Si – 2 Mg – se pode considerar ligeiramente mais heterogénea do que as restantes. Refira-se no entanto que, apesar deste facto, não se registaram diferenças significativas de composição entre diferentes lingotes da mesma liga.

No tocante a impurezas, verifica-se a ausência de teores elevados de quaisquer contaminantes, exceptuando o caso do ferro na liga Al – 9 Si – 0,2 Mg, onde atinge 0,83 wt %.

As medições efectuadas por DTA permitem calcular a percentagem de fase sólida formada em função da temperatura, conforme consta da Figura 4.4.

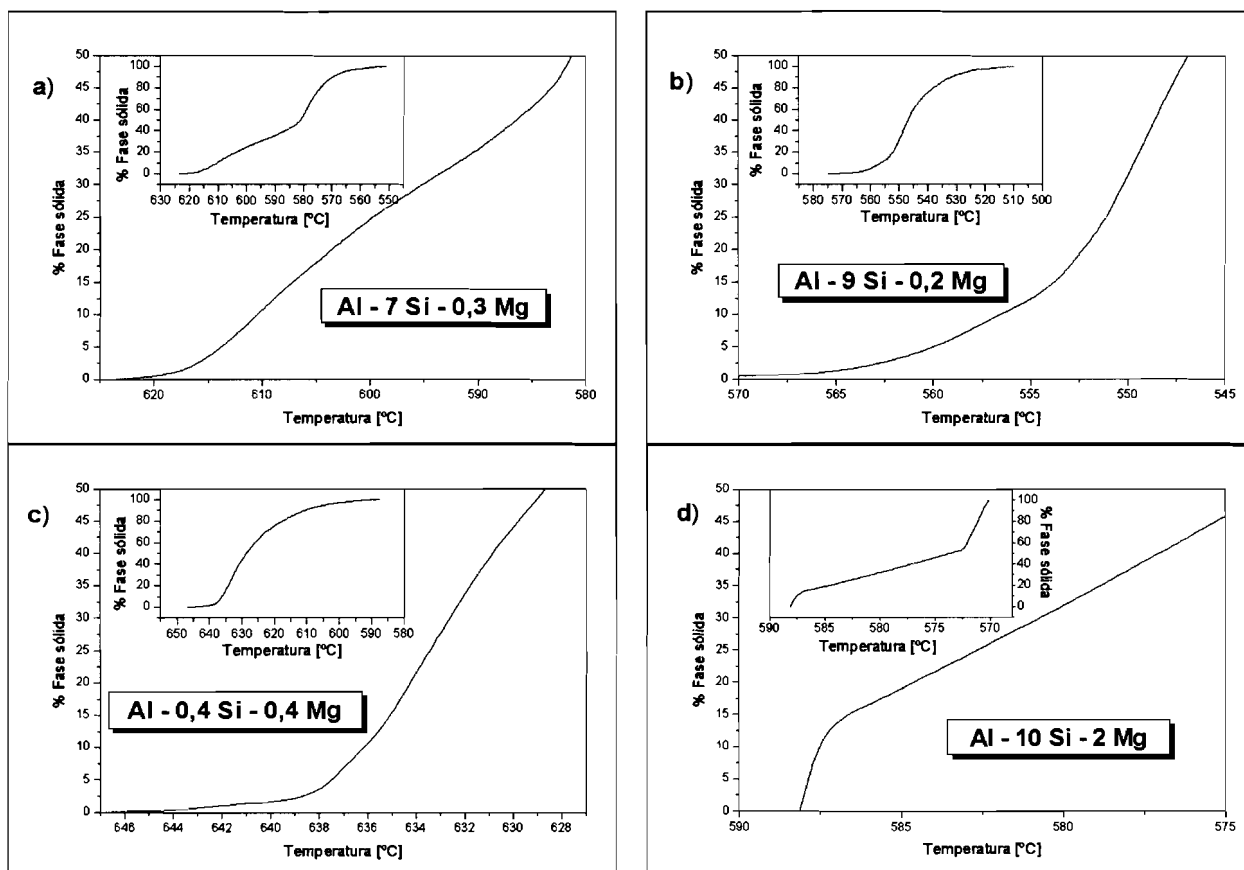


Figura 4.4 – Percentagens estimadas de fase sólida ao longo do intervalo de solidificação: a) Al – 7 Si – 0,3 Mg; b) Al – 9 Si – 0,2 Mg; c) Al – 0,4 Si – 0,4 Mg; d) Al – 10 Si – 2 Mg.

A taxa de variação da percentagem de fase sólida com a temperatura, τ , calculada a partir destas curvas, é apresentada na Figura 4.5.

A análise combinada das curvas apresentadas nas Figuras 4.4 e 4.5 permite diferenciar as diversas ligas quanto à sua aptidão para a reofundição.

A liga Al – 7 Si – 0,3 Mg, cuja gama de temperaturas com interesse se estende por 41 °C, dos 624 °C (0 % sólido) aos 583 °C (45 % sólido), apresenta valores de τ praticamente constantes em toda a extensão desse intervalo, denotando assim uma boa aptidão para o processamento por reofundição.

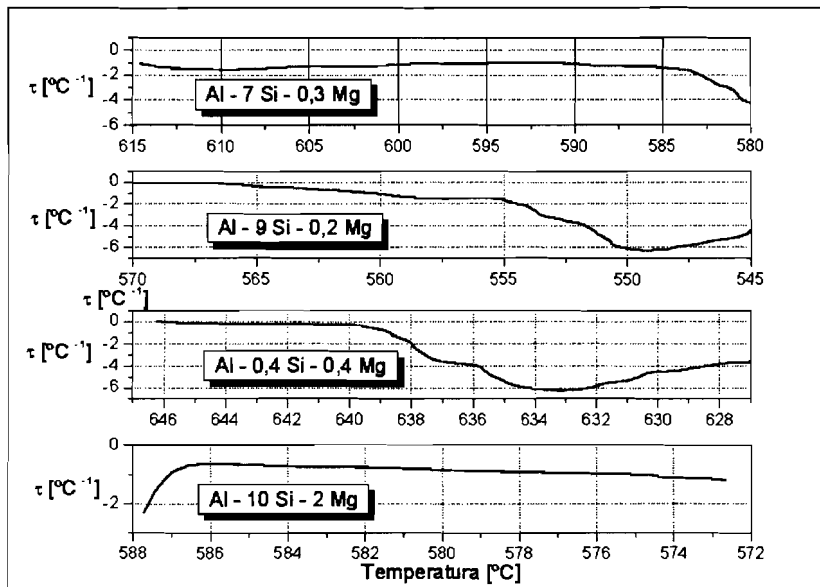


Figura 4.5 – Sensibilidade térmica das ligas no domínio semi-sólido, expressa pela taxa de variação da percentagem de fase sólida (τ).

A liga Al – 9 Si – 0,2 Mg, apresenta uma gama de interesse com 37 °C de amplitude, um pouco mais estreita que a anterior, mas correspondendo a temperaturas de processamento mais baixas, pois que se estende dos 575 °C (0 % sólido) aos 548 °C (45 % sólido); embora esta característica possa ser considerada positiva do ponto de vista da produção de MMC's, por corresponder a menor probabilidade de ocorrência de reacções nocivas ao nível da interface, a liga é penalizada por um acréscimo acentuado da taxa de variação da fracção sólida a partir dos 555 °C (quando exhibe apenas 12 % sólido).

A terceira liga, Al – 0,4 Si – 0,4 Mg, apresenta, relativamente às anteriores, uma aptidão ao processamento por reofundição substancialmente menor. Com efeito, o intervalo interessante cobre apenas 17 °C, entre os 647 °C (0 % sólido) e os 630 °C. Os inconvenientes deste estreito intervalo são ainda agravados pela evolução irregular de τ , que se mantém constante até aos 640 °C (1,7 % sólido), surgindo os restantes 43 % de fase sólida no decurso de um arrefecimento de apenas 10 °C.

Já o processamento da liga Al – 10 Si – 2 Mg pela via semi-sólida é bastante crítico, uma vez que logo nos primeiros 2 °C do intervalo solidificação se formam cerca de 15 % de fase sólida (muito embora a partir daí a sua sensibilidade térmica permaneça praticamente constante, com o teor de fase sólida a crescer de forma linear com o abaixamento de temperatura até perto dos 50 %). Desta forma, qualquer variação da temperatura de processamento perto do início da solidificação implica grandes variações do teor de fase sólida. Esta característica torna a liga mais apta a um processamento por via líquida.

Na Tabela 4.5 resumem-se as características da gama útil do intervalo de solidificação das quatro ligas.

De entre elas, as duas que, em diferentes fases do trabalho, foram seleccionadas como matrizes dos MMC's precursores, foram-no com base em critérios distintos.

Com efeito, numa primeira fase, e atendendo à sua estabilidade em regime semi-sólido, foi seleccionada a liga Al – 7 Si – 0,3 Mg. Esta liga, entre outros atractivos, apresenta o de ser amplamente referida na bibliografia especializada em MMC's.

Numa fase subsequente, no entanto, conforme ficará patente no Capítulo 7, foram constatadas deficiências nos FGMMC's produzidos a partir desta liga. Por conseguinte, e atendendo à dupla preocupação de, por um lado, encontrar uma liga quimicamente mais semelhante à matriz dos compósitos *Duralcan*TM, e por outro melhorar, por via da composição da matriz, certos aspectos relacionados com a molhagem dos reforços cerâmicos pelo metal, foi tomada a decisão de passar a produzir os MMC's precursores pela via líquida, usando como matriz a liga Al – 10 Si – 2 Mg.

Tabela 4.5 – Resumo das características de arrefecimento das quatro ligas, até alcançar um teor de fase sólida de 45 wt%.

Liga	Temp. liquidus [°C]	Temp. [°C] (% Fase sólida)	Temp. [°C] (% Fase sólida)	Temp. solidus [°C]	Amplitude do intervalo [°C]	τ
Al – 7 Si – 0,3 Mg	624	-	583 (45)	551	41	Constante em quase todo o intervalo.
Al – 9 Si – 0,2 Mg	575	555 (12)	548 (45)	510	37	Constante e c/ valor reduzido até 12 % sólido; variável no restante intervalo.
Al – 0,4 Si – 0,4 Mg	647	640 (1,7)	630 (45)	588	17	Constante e c/ valor reduzido até 1,7 % sólido; variável c/ valores muito elevados no restante intervalo.
Al – 10 Si – 2 Mg	588	586 (15)	572 (45)	570	16	Varia abruptamente desde valores muito negativos até 15 % sólido; constante no restante intervalo.

Na perspectiva de proceder a estudos subsequentes dos MMC's e FGMMC's produzidos a partir de ambas as ligas, tornou-se necessário identificar a posição dos picos mais característicos dos seus difractogramas, que constam da Figura 4.6.

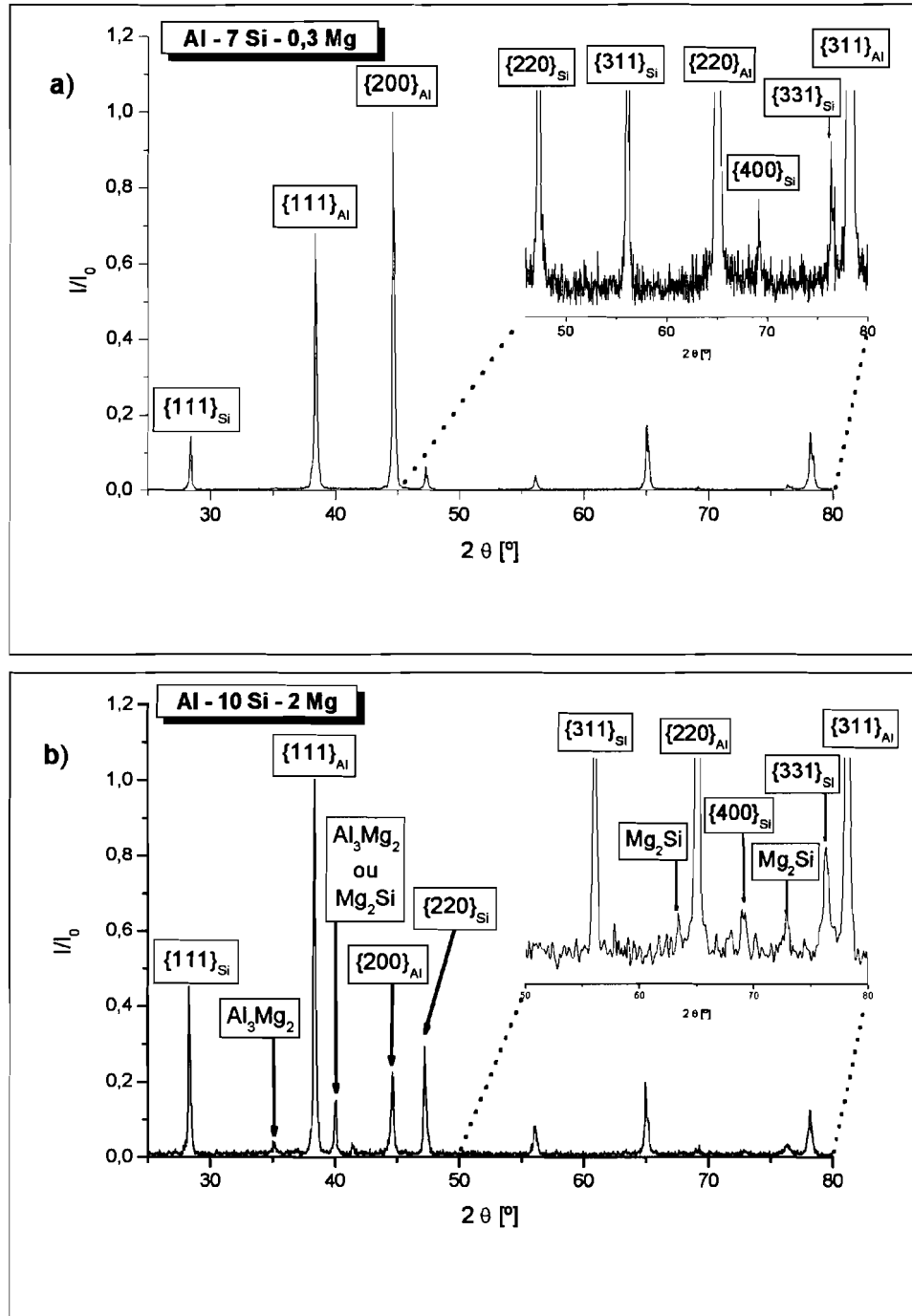


Figura 4.6 – Difractogramas das ligas seleccionadas para posterior processamento, com identificação das famílias de planos responsáveis pelos picos mais significativos: **a)** Al – 7 Si – 0,3 Mg; **b)** Al – 10 Si – 2 Mg.

Como principais diferenças, observa-se uma maior intensidade relativa dos picos correspondentes ao silício na liga Al – 10 Si – 2 Mg, bem como a ocorrência nesta mesma liga de picos atribuíveis a Al₃Mg₂ (JCPDS 18-0034) e Mg₂Si (JCPDS 75-0445), sendo ambos os efeitos atribuíveis aos teores mais elevados de Si e Mg nesta liga, quando comparada com Al – 7 Si – 0,3 Mg.

4.3 - Compósitos comerciais Al/SiC_p

Numa fase preliminar do trabalho foi sentida a necessidade de empregar como precursor um MMC comercial de utilização industrial comum.

A selecção recaiu num compósito de matriz de alumínio reforçado por partículas de carboneto de silício, concebido para processamento por fundição convencional, o *Duralcan*TM *F3S-20S*, produzido pela *Alcan Aluminum Ltd.* (USA). As suas principais características encontram-se sintetizadas na Tabela 4.6:

Tabela 4.6 – Características do compósito *Duralcan*TM *F3S-20S* [27]

Composição química nominal [wt%]	8,5 – 9,5 Si; 0,45 – 0,65 Mg; 0,2 Ti; 0,2 Fe (máx.); 0,2 Cu (máx.)
Teor de reforços de SiC [vol%]	20
Granulometria média das partículas [µm]	12
Massa volúmica [g cm ⁻³]	2,77
UTS [MPa]	221-359
Tensão de cedência [MPa]	165-338
Módulo de Young [GPa]	98,6
Dureza [HRB]	73
Temperatura <i>liquidus</i> [°C]	609
Temperatura <i>solidus</i> [°C]	586

4.4 – Considerações finais

Ao longo do presente capítulo, descreveu-se o processo de selecção dos diferentes materiais de partida a empregar no processo conducente à obtenção de FGMMC's.

No tocante às partículas cerâmicas de reforço, seleccionaram-se três lotes de granulometrias distintas – respectivamente 118,8 µm (lote PS01), 37,4 µm (PS02) e 12,3 µm (PS05). Todos os lotes seleccionados correspondem a uma mesma forma cristalográfica de carboneto de silício (β-SiC) e as partículas que os constituem apresentam morfologias comparáveis, com predominância de formas poliédricas e arestas vivas.

Para matriz dos compósitos a produzir resolveu empregar-se a liga Al – 7 Si – 0,3 Mg, pela sua boa aptidão para o processamento pela via semi-sólida e pela abundância de resultados referidos na bibliografia tendo por base esta mesma liga.

Posteriormente, devido à obtenção, a jusante do processo de produção de FGMMC's, de resultados considerados insatisfatórios, nomeadamente deficiências ao nível da molhagem dos reforços pela matriz e consequentes dificuldades de dispersão dos mesmos, a liga Al – 7 Si – 0,3 Mg foi suplantada, enquanto matriz dos MMC's precursores, pela liga Al – 10 Si – 2 Mg, a qual adicionalmente apresenta um teor de Si mais próximo do verificado no compósito comercial *Duralcan*TM, bem como um alto teor de Mg, visando melhorar o seu desempenho em termos de molhagem das partículas de reforço.

No entanto, os primeiros FGMMC's estudados foram produzidos a partir de um compósito comercial *Duralcan*TM F3S-20S, cuja matriz apresenta entre 8,5 e 9,5 wt% Si e entre 0,45 e 0,65 wt% Mg, sendo reforçado por 20 vol% SiC com uma granulometria média próxima de 12 µm.

O Capítulo 5 abordará as particularidades relativas à produção em laboratório, por reofundição, no caso da liga Al – 7 Si – 0,3 Mg, e fundição com agitação, para a liga Al – 10 Si – 2 Mg, de ligas não reforçadas e MMC's precursores reforçados por partículas de SiC.

4.5 – Bibliografia

- 1 - C. Rado, S. Kalogeropoulou, N. Eustathopoulos, "Wetting and Adhesion in Metal-Silicon Carbide Systems: The Effect of Surface Polarity of SiC", *Scripta Materialia*, **42** (2000) pp. 203-208
- 2 - A.C. Ferro, "Aluminium Brazes for Silicon Carbide Ceramics", tese de doutoramento, University of Oxford - Oxford (1992) pp.10-12
- 3 - S.V. Nair, J.K. Tien, R.C. Bates, "SiC-reinforced Aluminium Metal Matrix Composites", *International Metals Reviews*, **30** (1985) pp. 275-290
- 4 - A. Rawle, "Basic Principles of Particle Size Analysis", *Malvern Instruments Technical Paper*, (1992) 8 pp.
- 5 - D.J. Lloyd, "Particle Reinforced Aluminium and Magnesium Matrix Composites", *International Materials Reviews*, **39** (1994) pp. 1-23
- 6 - M.N. Gungor, J.A. Cornie, M.C. Flemings, "Solidification Processing of an Aluminum/Alumina Composite", Proc. International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites, Chicago, Illinois, USA (1988) pp. 39-45
- 7 - R. Asthana, "Review - Reinforced Cast Metals Part II. Evolution of the Interface", *Journal of Materials Science*, **33** (1998) pp. 1959-1980
- 8 - M.I. Pech-Canul, R.N. Katz, M.M. Makhlof, "Optimum Parameters for Wetting Silicon Carbide by Aluminum Alloys", *Mettallurgical and Materials Transactions A*, **31A** (2000) pp. 565-573

- 9 - J.-C. Lee, J.P. Ahn, Z. Shi, Y. Kim, H.I. Lee, "Modification of the Interface in SiC/Al Composites", *Metallurgical and Materials Transactions A*, **31A** (2000) pp. 2361-2368
- 10 - J.-C. Lee, J.-P. Ahn, J.-H. Shim, Z. Shi, H.-I. Lee, "Control of the Interface in SiC/Al Composites", *Scripta Materialia*, **41** (1999) pp. 895-900
- 11 - D.J. Lloyd, "The Solidification Microstructure of Particulate Reinforced Aluminium/SiC Composites", *Composites Science and Technology*, **35** (1989) pp. 159-179
- 12 - J. Hashim, L. Looney, M.S.J. Hashmi, "The Wettability of SiC Particles by Molten Aluminium Alloy", *Journal of Materials Processing Technology*, **119** (2001) pp. 324-328
- 13 - Anónimo, in "Aluminum and Aluminum Alloys - ASM Specialty Handbook" (1993) pp.
- 14 - L.F. Mondolfo, "Aluminium Alloys: Structure and Properties", ed. Butterworths, London (1976)
- 15 - B.R. Henriksen, "The Effect of Mg on the Interface in an Al/SiC_w Composite", Proc. Interfacial Phenomena in Composites, (1989) pp. 242-245
- 16 - A.M. Kliauga, M. Ferrante, "The Effect of Sn Additions on the Semi-solid Microstructure of an Al - 7 Si - 0.3 Mg Alloy", *Materials Science & Engineering A*, **A337** (2002) pp. 67-72
- 17 - H.V. Atkinson, P. Kapranos, D.H. Kirkwood, "Alloy Development for Thixoforming", Proc. 6th International Conference on Processing of Semi-solid Alloys and Composites, Turin, Italy (2000) pp. 443-450
- 18 - C.C. Ferreira, J.P. Teixeira, J.D. Botas, "Ligas de Alumínio Reo-Fundidas: Descrição do Processo", Proc. Materiais 97 - 8^o Encontro da Sociedade Portuguesa de Materiais, Lisboa (1997) pp. 2/9-2/18
- 19 - A. Zavaliangos, E. Tzimas, "On the Approximation of the Partial Areas Method in the Calculation of the Fraction of Solid", *Metallurgical and Materials Transactions B*, **31B** (2000) pp. 877-879
- 20 - M.C. Flemings, "Semi-solid Processing", Proc. 3rd International Conference on Processing of Semi-solid Alloys and Composites, Tokyo, Japan (1994) pp. 3-6
- 21 - D.H. Kirkwood, "Semisolid Metal Processing", *International Materials Reviews*, **39** (1994) pp. 173-189
- 22 - C.C. Ferreira, J.P. Teixeira, "Mechanical Behaviour of Rheo-Casted and Rheo-Forged Al-Si and Al-Cu Aluminium Alloys", Proc. 6th International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Turin, Italy (2000) pp. 617-622
- 23 - B.C. Pai, R.M. Pilai, K.G. Satyanarayana, "Semi-Solid Processed Aluminium Alloy Matrix Composites", Proc. 5th International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Golden, Colorado, USA (1998) pp. 423-430
- 24 - M. Suéry, C.L. Martin, L. Salvo, "Overview of the Rheological Behaviour of Globular and Dendritic Slurries", Proc. 4th International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Sheffield, United Kingdom (1996) pp. 21-29
- 25 - I. Diewwanit, M.C. Flemings, "Semi-Solid Forming of Hypereutectic Al-Si Alloys", Proc. 4th International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Sheffield, United Kingdom (1996) pp. 30-34
- 26 - Y. Shirai, T. Moriya, C. Yoshida, S. Okano, "Heat Transfer Properties and Solidification Structure in the Initial Solidification of Semi-Solid Metals", Proc. 4th International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Sheffield, United Kingdom (1996) pp. 97-102
- 27 - ALCAN INTERNATIONAL LTD. (USA), "Composite Casting Guidelines" (1990)

CAPÍTULO 5 - PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS PRECURSORES

Após a selecção dos materiais de partida considerados mais adequados, a primeira etapa da cadeia de processamento conducente à obtenção de FGMMC's Al/SiC_p consiste na elaboração de MMC's precursores.

De entre os diferentes métodos de produção de compósitos de matriz de alumínio, os que aplicam tecnologias de fundição são especialmente atraentes, uma vez que, em geral, a sua implementação apenas requer alterações ligeiras dos equipamentos convencionais pré-existentes dedicados à fundição de ligas não reforçadas [1].

O objecto do presente capítulo será precisamente a produção de compósitos convencionais com matriz de alumínio reforçados por partículas de carboneto de silício, destinados a serem processados ulteriormente por fundição centrífuga. Parte dos resultados apresentados neste capítulo constam de uma comunicação publicada em *Key Engineering Materials* [2].

Para a produção desses MMC's convencionais, recorreu-se a dois processos distintos, se bem que aparentados entre si ao nível do equipamento empregue na sua implementação: a **reofundição**, ou fundição em estado semi-sólido (designada na literatura por *rheocasting* ou, no caso específico dos compósitos, *compocasting* [3, 4]); e a fundição por via líquida, com agitação para dispersão dos reforços – **fundição com agitação** (*stir-casting*) [5-8].

5.1 – Apresentação e discussão de resultados

5.1.1 – Emprego da liga Al – 7 Si – 0,3 Mg

Por reofundição, com recurso ao equipamento de reofundição na sua versão inicial, constituído por componentes em aço inoxidável (*vide* Anexo A), prepararam-se ligas não reforçadas – amostras A0 a A3 (*vide* Capítulo 3, Tabela 3.1) – e um MMC – amostra M0 (*vide* Capítulo 3, Tabela 3.2) – a partir de lingotes de primeira fusão da liga Al – 7 Si – 0,3 Mg e de partículas do lote PS01 (118,8 μm). Os parâmetros de processamento mais significativos são recordados na Tabela 5.1. Enquanto para as ligas não reforçadas a duração t_s do período de agitação coincide com a do período de desenvolvimento microestrutural, t_{MD} , no caso de M0, t_s subdivide-se em dois períodos de idêntica duração: t_{MD} e o período de

incorporação dos reforços, t_R .

Tabela 5.1 – Parâmetros de processamento referentes aos materiais estudados. A determinação do teor de reforços nos compósitos foi realizada por densitometria.

Material	T_s Temperatura de agitação em estado semi-sólido [°C]	Velocidade de agitação [rpm]	t_s Duração do período de agitação [min]	Fracção volumétrica de reforços [vol%]
1ª fusão	-	-	-	-
A0	583	650	10	-
A1	583	650	20	-
A2	583	650	30	-
A3	583	650	120	-
M0	586	650	30 + 30	30

Os ciclos térmicos correspondentes às diferentes amostras constam da Figura 5.1.

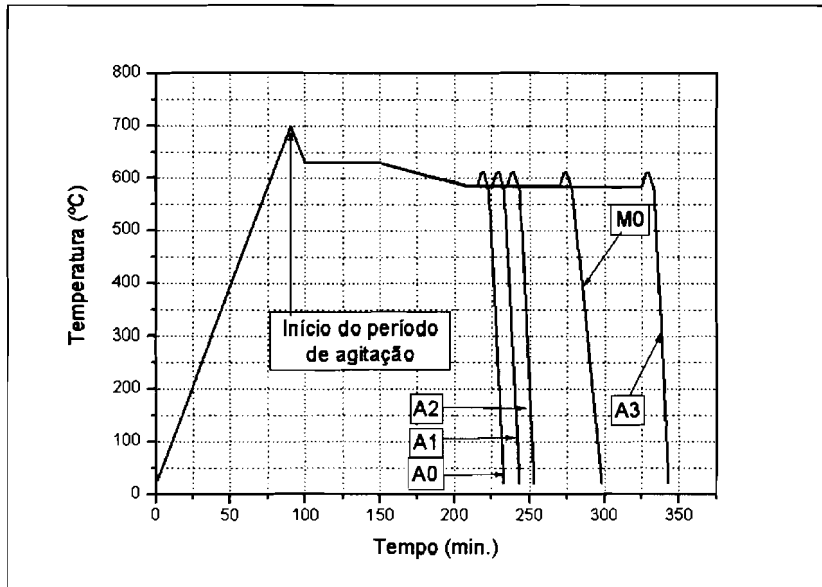


Figura 5.1 – Ciclos térmicos de processamento das ligas reofundidas.

Amostras destes materiais, foram observadas por OM/QIA. As ligas não reforçadas foram também analisadas por OES, sendo esse estudo complementado pela análise XRD dos materiais com e sem reforço. A avaliação do teor efectivo de reforços do MMC foi efectuada por densitometria.

Duas questões essenciais guiaram o estudo do efeito do processamento em estado semi-sólido no caso destas ligas. Por um lado, conhecidas as características do seu intervalo de solidificação (*vide* Capítulo 4), interessava conhecer a sua evolução microestrutural, nomeadamente quanto à morfologia da fase sólida primária, decorrente do processo de agitação em estado semi-sólido, pois essa evolução teria importância do ponto de vista da

subsequente distribuição dos reforços cerâmicos nos MMC's precursores. Simultaneamente, era importante detectar qualquer alteração química da liga decorrente do processamento por reofundição.

5.1.1.1 – Caracterização morfológica e microestrutural

As microestruturas representativas das ligas reovazadas A0 a A3 estão exemplificadas na Figura 5.2.

Estes exemplos revelam distintamente a evolução microestrutural induzida ao longo do tempo pela agitação em estado semi-sólido, adquirindo progressivamente os grãos da fase primária uma morfologia de roseta e coalescendo entre si, de acordo com a evolução prevista na literatura [9, 10].

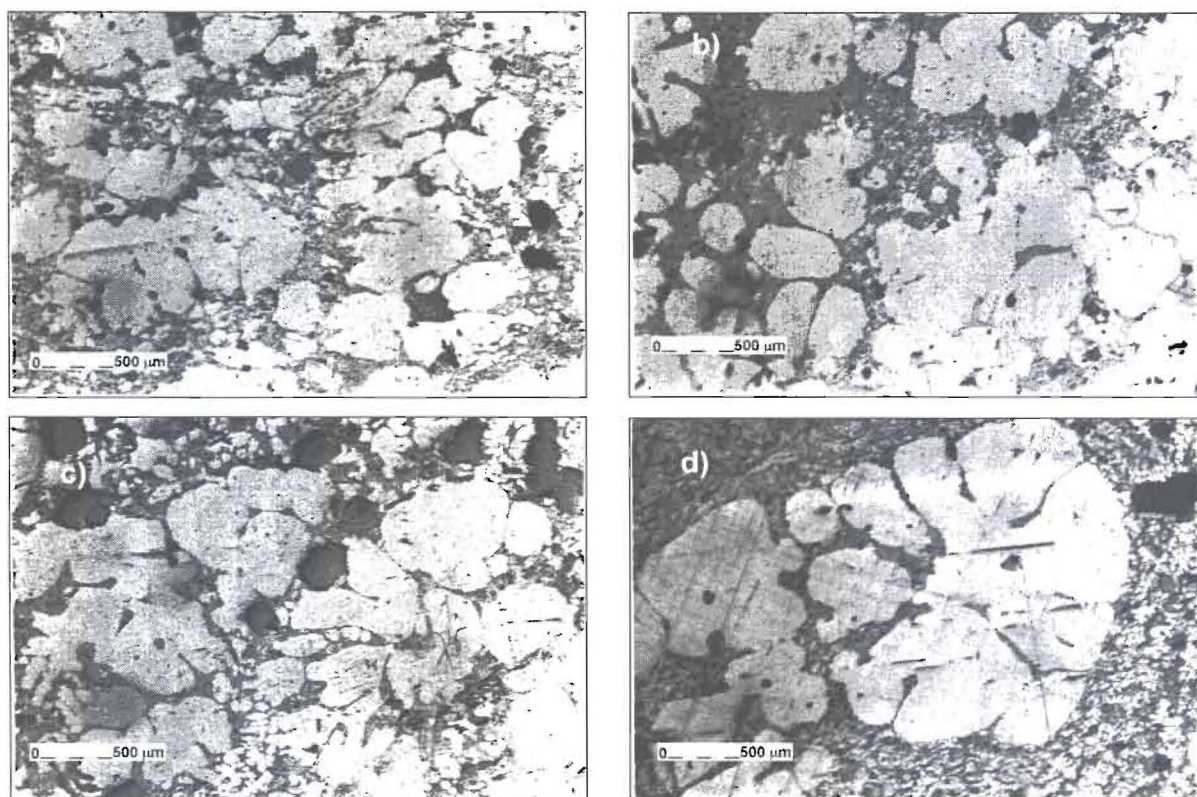


Figura 5.2 – Microestruturas observadas após agitação a 650 rpm à temperatura de 583 °C durante um período de: a) 10 minutos (A0); b) 20 minutos (A1); c) 30 minutos (A2); d) 120 minutos (A3).

A evolução temporal do coeficiente de esbeltez, R , e do factor de forma, F , anteriormente apresentados (*vide* Capítulo 3) constam da Figura 5.3.

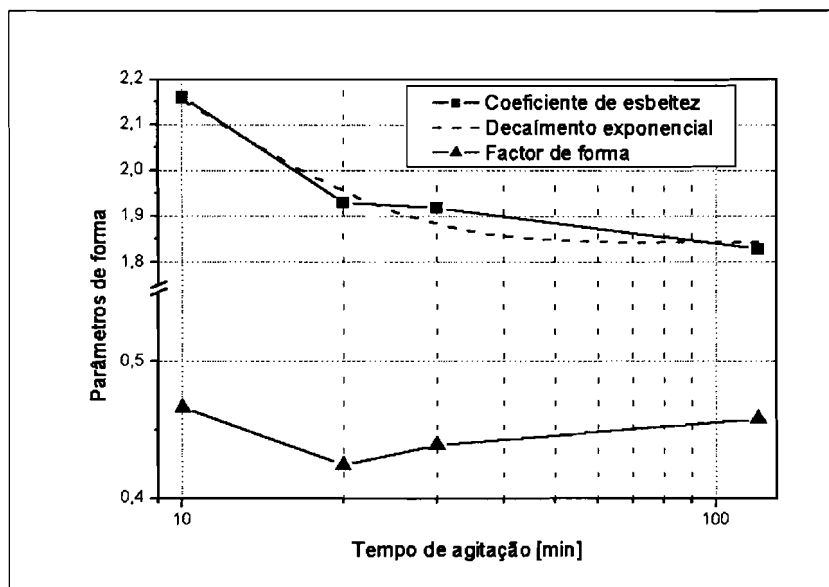


Figura 5.3 – Evolução temporal dos parâmetros de forma. No caso do coeficiente de esbeltez, está também representada a aproximação por um modelo empírico de decaimento exponencial.

A evolução de R parece confirmar a quebra gradual dos braços dendríticos, e a tendência progressiva para uma globularização da fase primária. Um modelo de decaimento exponencial, obedecendo à equação:

$$R = R_0 + A_1 e^{\left(\frac{-t}{t_1}\right)} \quad (\text{Eq. 5.1})$$

com $R_0 = 1,84 \pm 0,04$, $A_1 = 0,86 \pm 0,40$ e $t_1 = 9,85 \pm 4,64$ min, ajusta-se bem aos resultados experimentais (coeficiente de correlação = 0,98); nesta aproximação, R_0 é o valor para o qual R tende assintoticamente ao fim de períodos muito prolongados, t_1 é uma constante de tempo, e A_1 representa a diferença entre os limites de R para os tempos de agitação inicial $t = 0$ e final $t = \infty$. Dado que o coeficiente de esbeltez traduz essencialmente o alongamento dos grãos de fase primária, não serão de esperar, de acordo com este modelo, reduções adicionais significativas desse alongamento (*i.e.*, progressos assinaláveis no sentido da globularização) no caso de prolongar a agitação para lá dos 120 minutos, visto o valor de R registado ao fim deste tempo, $R = 1,83$, se encontrar já muito próximo de R_0 .

Por seu turno, a evolução temporal do factor de forma parece indicar que a quebra dos braços dendríticos ocorre entre os 10 e os 20 minutos de agitação, já que nesse período o valor

de F diminui. Efectivamente, uma diminuição deste valor pode ser explicada por: uma diminuição da área dos grãos, resultante da sua fragmentação; um aumento do seu perímetro, indicando um ligeiro aumento do seu grau de ramificação; ou uma combinação das duas tendências. Por outro lado, a partir dos 10 minutos de agitação, o aumento moderado do valor de F indicaria uma coalescência progressiva desses fragmentos, originando, a termo, a formação de rosetas.

Na Figura 5.4 pode observar-se a microestrutura característica do MMC analisado. É evidente uma extensa segregação, por efeito de repulsão (*particle-pushing*) dos reforços cerâmicos para os espaços intergranulares, correspondentes ao eutético, constituindo as partículas de SiC como que um retículo que se estende ao longo de toda a estrutura. Este tipo de distribuição, resultante da ausência de envolvimento das partículas cerâmicas pela fase primária (*particle-engulfment*), está de acordo com as indicações da bibliografia [5, 11-14].

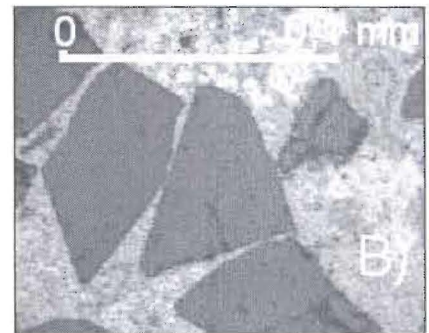
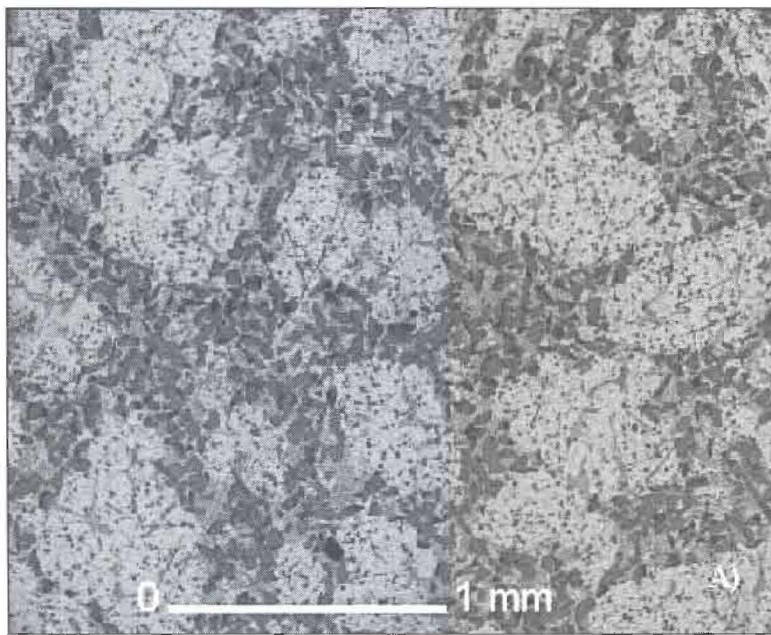


Figura 5.4 – Microestrutura do MMC reovazado com matriz Al – 7 Si – 0,3 Mg:

a) distribuição genérica das partículas, constituindo uma rede de reforços em redor dos grãos globulares de fase sólida primária; **b)** vista detalhada da região rica em partículas, indiciando a natureza pontual das regiões de contacto interpartículas. [2]

Por outro lado, a imagem da Figura 5.4b) evidencia que, apesar de a fracção volumétrica local de reforços ser elevada, os contactos entre partículas, tanto quanto é possível avaliar numa imagem bidimensional, são limitados a pontos singulares, o que indicia uma molhagem efectiva do cerâmico pela matriz metálica, sugerindo serem as condições de processamento empregues suficientemente vigorosas para destruir eficazmente eventuais aglomerados de partículas.

Por comparação entre as Figuras 5.2 e 5.4, constata-se que, embora os grãos da fase

primária do material não reforçado, após duas horas de agitação, ainda não tenham atingido um estágio de completa esferoidização, a sua evolução morfológica parece ser acelerada pela presença das partículas de SiC, uma vez que, no compósito, os grãos da mesma fase se encontram distintamente mais globulizados após apenas 1 hora de agitação (da qual apenas os últimos 30 minutos com a presença efectiva das partículas cerâmicas). Este efeito, referido nomeadamente por Asthana [14], pode ser devido à acção abrasiva das partículas de SiC, que promoveriam, por efeito mecânico, a remoção das irregularidades dos grãos de fase primária.

5.1.1.2 – Alterações químicas induzidas pelo processamento

Independentemente da evolução microestrutural das ligas de alumínio durante a reofundição, outro aspecto deve ser acautelado: as alterações de composição química induzidas pelo processamento. Tais alterações podem dividir-se em dois tipos.

Por um lado há que considerar a perda de elementos de liga por evaporação. A presença destes pode ser primordial para assegurar uma adequada viscosidade da mistura semi-sólida durante a reofundição ou do banho metálico reforçado durante a subsequente fundição centrífuga, uma eficiente molhagem e dispersão dos reforços cerâmicos, uma constituição favorável da interface metal/cerâmico ou a exibição pelo material resultante de propriedades físicas interessantes.

O segundo tipo de alteração química possível consiste na contaminação da liga de alumínio por elementos cujo efeito seja de alguma forma nocivo e comprometedor das propriedades dos compósitos a produzir.

No tocante às perdas de elementos de liga, será particularmente de temer a de Mg, o qual, além de contribuir de forma significativa, a par com o Si, para as propriedades mecânicas da liga de Al [15], assume, no caso dos MMC's, grande importância nos mecanismos de molhagem dos reforços de SiC [16, 17]; dado que o Mg apresenta uma elevada volatilidade, existe o risco potencial de a sua concentração diminuir durante o processamento na presença de líquido, risco este que aumenta com a temperatura.

No entanto, e de acordo com os resultados de OES, apresentados na Tabela 5.2, é possível constatar que, relativamente aos valores de referência da liga de 1ª fusão, os teores de Si e Mg pouco variam durante o processo de agitação em estado semi-sólido; porém, a dispersão de valores é, para vários elementos presentes, mais acentuada nas ligas reofundidas.

Tabela 5.2 – Composição média das ligas reofundidas, obtida por OES. Entre parênteses indicam-se os respectivos desvios-padrão. LDI designa o limite de detecção inferior do aparelho utilizado, e LDS o seu limite de detecção superior. Para comparação indicam-se os teores do material de primeira fusão.

Teores [wt %]	Al - 7 Si - 0,3 Mg (primeira fusão)	A0 (10 min)	A1 (20 min)	A2 (30 min)	Limite de detecção [wt %]
Si	6,69 (± 0,16)	7,81 (± 0,78)	6,99 (± 0,98)	8,33 (± 1,76)	-
Fe	0,12 (± 4,63 x 10 ⁻³)	1,69 (± 0,24)	1,48 (± 0,19)	2,63 (± 0,25)	-
Cu	0,01 (± 1,24 x 10 ⁻¹⁰)	0,01 (± 3,54 x 10 ⁻³)	0,01 (± 4,63 x 10 ⁻³)	0,02 (± 0,01)	-
Mn	0,00 (± 0,00)	0,04 (± 0,01)	0,04 (± 0,01)	0,07 (± 0,02)	-
Mg	0,33 (± 0,01)	0,37 (± 0,03)	0,32 (± 0,04)	0,36 (± 0,03)	-
Zn	0,002 (± 3,536 x 10 ⁻⁴)	0,013 (± 0,002)	0,013 (± 0,003)	0,015 (± 0,001)	-
Ni	0,00 (± 0,00)	0,21 (± 0,03)	0,14 (± 0,03)	0,42 (± 0,15)	-
Cr	< LDI	0,398 (± 0,041)	0,392 (± 0,037)	0,420 (± 0,000)	LDI = 0,005 LDS = 0,420
Pb	0,0053 (± 0,0002)	0,0123 (± 0,0043)	0,0108 (± 0,0055)	0,0091 (± 0,0024)	-
Sn	< LDI	0,0182 (± 0,0057)	0,0151 (± 0,0087)	0,0218 (± 0,0059)	LDI = 0,0002
Ti	0,109 (± 0,005)	0,1149 (± 0,009)	0,1258 (± 0,029)	0,0915 (± 0,029)	-
Be	< LDI	0,0001 (± 0,0001)	0,0001 (± 0,0001)	0,0001 (± 0,0001)	LDI = 0,0001
Bi	< LDI	0,0084 (± 0,0047)	0,0068 (± 0,0064)	0,0065 (± 0,0025)	LDI = 0,0020
V	0,0028 (± 0,0001)	0,0027 (± 0,0008)	0,0027 (± 0,0015)	0,0033 (± 0,0014)	-
Zr	< LDI	0,002 (± 0,001)	< LDI	< LDI	LDI = 0,001
Al	92,72 (± 0,16)	89,29 (± 0,81)	90,46 (± 1,03)	87,59 (± 1,71)	

O aspecto mais notório, no entanto, encontra-se evidenciado na Figura 5.5, que revela uma importante contaminação do material reovazado por Fe, Ni e Cr, os quais são praticamente inexistentes no material de partida. A fonte desta contaminação consiste nos componentes em aço inoxidável do equipamento de reofundição: agitador e paredes do reactor do forno de reofundição, bem como cadinho de transferência do forno de pré-fusão (*vide* Anexo A).

Destes contaminantes, é particularmente de temer o Fe, que alia uma grande afinidade com o alumínio e suas ligas, causando uma redução das propriedades mecânicas à temperatura ambiente [15]. Além disso, Yasutomi *et al.* [18] referem que, na presença de reforços de SiC, o Fe exerce um efeito nocivo ao nível da interface Al/SiC, potenciando a fragilidade desta, nomeadamente pela formação no banho de intermetálicos contendo Fe e Al, os quais são posteriormente segregados para a região interfacial.

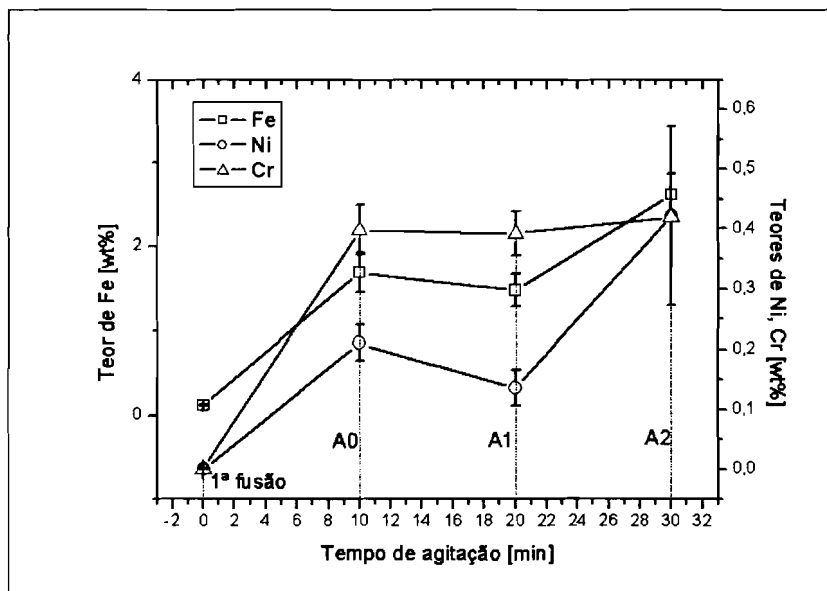


Figura 5.5 – Evolução dos teores de Fe, Cr e Ni com o tempo de agitação da mistura semi-sólida nas ligas Al – 7 Si – 0,3 Mg reovazadas não reforçadas, comparados com o material de primeira fusão. [2]

Um aspecto que não pôde ser elucidado reside no facto de as contaminações por Fe e Ni parecerem evoluir gradualmente com o tempo de agitação do material, enquanto no caso do Cr essa dependência temporal não parece existir, uma vez que o seu teor máximo é atingido logo após 10 minutos de agitação, permanecendo constante depois disso.

A Figura 5.6 compara os difractogramas correspondentes à liga de primeira fusão, à liga A3 (120 minutos de agitação) e ao MMC. Relativamente a este último, para além dos picos de difracção correspondentes ao alumínio e ao silício da matriz, e aos diferentes intermetálicos Al/Si, Al/Mg e Mg/Si, foram identificados picos correspondentes ao SiC (moissanite, JCPDS 29-1131), bem como a α -Al₄SiC₄ (JCPDS 35-1072) e AlFe₃C_{0,5} (JCPDS 29-0044). Enquanto a presença deste último composto está uma vez mais relacionada com a contaminação da matriz por Fe, o composto α -Al₄SiC₄ é, segundo a bibliografia [19, 20], indicativo da formação de Al₄C₃; a sua presença sugere que as interfaces metal/cerâmico poderiam beneficiar de teores mais elevados de Si na matriz, susceptíveis de suprimir a reacção de formação desse carboneto [8, 17]. Este último aspecto ganha mais relevância ao considerar que, embora a preparação pela via semi-sólida dos compositos precursores decorra a uma temperatura moderada, o seu processamento ulterior, por fundição centrífuga, fará intervir temperaturas substancialmente mais elevadas, potenciadoras de uma formação acrescida daquele carboneto.

As contaminações verificadas neste estudo constituíram um dos principais motivos que, no decurso deste trabalho, conduziram à introdução de modificações substanciais no equipamento de reofundição, conforme se descreve no Anexo A.

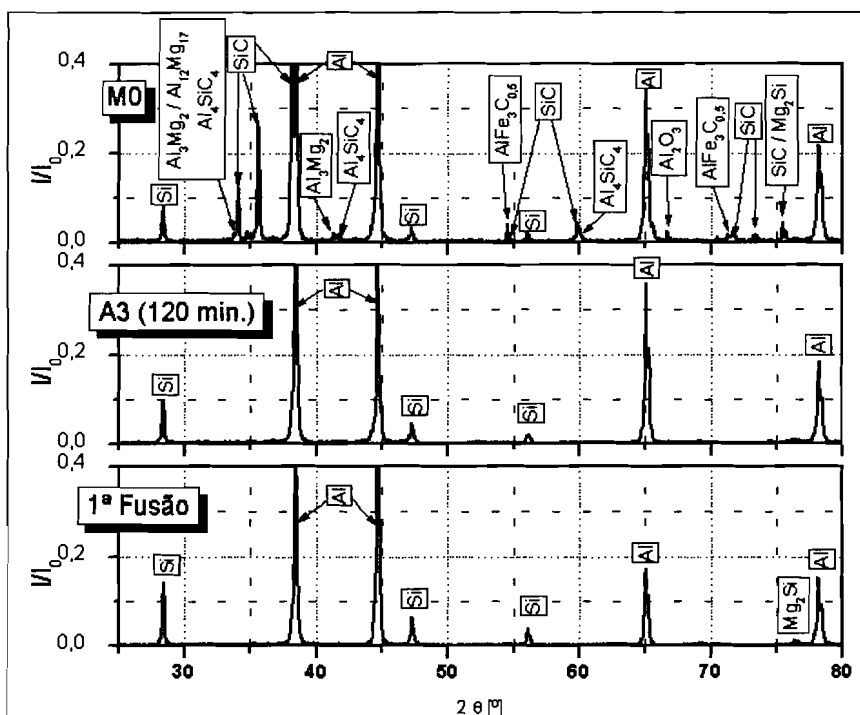


Figura 5.6 – Difractogramas comparados da liga Al – 7 Si – 0,3 Mg no estado de primeira fusão, da mesma liga após um período de agitação em estado semi-sólido de 120 minutos (A3), e do MMC MO. (adaptado de [2])

5.1.2 – Emprego da liga Al – 10 Si – 2 Mg

5.1.2.1 – Determinação das alterações químicas induzidas pelo processamento

Em virtude dos problemas de contaminação da matriz anteriormente relatados, importava obter a confirmação de que tais contaminações haviam sido efectivamente eliminadas pelas alterações introduzidas no equipamento de reofundição e descritas no Anexo A.

Para tal, foi considerada a amostra A4 (*vide* Capítulo 3, Tabela 3.3), produzida por reofundição com base na liga Al – 10 Si – 2 Mg, estando os parâmetros de processamento mais significativos recordados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Parâmetros de reofundição empregues no processamento da amostra não reforçada A4, produzida com base na liga Al – 10 Si – 2 Mg.

Temperatura de agitação em estado semi-sólido [°C]	Velocidade de agitação [rpm]	Duração do período de agitação [min]
587	300	30

Os resultados obtidos por OES constam da Tabela 5.4, enquanto a Figura 5.7 coloca em destaque a evolução com o processamento dos teores de Si e Mg. (principais elementos de liga), bem como do Fe, Ni e Cr, contaminantes detectados na liga Al – 7 Si – 0,3 Mg

processada por re fundição.

Tabela 5.4 – Composição média da liga re fundida, obtida por OES. Entre parênteses indicam-se os respectivos desvios-padrão. Para comparação indicam-se os teores do material de primeira fusão. LDI designa o limite de detecção inferior do aparelho utilizado.

Teores [wt%]	Al - 10 Si - 2 Mg (primeira fusão)	A4 (30 min)	Limite de detecção inferior [wt%]
Si	10,08 (± 0,36)	9,83 (± 0,065)	-
Fe	0,33 (± 0,04)	0,28 (± 0,02)	-
Cu	0,07 (± 0,09)	0,09 (± 0,01)	-
Mn	0,10 (± 0,02)	0,08 (± 0,01)	-
Mg	2,17 (± 0,19)	1,82 (± 0,10)	-
Zn	0,015 (± 0,014)	0,008 (± 0,001)	-
Ni	0,00 (± 0,00)	0,00 (± 0,00)	-
Cr	< LDI	< LDI	LDI = 0,005
Pb	0,0073 (± 0,0026)	0,0064 (± 0,0017)	-
Sn	0,0007 (± 0,0019)	0,0019 (± 0,0020)	-
Ti	0,048 (± 0,003)	0,051 (± 0,003)	-
Be	0,0003 (± 0,0001)	0,0005 (± 0,0001)	-
Bi	< LDI	0,0011 (± 0,0021)	LDI = 0,0020
V	0,0026 (± 0,0009)	0,0033 (± 0,0004)	-
Zr	0,00014 (± 0,00042)	0,00008 (± 0,00028)	-
Al	87,18 (± 0,48)	87,82 (± 0,33)	-

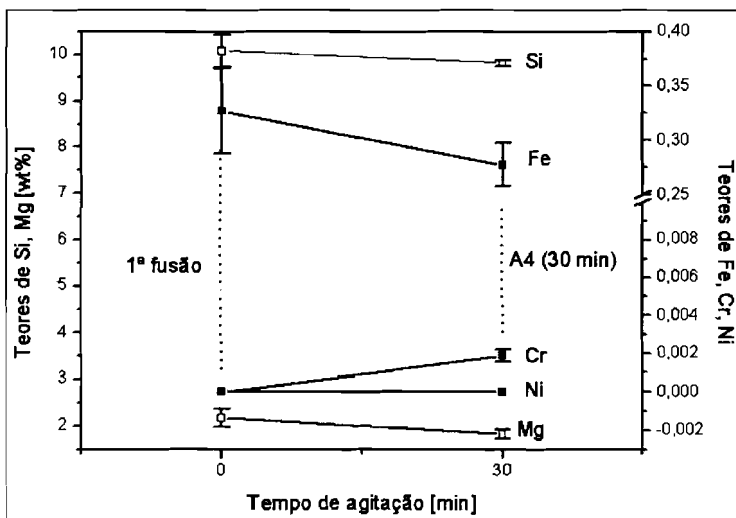


Figura 5.7 – Evolução temporal dos teores de Si, Mg, Fe, Cr e Ni na liga Al - 10 Si - 2 Mg após substituição dos componentes em aço do equipamento de re fundição por componentes em grafite.

A análise dos resultados permite concluir pela resolução dos problemas anteriormente detectados de contaminação da matriz por Fe, Ni e Cr provenientes dos componentes do equipamento de re fundição; igualmente, não se registam variações significativas dos teores dos principais elementos de liga.

Tal conclusão é corroborada pelos resultados de XRD apresentados na Figura 5.8, onde se comparam os difractogramas correspondentes à liga Al - 10 Si - 2 Mg de primeira fusão e de um MMC precursor produzido por fundição com agitação (MMC M38). Em ambos os casos se detectam as fases Mg_2Si (JCPDS 75-0445) e Al_3Mg_2 (JCPDS 18-0034), surgindo ainda, no caso do MMC, a fase $Al_{12}Mg_{17}$ (JCPDS 73-1148); contudo, não foi possível

identificar quaisquer fases originadas por reacções entre os constituintes da matriz metálica e os reforços de SiC, ou provenientes de contaminações durante o processamento.

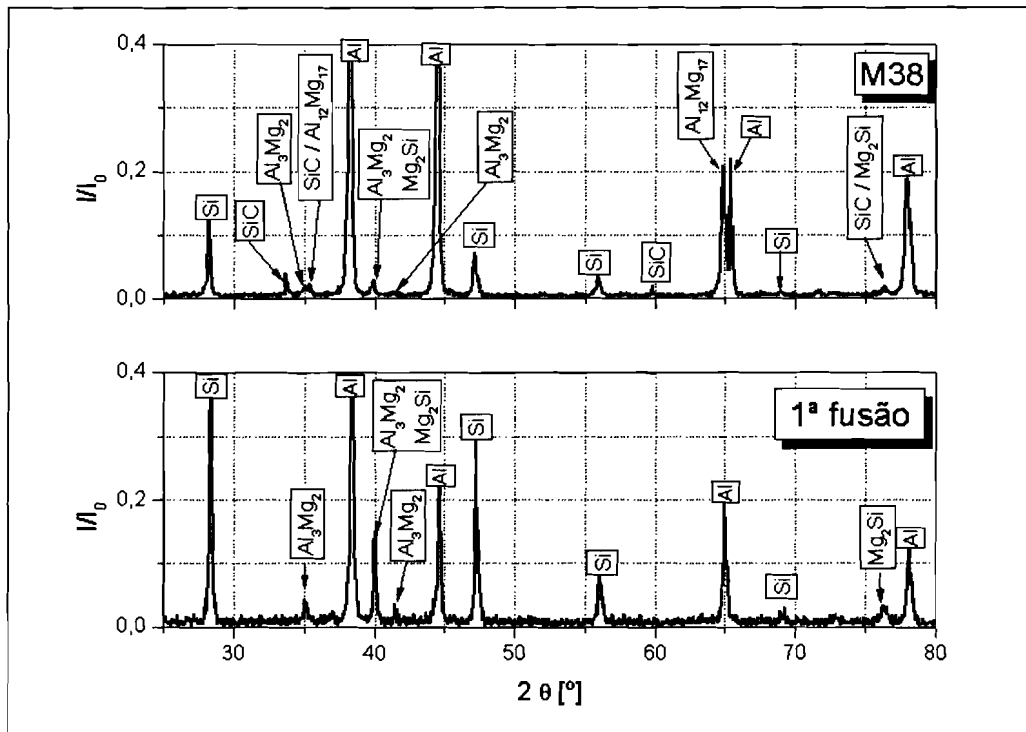


Figura 5.8 – Difractogramas comparados da liga Al – 10 Si – 2 Mg no estado de primeira fusão, e do MMC M38.

5.1.2.2 – Determinação do grau de dispersão dos reforços

Por OM, foram efectuadas observações a fim de controlar o estado de dispersão dos reforços, que foi considerado satisfatório, bem como a sua interacção com a matriz: apesar da ocorrência esporádica de pequenos agregados de partículas, em regra não se observaram indícios de molhagem insatisfatória das partículas cerâmicas. Um exemplo das microestruturas observadas consta da Figura 5.9. É possível observar que as partículas cerâmicas se encontram segregadas nas regiões eutécticas, não evidenciando, uma vez mais, indícios de envolvimento pelos grãos da fase primária.

Embora, como a micrografia deixa perceber, a distribuição das partículas de reforço apresente uma certa heterogeneidade local, coexistindo zonas reforçadas com outras não reforçadas, esse facto pode ser explicado pelo reduzido teor de reforços nestes MMC's (≈ 10 vol%). Atendendo a que o material se destina a reprocessamento por fundição centrífuga, processo durante o qual sofre uma refusão completa, e que a carga utilizada na produção de um FGMMC é da mesma ordem de grandeza do volume de cada MMC precursor, essa heterogeneidade à escala microscópica não invalida que o material possa ser

considerado satisfatório para o fim a que se destina.

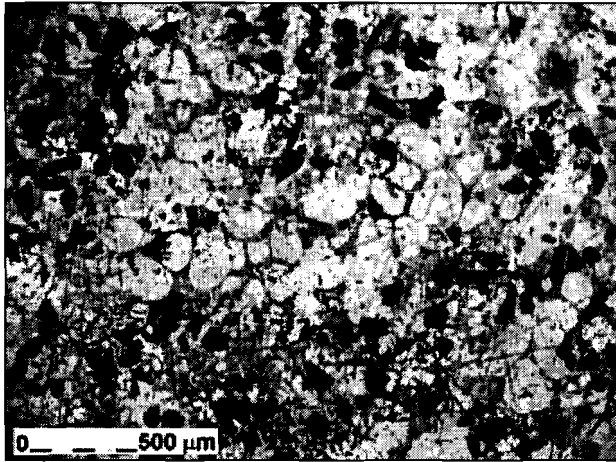


Figura 5.9 – Microestrutura característica dos MMC's convencionais produzidos a partir da liga Al – 10 Si – 2 Mg, reforçados por partículas de SiC. No caso presente, a granulometria dos reforços é de 118,8 μm .

Para avaliar indirectamente a distribuição a uma escala mais grosseira, realizaram-se mapas de dureza Vickers, tomando como referência medições idênticas realizadas em amostras do compósito comercial *Duralcan™ F3S-20S*, empregue com bons resultados como precursor de compósitos com gradiente funcional de propriedades [21, 22]. A Figura 5.10 sintetiza os resultados de tais mapas. Os valores verificados indiciam uma homogeneidade satisfatória do material produzido, não apenas comparando regiões distintas da mesma amostra, mas também entre amostras distintas com reforços semelhantes. Este aspecto é reforçado ao apreciar a maior variação da dureza medida em diferentes lingotes do compósito *Duralcan™*. Desta forma, fica demonstrada a adequação dos compósitos produzidos a partir da liga Al – 10 Si – 2 Mg para posterior refusão e processamento por fundição centrífuga, tendo como objectivo a produção dos FGMMC's.

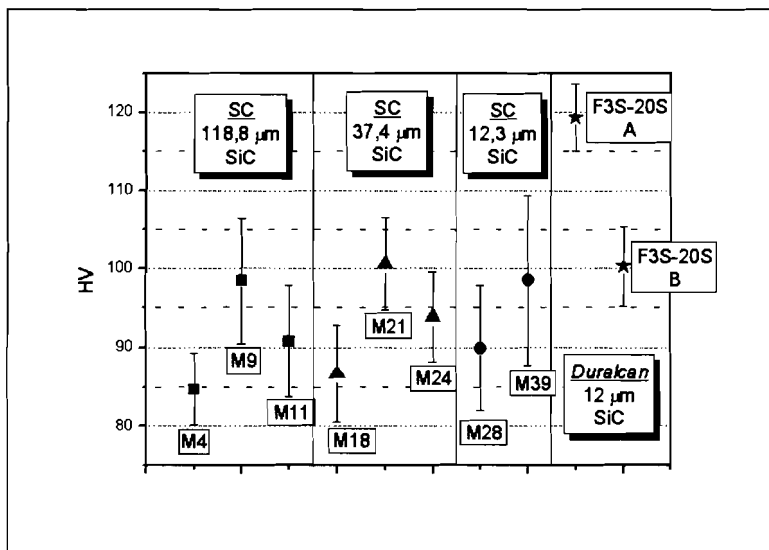


Figura 5.10 – Dureza Vickers dos compósitos precusores produzidos a partir da liga Al – 10 Si – 2 Mg. F3S-20S – A e F3S-20S – B designam dois lingotes distintos do compósito *Duralcan™ F3S20*.

5.2 – Conclusões

Do exposto no presente capítulo é possível extrair o conjunto de conclusões que seguidamente se enumera.

Considerando o processamento por reofundição da liga Al – 7 Si – 0,3 Mg, a fase primária apresenta uma evolução morfológica de acordo com o esperado: a 583 °C, com uma velocidade de agitação de 650 rpm, empregando um agitador helicoidal, a quebra dos braços dendríticos ocorre entre os 10 e os 20 minutos de agitação, conforme indicado pelo factor de forma, assistindo-se daí em diante a uma coalescência progressiva desses fragmentos, originando a termo a formação de rosetas. No entanto, o estágio de globularização não chega a ser alcançado, não sendo previsível a evolução nesse sentido mesmo para tempos de agitação superiores a 120 minutos. Durante o processamento por reofundição, os teores de Si e Mg apresentam variações negligenciáveis, mas detectam-se importantes contaminações por Fe, Ni e Cr, provenientes dos componentes em aço inox do equipamento de reofundição. Por XRD foi possível detectar a presença de $Al Fe_3 C_{0,5}$, proveniente da contaminação por Fe, bem como de $Al_4 C_3$ (sob a forma de $\alpha-Al_4 Si C_4$), carbonetos frágeis, considerados nocivos para o desempenho dos MMC's.

No caso da liga Al – 10 Si – 2 Mg, processada por reofundição durante 30 minutos a 587 °C, com uma velocidade de agitação de 300 rpm, empregando um agitador de pás e com todos os componentes do equipamento de reofundição construídos em grafite, verificou-se a eliminação da contaminação por Fe, Ni e Cr, e não se registaram variações significativas dos teores de Si e Mg.

Em relação aos MMC's convencionais, todos apresentaram segregação das partículas de SiC para o eutético, e ausência de envolvimento de partículas cerâmicas por parte dos grãos de fase primária.

No MMC produzido por reofundição (matriz Al – 7 Si – 0,3 Mg) os reforços, presentes em grande quantidade, formam uma rede quase contínua em torno dos grãos de fase primária. A evolução morfológica dos grãos de fase primária é acelerada pela presença das partículas cerâmicas, uma vez que após 30 minutos de agitação da liga não reforçada, seguidos por 30 minutos de agitação na presença de partículas de SiC, os grãos de fase primária se apresentam praticamente globulizados. De acordo com as observações realizadas por OM, as partículas de SiC parecem ser objecto de uma molhagem adequada por parte do líquido, não sendo evidentes mais do que contactos pontuais entre partículas, com o restante

espaço preenchido pelo eutético da matriz.

Quanto aos MMC's precursores obtidos por fundição com agitação (matriz Al – 10 Si – 2 Mg), não foram detectados indícios de reacções entre os reforços cerâmicos e a matriz metálica ou de contaminação química durante o processamento. A distribuição dos reforços revelou, à escala microscópica, ligeiras heterogeneidades, coexistindo regiões reforçadas com outras sem reforços, resultado atribuído ao reduzido teor de reforços (10 vol%). A uma escala macroscópica, porém, o material demonstrou uma homogeneidade satisfatória, quando comparado com o compósito comercial *Duralcan™ F3S-20S*, tanto em regiões distintas da mesma amostra como entre diferentes amostras, razão pela qual os MMC's assim produzidos foram considerados adequados para um posterior processamento por fundição centrífuga, implicando a sua refusão, tendo em vista a produção de FGMMC's.

5.3 – Considerações finais

Tendo estudado as implicações das técnicas de processamento utilizadas para obtenção dos MMC's convencionais nas características apresentadas pelos mesmos, ao nível da composição química da matriz, da microestrutura da mesma e do tipo de distribuição dos reforços, estão criadas as condições para, no decurso do Capítulo 6, analisar os efeitos dos parâmetros envolvidos no processamento por fundição centrífuga destes precursores sobre os gradientes de propriedades encontrados nos FGMMC's resultantes.

5.4 – Bibliografia

- 1 - W.R. Hoover, "Recent Advances in Castable Metal Matrix Composites", Proc. International Conference on the Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, (1990) pp. 115-123
- 2 - A. Velhinho, F. Braz Fernandes, J.D. Botas, "Microstructural Study of Aluminium-Matrix Composites Reinforced with SiC", *Key Engineering Materials*, **230-232** (2002) pp. 226-230
- 3 - J.A. Cornie, H.K. Moon, M.C. Flemings, "A Review of Semi-solid Slurry Processing of Al Matrix Composites", Proc. International Conference on Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, (1990) pp. 63-78
- 4 - Z. Zhu, "A Literature Survey on Fabrication Methods of Cast Reinforced Metal Composites", Proc. International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites, Chicago, Illinois, USA (1988) pp. 93-99
- 5 - P.K. Rohatgi, R. Asthana, S. Das, "Solidification, Structures, and Properties of Cast Metal-Ceramic Particle Composites", *International Materials Reviews*, **31** (1986) pp. 115-139
- 6 - M. Skibo, P.L. Morris, D.J. Lloyd, "Structure and Properties of Liquid Metal Processed SiC Reinforced Aluminium", Proc. International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites, Chicago, Illinois, USA (1988) pp. 257-261
- 7 - D.J. Lloyd, "Factors Influencing the Properties of Particulate Reinforced Composites

- Produced by Molten Metal Mixing” in “Metal Matrix Composites Processing, Microstructure and Properties” (1991) pp. 81-99
- 8 - D.J. Lloyd, “Particle Reinforced Aluminium and Magnesium Matrix Composites”, *International Materials Reviews*, **39** (1994) pp. 1-23
 - 9 - S. Jabrane, B. Clément, F. Ajersch, “Evolution of Primary Particle Morphology During Rheoprocessing of Al - 5.2% Si Alloy”, Proc. 2nd International Conference on Processing of Semi-Solid Alloys and Composites, (1992) pp. 223-237
 - 10 - M.C. Flemings, “Semi-solid Processing”, Proc. 3rd International Conference on Processing of Semi-solid Alloys and Composites, Tokyo, Japan (1994) pp. 3-6
 - 11 - D.J. Lloyd, “The Solidification Microstructure of Particulate Reinforced Aluminium/SiC Composites”, *Composites Science and Technology*, **35** (1989) pp. 159-179
 - 12 - I. Jin, D.J. Lloyd, “Solidification of SiC Particulate Reinforced Al-Si Alloy Composites”, Proc. International Conference on Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, (1990) pp. 47-52
 - 13 - R. Asthana, “Review - Reinforced Cast Metals Part I. Solidification Microstructure”, *Journal of Materials Science*, **33** (1998) pp. 1679-1698
 - 14 - R. Asthana, in “Solidification Processing of Reinforced Metals” (1999) pp. 192-233
 - 15 - D.G. Eskin, “The Effect of Alloying Additives on Structure and Properties of Cast Al-Cu-Si-Mg Alloys”, *Zeitschrift fur Metallkunde*, **86** (1995) pp. 60-63
 - 16 - B.R. Henriksen, “The Effect of Mg on the Interface in an Al/SiC_w Composite”, Proc. Interfacial Phenomena in Composites, (1989) pp. 242-245
 - 17 - M.I. Pech-Canul, R.N. Katz, M.M. Makhlof, “Optimum Parameters for Wetting Silicon Carbide by Aluminum Alloys”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **31A** (2000) pp. 565-573
 - 18 - Y. Yasutomi, *et al.*, “Influences of Fe-impurity on the Production Process of SiC Fiber Reinforced Al for Electric Cables”, *Journal of Materials Science*, **34** (1999) pp. 1573-1582
 - 19 - A.C. Ferro, “Aluminium Brazes for Silicon Carbide Ceramics”, tese de doutoramento, University of Oxford - Oxford (1992) pp.29-43
 - 20 - I.A. Ibrahim, F.A. Mohamed, E.J. Lavernia, “Particulate Reinforced Metal Matrix Composites - A Review”, *Journal of Materials Science*, **26** (1991) pp. 1137-1156
 - 21 - L.A. Rocha, A.E. Dias, D. Soares, C.M. Sá, A.C. Ferro, “Influence of Centrifugal Casting Parameters on the Structure and Properties of Al-Si/SiC_p FGMs”, *Ceramic Transactions*, **114** (2001) pp. 467-474
 - 22 - L.A. Rocha, P.D. Sequeira, A. Velhinho, C.M. Sá, “Aluminium Matrix Composites Produced by Centrifugal Casting: Microstructural Aspects”, Proc. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, Uberlândia - MG - Brasil (2001) pp. 381-388

CAPÍTULO 6 – PROCESSAMENTO POR FUNDIÇÃO CENTRÍFUGA DE COMPÓSITOS COM GRADIENTE FUNCIONAL DE PROPRIEDADES

Uma vez estabelecidas as condições de processamento por reofundição ou por fundição com agitação dos materiais seleccionados para servirem de base ao cerne deste trabalho, este capítulo debruçar-se-á sobre os pormenores do processamento por fundição centrífuga de FGMMC's, tendo como ponto de partida os MMC's precursores.

Procurar-se-ão assim fornecer respostas às questões relacionadas com o primeiro dos objectivos mencionados no capítulo de abertura, a saber: a **optimização dos parâmetros de processamento** de compósitos com gradiente funcional de propriedades, pela via da fundição centrífuga em atmosfera controlada, utilizando partículas de diferentes granulometrias e fracções volumétricas de reforço distintas.

Uma grande parte dos resultados e conclusões apresentados no presente capítulo foram objecto de diversas comunicações em congressos e publicações em revistas científicas [1-3].

Durante a apresentação e discussão dos resultados obtidos, daremos particular atenção aos gradientes longitudinais de propriedades, os quais constituem a razão de ser do desenvolvimento deste tipo de materiais, justificativa das aplicações para que têm vindo a ser idealizados. Não poderemos no entanto, após o tratamento dessa questão, deixar de considerar a ocorrência de gradientes radiais, que se apresentam como eventual factor perturbador, quer das propriedades que se pretendem obter, quer dos métodos empregues para avaliação dessas mesmas propriedades.

6.1 – Apresentação e discussão de resultados

6.1.1 – Estudo dos gradientes longitudinais de partículas

6.1.1.1 – Influência dos parâmetros de processamento

6.1.1.1.1 – Efeitos da rampa de aceleração

A Tabela 6.1 resume as diferentes condições de processamento ensaiadas.

Para determinação dos efeitos da duração da rampa de aceleração ($t_{\gamma\text{MAX}}$) consideraram-se amostras de FGMMC's produzidas a partir de precursores *Duralcan*TM nas condições M, N e O, correspondendo a valores de $t_{\gamma\text{MAX}}$ respectivamente de 6,0, 7,5 e 24,0 s.

Tabela 6.1 – Condições de processamento das amostras empregues no estudo do processamento por fundição centrífuga de FGMMC's. SC designa um MMC produzido em laboratório, pela técnica de fundição com agitação (*stir-casting*). $t_{\gamma\text{MAX}}$ – duração da rampa de aceleração; T_P – Temperatura de vazamento; T_M – Temperatura de pré-aquecimento do molde; f_R – fracção volumétrica de reforços.

Condição	$t_{\gamma\text{MAX}}$ [s]	T_P [°C]	T_M [°C]	Granulometria dos Reforços [μm]	f_R	Precursor	Matriz
A	5	850	25	12,3	0,1	SC	Al – 10 Si – 2 Mg
B	17						
C	5		250				
D	17						
E	5	750	25				
F	17						
G	5		250				
H	17						
I	5	850	25	37,4			
J	17			118,8			
K	5						
L	17						
M	6			12	0,2	Duralcan™ F3S-20S	Al – 9,5 Si – 0,55 Mg
N	7,5						
O	24						

O efeito de $t_{\gamma\text{MAX}}$ no perfil longitudinal de dureza Vickers encontra-se representado na Figura 6.1. Aí se observa em todos os casos um aumento da dureza desde a superfície (i.e., a região que solidifica em contacto com a parede distal do molde de grafite) até um determinado ponto localizado no interior da amostra, situado entre 5 e 12 mm da superfície. Verifica-se uma tendência para que a dureza máxima seja obtida cada vez mais perto da superfície à medida que as condições de centrifugação se tornam mais vigorosas (ou seja, que o valor de $t_{\gamma\text{MAX}}$ diminui). Além disso, constata-se que menores valores de $t_{\gamma\text{MAX}}$ conduzem, pelo menos nas regiões mais próximas da superfície, a durezas mais elevadas. Estes comportamentos são consistentes com dados anteriormente publicados por Rocha *et al.* [4] (*vide* Figura 2.37), e são atribuíveis a fenómenos associados à segregação das partículas de SiC devido às condições dinâmicas que ocorrem durante o vazamento.

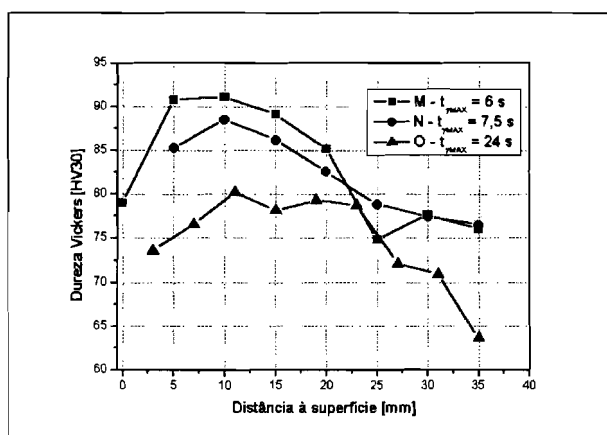


Figura 6.1 – Influência da duração da rampa de aceleração, $t_{\gamma\text{MAX}}$, no perfil longitudinal de dureza Vickers. [1]

Tal segregação está expressa na Figura 6.2, onde se apresenta a evolução da fracção de área das partículas (f_A), determinada por análise quantitativa de imagem de micrografias

obtidas por microscopia óptica (OM/QIA), em função da distância à superfície das amostras. A análise das respectivas curvas revela que, comparadas com regiões mais interiores, as zonas superficiais contêm, em todos os casos, menor abundância de reforços.

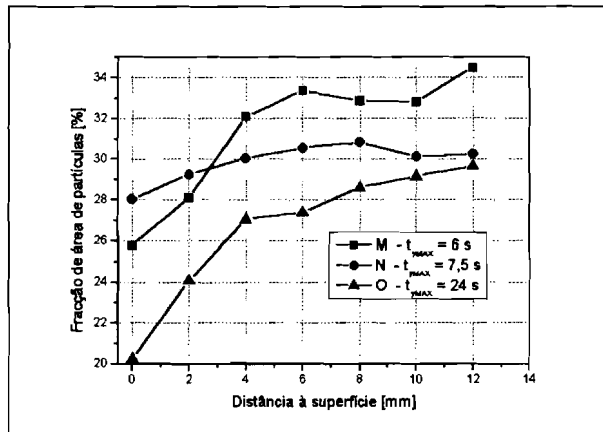


Figura 6.2 – Influência da duração da rampa de aceleração, t_{MAX} , no perfil longitudinal da fracção de área de partículas, f_A . [1]

Este comportamento, consistente com o decaimento da dureza observado na Figura 6.1 para as mesmas regiões, é concordante com o anteriormente observado por Rocha *et al.* [4]. No entanto, conforme está patente na Figura 6.3, onde se procede à comparação do andamento dos perfis de dureza Vickers e f_A , a correlação entre as duas grandezas não é tão perfeita quanto a determinada por Watanabe *et al.* entre o teor de reforços e a microdureza da matriz [5] (*vide* Figura 2.34).

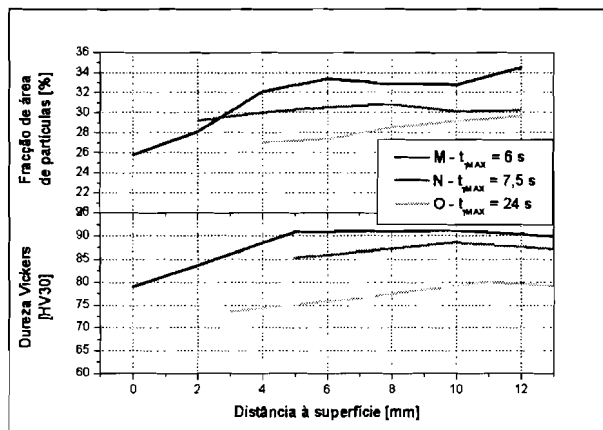


Figura 6.3 – Relação entre o perfil longitudinal de dureza Vickers e a fracção de área das partículas, f_A , determinada por OM/QIA, para as condições M, N e O.

Tal diferença, em termos da relação entre os perfis de dureza e de teor de partículas de reforço, pode ser entendida tendo em conta que, conforme exposto no Capítulo 2, as medições realizadas por Watanabe *et al.*, por corresponderem à microdureza da matriz, traduzem de forma directa a densidade local de deslocações induzidas nesta pela presença das partículas de reforço; em contrapartida, a dureza (macrodureza) medida por Rocha *et al.*, bem como no

presente trabalho, pelo seu carácter macroscópico, não permite avaliar com um rigor comparável fenómenos à escala microscópica. Ainda assim, a determinação dos perfis de dureza Vickers pode considerar-se um método útil para uma avaliação preliminar da distribuição longitudinal dos reforços nos FGMMC's, razão pela qual continuará a ser considerado ao longo do presente trabalho.

No que se refere aos perfis de f_A , os resultados agora obtidos são genericamente comparáveis com os apresentados em diversos trabalhos, indicados no Capítulo 2, realizados com equipamentos de fundição centrífuga de geometria radial, em que o molde se encontra em rotação estabilizada no momento do vazamento (não ocorrendo portanto uma rampa de aceleração) – Figura 6.4; embora o parâmetro aí considerado não seja $t_{\gamma MAX}$, e sim $\gamma \equiv \gamma_{MAX}$, diferentes autores constatarem, para sistemas como Al/SiC_p, Al/Al₃Ti, Al/Al₃Ni ou gesso/corindo, que uma centrifugação mais vigorosa conduz, em geral, a gradientes de distribuição de reforços mais acentuados [6-10].

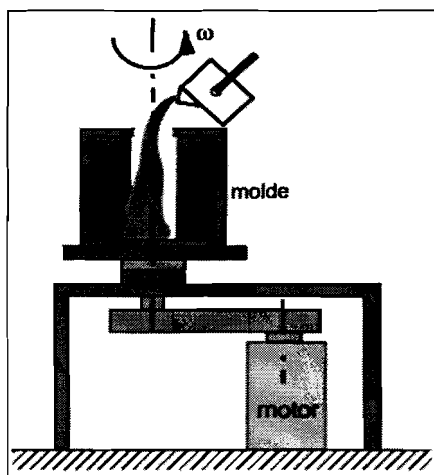


Figura 6.4 – Equipamento de centrifugação com geometria radial. Ao contrário do que sucede com o equipamento adoptado no presente trabalho, o molde encontra-se já animado da sua velocidade radial máxima no instante do vazamento. [11]

Conforme exposto no Capítulo 2, também os resultados publicados referentes à aplicação de modelos à fundição centrífuga de FGMMC's Al/SiC_p se referem exclusivamente a situações de centrifugação radial, nas quais a aceleração angular, γ (ou a velocidade angular, ω), não variam ao longo do tempo. Essas duas condições – geometria radial e constância de γ – implicam que os resultados reportados não sejam rigorosamente comparáveis aos resultados do presente trabalho. Ainda assim, é possível estabelecer um confronto qualitativo entre tais previsões e os resultados agora obtidos, no sentido de, no final, obter indicações sobre os principais factores a ter em conta numa eventual tentativa de modelação do processo de fundição centrífuga longitudinal.

De acordo com Lajoie *et al.* [12], a segregação das partículas em direcção à superfície do fundido ocorre como resultado da diferença de densidades entre as partículas cerâmicas e a liga metálica em fusão (massas volúmicas respectivas: $\rho_{SiC} = 3,2 \text{ g cm}^{-3}$; $\rho_{[Al]} = 2,3 \leftrightarrow 2,7 \text{ g cm}^{-3}$ [6, 13, 14]). A velocidade v_R adquirida por uma partícula esférica isolada de diâmetro d_R e massa volúmica ρ_R , movendo-se sob a acção de uma aceleração constante γ através de um fluido de massa volúmica ρ_L e viscosidade η , pode ser estimada pela lei de Stokes [15, 16]:

$$v_R = \frac{d_R^2 (\rho_R - \rho_L) \gamma}{18 \eta} \quad (\text{Eq. 6.1})$$

Esta equação permite considerar outros efeitos para além da diferença de densidades. Com efeito, partículas de maiores dimensões atingirão velocidades mais elevadas, resultado que também poderá ser alcançado ao incrementar a aceleração imposta. Porém, a partícula deslocar-se-á mais lentamente quanto mais viscoso for o fluido. Tal significa que, durante o ciclo de centrifugação, cada partícula, se considerada isoladamente, se encontra sob a acção de duas forças de efeitos antagónicos: a **força centrífuga**, tendente a fazê-la progredir em direcção à superfície, e uma **força de arrasto viscoso** [1-5, 12, 17], cujo efeito é tendente a contrariar essa progressão.

No respeitante à força de arrasto viscoso, há que ter em conta que a viscosidade do fluido irá depender de diversos factores, tais como a composição química da liga metálica e a temperatura. Além disso, quando comparada com a viscosidade intrínseca do líquido (η_L), a viscosidade aparente do fluido no qual se move a partícula cerâmica (η_{app}) será mais elevada, em virtude da presença de uma dada fracção volumétrica de partículas de reforço (f_R).

Encontram-se disponíveis na literatura diferentes tipos de aproximação para esta dependência de η_{app} relativamente a f_R . De acordo com Davis [18], se P_C representar uma propriedade genérica (por exemplo, a dureza ou a viscosidade) de um compósito (de matriz não necessariamente sólida) contendo uma fracção limitada f_R de partículas de reforço, a sua relação com o valor intrínseco P_M apresentado pela matriz para a mesma propriedade pode, caso não ocorra qualquer interacção entre partículas, ser dada pela equação de Einstein:

$$\frac{P_C}{P_M} = 1 + 2,5 f_R \quad (\text{Eq. 6.2})$$

Caso se admitam interações partícula/partícula pouco intensas, o desenvolvimento em série, em ordem a f_R , da Equação 6.2 conduz à introdução de um termo quadrático, que Davis [18] atribui à ocorrência de tais interações:

$$\frac{P_C}{P_M} = 1 + \frac{5}{2} f_R + a_2 f_R^2 \quad (\text{Eq. 6.3})$$

dependendo o parâmetro a_2 do sistema e da propriedade considerados.

O alcance de uma tal abordagem será necessariamente limitado, pois à medida que f_R aumenta, a importância das interações entre partículas para a determinação de P_C aumenta de forma não proporcional, requerendo a introdução de um cada vez maior número de termos, cuja determinação pode não ser fácil [18].

No entanto, particularizando para o caso da viscosidade o tratamento consubstanciado na Equação 6.3, Lajoie *et al* [12], bem como Suresh *et al.* [15], propõem:

$$\eta_{app} = \eta_L (1 + 2,5 f_R + 7,6 f_R^2) \quad (\text{Eq. 6.4a})$$

enquanto, segundo Lloyd [19, 20] e Kang *et al.* [21]:

$$\eta_{app} = \eta_L (1 + 2,5 f_R + 10,05 f_R^2) \quad (\text{Eq. 6.4b})$$

Já Wang *et al.* [22] referem um termo adicional:

$$\eta_{app} = \eta_L (1 + 2,5 f_R + 10,05 f_R^2) + A \exp(B f_R) \quad (\text{Eq. 6.4c})$$

correspondendo A e B a constantes específicas do sistema.

Uma abordagem distinta é utilizada por Brinkman [23], o qual introduz o conceito de um máximo teórico (f_{MAX}) para a fracção volumétrica de reforços; a introdução deste conceito deriva da impossibilidade de as partículas preencherem por completo o espaço disponível (exceptuando casos de partículas com morfologias muito específicas). A equação proposta é:

$$\eta_{\text{app}} = \frac{\eta_L}{\left(1 - \frac{f_R}{f_{\text{MAX}}}\right)^{2,5}} \quad (\text{Eq. 6.5})$$

De passagem é interessante comparar esta equação com outra proposta por Davis [18], também para a determinação de uma propriedade genérica P_C – como sucedia com as Equações 6.2 e 6.3 – mas válida para os casos em que essa propriedade apresenta, no caso da partícula, um valor (P_R) que pode ser considerado infinito, quando comparado com o valor exibido pela matriz:

$$\frac{P_C}{P_M} = \left(1 - \frac{f_R}{f_{\text{MAX}}}\right)^{-2,5 f_{\text{MAX}}} \quad (\text{Eq. 6.6})$$

Claramente, a condição enunciada ($\frac{P_R}{P_M} = \infty$) é válida no caso da viscosidade de um metal em fusão contendo partículas sólidas. Como tal, é possível comparar as Equações 6.5 e 6.6, o que leva a concluir que Brinkman considerou $f_{\text{MAX}} = 1$, embora unicamente no caso do expoente.

As Equações 6.4 e 6.5 traduzem a existência de uma componente da força de arrasto viscoso que é induzida pela própria presença das partículas de reforço [1, 2, 4] – **força de arrasto viscoso auto-induzida**.

No entanto, para além da componente auto-induzida, existe outra contribuição para o arrasto viscoso. Com efeito, a progressão das partículas cerâmicas ao longo do molde decorre em simultâneo com um decréscimo da temperatura, responsável pela solidificação progressiva da massa metálica, que constitui uma componente adicional para a força de arrasto viscoso [1, 2, 4, 12, 15, 17] – **força de arrasto viscoso de solidificação**. Esta componente torna plausível que o avanço da frente de solidificação impeça o avanço das partículas em direcção à superfície, levando à sua acumulação no interior da amostra ⁱ. Os resultados das Figura 6.1 e 6.2, nomeadamente a ocorrência da dureza máxima e do máximo teor de partículas abaixo da superfície, parecem indicar a ocorrência deste fenómeno.

A força de arrasto viscoso é também considerada, na sua globalidade, por Gao *et al.*

ⁱ - Segundo um raciocínio semelhante ao exposto no Capítulo 2, a propósito da variação temporal de f_R correspondente ao modelo de Gao e Wang (*vide* Figura 2.28b)).

[11, 24], que partem da expressão:

$$M_R^D = \frac{18(1-f_L)\eta_L C}{d_R^2} f_L^2 (v_L - v_R) \quad (\text{Eq. 6.7})$$

Nesta expressão, M_R^D representa a força de arrasto viscoso por unidade de volume, f_L a fracção volumétrica de líquido, v_L é a velocidade do líquido e C a taxa de sedimentação para um sistema multipartícula. Este parâmetro traduz os desvios de comportamento de um sistema desse tipo (no qual ocorrem interacções entre partículas vizinhas, e onde as partículas podem apresentar morfologias e dimensões variadas) relativamente à situação ideal, considerada na lei de Stokes, de uma partícula esférica isolada [11, 16, 24]. Considerando que C pode ser aproximado por:

$$C = (1-f_R)^{-4,65} \quad (\text{Eq. 6.8})$$

Gao *et al.* [11, 24] desenvolvem o seu modelo, segundo o qual a velocidade da partícula é dada por:

$$|v_R| = \frac{(\rho_R - \rho_L) f_R \gamma d_R^2}{4 \eta_L \beta^2 (f_R + f_L)^2} \quad (\text{Eq. 6.9})$$

enquanto a velocidade do líquido corresponde a:

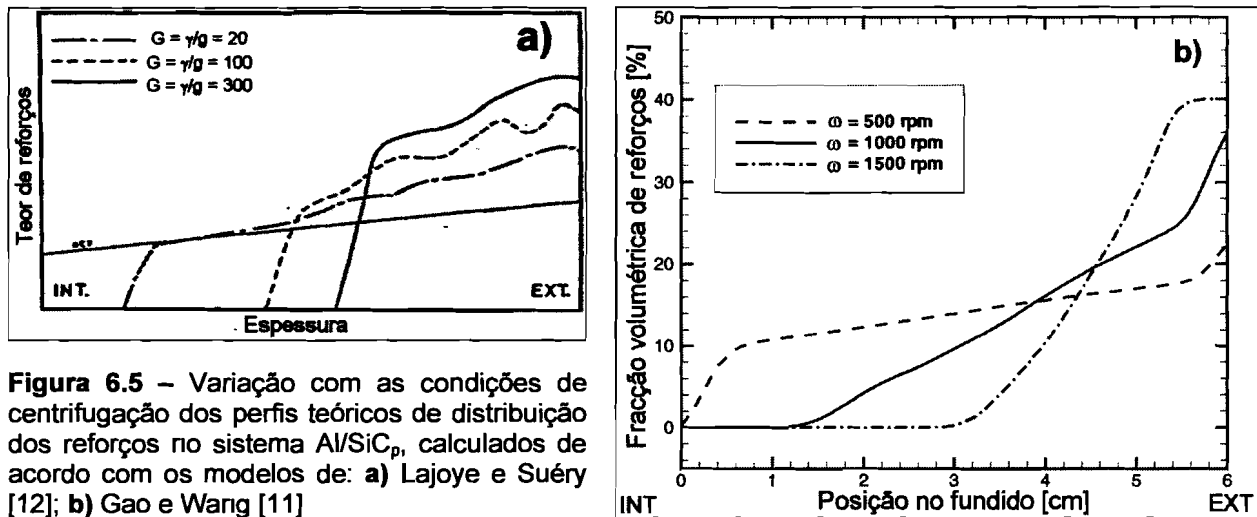
$$v_L = -\frac{f_R v_R}{f_L} \quad (\text{Eq. 6.10})$$

sendo o parâmetro adimensional β dado por:

$$\beta = \frac{d_R}{2 \sqrt{\frac{d_R^2}{18(1-f_L)C}}} = \sqrt{\frac{9(1-f_L)C}{2}} \quad (\text{Eq. 6.11})$$

A Figura 6.5 apresenta a variação, em função das condições de centrifugação

impostas, dos perfis calculados segundo os modelos de Lajoie e Suéry [12] e de Gao e Wang [11], sendo possível observar que em ambos os casos, uma centrifugação mais vigorosa se traduz num maior teor de reforços à superfície e na obtenção de gradientes mais acentuados.



Este comportamento apresenta alguma semelhança com a variação dos perfis de dureza da Figura 6.1, embora apenas o modelo de Lajoie e Suéry preveja (por razões não especificadas pelos autores) situações de decréscimo de f_R entre regiões internas e a superfície do material. Há que lembrar que qualquer dos modelos despreza quaisquer efeitos de inércia – certamente presentes no nosso caso, pela própria existência da rampa de aceleração – bem como a ocorrência de fenómenos de repulsão pela frente de solidificação (*particle-pushing*), os quais, a verificarem-se, podem igualmente ajudar a entender o decréscimo do teor de reforços nas regiões superficiais.

No entanto, é necessário enfatizar que este tipo de comparação apenas se reveste de uma natureza qualitativa, não podendo fornecer mais do que indicações genéricas quanto ao efeito dos parâmetros que fomos analisando ⁱⁱ. Para mais, no caso presente, o parâmetro em jogo não é rigorosamente o mesmo ($t_{\gamma\text{MAX}}$ no caso experimental, $\gamma \propto \omega^2$ nas previsões teóricas).

Na Figura 6.6 representam-se os perfis longitudinais relativos aos diâmetros médios de partícula (d_A), medidos por OM/QIA. Os perfis correspondentes às condições M e N revelam que a maioria das partículas de maiores dimensões se acumula perto da superfície, sendo este

ⁱⁱ - Tal chamada de atenção reveste-se de um carácter recorrente, e terá cabimento sempre que, após a apresentação dos resultados experimentais obtidos neste trabalho, se proceda a qualquer comparação entre os mesmos e as previsões dos modelos.

efeito mais pronunciado no caso de M, devido ao mais baixo valor de $t_{\gamma\text{MAX}}$; o factor predominante em ambos os casos, no que respeita à segregação dimensional das partículas, deverá ter sido a força centrífuga imposta ao sistema. Efectivamente, segundo a lei de Stokes – Equação 6.1 – partículas de maiores dimensões atingem, sob a acção da mesma aceleração imposta, velocidades mais elevadas, podendo dessa forma percorrer distâncias maiores no mesmo intervalo de tempo (considerando constantes os restantes factores). Já para a condição O, as partículas maiores localizam-se sobretudo em posições mais interiores, o que sugere que, dada a maior duração da rampa de aceleração, o avanço da frente de solidificação se tenha sobreposto ao efeito da força centrífuga, impedindo a progressão das partículas de maiores dimensões.

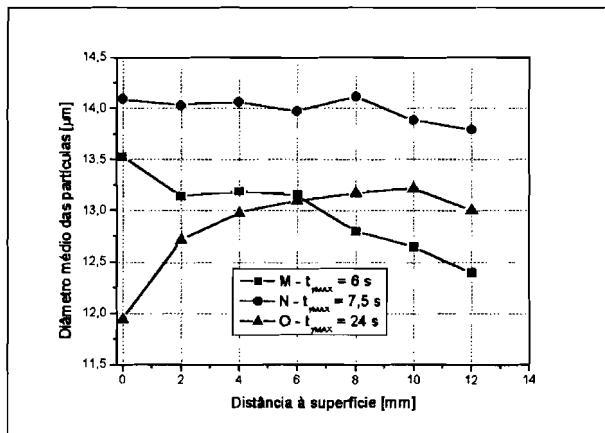


Figura 6.6 – Influência da duração da rampa de aceleração, t_{MAX} , no perfil longitudinal dos diâmetros médios das partículas, d_A . [1]

Com efeito, partindo da parede distal do molde, a frente de solidificação progride mediante um mecanismo de nucleação e crescimento de grãos da fase primária. Porém, até à ocorrência da reacção eutética, subsistem entre esses grãos regiões constituídas por líquido. Numa fase precoce da solidificação, a fracção volumétrica de fase sólida, f_s , será localmente muito reduzida, sendo escassos os contactos entre os grãos de fase sólida, que em grande parte continuarão separados por um filme contínuo de líquido. Nessas condições, a frente de solidificação apresentar-se-á desconexa, podendo o seu comportamento ser localmente comparado ao de uma mistura semi-sólida com um comportamento não-newtoniano [25, 26]. No entanto, à medida que a solidificação prossegue, o valor de f_s aumenta gradualmente, tendo como consequência o aumento dos contactos entre grãos de fase primária, que, atingido o denominado **ponto de coerência dendrítica**, passam a constituir um esqueleto sólido contínuo, no interior do qual subsistem contudo canais ocupados pelo líquido remanescente [25, 27-29]; consequentemente, a frente de solidificação tenderá progressivamente a tornar-se mais compacta, apresentando embora uma **permeabilidade selectiva**, determinada pela

abundância e, sobretudo, pela dimensão dos referidos canais de líquido [30]. No caso de uma rampa de aceleração breve (baixo t_{MAX} , como na condição M), as partículas cerâmicas, sobretudo as de maiores dimensões, que adquirem velocidades mais elevadas, conseguem atingir posições próximas da superfície antes de a frente de solidificação se apresentar demasiado compacta, pelo que o esqueleto de fase primária se forma em torno dos reforços, que permanecem nas posições alcançadas. No extremo oposto, se a rampa de aceleração for muito prolongada, como sucede na condição O, as partículas de reforço deparam, no seu avanço, com um esqueleto de fase sólida primária mais coeso, capaz de impedir a continuação do avanço das partículas de maiores dimensões, ou mesmo de as impelir de regresso ao interior da amostra, embora as menores possam ainda prosseguir o seu avanço através dos canais de fase líquida subsistentes, dependendo da relação secção eficaz da partícula / secção dos canais remanescentes.

É de notar que quaisquer diferenças da dimensão média das partículas que ocorram ao nível das cargas de MMC precursor utilizadas são preservadas no processo de fundição centrífuga; conseqüentemente, os FGMMC's resultantes apresentarão as mesmas diferenças que os precursores, quanto à dimensão média global dos seus reforços. Esta particularidade permite entender as diferenças observadas na Figura 6.6 entre as posições relativas das diferentes curvas, com a curva correspondente a N a exibir valores consistentemente mais altos de d_A do que os restantes casos.

6.1.1.1.2 – Efeitos das variáveis térmicas

Para determinação dos efeitos dos parâmetros de controle das condições térmicas de fundição centrífuga, nomeadamente das temperaturas de vazamento (T_P) e de pré-aquecimento do molde (T_M) consideraram-se amostras de FGMMC's produzidas a partir de precursores obtidos por fundição com agitação, com recurso à matriz Al – 10 Si – 2 Mg e a reforços de carboneto de silício com uma granulometria de 12,3 μm ; as condições de processamento consideradas correspondem às condições A a H – Tabela 6.1.

Considerando o efeito da temperatura de vazamento, T_P – Figura 6.7 – pode constatar-se que, qualquer que seja a duração da rampa de aceleração, uma elevação daquele parâmetro conduz a valores mais elevados de dureza e a um gradiente menos pronunciado na região mais próxima da superfície.

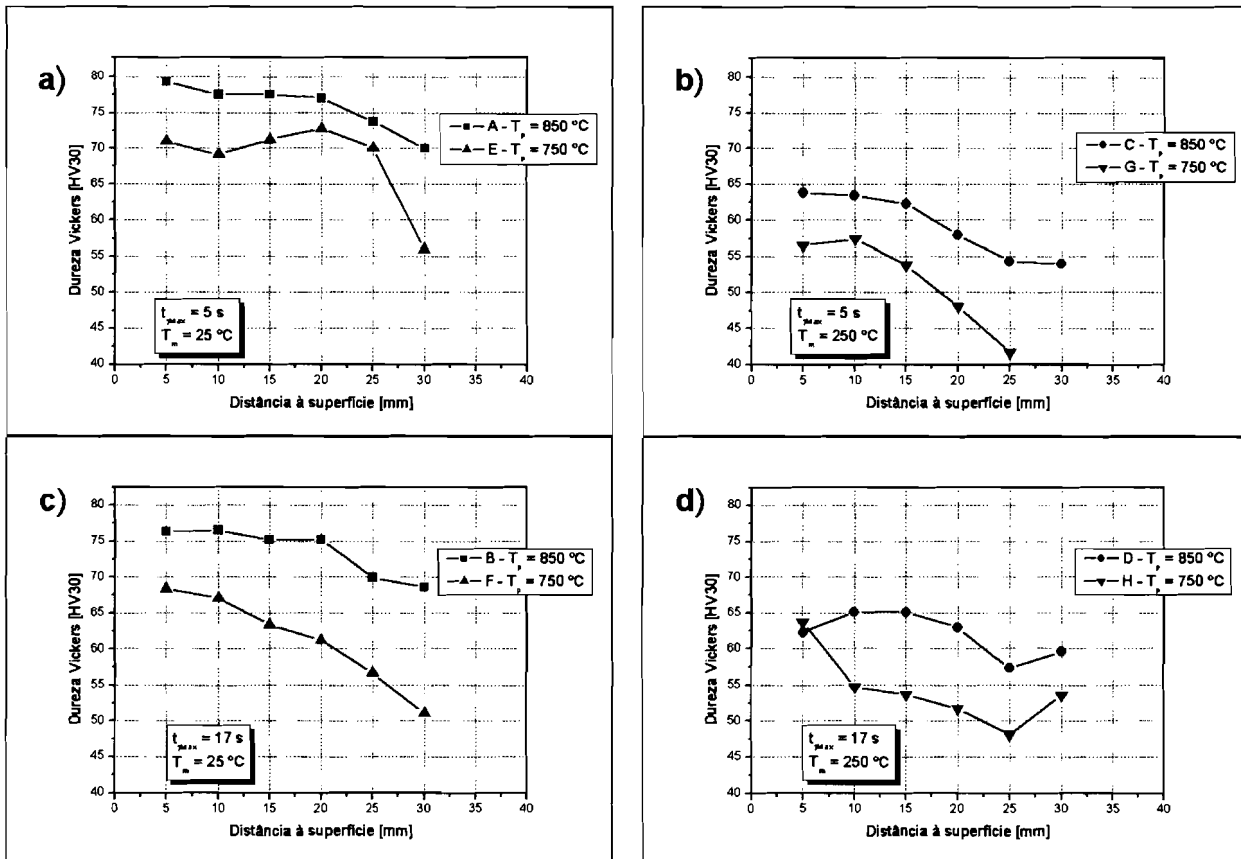


Figura 6.7 – Influência da temperatura de vazamento, T_p , no perfil longitudinal de dureza Vickers: a) condições A e E; b) condições C e G; c) condições B e F; d) condições D e H. (adaptado de [2])

Contrastando com o efeito de T_p , a elevação da temperatura do molde, T_m , traduz-se num efeito nocivo nos níveis de dureza atingidos ao longo de toda a amostra, dando simultaneamente origem a gradientes mais acentuados do que os que se obtêm mediante o emprego de um molde frio, embora esta última tendência seja mais nítida quando t_{MAX} é mais curto – Figura 6.8. Além disso, e independentemente de t_{MAX} , o efeito combinado de um molde aquecido e de uma temperatura de vazamento baixa provoca uma degradação nítida dos níveis de dureza obtidos.

Um aspecto importante a registar é o de, para os vazamentos a temperatura mais elevada, a dureza máxima ocorrer em geral próximo da superfície, em vez de a uma determinada distância no interior, correspondendo a única exceção ao caso em que se conjugam uma rampa de aceleração longa com um molde pré-aquecido a 250 °C (condição D). Este comportamento contrasta com os resultados expressos na Figura 6.1, respeitantes a amostras produzidas a partir de precursores comerciais *Duralcan*TM contendo um teor de reforços de 20 vol%, com dimensões aproximadamente idênticas ao caso presente. Também como resultado dos teores globais de SiC mais reduzidos, os gradientes longitudinais de dureza são consideravelmente menos acentuados do que os apresentados naquela figura.

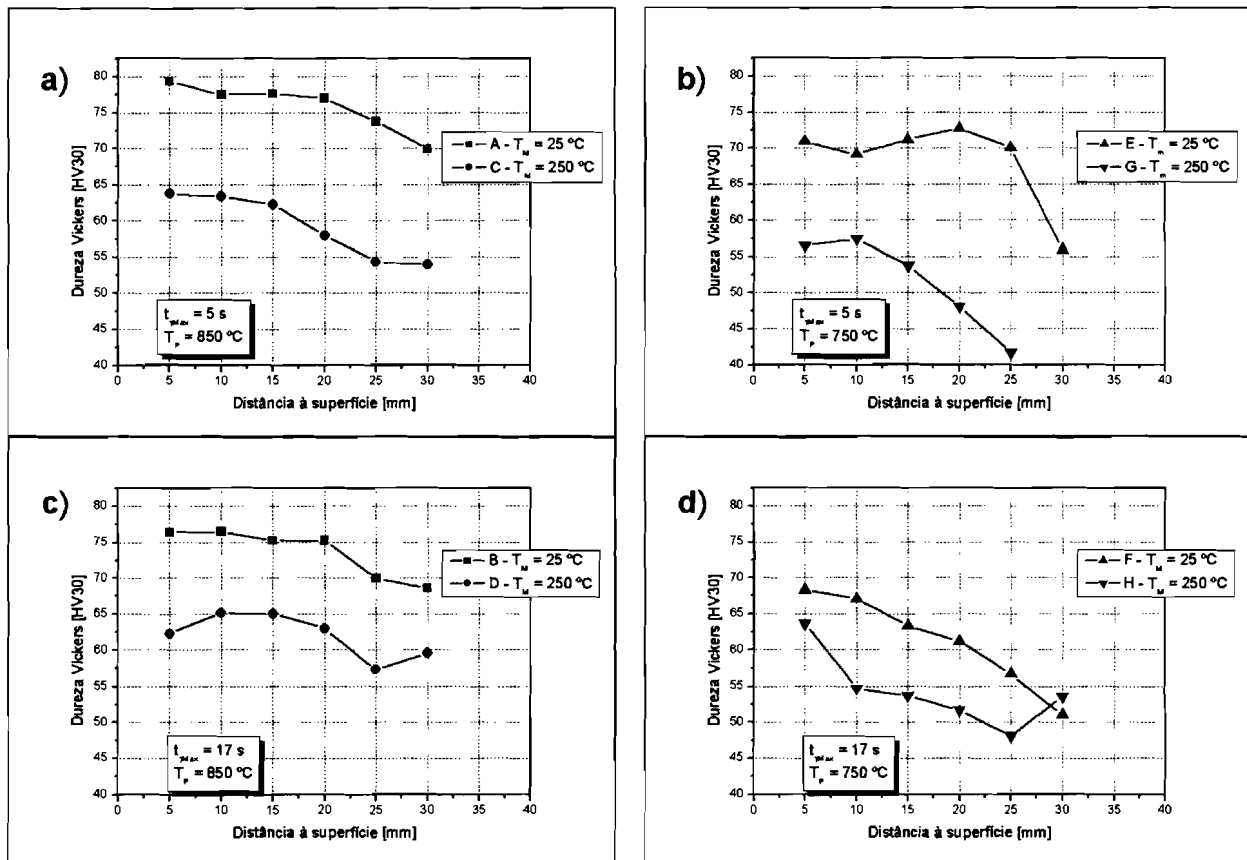


Figura 6.8 – Influência da temperatura do molde, T_M , no perfil longitudinal de dureza Vickers: a) condições A e C; b) condições E e G; c) condições B e D; d) condições F e H. (adaptado de [2])

Nas Figuras 6.9 e 6.10 apresentam-se os resultados de medições por QIA da fracção de área das partículas, f_A . De uma forma geral, esses resultados apresentam uma boa concordância com os perfis de dureza das Figuras 6.7 e 6.8, pois também aqui se observa genericamente um acréscimo dos níveis de f_A relacionado com o aumento de T_P , e uma diminuição desses níveis quando T_M aumenta.

Os comportamentos reportados nas Figuras 6.7 a 6.10 podem ser explicados recorrendo, em primeiro lugar, à Equação 6.5. Com efeito, há que ter em conta que, comparativamente com os casos estudados quando se procurou avaliar a influência de $t_{\gamma MAX}$ (condições M, N e O), o efeito de arrasto auto-induzido assume agora uma menor importância, em virtude do mais baixo teor de reforços empregue ($f_R = 10\text{ vol\%}$ para as condições A a H, contra 20 vol\% para as condições M a O). Ora, a referida equação revela que, se o valor de f_R for reduzido, a influência da viscosidade intrínseca do líquido, η_L , mantém uma importância primordial.

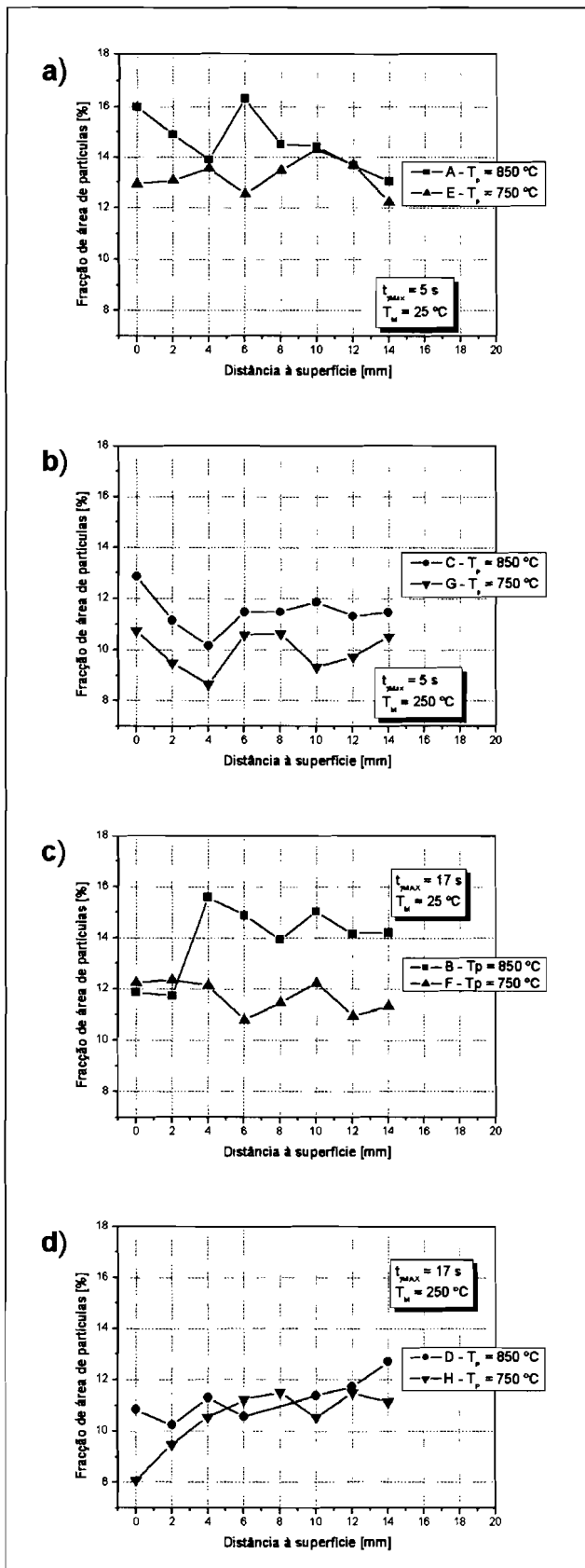


Figura 6.9 – Influência da temperatura de vazamento, T_p , no perfil longitudinal de fração de área de partículas, f_A : **a)** condições A e E; **b)** condições C e G; **c)** condições B e F; **d)** condições D e H. (adaptado de [2])

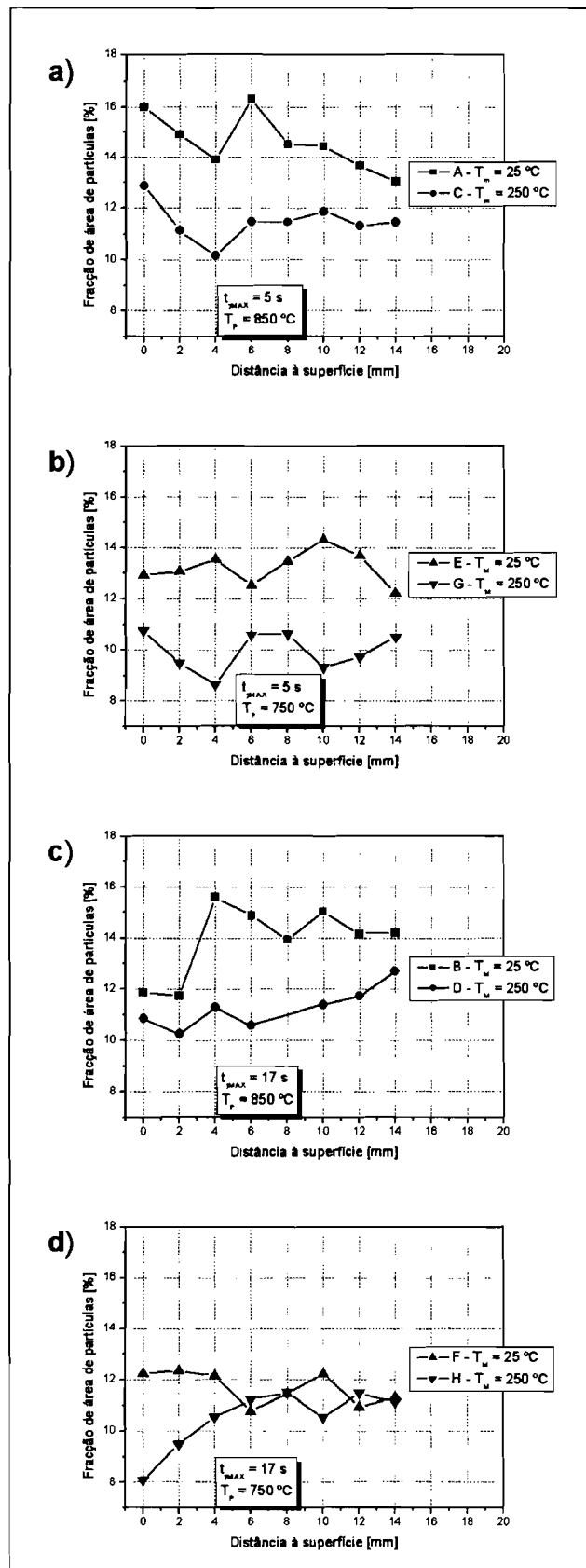


Figura 6.10 – Influência da temperatura do molde, T_m , no perfil longitudinal de fração de área de partículas, f_A : **a)** condições A e C; **b)** condições E e G; **c)** condições B e D; **d)** condições F e H. (adaptado de [2])

É amplamente reconhecido que a viscosidade intrínseca do alumínio e suas ligas decresce com o aumento da temperatura, de acordo com uma lei de Arrhenius [31]:

$$\eta_L = \eta_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 6.12})$$

Nesta expressão, o factor pré-exponencial η_0 e a energia de activação Q são constantes do material; R corresponde à constante dos gases perfeitos e a temperatura T é expressa em kelvin.

A determinação de valores efectivos de η_L é complexa, havendo uma grande discordância quanto aos resultados reportados na literatura, os quais apresentam entre si variações da ordem de 400% [31].

Ainda assim, se essa viscosidade for baixa, em consequência de uma temperatura de vazamento elevada, a progressão dos reforços cerâmicos encontra-se facilitada, o que se traduzirá numa proporção considerável desses reforços conseguindo alcançar regiões relativamente próximas da superfície, e dando assim origem aos valores mais elevados de dureza e aos gradientes pouco acentuados observados para tais casos ($T_M = 850$ °C) na Figura 6.7.

No entanto, o contributo para o arrasto viscoso decorrente da solidificação da matriz deve também ser considerado, já que o arrefecimento do sistema tem início desde os primeiros instantes após o vazamento. O efeito do avanço da frente de solidificação, explicado em detalhe quando se analisou o efeito de $t_{\gamma\text{MAX}}$, não deverá em princípio ser consideravelmente afectado pela redução do valor de f_R . Porém, há que ter em conta que a velocidade de avanço daquela frente depende do gradiente térmico existente, o qual se relaciona em primeira aproximação com a diferença entre a temperatura de vazamento e a temperatura do molde, $|T_P - T_M|$. O parâmetro que importa reter, portanto, não é tanto a temperatura do molde por si só, mas o gradiente térmico que resulta simultaneamente dos valores fixados para T_P e T_M , o que permite compreender as posições relativas das curvas ilustradas nas Figuras 6.11 e 6.12.

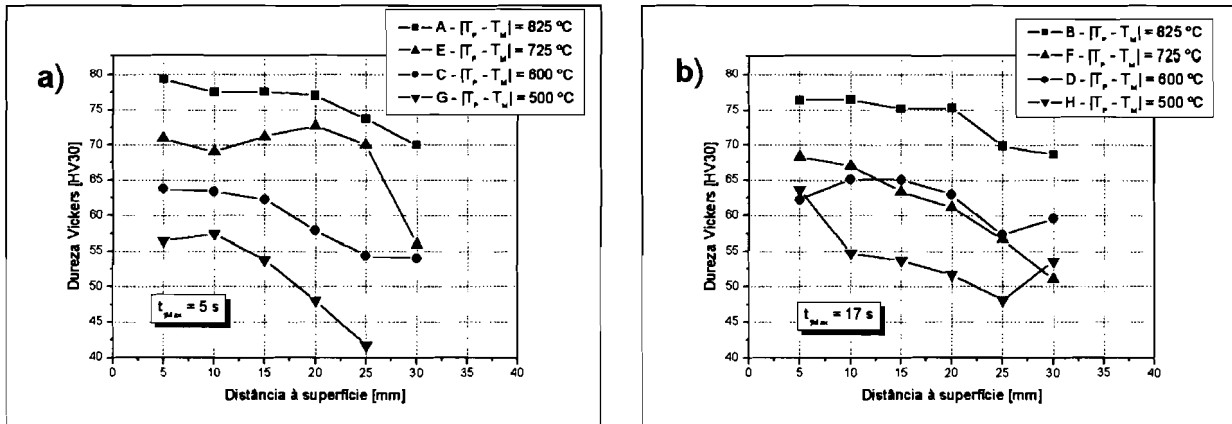


Figura 6.11 – Influência do gradiente térmico, controlado por $|T_P - T_M|$, no perfil longitudinal de dureza Vickers: a) condições A, E, C e G; b) condições B, F, D e H. (adaptado de [2])

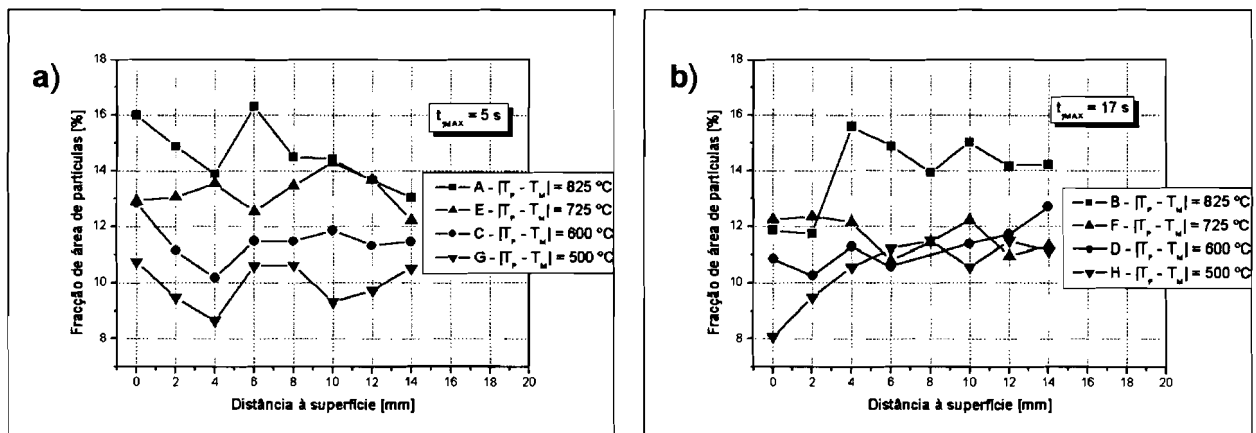


Figura 6.12 – Influência do gradiente térmico, controlado por $|T_P - T_M|$, no perfil longitudinal da fração de área de partículas, f_A : a) condições A, E, C e G; b) condições B, F, D e H. (adaptado de [2])

Estes aspectos podem ser aclarados considerando as curvas de arrefecimento dos FGMMC's. Na Figura 6.13 apresentam-se as curvas médias relativas às condições A, B, C e H, obtidas mediante a inserção de termopares ao longo do eixo longitudinal das amostras, a 2, 17 e 32 mm da parede distal do molde (*vide* Capítulo 3). Os resultados assim obtidos são parcelares, já que as condições de operação causam com frequência a interrupção do contacto num ou mais termopares durante o ciclo de centrifugação.

Ainda assim, é possível constatar que, em quaisquer condições, o arrefecimento é mais rápido junto à parede do molde do que em regiões mais interiores. Porém, a utilização de um molde pré-aquecido parece originar um arrefecimento mais uniforme do material, conforme se depreende ao confrontar as condições C e H ($T_M = 250\text{ °C}$) com as condições A e B ($T_M = 25\text{ °C}$).

Também se verifica que, nas condições A a C, a solidificação na zona mais superficial se completa num período muito inferior ao tempo de resposta do registador, e mesmo no caso da condição H, a solidificação dessa região termina rapidamente.

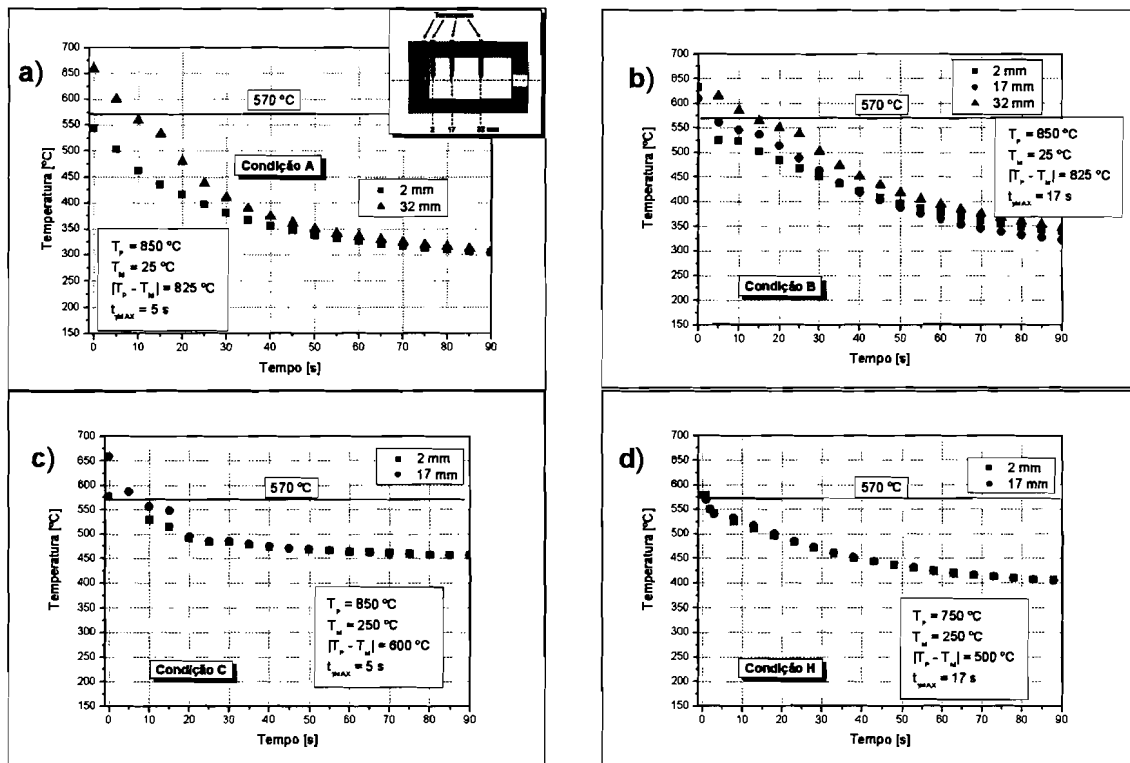


Figura 6.13 – Curvas de arrefecimento correspondentes às condições de processamento: a) condição A; b) condição B; c) condição C; d) condição H.

Paralelamente, considerando as condições A e B, conclui-se que valores mais reduzidos de t_{MAX} conduzem a gradientes térmicos mais significativos no interior das amostras durante o arrefecimento. Porém, conforme se ilustra na Figura 6.14a) para uma distância de 2 mm abaixo da superfície, também por comparação entre as condições A e B, rampas de aceleração mais breves conduzem igualmente a arrefecimentos mais rápidos.

Finalmente, como é exemplificado pela Figura 6.14b), parece existir uma forte relação entre a velocidade de arrefecimento e o valor de $|T_P - T_M|$ imposto: quanto mais importante esta diferença, mais rápido se torna o arrefecimento, reforçando a sugestão anteriormente referida de o gradiente térmico ser directamente condicionado por $|T_P - T_M|$.

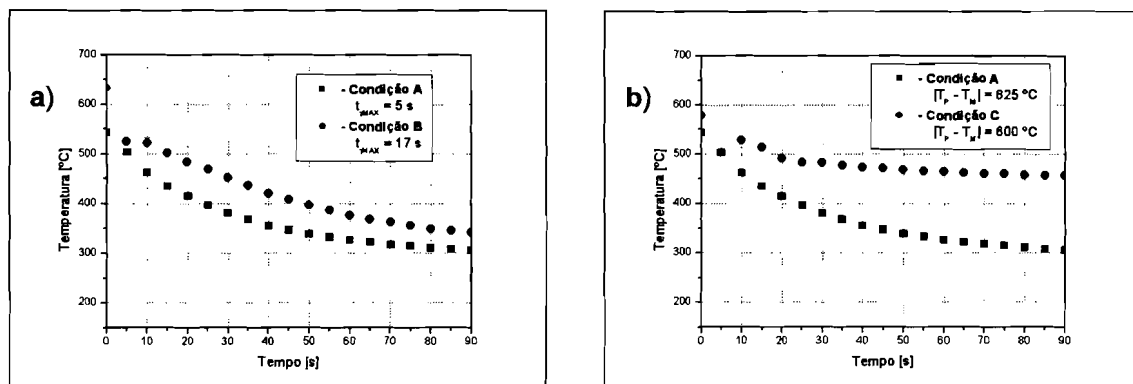


Figura 6.14 – Comparação entre as curvas de arrefecimento determinadas a 2 mm da parede distal do molde, nas condições de processamento A, B, e C: a) efeito da duração da rampa de aceleração, t_{MAX} ; b) efeito do gradiente térmico, controlado por $|T_P - T_M|$.

Na Figura 6.15 recordam-se os resultados da aplicação dos modelos de Lajoye e Suéry [12] e de Gao e Wang [11], referentes aos efeitos das condições de vazamento e de arrefecimento do material.

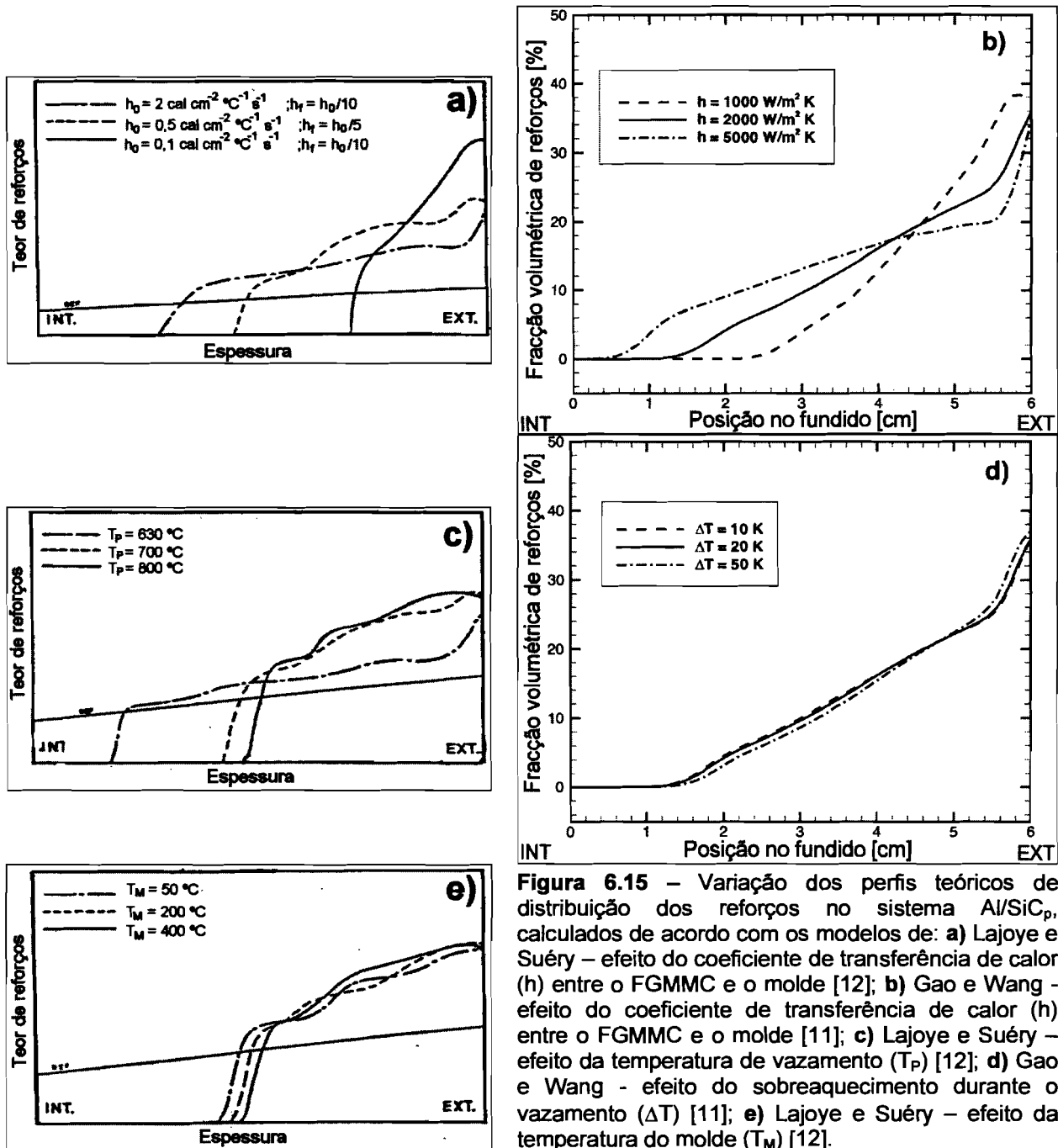


Figura 6.15 – Variação dos perfis teóricos de distribuição dos reforços no sistema Al/SiC_p, calculados de acordo com os modelos de: **a)** Lajoye e Suéry – efeito do coeficiente de transferência de calor (h) entre o FGMMC e o molde [12]; **b)** Gao e Wang - efeito do coeficiente de transferência de calor (h) entre o FGMMC e o molde [11]; **c)** Lajoye e Suéry – efeito da temperatura de vazamento (T_p) [12]; **d)** Gao e Wang - efeito do sobreaquecimento durante o vazamento (ΔT) [11]; **e)** Lajoye e Suéry – efeito da temperatura do molde (T_M) [12].

Em ambos os casos, os autores fazem depender a velocidade de arrefecimento do material de um coeficiente de transferência de calor (h) entre este e o molde (variável entre um valor inicial h_0 e um valor final h_f , no modelo de Lajoye e Suéry, constante para Gao e Wang). Pode verificar-se que os resultados são genericamente concordantes: segundo o primeiro modelo, a distribuição dos reforços resultante torna-se mais abrupta, atingindo-se

teores mais elevados na superfície, à medida que a transferência de calor se vai tornando menos eficiente, enquanto de acordo com o segundo modelo, os gradientes se tornam menos acentuados (embora exista, junto à superfície, uma região de espessura limitada onde sucede o oposto) à medida que h aumenta, i.e., que o arrefecimento é mais rápido. Embora, uma vez mais, não se possa estabelecer mais que uma comparação quantitativa entre as previsões dos modelos e os resultados obtidos no presente trabalho, estes parecem aproximar-se dos cálculos teóricos resultantes de qualquer um dos modelos: tendo em conta que se constatou que a velocidade de arrefecimento aumenta proporcionalmente a $|T_P - T_M|$, podemos observar, nas Figuras 6.11 e 6.12, que os gradientes obtidos se tornam mais ténues à medida que o arrefecimento se vai tornando mais rápido.

Quanto ao efeito isolado da temperatura de vazamento, a Figura 6.15 revela que nenhum dos modelos prevê um efeito muito acentuado sobre a distribuição dos reforços no material; ainda assim, pode notar-se que, tal como observado experimentalmente – Figuras 6.7 e 6.9 – o modelo de Lajoye e Suéry prevê a obtenção de teores mais elevados de partículas, bem como uma inclinação mais suave do perfil de distribuição, à medida que T_P aumenta. Em contrapartida, o modelo de Gao e Wang não evidencia, nas condições testadas, qualquer efeito resultante da variação de T_P (avaliada por aqueles autores através do sobreaquecimento $\Delta T = T_P - T_{LIQ}$, representando a segunda parcela a temperatura *liquidus*); deve no entanto notar-se que a gama de valores de ΔT ensaiados é muito reduzida.

No tocante ao efeito isolado de T_M , este apenas é avaliado por Lajoye e Suéry – Figura 6.15e) – podendo verificar-se que a influência deste parâmetro é, segundo aquele modelo, pouco acentuada, o que invalida qualquer tentativa de comparação qualitativa com os resultados experimentais.

De entre os modelos disponíveis, é um terceiro, elaborado por Kang e Rohatgi [21], e igualmente apresentado de modo mais detalhado no Capítulo 2, que prevê uma influência significativa de T_M , e sobretudo de T_P , sobre o resultado da fundição centrífuga. No entanto, uma vez que a análise daqueles autores se centra na determinação da evolução temporal do teor de reforços em localizações fixas do fundido, não é possível estabelecer uma comparação equivalente às efectuadas para os restantes modelos.

A Figura 6.16 apresenta a intensidade difractada em XRD pelo pico correspondente à família de planos $\{1\ 0\ 2\}$ do carboneto de silício, registada ao longo do eixo longitudinal de amostras representativas de algumas das condições de processamento ensaiadas. Mesmo atendendo a que lidamos com gradientes de f_A pouco acentuados, é difícil distinguir uma

correlação adequada entre os resultados de XRD e os correspondentes perfis de f_A . Um factor que possivelmente contribui para a falta de concordância entre os dois métodos consiste na ocorrência de flutuações da intensidade difractada, resultantes da existência de orientações preferenciais de carácter local.

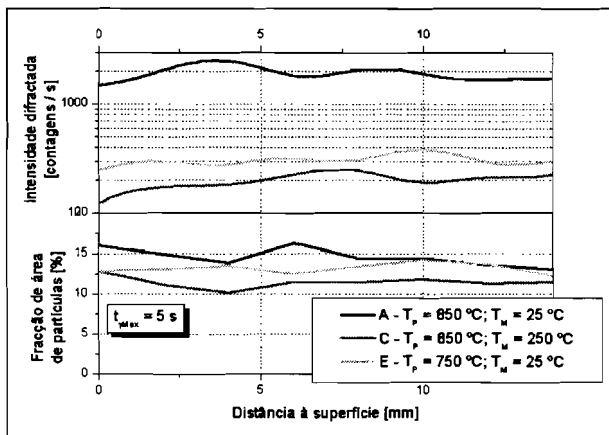


Figura 6.16 – Influência das temperaturas de vazamento, T_P , e de pré-aquecimento do molde, T_M , no perfil longitudinal de intensidade difractada pelo pico {1 0 2} do carboneto de silício; para efeitos de comparação, mostram-se igualmente os perfis correspondentes da fracção de área das partículas, f_A , determinada por OM/QIA. (adaptado de [2])

A Figura 6.17 contém os resultados referentes aos perfis longitudinais da dimensão média das partículas, medida através de OM/QIA (d_A). Nos casos das condições A, B e F, todas correspondentes a valores elevados da diferença $|T_P - T_M|$, d_A aumenta ligeiramente desde a superfície até um determinado ponto no interior, voltando então a decrescer, o que se conjuga com o mecanismo acima exposto de interacção entre as partículas e uma frente de solidificação dispondo de permeabilidade selectiva. Nos restantes casos, porém, não é possível distinguir qualquer gradiente: as curvas exibem simples flutuações em torno de valores médios.

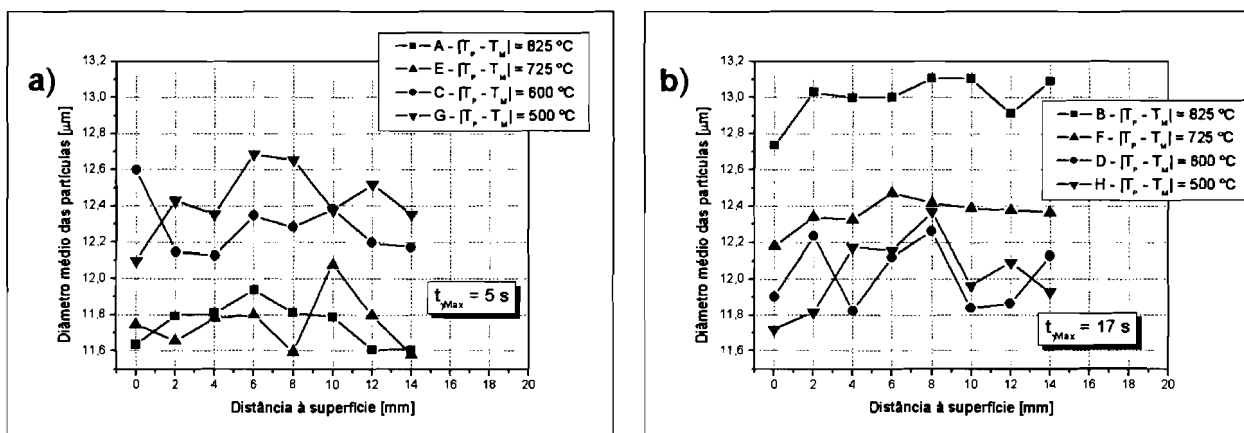


Figura 6.17 – Influência do gradiente térmico, $|T_P - T_M|$, no perfil longitudinal do diâmetro médio das partículas, d_A : a) condições A, E, C e G; b) condições B, F, D e H. (adaptado de [2])

Com o intuito de procurar explicar as diferenças de comportamento verificadas na

Figura 6.17, um trabalho previamente apresentado [2] tomava como ponto de partida a expressão deduzida por Watanabe *et al.* [7] através da conjugação da Equação 6.5 com a Equação 6.1 (lei de Stokes):

$$v_R = \frac{(\rho_R - \rho_L) \gamma \left(1 - \frac{f_R}{f_{MAX}}\right)^{2,5}}{18 \eta_L} d_R^2 = \chi d_R^2 \quad (\text{Eq. 6.13})$$

Dado que o gradiente dimensional das partículas se deve a diferenças entre as velocidades adquiridas por partículas de dimensões distintas, está dependente do factor χ na Equação 6.13, o qual incorpora os efeitos da diferença entre densidades, do teor de partículas e da viscosidade do meio. No caso em apreço, o valor de χ depende essencialmente de variações locais de η_L registadas durante o arrefecimento, já que todos os restantes parâmetros permanecem constantes e que o valor de f_R é relativamente pequeno. Em condições de centrifugação pouco vigorosas, a rampa de aceleração pode eventualmente prolongar-se o suficiente para que o processo de solidificação esteja bastante avançado quando se atinge γ_{MAX} , permitindo desse modo a ocorrência de uma segregação dimensional significativa dos reforços; nessas condições, as flutuações de η_L assumem grande importância na determinação do gradiente de d_R . Porém, em condições mais severas de centrifugação, por se atingir rapidamente γ_{MAX} , o gradiente pode tornar-se independente de eventuais variações de η_L ao longo da amostra, dependendo essencialmente da aceleração imposta ao sistema.

Uma explicação mais completa pode no entanto ser obtida, considerando a combinação das Equações 6.9 e 6.11:

$$|v_R| = \frac{1}{18} \frac{\gamma}{\eta_L} (\rho_R - \rho_L) \varphi d_R^2 \quad (\text{Eq. 6.14a})$$

com:

$$\varphi = \frac{f_R}{(1 - f_L)(f_R + f_L)^2 (1 - f_R)^{-4,65}} \quad (\text{Eq. 6.14b})$$

Observe-se que o âmbito de aplicação desta equação é limitado, já que, para valores de

f_L inferiores a um dado valor crítico (o qual é tanto mais alto quanto menor for a fracção volumétrica de partículas, f_R), o parâmetro ϕ exibe um andamento crescente – Figura 6.18.

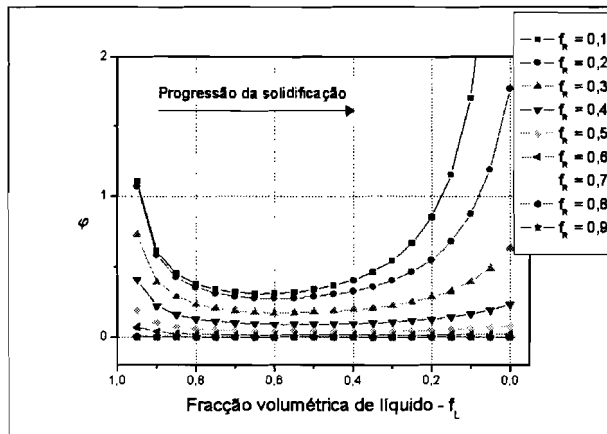


Figura 6.18 – Variação do parâmetro ϕ da Equação 6.14 em função do progresso da solidificação da matriz e do teor de reforços presentes no material.

Dado que, segundo a Equação 6.14a), a velocidade das partículas é proporcional ao parâmetro ϕ , a aplicação dessa equação para lá do referido valor crítico levaria a concluir por um aumento de v_R tanto mais acentuado quanto mais avançada estivesse a solidificação e maior fosse a quantidade de reforços presente, conclusão que não encontra suporte do ponto de vista físico.

Ainda assim, dentro do seu domínio estrito de aplicação, a Equação 6.14 indica que, mantendo constantes os restantes parâmetros, como sucede no caso presente para cada uma das Figuras 6.17a) e 6.17b), a velocidade das partículas depende simultaneamente do teor local de partículas de reforço e da fracção de líquido sobranante.

Em consequência, e dada a formação do gradiente de distribuição dos reforços, a redução de velocidade das partículas não se fará sentir de modo uniforme ao longo do FGMMC; pelo contrário, apresentará variações locais, sendo mais importante nas regiões onde os reforços tenderem a acumular-se em maior quantidade.

Paralelamente a v_R , a permeabilidade da frente de solidificação também diminui progressivamente à medida que a solidificação vai evoluindo, sendo essa diminuição tanto mais acentuada quanto maior for a velocidade de arrefecimento do material [30].

Portanto, em idênticas condições de aceleração, a selectividade dimensional da frente de solidificação face aos reforços, relacionada com a redução de permeabilidade, será tanto maior quanto mais elevado for o gradiente térmico imposto por via do valor $|T_P - T_M|$, que como vimos condiciona a velocidade de arrefecimento. Por esta razão, a segregação dimensional apenas se manifesta para o caso da condição A ($|T_P - T_M| = 825 \text{ }^\circ\text{C}$), quando $t_{\gamma\text{MAX}} = 5 \text{ s}$, e para as condições B ($|T_P - T_M| = 825 \text{ }^\circ\text{C}$) e F ($|T_P - T_M| = 725 \text{ }^\circ\text{C}$), no caso de

$$t_{\gamma\text{MAX}} = 17 \text{ s.}$$

6.1.1.2 – Influência das características dos compósitos precursores

6.1.1.2.1 – Efeitos da granulometria das partículas de reforço

Para determinação dos efeitos da granulometria das partículas de reforço consideraram-se amostras de FGMMC's produzidas a partir de precursores obtidos por fundição com agitação, com recurso à matriz Al – 10 Si – 2 Mg e a reforços de carboneto de silício com granulometrias de 12,3, 37,4 e 118,8 μm ; as condições de processamento consideradas correspondem às condições A, B, I, J, K e L – Tabela 6.1.

Na Figura 6.19 apresentam-se os perfis longitudinais de dureza Vickers determinados para as diferentes condições ensaiadas.

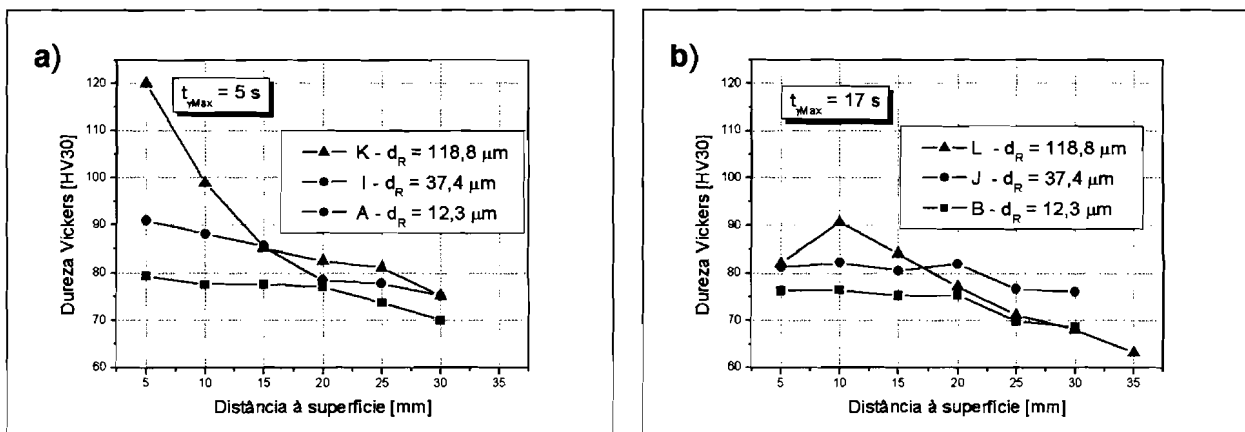


Figura 6.19 – Influência da granulometria dos reforços, d_R , no perfil longitudinal de dureza Vickers. a) condições A, I e K; b) condições B, J e L. [3]

De um modo geral, os aumentos da dimensão dos reforços são acompanhados por valores de dureza mais elevados em toda a extensão das amostras. De igual modo, a utilização de reforços de maiores dimensões conduz a gradientes mais acentuados.

Exceptuando a condição L, correspondente ao emprego de reforços de 118,8 μm processados com $t_{\gamma\text{MAX}} = 17 \text{ s}$, todas as condições consideradas apresentam uma dureza máxima logo abaixo da superfície.

Independentemente das condições de centrifugação, as partículas maiores apresentam um comportamento particularmente diferenciado, pois as amostras com este tipo de reforço exibem gradientes relativamente abruptos, variando desde valores bastante elevados nas regiões próximas da superfície até valores muito semelhantes aos característicos da matriz não

reforçada, em regiões interiores, sugerindo que a maior parte das partículas se concentra nas zonas superficiais, deixando para trás algumas zonas com pouca ou nenhuma presença de reforços.

As medidas de f_A obtidas por OM/QIA constam da Figura 6.20, e apresentam uma boa concordância com os perfis de dureza. Para $t_{\gamma_{MAX}} = 5$ s, as amostras contendo reforços de 12,3 ou 37,4 μm apresentam gradientes extremamente suaves e, junto à superfície, um muito ligeiro decréscimo do teor de partículas relativamente ao máximo, que ocorre aproximadamente a uma distância de 5 mm abaixo daquela. Quanto às amostras reforçadas com partículas de 118,8 μm , não se regista qualquer pico, decaindo o teor de reforços continuamente em direcção ao interior, segundo um gradiente muito acentuado, e revelando que a sensivelmente 12 mm abaixo da superfície o material se encontra virtualmente desprovido de reforços.

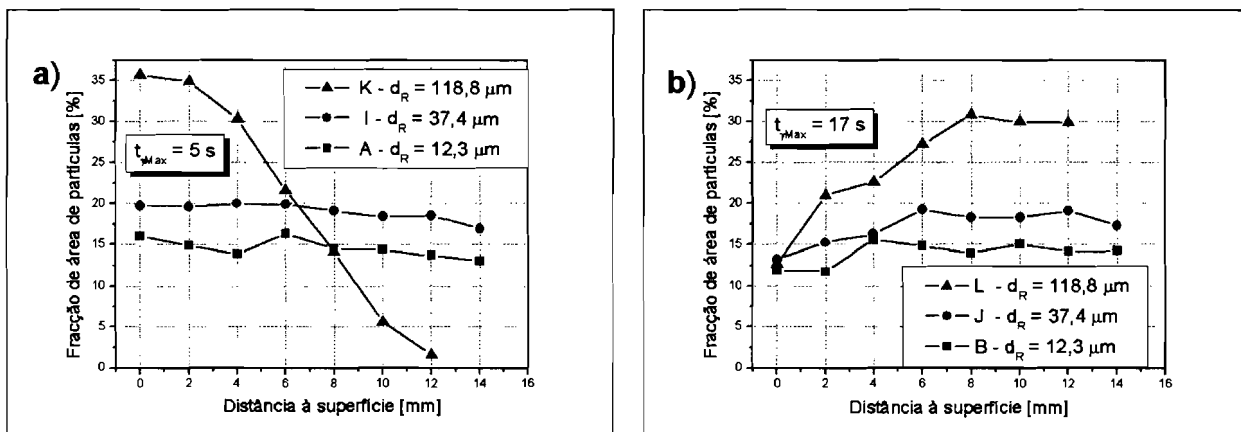


Figura 6.20 – Influência da granulometria dos reforços, d_R , no perfil longitudinal da fracção de área de partículas, f_A : **a)** condições A, I e K; **b)** condições B, J e L. [3]

Por seu turno, quando $t_{\gamma_{MAX}} = 17$ s, observa-se um comportamento semelhante nos casos em que d_R é de 12,3 ou 37,4 μm , embora com máximos um pouco mais destacados; enquanto que, para $d_R = 118,8 \mu\text{m}$, f_A aumenta significativamente da superfície para o interior, até 8 mm.

A existência de uma região desprovida de reforços nas amostras processadas segundo a condição K foi efectivamente comprovada por OM, como se verifica na Figura 6.21.

As previsões, segundo os modelos de Lajoye e Suéry [12] e de Gao e Wang [11], do efeito de d_R nos perfis de distribuição dos reforços constam da Figura 6.22.

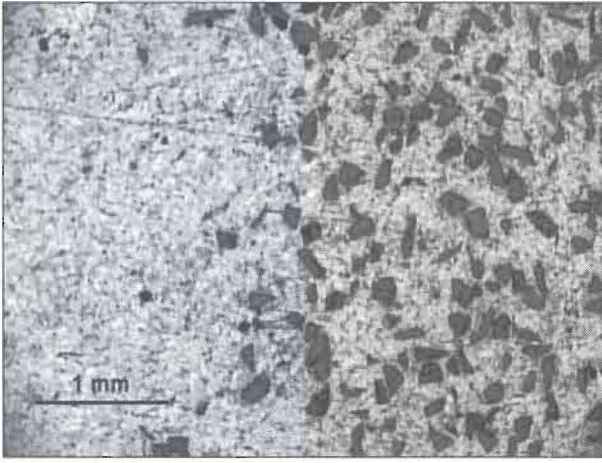


Figura 6.21 – Micrografia obtida em OM, mostrando a transição entre a região reforçada e a região isenta de partículas de SiC, numa amostra processada segundo a condição K:
 $t_{\gamma\text{MAX}} = 5 \text{ s}$; $T_P = 850 \text{ }^\circ\text{C}$;
 $T_M = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $d_R = 118,8 \text{ } \mu\text{m}$.

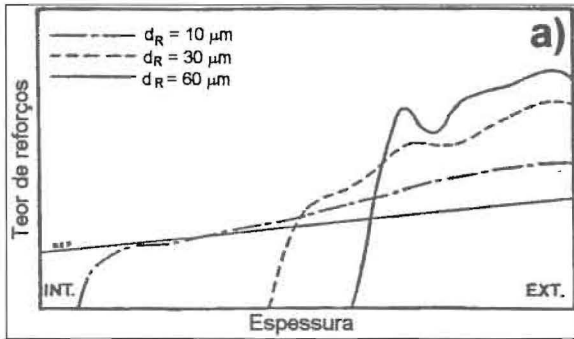
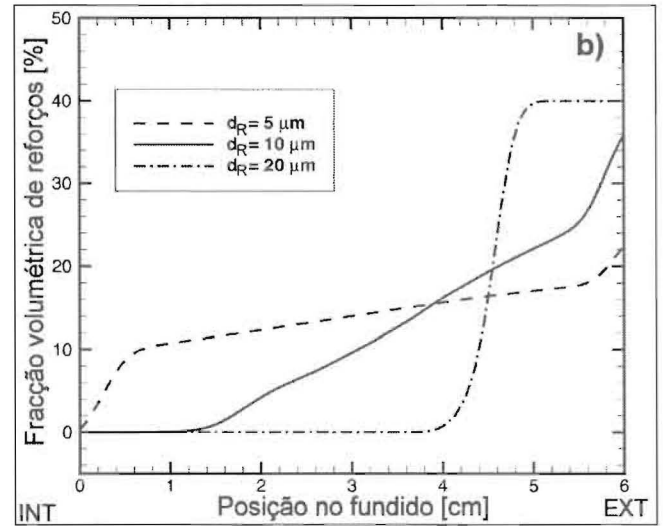


Figura 6.22 – Variação com a dimensão dos reforços dos perfis teóricos de distribuição dos reforços no sistema Al/SiC_p, calculados de acordo com os modelos de: **a)** Lajoie e Suéry [12]; **b)** Gao e Wang [11]



De acordo com ambos os modelos seria expectável uma influência significativa de d_R na distribuição das partículas resultante da fundição centrífuga, tornando-se os gradientes mais abruptos e os teores de reforços junto à superfície mais elevadosⁱⁱⁱ, à medida que aquele parâmetro aumenta. Como tal, numa comparação estritamente qualitativa, os resultados apresentados nas Figuras 6.19 e 6.20, correspondendo simultaneamente a gradientes em geral mais acentuados e a níveis de dureza mais elevados, bem como à presença, para $d_R = 118,8 \text{ } \mu\text{m}$ (para $t_{\gamma\text{MAX}} = 5 \text{ s}$), de uma região interna desprovida de reforços, podem considerar-se concordantes, em traços gerais, com as previsões dos modelos.

Na Figura 6.23 são apresentados os resultados obtidos por XRD para a variação, ao longo do eixo de simetria de amostras seleccionadas, da intensidade difractada pelo pico correspondente à família de planos $\{1\ 0\ 2\}$ do carboneto de silício. Pode observar-se que

ⁱⁱⁱ - Embora mais uma vez o modelo de Lajoie e Suéry preveja um ligeiro decréscimo na região mais superficial; o modelo de Gao e Wang, em contrapartida, prevê, para o valor mais elevado de d_R , que numa camada de espessura finita abaixo da superfície o material se apresente saturado de partículas de reforço.

existe uma correlação aceitável entre os resultados desta técnica e a determinação de f_A por QIA quando o gradiente é bastante acentuado, como sucede para a condição K. Porém, no caso de gradientes mais suaves, a correlação não é tão boa, sendo perturbada por algumas flutuações do sinal de intensidade difractada, tal como sucedia com os resultados apresentados na Figura 6.16.

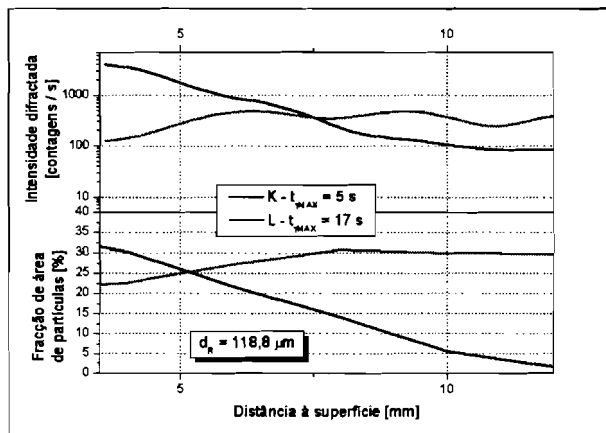


Figura 6.23 – Relação entre o perfil longitudinal de intensidade difractada pelo pico {1 0 2} do carboneto de silício e a fracção de área das partículas, f_A , determinada por OM/QIA, para as condições K e L. (adaptado de [3])

A Figura 6.24 contém resultados obtidos por OM/QIA, referentes aos perfis longitudinais do diâmetro médio dos reforços, d_A . Exceptuando a condição K ($d_R = 118,8 \mu\text{m}$, $t_{\text{MAX}} = 5 \text{ s}$), para a qual são as maiores partículas a atingir a superfície, todas as restantes condições exibem um máximo de d_A a determinada distância abaixo da superfície.

Além disso, o aumento de t_{MAX} conduz em geral a uma diminuição dos diâmetros médios das partículas na ou perto da superfície. A excepção a este comportamento ocorre no caso de $d_R = 12,3 \mu\text{m}$, em que sistematicamente os valores de d_A medidos na região analisada são maiores para condições de centrifugação menos drásticas.

Para procurar entender os resultados das Figuras 6.19, 6.20 e 6.24, comecemos por ter em conta que as equações anteriormente apresentadas para expressar a velocidade de progressão das partículas cerâmicas através de um fluido, como a Equação 6.9, revelam distintamente a grande influência da dimensão dos reforços: para idênticas condições de aceleração, partículas maiores serão animadas de uma velocidade mais elevada, na proporção do quadrado de d_R .

Pode então desde já concluir-se que, caso a população de partículas de reforço seja composta essencialmente por partículas de grandes dimensões (como no caso de $d_R = 118,8 \mu\text{m}$), estas percorrerão, no mesmo intervalo de tempo, distâncias maiores – resultando em fracções volumétricas mais elevadas junto à superfície da amostra – do que sucederá no caso de a população ser composta por partículas mais pequenas. Como se

comentou a propósito da introdução da Equação 6.13, é precisamente este efeito que constitui a razão primordial da ocorrência dos gradientes nos FGM's [7], uma vez que qualquer que seja a população de reforços considerada, ela naturalmente exibe alguma dispersão dimensional em torno de um valor médio.

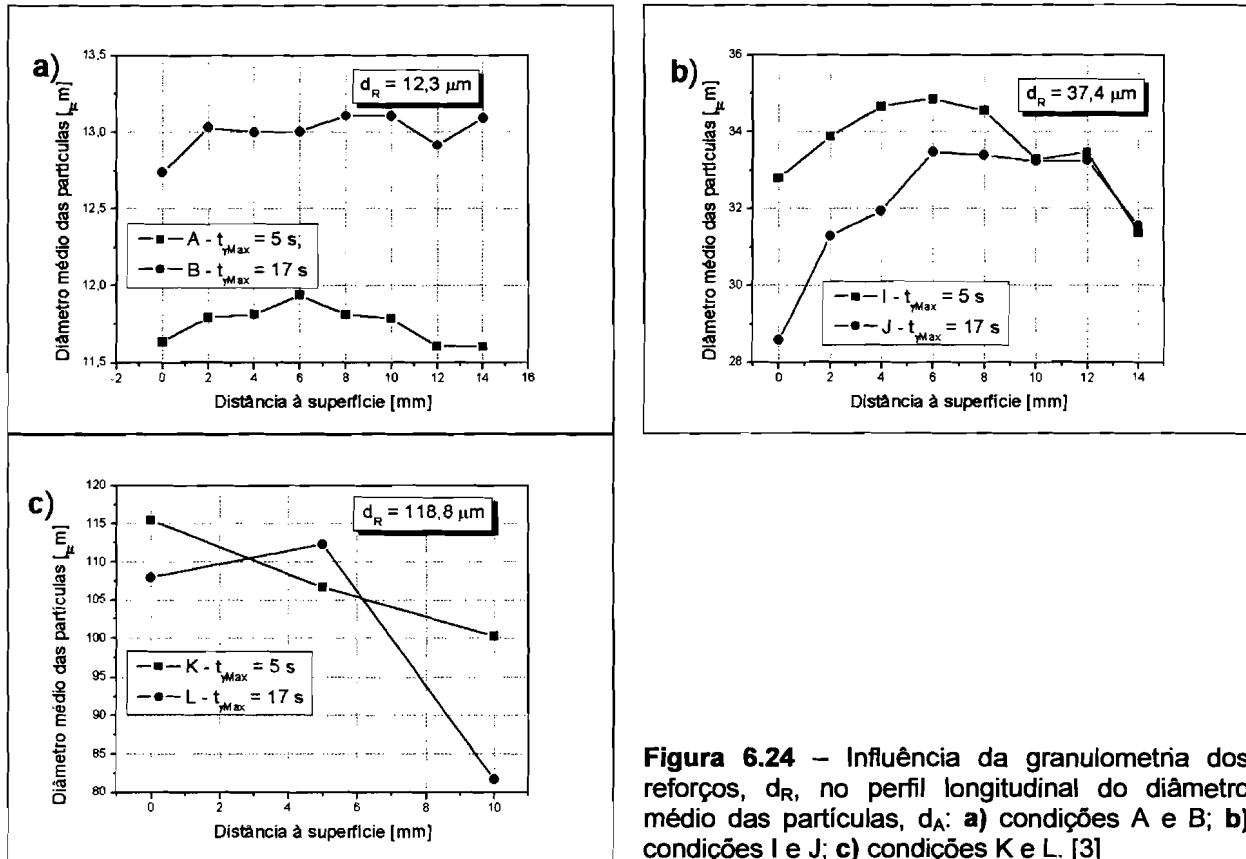


Figura 6.24 – Influência da granulometria dos reforços, d_R , no perfil longitudinal do diâmetro médio das partículas, d_A : a) condições A e B; b) condições I e J; c) condições K e L. [3]

No entanto, um factor concomitante deverá ser o de, conforme observado por Wang *et al.* [22], reforços de menores dimensões originarem, para valores constantes de f_R , aumentos mais importantes da viscosidade aparente, de acordo com:

$$\eta_{app} = \varepsilon \frac{1 + d_R^{0,95}}{0,01 + 37,35 d_R^{0,95}} F(f_R) \quad (\text{Eq. 6.15})$$

Na equação 6.15, ε corresponde a um factor relacionado com a geometria da peça, e $F(f_R)$ traduz a dependência de η_{app} relativamente a f_R (Equações 6.4 e 6.5).

Portanto, quando comparadas com partículas de grandes dimensões, e para um mesmo valor de f_R , um conjunto de partículas pequenas, que à partida se revelam já menos sensíveis às condições de aceleração impostas, em virtude da influência de d_R sobre a velocidade de

progressão, sofrem uma penalização adicional, em termos do seu avanço no interior do molde, por, nos termos da Equação 6.15, induzirem um efeito de arrasto viscoso mais importante. Este efeito permite justamente explicar que a utilização de reforços de 12,3 μm tenha resultado em gradientes pouco acentuados de f_A – Figura 6.20 – e, ao contrário do sucedido com as partículas de 118,8 e 37,4 μm , não se tenha observado a ocorrência de uma segregação dimensional tão importante – Figura 6.24.

Por outro lado, as reduções de f_A (para todas as granulometrias utilizadas) e d_A (para os casos de $d_R = 118,8 \mu\text{m}$ e $37,4 \mu\text{m}$) observadas junto à superfície, particularmente para as condições mais suaves de centrifugação, podem ser compreendidas tendo em conta simultaneamente a força de arrasto viscoso, e o mecanismo já apresentado de interacção entre as partículas e uma frente de solidificação permeável, dotada de selectividade dimensional. Este mecanismo tem como consequência que, apesar de às partículas de maiores dimensões ser em princípio comunicada pela centrifugação uma velocidade superior, essa vantagem só se torna efectiva quando a rampa de aceleração é suficientemente breve para lhes permitir atingir a região superficial da amostra antes de o esqueleto dendrítico da frente de solidificação ter atingido um estágio de desenvolvimento que lhe permita funcionar como uma barreira a essa progressão – como demonstram as curvas relativas às condições K e L nas Figuras 6.20 e 6.24.

6.1.1.2.2 – Efeitos do teor de reforços

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, o efeito sobre os gradientes de propriedades do teor global de reforços dos MMC's precursores apenas pode ser estudado de forma indirecta.

Efectivamente, é possível extrair algumas ilações da comparação entre as condições de processamento A e M da Tabela 6.1. Tal comparação deve, no entanto, ser efectuada com alguma cautela, uma vez que entre as amostras representativas de ambas as condições ocorrem variações de outros parâmetros para além de f_R . Além de uma ligeira diferença no valor de $t_{\gamma\text{MAX}}$ (5 s para A, 6 s para M), a natureza dos MMC's precursores é diferente: um compósito produzido em laboratório pela técnica de fundição com agitação a partir de uma liga Al – 10 Si – 2 Mg e de reforços com uma distribuição granulométrica bem caracterizada, mediante a técnica de LALLS, situada em torno de 12,3 μm , para a condição A; e um compósito comercial *Duralcan*TM F3S-20S de matriz Al – 9,5 Si – 0,55 Mg, reforçado por partículas com uma dimensão próxima de 12 μm , mas cuja caracterização granulométrica

precisa pela mesma técnica não é possível.

Comecemos por analisar as possíveis implicações das diferenças de composição das matrizes metálicas. Um primeiro aspecto a ter em conta prende-se com os respectivos intervalos de solidificação. Embora com amplitudes semelhantes (23 °C no caso de Al – 9 Si – 0,55 Mg, 18 °C para a liga Al – 10 Si – 2 Mg), os dois intervalos praticamente não são sobreponíveis: os respectivos limites *liquidus* (T_{LIQ}) e *solidus* (T_{SOL}) correspondem a $T_{LIQ} = 609$ °C e $T_{SOL} = 586$ °C no caso de Al – 9,5 Si – 0,55 Mg [32] e, de acordo com determinações efectuadas por DTA (*vide* Capítulo 4), a $T_{LIQ} = 588$ °C e $T_{SOL} = 570$ °C para Al – 10 Si – 2 Mg. Caso os restantes factores se mantivessem constantes, a Equação 6.12 permitiria deduzir que, por o seu intervalo de solidificação se situar numa gama de temperaturas inferior, a liga Al – 10 Si – 2 Mg apresentaria uma maior viscosidade intrínseca do líquido. No entanto, o teor ligeiramente mais elevado de Si poderá contrariar essa tendência, já que aquele elemento desempenha um papel fluidificante nas ligas de alumínio [31, 33], o qual é efectivo mesmo na presença de teores de Mg acrescidos [31]. Por outro lado, a elevação do teor de Si tende igualmente a causar um decréscimo da massa volúmica da liga, mas trata-se de um efeito bastante ligeiro: entre $2,705$ g cm⁻³ para uma liga Al – 1,2 Si e $2,670$ g cm⁻³ no caso de uma liga Al – 10 Si [33]; como tal, a variação da velocidade adquirida pelas partículas durante a centrifugação, resultante, segundo a Equação 6.9, de uma variação de $\rho_{[Al]}$, não deverá ser significativa no caso presente.

Por outro lado, de acordo com o observado no ponto 6. 1.1.1.1, a variação do valor de $t_{\gamma MAX}$ entre 6 e 7,5 s, produziu alterações ao nível do perfil longitudinal de dureza Vickers; estas, no entanto, foram mais importantes nas regiões mais interiores dos FGMMC's, e não tão significativas para distâncias à superfície menores que 20 mm. Quanto a f_A , o andamento revelado em ambos os casos foi do mesmo tipo, embora o valor máximo tenha ocorrido a maior distância da superfície para $t_{\gamma MAX} = 6$ s. Quanto ao andamento do perfil longitudinal de d_A , não revelou grande sensibilidade à variação de $t_{\gamma MAX}$ entre aqueles dois valores. Portanto, por maioria de razão, uma variação de $t_{\gamma MAX}$ entre 5 e 6 s deverá acarretar consequências de menor amplitude.

Tendo em conta os comentários anteriores, procurar-se-ão observar as tendências genéricas induzidas pela passagem do teor de reforços de 10 para 20 vol%, sob reserva de se tratar de uma comparação indirecta.

O primeiro efeito a considerar incide sobre a variação da dureza Vickers. A Figura 6.25 mostra que o material contendo um teor global de reforços mais elevado apresenta uma maior dureza em toda a extensão da amostra, tendência expectável num composto de matriz metálica reforçado por partículas cerâmicas, cuja dureza depende directamente do teor de reforços [1-6, 9, 10, 34]. Além disso, é clara a existência de um gradiente mais acentuado no caso da condição M.

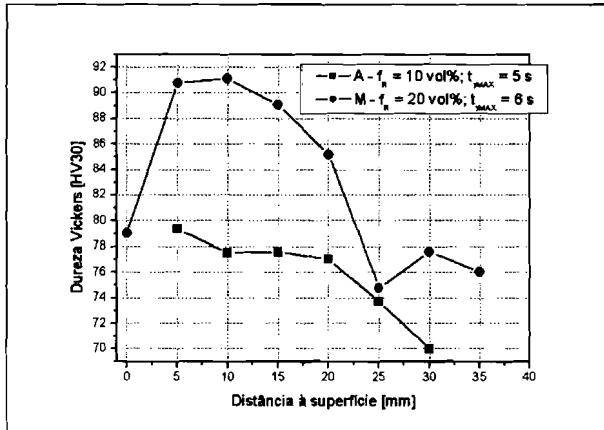


Figura 6.25 – Influência do teor global de reforços, f_R , no perfil longitudinal de dureza Vickers.

Os perfis longitudinais da fracção de área de partículas, determinada por OM/QIA, são apresentados na Figura 6.26. O facto de o gradiente crescer de forma suave em direcção à superfície para $f_R = 10$ vol%, enquanto diminui de modo mais acentuado para $f_R = 20$ vol%, sugere que neste último caso, em virtude da maior abundância de partículas, o mecanismo de arrasto viscoso auto-induzido exerce uma influência mais efectiva na distribuição final das partículas do que no caso da condição A ($f_R = 10$ vol%).

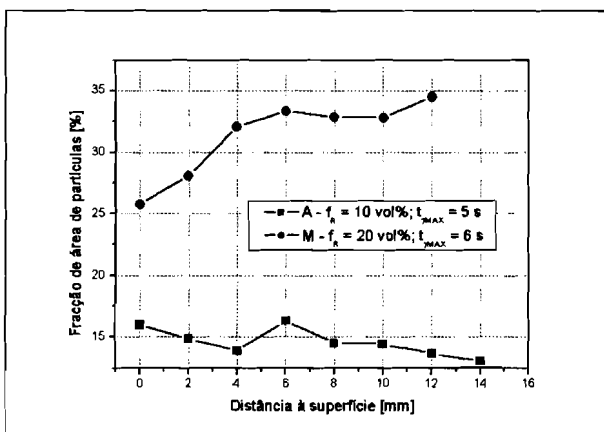


Figura 6.26 – Influência do teor global de reforços, f_R , no perfil longitudinal da fracção de área de partículas, f_A .

Em virtude das limitações acima referidas, referentes às diferenças existentes entre os materiais processados de acordo com as condições A e M, os cuidados em geral tidos na

comparação qualitativa entre os resultados experimentais e as previsões dos modelos referentes à centrifugação radial revestem-se neste caso de uma acuidade especial. Ainda assim, tendo em conta o efeito de f_R previsto por Gao e Wang [11] – Figura 6.27 – é possível observar que aquele modelo prevê que valores iniciais mais elevados de f_R resultem, após centrifugação, num deslocamento generalizado dos perfis de distribuição de reforços para valores superiores, tal como sucede com os perfis de dureza e f_A apresentados nas Figuras 6.25 e 6.26. Todavia, aquele modelo, tal como observado em situações anteriores, não prevê qualquer efeito de redução do teor de reforços perto da superfície, semelhante ao que se observa nas mesmas figuras.

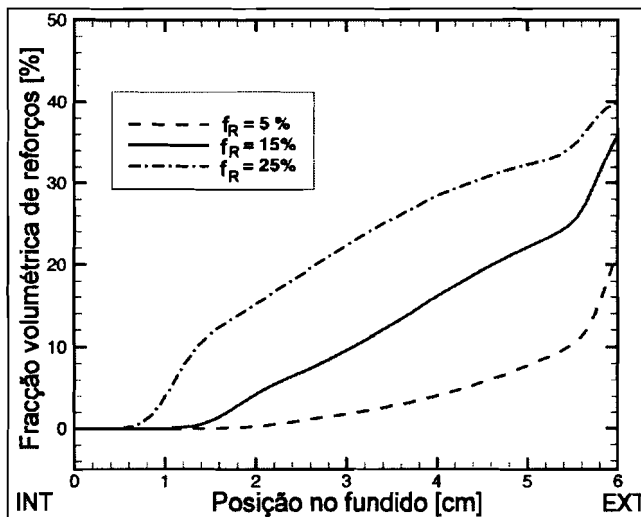


Figura 6.27 – Variação com o teor inicial de partículas dos perfis teóricos de distribuição dos reforços no sistema Al/SiC_p, calculados de acordo com o modelo de Gao e Wang [11]

6.1.2 – Ocorrência e consequências de gradientes radiais

A totalidade dos perfis longitudinais – de dureza, fração de área de partículas ou diâmetro médio das partículas – apresentados até agora neste capítulo foi obtida de acordo com a técnica descrita pormenorizadamente no Capítulo 3 – *vide* Figura 3.14. Como ponto de partida para a sua determinação, foram geralmente consideradas medições efectuadas em várias amostras distintas; adicionalmente, cada ponto das curvas corresponde a uma média calculada com base nos valores determinados ao longo de uma linha perpendicular ao eixo longitudinal do material.

Apesar da sua simplicidade de execução, este procedimento acarreta uma penalização, resultante da circunstância de cada um dos pontos constituintes dos perfis longitudinais de propriedades resultar da determinação de uma dupla média: ao cálculo, para cada posição medida, da média dos valores provenientes de duas amostras, segue-se o cálculo dos valores

médios correspondentes a cada linha transversal. Como tal, o desvio padrão associado ao resultado final confunde duas diferentes contribuições para a dispersão dos valores considerados: a diferença naturalmente observada entre amostras distintas, e a variação de valores verificada ao longo de cada linha transversal considerada (**dispersão radial**). Por essa razão, a indicação daquele parâmetro estatístico, quando da apresentação dos perfis resultantes, é geralmente omitida na literatura [1-4, 7, 9, 10, 35-37].

Consequentemente, a tomada em linha de conta da dispersão radial como fonte de variação dos resultados deve alertar-nos para uma questão importante: a da possibilidade de ocorrência nos FGMMC's produzidos de gradientes radiais das propriedades medidas, os quais se sobreporiam aos gradientes longitudinais pretendidos.

A confirmar-se a ocorrência de tais gradientes radiais, uma segunda questão que deve ser analisada é a de saber em que medida a sua existência afecta a validade dos perfis longitudinais médios até agora considerados.

No tratamento deste assunto, limitaremos a discussão ao caso do teor de reforços, determinado mediante a fracção de área de partículas medida por OM/QIA, tendo embora em conta que, *mutatis mutandis*, grande parte dos argumentos utilizados terão aplicação aos restantes parâmetros de caracterização anteriormente considerados: a dureza e a dimensão média das partículas.

Quanto à ocorrência efectiva de gradientes radiais, está patente nas micrografias da Figura 6.28, referentes a amostras processadas segundo as condições M, N e O – Tabela 6.1. A figura contém duas micrografias de cada amostra, obtidas por OM. Em cada caso, as imagens foram obtidas na região superficial, sendo a primeira respeitante a uma zona próxima da parede lateral do molde e a segunda ao eixo de simetria da amostra. Junto a cada imagem está indicado o respectivo valor de f_A . Sistemáticamente, o valor deste parâmetro é maior sobre o eixo de simetria do que junto à parede lateral do molde.

Diferentes factores são susceptíveis de contribuir para a ocorrência dos gradientes radiais. Embora no decurso do presente trabalho não tenham existido meios para procurar avaliar a importância relativa de cada um desses factores, é ainda assim possível procurar algumas explicações para a ocorrência desses gradientes.

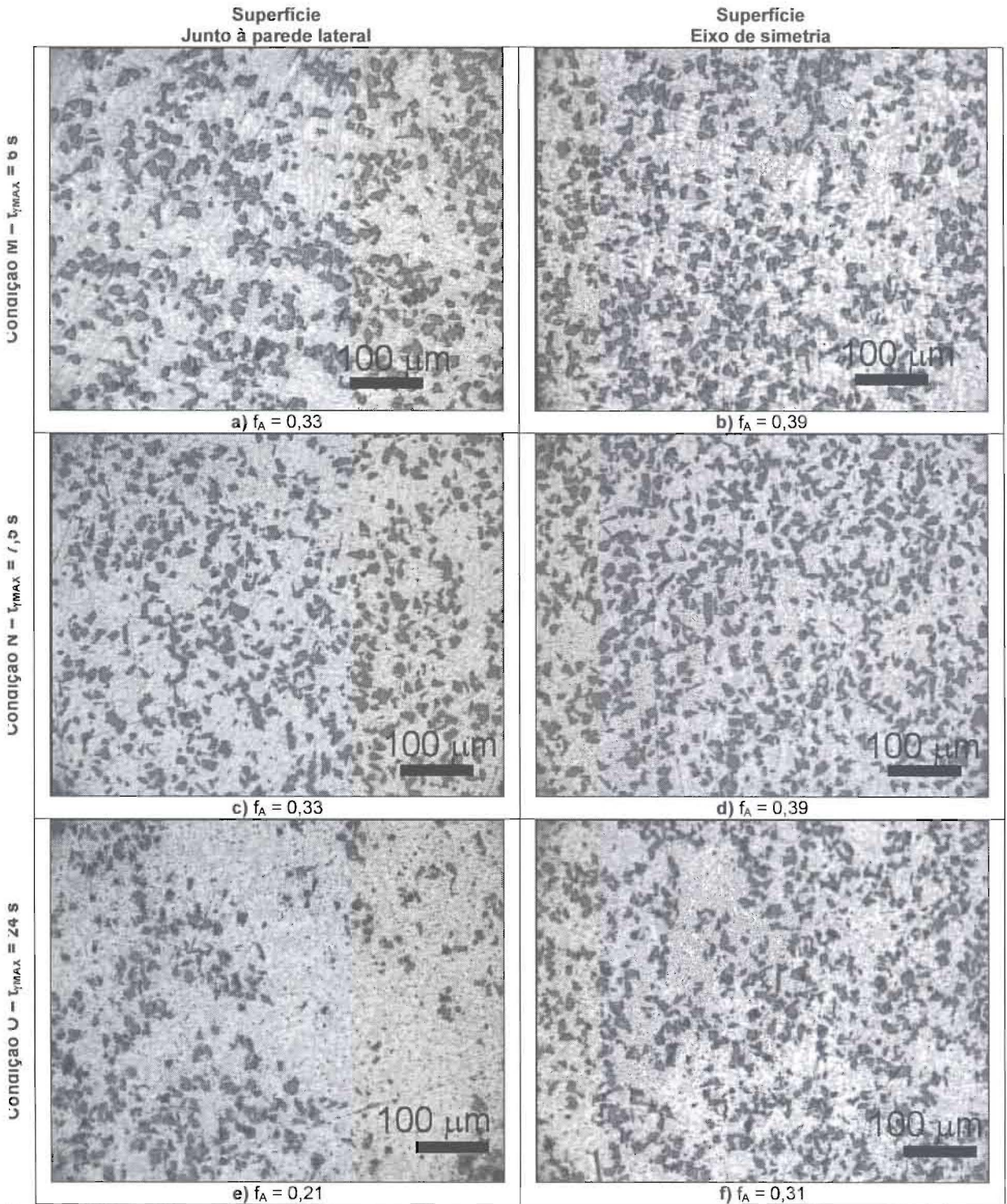


Figura 6.28 – Micrografias obtidas por OM em diferentes localizações da região superficial das amostras produzidas nas condições M, N e O. (adaptado de [1])

Um mecanismo possível está relacionado com a forma complexa da frente de solidificação, a qual é ditada pela geometria do próprio molde. Como se observa na Figura 6.29a), o material centrifugado, no seu deslocamento em direção à parede distal (plana) do molde, contacta desde muito cedo a parede lateral (cilíndrica). Surge assim, para além de uma frente de solidificação plana, que avança a partir da parede distal (e de cuja progressão resulta

– mediante o efeito de arrasto viscoso de solidificação – o gradiente longitudinal de distribuição dos reforços), uma frente de solidificação com geometria cilíndrica, que modifica a geometria da primeira, e através do mesmo efeito de arrasto viscoso de solidificação, afecta a distribuição final dos reforços, induzindo uma variação radial nessa distribuição. Acresce que as proporções do molde, com um diâmetro interno de 40 mm e um comprimento de 80 mm, sugerem uma forte interferência desta frente de solidificação cilíndrica na distribuição espacial das partículas.

Aliás, se atentarmos nos casos para os quais, na bibliografia, são indicados os desvios experimentais dos gradientes observados – aspecto, como se referiu, pouco comum, e em princípio revelador de estarmos perante variações unidireccionais dos reforços – constatamos que correspondem a geometrias bastante simples da frente de solidificação: cilíndrica (descontando neste caso os efeitos de bordo) [6] ou planar [34]. Este aspecto vem reforçar o raciocínio segundo o qual a geometria da frente de solidificação assume um papel importante na determinação da ocorrência de gradientes perpendiculares aos pretendidos.

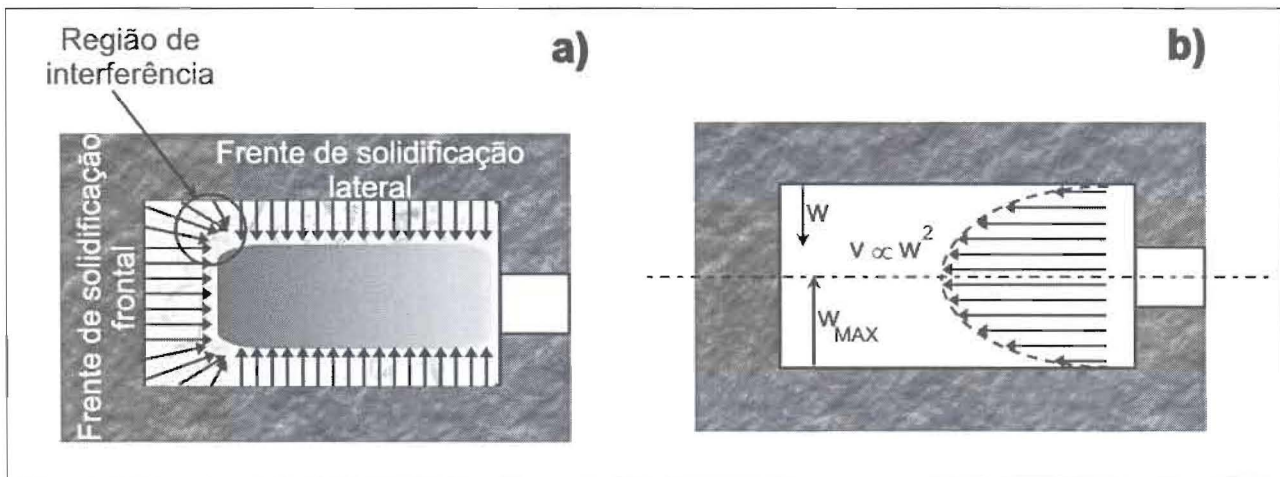


Figura 6.29 – Mecanismos intervenientes na ocorrência de gradientes radiais de propriedades.

a) Geometria da frente de solidificação. A par com uma frente de solidificação evoluindo na direcção longitudinal, existe uma segunda frente de solidificação, com geometria cilíndrica, que progride radialmente a partir da parede lateral. O efeito de arrasto viscoso ligado a esta frente de solidificação está relacionado com a ocorrência de gradientes radiais de distribuição das partículas.

b) Perfil de velocidades da mistura constituída pela matriz metálica em fusão e pelas partículas cerâmicas de reforço. O efeito de camada estagnante causado pelo contacto com as paredes do molde é susceptível de retardar a progressão dos reforços nas regiões laterais, contribuindo dessa forma para a ocorrência de gradientes radiais de distribuição de partículas.

Outro mecanismo possivelmente envolvido no aparecimento de gradientes radiais de distribuição dos reforços decorre da distribuição transversal de velocidades inerente ao escoamento metalodinâmico da suspensão centrifugada, durante a sua progressão através do molde, tal como se ilustra na Figura 6.29b). Com efeito, a teoria geral que regula o escoamento de um fluido prevê uma variação parabólica da velocidade de escoamento da

suspensão, v , em função da distância à parede do molde, w , com formação de uma camada estagnante, formada pelo material em contacto directo com a parede. Dessa forma, a progressão dos reforços cerâmicos em suspensão será retardada nas regiões periféricas do material, do que uma vez mais resultará uma desigual distribuição radial dos mesmos^{iv}.

Contudo, uma análise exaustiva da influência deste mecanismo é complexa, em virtude da intervenção de factores como a solidificação. Efectivamente, o avanço da frente de solidificação, ao deslocar, em termos práticos, as paredes sólidas junto às quais reside a camada estagnante, modifica incessantemente a distribuição de velocidades da suspensão, variando desse modo a importância relativa assumida pelas condições de escoamento metalodinâmico entre o início do ciclo de centrifugação e o final da solidificação.

Os aspectos acima referidos evidenciam que, além da existência da rampa de aceleração, cuja existência não é prevista pelos modelos disponíveis para a descrição da fundição centrífuga de FGMMC's, existem factores de natureza geométrica que tornam difícil a aplicação directa dos mesmos ao processo de centrifugação utilizado neste trabalho. Com efeito, todos os modelos (Lajoye e Suéry [12]; Kang e Rohatgi [21]; Gao e Wang [11]) pressupõem uma configuração plana da frente de solidificação e um campo de velocidades das partículas uniforme segundo direcções paralelas àquela frente. Consequentemente, o eventual desenvolvimento de um modelo especificamente adaptado ao processo utilizado carece da introdução de refinamentos a três níveis: a possibilidade de variação temporal da aceleração centrífuga, a fim de ter em conta os efeitos resultantes da rampa de aceleração; a consideração de duas frentes de solidificação mutuamente perpendiculares e convergentes, relacionada com a ocorrência de gradientes radiais de distribuição de reforços; por último, a consideração de factores como a repulsão dos reforços pela frente de solidificação, bem como a permeabilidade selectiva desta, de forma a considerar igualmente o fenómeno de segregação dimensional das partículas.

Tendo constatado a ocorrência, nos materiais estudados, de gradientes radiais, e considerado possíveis mecanismos de formação dos mesmos, passemos a analisar se, e de que forma, esses gradientes afectam a validade dos perfis longitudinais médios que temos vindo a utilizar como ferramenta de caracterização dos FGMMC's.

^{iv} - Este mecanismo poderá ainda ser coadjuvado pelo facto de a parede do molde exibir uma rugosidade observável à escala macroscópica, a qual deverá potenciar a formação da referida camada estagnante.

Para o fazer, iremos comparar esses perfis longitudinais médios com outro tipo de perfis longitudinais, cuja determinação foi detalhadamente considerada no Capítulo 3. Trata-se de perfis medidos em amostras isoladas, sobre bandas longitudinais localizadas, uma central, e duas periféricas – *vide* Figura 3.15. Exemplos desses perfis, determinados para as condições A, B, I, J, K e L, constam da Figura 6.30.

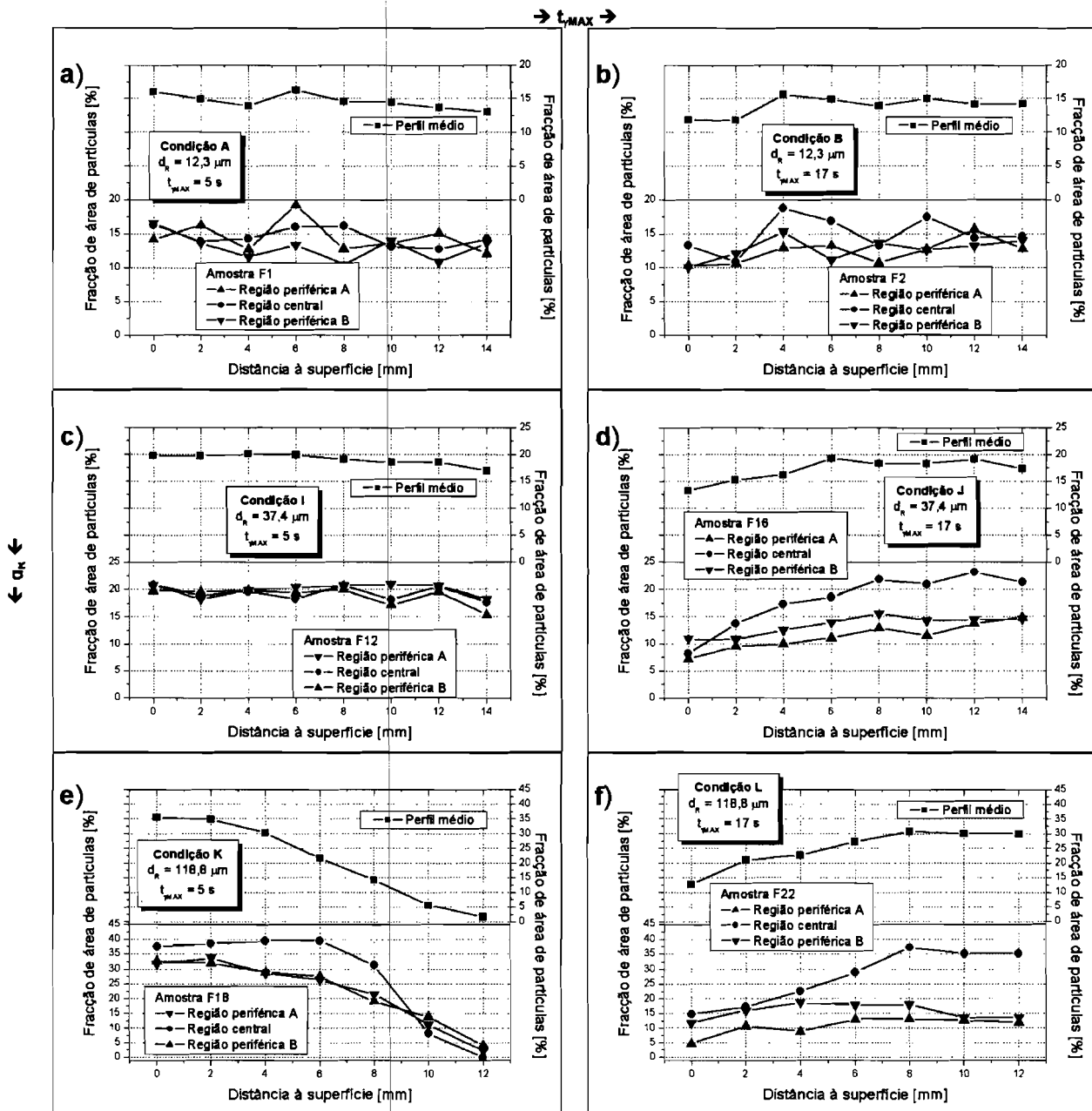


Figura 6.30 – Perfis longitudinais obtidos ao longo das bandas centrais e laterais de diferentes amostras de FGMMC's. Como termo de comparação apresentam-se igualmente os perfis médios considerados ao longo da discussão sustentada nas secções anteriores do presente capítulo. Em todas as situações representadas, o processamento ocorreu com uma temperatura de vazamento $T_P = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ e uma temperatura de pré-aquecimento do molde $T_M = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. a) Condição A; b) condição B; c) condição I; d) condição J; e) condição K; f) condição L.

A primeira constatação que decorre da observação daquelas curvas prende-se com o

andamento em geral concordante entre os perfis médios e os correspondentes à banda central de cada amostra.

Por outro lado, a existência de gradientes radiais de distribuição dos reforços é evidente na quase totalidade das condições de processamento consideradas, já que, exceptuando as amostras F1 (condição A: $d_R = 12,3 \mu\text{m}$, $t_{\gamma\text{MAX}} = 5 \text{ s}$) e F12 (condição I: $d_R = 37,4 \mu\text{m}$, $t_{\gamma\text{MAX}} = 5 \text{ s}$), os perfis associados às bandas periféricas exibem sistematicamente valores de f_A inferiores aos níveis verificados na banda central. Ainda assim, os perfis periféricos demonstram andamentos semelhantes – se bem que mais suaves – ao do correspondente perfil da banda central; a única excepção assinalável a este comportamento ocorre no caso da amostra F22 (condição L: $d_R = 118,8 \mu\text{m}$, $t_{\gamma\text{MAX}} = 17 \text{ s}$).

O aumento de $t_{\gamma\text{MAX}}$, ao passar de 5 para 17 s, parece traduzir-se, pelo menos para as granulometrias de 38,4 e 118,8 μm , por um ligeiro acréscimo da assimetria radial das amostras, pois as diferenças entre os níveis de f_A correspondentes às bandas periféricas das amostras tornam-se mais substanciais.

Quanto a d_R , por seu turno, não parece exercer uma influência significativa sobre o desenvolvimento dos gradientes radiais de f_A : em termos relativos, a importância desses gradientes não parece ser maior nas amostras reforçadas com partículas de 12,3 μm do que nas de 37,4 ou 118,8 μm .

Sintetizando, a utilização que, no presente capítulo, tem sido feita dos perfis longitudinais médios de propriedades encontra-se salvaguardada, confirmando-se a sua adequação enquanto ferramenta de estudo dos FGMMC's produzidos por fundição centrífuga.

Entre as suas vantagens conta-se o facto de fornecerem uma informação esquemática da distribuição espacial efectiva dos reforços, a sua inerente facilidade de interpretação, bem como a circunstância de permitirem uma comparação directa entre as diferentes situações estudadas.

Como qualquer outro modo de representação de resultados experimentais, os perfis longitudinais médios apresentam limitações. Perante situações que requeiram um conhecimento mais detalhado da distribuição espacial dos reforços, ou de qualquer outra propriedade na qual possamos estar interessados, poderá ser necessária uma forma alternativa de representação dessa distribuição.

Uma representação alternativa – mais detalhada, dotada de correlação espacial, mas de mais complexa interpretação – da distribuição dos reforços através dos FGMMC's, consiste na elaboração de mapas de fracção de área de partículas [38, 39], nos quais o referido

parâmetro é representando em função das coordenadas espaciais de um plano da amostra.

6.2 – Conclusões

Ao longo do presente capítulo, procurou analisar-se a influência sobre os gradientes de propriedades dos compósitos Al/SiC_p produzidos por fundição centrífuga dos diferentes parâmetros de processamento, bem como das características dos compósitos precursores. Nalguns casos, tendo em conta a ocorrência de gradientes radiais distribuição espacial dos reforços, procedeu-se igualmente a uma análise mais pormenorizada da mesma, com o intuito de analisar a importância da segregação radial como factor perturbador dos gradientes longitudinais pretendidos. As conclusões que puderam ser extraídas são apresentadas seguidamente.

Durante a fundição centrífuga, à progressão das partículas de reforço em direcção à superfície, motivada pela aceleração imposta, opõem-se dois fenómenos distintos: a **força de arrasto viscoso auto-induzida**, devida à acumulação de partículas, e a ocorrência de repulsão pela frente de solidificação (*particle-pushing*) que avança desde a superfície em direcção ao interior do material, e que se traduz numa **força de arrasto viscoso de solidificação**.

Foi possível confirmar a existência de andamentos genericamente coincidentes entre os perfis longitudinais de dureza e de fracção volumétrica de partículas, permitindo o emprego do perfil de dureza como um indicador preliminar dos gradientes de distribuição de partículas obtidos. Contudo, não foi possível encontrar uma correlação numérica exacta entre as duas grandezas.

Os efeitos dos diferentes parâmetros ensaiados sobre os gradientes observados de dureza Vickers e de fracção de área das partículas foram os seguintes:

- no caso de teores mais elevados de reforços, uma rampa de aceleração de curta duração é capaz, por si só, de garantir um gradiente longitudinal com as características desejadas, verificando-se um acréscimo do teor de partículas desde a superfície até uma região situada a uma distância determinada para o interior da amostra; contudo, nos casos em que o compósito precursor combina um menor teor de partículas cerâmicas com uma dimensão reduzida dessas

partículas, a duração da rampa de aceleração, embora mantendo grande importância, já não constitui um parâmetro suficiente para assegurar os gradientes pretendidos;

- nessas condições, uma temperatura de vazamento elevada é, em geral, benéfica no sentido de assegurar um andamento adequado dos gradientes, enquanto que o pré-aquecimento do molde conduz a piores resultados; no entanto, um efeito mais poderoso é o que resulta da conjugação destas duas temperaturas, que em conjunto condicionam o gradiente térmico imposto; gradientes térmicos mais elevados, ao garantirem um arrefecimento mais rápido do material, permitem obter gradientes de propriedades mais próximos dos pretendidos;
- os efeitos decorrentes da imposição de rampas de aceleração breves e gradientes térmicos elevados reforçam-se mutuamente, permitindo obter gradientes de propriedades com boas características;
- o reforço do material por partículas de maiores dimensões dá lugar a uma dureza mais elevada através de toda a amostra, ao mesmo tempo que origina gradientes mais acentuados que os que se obtém através da utilização de partículas menores; em particular, se as partículas forem suficientemente grandes, pode ocorrer a formação de regiões totalmente desprovidas de reforços, afastadas da superfície da amostra;
- considerando partículas de dimensões comparáveis, o aumento do teor de reforços do compósito precursor origina gradientes mais acentuados.

A par com os gradientes de dureza Vickers e de teor de partículas de reforço, foi possível observar a ocorrência de gradientes relativos à dimensão média dessas mesmas partículas. No entanto, quando os compósitos precursores combinavam baixos teores de partículas de reforço com pequenas dimensões dessas partículas, a ocorrência de uma tal segregação dimensional não foi generalizada.

Relativamente à segregação dimensional dos reforços:

- a sua ocorrência foi atribuída à permeabilidade selectiva da frente de solidificação, susceptível de originar um decréscimo da dimensão das partículas cerâmicas desde o interior do material até à sua superfície;
- a duração da rampa de aceleração não influi de forma clara nessa segregação;
- em idênticas condições de aceleração, o gradiente térmico imposto através da

diferença entre a temperatura de vazamento e a temperatura de pré-aquecimento do molde, ao condicionar a selectividade dimensional da frente de solidificação, constitui um factor determinante; gradientes térmicos elevados conduzem a casos de segregação dimensional mais evidentes;

- no entanto, a segregação dimensional pode ser evitada através da combinação de reforços de dimensões suficientemente grandes, susceptíveis de atingirem elevadas velocidades terminais, com rampas de aceleração breves, as quais disponibilizam um tempo insuficiente para o desenvolvimento de uma barreira eficaz ao avanço das partículas por parte da frente de solidificação.

Relativamente à determinação dos gradientes longitudinais de distribuição de reforços através da difracção de raios-X, a técnica apenas permitiu obter resultados satisfatórios em condições de centrifugação vigorosa de compósitos reforçados por partículas de grandes dimensões.

Constatou-se a ocorrência de gradientes radiais, possivelmente gerados pela combinação entre uma frente de solidificação radial, devida ao escoamento de calor através da parede lateral do molde, com geometria cilíndrica, e a variação transversal da velocidade de escoamento da suspensão metal em fusão/reforços no interior do molde. Tais gradientes radiais:

- não se revelam, em termos relativos, sensíveis à granulometria das partículas de reforço;
- traduzem-se por uma diminuição do teor de reforços à medida que se caminha do eixo longitudinal das amostras para a periferia;
- a duração da rampa de aceleração, ao condicionar o tempo disponível para a consolidação da frente de solidificação originada a partir da parede lateral, influi sobre a formação de gradientes radiais de distribuição dos reforços, os quais se tornam mais acentuados quando as condições de centrifugação são menos severas.

Por comparação entre os perfis longitudinais médios de distribuição de reforços e perfis equivalentes determinados ao longo de bandas periféricas e bandas centrais de um conjunto de amostras, foi possível constatar que os diferentes tipos de perfil longitudinal

exibem andamentos semelhantes, o que permitiu validar a utilização dos perfis longitudinais médios como ferramenta de avaliação da variação espacial das propriedades dos FGMMC's.

No que diz respeito à modelação, nenhum dos modelos disponíveis actualmente se presta a uma aplicação directa ao processo utilizado, carecendo de refinamentos a três níveis distintos: a possibilidade de evolução temporal da aceleração centrífuga; a consideração de uma geometria não planar da frente de solidificação; e a possibilidade de interacções diferenciadas entre a frente de solidificação e as partículas de reforço, em função da dimensão destas.

6.3 – Considerações finais

No decurso do presente capítulo procuraram averiguar-se os efeitos sobre os gradientes de propriedades (dureza do material, distribuição espacial das partículas de reforço, e segregação dimensional das mesmas) dos FGMMC's produzidos por fundição centrífuga.

Trata-se de materiais que estão sobretudo vocacionados para aplicações relacionadas com o desgaste. No entanto, antes de avaliar o seu desempenho em serviço, torna-se ainda necessário proceder dedicar alguma atenção a um dos aspectos mais determinantes do comportamento de qualquer tipo de compósito: a interface entre a matriz e os reforços. Será esse o assunto abordado no Capítulo 7.

6.4 – Bibliografia

- 1 - L.A. Rocha, P.D. Sequeira, A. Velhinho, C.M. Sá, "Aluminium Matrix Composites Produced by Centrifugal Casting: Microstructural Aspects", Proc. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, Uberlândia - MG - Brasil (2001) pp. 381-388
- 2 - A. Velhinho, P.D. Sequeira, F. Braz Fernandes, J.D. Botas, L.A. Rocha, "Al/SiCp Functionally Graded Metal-Matrix Composites Produced by Centrifugal Casting: Influence of Casting Parameters on Reinforcement Distribution", Proc. XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, Natal - Brasil (2002) 6 pp.
- 3 - A. Velhinho, P.D. Sequeira, F. Braz Fernandes, J.D. Botas, L.A. Rocha, "Al/SiCp Functionally Graded Metal-matrix Composites Produced by Centrifugal Casting: Effect of Particle Grain Size on Reinforcement Distribution", *Materials Science Forum*, **423-425** (2002) pp. 257-262
- 4 - L.A. Rocha, A.E. Dias, D. Soares, C.M. Sá, A.C. Ferro, "Influence of Centrifugal Casting Parameters on the Structure and Properties of Al-Si/SiC_p FGMs", *Ceramic Transactions*, **114** (2001) pp. 467-474
- 5 - Y. Watanabe, N. Yamanaka, Y. Oya-Seimiya, Y. Fukui, "Micro-hardness Measurements to Evaluate Composition Gradients in Metal-Based Functionally Graded Materials", *Zeitschrift für Metallkunde*, **92** (2001) pp. 53-57

- 6 - R. Rodríguez-Castro, R.C. Wetherhold, M.H. Kelestemur, "Microstructure and Mechanical Behavior of Functionally Graded Al A359/SiC_p Composite", *Materials Science & Engineering A*, **A323** (2002) pp. 445-456
- 7 - Y. Watanabe, A. Kawamoto, K. Matsuda, "Particle Size Distributions in Functionally Graded Materials Fabricated by the Centrifugal Solid-particle Method", *Composites Science and Technology*, **62** (2002) pp. 881-888
- 8 - Y. Watanabe, H. Eryu, K. Matsuura, "Evaluation of Three-Dimensional Orientation of Al₃Ti Platelet in Al-based Functionally Graded Materials Fabricated by a Centrifugal Casting Technique", *Acta Materialia*, **49** (2001) pp. 775-783
- 9 - Y. Watanabe, Y. Fukui, "Microstructures and Mechanical Properties of Functionally Graded Materials Fabricated by a Centrifugal Method", *Recent Research Developments in Metallurgy & Materials Science*, **4** (2000) pp. 51-93
- 10 - Y. Watanabe, Y. Fukui, "Fabrication of Functionally-Graded Aluminum Materials by the Centrifugal Casting Method", *Aluminum Transactions*, **2** (2000) pp. 195-208
- 11 - J.W. Gao, C.Y. Wang, "Modeling the Solidification of Functionally Graded Materials by Centrifugal Casting", *Materials Science & Engineering A*, **A292** (2000) pp. 207-215
- 12 - L. Lajoie, M. Suéry, "Modelling of Particle Segregation During Centrifugal Casting of Al-Matrix Composites", Proc. International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites, Chicago, Illinois, USA (1988) pp. 15-20
- 13 - T.W. Clyne, P.J. Withers, "An Introduction to Metal Matrix Composites" (1995) 510 pp.
- 14 - L. van Vugt, L. Froyen, "Gravity and Temperature Effects on Particle Distribution in Al-Si/SiC Composites", *Journal of Materials Processing Technology*, **104** (2000) pp. 133-144
- 15 - S. Suresh, A. Mortensen, "Fundamentals of Functionally Graded Materials - Processing and Thermomechanical Behaviour of Graded Metals and Metal-Ceramic Composites" (1998) 166 pp.
- 16 - A. Ourdjini, K.C. Chew, B.T. Khoo, "Settling of Silicon Carbide Particles in Cast Metal Matrix Composites", *Journal of Materials Processing Technology*, **116** (2001) pp. 72-76
- 17 - Y. Watanabe, N. Yamanaka, Y. Fukui, "Control of Composition Gradient in a Metal-Ceramic Functionally Graded Material Produced by the Centrifugal Method", *Composites Part A*, **29A** (1998) pp. 595-601
- 18 - I.L. Davis, "Particle Pack Influence on Highly Filled Material Properties", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **4** (1999) pp. 505-513
- 19 - D.J. Lloyd, "The Solidification Microstructure of Particulate Reinforced Aluminium/SiC Composites", *Composites Science and Technology*, **35** (1989) pp. 159-179
- 20 - D.J. Lloyd, "Particle Reinforced Aluminium and Magnesium Matrix Composites", *International Materials Reviews*, **39** (1994) pp. 1-23
- 21 - C.G. Kang, P.K. Rohatgi, "Transient Thermal Analysis of Solidification in a Centrifugal Casting for Composite Materials Containing Particle Segregation", *Metallurgical and Materials Transactions B*, **27B** (1996) pp. 277-285
- 22 - J. Wang, et al., "The Apparent Viscosity of Fine Particle Reinforced Composites", *Journal of Materials Processing Technology*, **136** (2003) pp. 60-63
- 23 - H.C. Brinkman, "The Viscosity of Concentrated Suspensions and Solutions", *Journal of Chemical Physics*, **20** (1952) pp. 571- citado em [7]
- 24 - J.W. Gao, C.Y. Wang, "Transport Phenomena During Solidification Processing of Functionally Graded Composites by Sedimentation", *Transactions of the ASME - Journal of Heat Transfer*, **123** (2001) pp. 368-375
- 25 - M. Ferrante, E. de Freitas, "Rheology and Microstructural Development of a Al-4wt%Cu Alloy in the Semi-solid State", *Materials Science & Engineering A*, **A271** (1999) pp. 172-180
- 26 - E. de Freitas, M. Ferrante, "Rheological Behaviour and Deformation Characteristics of a Commercial and a Laboratory-cast Al-4%Cu Alloy in the Semi-solid State", *Acta Materialia*, **49** (2001) pp. 3839-3847
- 27 - A.M. Kliauga, M. Ferrante, "Comparison of Flow Behaviour and Microstructure and Texture Development of Aluminium Alloy A356 in Semisolid State Submitted to Two Different Thermomechanical Treatments", *Materials Science and Technology*, **18** (2002) pp. 820-826

- 28 - G. Chai, T. Rolland, L. Arnberg, L. Backerud, "Studies of Dendrite Coherency in Solidifying Aluminum Alloy Melts by Rheological Measurements", Proc. International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites, Chicago, Illinois, USA (1988) pp. 193-201
- 29 - A.K. Dhale, L. Arnberg, "The Rheological Properties of Solidifying Aluminum Foundry Alloys", *Journal of Materials*, **48** (1996) pp. 34-37
- 30 - M.L. Melo, R.G. Santos, "Variação da Permeabilidade e Queda de Pressão em Canais Interdendríticos Durante a Solidificação da Liga Al-4,5%Cu", Proc. XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, (2002) 6 pp.
- 31 - A.T. Dinsdale, P.N. Quested, "The Viscosity of Aluminium and Its Alloys - A Review of Data and Models" (2003) acessado através do endereço transp.eng.auth.gr/iatp/AlViscosity.pdf
- 32 - ALCAN INTERNATIONAL LTD. (USA), "Composite Casting Guidelines" (1990)
- 33 - L.F. Mondolfo, "Aluminium Alloys: Structure and Properties" (1976)
- 34 - S.M.L. Nai, M. Gupta, "Influence of Stirring Speed on the Synthesis of Al/SiC Based Functionally Gradient Materials", *Composite Structures*, **57** (2002) pp. 227-233
- 35 - Y. Yang, Q. Zhang, Y. He, Z. Hu, "The Segregation of Copper and Silicon in Al-Si-Cu Alloy During Electromagnetic Centrifugal Solidification", *Science and Technology of Advanced Materials*, **2** (2001) pp. 271-275
- 36 - A. Halvae, A. Talebi, "Effect of Process Variables on Microstructure and Segregation in Centrifugal Casting of C92200 Alloy", *Journal of Materials Processing Technology*, **118** (2001) pp. 123-127
- 37 - J. Hashim, L. Looney, M.S.J. Hashmi, "Particle Distribution in Cast Metal Matrix Composites — Part I", *Journal of Materials Processing Technology*, **123** (2002) pp. 251-257
- 38 - P. Ganguly, W.J. Poole, "Characterization of Reinforcement Distribution Inhomogeneity in Metal Matrix Composites", *Materials Science and Engineering A*, **A332** (2002) pp. 301-310
- 39 - S. Turteltaub, "Optimal Control and Optimization of Functionally Graded Materials for Thermomechanical Processes", *International Journal of Solids and Structures*, **39** (2002) pp. 3175-3197

CAPÍTULO 7 – CARACTERIZAÇÃO DAS INTERFACES METAL/CERÂMICO

Em qualquer tipo de materiais compósitos [1], mas em particular no caso dos MMC's [2], as interfaces assumem uma importância fundamental na determinação das propriedades do material [3-5], essencialmente pelo papel que desempenham no processo de transferência de carga entre a matriz e os reforços [5-8].

No caso dos MMC's obtidos por técnicas de fundição, o estabelecimento de interfaces adequadas depende, antes de mais, de uma molhagem eficiente dos reforços cerâmicos pelo metal em fusão [7, 9-12]. Além disso, há também que ter em conta a reactividade entre as duas entidades em presença [5, 10, 11, 13-21], correspondendo a situação mais favorável a um compromisso: com efeito, se uma extensão descontrolada da reacção ao nível da interface é geralmente reconhecida como prejudicial, pela fragilidade intrínseca dos produtos de reacção, [5, 7, 9-11, 13, 16, 18, 19], a ocorrência dessa mesma reacção numa extensão limitada pode ser benéfica para o desempenho do material [5, 9-11], por substituir uma ligação de natureza estritamente mecânica ou física por uma interacção mais forte, consubstanciada numa camada formada pelos produtos da reacção.

Embora os dois aspectos – molhabilidade e reactividade entre metal e cerâmico – sejam por vezes abordados separadamente, eles encontram-se intimamente relacionados, podendo a extensão da molhagem dos reforços pela matriz ser fortemente influenciada pela ocorrência de reacções químicas à superfície daqueles [7, 9-11, 16, 22, 23].

Por outro lado, se para uma optimização da resistência dos MMC's é fundamental o desenvolvimento de interfaces fortes, a tenacidade do material será melhor servida por interfaces fracas, susceptíveis de absorverem energia através da sua própria fractura, que intervém antes da fractura de qualquer dos constituintes do compósito [5, 9, 24].

Como tal, o estudo das interfaces matriz/reforço constitui uma etapa prévia à avaliação do comportamento em serviço dos FGMMC's produzidos, que será efectuada no Capítulo 8. Assim, o presente capítulo versará a determinação das características das interfaces metal/cerâmico presentes no material proveniente da fundição centrífuga aplicada a MMC's precursores produzidos por reofundição e por fundição com agitação.

Procurar-se-ão deste modo encontrar algumas respostas referentes ao segundo objectivo enunciado no Capítulo 1: a **caracterização e controle das características da**

interface formada entre o metal e as partículas de reforço, em função das variáveis de processamento.

O estudo das características das interfaces nos FGMMC's dividiu-se segundo duas abordagens distintas.

Na primeira, recorrendo à técnica de microtomografia de raios-X com radiação de sincrotrão (SXMT), o interesse incidiu sobre a identificação dos factores susceptíveis de impedir ou perturbar o estabelecimento efectivo de interfaces metal/cerâmico com características adequadas a uma eficaz transferência de carga entre a matriz e os reforços dos FGMMC's.

No decurso desse trabalho houve que procurar resolver alguns problemas inerentes à novidade da própria técnica experimental, conforme está expresso no Anexo E.

Os resultados obtidos por intermédio da técnica de SXMT foram objecto de publicação [25, 26].

Uma segunda abordagem, independente mas complementar da primeira, versou o estudo de interfaces metal/cerâmico em FGMMC's depurados dos factores perturbadores anteriormente identificados. As interfaces de tais FGMMC's, os quais haviam já sido caracterizados quanto às relações entre as variáveis de processamento e os gradientes exibidos (*vide* Capítulo 6), foram objecto de estudo mediante a combinação das técnicas de microscopia electrónica de rastreio (SEM), microscopia de força atómica (AFM), microscopia electrónica de transmissão (TEM) e difracção de raios-X (XRD).

7.1 – Identificação de anomalias interfaciais em compósitos com gradiente funcional de propriedades de matriz Al – 7 Si – 0,3 Mg

Tendo em conta as possibilidades de acesso a informação relativa a regiões internas do material, oferecidas pelas técnicas de tomografia computacional (CT), bem como as dimensões características das entidades a estudar, nomeadamente as partículas de reforço dos FGMMC's, a microtomografia de raios-X com radiação de sincrotrão (SXMT), técnica descrita com algum detalhe no Anexo D, foi considerada de grande interesse para o estudo de fenómenos localizados na interface matriz/reforço dos FGMMC's.

Na Tabela 7.1 são lembrados alguns dos parâmetros de processamento da amostra

ensaiada – amostra F27, condição P (*vide* Tabela 3.6, Capítulo 3).

Tabela 7.1 – Condições de processamento da amostra estudada por SXMT.

REOFUNDIÇÃO	
Matriz	Al – 7 Si – 0,3 Mg
d_R – Granulometria dos reforços [μm]	37,4
f_R – Fracção volumétrica de reforços [vol%]	10
T_S – Temperatura de agitação [$^{\circ}\text{C}$]	610
Velocidade de agitação [rpm]	600
t_{DM} – Desenvolvimento microestrutural da matriz [min]	30
t_R – Incorporação dos reforços [min]	40
FUNDIÇÃO CENTRÍFUGA	
t_{MAX} – Duração da rampa de aceleração [s]	9
T_P – Temperatura de vazamento [$^{\circ}\text{C}$]	750
T_M – Temperatura do molde [$^{\circ}\text{C}$]	25

Conforme indicado no Capítulo 3, foram objecto de análise diferentes provetes cilíndricos, tendo em cada caso sido irradiadas, com vista à obtenção de imagens de SXMT, diversas Regiões de Interesse (ROI), localizadas em posições definidas.

No entanto, não existindo uma capacidade informática instalada localmente, não foi possível proceder a uma exploração sistemática dos resultados brutos obtidos. Como tal, os resultados que seguidamente se apresentam respeitam a subconjuntos – designados Volumes de Interesse (VOI) – das ROI correspondentes a um provete extraído a uma distância de 2,5 mm do eixo longitudinal do FGMMC (*vide* Figura 3.17, Capítulo 3). Cada VOI corresponde a um volume de $6,9 \times 10^6 \mu\text{m}^3$.

A maior parte do tratamento efectuado incidiu sobre um VOI pertencente à ROI localizada a 13 mm da superfície distal da amostra – Figura 7.1.

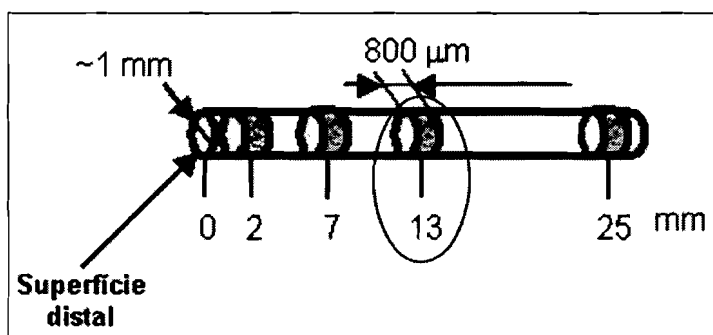


Figura 7.1 – Localização das ROI estudadas por SXMT; a ROI localizada a 13 mm da superfície, a que pertence o VOI sobre o qual incidiu a maior parte do tratamento reportado no presente capítulo, encontra-se assinalada. (adaptado de [26])

7.1.1 – Apresentação de resultados e discussão

A reconstrução dos VOI correspondentes às distâncias de 2, 7 e 13 mm da superfície permitiu a determinação dos gradientes apresentados na Figura 7.2. Além das partículas de reforço, foi igualmente identificada a presença de porosidades, com teores variáveis segundo

a posição.

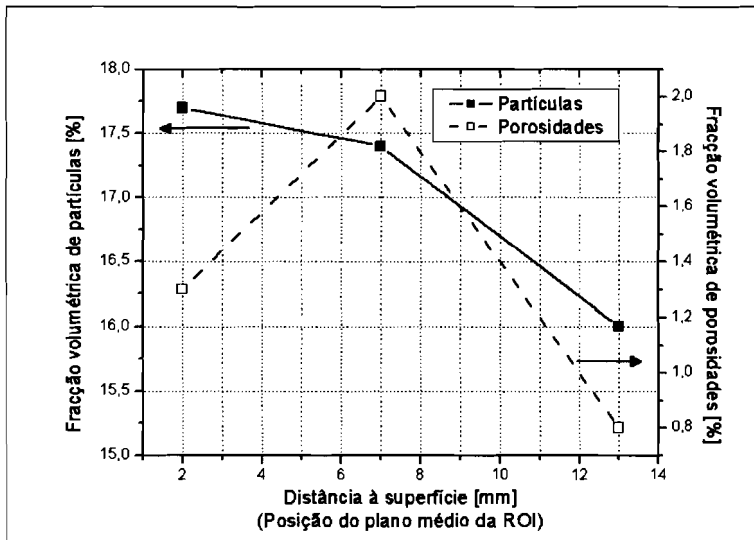


Figura 7.2 – Perfis longitudinais correspondentes às frações volumétricas de reforços e de porosidades do FGMMC analisado por SXMT. A distância indicada à superfície do material corresponde à posição do plano médio de cada ROI. (adaptado de [26])

Embora os resultados da Figura 7.2 demonstrem a possibilidade de determinação de gradientes por SXMT, o principal interesse da técnica está longe de ser esse. Com efeito, comparada com as técnicas até aqui empregues (medições de dureza, OM/QIA), a microtomografia é de emprego demasiado elaborado, e a sua acessibilidade não é adequada a uma utilização de rotina, como seria o estudo sistemático dos gradientes de propriedades.

Em vez disso, o principal interesse da técnica reside na sua natureza intrinsecamente tridimensional, susceptível de fornecer dados estereológicos inacessíveis a outras técnicas [27].

Tais aspectos serão explorados seguidamente, com base nos resultados obtidos para o VOI da Região de Interesse situada a 13 mm da superfície do provete.

7.1.1.1 – Análise das partículas de reforço

Da Figura 7.3 consta o histograma correspondente à distribuição dimensional das partículas de SiC no VOI. Aí se observa a existência de uma distribuição bimodal (modas localizadas em ≈ 20 e ≈ 35 μm), a qual deve ser comparada com a distribuição granulométrica unimodal das partículas empregues na produção do FGMMC (*vide* Figura 4.2b), Capítulo 4). O segundo máximo local observado na Figura 7.3 (35 μm) corresponde de forma aproximada à dimensão média das partículas de SiC utilizadas como reforços (37,4 μm).

No entanto, o máximo correspondente a 20 μm sugere que os resultados obtidos podem ser afectados pela presença de artefactos de reconstrução, susceptíveis de afectar igualmente os resultados da Figura 7.2. Com efeito, nenhuma das etapas de processamento

utilizadas na produção do material envolve forças suficientemente elevadas para conduzir a uma fragmentação significativa dos reforços [28, 29]. Por outro lado, conforme se refere no Anexo E, o contraste de atenuação entre a matriz de alumínio e os reforços de carboneto de silício é extremamente fraco, exibindo as camadas em bruto estrias e artefactos em anel [30]. O grande número de partículas finas aparentes após segmentação parece assim traduzir uma sobreavaliação do número de partículas efectivamente presentes no material, indicando a necessidade de introduzir refinamentos adicionais no método de tratamento dos dados microtomográficos, no sentido de remover o ruído responsável pela “presença” dessas partículas de pequenas dimensões.

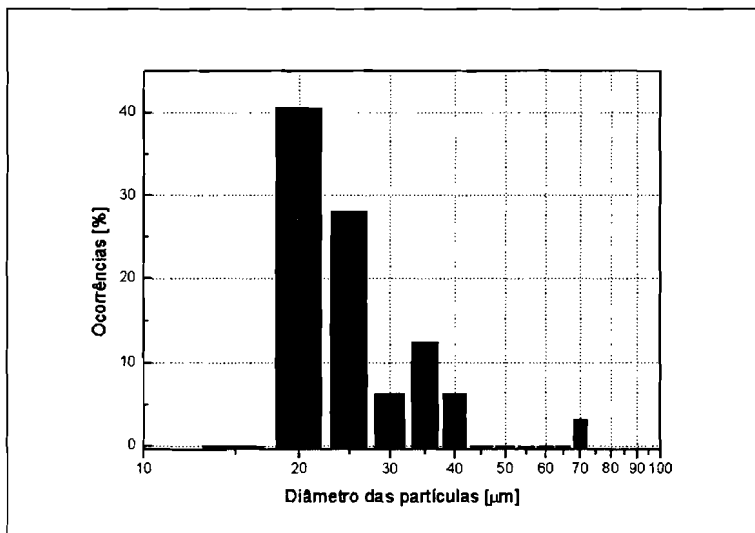


Figura 7.3 – Distribuição do diâmetro das partículas num VOI localizado a 13 mm abaixo da superfície do FGMMC, determinada por SXMT. [26]

Por outro lado, tendo em conta a possibilidade de segregação dimensional dos reforços evidenciada no Capítulo 6, não é possível utilizar directamente a distribuição granulométrica original dos reforços como base para estabelecer um critério inequívoco de filtragem das partículas reconstruídas. Consequentemente, na discussão que se segue, considerar-se-á a totalidade da população dessas partículas, embora sabendo que existe um erro subjacente.

Um método mais seguro para evitar a sobreavaliação do número de partículas consistiria na possibilidade de operação segundo o modo de holotomografia. Contudo, conforme se refere no Anexo D, tal modo de operação é consideravelmente mais moroso, implicando a possibilidade de um acesso prolongado à radiação de sincrotrão, razão pela qual não pôde ser utilizado no decurso do presente trabalho.

Ao lidar com objectos tridimensionais, qualquer tentativa de quantificar a sua morfologia só será relevante se tomar em consideração o seu volume. Uma forma simples de

o fazer parte da definição, para cada objecto, de uma caixa envolvente, definida como um paralelepípedo de arestas orientadas segundo os eixos coordenados do VOI e de comprimentos iguais às dimensões máximas do objecto medidas segundo os mesmos eixos – Figura 7.4.

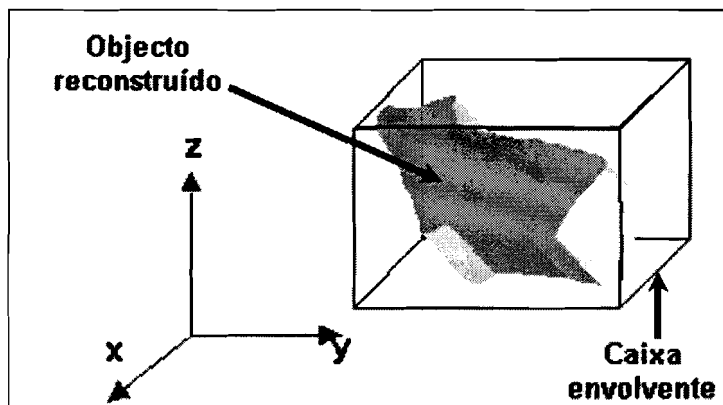


Figura 7.4 – Definição da caixa envolvente de cada objecto reconstruído.

Torna-se assim possível calcular um factor de forma tridimensional, ψ , definido como a razão entre o volume da caixa envolvente (V_B) e o volume do objecto reconstruído (V_O):

$$\psi = \frac{V_B}{V_O} \quad (\text{Eq. 7.1})$$

Embora esta razão varie com o alinhamento relativo entre o objecto e os eixos coordenados do VOI (um objecto paralelipipédico apenas apresentará um factor de forma tridimensional unitário quando estiver rigorosamente orientado segundo os eixos coordenados), ela é, pela sua simplicidade de cálculo, útil para lidar com um grande número de objectos, desde que os mesmos não sejam excessivamente alongados e não se alinhem segundo qualquer orientação preferencial. Tendo em conta que nenhuma dessas particularidades ocorre no presente trabalho, na discussão subsequente recorrer-se-á ao parâmetro ψ .

Na Figura 7.5 procede-se à caracterização morfológica das partículas de reforço presentes no VOI situado a 13 mm da superfície. Aí se verifica que a maior parte das partículas apresenta um valor de ψ muito diferente do correspondente a uma esfera

($\psi_{\text{Esfera}} = \frac{(2r)^3}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{6}{\pi} \cong 2$), o que coincide com a reconstrução da Figura 7.6a), e está em

concordância com as observações por SEM da forma das partículas, que revelaram que estas apresentam uma morfologia poliédrica. A Figura 7.6b) ilustra essa morfologia.

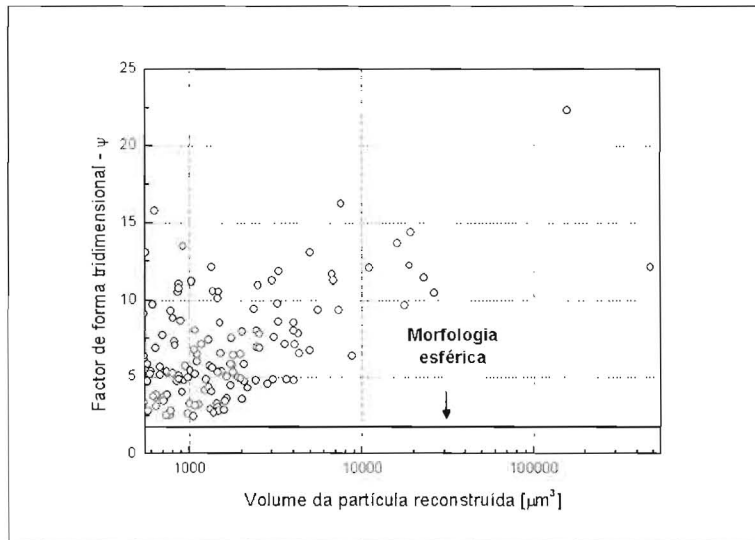


Figura 7.5 – Caracterização morfológica das partículas de reforço no VOI localizado 13 mm abaixo da superfície do FGMMC. [26]

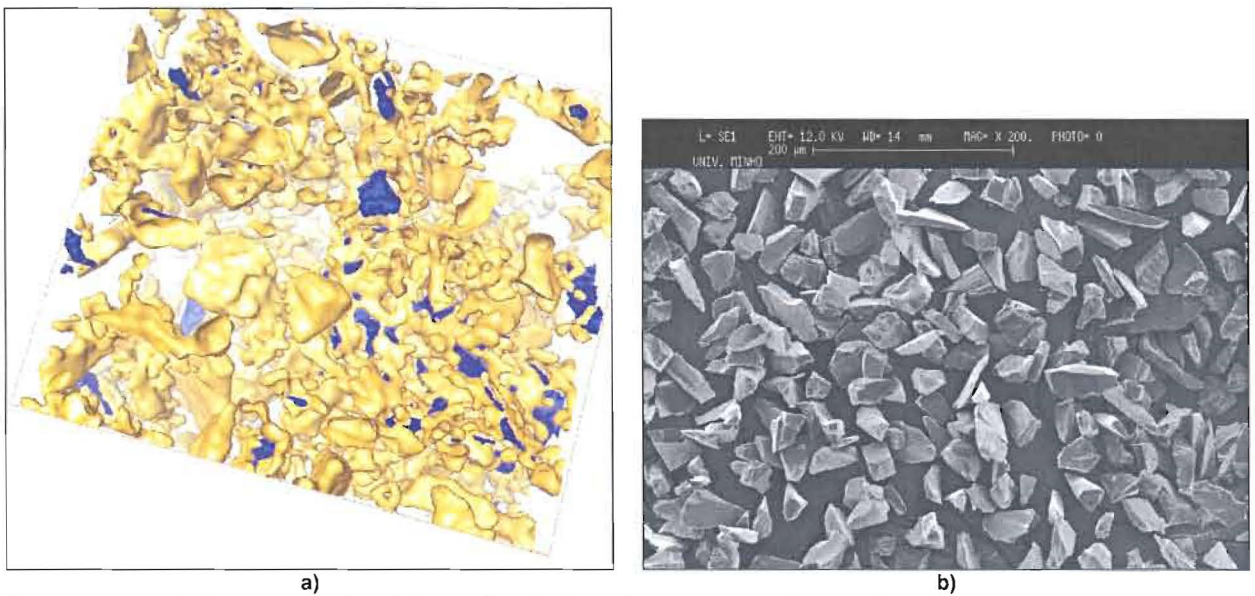


Figura 7.6 – a) Reconstrução tridimensional simultânea das partículas de reforço e de porosidades no VOI localizado 13 mm abaixo da superfície do FGMMC. As partículas de reforço estão representadas a amarelo, e os poros a azul. Dimensão do VOI: $200^3 \text{ voxel} \leftrightarrow 0,19^3 \text{ mm}^3$. [25]

b) micrografia ilustrando a morfologia poliédrica, com arestas vivas, das partículas de SiC utilizadas como reforço do FGMMC.

Consequentemente, a aproximação considerada na determinação da distribuição da Figura 7.3, onde as partículas foram consideradas esféricas, constitui um factor adicional de desvio ⁱ.

ⁱ - Contudo, um desvio da mesma natureza resulta da utilização da difracção *laser* (LALLS) para determinação da distribuição granulométrica da população original de partículas de SiC, uma vez que os resultados obtidos por aquela técnica consistem numa distribuição de diâmetros equivalentes das partículas.

A comparação entre as partículas reconstruídas da Figura 7.6a) e as que se observam na micrografia da Figura 7.6b) coloca em evidência que as primeiras exibem arestas bastante mais suaves. Tal facto resulta de uma limitação inerente ao algoritmo de segmentação, o qual não consegue capturar raios de curvatura inferiores a 2 *voxels* (ou seja, uma dimensão linear inferior a 1,9 μm).

O volume reconstruído apresentado na Figura 7.6a) ilustra também a presença de porosidade no material, a qual se situa em locais próximos das partículas cerâmicas. A análise dessa interacção obriga à caracterização da população de poros existente.

7.1.1.2 – Análise da porosidade – Contactos entre poros e partículas

A Figura 7.7 apresenta a reconstrução tridimensional da porosidade no VOI, evidenciando variações nas dimensões e morfologia e dos poros.

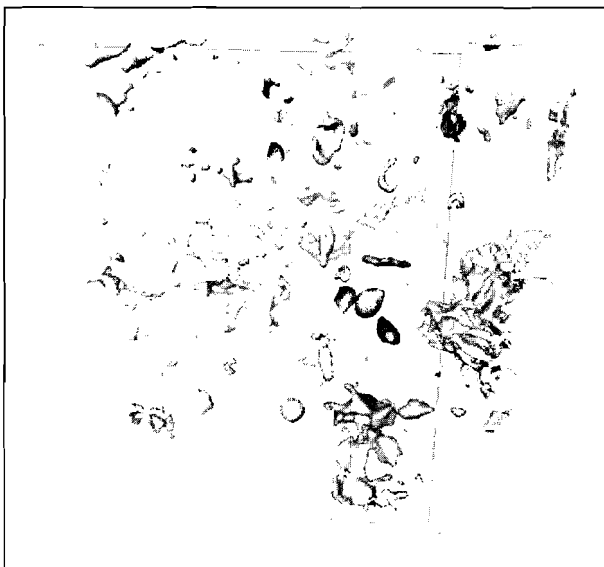


Figura 7.7 – Reconstrução tridimensional da porosidade no VOI localizado 13 mm abaixo da superfície do FGMMC. Dimensão do VOI: $200^3 \text{ voxel} \Leftrightarrow 0,19^3 \text{ mm}^3$. [25]

Ao contrário do que sucede com as partículas de SiC, o contraste de atenuação entre os poros e a matriz de alumínio é suficiente para permitir a segmentação sem qualquer processamento prévio das imagens obtidas por SXMT. Da população de poros reconstruídos foram eliminados como artefactos todos os casos correspondentes a uma dimensão inferior a 2 *voxels*.

As gamas de variação dimensional e morfológica dos poros estão quantificadas na Figura 7.8, onde se representam os correspondentes valores de ψ em função do volume. A

representação da Figura 7.8 revela a existência de um grande número de poros com $\psi \approx 1-3$, correspondendo a formas eminentemente esféricas, e a presença simultânea de um menor número de poros com formas complexas, os quais, embora minoritários, não podem ser ignorados, pelo volume que representam no seu conjunto, e pela concomitante alta probabilidade de estabelecerem contactos com as partículas cerâmicas.

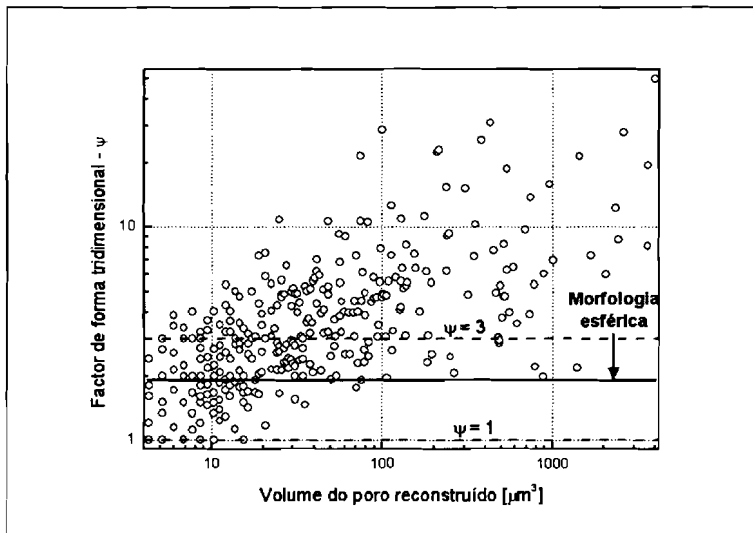


Figura 7.8 – Caracterização morfológica dos poros no VOI localizado 13 mm abaixo da superfície do FGMMC. [25, 26]

A informação da Figura 7.8 deve ser complementada pela distribuição morfológica apresentada na Figura 7.9, que confirma que a maior parte da população de poros corresponde a formas próximas da esfera.

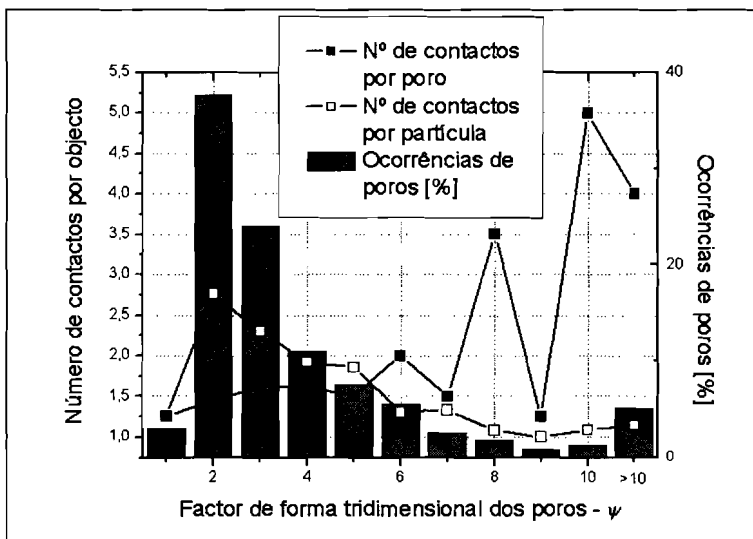


Figura 7.9 – A figura relaciona a distribuição morfológica dos poros – número de ocorrências para cada classe de ψ dos poros – com o número de contactos por poro (considerando exclusivamente os poros que efectivamente tocam uma ou mais partículas) e com o número de contactos por partícula efectivamente em contacto com poros de uma dada classe. [25]

Na Figura 7.9 é igualmente perceptível que apenas os poros correspondentes a valores de ψ mais elevados ($\psi \approx 8-10$ ou superior) estão em contacto com mais do que uma partícula,

enquanto os poros correspondentes à restante gama de valores em geral não estabelecem contactos múltiplos com os reforços.

Paralelamente, a Figura 7.9 apresenta um cálculo similar para as partículas contactadas por poros pertencentes a cada classe de ψ , mostrando que o número de poros que estabelece contacto com cada partícula diminui à medida que a complexidade da forma daqueles aumenta; enquanto no caso de poros com $\psi \leq 5$, maioritariamente esferoidais, vários podem rodear cada partícula contactada, já quando $\psi > 7$ cada partícula não está, em média, senão em contacto com pouco mais que um poro, como se este a envolvesse parcialmente.

Na Figura 7.10 está representada a fracção de poros que em cada classe de ψ efectivamente estabelece contactos com partículas de reforço. Excepto nos casos de morfologia mais complexa ($\psi \approx 9-10$ ou superior), $\approx 30-45\%$ dos poros presentes no VOI não participam em qualquer contacto.

A figura mostra igualmente que, relativamente à população total de partículas, a fracção total de reforços tocados por poros pertencentes a cada classe de ψ é relativamente pequena (entre 10 e 15%), com as proporções mais elevadas correspondentes a contactos com poros arredondados ($\psi \approx 2-3$) – que apesar de geralmente possuírem pequenas dimensões (vide Figura 7.8) estão presentes em grande número – ou a poros de forma muito complexa ($\psi > 10$), presentes em número substancialmente menor, mas muito extensos.

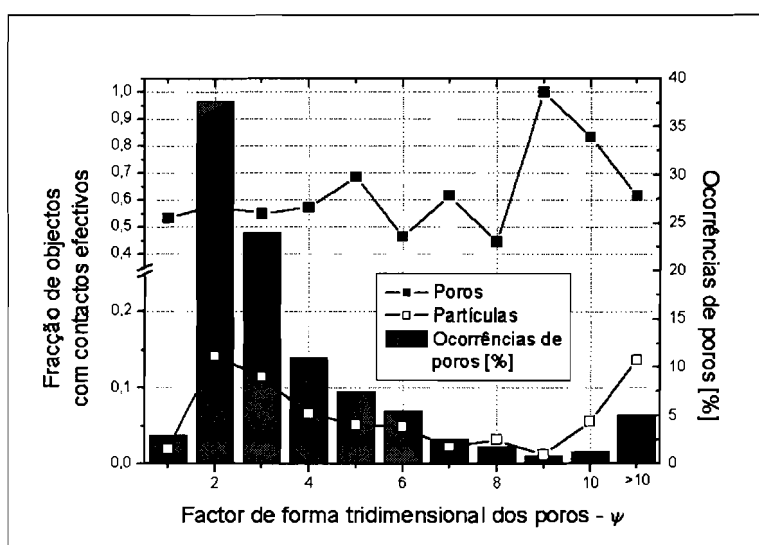


Figura 7.10 – Correlações entre a distribuição morfológica dos poros, a fracção de poros (relativa ao número de poros na mesma classe de ψ), e a fracção de partículas (relativa à população total de partículas) que efectivamente participam em contactos poro/partícula. (adaptado de [25])

Globalmente, contudo, a presença de porosidade representa um impedimento significativo do estabelecimento de interfaces metal/cerâmico sãs, pois a fracção acumulada de partículas afectadas por contactos com um qualquer tipo de poro atinge um valor próximo

de 0,7.

Efectivamente, se a ocorrência de porosidade numa liga metálica, com ou sem reforço, se traduz reconhecidamente por uma degradação das suas propriedades, num compósito o facto de as partículas se associarem a poros contribui para uma degradação adicional do seu desempenho, pois em virtude da substituição da interface metal/cerâmico por interfaces metal/gás e gás/cerâmico, essas partículas encontram-se, pelo menos parcialmente, desligadas da matriz. A sua contribuição efectiva para os mecanismos de transferência de carga é assim diminuída [31], implicando uma menor resistência do compósito, além de que a concentração de tensões resultante ao nível da interface se traduz por uma redução da tenacidade.

Em qualquer caso, para tentar compreender os resultados acima indicados, há que ter em conta as possíveis causas da porosidade nos MMC's.

Uma dessas causas reside na presença de gases dissolvidos no metal em fusão, os quais, devido à diminuição da solubilidade durante o arrefecimento, dão origem a pequenas bolhas [32].

Outra contribuição provém de gases englobados na massa semi-sólida devido à agitação durante a etapa de reofundição, que ficam capturados durante a solidificação, e aos quais as partículas de reforço tendem a aderir, por daí resultar uma diminuição da energia livre do sistema [14, 31, 33-36]. Embora uma parte destes gases se libertem durante a subsequente refusão, na etapa de fundição centrífuga, não existe, dadas as possibilidades de fuga de vácuo, uma garantia efectiva de que sejam expurgados na totalidade.

Também a presença de aglomerados de partículas [34, 36] pode ser susceptível de constituir uma barreira à penetração do líquido, evitando a molhagem pelo metal em fusão das superfícies cerâmicas que se encontrem escudadas no seu interior.

Finalmente, a retracção da matriz metálica durante a solidificação pode constituir uma fonte adicional de porosidade (*solidification shrinkage*) [35].

As tendências ilustradas nas Figuras 7.8 a 7.10 sugerem que os poros correspondentes à gama mais baixa de valores de ψ ($\psi \leq 4-5$) devem corresponder à presença de gases no material em fusão (quer se encontrassem inicialmente dissolvidos na matriz, quer tenham sido incorporados em virtude da agitação durante a etapa de reofundição), os quais não foram completamente eliminados durante a fundição centrífuga. Tratar-se-á de poros de morfologia próxima da esferoidal ($\psi \approx 1-3$), ou do resultado da coalescência de um pequeno número de poros arredondados ($\psi \approx 3-5$). Esses poros apresentam uma certa tendência para nuclear na

vizinhança das partículas cerâmicas, mas não de forma exclusiva, uma vez que $\approx 30-45\%$ afectam apenas a matriz metálica (*vide* Figura 7.10). O número de partículas contactadas por cada poro deste grupo é inferior a 2 (*vide* Figura 7.9).

No extremo oposto da gama de valores de ψ , o reduzido número de poros de forma bastante complexa e grande extensão ($\psi \approx 8-10$ ou superior, representando entre 7 e 9% do volume total de porosidade) deverá corresponder aos espaços não alcançados pelo líquido devido à presença de aglomerados de partículas.

Entre esses dois extremos, situa-se uma população de poros com valores intermédios de ψ , os quais, apesar da sua forma relativamente complexa, não contactam cada um senão com um pequeno número de partículas (no máximo 2). Tal comportamento indicia que esses poros se devem essencialmente à retracção da matriz; sendo este um fenómeno que em princípio ocorre essencialmente ao longo dos limites de grão da matriz metálica, as partículas contactadas por estes poros sê-lo-iam por razões meramente incidentais, e o seu número tenderia a permanecer reduzido.

Os gráficos da Figura 7.11 constituem dois exemplos onde se representam as posições dos centros de inércia dos poros pertencentes a um dado intervalo de ψ que estão efectivamente em contacto com partículas de reforço, bem como as posições dos centros de inércia das partículas correspondentes. Embora, por omitirem os volumes e contornos dos objectos individuais, tais representações não permitam a determinação das relações efectivas de vizinhança, elas constituem uma forma conveniente de visualização das populações de poros e partículas que participam em contactos de um dado tipo, permitindo assim estimar a densidade dessa classe de contactos no VOI.

A observação dos gráficos permite verificar que, no caso dos poros de menor ψ , estes e as partículas que os contactam parecem ocupar posições homoganeamente distribuídas por todo o VOI, enquanto que para poros com ψ mais elevado a distribuição espacial dos centros de inércia das partículas contactadas é muito menos densa que a correspondente aos poros, estando pelo menos alguns destes rodeados por “nuvens” de partículas, constituindo uma indicação suplementar de que os poros desta classe de ψ , além de extensos, interagem com grupos de partículas próximas entre si, como sucederia no caso da formação de aglomerados de partículas cerâmicas.

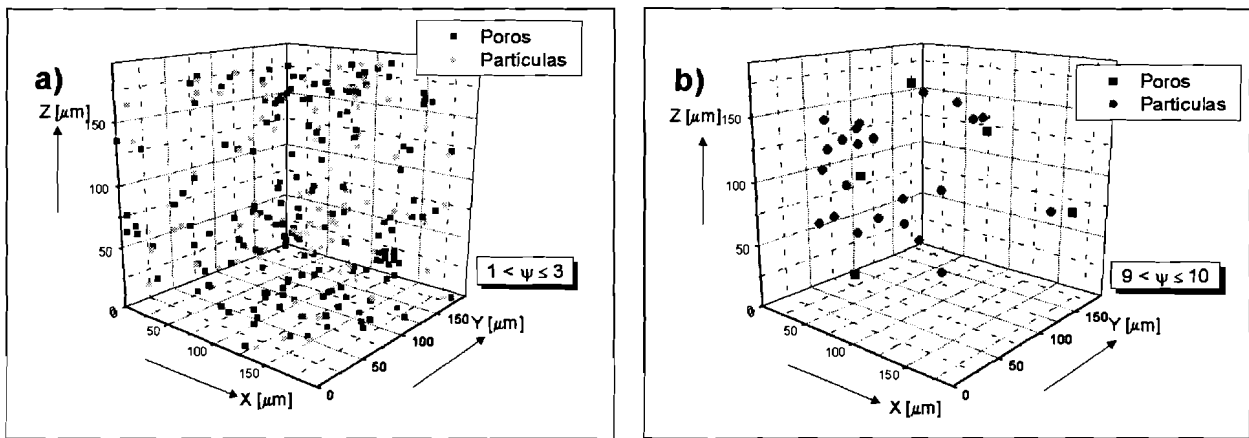


Figura 7.11 – Representações tridimensionais das populações de poros e de partículas em contacto mútuo para classes determinadas de ψ dos poros. Cada objecto está representado através da apresentação do seu centro de inércia, com omissão do respectivo contorno. **a)** $1 < \psi_{\text{Poros}} \leq 3$ (poros aproximadamente esféricos; **b)** $9 < \psi_{\text{Poros}} \leq 10$ (poros de forma complexa). (adaptado de [25])

7.2 – Caracterização de interfaces em compósitos com gradiente funcional de propriedades de matriz Al – 10 Si – 2 Mg

O estudo apresentado em 7.1 permitiu averiguar a importância de cada um dos agentes responsáveis pelo aparecimento de porosidade num MMC, no sentido de impedirem o estabelecimento de interfaces metal/cerâmico sãs.

Torna-se no entanto interessante, como contraponto, proceder ao estudo de interfaces contínuas, não interrompidas pela presença de porosidades. O controle da presença destas junto às partículas passava pela melhoria das condições de molhagem dos reforços cerâmicos pela matriz metálica [7, 9-12, 31], aspecto que, como se referiu noutras ocasiões, constituiu a principal razão para o desenvolvimento da liga Al – 10 Si – 2 Mg. Como tal, o estudo de interfaces Al/SiC isentas de porosidades incidirá sobre amostras de FGMMC's produzidos a partir da matriz Al – 10 Si – 2 Mg.

Na Tabela 7.2 recordam-se alguns dos parâmetros de processamento das amostras ensaiadas – amostras F1 (condição A), F4 (condição C) e F7 (condição E – *vide* Tabela 3.6, Capítulo 3).

Tabela 7.2 – Condições de processamento das amostras estudadas.

FUNDIÇÃO COM AGITAÇÃO			
Matriz		Al – 10 Si – 2 Mg	
d _R – Granulometria dos reforços [μm]		12,3	
f _R – Fração volumétrica de reforços [vol%]		10	
T _S – Temperatura de agitação [°C]		590	
Velocidade de agitação [rpm]		300	
t _{DM} – Desenvolvimento microestrutural da matriz [min]		10	
t _R – Incorporação dos reforços [min]		20	
FUNDIÇÃO CENTRÍFUGA			
Condição	A (Amostra F1)	C (Amostra F4)	E (Amostra F7)
t _{MAX} – Duração da rampa de aceleração [s]	5	5	5
T _P – Temperatura de vazamento [°C]	850	850	750
T _M – Temperatura do molde	25	250	25

7.2.1 – Apresentação de resultados e discussão

Os difractogramas da Figura 7.12 correspondem às amostras ensaiadas; para comparação, são igualmente apresentados os difractogramas de um MMC precursor, bem como da liga não reforçada no estado de primeira fusão.

A principal diferença, ao comparar os FGMMC's e o precursor, corresponde às intensidades relativas dos picos atribuídos ao SiC (JCPDS 29-1131), em primeira aproximação relacionadas com os diferentes teores de reforços das várias amostras. É igualmente identificável a fase Al₃Mg₂ (JCPDS 18-0034), comum à liga não reforçada, ao MMC precursor e aos diferentes FGMMC's. A fase Mg₂Si (JCPDS 75-0445), em contrapartida, pode ser identificada inequivocamente no caso da liga não reforçada, mas o mesmo não sucede em qualquer dos compósitos, uma vez que o pico a ela referente, situado em $2\theta \approx 77^\circ$, coincide com um pico igualmente atribuível a SiC. Além disso, a fase Al₁₂Mg₁₇ (JCPDS 73-1148), não identificada no caso da matriz, é denunciada no caso do MMC precursor pela ocorrência de um pico próximo do pico $2\theta \approx 65^\circ$ do alumínio, mas a sua identificação torna-se equívoca nos FGMMC's, já que os restantes picos são comuns a SiC e a Al₃Mg₂. Refira-se que estão igualmente identificados os picos correspondentes a α-Al, bem como à presença de Si precipitado.

Refira-se no entanto que esta análise não exclui a possibilidade de ocorrência, em qualquer das amostras, de outras fases que, estando presentes em quantidades reduzidas, exigiriam tempos de aquisição prolongados para uma adequada identificação por XRD.

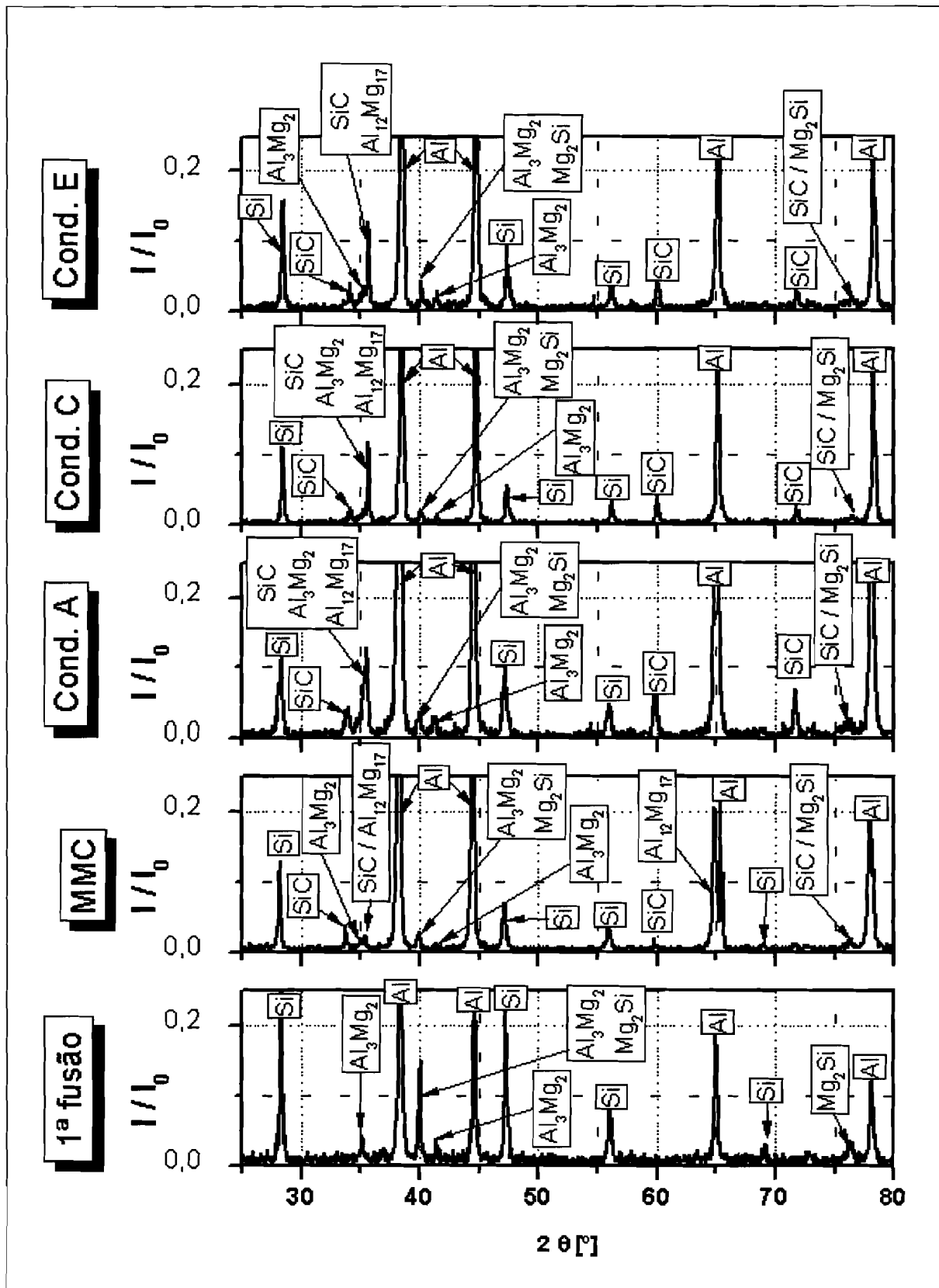


Figura 7.12 – Difractogramas comparados da liga Al – 10 Si – 2 Mg de primeira fusão, de um MMC precursor produzido a partir dessa liga por fundição com agitação, reforçado por partículas de SiC com 12,3 μ m, e de amostras de FGMMC's produzidos nas condições A, C e E.

Na Figura 7.13 apresenta-se um conjunto de micrografias obtidas por SEM, referentes às mesmas amostras F1, F4 e F7.

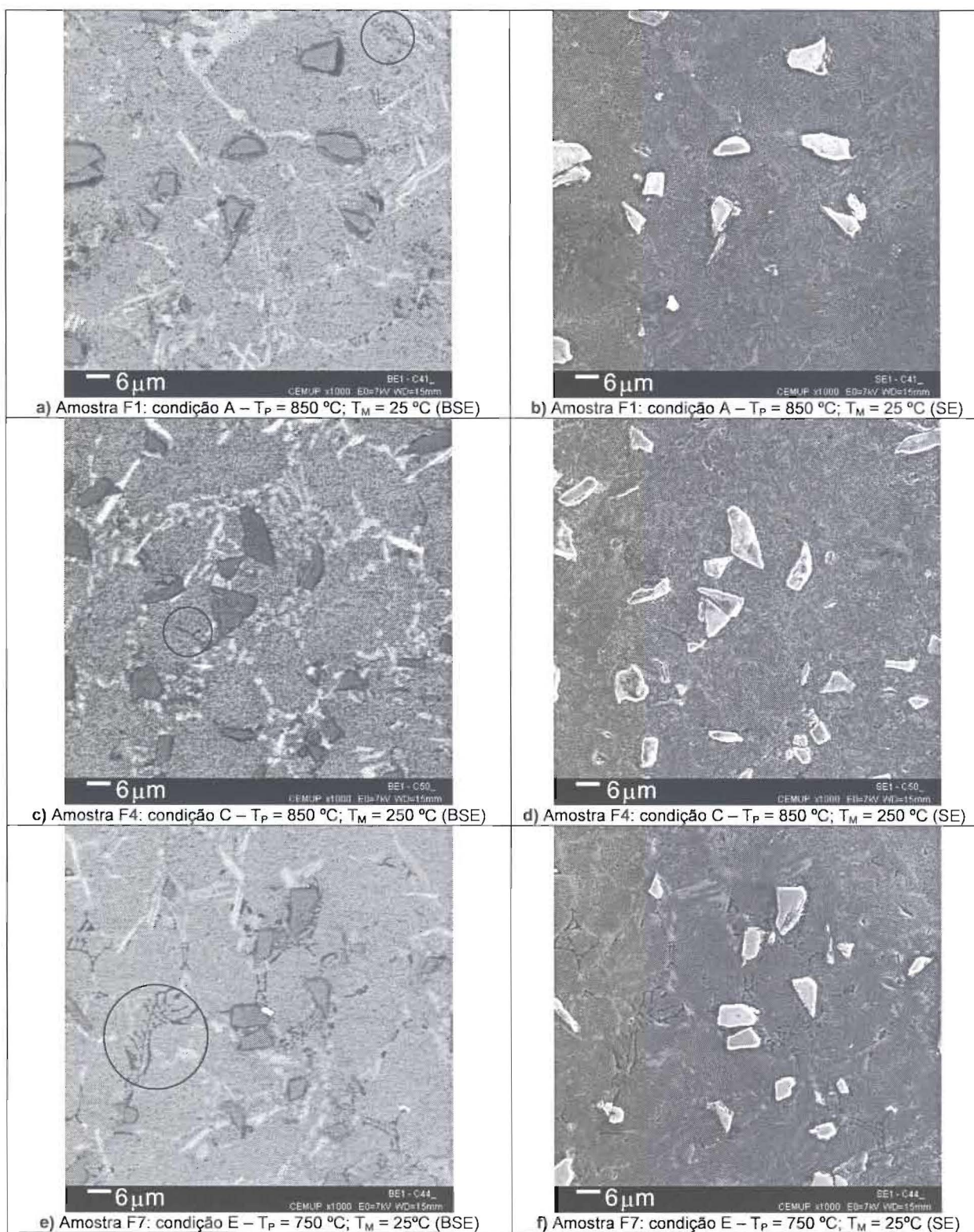


Figura 7.13 – Micrografias obtidas por SEM a partir das amostras produzidas nas condições A, C e E. Além das partículas de SiC, cujo relevo é evidenciado nas imagens obtidas em modo SE, são visíveis, ao nível da matriz, três regiões distintas, nas imagens BSE: uma fase primária bem desenvolvida, de tonalidade intermédia; uma fase interdendrítica de tonalidade clara; e uma segunda fase interdendrítica, de tonalidade mais escura, pouco abundante nas condições A e C, que se encontra assinalada nas micrografias.

As imagens de electrões secundários (SE) revelam a ocorrência de algum relevo resultante do desbaste diferenciado da matriz metálica e dos reforços cerâmicos durante o polimento. No entanto, a periferia das partículas de SiC encontra-se isenta de quaisquer depressões ou sinais de erosão química, que segundo Sritharan *et al.* [20] corresponderia à dissolução em água, durante a preparação metalográfica das amostras, de qualquer camada de Al_4C_3 que estivesse presente na interface, e poderia constituir uma primeira indicação da formação daquele carboneto, por reacção entre os reforços de SiC e o alumínio da matriz.

Por outro lado, a observação por electrões retrodifundidos (BSE) indica que os reforços de SiC, com uma composição uniforme, se encontram dispersos numa matriz metálica que apresenta três constituintes distintos: uma fase primária, bem desenvolvida, correspondendo a uma tonalidade intermédia; uma fase interdendrítica de morfologia aproximadamente lamelar (tonalidade clara); e uma fase também interdendrítica, pouco abundante nas condições A e C, mas que surge bem desenvolvida na condição E. As regiões de ocorrência desta última encontram-se assinaladas nas micrografias da Figura 7.13.

Estes aspectos podem ser clarificados analisando as imagens da Figuras 7.14, as quais foram obtidas com ampliações superiores, conjuntamente com os espectros de dispersão de energias (EDS) correspondentes a regiões equivalentes às assinaladas em 7.14 como Z1 a Z4, apresentados na Figura 7.15.

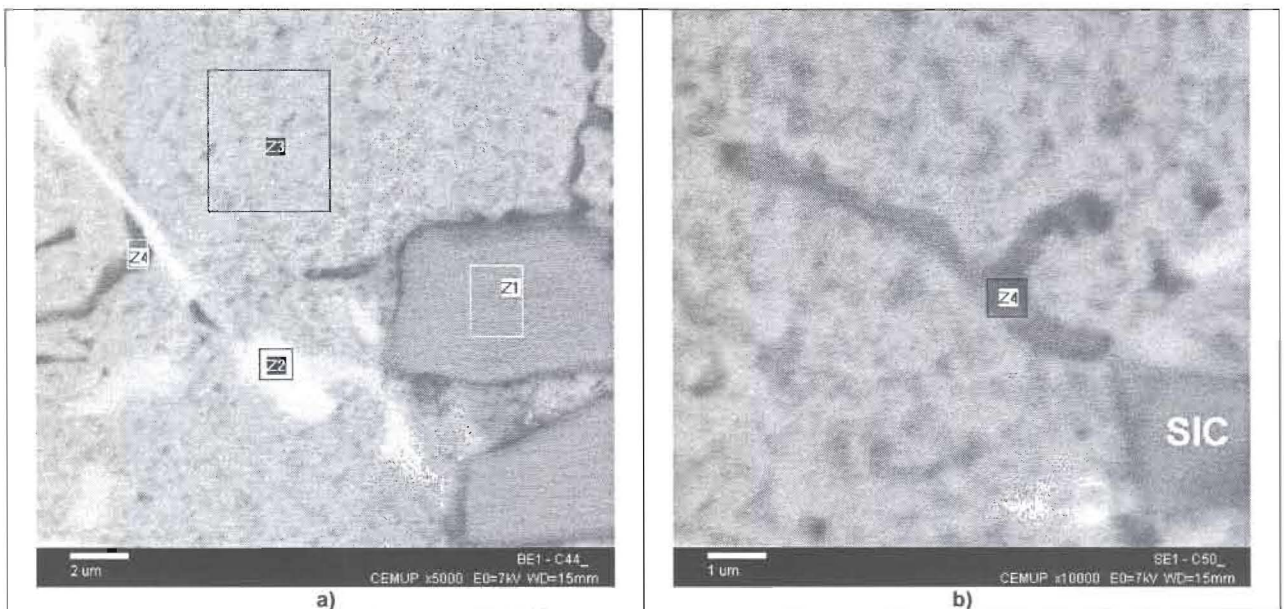


Figura 7.14 – Micrografias obtidas por SEM a partir das amostras produzidas nas condições A, C e E. Os rectângulos assinalados com Z1 a Z4 referem-se às regiões onde se realizaram espectros de EDS. **a)** Amostra F7 (condição E – $T_p = 750\text{ }^\circ\text{C}$; $T_M = 25\text{ }^\circ\text{C}$), imagem BSE, ilustrando a ocorrência dos quatro tipos de região identificados; **b)** amostra F4 (condição C – $T_p = 850\text{ }^\circ\text{C}$; $T_M = 250\text{ }^\circ\text{C}$), imagem BSE, pormenor ilustrando a ocorrência de uma região Z4 na matriz, mantendo um contacto pontual com uma partícula de SiC.

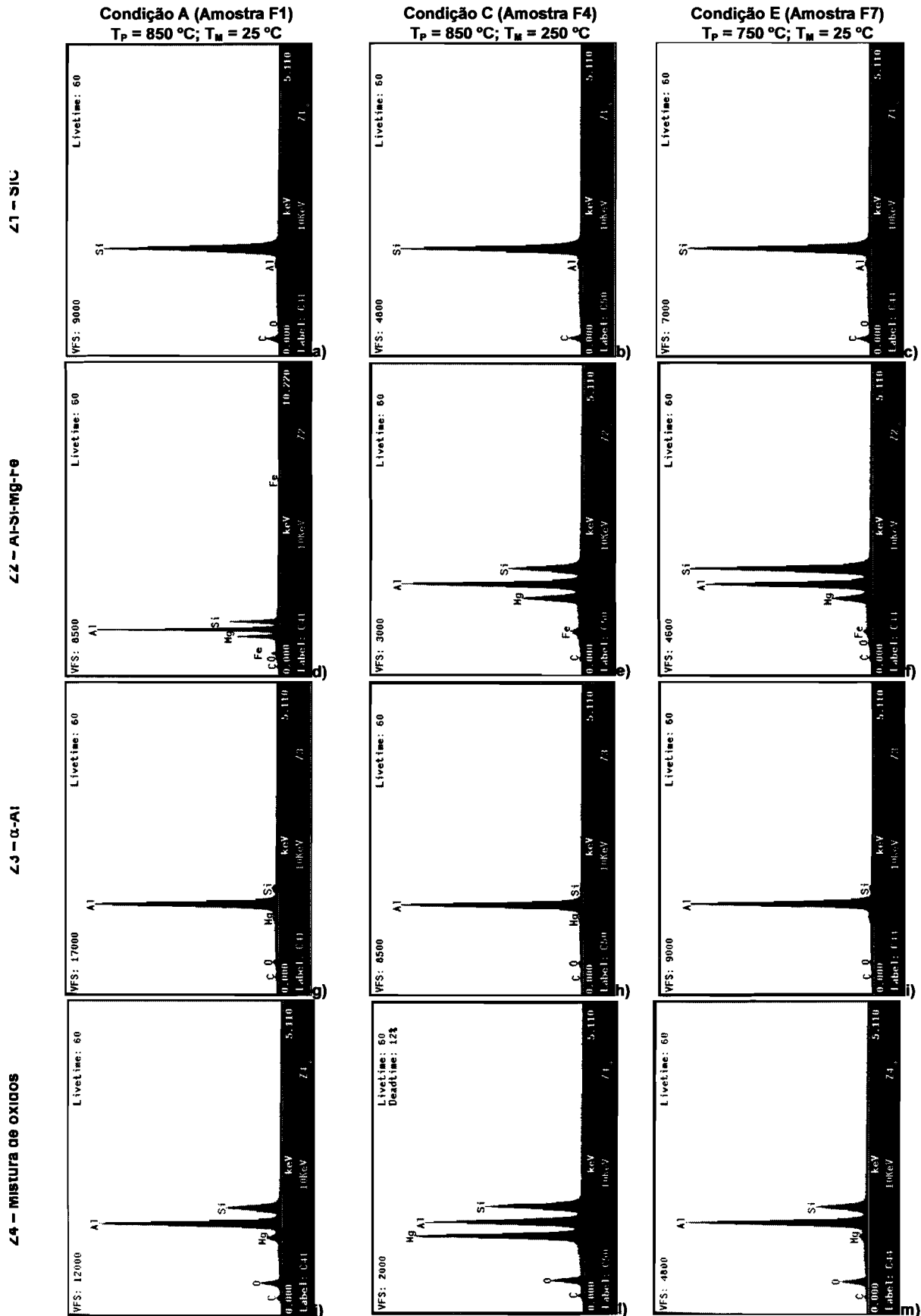


Figura 7.15 – Espectros de EDS correspondentes às regiões assinaladas Z1 a Z4 nas micrografias da Figura 7.13. a), b), c) SiC; d), e), f) Al – Si – Mg – Fe; g), h), i) α -Al (fase primária); j), l), m) mistura de óxidos de Al, Si e Mg.

A observação das micrografias das imagens 7.13 e 7.14 permite identificar distintamente as partículas de SiC, às quais foi atribuída, para efeitos de identificação do espectro de EDS, a designação Z1. Na totalidade das amostras, o espectro correspondente apresenta um pico de intensidade elevada, do silício, bem como outro menos intenso, devido ao carbono; surgem igualmente traços de Al, possivelmente devidos a contaminações provenientes da matriz e ocorridas durante o polimento, bem como, no caso da condição A ($T_P = 850\text{ °C}$; $T_M = 25\text{ °C}$), traços da presença de oxigénio.

Quanto à fase primária da matriz metálica – região Z3 – é igualmente bem identificável nas Figuras 7.13 e 7.14, em virtude da sua morfologia e abundância relativa. Os espectros incluídos na Figura 7.15 apresentam um pico bem desenvolvido para o alumínio, e picos consideravelmente menos intensos para o silício (mais desenvolvido no caso da condição A, e praticamente indistinto na condição C, correspondente a $T_P = 850\text{ °C}$ e $T_M = 250\text{ °C}$). Ocorrem ainda, nos três casos, traços de carbono, possivelmente depositado localmente sob a acção do feixe de electrões incidente na superfície, e de oxigénio, que poderá ser devido à oxidação superficial do alumínio.

Os espectros das regiões interdendríticas Z2, por seu turno, apresentam picos bem desenvolvidos correspondentes a Al, Mg e Si; enquanto nas condições A ($T_P = 850\text{ °C}$; $T_M = 25\text{ °C}$) e C ($T_P = 850\text{ °C}$; $T_M = 250\text{ °C}$), a maior intensidade corresponde ao pico do alumínio, na condição E ($T_P = 750\text{ °C}$; $T_M = 25\text{ °C}$) é o pico do silício que apresenta a intensidade mais elevada. Surge igualmente, em todos os casos, um pico de pequena intensidade, correspondente à presença de ferro, o qual deverá corresponder ao Fe inicialmente presente na matriz ⁱⁱ. São ainda detectados em todas as amostras traços de carbono e oxigénio, cuja proveniência deverá ser semelhante à dos mesmos elementos encontrados nas regiões Z3.

A presença do ferro não pode ser explicada de forma inequívoca, pois se por um lado a liga Al – 10 Si – 2 Mg contém algum ferro como impureza, também não pode ser totalmente excluída a hipótese de uma contaminação durante a operação de corte para preparação da carga destinada à fundição centrífuga, onde se utiliza um disco em aço diamantado.

Consequentemente, as regiões Z2 correspondem a uma fase contendo proporções variáveis de Al, Si e Mg, bem como algum Fe. A variação nas proporções relativas dos três

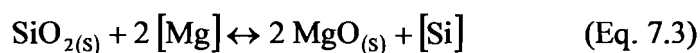
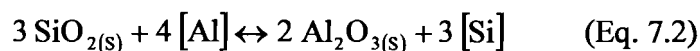
ⁱⁱ - Tal como foi apresentado no Capítulo 5, a liga Al – 10 Si – 2 Mg apresenta, no estado de primeira fusão, um teor de Fe correspondente a $0,33 \pm 0,04\text{ wt\%}$ (vide Tabela 5.4).

elementos maioritários sugere tratar-se de uma solução sólida, e não de uma fase de estequiometria definida, como um intermetálico. Li *et al.* [37] identificaram por EDS a presença de uma fase contendo Al, Fe e Si num MMC de matriz Al – 2,3 Mg – 0,25 Fe – 0,13 Si reforçado por fibras de Al₂O₃; atendendo a que a reactividade do Mg é superior relativamente à alumina do que ao carboneto de silício [16], torna-se admissível, no caso presente, a ocorrência adicional de Mg na fase constituinte das regiões Z2.

Quanto às regiões Z4, a análise por EDS revela a presença simultânea de picos de Al, Si, e Mg. O pico correspondente a este último, pouco intenso nas condições A (T_P = 850 °C; T_M = 25 °C) e E (T_P = 750 °C; T_M = 25 °C), é em contrapartida o pico mais intenso no caso da condição C (T_P = 850 °C; T_M = 250 °C). Simultaneamente, surge em todos os casos um pico relativamente intenso de oxigénio, que não pode ser explicado, como nos restantes casos, por uma oxidação superficial. Consequentemente, as regiões Z4 poderão corresponder a misturas, em proporções variadas, de óxidos de Al, Si e Mg. A abundância relativa destas regiões poderá explicar que não tenham sido identificados nos difractogramas da Figura 7.12 picos correspondentes àqueles óxidos.

Atendendo a que os três elementos ocorrem na matriz metálica, a hipótese mais plausível é a de que se trate de fases originadas na mesma, por reacção com o oxigénio.

Algumas das reacções descritas no Capítulo 2, ao abordar a questão da reactividade de reforços superficialmente oxidados, podem igualmente permitir compreender a formação de espécies oxidadas na matriz. Nomeadamente, a presença localizada de SiO₂ poderia conduzir à formação de Al₂O₃ [38, 39] e de MgO [6, 38, 39]ⁱⁱⁱ:

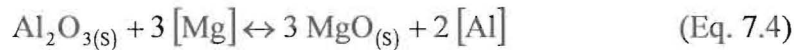


A ocorrência das reacções 7.2 e 7.3 é termodinamicamente favorável para qualquer das temperaturas envolvidas no processamento dos FGMMC's testados [38].

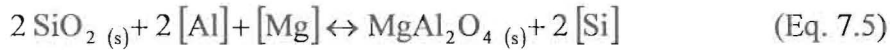
Adicionalmente, em resultado da formação de Al₂O₃ pela reacção da Equação 7.2,

ⁱⁱⁱ - Em todas estas reacções, os elementos indicados entre parênteses rectos encontram-se em solução na matriz metálica em fusão.

poderia admitir-se a ocorrência da reacção [6, 10, 14, 18]:



Por último, não é possível descartar a possibilidade de ocorrência de MgAl_2O_4 , segundo [15, 16, 39]:



ou ainda [14, 38, 39]:



A competição entre pelo menos algumas das reacções expressas nas Equações 7.2 a 7.6 permitiria compreender a variação, consoante as diferentes condições de processamento, das intensidades relativas dos picos do espectro de EDS das regiões Z4.,

Apesar de permitirem esclarecer alguns aspectos relativos à microestrutura da matriz, os resultados das Figuras 7.14 e 7.15 não fornecem indicações relativas à natureza das interfaces metal/cerâmico. A fim de procurar averiguar esta questão, traçaram-se por EDS os perfis de intensidade dos picos relativos ao Si e ao Al através de interfaces Al/SiC convenientemente orientadas em cada uma das amostras, constando um exemplo na Figura 7.16. Além desses perfis, está também representado na figura o perfil correspondente à intensidade do sinal de electrões retrodifundidos.

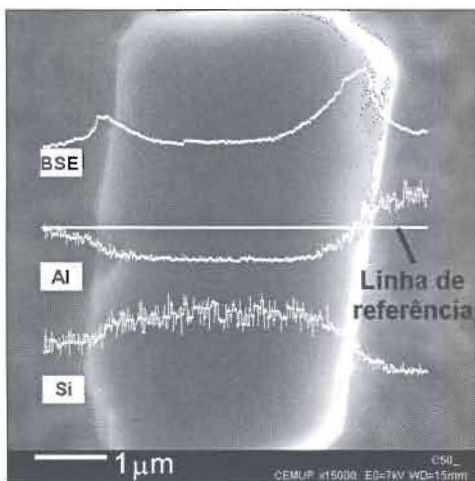


Figura 7.16 – Perfis de intensidade de electrões retrodifundidos (BSE) e dos picos EDS do alumínio (Al) e do silício (Si), obtidos ao longo da linha de referência assinalada. Os perfis estão sobrepostos à imagem SE da amostra (F4: condição C – $T_P = 850 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_M = 250 \text{ }^\circ\text{C}$).

Em princípio, uma variação gradual dos teores de Al e Si através da interface metal/cerâmico seria indicativa da existência de uma camada de reacção nessa região. No entanto, o relevo anteriormente referido, com as partículas de reforço ligeiramente salientes relativamente à superfície da matriz, é susceptível de mascarar a verdadeira evolução da abundância relativa daqueles elementos. A assimetria verificada nos perfis do sinal de BE constitui um indicador de que é este precisamente o cenário mais provável no caso presente. Com efeito, tendo em conta que o detector de electrões retrodifundidos se localiza do lado direito relativamente à amostra, o sinal mais intenso que se obtém na interface situada do mesmo lado revela a existência de um efeito de sombra, causado pela própria partícula. Por outro lado, há também que ter em conta a forma do volume de interacção do feixe electrónico com a amostra; como se referiu no Capítulo 3, enquanto a informação veiculada pelos electrões secundários é essencialmente superficial, a origem dos electrões retrodifundidos abarca um volume mais profundo, e a radiação X responsável pela especiação química pode provir de regiões ainda mais profundas [37]. Consequentemente, estão reunidos neste caso diferentes factores de perturbação, fazendo com que os perfis obtidos não possam ser considerados uma indicação fidedigna da variação efectiva dos teores que se pretendem medir.

Por outro lado, a quantificação do relevo das amostras pode ser obtida por AFM, mediante a determinação de parâmetros de rugosidade da superfície.

As imagens recolhidas por esta técnica das amostras correspondentes às condições A, C e E constam da Figura 7.17.

Nelas se observa que, embora com um aspecto mais rugoso que as partículas cerâmicas, a matriz se apresenta essencialmente plana, correspondendo a referida rugosidade a uma escala muito fina. Em contrapartida, as partículas de SiC constituem protuberâncias com 2 a 3 μm de altura à superfície do compósito, evidenciando que não foram tão desbastadas como a matriz pelo polimento, o qual no entanto eliminou grande parte das arestas vivas que as partículas exibiam inicialmente (*vide* Figura 4.3, Capítulo 4).

É também possível a observação pontual de efeitos de deformação da matriz resultante do polimento – Figuras 7.17e) e g) – bem como o efeito protector que uma grande proximidade entre duas partículas de reforço exerce relativamente à matriz metálica situada no intervalo, no que respeita ao desbaste sofrido por esta – Figura 7.17g) – verificando-se ainda que algumas partículas emergem da superfície desbastada segundo orientações oblíquas – Figura 7.17d).

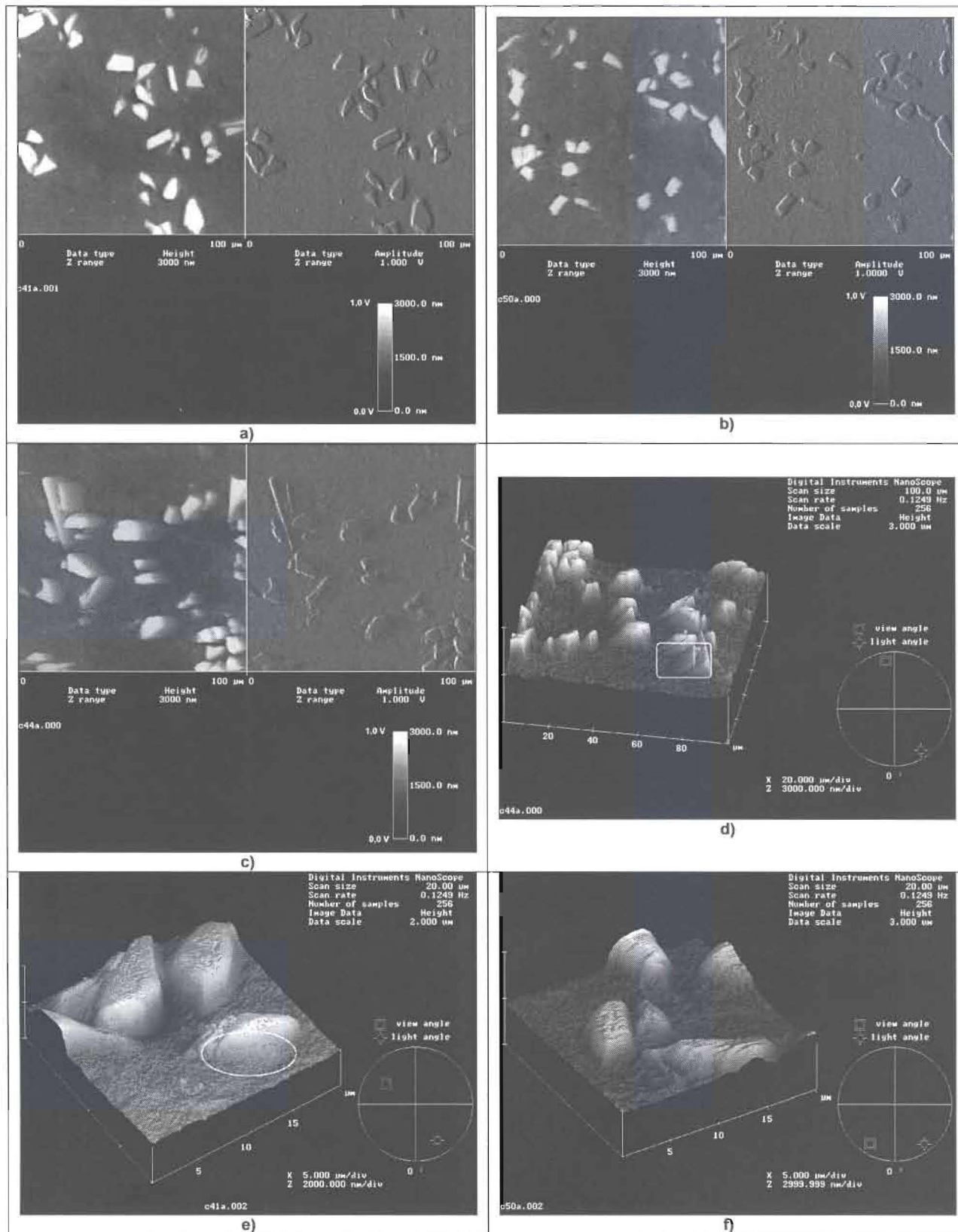


Figura 7.17 – Imagens obtidas por AFM.

a) Representações topográfica (esq.) e de amplitude (dir.) da amostra F1 – condição A; b) *idem* para a amostra F4 – condição C; c) *idem* para a amostra F7 – condição E; d) reconstrução em perspectiva da topografia de um campo $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ da amostra F7 – condição E; o retângulo assinala a presença de uma partícula de reforço que emerge da superfície segundo uma orientação oblíqua; e) reconstrução em perspectiva da topografia de um campo $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ da amostra F1 – condição A; a elipse assinala uma região onde a matriz foi deformada contra a parede do reforço de SiC por ação do polimento; f) *idem* para a amostra F4 – condição C;

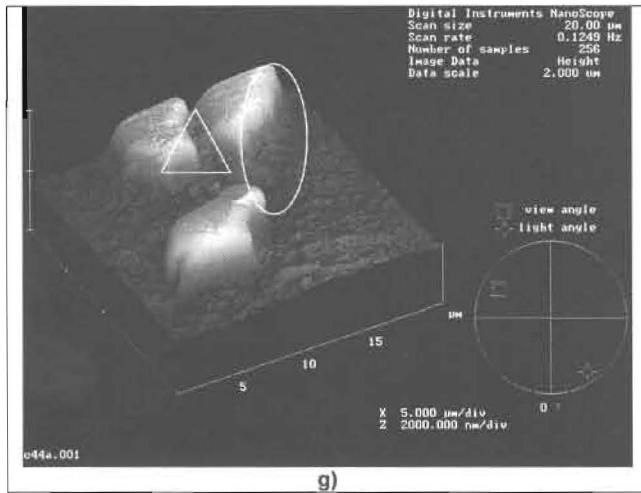


Figura 7.17 (cont.) – Imagens obtidas por AFM.
g) Reconstrução em perspectiva da topografia de um campo $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ da amostra F7 – condição E. A elipse assinala uma região onde a matriz foi deformada contra a parede do reforço de SiC por acção do polimento, enquanto o triângulo assinala uma região da matriz escudada do desgaste por se situar entre duas partículas próximas.

Os valores da rugosidade média (R_a) e da média quadrática (R_q) determinados nos três casos constam da Tabela 7.3. Em cada caso, procedeu-se a uma medição global num campo de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, abrangendo simultaneamente a matriz metálica e os reforços cerâmicos; adicionalmente, efectuaram-se medições de rugosidade em campos mais restritos isentos de partículas de SiC.

Os valores da Tabela 7.3 confirmam o desbaste diferenciado dos constituintes do material durante o polimento, e a protuberância das partículas de reforço relativamente à matriz.

Tabela 7.3 – Parâmetros de rugosidade medidos por AFM.

		Condição A (Amostra F1)	Condição C (Amostra F4)	Condição E (Amostra F7)
R_a [nm]	Matriz metálica	$46 \pm 2,8$	$43 \pm 4,6$	43 ± 0
	FGMMC	273	187	254
R_q [nm]	Matriz metálica	$55,5 \pm 6,4$	$55,7 \pm 6,0$	33 ± 0
	FGMMC	406	287	338

As observações por AFM confirmam as observações feitas em SEM. Como tal, o estudo mediante SEM/EDS das interfaces metal/cerâmico não é conclusivo, havendo que recorrer a técnicas alternativas para caracterização da interface.

Embora a microscopia electrónica de transmissão de alta resolução (HRTEM) não estivesse acessível, procedeu-se ao estudo pela técnica clássica de TEM de amostras convenientemente preparadas destes materiais. As micrografias correspondentes constam da Figura 7.18.

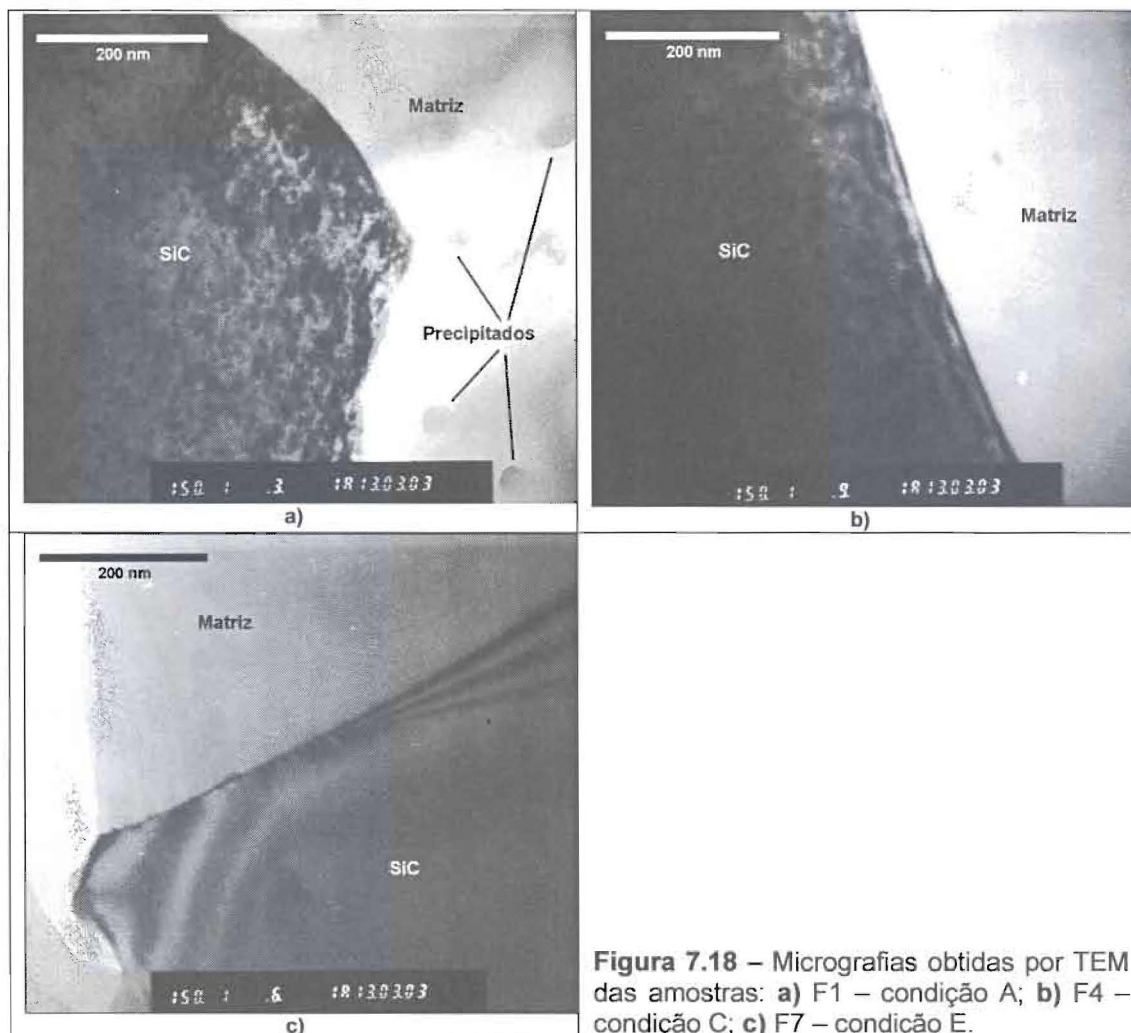


Figura 7.18 – Micrografias obtidas por TEM das amostras: a) F1 – condição A; b) F4 – condição C; c) F7 – condição E.

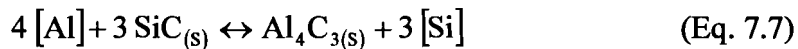
Há que fazer notar que a tentativa de realização de análises TEM/EDS ao longo de alinhamentos de pontos discretos através das interfaces Al/SiC não foi elucidativa. Efectivamente, como resultado do processo de desbaste por bombardeamento iónico utilizado durante a preparação das amostras, algum alumínio da matriz havia sido vaporizado, depositando-se sob a forma de um filme contínuo sobre toda a superfície das amostras. Este efeito originou a ocorrência de picos característicos do alumínio mesmo em regiões interiores das partículas de SiC; deste modo, qualquer tentativa de comparação dos teores relativos dos elementos presentes de ambos os lados da interface seria desprovida de sentido.

Não obstante, não é observável, para os níveis de ampliação utilizados, a presença de quaisquer produtos de reacção ao nível da interface entre a matriz metálica e as partículas de SiC. Embora em todos os casos se tenha observado a presença de precipitados como os que se assinalam em 7.18a) (sem que tenha sido possível a sua identificação), estes nunca foram detectados na vizinhança imediata das partículas de reforço, encontrando-se dispersos na matriz metálica, e apresentando dimensões da ordem da dezena de nanómetros.

Como tal, o carboneto de alumínio Al_4C_3 – abundantemente referido na bibliografia pelo seu efeito potencialmente nocivo no desempenho da interface Al/SiC [2, 3, 5, 9, 11, 15-20, 36, 38-42] – não foi, no presente trabalho, detectado por nenhuma das técnicas anteriormente descritas.

Dado que as partículas de reforço não foram sujeitas a nenhum tipo de tratamento prévio destinado a reduzir a impedir a sua formação, a supressão das reacções de formação dos carbonetos de alumínio deverá resultar de factores termodinâmicos ou cinéticos.

Os cálculos termodinâmicos de Lloyd [17, 19], cujo resultado se apresentou no Capítulo 2 (*vide* Figura 2.15), prevêem que, para o caso de uma liga binária Al – Si, um teor de 10 at% Si^{iv}, é suficiente para impedir a reacção:



até uma temperatura máxima de ≈ 689 °C. Como tal, a reacção da Equação 7.7 seria suprimida durante a produção dos MMC's precursores, mas não durante a subsequente fundição centrífuga, pelo que se torna necessário ter em conta a cinética da reacção.

Os dados de natureza cinética referentes a estes sistemas não abundam na literatura. No entanto, de acordo com Yasutomi *et al.* [40], a cinética da reacção da Equação 7.7 pode ser descrita por:

$$X^2 = k t \quad (\text{Eq. 7.8a})$$

$$k = A e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (\text{Eq. 7.8b})$$

onde X corresponde à espessura da camada de reacção, k é a velocidade de reacção, t o tempo de reacção, A um factor de natureza empírica, Q a energia de activação da reacção, R a constante dos gases perfeitos e T a temperatura absoluta. Para o caso de um MMC de matriz Al – 0,25 Si – 0,40 Fe – 0,50 Mn reforçada por fibras de SiC, aqueles autores determinaram os valores $Q = 190 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $A = 1,0 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

^{iv} - Dada a reduzida diferença entre as massas molares do alumínio e do silício, 10 wt% Si \approx 10 at% Si numa liga binária pertencente ao sistema Al – Si.

Estes parâmetros foram usados para um cálculo aproximado da extensão da reacção nas condições utilizadas durante a fundição centrífuga dos FGMMC's testados neste trabalho. Para tal, consideraram-se os seguintes pressupostos:

- velocidade de aquecimento: $8,6 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (duração total da rampa de aquecimento, entre 590 e $850 \text{ }^\circ\text{C}$: 30 minutos);
- a reacção é efectivamente suprimida pelo teor de Si da matriz até $690 \text{ }^\circ\text{C}$;
- temperatura de vazamento: $T_P = 850 \text{ }^\circ\text{C}$;
- a temperatura máxima é mantida constante durante 5 s (tempo considerado necessário para iniciar o ciclo de centrifugação);
- arrefecimento instantâneo a partir do início do ciclo de centrifugação (despreza-se o período, com duração de poucos segundos, que medeia entre o início do ciclo de centrifugação e o instante em que a reacção cessa, por o material regressar a uma temperatura inferior a $690 \text{ }^\circ\text{C}$).

O método de cálculo consistiu na decomposição do período total durante o qual o material se mantém acima de $690 \text{ }^\circ\text{C}$ (considerado, para efeitos de cálculo, como correspondente a 1120 s) num conjunto de intervalos regulares. Seguidamente, e para cada intervalo, procedeu-se à determinação da temperatura instantânea, a partir da qual, mediante a aplicação da Equação 7.8, se calculou o respectivo incremento ΔX da espessura da camada de reacção. A última etapa do cálculo correspondeu à determinação de $\sum \Delta X$.

Como resultado, obteve-se a previsão de uma camada com $\approx 2,6 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura, a qual, a ter ocorrido efectivamente, teria sido detectada através das técnicas experimentais utilizadas. A discrepância entre a previsão e os resultados obtidos deve encontrar a sua explicação no facto de, em virtude do teor de Si bastante menor no MMC utilizado por Yasutomi *et al.*, a reacção apresentar nesse caso uma cinética substancialmente mais favorável.

Pode ainda referir-se que, segundo Laurent *et al.* [42], o efeito protector do silício é mais extenso do que prevê Lloyd; com efeito, de acordo com aqueles autores, o mesmo teor de 10 at% Si anteriormente considerado é susceptível de impedir a ocorrência de formação de Al_4C_3 para temperaturas inferiores a $\approx 1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

De um modo geral, a ocorrência de interfaces sem qualquer camada de reacção constituída por compostos fragilizantes, como as produzidas no presente trabalho, é vista como benéfica para o desempenho dos MMC's [17]. Este tipo de interface é inerentemente tenaz e dúctil [43], favorecendo por isso essas propriedades no compósito. No entanto, a

resistência mecânica do material não é beneficiada em igual medida, pelo que diversos autores preconizam situações em que se desenvolva, de uma forma controlada, uma camada de reacção de espessura reduzida [5, 9-11].

Efectivamente, como ficou dito no Capítulo 2, a interacção ao nível da interface metal/cerâmico pode ser de natureza puramente mecânica, mediante a ancoragem mútua das superfícies em contacto, que ocorre a uma escala próxima da sua rugosidade [5, 44]. Uma tal interacção pode no entanto ser substituída ou complementada por uma ligação de carácter físico, envolvendo a troca de cargas através da interface (por exemplo, através do estabelecimento de ligações de van der Waals), ou então por uma ligação química, implicando o transporte de átomos para a região interfacial, no caso de o metal e o cerâmico reagirem entre si [5], dando assim origem à formação de uma camada constituída pelos produtos da reacção.

Claramente, uma interface limpa pode ser sede de uma interacção mecânica ou de uma interacção física, mas não beneficiará do nível de resistência mecânica conferido pela existência de uma camada de reacção controlada, em que o mecanismo predominante de fractura do compósito já não é limitado pela adesão da interface, mas passa em vez disso pela fractura das partículas cerâmicas [5].

A generalidade das observações realizadas por SEM, AFM e TEM não permitiu evidenciar quaisquer interrupções no contacto entre a matriz de alumínio e os reforços, sugerindo assim ter sido efectivo o efeito potenciador da molhagem devido à adição de Mg à matriz, conforme indicado na bibliografia [6-11, 45].

7.3 – Conclusões

Relativamente ao estudo das interfaces num FGMMC de matriz Al – 7 Si – 0,3 Mg, reforçada por partículas de SiC com 37,4 µm de dimensão média, por microtomografia de raios-X, é possível extrair as seguintes conclusões:

- o método de segmentação desenvolvido para tratamento dos resultados de SXMT, embora possa vir a beneficiar da introdução de refinamentos adicionais, permite a obtenção de informação qualitativa e quantitativa de natureza tridimensional;
- foi possível quantificar as fracções volumétricas de partículas de reforço e de

- poros, revelando a existência de gradientes suaves ao longo da direcção longitudinal do FGMMC;
- as partículas de SiC encontram-se parcialmente aglomeradas, formando agregados juntamente com microporosidades, reflectindo uma molhagem imperfeita dos reforços cerâmicos por parte da liga de alumínio; simultaneamente, observa-se a existência de poros com forma esférica, dispersos através da matriz metálica;
 - a presença de porosidade influi de forma séria na formação das interfaces metal/cerâmico, pois afecta cerca de 70% das partículas de reforço presentes no VOI estudado;
 - a maioria das partículas afectadas encontra-se em contacto com bolhas gasosas, formadas devido a decréscimos de solubilidade durante a solidificação, ou consistindo em gases incorporados devido à agitação, durante o processamento da mistura semi-sólida;
 - a segunda fonte mais importante de perturbação ao estabelecimento de interfaces são provém da presença dos aglomerados de partículas de reforço, os quais, durante a solidificação, se comportam como barreiras à penetração do alumínio líquido;
 - o terceiro tipo de porosidade presente do material resulta da contracção de solidificação, um fenómeno predominantemente relacionado com a matriz metálica, pelo que a sua implicação na perturbação das interfaces Al/SiC não é significativa.

Paralelamente, o estudo de FGMMC's de matriz Al – 10 Si – 2 Mg, reforçada por partículas de SiC com 12,3 μm de dimensão média, combinando as técnicas de XRD, SEM/EDS, AFM e TEM, permite estabelecer o seguinte:

- por XRD é detectável a presença de Mg_2Si , sendo ainda possível a existência de Al_3Mg_2 e $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$;
- a observação por SEM, combinada com a identificação química por EDS, permite distinguir três regiões na matriz metálica: uma fase primária ($\alpha\text{-Al}$), uma fase interdendrítica rica em Al, Si e Mg e contendo traços de Fe, e ainda pequenas quantidades de um constituinte consistindo possivelmente numa mistura complexa de óxidos de Si, Al e Mg;

- o desgaste diferenciado sofrido pela matriz e pelos reforços durante o polimento impedem a aplicação da técnica de EDS ao estudo das interfaces metal/cerâmico;
- a observação por AFM revela que as partículas se destacam até 2 – 3 μm da superfície representada pela matriz metálica; os parâmetros de rugosidade aumentam entre 5 e 10 vezes, ao passar de campos constituídos exclusivamente pela matriz metálica para outros contendo igualmente partículas de reforço;
- observados em TEM, os FGMMC's apresentam interfaces entre a matriz metálica e os reforços cerâmicos onde não foi possível detectar a presença de qualquer camada de reacção;
- consequentemente, não se confirmou a formação de Al_4C_3 nas interfaces, revelando que os teores elevados de Si presentes na matriz garantiram uma protecção eficaz quanto à formação daquele carboneto;
- a cinética de formação do Al_4C_3 não se mostrou favorável à sua ocorrência nas condições prevalentes durante a fundição centrífuga dos FGMMC's;
- as interfaces formadas não são susceptíveis de promover mecanismos de fractura associados à fractura dos reforços cerâmicos, mas sim aqueles que dependem da propagação da fractura ao nível das interfaces metal/cerâmico;
- o efeito do Mg enquanto agente promotor da molhagem dos reforços pela matriz em fusão parece ter-se confirmado.

7.4 – Considerações finais

Produzidos por fundição centrífuga os FGMMC's a partir de MMC's precursores obtidos por fundição com agitação, e tipificadas as interfaces formadas entre a matriz constituída pela liga Al – 10 Si – 2 Mg e os reforços de SiC, encontramos-nos em condições de procurar averiguar o seu comportamento em serviço, no que respeita à sua resistência ao desgaste e à corrosão. Será esse o tema do próximo capítulo. No decurso desse estudo, dar-nos-emos conta, entre outros aspectos, de como a natureza das interfaces formadas, susceptíveis de descoesão, condiciona os resultados obtidos.

7.5 – Bibliografia

- 1 - K.K. Chawla, "Composite Materials Science and Engineering" (1987) 292 pp.
- 2 - T.W. Clyne, P.J. Withers, "An Introduction to Metal Matrix Composites", ed. Cambridge University Press, Cambridge (1995) 510 pp.
- 3 - Y.-H. Teng, J.D. Boyd, "Development of Particulate Coatings to Control Interface Properties", Proc. International Conference on Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, (1990) pp. 125-134
- 4 - J.M. Howe, "Bonding, Structure, and Properties of Metal/Ceramic Interfaces: Part 1 Chemical Bonding, Chemical Reaction, and Interfacial Structure", *International Materials Reviews*, **38** (1993) pp. 233-256
- 5 - L.M. Tham, M. Gupta, L. Cheng, "Effect of Limited Matrix-Reinforcement Interfacial Reaction on Enhancing the Mechanical Properties of Aluminium-Silicon Carbide Composites", *Acta Materialia*, **49** (2001) pp. 3243-3253
- 6 - B.R. Henriksen, "The Effect of Mg on the Interface in an Al/SiC_w Composite", Proc. Interfacial Phenomena in Composites, (1989) pp. 242-245
- 7 - J. Hashim, L. Looney, M.S.J. Hashmi, "The Wettability of SiC Particles by Molten Aluminium Alloy", *Journal of Materials Processing Technology*, **119** (2001) pp. 324-328
- 8 - J. Hashim, L. Looney, M.S.J. Hashmi, "The Enhancement of Wettability of SiC Particles in Cast Aluminium Matrix Composites", *Journal of Materials Processing Technology*, **119** (2001) pp. 329-335
- 9 - R. Asthana, "Review - Reinforced Cast Metals Part II. Evolution of the Interface", *Journal of Materials Science*, **33** (1998) pp. 1959-1980
- 10 - M.I. Pech-Canul, R.N. Katz, M.M. Makhlof, "Optimum Parameters for Wetting Silicon Carbide by Aluminum Alloys", *Metallurgical and Materials Transactions A*, **31A** (2000) pp. 565-573
- 11 - I.A. Ibrahim, F.A. Mohamed, E.J. Lavernia, "Particulate Reinforced Metal Matrix Composites - A Review", *Journal of Materials Science*, **26** (1991) pp. 1137-1156
- 12 - C.A. León, R.A.L. Drew, "The Influence of Nickel Coating on the Wettability of Aluminum on Ceramics", *Composites Part A*, **A33** (2002) pp. 1429-1432
- 13 - M. Skibo, P.L. Morris, D.J. Lloyd, "Structure and Properties of Liquid Metal Processed SiC Reinforced Aluminium", Proc. International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites, Chicago, Illinois, USA (1988) pp. 257-261
- 14 - P.K. Ghosh, S. Ray, "Influence of Process Parameters on the Reacted Layer at Particle-Matrix Interface in Compocast Al (Mg) - Al₂O₃ Composite", Proc. International Conference on Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, (1990) pp. 23-30
- 15 - J.-C. Lee, J.P. Ahn, Z. Shi, Y. Kim, H.I. Lee, "Modification of the Interface in SiC/Al Composites", *Metallurgical and Materials Transactions A*, **31A** (2000) pp. 2361-2368
- 16 - J.-C. Lee, J.-P. Ahn, J.-H. Shim, Z. Shi, H.-I. Lee, "Control of the Interface in SiC/Al Composites", *Scripta Materialia*, **41** (1999) pp. 895-900
- 17 - D.J. Lloyd, "Particle Reinforced Aluminium and Magnesium Matrix Composites", *International Materials Reviews*, **39** (1994) pp. 1-23
- 18 - D.J. Lloyd, "Factors Influencing the Properties of Particulate Reinforced Composites Produced by Molten Metal Mixing" in "Metal Matrix Composites Processing, Microstructure and Properties" (1991) pp. 81-99
- 19 - D.J. Lloyd, "The Solidification Microstructure of Particulate Reinforced Aluminium/SiC Composites", *Composites Science and Technology*, **35** (1989) pp. 159-179
- 20 - T. Sriharan, L.S. Chan, L.K. Tan, N.P. Hung, "A Feature of the Reaction Between Al and SiC Particles in an MMC", *Materials Characterization*, **47** (2001) pp. 75-77
- 21 - A.M. Davidson, D. Regener, "A Comparison of Aluminium-based Metal-matrix Composites Reinforced with Coated and Uncoated Particulate Silicon Carbide", *Composites Science and Technology*, **60** (2000) pp. 865-869
- 22 - S. Kalogeropoulou, C. Rado, N. Eustathopoulos, "Mechanisms of Reactive Wetting: The Wetting to Non-Wetting Case", *Scripta Materialia*, **41** (1999) pp. 723-728

- 23 - T.P. Swiler, R.E. Loehman, "Molecular Dynamics Simulations of Reactive Wetting in Metal-ceramic Systems", *Acta Materialia*, **48** (2000) pp. 4419-4424
- 24 - S.G. Fishman, "Interfacial Science of Structural Composites: Debonding Aspects", Proc. International Conference on Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, (1990)
- 25 - A. Velhinho, P.D. Sequeira, R. Martins, G. Vignoles, F. Braz Fernandes, J.D. Botas, L.A. Rocha, "Evaluation of Al/SiC Wetting Characteristics in Functionally Graded Metal-Matrix Composites by Synchrotron Radiation Microtomography", *Materials Science Forum*, **423-425** (2002) pp. 263-268
- 26 - A. Velhinho, P.D. Sequeira, R. Martins, G. Vignoles, F. Braz Fernandes, J.D. Botas, L.A. Rocha, "X-ray Tomographic Imaging of Al/SiCp Functionally Graded Composites Fabricated by Centrifugal Casting", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **200** (2003) pp. 295-302
- 27 - J.-M. Chaix, "Limites de l'Information en 2D", Proc. Journées d'Automne 2001 de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux, Paris - France (2001) pp. 80
- 28 - A. Velhinho, P.D. Sequeira, F. Braz Fernandes, J.D. Botas, L.A. Rocha, "Al/SiCp Functionally Graded Metal-matrix Composites Produced by Centrifugal Casting: Effect of Particle Grain Size on Reinforcement Distribution", *Materials Science Forum*, **423-425** (2002) pp. 257-262
- 29 - A. Velhinho, P.D. Sequeira, F. Braz Fernandes, J.D. Botas, L.A. Rocha, "Al/SiCp Functionally Graded Metal-Matrix Composites Produced by Centrifugal Casting: Influence of Casting Parameters on Reinforcement Distribution", Proc. XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, Natal - Brasil (2002) 6 pp.
- 30 - G. Peix, J.-M. Létang, D. Babot, "Microtomographie par Transmission de Rayons X", Proc. Journées d'Automne 2001 de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux, Paris - France (2001) pp. 76
- 31 - P.N. Bindumadhavan, H.K. Wah, O. Prabhakar, "Assessment of Particle -matrix Debonding in Particulate Metal Matrix Composites Using Ultrasonic Velocity Measurements", *Materials Science & Engineering A*, **A323** (2002) pp. 42-51
- 32 - J.P. Anson, R.A.L. Drew, J.E. Gruzleski, "The Surface Tension of Molten Aluminum and Al-Si-Mg Alloy Under Vacuum and Hydrogen Atmospheres", *Metallurgical and Materials Transactions B*, **30B** (1999) pp. 1027-1032
- 33 - P.K. Rohatgi, "Interfacial Phenomenon in Cast Metal-Ceramic Particle Composites", Proc. International Symposium on Interfaces in Metal-Matrix Composites, (1986) pp. 185-202
- 34 - S. Ray, "Porosity in Foundry Composites Prepared by Vortex Method", Proc. International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites, Chicago, Illinois, USA (1988) pp. 77-80
- 35 - G.S. Hanumanth, G.A. Irons, "Mixing and Wetting in Metal Matrix Composite Fabrication", Proc. International Conference on Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, (1990) pp. 41-46
- 36 - W. Wang, Z. Zhang, Y. Chen, X. Li, "SiC Particle Reinforced Aluminum Composites", Proc. International Conference on Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, (1990) pp. 203-207
- 37 - C.-H. Li, L. Nyborg, S. Bengtsson, R. Warren, I. Olefjord, "Reactions Between SiO₂ Binder and Matrix in δ -Al₂O₃/Al-Mg Composites", Proc. International Conference on Interfacial Phenomena in Composite Materials, (1989) pp. 253-257
- 38 - Z.P. Luo, Y.G. Song, S.Q. Zhang, "A TEM Study of the Microstructure of SiC_p/Al Composite Prepared by Pressureless Infiltration Method", *Scripta Materialia*, **45** (2001) pp. 1183-1189
- 39 - Z. Shi, J.-M. Yang, J.C. Lee, D. Zhang, H.I. Lee, R. Wu, "The Interfacial Characterization of Oxidized SiC_(p)/2014 Al Composites", *Materials Science and Engineering A*, **A303** (2001) pp. 46-53
- 40 - Y. Yasutomi, *et al.*, "Effects of the SiC/Al Interface Reaction on Fracture Behavior of a Composite Conductor Using SiC Fiber Reinforced Aluminum for Next Generation Power Equipment", *Journal of Materials Science*, **34** (1999) pp. 1583-1593
- 41 - X. Chen, G. Zhen, Z. Shen, "A TEM Study of the Interfaces and Matrices of SiC-coated Carbon Fibre/Aluminium Composites Made by the K₂ZrF₆ Process", *Journal of Materials Science*, **31** (1996) pp. 4297-4302

- 42 - V. Laurent, D. Chatain, N. Eustathopoulos, X. Dumant, "The Wetting Kinetics of Aluminium and Its Alloys on Single-Crystal SiC", Proc. International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites, Chicago, Illinois, USA (1988) pp. 27-31
- 43 - A.G. Evans, J.W. Hutchinson, Y. Wei, "Interface Adhesion: Effects of Plasticity and Segregation", *Acta Materialia*, **47** (1999) pp. 4093-4113
- 44 - W.R. Loué, W.H. Kool, "Effect of Rapid Solidification on Microstructure and Properties of Cast SiC_p/Al Metal Matrix Composites", Proc. International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites, Chicago, Illinois, USA (1988) pp. 327-333
- 45 - A. Mortensen, I. Jin, "Solidification Processing of Metal Matrix Composites", *International Materials Reviews*, **37** (1992) pp. 101-128

CAPÍTULO 8 – RESISTÊNCIA AO DESGASTE E À CORROSÃO DOS COMPÓSITOS Al/SiC_p COM GRADIENTE FUNCIONAL DE PROPRIEDADES

O essencial deste trabalho centrou-se na determinação de propriedades macroscópicas e características microestruturais dos FGMMC's produzidos por fundição centrífuga (Capítulo 6), bem como na análise, a um nível mais detalhado, da interface entre a matriz metálica e os reforços cerâmicos (Capítulo 7), em virtude das condicionantes que essa região impõe às propriedades e comportamentos daqueles materiais.

Contudo, não seria possível encerrar o trabalho sem considerar o desempenho dos FGMMC's em condições relacionadas com os tipos de solicitação inerentes às aplicações para as quais este tipo de material está sobretudo vocacionado: a produção, com custos reduzidos, de peças ligeiras resistentes ao desgaste (seguidores de cames, camisas de cilindros, válvulas e pistões, em motores de combustão interna; pastilhas e discos em sistemas de travagem; sapatas de lagartas para máquinas agrícolas e de construção e viaturas militares, etc.).

O presente capítulo será dedicado a uma análise do comportamento de FGMMC's produzidos em condições seleccionadas, simultaneamente dos pontos de vista **tribológico** e da **resistência à corrosão**, tendo em vista separar os efeitos de parâmetros relativos à presença das partículas de reforço no compósito, de influências resultantes de factores ambientais, concretamente as condições de lubrificação.

Procurará comparar-se a resistência ao desgaste em condições de **deslizamento a seco** de FGMMC's de matriz Al – 10 Si – 2 Mg, reforçados por partículas de SiC com 118,8 µm, com resultados existentes na literatura, referentes a FGMMC's preparados a partir de precursores *Duralcan*TM, reforçados por partículas do mesmo cerâmico, mas com 12 µm.

Complementarmente, o comportamento dos FGMMC's ensaiados a seco será comparado com o exibido por amostras similares testadas com recurso a lubrificação por água. Além de considerar isoladamente as resistências ao desgaste e à corrosão, será tentada uma abordagem integrada, tendente à compreensão das sinergias resultantes da ocorrência em simultâneo dos dois tipos de fenómeno – **tribocorrosão**.

Desta forma, procurará abordar-se o último dos objectivos indicados no Capítulo 1: o

estudo do comportamento ao desgaste e à corrosão em função das variáveis relacionadas com a população de reforços.

O essencial do trabalho contido neste capítulo foi oportunamente apresentado sob a forma de uma comunicação em encontro internacional [1].

O interesse pela generalidade dos MMC's demonstrado por sectores como as indústrias automóvel e aeroespacial advém em grande parte da sua vantajosa relação tenacidade/peso, a qual surge aliada à possibilidade de processamento mediante processos de fundição análogos aos utilizados com as ligas metálicas não reforçadas.

Para mais, como se verificou anteriormente, pode, através da variação controlada do teor de partículas cerâmicas entre a superfície e o interior da peça, passar-se de um MMC convencional a um FGMMC. Este último tipo de compósito oferece como vantagem potencial a combinação de uma elevada resistência ao desgaste, ao nível das regiões mais superficiais, e de uma tenacidade melhorada relativamente à de um MMC convencional, nas restantes regiões da peça [2-6].

Através de uma extensa série de trabalhos, Gomes *et al.* [7-11] procuraram caracterizar, do ponto de vista da resistência ao desgaste em condições de deslizamento a seco, o comportamento de FGMMC's produzidos a partir de um precursor *Duralcan™ F3S-20S*. Nesses estudos, a superfície oponente utilizada foi o ferro fundido nodular (NCI), tendo em conta que, em diversas aplicações reais, nomeadamente quando utilizados para o fabrico de componentes de motores de combustão interna, os dois tipos de material funcionam em contacto directo.

No entanto, estudos equivalentes em condições lubrificadas são potencialmente interessantes, seja porque é frequente a existência de algum tipo de lubrificação em condições reais de utilização, seja porque na presença de um fluido lubrificante, fenómenos concomitantes de corrosão são passíveis de intervir. Sucede que, apesar de se encontrarem separadamente disponíveis na bibliografia trabalhos referentes ao comportamento tribológico de diferentes tipos de MMC's do sistema Al/SiC [7-18], assim como à sua resistência à corrosão [19-22], o número de publicações referentes à tribocorrosão do mesmo tipo de MMC's é bastante limitado [1, 23-25], apesar de a interacção entre ambos os tipos de fenómeno ser de grande relevância no âmbito das aplicações destes materiais em engenharia [25].

8.1 – Apresentação e discussão de resultados

No presente estudo foram consideradas as amostras F14, F19, F20 e F23, a partir das quais foram maquinados discos de acordo com o anteriormente indicado no Capítulo 3. Os discos, apresentando uma superfície de ensaio de 12,6 cm², destinaram-se a permitir ensaiar a superfície exterior dos FGMMC's.

A par com ensaios de deslizamento a seco (DS) foram efectuados ensaios de tribocorrosão (TC), utilizando água destilada como electrólito e lubrificante. Se bem que, do ponto de vista das aplicações efectivas dos FGMMC's, a utilização deste fluido não corresponde a uma escolha realista, o seu emprego resultou de uma limitação prática – a inexistência de dados fiáveis relativos às características electrolíticas de fluidos lubrificantes clássicos. Paralelamente, quando comparada com aqueles fluidos lubrificantes, a água é um meio de reduzida complexidade, do ponto de vista químico, apresentando a vantagem adicional, no que se refere à corrosão, de os seus mecanismos de ataque serem bem conhecidos. A sua utilização neste trabalho, resultante deste conjunto de circunstâncias, constitui por isso um compromisso conscientemente assumido.

As principais características das amostras ensaiadas, e as correspondentes condições de ensaio, constam da Tabela 8.1.

Tabela 8.1 – Características das amostras testadas e correspondentes condições dos ensaios de tribocorrosão ou de deslizamento a seco. (adaptado de [1])

AMOSTRA	F19	F20	F23
Matriz	Al – 10 Si – 2 Mg		
Granulometria dos reforços d_R [μm]	118,8		
FUNDIÇÃO CENTRÍFUGA			
Condição	K		L
Temperatura de vazamento T_p [$^{\circ}\text{C}$]	850		
Temperatura do molde T_M [$^{\circ}\text{C}$]	25		
Duração da rampa de aceleração t_{MAX} [s]	5	5	17
Teor de reforços na superfície ensaiada f_A [%]	35,7	35,7	12,6
CONDIÇÕES DE ENSAIO			
Força normal F [N]	5		
Velocidade de deslizamento v [m s^{-1}]	0,3		
Distância total de deslizamento x [m]	50×10^3		
Tipo de ensaio	DS	TC	TC
Lubrificação	-	Água destilada	Água destilada
Superfície oponente	NCI Fe – 3,3 C – 2,0 Si – 0,5 Mn – 0,08 S (max.) – 0,2 P (max.)		

Através do conjunto de situações aí contempladas pretendeu-se avaliar o efeito das condições de deslizamento (factor extrínseco ao material), comparando os resultados das

amostras F19 (DS) e F20 (TC), bem como do teor de reforços (factor intrínseco) em condições lubrificadas por água, mediante a comparação entre os resultados correspondentes a F20 ($f_A = 35,7\%$) e F23 ($f_A = 12,6\%$).

Após os ensaios, os diferentes FGMMC's testados, bem como os pinos NCI correspondentes, foram objecto de observação por SEM, com vista à clarificação dos diferentes mecanismos intervenientes na degradação dos materiais.

A Tabela 8.2 apresenta os valores dos coeficientes de desgaste determinados para os discos FGMMC (K_D) e para os respectivos pinos NCI (K_P).

Tabela 8.2 – Coeficientes de desgaste determinados para os discos FGMMC (K_D) e os pinos NCI (K_P). TC designa um ensaio de tribocorrosão, com recurso a lubrificação por água, e DS um ensaio de deslizamento a seco. (adaptado de [1])

Amostra	F19	F20	F23
f_A [%]	35,7	35,7	12,6
d_R [μm]	118,8	118,8	118,8
Ensaio	DS	TC	TC
K_D [$\text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$]	$3,8 \times 10^{-8}$	145×10^{-8}	$12,7 \times 10^{-8}$
K_P [$\text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$]	$3,6 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-4}$

Deve ter-se em conta que, no caso dos ensaios TC, os coeficientes de desgaste, determinados a partir das variações de massa das amostras (*vide* Capítulo 3), reflectem dois efeitos combinados: o desgaste tribológico, que ocorre exclusivamente na pista originada pelo contacto entre ambas as superfícies oponentes, e o ataque químico, que, no caso dos discos, afecta também as regiões não afectadas pelo desgasteⁱ. Contudo, nas condições de realização dos presentes ensaios, não é possível quantificar a contribuição isolada de cada factor, ou do correspondente efeito sinérgico. Consequentemente, sempre que a discussão subsequente se apoiar na comparação entre os valores da Tabela 8.2, será orientada no sentido da avaliação dos efeitos globais da presença de lubrificação por água durante o deslizamento, sem procurar separar as contribuições de cada tipo de fenómeno.

ⁱ - No caso dos pinos, uma vez que toda a superfície livre participa no contacto tribológico, não faz sentido distinguir entre região desgastada e região não desgastada: durante os ensaios TC, toda a superfície é afectada de forma combinada pelos dois fenómenos. Portanto, por maioria de razão, os correspondentes coeficientes de desgaste contém uma contribuição resultante da corrosão.

A análise dos valores apresentados na Tabela 8.2 revela que os pinos NCI sofrem, em todos os casos, uma degradação consideravelmente mais acentuada do que os FGMMC's, mas os valores de K_P praticamente não são afectados pela alteração das condições de lubrificação ou pelas características dos compósitos contra os quais deslizam.

Já no que se refere aos FGMMC's, a presença de água parece desempenhar um importante papel na degradação do material, pois K_D aumenta cerca de 40 vezes ao passar da amostra F19 (DS) para a F20 (TC).

Complementarmente, ao comparar os valores de K_D correspondentes a amostras ensaiadas na presença de água, verifica-se que esse parâmetro mais do que decuplica quando se passa da amostra F23 ($f_A = 12,6\%$) para a amostra F20 ($f_A = 35,7\%$), revelando que, sob a acção da lubrificação por água, o teor de reforços desempenha igualmente um papel relevante. Este tipo de comportamento, agora registado na presença de água, encontra um paralelismo em observações constantes da literatura, referentes ao deslizamento a seco de pares tribológicos NCI / FGMMC's Al/SiCp baseados em *Duralcan*TM F3S-20S [8]; aí se refere que, embora numa fase inicial, K_D diminua com o aumento do teor de partículas de reforço, existe um valor crítico de f_R para lá do qual qualquer acréscimo desse teor conduz a um aumento significativo do desgaste do compósito, devido a uma insuficiente resistência à fadiga, responsável pela fractura da interface metal/cerâmico e eventualmente pelo arranque das partículas de reforço.

Considerando as alterações observáveis na superfície dos pinos NCI – Figura 8.1 – estes exibem sistematicamente um conjunto de estrias alinhadas segundo a direcção de deslizamento; além disso, as partículas de grafite são arrancadas ou exibem danos extensos, o que se coaduna com os valores elevados de K_P indicados na Tabela 8.2. Observou-se em todos os casos a existência de manchas dispersas, de tonalidade ligeiramente mais escura que a matriz ferrítica, aparentemente aderentes a esta; a extensão e abundância destas regiões foram consideravelmente maiores no caso do deslizamento a seco. Na Figura 8.1 os domínios correspondentes a cada região estão identificados como ZA (matriz ferrítica), ZB (grafite nodular) e ZC (manchas dispersas), correspondendo aos campos em que foram obtidos os espectros EDS da Figura 8.2.

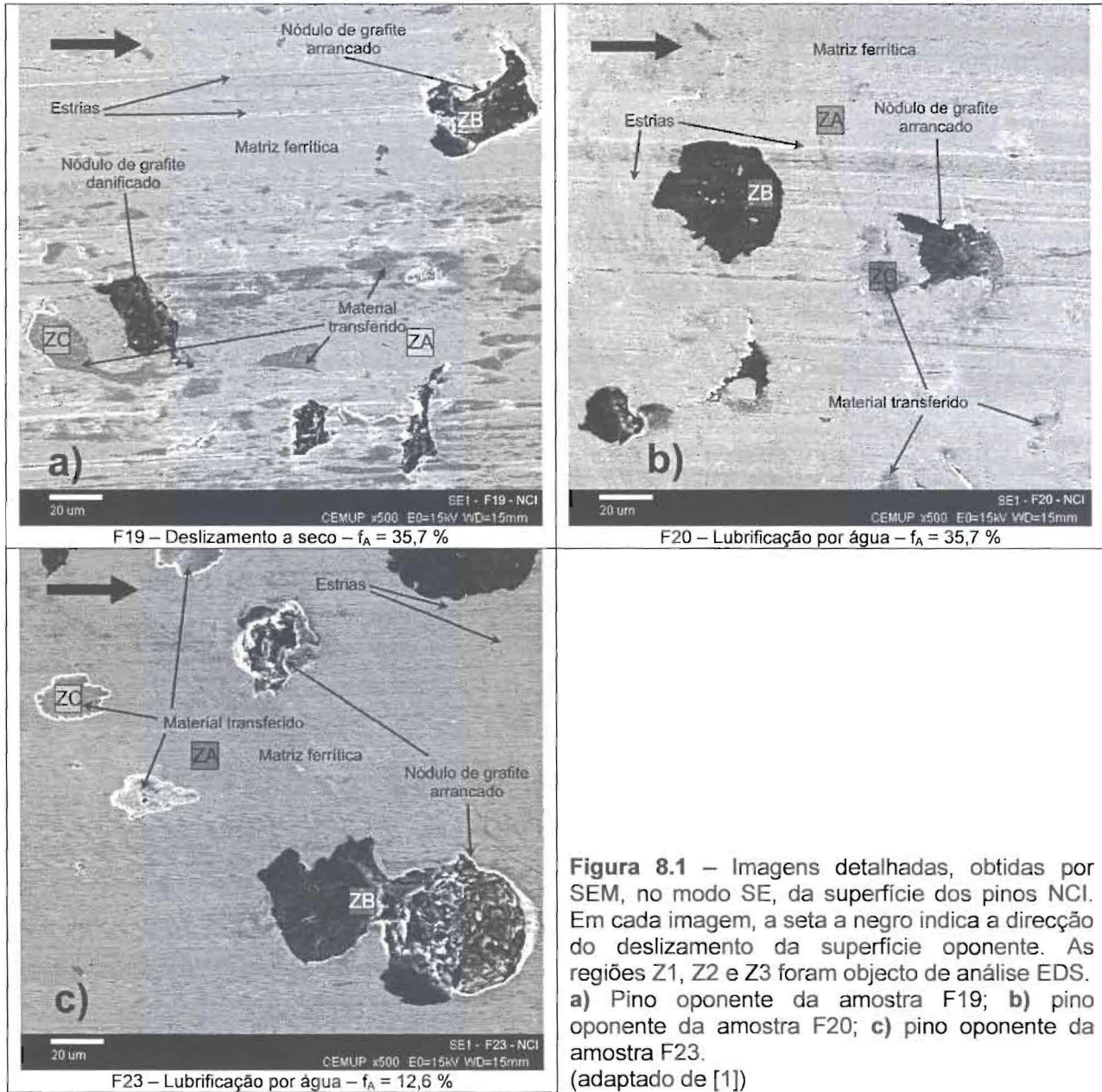


Figura 8.1 – Imagens detalhadas, obtidas por SEM, no modo SE, da superfície dos pinos NCI. Em cada imagem, a seta a negro indica a direcção do deslizamento da superfície oponente. As regiões Z1, Z2 e Z3 foram objecto de análise EDS. **a)** Pino oponente da amostra F19; **b)** pino oponente da amostra F20; **c)** pino oponente da amostra F23.

(adaptado de [1])

Quanto à matriz ferrítica (ZA), os correspondentes espectros EDS apresentam características semelhantes nos três casos, exibindo um conjunto de picos correspondentes ao ferro. Ocorre igualmente um pico devido ao silício, elemento que consta da composição de partida do ferro fundido. Surge também um pico pouco intenso de carbono, outro elemento presente inicialmente na matriz ferrítica, bem como na grafite, e um pico de oxigénio, indiciador de um certo grau de oxidação do material. No tocante à origem do Si e C presentes na matriz ferrítica (regiões ZA), a observação das micrografias da Figura 8.1 não torna plausível que qualquer daqueles elementos seja proveniente dos FGMMC's.



Figura 8.2 – Espectros EDS referentes às regiões identificadas nas micrografias da Figura 8.1 como ZA (matriz ferrítica), ZB (grafite) e ZC (óxidos) **a)** Amostra F19, matriz ferrítica; **b)** amostra F20, matriz ferrítica; **c)** amostra F23, matriz ferrítica; **d)** amostra F19, grafite; **e)** amostra F20, grafite; **f)** amostra F23, grafite; **g)** amostra F19, óxidos; **h)** amostra F20, óxidos; **i)** amostra F23, óxidos.

No que se refere à grafite (ZB), destaca-se em todos os casos, pela sua intensidade, o pico correspondente ao carbono. Também estão presentes, em todas as situações, picos pouco intensos correspondentes ao oxigénio e ao ferro, possivelmente correspondentes a material

arrastado da matriz ferrítica e depositado sobre a grafite ⁱⁱ. A ocorrência, nos pinos intervenientes nos ensaios TC, de um pico correspondente ao Si, que não surge quando do ensaio de deslizamento, parece corresponder igualmente a um fenómeno de transporte desde a matriz ferrítica até à superfície da grafite, tendo desta vez como veículo a água presente no sistema.

Nas regiões ZC, todos os espectros EDS exibem um pico predominante correspondente ao oxigénio. São também comuns a todos os casos picos bastante intensos correspondentes ao ferro, e de menor intensidade nos casos do silício e do alumínio, o qual ocorre exclusivamente nestas regiões. É assim possível que estas regiões sejam constituídas essencialmente por material transferido do FGMMC e esmagado contra a superfície do pino, caso em que, uma vez mais, os picos do ferro e do oxigénio resultariam em grande parte de uma contribuição do volume de interacção subjacente às regiões analisadas. Note-se que, para o pino correspondente à amostra F23 (TC), o pico do alumínio apresenta uma intensidade relativa elevada, superior à de qualquer dos picos do ferro, efeito possivelmente devido a uma maior espessura da região considerada para análise.

Ainda nas regiões ZC, mas apenas nos casos sujeitos à presença de água, os espectros EDS permitem igualmente identificar traços de cloro. A origem deste corresponderá em princípio a uma contaminação, a qual poderá ter origem na água utilizada como lubrificante (água destilada comercial). Uma segunda fonte de contaminação por cloro poderia corresponder à solução saturada de KCl presente no eléctrodo de referência; embora essa solução esteja separada do sistema por uma membrana, um defeito não detectado no eléctrodo, ou um erro de manipulação inadvertido poderiam igualmente estar na origem daquela contaminação. Uma terceira possibilidade, quanto à proveniência do cloro, corresponderia à sua libertação por algum dos materiais de natureza polimérica presentes no sistema: verniz de isolamento, película de *Parafilm*TM, *o-ring* de fixação, resina acrílica da célula de tribocorrosão, ou mesmo a cola utilizada na união dos componentes desta.

No caso dos pinos utilizados nos ensaios com lubrificação, além da presença das já

ⁱⁱ - No caso do Fe, poderá igualmente existir uma contribuição proveniente da parte do volume de interacção do feixe de electrões situada abaixo dos nódulos de grafite analisados.

referidas manchas de oxidação, comuns ao pino testado a seco, houve formação de uma rede muito fina de óxidos à superfície dos pinos, a qual não era observável com a ampliação correspondente às micrografias da Figura 8.1; essa ocorrência está exemplificada na micrografia da Figura 8.3, correspondente ao pino utilizado como superfície oponente da amostra F23 (TC).

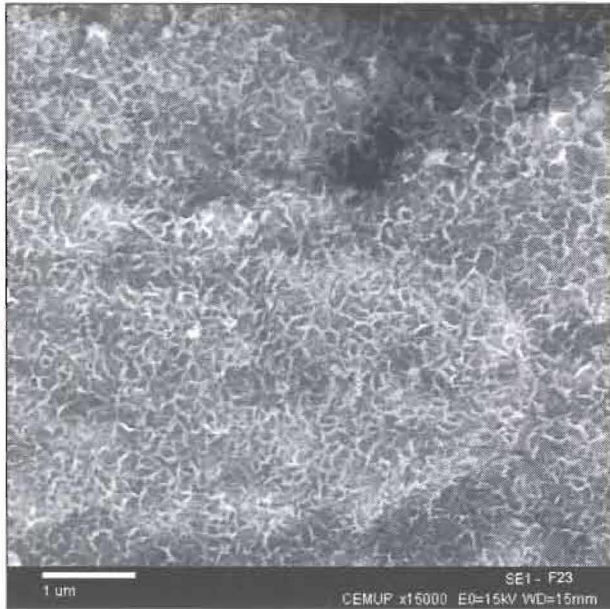


Figura 8.3 – Rede de óxidos formada à superfície do pino NCI utilizado como superfície oponente do FGMMC F23, em ambiente aquoso. Micrografia SEM, obtida no modo SE.

Na Figura 8.4 apresentam-se imagens obtidas por SEM, no modo de electrões retrodifundidos (BSE), representativas da morfologia da superfície das diferentes amostras ensaiadas. Em todos os casos ocorreu a deposição sobre a pista de desgaste de uma tribocamada protectora rica em Fe, apresentando sinais de oxidação, conforme se constatou por EDS; nas imagens apresentadas, essa tribocamada corresponde às áreas mais claras. A sua formação está de acordo com as indicações de Gomes *et al.* [7-13], que sistematicamente reportam, para condições de deslizamento a seco, a deposição sobre a pista de desgaste de MMC's *Duralcan*TM *F3S-20S* e de FGMMC's produzidos a partir destes de uma tribocamada protectora, constituída por material transferido do pino NCI e retido na superfície do compósito por um efeito de ancoragem em torno das partículas de SiC, ligeiramente protuberantes em relação à matriz, tal como foi exposto em detalhe no Capítulo 2.

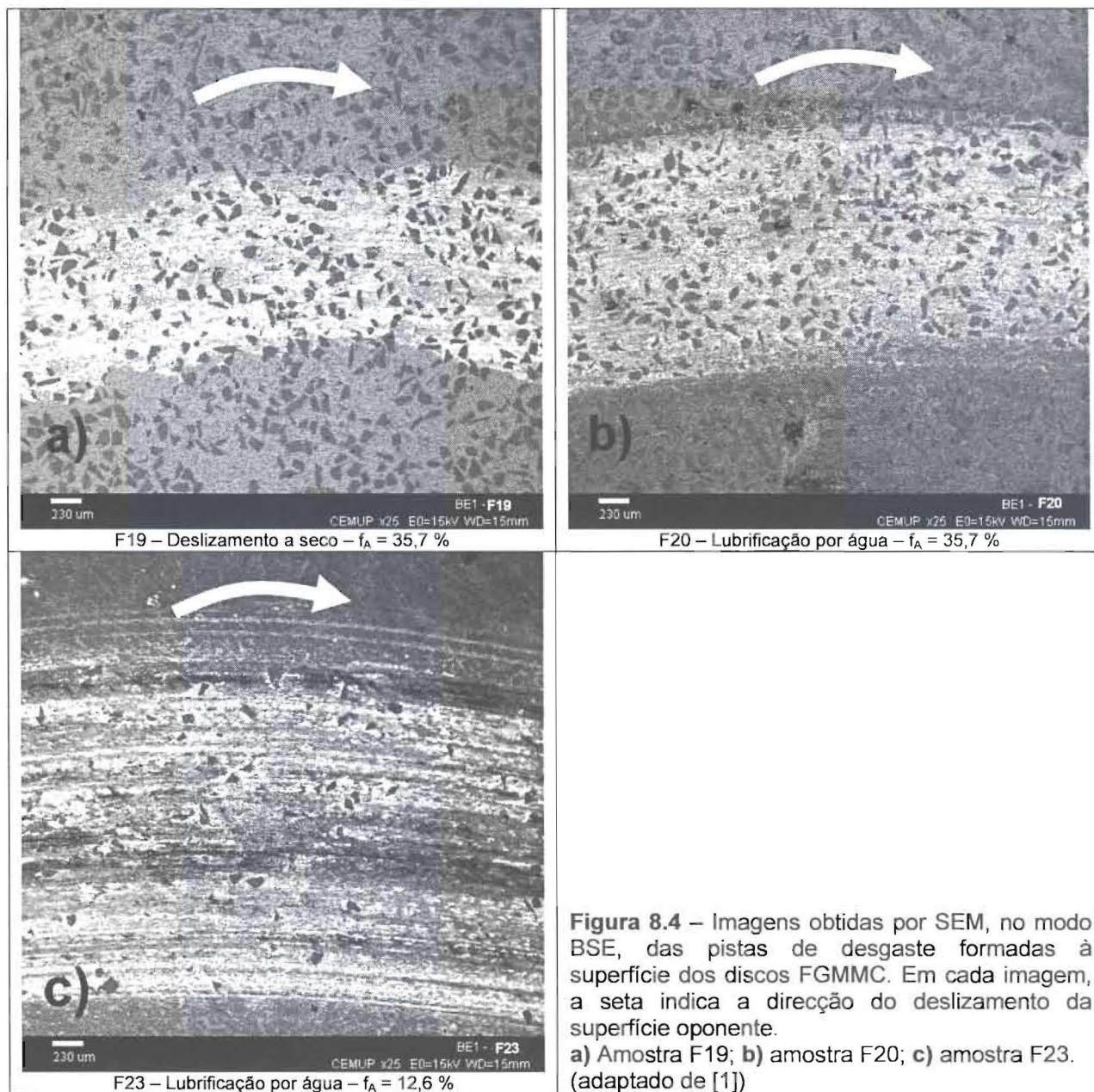


Figura 8.4 – Imagens obtidas por SEM, no modo BSE, das pistas de desgaste formadas à superfície dos discos FGMMC. Em cada imagem, a seta indica a direcção do deslizamento da superfície opoente. a) Amostra F19; b) amostra F20; c) amostra F23. (adaptado de [1])

Outro aspecto evidenciado pela observação das imagens incluídas na Figura 8.4 relaciona-se com o facto de a tribocamada apresentar contornos mais regulares no caso das amostras lubrificadas por água, relativamente à amostra não lubrificada. Este aspecto parece indicar que o meio aquoso, pelo seu efeito lubrificante, tendente a reduzir o atrito e a consequente vibração entre as superfícies opoentes, permite um contacto mais regular entre estas, permitindo desse modo que a deposição da tribocamada se processe mais homogeneamente. No entanto, a este mecanismo, que em princípio deveria conduzir a uma protecção acrescida do FGMMC, parece sobrepor-se uma degradação do material devida aos efeitos corrosivos da água, conforme revelado pelos valores de K_D da Tabela 8.2.

A Figura 8.5 apresenta um detalhe, registado no modo BSE, correspondente à tribocamada formada na amostra F23 (ensaio lubrificado, $f_A = 12,6\%$); na micrografia identificam-se diferentes regiões, cujos espectros EDS são igualmente apresentados na figura.

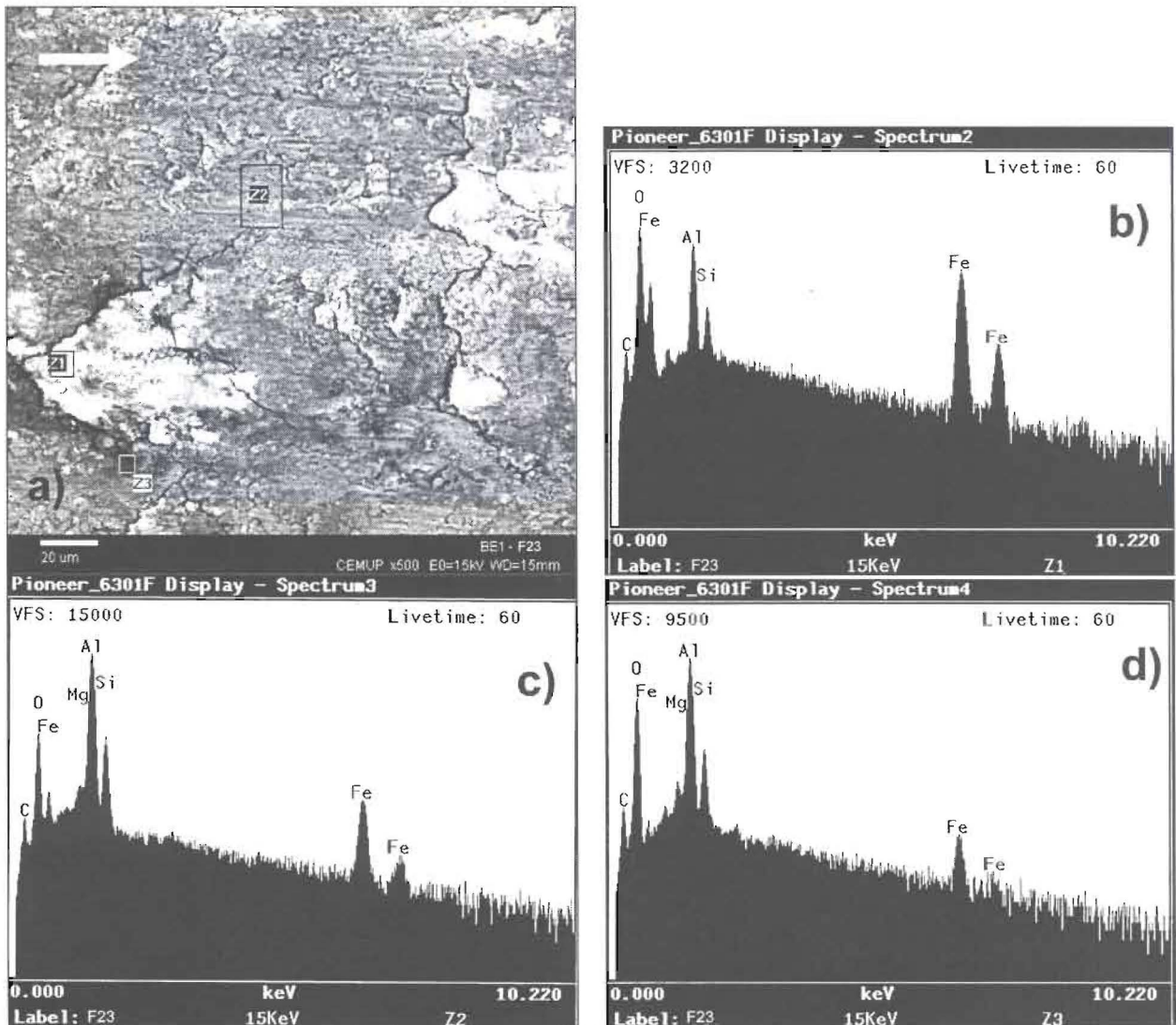


Figura 8.5 – a) Imagem detalhada, obtida por SEM, no modo BSE, da pista de desgaste formada à superfície da amostra F23 (lubrificação por água – $f_A = 12,6\%$); a seta indica a direcção do deslizamento da superfície opoente; as regiões Z1, Z2 e Z3 foram objecto de análise EDS; b) espectro EDS da região Z1; c) espectro EDS da região Z2; d) espectro EDS da região Z3. Em todos os espectros, a intensidade do sinal detectado está representada numa escala logarítmica.

Em todos os casos estão presentes picos correspondentes ao alumínio, silício e carbono, bem como um pico intenso do oxigénio e um conjunto de picos do ferro. Conjugando as informações da imagem BSE e dos espectros EDS, torna-se possível identificar a região Z1, que apresenta simultaneamente um brilho mais intenso na imagem BSE, indicativa da presença de maior teor de elementos pesados, e picos de Fe

proporcionalmente mais intensos que as restantes regiões, como correspondendo maioritariamente a material transferido do pino NCI, e possivelmente objecto de mistura mecânica com o material da matriz do FGMMC. Não obstante, regista-se igualmente a presença de ferro nas regiões Z2 e Z3, as quais parecem ser quimicamente semelhantes; no entanto, dadas as proporções mais reduzidas em que se encontra, e o brilho diminuto observável na imagem BSE, o ferro presente nestas regiões estará possivelmente na forma de um filme de reduzida espessura depositado à superfície do compósito. Paralelamente, todas as regiões analisadas apresentam sinais de oxidação do material.

É de assinalar que, apesar da ausência do meio aquoso, a amostra F19 (deslizamento a seco, $f_A = 35,7\%$) exhibe igualmente regiões semelhantes a Z1, bem como a presença de teores de ferro nas restantes regiões da pista de desgaste, e ainda uma oxidação generalizada das regiões analisadas.

Consequentemente, o principal efeito resultante da presença de água não deverá estar relacionado com a deposição da tribocamada, a qual não parece ser significativamente afectada, quanto à sua localização ou composição química, pelas condições de lubrificação.

Quanto à oxidação generalizada das tribocamadas observadas, deverá resultar de efeitos distintos, consoante se trate de ensaios a seco ou com presença de lubrificação. Efectivamente, no caso dos ensaios a seco, a fricção entre as superfícies oponentes conduz a uma elevação localizada da temperatura, responsável pela oxidação térmica do material em contacto [12, 26]. Em meio aquoso, tal aquecimento é em grande medida evitado, mas em contrapartida o próprio fluido actua como agente oxidante, mediante a corrosão electroquímica [18].

A topografia da pista de desgaste dos FGMMC's é evidenciada nas micrografias da Figura 8.6, obtidas em modo SE. Além de um ligeiro estriamento da superfície segundo a direcção de deslizamento, observa-se que as partículas de reforço exibem um fâcies plano, com aspecto tabular, resultante de um efeito de abrasão. Adicionalmente, embora não seja o aspecto mais evidente à escala de observação utilizada, pode verificar-se que as partículas se encontram ligeiramente salientes relativamente à matriz metálica – aspecto mais facilmente identificável na Figura 8.7. Estas características são indicativas da actuação das partículas de SiC como elementos de suporte de carga, desempenhando desse modo um papel protector da restante superfície do material. Como no caso do efeito de ancoragem da tribocamada

transferida, este comportamento coincide com o anteriormente reportado por Gomes *et al.* ao estudar o deslizamento a seco de MMC's *Duralcan*TM *F3S-20S* e FGMMC's produzidos a partir dos mesmos [7-13].

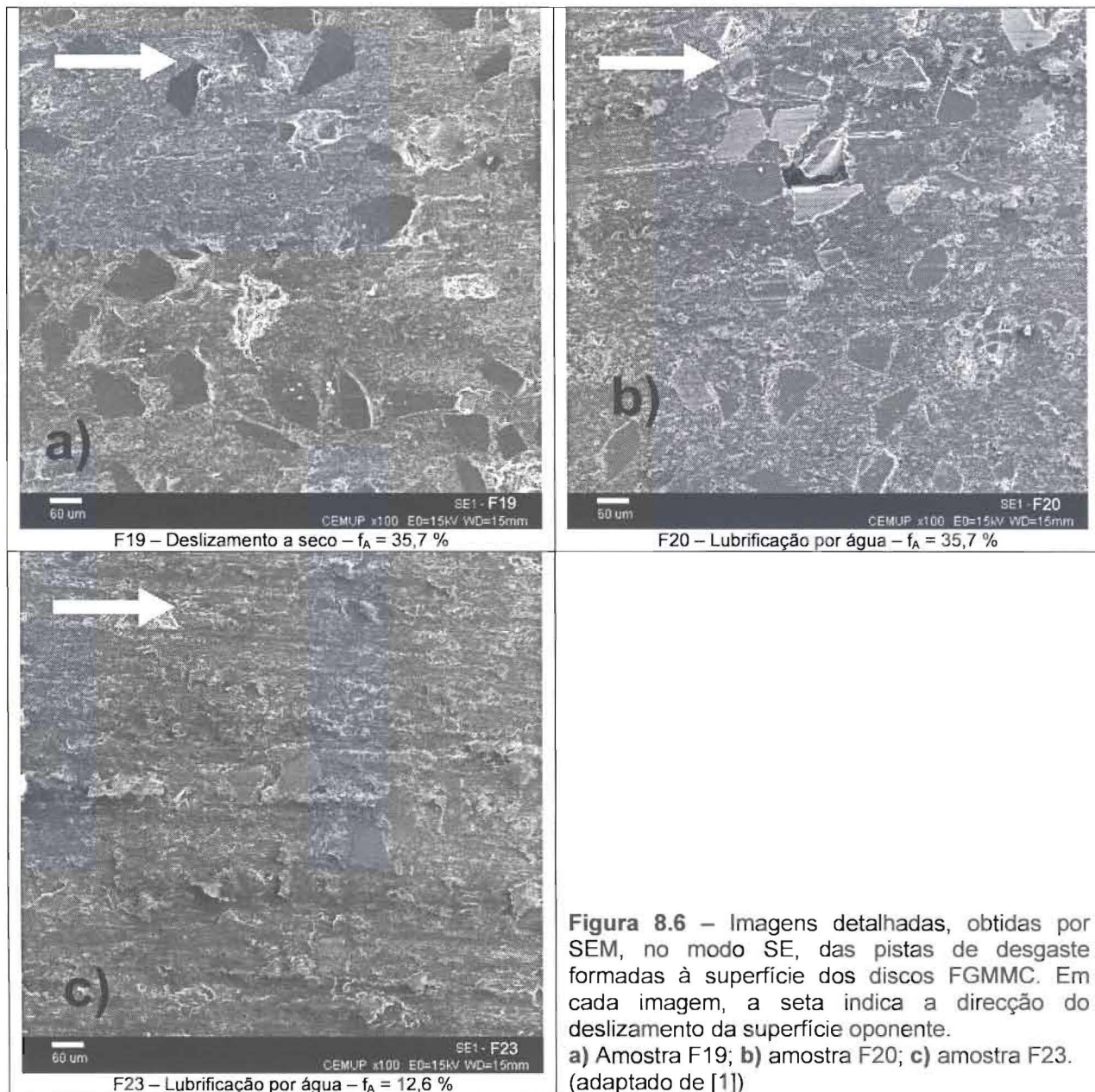


Figura 8.6 – Imagens detalhadas, obtidas por SEM, no modo SE, das pistas de desgaste formadas à superfície dos discos FGMMC. Em cada imagem, a seta indica a direcção do deslizamento da superfície opoente.

a) Amostra F19; **b)** amostra F20; **c)** amostra F23. (adaptado de [1])

No entanto, no presente trabalho, foi ainda observada uma tendência generalizada das partículas de SiC para serem arrancadas catastroficamente da matriz, cessando dessa forma o seu desempenho protector enquanto agentes de suporte de carga e de retenção da tibocamada transferida. Esse tipo de ocorrência pode ser observada na Figura 8.7.

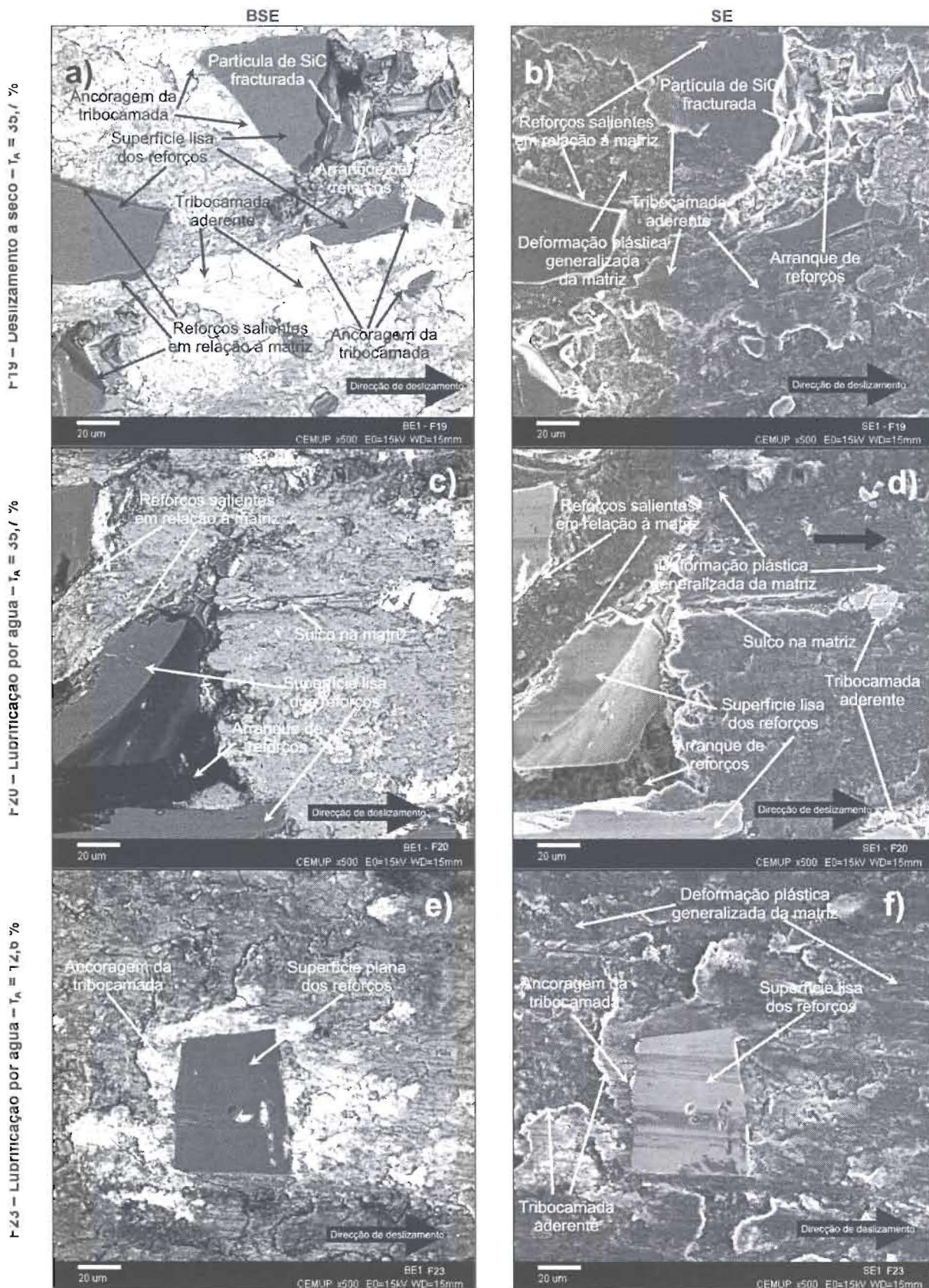


Figura 8.7 – Imagens detalhadas, obtidas por SEM, das pistas de desgaste formadas à superfície dos discos FGMMC. a), b) Amostra F19; c), d) amostra F20; e), f) amostra F23.

O arranque das partículas de reforço aparentou ser mais frequente nas amostras lubrificadas por água e, nesta condição de lubrificação, no caso da amostra F20, contendo um teor mais elevado de reforços; ambas as tendências são perfeitamente concordantes com os valores de K_D indicados na Tabela 8.2.

A inexistência, confirmada no capítulo anterior, de uma efectiva camada de reacção ao nível da interface matriz/reforço poderá constituir um factor potenciador deste comportamento, facilitando o arranque das partículas de SiC, independentemente das condições de lubrificação. Além disso, conforme se referiu no Capítulo 2, a água tende a reagir com o alumínio preferencialmente ao longo das interfaces Al/SiC [18], dado que constituem locais onde a camada passivante se encontra interrompida e que apresentam frequentemente pares galvânicos, produtos de reacção ou microfissuras [25], o que, sob a acção repetida do deslizamento do pino, é susceptível de provocar uma fractura quimicamente induzida dessa região [18], constituindo uma contribuição adicional para tornar efectivo o arranque das partículas nas amostras sujeitas a lubrificação. Finalmente, as abundâncias relativas de reforços nas amostras F20 ($f_A = 35,7\%$) e F23 ($f_A = 12,6\%$) permitem explicar que o arranque de partículas tenha sido menos frequente no segundo caso: o teor de reforços mais reduzido, traduzindo-se numa menor extensão da área total de interface, representa também um número mais reduzido de locais propícios ao ataque químico.

A Figura 8.7 permite igualmente observar que nem sempre as partículas de SiC são integralmente arrancadas, sofrendo por vezes fractura durante o processo, caso em que parte da partícula permanece retida na matriz.

Adicionalmente, a figura revela aspectos anteriormente referidos, como sejam o fâcies liso e saliente relativamente à matriz metálica da superfície emergente dos reforços cerâmicos, ou a presença da tribocamada aderente à superfície da matriz, ancorada pelas partículas de SiC.

Pode ainda observar-se a extensa deformação plástica apesar de tudo exibida pela matriz metálica, com indícios de delaminação e ocorrência esporádica de sulcos profundos (*ploughing*).

No caso do ensaio de deslizamento a seco (amostra F19), foi possível recolher e analisar os resíduos soltos de desgaste. A Figura 8.8a) mostra uma micrografia SEM,

evidenciando que os mesmos apresentam dimensões muito variáveis ($\approx 1-100 \mu\text{m}$), e uma morfologia irregular.

O correspondente espectro EDS, obtido mediante a análise de um campo alargado, consta da Figura 8.8b). Nele pode observar-se um pico bastante intenso devido ao oxigénio, indicativo da presença de material termicamente oxidado. São igualmente visíveis picos intensos devidos à presença de ferro, bem como outros correspondentes a alumínio, silício e carbono.

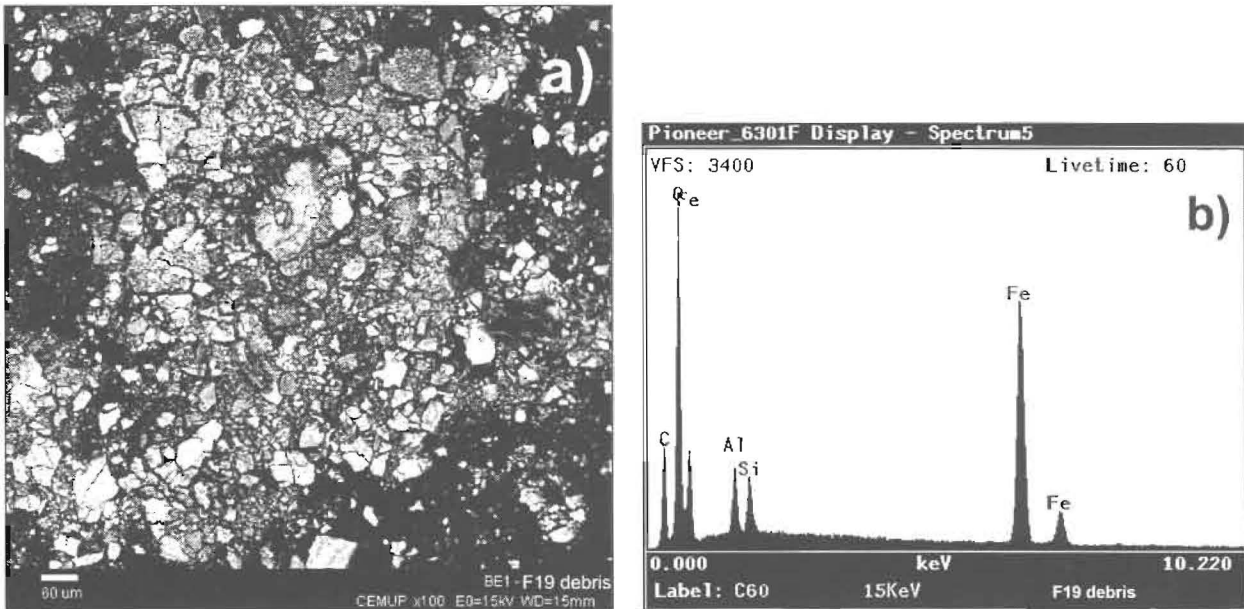


Figura 8.8 – a) Resíduos soltos de desgaste, provenientes do ensaio de deslizamento a seco, observados por SEM, no modo BSE; b) espectro EDS referente a uma região alargada da imagem anterior.

Segundo observações de Gomes *et al.* [8, 11], que estudaram o comportamento em condições de deslizamento contra pinos NCI semelhantes aos do presente trabalho de MMC's *Duralcan*TM F3S-20S e FGMMC's produzidos por centrifugação longitudinal a partir dos mesmos MMC's, resíduos de desgaste semelhantes aos agora observados correspondem a uma combinação de partículas de pequenas dimensões, resultantes do atrito directo entre as rugosidades de ambas as superfícies do par tribológico, e de material mais grosseiro relacionado com a remoção de tribocamadas aderentes à superfície do compósito.

Em virtude da presença de água, também as regiões da superfície dos FGMMC's situadas fora da pista de desgaste podem, em princípio, sofrer alterações durante os ensaios de tribocorrosão. Esse aspecto é evidenciado pelos espectros EDS da Figura 8.9 referentes a tais

regiões. Aí podem encontrar-se, na generalidade dos casos, picos correspondentes ao alumínio, magnésio, silício, carbono e oxigénio. Porém, os espectros das amostras F20 e F23 (TC) exibem igualmente picos devidos ao ferro, os quais estão ausentes do espectro da amostra F19 (DS). Verifica-se portanto que as amostras lubrificadas apresentam sinais de deposição de ferro, sob forma oxidada, fora da pista de desgaste, algo que não sucede no caso da amostra não lubrificada. Este aspecto sugere que a água funciona como agente transportador de material em solução do pino NCI para a generalidade da superfície do disco.

Note-se que a presença de oxidação em regiões não sujeitas a desgaste, no caso da amostra ensaiada sem lubrificação (F19), é compreensível à luz do aquecimento generalizado da mesma durante o ensaio.

Assinale-se ainda, na Figura 8.9b) (amostra F20) a presença espúria de uma contaminação por vanádio, cuja origem não pôde ser esclarecida.

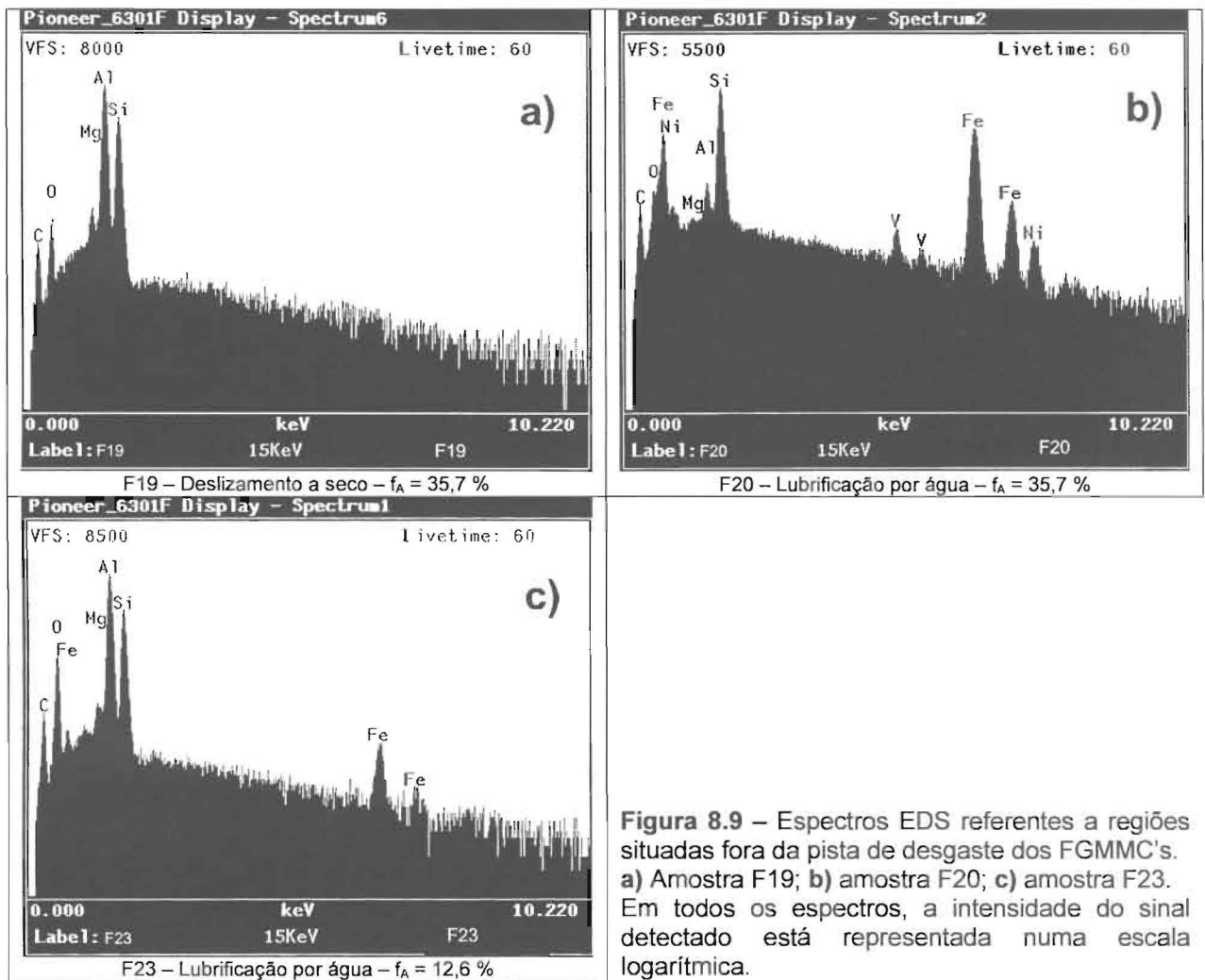


Figura 8.9 – Espectros EDS referentes a regiões situadas fora da pista de desgaste dos FGMMC's. a) Amostra F19; b) amostra F20; c) amostra F23. Em todos os espectros, a intensidade do sinal detectado está representada numa escala logarítmica.

As curvas de potencial em circuito aberto (OCP) no decurso dos ensaios em condições de lubrificação por água são apresentadas na Figura 8.10.

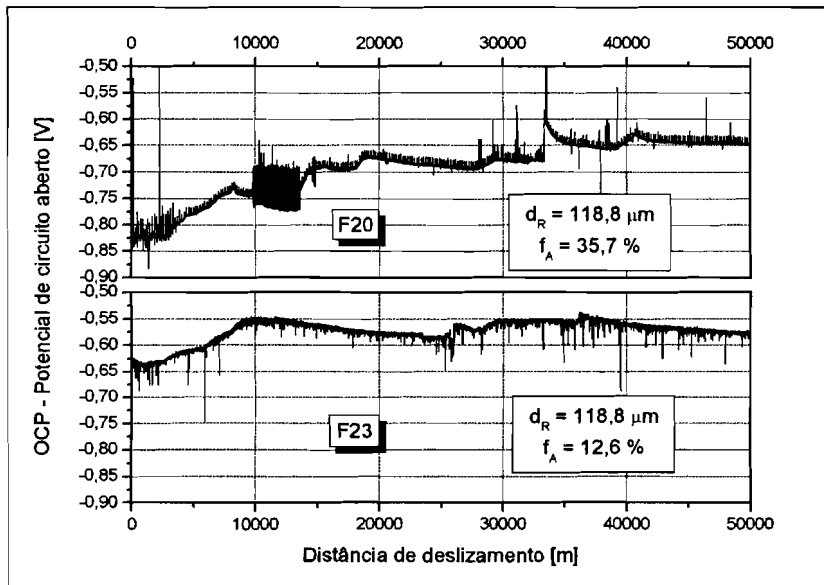


Figura 8.10 – Curvas de OCP correspondentes aos ensaios de tribocorrosão. (adaptado de [1])

Deve ter-se em conta que, nas condições de ensaio utilizadas, OCP representa o potencial do par galvânico constituído pelo disco (FGMMC) e pelo pino (NCI). Paralelamente, aquele parâmetro reflecte em simultâneo o estado do material não desgastado do disco e do material sujeito a desgaste pertencente a ambas as superfícies do par deslizante. Nestas condições, de acordo com Ponthiaux *et al.*, é previsível a formação de pares galvânicos entre regiões desgastadas e não desgastadas, dependendo dos OCP's intrínsecos dos materiais presentes na superfície de ambas as regiões, da razão entre as áreas das mesmas, e das suas posições relativas; a formação de pares galvânicos será ainda influenciada pelos mecanismos e cinética das reacções anódicas e catódicas nas duas regiões [27]. Como tal, é necessário enfatizar a chamada de atenção efectuada quando da apresentação dos coeficientes de desgaste da Tabela 8.2: enquanto os fenómenos de desgaste dizem respeito estritamente à pista de desgaste, os fenómenos de corrosão abarcam a totalidade da superfície livre das amostras, pelo que as variações de massa registadas – e os valores de K_D delas resultantes – resultam de contribuições de ambos os tipos de fenómeno.

Tendo presente esta reserva, é ainda assim possível observar que as curvas da Figura 8.10 são genericamente concordantes com os correspondentes coeficientes de desgaste e as observações por SEM anteriormente apresentadas. Em ambos os casos ocorre um período, que se estende por $\approx 10^4$ m, durante o qual o incremento gradual de OCP sugere uma

acumulação progressiva de uma camada protectora. Após esse período, a curva de OCP da amostra F23 ($f_A = 12,6\%$; $K_D = 12,7 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$) basicamente estabiliza, enquanto o OCP da amostra F20 ($f_A = 35,7\%$; $K_D = 145 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$) evolui gradualmente, através de um conjunto de patamares, em direcção a potenciais mais elevados; contudo, em ambos os casos observam-se variações abruptas, irregularmente espaçadas, as quais são mais frequentes e apresentam maior amplitude no caso de F20.

Embora OCP não seja um parâmetro de natureza cinética, indirectamente o seu valor reflecte a espessura de uma camada passivante formada à superfície do material: o potencial torna-se progressivamente mais positivo à medida que a resistência eléctrica da referida camada (ou seja, que a sua espessura) aumenta. Além da camada passivante formada como resultado da corrosão electroquímica da região não sujeita a desgaste, a tribocamada, sendo constituída por material parcialmente oxidado, deverá igualmente contribuir para um aumento da resistência superficial do material, e indirectamente de OCP.

No caso presente, cada ensaio de tribocorrosão foi precedido por um período destinado à passivação da superfície do FGMMC. Quando o ensaio se inicia, a camada passivante entretanto formada é em princípio removida da região correspondente à pista de desgaste. Continuando a água a estar presente no sistema, o material assim exposto tenderá a reagir no sentido da reconstituição da camada passivante, o que será dificultado pela acção contínua do deslizamento do pino. Contudo, os mecanismos de desgaste motivados por esse mesmo deslizamento deverão ter como consequência a progressiva deposição, à superfície do compósito, da tribocamada constituída por material transferido do pino. O período inicial de 10^4 m , evidente nas curvas da Figura 8.10, deverá assim corresponder à sua progressiva acumulação. Segundo Gomes *et al.* [7], uma das consequências da formação de uma tribocamada estável consiste na redução da capacidade abrasiva das partículas de SiC do MMC, e a consequente redução do desgaste sofrido pelo pino NCI, por um efeito de auto-lubrificação. No contexto em discussão, tal significa que, à medida que progride a acumulação da tribocamada na pista de desgaste, a degradação do pino por abrasão se vai reduzindo, pelo que o sistema tenderá a atingir um regime estável, no qual a taxa de deposição da tribocamada se reduz. O início desse regime deverá corresponder à estabilização do valor de OCP.

Contudo, o sistema pode ainda pontualmente ser perturbado por episódios súbitos de remoção catastrófica de material – devido ao arranque de partículas de SiC e/ou à desestabilização da tribocamada nelas ancorada – a que se seguirá uma acumulação renovada

de material transferido do pino, de modo a reconstituir a camada protectora.

Por conseguinte, é sintomático que a curva de OCP correspondente à amostra F23 ($f_A = 12,6\%$; $K_D = 12,7 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$) apresente menor número dessas variações abruptas que a amostra F20 ($f_A = 35,7\%$; $K_D = 145 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$), possivelmente como resultado da sua menor propensão, anteriormente discutida, a sofrer arranque das partículas de reforço durante o deslizamento. Por outras palavras, a curva mais estável de OCP de F23 pode ser considerada indicativa da presença de uma tribocamada mais estável na pista de desgaste, correspondendo desse modo ao reduzido coeficiente de desgaste determinado para essa amostra.

8.2 – Conclusões

Ao longo do presente capítulo, procurou averiguar-se o comportamento de FGMMC's produzidos por fundição centrífuga a partir de um MMC de matriz Al – 10 Si – 2 Mg, reforçado por partículas de SiC, quando submetido a desgaste por deslizamento, com ou sem lubrificação por água. Além dos efeitos da lubrificação, investigou-se a influência do teor de reforços na resposta do material, em termos de resistência simultânea ao desgaste e à corrosão.

Dos resultados analisados, conclui-se que, durante o contacto tribológico entre os FGMMC's e pinos de ferro fundido nodular, a água, pelo seu efeito de redução do atrito, permite a formação de uma tribocamada mais regular na pista de desgaste.

No entanto, a presença de água aumenta significativamente o desgaste sofrido pelos FGMMC's, ao facilitar o arranque, de forma catastrófica, das partículas de SiC, o que tem como consequências: fazer cessar o seu desempenho enquanto elementos de suporte de carga e locais propícios à ancoragem da tribocamada protectora; renovar a superfície exposta ao ambiente corrosivo, permitindo desse modo o estabelecimento de novos pares galvânicos entre regiões desgastadas e não sujeitas a desgaste.

Quanto ao teor de reforços do compósito, verificou-se que, na presença de água, o seu aumento se traduz num desempenho menos satisfatório do material, no que respeita à sua resistência ao desgaste.

Em relação às regiões do FGMMC não sujeitas a desgaste, a água desempenha um papel como agente transportador de material proveniente do ferro fundido nodular, que recobre a generalidade da superfície do disco.

Considerando o efeito sobre as superfícies oponentes em ferro fundido nodular, estas sofreram, em todas as condições ensaiadas, danos mais generalizados do que os FGMMC's Al/SiC_p, mas os correspondentes coeficientes de desgaste praticamente não foram afectados pela variação das condições de lubrificação, e apenas o foram ligeiramente pela alteração do teor de reforços dos compósitos.

No que se refere à monitorização do potencial em circuito aberto do sistema tribológico, esse parâmetro permite, pelo menos de forma indirecta, obter informações relativas aos processos de acumulação da tribocamada e de remoção da mesma ou de partículas de reforço no decurso do deslizamento lubrificado.

Foi assim possível determinar que ambas as amostras testadas nessas condições apresentam um período com duração equivalente, $\approx 10^4$ m, durante o qual ocorre uma acumulação progressiva de material na pista de desgaste. Findo esse período, a amostra contendo um teor mais reduzido de partículas de reforço revelou possuir uma tribocamada mais estável, apresentando um menor número de episódios de remoção catastrófica de material.

8.3 – Considerações finais

O tema do presente capítulo constitui a etapa final da sequência inicialmente proposta de acompanhamento das diferentes fases que conduzem da selecção dos materiais de partida à utilização de um compósito centrifugado Al/SiC_p com gradiente funcional de propriedades.

Como é natural num trabalho desta natureza, nem todos os domínios abordados puderam ser tratados com igual profundidade, tendo sido dada a primazia às questões relativas ao processamento dos compósitos por fundição centrífuga, e à sua caracterização microestrutural.

No próximo capítulo procurar-se-ão sintetizar as conclusões mais significativas obtidas ao longo do trabalho, e ainda – segundo uma perspectiva de acordo com a qual o trabalho científico corresponde a uma evolução contínua, não sendo cada trabalho parcelar, uma vez concluído, mais do que uma base que permite iniciar a marcha na etapa seguinte da caminhada – elaborar um conjunto de indicações relativamente às que são, na óptica do autor, algumas das vias mais interessantes ainda por explorar no domínio dos FGMMC's Al/SiC_p produzidos por fundição centrífuga.

8.4 – Bibliografia

- 1 - A. Velhinho, J.D. Botas, E. Ariza, J.R. Gomes, L.A. Rocha, "Tribocorrosion Studies in Centrifugally Cast Al-matrix SiC_p-reinforced Functionally Graded Composites", *Proc. Materiais 2003 - 2nd International Materials Symposium, Campus da Caparica - Portugal (2003)* 5 pp.
- 2 - L.A. Rocha, A.E. Dias, D. Soares, C.M. Sá, A.C. Ferro, "Influence of Centrifugal Casting Parameters on the Structure and Properties of Al-Si/SiC_p FGMs", *Ceramic Transactions*, **114** (2001) pp. 467-474
- 3 - L.A. Rocha, P.D. Sequeira, A. Velhinho, C.M. Sá, "Aluminium Matrix Composites Produced by Centrifugal Casting: Microstructural Aspects", *Proc. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, Uberlândia - MG - Brasil (2001)* pp. 381-388
- 4 - A. Velhinho, P.D. Sequeira, F.B. Fernandes, J.D. Botas, L.A. Rocha, "Al/SiC_p Functionally Graded Metal-Matrix Composites Produced by Centrifugal Casting: Influence of Casting Parameters on Reinforcement Distribution", *Proc. XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, Natal - Brasil (2002)* 6 pp.
- 5 - A. Velhinho, P.D. Sequeira, R. Martins, G. Vignoles, F.B. Fernandes, J.D. Botas, L.A. Rocha, "Evaluation of Al/SiC Wetting Characteristics in Functionally Graded Metal-Matrix Composites by Synchrotron Radiation Microtomography", *Materials Science Forum*, **423-425** (2002) pp. 263-268
- 6 - A. Velhinho, P.D. Sequeira, R. Martins, G. Vignoles, F.M.B. Fernandes, J.D. Botas, L.A. Rocha, "X-ray Tomographic Imaging of Al/SiC_p Functionally Graded Composites Fabricated by Centrifugal Casting", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **200** (2003) pp. 295-302
- 7 - J.R. Gomes, A.S. Miranda, D. Soares, A.E. Dias, L.A. Rocha, S.J. Crnkovic, R.F. Silva, "Tribological Characterization of Al-Si/SiC_p Composites: MMC's vs. FGM's", *Ceramic Transactions*, **114** (2001) pp. 579-586
- 8 - J.R. Gomes, A.S. Miranda, L.A. Rocha, R.F. Silva, "Effect of Functionally Graded Properties on the Tribological Behavior of Aluminium Matrix Composites", *Key Engineering Materials*, **230-232** (2002) pp. 271-274
- 9 - J.R. Gomes, A.S. Miranda, L.A. Rocha, S.J. Crnkovic, V. Silva, R.F. Silva, "Tribological Behaviour of SiC Particulate Reinforced Aluminium Alloy Composites in Unlubricated Sliding Against Cast Iron", *International Journal of Applied Mechanics and Engineering*, **7** (2002) pp. 791-802
- 10 - J.R. Gomes, S.J. Crnkovic, L.A. Rocha, A.S. Miranda, "Papel da Camada Transferida/Camada Mista Mecânica no Desgaste de Compósitos de Matriz de Alumínio", *Proc. 8^{as} Jornadas Portuguesas de Tribologia, Coimbra, Portugal (2002)* pp. 71-74

- 11 - J.R. Gomes, L.A. Rocha, S.J. Crnkovic, R.F. Silva, A.S. Miranda, "Friction and Wear Properties of Functionally Graded Aluminum Matrix Composites", *Materials Science Forum*, **423-425** (2003) pp. 91-95
- 12 - S.J. Crnkovic, A.S. Miranda, J.R. Gomes, "Influência da Velocidade de Deslizamento no Desgaste do Par Tribológico Compósito Al-Si/SiCp - Ferro Fundido", Proc. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, (2001) pp. 26-32
- 13 - S.J. Crnkovic, A.S. Miranda, J.R. Gomes, "Influência da Temperatura no Comportamento Tribológico do Par Compósito Al-Si/SiCp-Ferro Fundido", Proc. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, Brasil (2002) 6 pp.
- 14 - A.T. Alpas, J. Zhang, "Effect of SiC Particulate Reinforcement on the Dry Sliding Wear of Aluminium-silicon Alloys (A356)", *Wear*, **155** (1992) pp. 83-104
- 15 - B.N.P. Bai, B.S. Ramasesh, M.K. Surappa, "Dry Sliding Wear of A356-Al-SiC_p Composites", *Wear*, **157** (1992) pp. 295-304
- 16 - B. Venkataraman, G. Sundararajan, "The Sliding Wear Behaviour of Al-SiC Particulate Composites - I. Macrobehaviour", *Acta Materialia*, **44** (1996) pp. 451-460
- 17 - B. Venkataraman, G. Sundararajan, "The Sliding Wear Behaviour of Al-SiC Particulate Composites - II. The Characterization of Subsurface Deformation and Correlation with Wear Behaviour", *Acta Materialia*, **44** (1996) pp. 461-473
- 18 - M. Bai, Q. Xue, "Investigation of Wear Mechanism of SiC Particulate-reinforced Al-20Si-3Cu-1Mg Aluminium Matrix Composites Under Dry Sliding and Water Lubrication", *Tribology International*, **30** (1997) pp. 261-269
- 19 - A. Forn, M.-T. Baile, E. Rupérez, J.M. Bastidas, "Corrosion Behaviour of AA2009 with SiC Particles", Proc. 15th International Corrosion Congress, Granada - Spain (2002) 6 pp.
- 20 - A. Forn, E.Martín, M.-T. Baile, J.M. Bastidas, "Corrosion Behaviour of AA2124 and AA359 Reinforced with SiC Particles", Proc. 15th International Corrosion Congress, Granada - Spain (2002) 7 pp.
- 21 - A. Pardo, M.C. Merinoa, S. Merino, M.D. López, F. Viejo, M. Carboneras, "Corrosion resistance in cast aluminium matrix composites in salt fog", Proc. 15th International Corrosion Congress, Granada - Spain (2002) 8 pp.
- 22 - M.A. Pech-Canul, M.I. Pech-Canul, M. Echeverría, S.D. Córdova-García, "The Corrosion Behaviour of Al-13.5Si-9Mg/SiC_p Composites in Chloride Solutions Investigated with Electrochemical Techniques", Proc. 15th International Corrosion Congress, Granada - Spain (2002) 7 pp.
- 23 - Z. Ahmad, B.J.A. Aleem, "Degradation of Aluminum Metal Matrix Composites in Salt Water and its Control", *Materials and Design*, **23** (2002) pp. 173-180
- 24 - R.L. Deuis, C. Subramanian, J.M. Yellup, "Abrasive Wear of Composite Coatings in a Saline Sand Slurry Environment", *Wear*, **203-204** (1997) pp. 119-128
- 25 - C.-K. Fang, C.C. Huang, T.H. Chuang, "Synergistic Effects of Wear and Corrosion for Al₂O₃ Particulate-Reinforced 6061 Aluminum Matrix Composites", *Metallurgical and Materials Transactions A*, **30A** (1999) pp. 643-651
- 26 - J.P. Tu, Y.Z. Yang, "Tribological Behaviour of Al₁₈B₄O₃₃-whisker-reinforced Hypoeutectic Al/Si/Mg-matrix Composites Under Dry Sliding Conditions", *Composites Science and Technology*, **60** (2000) pp. 1801-1809
- 27 - P. Ponthiaux, F. Wenger, D. Drees, J.P. Celis, "Electrochemical Techniques for Studying Tribocorrosion of AISI 316", Proc. 15th International Corrosion Congress, Granada - Spain (2002) 8 pp.

CAPÍTULO 9 – CONCLUSÕES

As conclusões parcelares relativas às diversas questões abordadas neste trabalho foram apresentadas nos respectivos capítulos. Dessas, as mais significativas serão retomadas no presente capítulo, a fim de fornecer ao leitor uma perspectiva global dos resultados obtidos. Dado que o estudo dos efeitos do processamento por fundição centrífuga sobre as características microestruturais dos compósitos com gradiente funcional de propriedades e a caracterização das interfaces metal/cerâmico desses materiais constituíram, no seu conjunto, o *schwerpunkt* do trabalho, lógico será que a essas questões se refira a maioria das conclusões que agora serão apresentadas.

Em complemento, apontar-se-ão igualmente algumas perspectivas para o futuro desenvolvimento de trabalhos decorrentes da presente investigação.

9.1 – Súmula das conclusões do trabalho realizado

9.1.1 – Processamento de ligas não reforçadas e MMC's precursores

No tocante ao processamento por reofundição de uma liga Al – 7 Si – 0,3 Mg não reforçada, verificou-se que, embora a evolução morfológica da fase primária obedeça ao esquema proposto por Flemings, o estágio de globulização não chega a ser alcançado, mesmo após períodos prolongados de agitação. Contudo, a evolução morfológica dos mesmos grãos é consideravelmente acelerada pela adição de partículas de reforço, as quais, possivelmente por induzirem, por acção mecânica, a quebra dos braços dendríticos, promovem uma rápida globulização.

Independentemente da técnica de processamento utilizada – reofundição ou fundição com agitação – não foi nunca possível observar a captura ou o envolvimento das partículas de reforço pelos grãos de fase primária, razão pela qual aquelas eram segregadas para as últimas regiões da matriz a solidificar.

9.1.2 – Processamento por fundição centrífuga de FGMMC's

A avaliação dos resultados referentes à distribuição espacial dos reforços cerâmicos em FGMMC's processados por fundição centrífuga permitiu concluir que aquela resulta do balanço entre duas forças antagônicas: a aceleração centrífuga imposta ao sistema, que em resultado da diferença de densidades entre as partículas de SiC e o banho metálico impele aquelas para a superfície do material; e a força de arrasto viscoso, devida a dois efeitos distintos: a progressão da frente de solidificação em sentido contrário ao das partículas, responsável pelo arrasto viscoso de solidificação, e o incremento da viscosidade aparente do banho causado pela acumulação progressiva dos reforços, que causa um arrasto viscoso auto-induzido.

Foi possível confirmar a existência de andamentos genericamente coincidentes entre os perfis longitudinais de dureza Vickers e de fracção volumétrica de partículas, permitindo o emprego do perfil de dureza como um indicador preliminar dos gradientes de distribuição de partículas obtidos.

O estudo paramétrico realizado com base na determinação dos perfis longitudinais de dureza Vickers e de fracção de área das partículas permitiu concluir que, para teores médios de reforços de 20 %, uma rampa de aceleração de curta duração permite obter um gradiente acentuado do teor de reforços desde o interior até ≈ 5 mm abaixo da superfície do material, conjugado com um decréscimo do teor de partículas na região mais superficial. No entanto, quando o teor médio de reforços é mais reduzido (10 %), uma rampa de aceleração de curta duração deixa de constituir uma condição suficiente para a obtenção de gradientes acentuados de distribuição dos reforços: nessas condições, há que ter igualmente em conta o efeito de parâmetros adicionais, como as temperaturas de vazamento e de pré-aquecimento do molde, bem como a diferença entre ambas. Verifica-se assim que uma temperatura de vazamento elevada permite obter gradientes mais acentuados, e teores máximos de partículas localizados mais perto da superfície, enquanto a elevação da temperatura do molde conduz a piores resultados. Contudo, o parâmetro térmico mais importante parece ser a diferença entre as duas temperaturas referidas, por condicionar a velocidade de arrefecimento do material: arrefecimentos mais rápidos, conseguidos através da imposição de diferenças térmicas mais

elevadas, permitem, em conjugação com rampas de aceleração breves, obter gradientes mais abruptos e teores máximos de reforços localizados mais perto da superfície do fundido.

Os efeitos das características dos compósitos precursores foram também considerados, tendo-se concluído que o aumento do teor médio de reforços ou da dimensão média das partículas permite, sob condições de processamento idênticas, obter gradientes mais acentuados.

Foi igualmente observada uma segregação dimensional das partículas de reforço. A ocorrência deste tipo de segregação foi atribuída à permeabilidade selectiva da frente de solidificação, susceptível de originar um decréscimo da dimensão das partículas cerâmicas desde o interior do material até à sua superfície. Contudo, a utilização simultânea de reforços de dimensões elevadas e rampas de aceleração breves permitiu prevenir a ocorrência de segregação dimensional das partículas de reforço.

Foi também observada a existência de gradientes radiais de distribuição de reforços, traduzidos por uma diminuição do teor de partículas entre o eixo longitudinal e a periferia do fundido. A sua formação foi atribuída à ocorrência de uma frente de solidificação radial, causada pelo escoamento de calor através das paredes laterais do molde, bem como à variação transversal da velocidade de escoamento da suspensão das partículas de SiC no banho metálico. A importância relativa dos gradientes radiais não depende da granulometria das partículas, mas é influenciada pela duração da rampa de aceleração, cuja redução permite limitar a segregação radial das partículas.

A comparação entre os perfis longitudinais médios de distribuição de reforços e perfis equivalentes determinados ao longo de bandas restritas (periféricas e centrais) do fundido, permitiu observar andamentos semelhantes, tendo-se desse modo validado a utilidade dos perfis longitudinais médios para a avaliação da variação espacial das propriedades dos FGMMC's.

No que diz respeito à modelação, nenhum dos modelos disponíveis se presta a uma aplicação directa ao processo utilizado, carecendo de refinamentos a três níveis distintos: a possibilidade de evolução temporal da aceleração centrífuga; a consideração de uma geometria não planar da frente de solidificação; e a possibilidade de interacções diferenciadas entre a frente de solidificação e as partículas de reforço, em função da dimensão destas.

9.1.3 – Caracterização das interfaces em FGMMC's

O estudo por microtomografia de raios-X com radiação de sincrotrão de um provete obtido a partir de um FGMMC produzido com base num compósito precursor reofundido, de matriz Al – 7 Si – 0,3 Mg, reforçado por partículas de SiC com uma dimensão média de 37,4 μm , permitiu obter informações relativas ao papel da porosidade enquanto factor peditivo do estabelecimento de interfaces metal/cerâmico sãs.

Pôde concluir-se daquele estudo que as partículas de SiC se encontravam parcialmente aglomeradas, constituindo agregados de partículas e poros, reflectindo desse modo uma molhagem imperfeita. Foi igualmente possível identificar a presença de poros de morfologia aproximadamente esférica, dispersos através da matriz. A presença de porosidades no material constitui uma limitação significativa da formação das interfaces metal/cerâmico, pois afecta aproximadamente 70% das partículas no volume analisado. Destas, a maioria está em contacto com poros originados durante a solidificação pelo decréscimo da solubilidade dos gases dissolvidos no banho metálico, ou devidos à incorporação de gases na mistura devido à agitação, na etapa de reofundição. Outro factor importante, em termos da interposição de uma camada gasosa entre as partículas cerâmicas e o metal, consiste na presença de aglomerados de partículas, os quais constituem uma barreira à penetração do líquido no seu interior.

A utilização da técnica de microtomografia de raios-X segundo o modo de contraste de fase obrigou à utilização de um método de segmentação específico, desenvolvido na Universidade de Bordéus 1 – França – o qual, embora possa futuramente beneficiar de refinamentos adicionais, permitiu desde já a obtenção de informação qualitativa e quantitativa de natureza tridimensional.

O estudo das características interfaciais dos FGMMC's incidiu igualmente sobre um conjunto de amostras obtidas com base em compósitos precursores produzidos por fundição com agitação, de matriz Al – 10 Si – 2 Mg, reforçados por partículas de SiC com uma dimensão média de 12,3 μm .

Essas amostras foram analisadas por difracção de raios-X, microscopia electrónica de varrimento, microscopia de forças atómica e microscopia electrónica de transmissão. A análise por XRD permitiu detectar a presença de Mg_2Si , e a possível existência de Al_3Mg_2 e $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$. A observação por SEM permitiu identificar três tipos de regiões distintas na matriz

metálica, correspondentes à fase primária α -Al, a uma fase interdendrítica contendo proporções variáveis de Al, Si, Mg e Fe, e a uma fase igualmente interdendrítica em princípio correspondente a uma mistura complexa de óxidos de Al, Si e Mg. Contudo, não foi possível proceder a um estudo rigoroso por SEM/EDS das regiões interfaciais, devido ao desbaste diferenciado dos constituintes dos compósitos durante a preparação metalográfica, aspecto confirmado mediante a observação por AFM. A observação das amostras por TEM não permitiu detectar a existência, ao nível das interfaces, de quaisquer produtos de reacção. Conclui-se desse modo que as ligações interfaciais nos FGMMC's observados são estritamente de natureza física.

A não formação na interface do carboneto Al_4C_3 permitiu confirmar o efeito preventivo dos teores elevados de Si presentes na matriz, de acordo com as previsões termodinâmicas de Lloyd. Por outro lado, a natureza ininterrupta das interfaces observadas nestas amostras pareceu confirmar o efeito do Mg enquanto agente promotor da molhagem do SiC pelo banho metálico, conforme sugerido por diferentes autores.

9.1.4 – Desgaste e tribocorrosão de FGMMC's

A análise dos resultados dos ensaios de tribocorrosão efectuados permitiu concluir que, durante o contacto tribológico entre os FGMMC's Al/SiC_p e pinos de ferro fundido nodular, a água, pelo seu efeito de redução do atrito, conduz à formação de uma tribocamada de contornos mais regulares na pista de desgaste do que sucede em condições de deslizamento a seco. Contudo, ao facilitar, por corrosão electroquímica ao longo das interfaces metal/cerâmico, o arranque das partículas de SiC, a água provoca um incremento significativo do desgaste sofrido pelos FGMMC's: ao serem removidas, as partículas deixam de contribuir para o suporte da pressão resultante do contacto tribológico e para a fixação da tribocamada protectora, formada por material transferido da superfície oponente. O arrancamento das partículas de SiC tem igualmente implicações em termos da corrosão sofrida pelo material, uma vez que expõe novas superfícies ao ataque químico, renovando a superfície exposta ao ambiente corrosivo, e permitindo dessa forma o estabelecimento de pares galvânicos entre regiões já desgastadas e as recém-expostas.

Foi igualmente constatado que, em condições de lubrificação por água, a amostra contendo um teor de reforços mais elevado sofreu um desgaste mais acentuado.

Em relação às regiões do FGMMC não sujeitas a desgaste, a água desempenha um papel como agente transportador de material proveniente do ferro fundido nodular, que recobre a generalidade da superfície do disco.

As superfícies oponentes, em ferro fundido nodular, sofreram, em todas as condições ensaiadas, danos mais generalizados do que os FGMMC's Al/SiC_p. No entanto, a avaliar pela variação dos respectivos coeficientes de desgaste, não se mostraram sensíveis à variação das condições de lubrificação, sendo apenas afectados pelo aumento do teor de reforços dos compósitos, que lhes provocou um desgaste ligeiramente maior.

A determinação das curvas de potencial em circuito aberto do sistema tribológico permitiu avaliar indirectamente a evolução dos processos de formação e destruição da tribocamada protectora, ou do arranque de partículas de SiC, tendo sido possível determinar a existência de um período de rodagem, cuja duração, independente do teor de reforços, é da ordem de 10⁴ m, e durante o qual se assiste à progressiva deposição da tribocamada.

9.2 – Perspectivas de trabalho futuro

Tendo presente, conforme referido no Capítulo 2, que o tema do trabalho realizado corresponde ao cruzamento de duas áreas de grande extensão, os compósitos de matriz metálica e os materiais com gradiente funcional de propriedades, torna-se relativamente fácil encontrar frentes de intervenção para futuros trabalhos de natureza científica.

A primeira diz respeito à molhagem e à reactividade dos reforços pelo banho metálico, uma questão que continua a ser fonte de dificuldades no processamento por fundição de compósitos de matriz de alumínio, e que condiciona fortemente a distribuição dos reforços na matriz, bem como as características da interface formada. Conforme anteriormente referido, duas das abordagens comuns na resolução destes problemas passam pelo processamento prévio dos reforços cerâmicos, nomeadamente através do recurso a revestimentos metálicos, ou pela modificação da composição química da matriz. No entanto, principalmente no caso das partículas, as técnicas de revestimento vulgarmente utilizadas não conseguem garantir o recobrimento integral e homogéneo dos reforços, e constituem uma etapa de processamento dispendiosa, o que tem reflexos no custo do produto final. Por outro lado, a alteração, no

intuito de promover a molhagem dos reforços cerâmicos, da composição das ligas de alumínio, nem sempre tem em conta as implicações ao nível das propriedades mecânicas da matriz ou da sua aptidão para o processamento por fundição ou para o trabalho mecânico. Complementarmente, alguns trabalhos recentes têm procurado esbater a tradicional distinção entre ligas de fundição e ligas para trabalho mecânico, visando encontrar formulações da composição das mesmas que permitam responder em simultâneo às diferentes necessidades decorrentes de ambas as vias de processamento. Por conseguinte, será interessante proceder a um estudo sistematizado onde se comparem as características microestruturais e o comportamento de compósitos (com e sem gradiente de propriedades) produzidos a partir de reforços de carboneto de silício revestidos por elementos metálicos potencialmente interessantes do ponto de vista das características da matriz, com as de outros nos quais os mesmos elementos são adicionados à matriz, não sendo os reforços objecto de revestimento.

No domínio específico dos compósitos Al/SiC_p com gradiente funcional propriedades, será interessante poder explorar geometrias distintas da utilizada no presente trabalho, bem como outras gamas de operação, nomeadamente no que diz respeito à aceleração imposta ao material, bastante limitada no caso do equipamento utilizado. Porém, a viabilidade de um tal estudo está dependente da possibilidade de construção de um novo equipamento de fundição centrífuga.

Igualmente no que se refere aos compósitos Al/SiC_p com gradiente funcional de propriedades produzidos por fundição centrífuga, será necessário realizar um grande esforço no sentido de obter um modelo mais versátil do que os reportados na bibliografia, capaz nomeadamente de uma aplicação directa à configuração longitudinal utilizada no presente trabalho. Esse objectivo poderá, em princípio, ser conseguido através da introdução, em diferentes etapas, de um conjunto de refinamentos no modelo de Gao e Wang. Numa primeira fase, deverá ser equacionada a variação temporal da aceleração imposta ao material, no sentido de incorporar no modelo a existência da rampa de aceleração. Outra alteração, mais complexa, deverá reflectir a geometria complexa da frente de solidificação: a introdução de um conjunto de equações capazes de traduzir a presença de duas frentes de solidificação mutuamente perpendiculares e convergentes, procedentes respectivamente da parede distal do molde e da parede cilíndrica do mesmo, deverá permitir a previsão da ocorrência e magnitude de gradientes radiais de distribuição dos reforços. A terceira alteração ao modelo, talvez a de

mais difícil implementação, deverá corresponder à ocorrência de fenómenos como a repulsão das partículas de reforço pela frente de solidificação e a permeabilidade dimensionalmente selectiva desta, permitindo desse modo o cálculo de perfis de segregação dimensional dos reforços.

A técnica de microtomografia de raios-X com radiação de sincrotrão corresponde a outra área onde são possíveis diversos desenvolvimentos.

Por um lado, o reforço da colaboração estabelecida com G. Vignoles, da Universidade de Bordéus 1 – França – envolvendo a Universidade Nova de Lisboa e a Universidade do Minho, deverá permitir assegurar o reforço das competências e meios locais para processamento de resultados obtidos por aquela técnica, e a continuação do desenvolvimento do método de segmentação utilizado neste trabalho.

Complementarmente, o estudo dos FGMMC's Al/SiC_p através do modo de holotomografia deverá permitir a obtenção de resultados mais fidedignos, graças ao contraste substancialmente melhorado entre os reforços cerâmicos e a matriz. Esta componente do trabalho encontra-se presentemente em curso, tendo sido realizada em Fevereiro de 2003 uma campanha de aquisição de resultados na linha ID19 do ESRF, em Grenoble – França – da qual resultou o estabelecimento de uma colaboração com P. Cloetens e X. Thibault, daquela instituição, envolvendo a Universidade do Minho e a Universidade Nova de Lisboa. Os primeiros resultados da reconstrução de camadas holotomográficas deverão ser obtidos no final do terceiro trimestre de 2003.

Ainda no âmbito da microtomografia, esta técnica deverá permitir aprofundar a colaboração mantida pela Universidade do Minho com Y. Watanabe, da Universidade de Shinshu – Japão. Nesse sentido, deverão ser submetidas ao ESRF propostas para o estudo da orientação espacial de plaquetas de Al₃Ti em FGMMC's do sistema Al/Al₃Ti.

Por último, a técnica de ensaios de tribocorrosão carece de diversos aperfeiçoamentos de natureza experimental, nomeadamente no que se refere à geometria do sistema e ao modo de recolha do sinal eléctrico.

Na perspectiva das questões a aprofundar, podem referir-se: a optimização dos teores e dimensão dos reforços, no sentido de garantir os melhores níveis de resistência ao desgaste e à corrosão; a exploração dos efeitos de parâmetros como a velocidade de deslizamento, a carga aplicada e a temperatura de ensaio; e a diversificação da natureza dos fluidos lubrificantes

utilizados, no sentido de conseguir uma melhor aproximação a condições reais de utilização dos materiais.

ANEXO A – EQUIPAMENTO DE REOFUNDIÇÃO – DESCRIÇÃO E ALTERAÇÕES INTRODUZIDAS

A génese do **equipamento de reofundição**, utilizado no decurso deste trabalho para preparação dos compósitos precursores, está relacionada com trabalhos anteriores executados na Faculdade de Ciências e Tecnologia, referentes à reofundição de ligas de alumínio não reforçadas. Em virtude disso, uma descrição pormenorizada do equipamento é feita por Ferreira [1, 2].

Não obstante, no decorrer deste trabalho houve que proceder a alterações e adaptações do equipamento, e será sobre essas que essencialmente incidirá o presente anexo.

O equipamento de reofundição, conforme representado, na sua versão inicial, na Figura A.1, é essencialmente constituído por dois fornos de resistência.

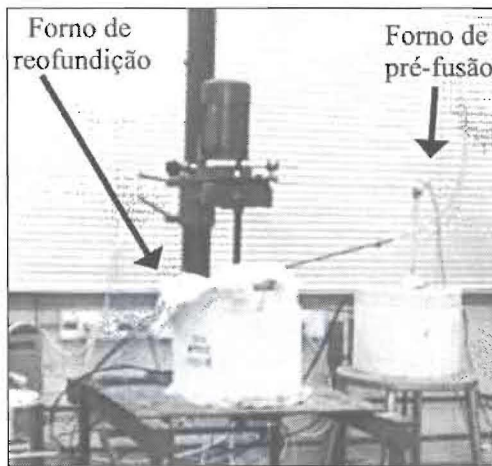


Figura A.1 – Constituintes principais do equipamento de reofundição.

Um dos fornos – **forno de pré-fusão** – destina-se à fusão preliminar da liga metálica a empregar como matriz do compósito que se pretende produzir. O outro forno – **forno de reofundição**, ou **reovazador** – é o constituinte principal do equipamento, sendo nele que, mediante a acção de um agitador, se refina, quando em estado semi-sólido, a microestrutura da matriz metálica e se procede à incorporação dos reforços cerâmicos.

Cada um dos fornos tem associados a si diversos elementos acessórios: transformadores de tensão para alimentação das resistências de aquecimento, circuitos de termopares e controladores de temperatura para regulação da temperatura dos fornos, sistema de gases, para manutenção de uma atmosfera inerte no seu interior, etc..

A par dos fornos, o equipamento é ainda constituído por uma prensa hidráulica, destinada à **compactação** do material produzido.

A.1 – Forno de pré-fusão

O forno de pré-fusão (Figura A.2) possui um **elemento resistivo Kanthal Fibrothal**, com uma potência de 2600 W, funcionando sob uma tensão de 44 V. Este elemento apresenta um diâmetro interior de 150 mm e uma altura de 220 mm. O seu isolamento é constituído por 51% de fibras de silicato de alumínio, endurecidas à superfície, cuja temperatura limite de funcionamento é de 1150 °C. Este isolamento é complementado por uma cobertura superior amovível, do mesmo material, com diâmetro de 350 mm e altura de 50 mm. No seu interior, o elemento resistivo aloja uma espiral de fio resistivo em Fe-22Cr-5,8Al, de secção circular, com um diâmetro de 5 mm, susceptível de suportar temperaturas até 1300 °C.

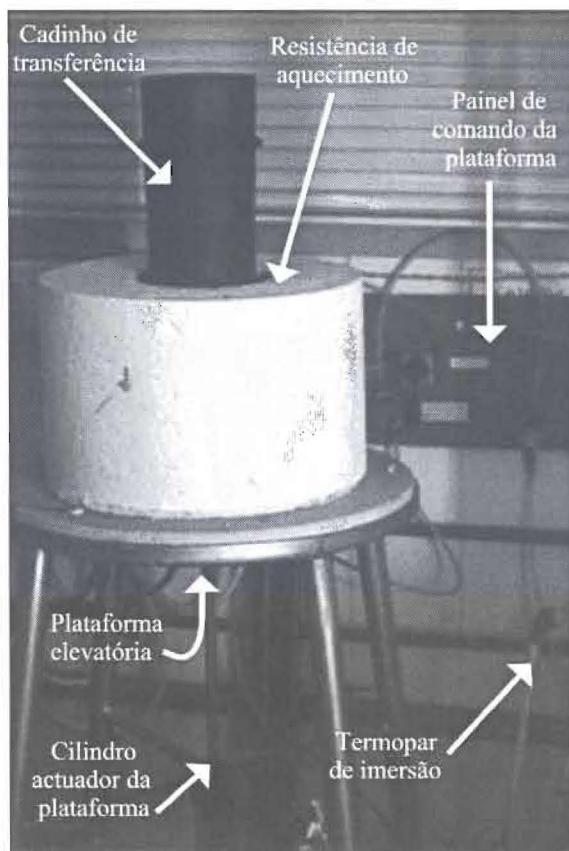


Figura A.2 - Forno de pré-fusão.

A temperatura é medida através de um termopar de tipo K, que é introduzido directamente no banho metálico, através de um orifício previsto para o efeito na cobertura isoladora. Este termopar, inicialmente inserido no interior de uma cânula refractária com a extremidade fechada, em alumina, com um diâmetro externo de 10 mm e uma espessura de parede de 1,5 mm, foi posteriormente substituído por outro, igualmente de tipo K, simplesmente revestido por uma bainha metálica fina, em *Inconel*, com um diâmetro exterior

de 3 mm, oferecendo a vantagem de uma resposta mais rápida às flutuações de temperatura.

A alimentação do elemento resistivo era inicialmente assegurada por um auto-transformador 0 – 250 V, de comando manual, capaz de debitar até 18 A, que atacava o primário de um transformador monofásico 220 – 44 V com um débito máximo de 60 A. Posteriormente, o auto-transformador foi substituído por um circuito constituído por um controlador de temperatura do tipo PID (proporcional, integral e diferencial) *RKC REX P250*, associado a um tiristor *RKC 12PHN-030 RA*, assegurando o comando automatizado do transformador monofásico, e por conseguinte do elemento resistivo, em função das indicações provenientes do termopar. A associação destes dois factores (termopar de resposta mais rápida e circuito de controle de temperatura) permitiu garantir condições de operação mais estáveis do que sucedia com a configuração inicial, que se traduziram num intervalo de variação de $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ em torno do valor programado. Tal melhoria traduziu-se, por exemplo, numa menor possibilidade de ocorrência de sobreaquecimentos da liga durante o seu processamento, susceptíveis de induzir alterações da sua composição química.

O interior do forno é percorrido por uma corrente de um gás inerte (árgon ou, na maior parte dos casos referentes ao presente trabalho, azoto), injectado através de um tubo metálico que, à semelhança do termopar, atravessa a cobertura isoladora.

A fusão preliminar das ligas metálicas realiza-se no interior de um **cadinho de transferência**. Este, inicialmente construído em aço inoxidável austenítico, foi posteriormente substituído por um cadinho de grafite (Figura A.3), como um primeiro contributo para a redução das contaminações químicas referidas no Capítulo 5.

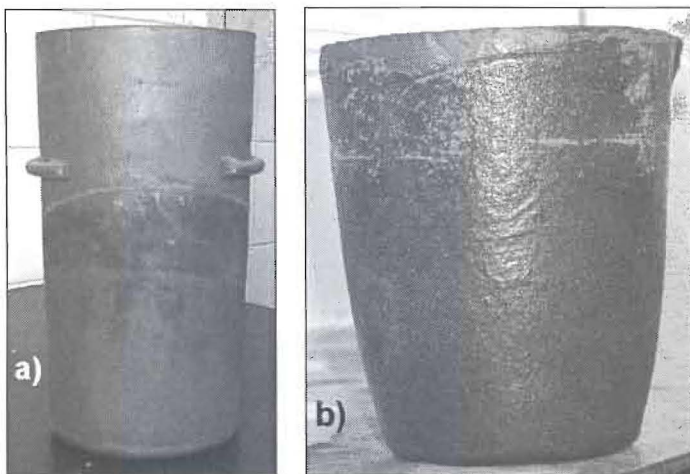


Figura A.3 - a) Modelo inicial de cadinho de transferência, construído em aço inoxidável; **b)** modelo definitivo, em grafite, de cadinho de transferência.

O elemento resistivo, bem como o cadinho de transferência no seu interior, assentam numa estrutura metálica em aço, consistindo num conjunto de quatro pernas de suporte de

uma base circular, recoberta por uma placa de isolamento refractária com 450 mm de diâmetro e 25 mm de espessura. A zona central da base, com um diâmetro de 120 mm e recoberta pelo mesmo tipo de material, é móvel, sendo actuada por um cilindro hidropneumático, alimentado a partir de uma rede de distribuição de ar comprimido. A existência desta zona móvel visa assegurar a elevação e abaixamento do cadinho de pré-fusão, durante a operação de transfeza da carga no estado líquido para o forno de reofundição.

A.2 – Forno de reofundição

O forno de reofundição (Figura A.4) possui um **elemento resistivo principal** idêntico ao do forno de pré-fusão. Este elemento resistivo é alimentado pelo secundário de um transformador monofásico 220 – 44 V, com um débito máximo de 60 A, o qual é actuado por um circuito constituído por um controlador de temperatura *RKC REX-P200* e por um tiristor *Eurotherm Eurocube 425*.

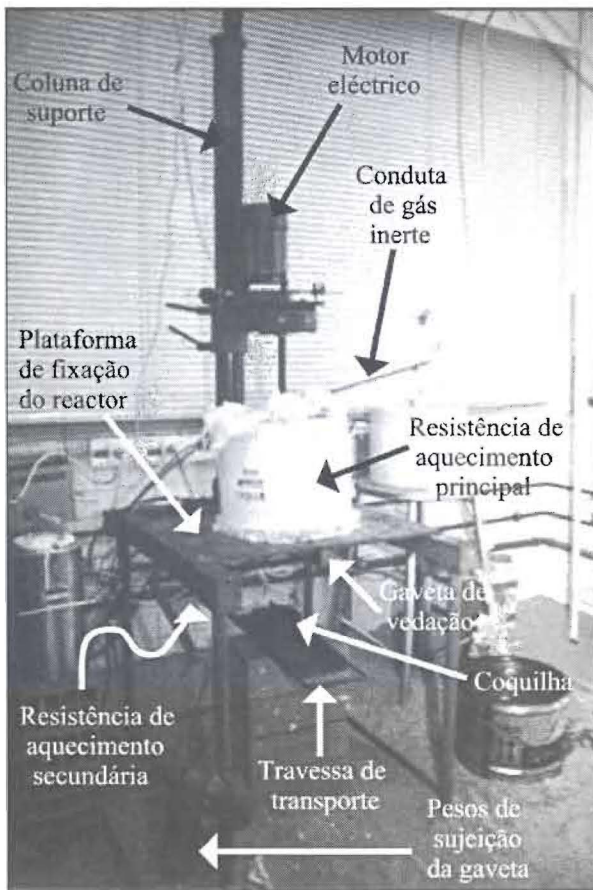


Figura A.4 – Forno de reofundição.

Existe também um **elemento resistivo secundário**, alojado inferiormente, em torno da

boca do reactor que constitui o corpo do forno. Este elemento resistivo, com 300 W de potência, destina-se a compensar as perdas térmicas da zona de fixação do reactor, sendo alimentado pelo secundário de um transformador monofásico 220 – 48 V, capaz de debitar uma corrente de 6,25 A, o qual é controlado mediante um potenciômetro de actuação manual.

O elemento resistivo secundário é constituído por um conjunto de anéis cerâmicos isolantes, através dos quais passa um fio resistivo (CrNi 80-20) com 0,65 mm de diâmetro, formando uma espiral com um diâmetro exterior de 4,1 mm e um passo de 1,65 mm. Está revestido externamente por uma chapa de aço maleável, destinada a conferir robustez ao conjunto, e possui, soldadas nas extremidades, pequenas placas em aço que, sendo furadas, permitem, mediante o emprego de um conjunto de parafuso e porca de aperto, o seu ajuste em redor da boca do forno.

O elemento resistivo principal aloja no seu interior um **reactor**, que constitui o corpo principal do forno, e em torno do qual se situa, ao nível da boca, o elemento resistivo secundário.

O modelo inicial de reactor, ilustrado na Figura A.5, possuía um corpo tubular em aço inoxidável com 102 mm de diâmetro exterior, 3,8 mm de espessura de parede e 200 mm de altura, o qual era soldado a uma peça terminal maquinada, na qual o corpo entrava por encaixe, sendo fixado mediante uma soldadura realizada externamente. No exterior do corpo do reactor, ao longo do seu comprimento, encontravam-se três tubos de aço inoxidável com 6,3 mm de diâmetro exterior e 3,8 mm de diâmetro interior, soldados à face do corpo, no interior dos quais corriam termopares de tipo K (termopares 2, 3 e 4) capazes de medir a temperatura a diferentes níveis do forno. A extremidade de um termopar adicional (termopar 1) podia ser alojada num furo de 3,5 mm de diâmetro e 8 mm de profundidade, aberto a 6 mm da face da boca do forno.

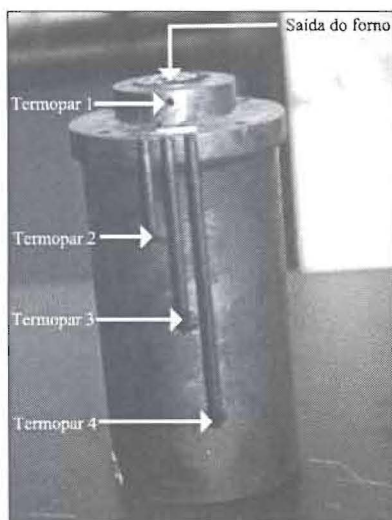


Figura A.5 – Modelo inicial de reactor do forno de reofundição, construído em aço inoxidável austenítico. São visíveis os alojamentos dos termopares.

A disposição atrás descrita para a colocação dos termopares revelou-se insatisfatória, dando azo a um controle térmico deficiente, em virtude de a junção dos termopares se localizar externamente, e de o seu posicionamento ser pouco rigoroso, dada a impossibilidade de as suas bainhas cerâmicas acompanharem a curvatura dos tubos de alojamento. Como alternativa, foi adoptado um sistema modificado, no qual um único termopar de tipo K, revestido a *Inconel*, com um diâmetro exterior de 2 mm, percorre o interior de um canal perfurado na parede do reactor. Este canal, aberto em ambas as extremidades, permite o posicionamento do termopar de forma a contactar directamente o banho metálico sem interferir com o movimento do agitador (Figura A.6).

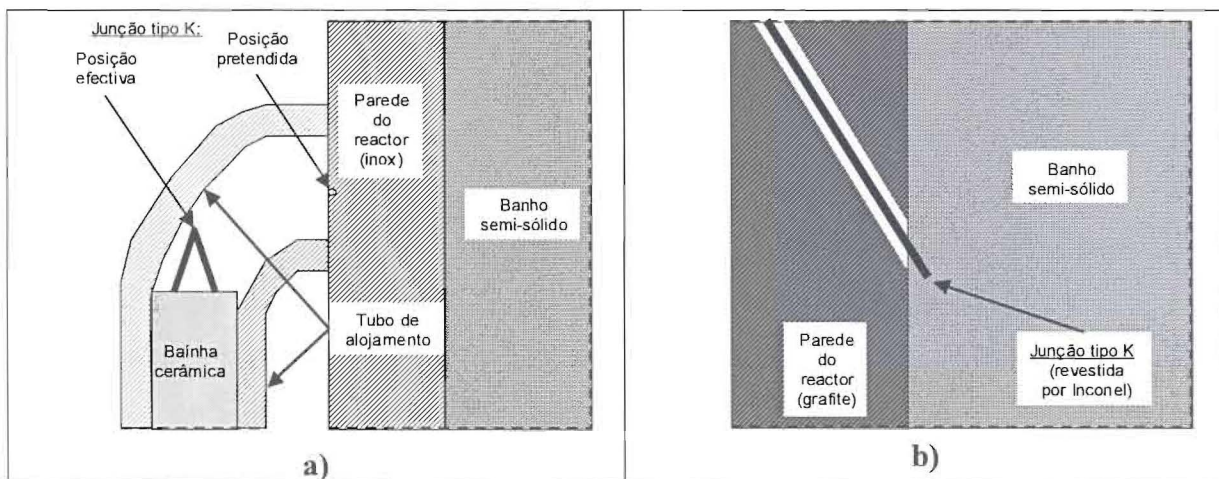


Figura A.6 – a) Instalação dos termopares no modelo inicial de reactor. A impossibilidade de a bainha cerâmica do termopar acompanhar a curvatura do tubo de alojamento conduz a uma imprecisão de leitura do valor da temperatura do banho; **b)** Instalação do termopar no modelo final de reactor, em grafite. O contacto directo da sonda com o banho metálico, associado à reduzida espessura da mesma, assegura um maior rigor das leituras, bem como um tempo de resposta consideravelmente mais reduzido.

Embora o revestimento de *Inconel* seja gradualmente consumido, representando uma fonte de contaminação química do banho, este aspecto assume uma importância muito inferior à representada pelas contaminações provenientes dos componentes em aço inoxidável, entretanto substituídos por componentes em grafite.

Este sistema foi implementado num reactor redesenhado, maquinado nas oficinas do Departamento de Engenharia Mecânica (Escola de Engenharia, Universidade do Minho). O novo reactor foi construído em grafite, uma vez mais com o intuito de limitar as contaminações químicas atrás referidas. Da Figura A.7 constam os desenhos definidores desse reactor, bem como duas imagens de pormenor obtidas durante a sua instalação.

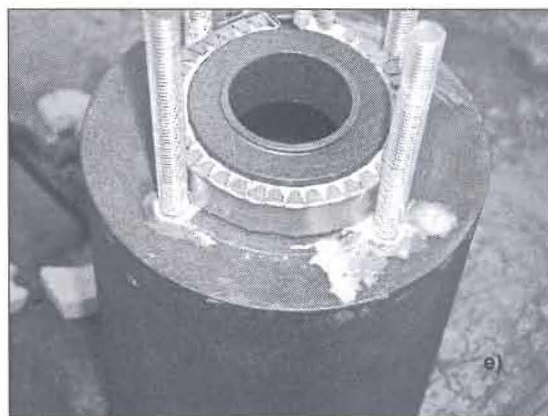
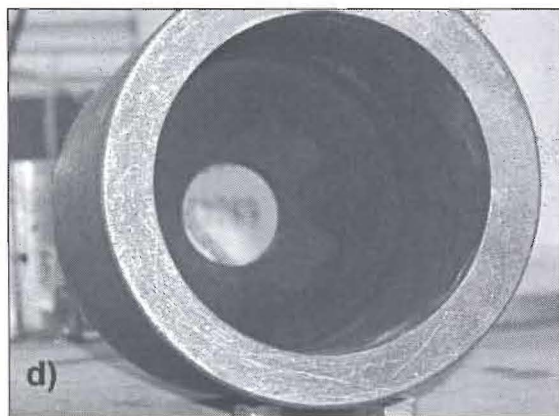
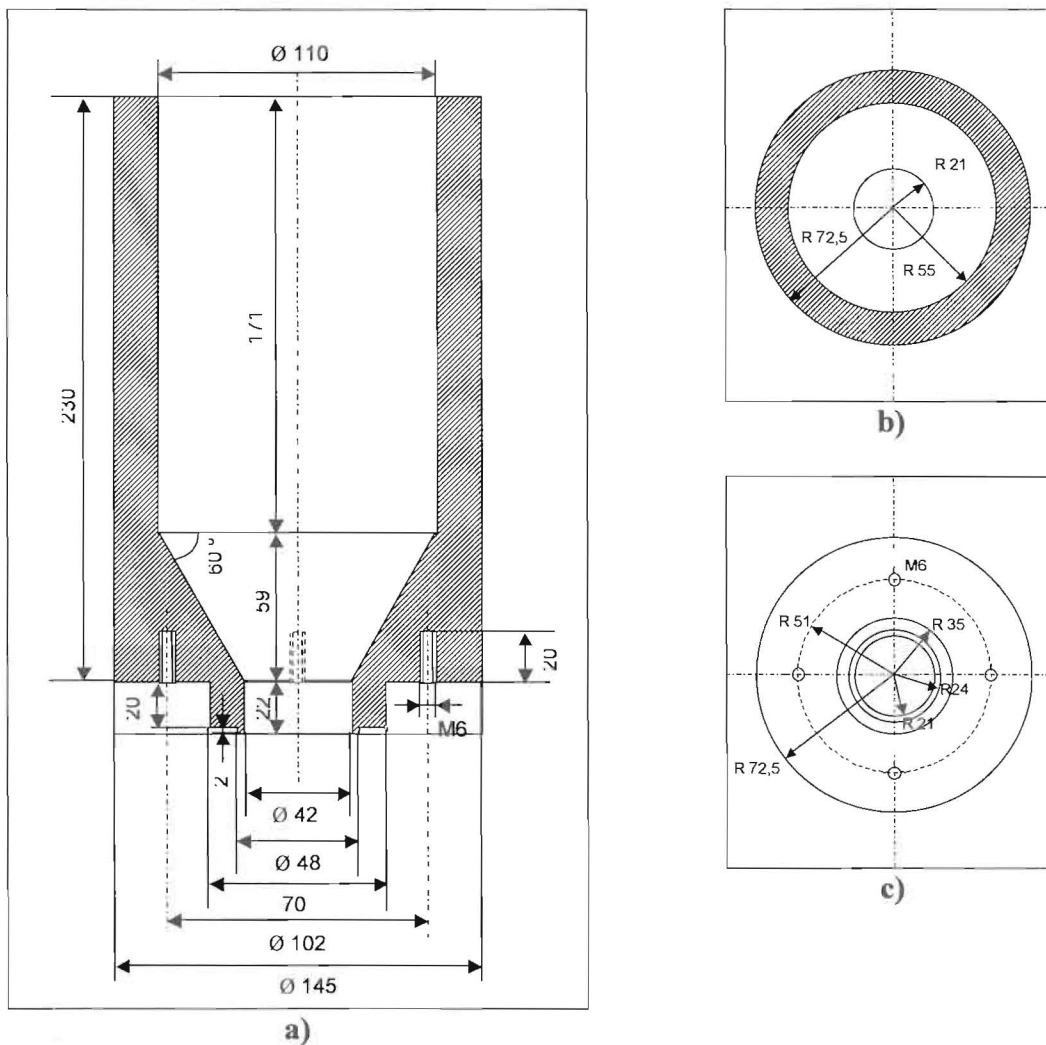


Figura A.7 – Reactor de grafite: **a)** alçado; **b)** vista superior; **c)** vista inferior; **d)** vista da abertura superior do reactor. A imagem foi obtida previamente à abertura do canal de alojamento do termopar. Partindo de um ponto situado na periferia da face superior do reactor, esse canal percorre diagonalmente a parede lateral, indo aflorar na face interna da mesma, próximo da região de convergência da parede cônica inferior com a parede cilíndrica; **e)** pormenor da boca do reactor. São visíveis as hastas roscadas de fixação do reactor à base do forno de reofundição, as quais se ligam ao reactor mediante colagem. É igualmente visível o elemento resistivo secundário, destinado a compensar as perdas térmicas nesta região menos isolada. É também visível a forma do lábio de vedação do reactor. Este lábio, bem como o movimento da gaveta de vedação, foi posteriormente alterado, com adopção de um ressalto duplo na grafite, conjugado com uma gaveta basculante (e não deslizante, como era primitivamente, característica que originava um desgaste prematuro do lábio).

Tal como sucede no forno de pré-fusão, a atmosfera no interior do forno de reofundição é enriquecida num gás inerte (árgon ou azoto), injectado através de um tubo metálico que atravessa a cobertura isoladora.

Durante o funcionamento, a boca do reactor é vedada recorrendo a uma gaveta metálica rectangular em aço inoxidável, com 110 mm de comprimento, 54 mm de largura e 10 mm de profundidade. Esta gaveta destina-se a alojar uma almofada refractária com 12 mm de espessura (coeficiente de condução térmica $0,1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$; densidade aparente $\rho = 0,28 \text{ kg dm}^{-3}$). Sendo inicialmente deslizante, esta gaveta teve de ser modificada para passar a efectuar um movimento basculante quando o reactor em aço inoxidável foi substituído pelo modelo em grafite, uma vez que o deslizamento da gaveta provocava um desgaste prematuro do lábio de vedação do novo reactor. Na mesma ocasião, o próprio desenho do lábio foi ligeiramente modificado, passando a apresentar dois ressaltos em vez de um só.

A força de fecho que firma a gaveta contra o lábio do reactor é garantida por uma garra metálica soldada num veio de torção, o qual é actuado por um sistema de alavanca (Figura A.8).

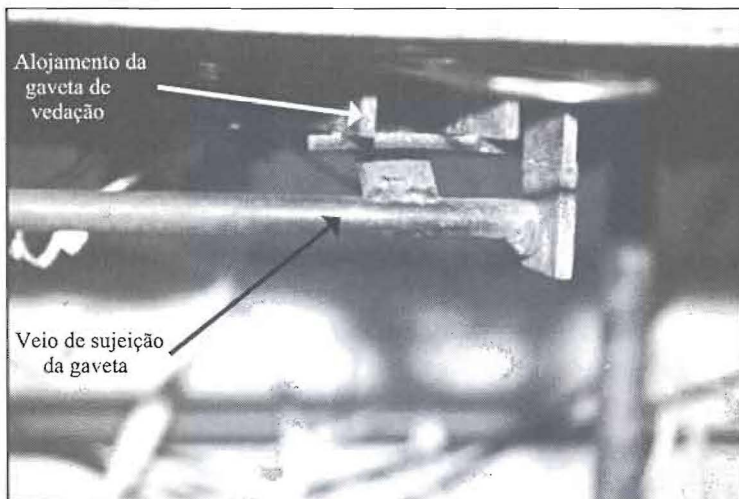


Figura A.8 – Elementos de vedação da boca do forno de reofundição. A imagem ilustra o sistema inicial, com gaveta deslizante, que corria nas respectivas guias de alojamento. Posteriormente, as guias foram omitidas, e em seu lugar foi soldado um par de chumaceiras para fixação de uma gaveta basculante, menos agressiva para o lábio de retenção do reactor de grafite.

Da estrutura do forno de reofundição faz parte uma coluna de suporte do **sistema de agitação** da mistura semi-sólida (*vide* Figura A.4). Deste faz parte um **grupo moto-redutor**, constituído por um motor eléctrico trifásico de 0,37 kW, o qual, através de uma caixa redutora, acciona o veio do **agitador** (Figura A.9). Este penetra no reactor do forno através de um orifício praticado na cobertura isoladora do elemento resistivo principal. A velocidade de rotação do agitador é controlada por intermédio de um variador electrónico de velocidade,

alimentado em corrente monofásica, com uma intensidade de corrente nominal de 2,1 A, susceptível de permitir a inversão do sentido de rotação do motor eléctrico, e garantindo uma velocidade máxima do veio de 700 rpm. A medição da velocidade efectiva do veio do agitador realiza-se mediante um sensor de indução (Figura A.9).

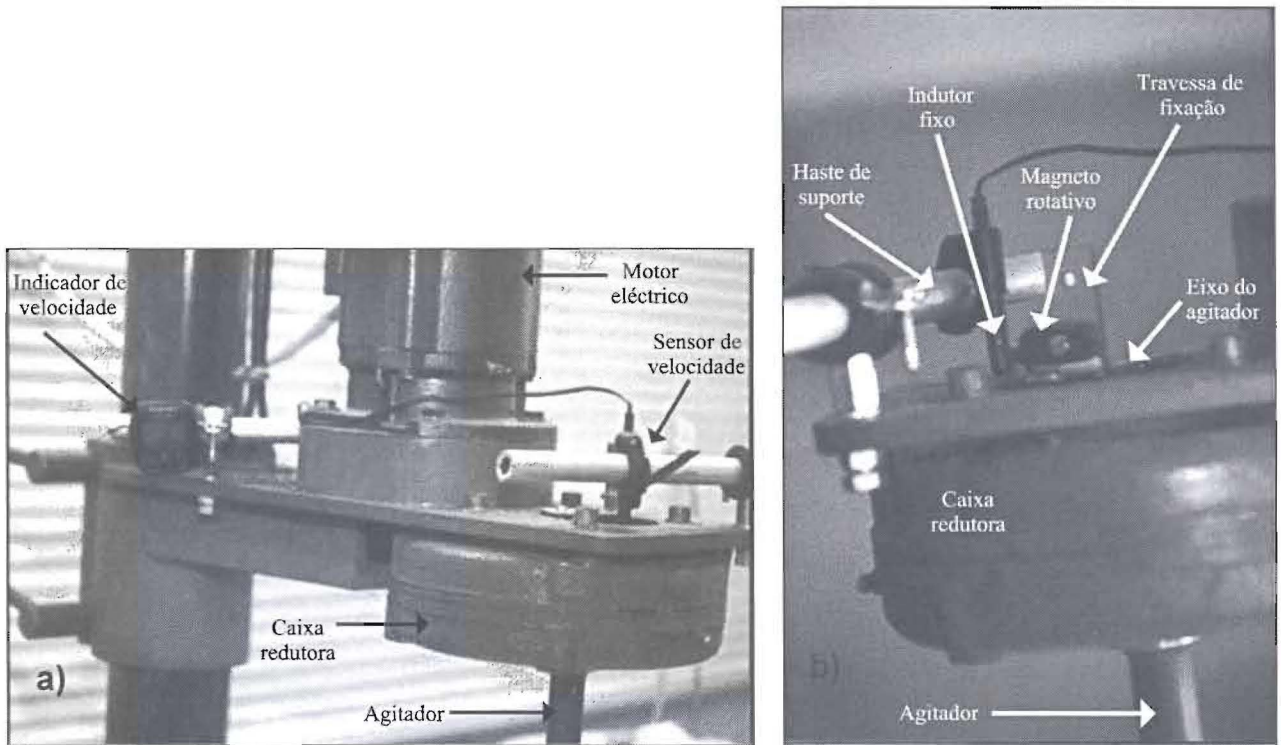


Figura A.9 – a) Sistema de agitação da mistura semi-sólida, permitindo visualizar o grupo moto-redutor, constituído por um motor eléctrico trifásico e uma caixa de redução, que transmite o movimento ao veio do agitador, bem como uma parte do dispositivo de medição da velocidade de rotação efectiva. b) Imagem de detalhe mostrando os componentes do dispositivo de medição por indução da velocidade de rotação do veio.

Do antecedente, o agitador utilizado era em aço inoxidável austenítico, com uma forma helicoidal (Figura A.10). Tratava-se de uma chapa com 3 mm de espessura, soldada ao veio (com um diâmetro de 20 mm) numa posição normal a este, desenvolvendo-se com uma inclinação de 45° e perfazendo 1 ½ voltas em espiral, no sentido directo (anti-horário). O diâmetro exterior desta espiral era de 84 mm e o passo de 80 mm, sendo o comprimento segundo o eixo do veio de 120 mm. Na zona inferior, o hélice era complementado por uma chapa soldada longitudinalmente ao veio, num comprimento de 36 mm, apresentando uma inclinação igual à da superfície cónica da boca do forno, terminando o conjunto numa chapa rectangular de menores dimensões, soldada em posição normal à extremidade do veio. O rebordo do hélice era reforçado com varão soldado, com 4 mm de diâmetro, acompanhando o seu andamento.

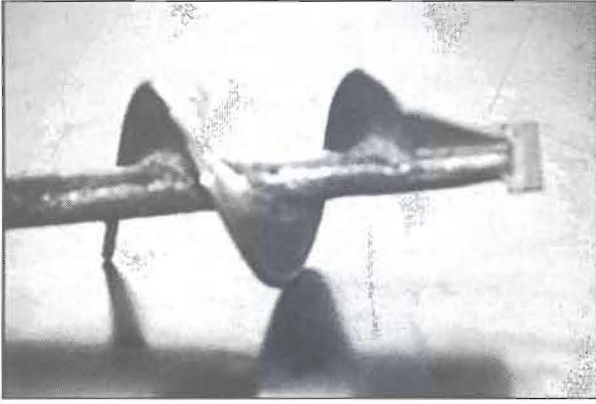


Figura A.10 – Extremidade inferior do agitador helicoidal, em aço inoxidável.

Embora este modelo de agitador tenha sido empregue em experiências iniciais, apresentava dois inconvenientes para a produção de compósitos de matriz metálica: por ser construído em aço inoxidável, constituía um contributo para a contaminação química da matriz de alumínio, anteriormente referida; além disso, pela sua forma helicoidal, as linhas de escoamento geradas durante a operação não eram suficientemente eficazes para assegurar uma adequada dispersão dos reforços cerâmicos na matriz metálica. Como tal, foram construídos, nas oficinas do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro (Universidade de Aveiro) agitadores de pás, em grafite, ilustrados na Figura A.11. Apresentam uma configuração planar, com pás dispostas alternadamente de cada lado de um corpo central com 20 mm de largura. As duas pás superiores são rectangulares e idênticas entre si, com 40 mm de altura e 36 mm de largura, enquanto as duas pás inferiores apresentam uma inclinação compatível com a da região cónica do reactor apresentado na Figura A.7.

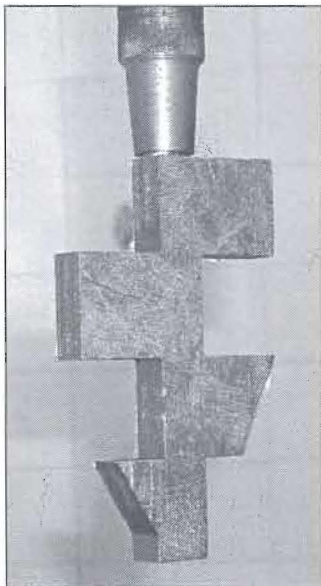


Figura A.11 - Protótipo do agitador de pás, em grafite, adoptado em substituição do agitador helicoidal em aço inoxidável inicialmente utilizado.

De acordo com Aniban *et al.* [3], na produção de MMC's com reforços descontínuos, os agitadores de tipo radial (i.e. que induzem na massa em agitação linhas de fluxo perpendiculares ao eixo de rotação do agitador – *vide* Figura A.12a)) garantem melhores resultados, no que respeita à superação dos problemas colocados pela molhagem deficiente entre a matriz metálica e os reforços cerâmicos e pela tendência exibida por esses reforços para constituírem aglomerados, do que os agitadores de tipo axial, cujas linhas de fluxo se orientam no sentido do eixo de rotação do agitador – Figura A.12b). Enquanto os agitadores helicoidais são de tipo axial, os agitadores de pás convencionais classificam-se entre os de tipo radial, e garantirão como tal, em princípio, um desempenho melhorado relativamente aos primeiros. Contudo, o desenho adoptado para o agitador de pás em grafite não é de natureza estritamente convencional, uma vez que ostenta as pás em posições alternadas e escalonadas em altura. Tal característica deverá em princípio assegurar que o agitador, ao mesmo tempo que induz um fluxo principal radial na massa agitada, causa a ocorrência de linhas de fluxo secundárias axiais.

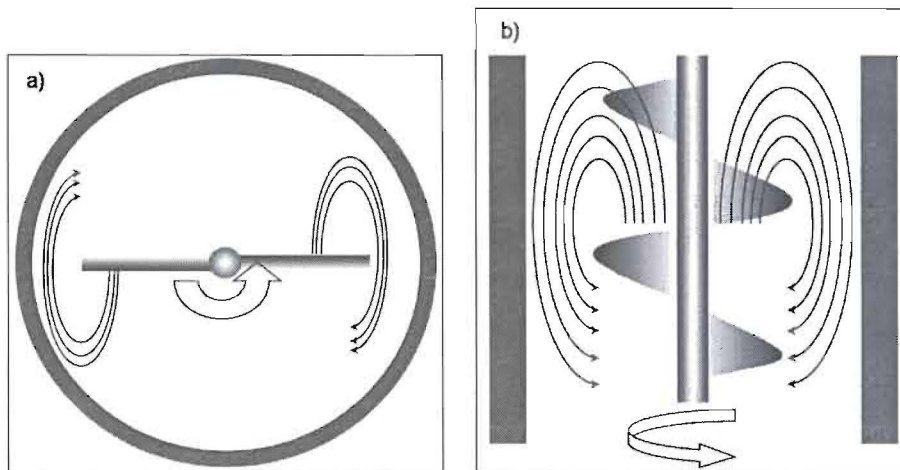


Figura A.12 – Esquemas de um agitador: **a)** radial (vista de topo): as linhas de fluxo são perpendiculares ao eixo de rotação do agitador; **b)** axial (alçado): as linhas de fluxo são paralelas ao eixo de rotação do agitador.

A.3 – Compactação de compósitos reofundidos

O vazamento dos compósitos precursores reofundidos ou das ligas de alumínio não reforçadas tem lugar para uma **coquilha** em aço inoxidável, a qual, para evitar a contaminação das amostras, é previamente revestida por um agente desmoldante à base de grafite.

Dada a natureza do processo de reovazamento, a massa vazada na coquilha contém

inevitavelmente uma certa quantidade de gases presente, seja pelo arrastamento para a massa semi-sólida, devido à agitação, de alguns dos gases constituintes da atmosfera do reactor, seja porque, dada a viscosidade da mistura no momento do vazamento, este pode demorar algum tempo, originando o aprisionamento de ar entre camadas de material vazado. Por essa razão, torna-se necessário recorrer a uma operação de compactação, semelhante a uma forjagem a quente, enquanto o material se encontra ainda no estado semi-sólido. A coquilha, previamente aquecida a uma temperatura de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁱ, é deslocada, por meio de uma travessa de transporte prevista para o efeito, para uma **prensa hidráulica** de 100 t (Figura A.13).

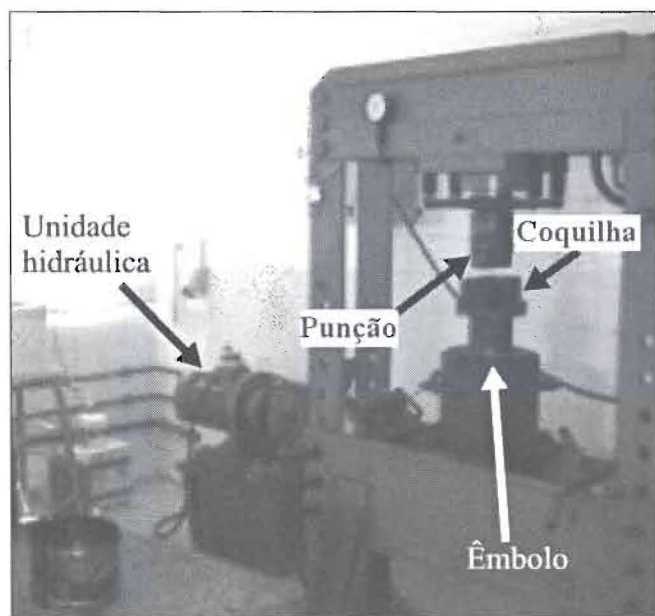


Figura A.13 – Prensa de compactação, ilustrando o respectivo êmbolo de efeito simples, com a coquilha alojada na sua extremidade superior, o punção, montado num macaco hidráulico de accionamento manual, e o conjunto bomba hidráulica/reservatório, para alimentação do êmbolo.

Na extremidade superior do êmbolo da prensa existe um receptáculo para colocação da coquilha. O êmbolo é accionado por um cilindro hidráulico vertical de efeito simples, o qual permite deslocar a coquilha até a massa no seu interior ser compactada por um punção, com a conseqüente expulsão dos gases presentes no seu interior.

O cilindro hidráulico é alimentado por uma bomba de pistões radiais, a qual, por intermédio de um reservatório inferior, garante a pressão de óleo necessária ao funcionamento daquele.

O posicionamento prévio do punção realiza-se por meio de um macaco hidráulico de accionamento manual, que permite, por retorno à posição inicial, libertar a coquilha contendo

ⁱ - O aquecimento da coquilha visa não apenas eliminar a humidade adsorvida à sua superfície, mas igualmente impedir que, ao actuar como elemento regelante, cause a solidificação prematura do material; consegue-se assim que o material se mantenha em estado semi-sólido durante o tempo necessário ao seu transporte e posicionamento na prensa.

o material compactado.

A.4 – Bibliografia

- 1 - C. Caiado Ferreira, J. Pamiès Teixeira, J.D. Botas, "Ligas de Alumínio Reo-Fundidas: Descrição do Processo", Proc. Materiais 97 - 8º Encontro da Sociedade Portuguesa de Materiais, Lisboa (1997) pp. 2/9-2/18
- 2 - C. Caiado Ferreira, "Processos Tecnológicos Associados à Reo-fundição", tese de doutoramento, Universidade Nova de Lisboa - Departamento de Engenharia Mecânica, Lisboa (1999) pp.234-264
- 3 - N. Aniban, R.M. Pillai, B.C. Pai, "An Analysis of Impeller Parameters for Aluminium Metal Matrix Composites Synthesis", *Materials and Design*, **23** (2002) pp. 553-556

ANEXO B – DESCRIÇÃO DO FORNO DE CENTRIFUGAÇÃO

Ao contrário do equipamento de reofundição, utilizado para a produção de MMC's precursores, o **forno de centrifugação**, elemento fulcral da cadeia de processamento dos FGMMC's Al/SiC_p, estudados no decurso deste trabalho, constitui, na sua essência, um equipamento comercial, apesar de objecto de algumas modificações. Trata-se de um forno de modelo *Titanacast 700 μ P Vac*, construído pela empresa *Linn High Therm*, na Alemanha, e originalmente concebido para a fundição de ligas à base de titânio, cujo aspecto geral consta da Figura B.1.

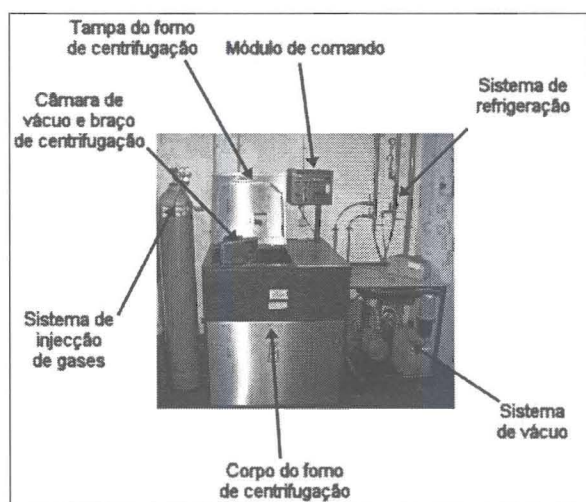


Figura B.1 – Vista geral do forno de centrifugação, com identificação de diversos constituintes.

O equipamento dispõe de uma câmara de vácuo, situada na extremidade de um braço rotativo, a qual se destina a alojar no seu interior o conjunto constituído pela carga a processar, cadinhos e molde – *vide* Figura B.2. Existe a possibilidade de controlar a atmosfera dessa câmara, mediante um sistema de vácuo primário, complementado por um sistema de injeção de um gás adequado. O aquecimento e fusão da carga são promovidos por uma bobine de indução, situada em torno do conjunto de cadinhos utilizados.

De entre as principais modificações, refira-se a adaptação de um módulo de recolha de dados, destinado a registar as leituras de um conjunto de termopares posicionados no interior da câmara de vácuo; a possibilidade de aquecer o molde permanente utilizado para vazamento do FGMMC; a adopção de um sistema de medição da velocidade angular da câmara de vácuo; e a substituição do dispositivo original de medição da pressão no interior da câmara de vácuo por um sistema mais preciso, de tipo Pirani.

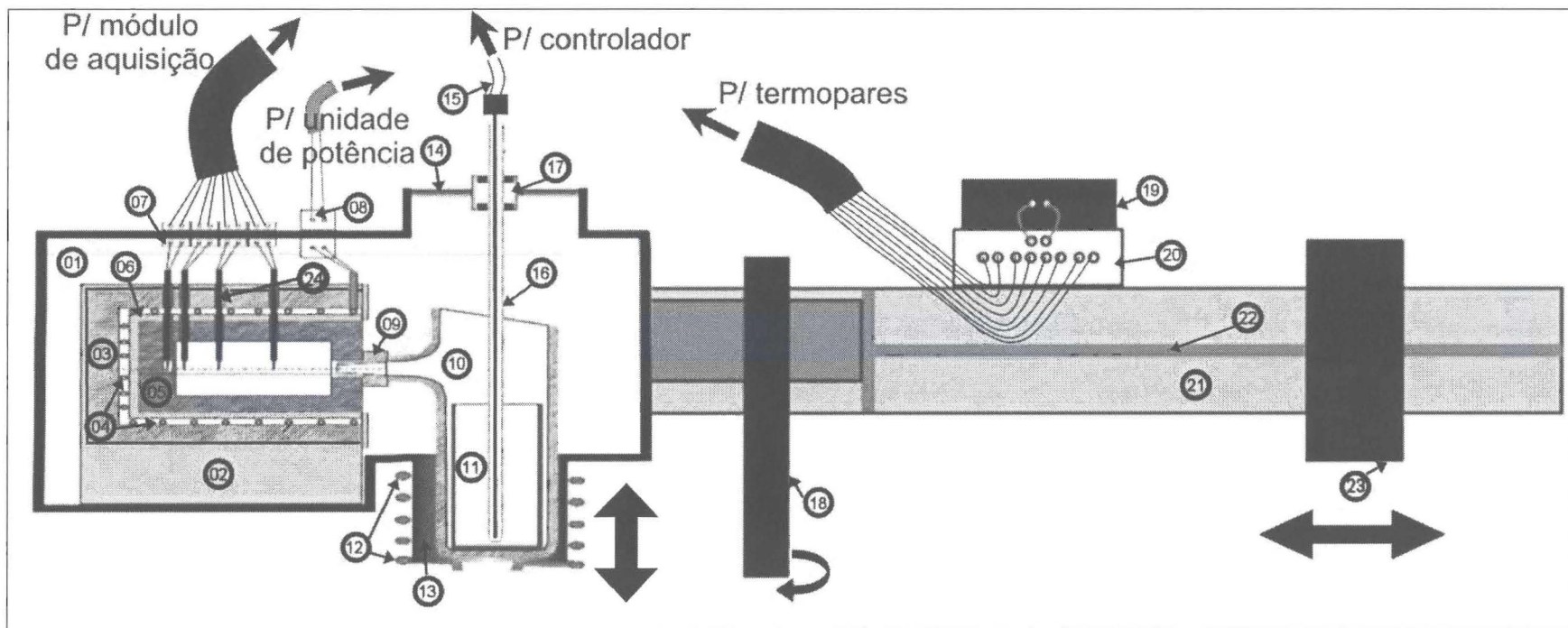


Figura B.2 – Esquema do braço de centrífuga, ilustrando os pormenores da câmara de vácuo, moldagem, cadinhos, sistemas de medição de temperatura e módulo de aquisição de dados:

- | | |
|---|--|
| 1 – Câmara de vácuo; | 15 – Termopar de medição da temperatura da carga, com revestimento de <i>Inconel</i> ; |
| 2 – Suporte da câmara de aquecimento do molde; | 16 – Canula em alumina para alojamento do termopar; |
| 3 – Enchimento refractario da câmara de aquecimento do molde; | 17 – Sistema de selagem da janela de observação; |
| 4 – Elemento resistivo de aquecimento do molde; | 18 – Veio de rotação da estrutura; |
| 5 – Molde em grafite; | 19 – Bateria; |
| 6 – Camisa metálica da câmara de aquecimento do molde; | 20 – Módulo de aquisição de dados; |
| 7 – Terminais de ligação dos termopares; | 21 – Braço de suporte e equilibragem; |
| 8 – Terminais de ligação do elemento resistivo; | 22 – Veio do contrapeso de equilibragem; |
| 9 – Gito em alumina; | 23 – Contrapeso de equilibragem; |
| 10 – Cadinho exterior em alumina; | 24 – Termopares de medição das temperaturas do molde e do fundido. |
| 11 – Cadinho interior em grafite; | |
| 12 – Bobine de indução em cobre; | |
| 13 – Cadinho de quartzo; | |
| 14 – Janela de observação em vidro refractario; | |

B.1 – Componentes do forno de centrifugação

Uma análise pormenorizada do forno de centrifugação permite distinguir diferentes componentes e subsistemas, que seguidamente se apresentam.

É assim possível considerar como partes integrantes do equipamento um **sistema de aquecimento por indução** da carga metálica e um **sistema de centrifugação**.

Embora independentes do forno, e adaptáveis às necessidades particulares de cada utilizador, o conjunto de **cadinhos**, bem como o **molde**, utilizados durante a fusão e subsequente vazamento centrífugo, constituem partes incontornáveis do sistema.

Sistemas acoplados ao forno de centrifugação, visando a maximização das suas potencialidades, são os destinados a medir e/ou controlar a temperatura em diferentes regiões, a medir a velocidade de centrifugação, ou a registar a evolução da temperatura do material produzido.

Por último encontramos os sistemas destinados ao controle da atmosfera.

B.1.1 – Sistema de aquecimento por indução

O forno de centrifugação conta com uma unidade de aquecimento por indução, com uma potência máxima de 7 kW, funcionando a uma frequência de 1,3 MHz.

O **elemento indutivo** é constituído por uma bobine em cobre electrolítico, com cinco espiras, refrigerada internamente através da circulação de água.

A bobine, que durante a etapa de fusão da carga metálica, se situa em torno do conjunto de cadinhos, dispõe da capacidade de se mover verticalmente, a fim de, terminada aquela etapa, não entravar o movimento de rotação do sistema de centrifugação.

Os comandos relativos à alimentação eléctrica da bobine, bem como ao seu movimento, encontram-se agrupados num módulo próprio, visível na Figura B.1, que reúne igualmente uma série de comandos respeitantes a outras funções, como a centrifugação ou o controle da atmosfera.

B.1.2 – Sistema de centrifugação

O elemento primordial do **sistema de centrifugação** é constituído por uma **câmara de vácuo**, destinada a albergar no seu interior o conjunto constituído pelos cadinhos contendo o material a fundir e o molde.

Essa câmara é fundamentalmente constituída por uma caixa metálica, dispendo de

uma tampa articulada.

Existe ainda um **cadinho de quartzo**, que é parte integrante da câmara, o qual fica alinhado com a bobine de indução, quando esta se encontra na sua posição de aquecimento. Este cadinho tem por função conter o conjunto de cadinhos amovíveis utilizados na operação de fundição.

Por outro lado, a **tampa** da câmara de vácuo está provida de uma **janela de observação** da carga, em vidro refractário, a qual conta com um **sistema de selagem**, concebido para permitir o deslizamento vertical de uma **cânula** em alumina. Esta, fechada na extremidade, e com um diâmetro de 7 mm, constitui o modo de inserção no interior da câmara de um termopar destinado à medição da temperatura da carga metálica.

A tampa da câmara de vácuo dispõe igualmente de um conjunto de **terminais eléctricos**, destinados à recolha do sinal de um conjunto de termopares que podem ser montados no interior do molde, bem como ao fornecimento de potência a um elemento resistivo de aquecimento daquele.

A câmara de vácuo, bem como alguns dos elementos referidos, pode ser apreciada na Figura B.3.

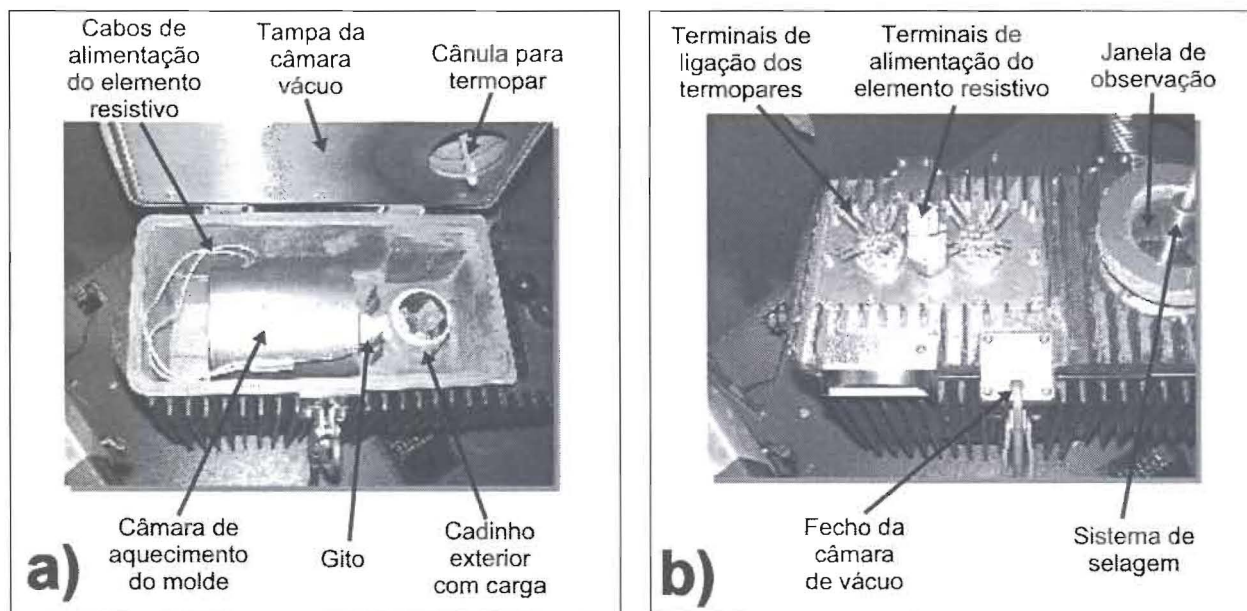


Figura B.3 – Câmara de vácuo do forno de centrifugação: **a)** aberta, ilustrando as posições relativas da câmara de aquecimento do molde, gito e cadinho exterior; **b)** fechada, vendo-se a janela de observação e os terminais de ligação dos termopares e do elemento resistivo.

A câmara de vácuo integra uma **estrutura giratória**, fixada em torno de um **veio de rotação** de eixo vertical, o qual, no decurso do ciclo de centrifugação, comunica o movimento de rotação a todo o conjunto. Essa estrutura dispõe, do lado oposto ao da câmara de vácuo, de

um **braço de equilibragem**. Este braço suporta um veio roscado horizontal, ao longo do qual se movimenta um contrapeso; é este, através do seu posicionamento a uma distância determinada do veio de rotação, que permite equilibrar o peso da câmara de vácuo e do seu conteúdo, sem o que o poderiam resultar danos no sistema durante o ciclo de centrifugação.

Em virtude da sua robustez, o braço de equilibragem foi aproveitado para suportar igualmente o módulo de aquisição e registo de dados, bem como a respectiva bateria de alimentação.

A configuração da câmara de vácuo e da restante estrutura giratória consta da Figura B.2.

A fim de avaliar a velocidade efectiva de rotação do sistema, foi instalado um **sensor de indução Cateye CC-CD100N**, semelhante, quanto ao princípio de funcionamento, ao descrito no Anexo A, ao referir a medição da velocidade de rotação do agitador.

Refira-se que o comando da duração da rampa de aceleração, t_{MAX} , único parâmetro relativo às condições de centrifugação possível de controlar no equipamento, se situa no módulo de comando visível na Figura B.1.

B.1.3 – Cadinhos

Para a condução da fusão do composto precursor, e conseqüente centrifugação, há que recorrer a uma combinação de dois cadinhos distintos, que são apresentados na Figura B.4, podendo as suas posições relativas no interior da câmara de vácuo, e nomeadamente o seu posicionamento face ao molde, ser observadas no esquema da Figura B.2.

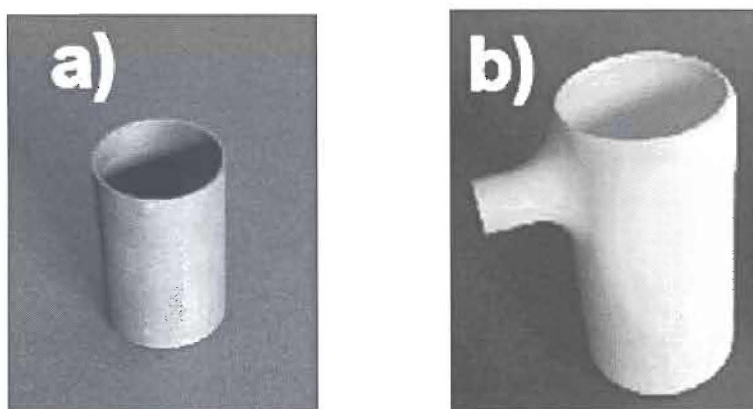


Figura B.4 – Cadinhos utilizados na fundição centrífuga de compostos Al/SiCp: **a)** cadinho interior, em grafite; **b)** cadinho exterior com bica, em alumina.

O primeiro, designado **cadinho interior**, de modelo *Linn High Therm SGV2-G*, é maquinado em grafite, cumprindo a função de cadinho de contenção e fusão da carga; sendo mais durável e menos dispendioso, apresenta a vantagem adicional de proteger o **cadinho**

exterior, que o envolve; este – modelo *Linn High Therm SKV2-LR-0* – em alumina, é dotado de uma bica e destina-se, durante o vazamento centrífugo, a canalizar o banho metálico para o molde; com efeito, a força centrífuga obriga o banho metálico a subir ao longo da parede vertical deste cadinho, até à bica que o conduz ao orifício de vazamento.

A ligação e o posicionamento correcto da bica do cadinho exterior relativamente ao molde são assegurados por um **gito** em alumina, de modelo *Linn High Therm GNK0-LTM-0*, que se encontra igualmente esquematizado na Figura B.2.

B.1.3 – Molde

No caso específico deste trabalho, o vazamento centrífugo é realizado para um **molde permanente** com simetria cilíndrica, em grafite, situado horizontalmente na câmara de vácuo. O molde, dividido em duas metades, foi maquinado a partir de grafite recuperada de desperdício de eléctrodo de um forno de arco eléctrico. As suas dimensões interiores correspondem a um comprimento útil de 80 mm e um diâmetro de 40 mm. Uma imagem do molde, bem como do posicionamento do FGMMC solidificado no seu interior, consta da Figura B.5.

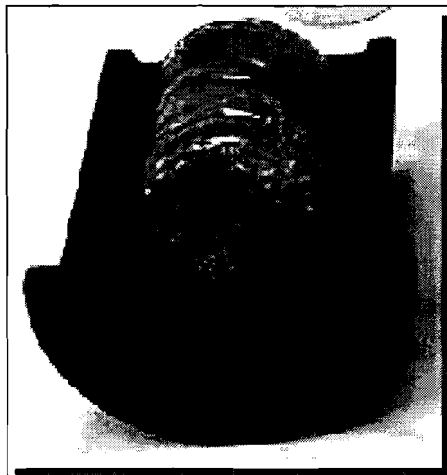


Figura B.5 – Metade do molde permanente de grafite, contendo no seu interior uma amostra de FGMMC.

Durante o vazamento centrífugo, o molde é suportado na posição adequada, alinhado com o orifício de vazamento do cadinho exterior, por uma **câmara de aquecimento** especificamente construída.

Essa câmara, apresentada na Figura B.6, desempenha, além da função de suporte do molde, a de permitir o seu aquecimento de forma controlada. Para tal, conta com uma **camisa metálica** cilíndrica, destinada a receber no seu interior o molde de grafite. A camisa metálica

é envolvida por um **elemento resistivo flexível** *Ari BXX-19B88-4T*, com uma potência de 300 W. Em torno deste encontra-se um **enchimento refractário**, sendo o conjunto encerrado por um **revestimento exterior metálico** e uma **placa de retenção** fixada à face deste.

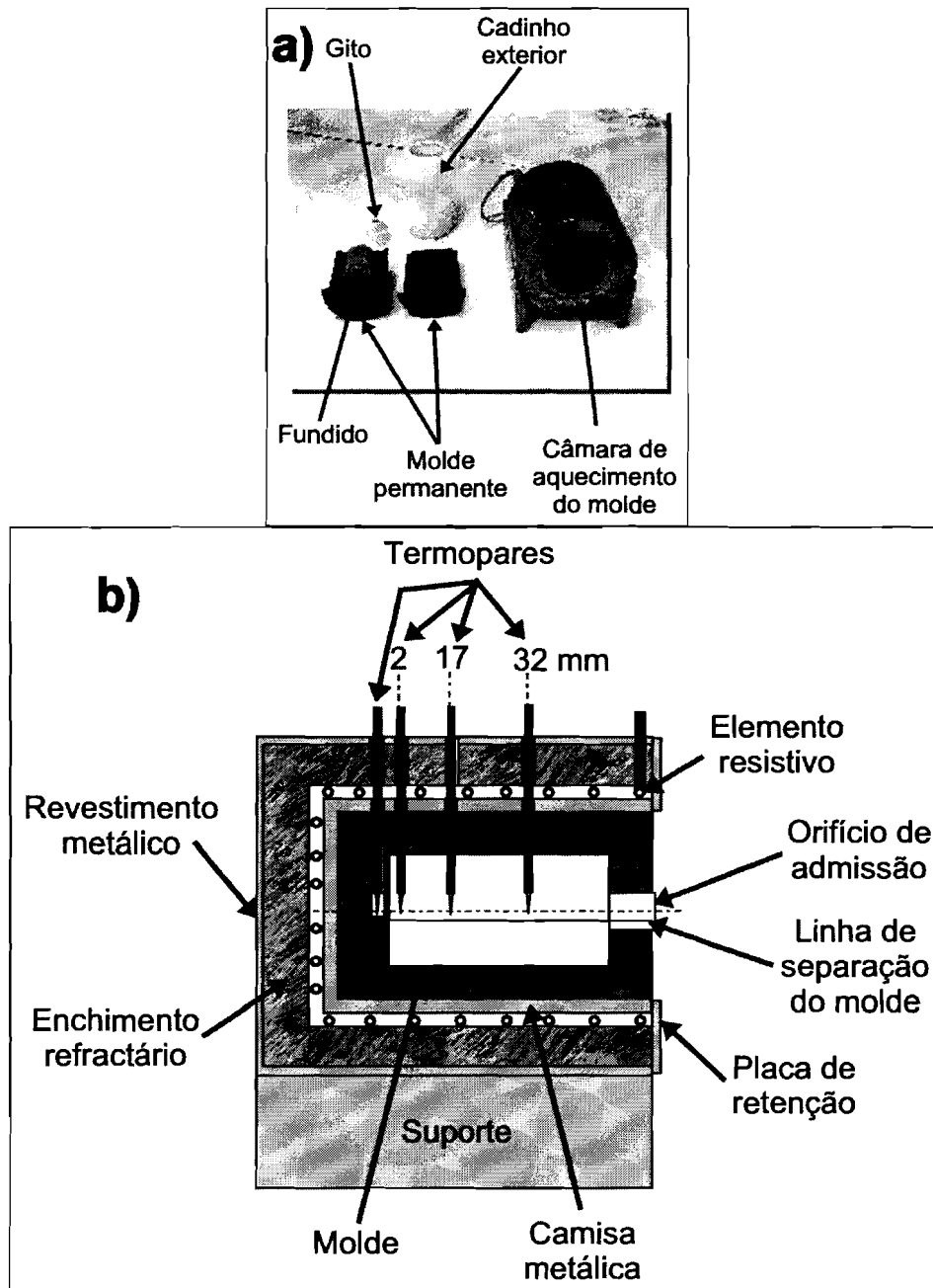


Figura B.6 – a) Molde e correspondente câmara de aquecimento, cadinho exterior e gito de vazamento. c) Esquema constitutivo da câmara de aquecimento do molde. As distâncias em milímetros correspondem às distâncias a que os termopares se situam da parede distal do molde.

O molde possui, ao longo da sua metade superior, um conjunto de orifícios alinhados longitudinalmente, localizados a 2, 17 e 32 mm da parede distal; existe ainda um orifício cego, no interior dessa parede, no mesmo alinhamento dos anteriores. Estes orifícios

destinam-se à colocação de um conjunto de **termopares**, para registo das curvas de arrefecimento do material produzido e do molde. A câmara de aquecimento, por sua vez, exibe um conjunto de orifícios coincidentes com os do molde.

Os termopares utilizados, de tipo K, são preparados a partir de fio com 1,6 mm de diâmetro, com um duplo revestimento em fibra de vidro. Após a soldadura da junção, utilizando uma técnica de soldadura por pontos aplicada a um entrançado realizado com as extremidades descarnadas de ambos os condutores, procede-se à remoção, na região anexa, da camada externa do revestimento, ao longo de um comprimento de 50 mm; na extremidade oposta procede-se de igual modo, mas ao longo de um comprimento menor (≈ 20 mm), descarnando por completo uma pequena extensão – Figura B.7. Cada termopar fica assim dotado de uma região menos espessa, que é introduzida nos orifícios alinhados da câmara de aquecimento e do molde, bem como de dois terminais de ligação, que são ligados aos componentes previstos para o efeito na tampa da câmara de vácuo. A colocação dos termopares é realizada de modo a que as junções fiquem situadas ao longo do eixo de simetria cilíndrica do FGMMC a produzir.

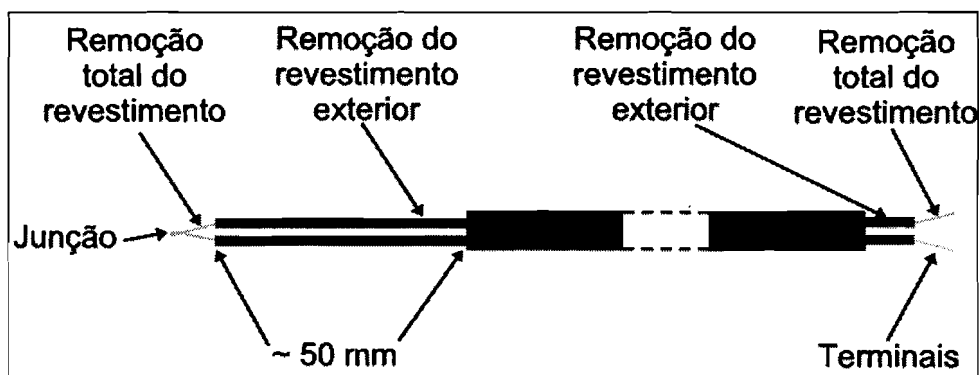


Figura B.7 – Esquema ilustrando a preparação dos termopares destinados ao registo das curvas de arrefecimento durante a fundição centrífuga de FGMMC's.

B.1.4 – Sistemas de medida e controle da temperatura

Durante a realização de um ensaio de fundição centrífuga é imperioso conhecer a temperatura da carga, durante a etapa de fundição por indução. Para o conseguir, utiliza-se um termopar flexível, de tipo K, com revestimento de *Inconel*, o qual é inserido na cânula de alumina que atravessa a janela de observação – vide Figura B.2. À medida que, sob o efeito da fusão na região inferior do cadinho, o nível da carga vai diminuindo, a cânula, com o termopar no seu interior, é feita deslizar através do sistema de selagem, até que, estando o material completamente fundido, a cânula é completamente encostada ao fundo do cadinho

interior. Refira-se, a este propósito, que esta operação é susceptível de, apesar das precauções tomadas, permitir a entrada de algum ar para a câmara de vácuo, razão pela qual o nível de vácuo efectivamente conseguido é limitado, podendo descer até $\approx 10^{-2} - 10^{-1}$ bar.

A leitura da temperatura medida por esse termopar é efectuada de duas formas diferentes, segundo o modo de operação escolhido.

Caso o vazamento seja efectuado com o molde à temperatura ambiente, o termopar é ligado ao um controlador de temperatura de tipo PID *Shimaden FP-21*, sendo a temperatura da carga lida no mostrador digital deste.

Porém, o referido controlador é parte integrante de um **sistema de controle de temperatura**, de fabrico *Termolab*, equipado com um transformador monofásico e um circuito tiristor. Nos casos em que se pretende vaziar com o molde a uma temperatura elevada, este sistema é afecto ao controle da temperatura de aquecimento do molde e à correspondente regulação da alimentação do elemento resistivo existente na câmara de pré-aquecimento. Nesses casos, o sinal de entrada no controlador é proveniente do termopar montado na parede do molde; em contrapartida, a temperatura da carga é lida através de um multímetro *Techmaster DM-8600*, dotado de uma função de leitura directa de temperatura na gama entre 400 e 1300 °C.

B.1.5 – Módulo de aquisição e registo de temperatura

O registo da temperatura do FGMMC e do molde após o vazamento é realizado por um módulo de aquisição de dados *Adam 5510-A2*, o qual, em conjunto com a bateria adoptada para a sua alimentação, se encontra montado sobre o braço de equilibragem do **sistema de centrifugação** – vide Figura B.2.

O sistema dispõe de seis canais independentes de aquisição, sendo o intervalo de aquisição em cada canal de 0,5 s, e o período máximo de aquisição de 10 minutos; contudo, devido a uma limitação do *software* de exploração, durante a recolha dos dados, efectuada com o auxílio de um computador de tipo PC, a informação contida em cada canal apenas é renovada a cada 10 leituras. Consequentemente, o intervalo efectivo de aquisição é de 5 s, valor que constitui um período demasiado alargado para permitir um acompanhamento satisfatório da evolução da temperatura do sistema durante os instantes iniciais do arrefecimento, aqueles em que as evoluções são mais rápidas e, em geral, ocorre a solidificação do material. Esta limitação, apesar de significativa, não pôde ser ultrapassada durante a execução do presente trabalho.

B.1.6 – Sistemas de controle de atmosfera

A atmosfera no interior da câmara de vácuo é controlada através de dois sistemas complementares.

Por um lado, existe um **sistema de vácuo**, constituído por duas bombas rotatórias instaladas em série, capaz de estabelecer um nível de vácuo primário (pressão limite $\approx 10^{-6}$ bar), o qual é medido mediante um dispositivo de tipo Pirani. No entanto, conforme anteriormente referido, o nível de vácuo efectivamente atingido é em geral menor ($\approx 10^{-2} - 10^{-1}$ bar), em virtude de fugas relacionadas com a introdução da cânula de alumina para medição da temperatura da carga.

Paralelamente, o equipamento dispõe de um **sistema de injeção de gases** na câmara, podendo o caudal respectivo ser controlado entre 0,01 e 0,15 m³ min⁻¹. O gás utilizado (árgon) destina-se, no decurso da preparação por fundição centrífuga de FGMMC's, a purgar o ar inicialmente presente na câmara de vácuo. Para comutação entre o sistema de vácuo e o sistema de injeção de gases existe um selector apropriado no módulo de comando visível na Figura B.1.

ANEXO C – OBTENÇÃO DA LIGA Al – 10 Si – 2 Mg POR MODIFICAÇÃO DA LIGA Al – 7 Si – 0,3 Mg

Em fases precoces do trabalho puderam ser postas em evidência deficiências na desagregação de aglomerados de partículas de SiC e subsequente dispersão pela matriz [1], indiciadoras de uma molhagem inadequada dos reforços cerâmicos pela matriz. Posteriormente, conforme se encontra descrito no Capítulo 7, a análise por microtomografia de raios-X permitiu identificar uma série de insuficiências relativas à molhagem dos reforços pela liga Al – 7 Si – 0,3 Mg. Uma das causas mais plausíveis de tais insuficiências deverá radicar em teores demasiado baixos de elementos promotores da molhagem dos reforços cerâmicos pelo metal líquido, como o Mg [2].

A superação desses problemas de dispersão dos reforços incitou à modificação da composição química da liga empregue como matriz dos compósitos obtidos por re fundição, no sentido de elevar o seu teor de Mg.

Para mais, os FGMMC's inicialmente produzidos por fundição centrífuga na Universidade do Minho tiveram por base, como se refere nos Capítulos 4 e 6, um compósito comercial *Duralcan*TM, cuja matriz apresenta teores mais elevados de Si e Mg (8,5 – 9,5 Si; 0,45 – 0,65 Mg; 0,2 Ti; 0,2 Fe (máx.); 0,2 Cu (máx.)) [3, 4]. Por conseguinte, foi considerado que uma liga contendo um teor de Si igualmente mais elevado apresentaria, do ponto de vista da viscosidade da matriz e da reactividade desta em relação ao carboneto de silício, maior semelhança de comportamento com a matriz do MMC *Duralcan*TM.

C.1 – Cálculos preliminares

Tendo por objectivo obter, por modificação da liga Al – 7 Si – 0,3 Mg (cuja composição se apresenta na Tabela C.1), uma liga contendo cerca de 9 wt% Si e 2 wt% Mg, recorreu-se a uma liga Al-Si (liga *Alpor AS-13*) e a uma liga Al-Mg (liga *Pechiney AG-20*). A composição nominal destas ligas consta da Tabela C.2.

Com base nestes valores, é possível, numa primeira aproximação, calcular as proporções nas quais cada liga será necessária para obter a composição desejada, conforme consta da Tabela C.3.

Tabela C.1 – Composição média da liga Al – 7 Si – 0,3 Mg, em percentagem ponderal (vide Capítulo 4).

Si	6,69	Pb	0,0053
Fe	0,12	Sn	0,0002
Cu	0,01	Ti	0,109
Mn	0,00	Be	0,0000
Mg	0,33	Bi	0,0000
Zn	0,002	V	0,0028
Ni	0,00	Zr	0,001
Cr	0,000		

Tabela C.2 – Composições nominais das ligas de correcção.

Teores (wt %)	Liga AS-13 (análise química)	AG-20 (especificação)
Si	11,00 – 13,50	< 0,30
Fe	< 0,70	< 0,30
Cu	< 0,10	-
Mn	< 0,40	-
Mg	< 0,10	18,0 – 22,0
Zn	< 0,15	-
Ni	< 0,05	-
Ti	< 0,15	-
Restantes elementos (cada)	-	< 0,04
Restantes elementos (total)	-	< 0,10

Tabela C.3 – Cálculo das massas das ligas de correcção a adicionar a 1000 g da liga Al – 7 Si – 0,3 Mg, para obtenção de teores de 9 wt% Si e 2 wt% Mg.

AS-13	AG-20	Massa total
861 g	180 g	2041 g

C.2 – Validação experimental

A composição das ligas adquiridas foi averiguada por OES. A Tabela C.4 sintetiza os teores medidos.

Os resultados obtidos para a liga AG-20 possuem apenas um valor indicativo, pois o teor esperado de magnésio (18,0 – 22,0 wt%) é superior ao limite máximo de detecção do equipamento (12 wt%). Tal facto afecta negativamente o balanço mássico, com reflexo nos valores calculados para os teores dos restantes elementos.

No entanto, e como se pode apreciar pelos valores correspondentes dos desvios padrão, a liga AG-20 apresenta grande homogeneidade química. De facto, medições realizadas em dois lingotes diferentes praticamente não apresentaram variação dos teores dos elementos químicos presentes.

Com base nestes elementos, procedeu-se à elaboração da liga pretendida, recorrendo para tal a um forno de indução com cadinho de grafite *Inductotherm V.I.P. 50R Power-Trak*. O material produzido foi caracterizado quimicamente por espectrometria de emissão óptica. Os resultados globais dessa caracterização constam da Tabela C.5. Não se verificaram

diferenças significativas de composição entre material produzido em fusões distintas.

Tabela C.4 – Composição média das ligas empregues para obtenção da liga modificada, obtida por OES. Entre parênteses indicam-se os respectivos desvios-padrão. LDI designa o limite de detecção inferior do aparelho utilizado, e LDS o seu limite de detecção superior.

Teores [wt %]	Al – 7 Si – 0,3 Mg	AS-13	AG-20	Limite de detecção [wt%]
Si	6,69 (± 0,16)	12,28 (± 0,23)	0,125 (± 0,01)	-
Fe	0,12 (± 4,63 x 10 ⁻³)	0,41 (± 0,02)	0,10 (± 0,00)	-
Cu	0,01 (± 1,24 x 10 ⁻¹⁰)	0,02 (± 0,01)	0,00 (± 0,00)	-
Mn	0,00 (± 0,00)	0,25 (± 0,01)	0,04 (± 0,00)	-
Mg	0,33 (± 0,01)	0,00 (± 0,00)	> LDS	LDS = 12,00
Zn	0,002 (± 3,536 x 10 ⁻⁴)	0,074 (± 0,005)	0,0135 (± 0,001)	-
Ni	0,00 (± 0,00)	0,00 (± 0,00)	0,00 (± 0,00)	-
Cr	< LDI	< LDI	< LDI	LDI = 0,005
Pb	0,0053 (± 0,0002)	0,0144 (± 0,0010)	0,00895 (± 0,0001)	-
Sn	< LDI	< LDI	0,00785 (± 0,0001)	LDI = 0,0002
Ti	0,109 (± 0,005)	0,001 (± 0,000)	0,002 (± 0,000)	-
Be	< LDI	< LDI	0,00235 (± 0,0001)	LDI = 0,0001
Bi	< LDI	< LDI	0,00685 (± 0,0002)	LDI = 0,0020
V	0,0028 (± 0,0001)	< LDI	0,01295 (± 0,0001)	LDI = 0,0010
Zr	< LDI	< LDI	< LDI	LDI = 0,0001
Al	92,72 (± 0,16)	86,93 (± 0,23)	87,68 (± 0,00)	-

Tabela C.5 – Composição média da liga elaborada, obtida por OES. Estes valores referem-se à totalidade do material produzido, uma vez que não se detectou qualquer diferença significativa entre o resultado de cada uma das quatro fusões realizadas. LDI designa o limite de detecção inferior do aparelho utilizado.

Elemento	Média (± Desvio padrão) [wt %]	Limite de detecção inferior [wt%]
Si	10,08 (± 0,36)	-
Fe	0,33 (± 0,04)	-
Cu	0,07 (± 0,09)	-
Mn	0,10 (± 0,02)	-
Mg	2,17 (± 0,19)	-
Zn	0,015 (± 0,014)	-
Ni	0,00 (± 0,00)	-
Cr	< LDI	LDI = 0,005
Pb	0,0073 (± 0,0026)	-
Sn	0,0007 (± 0,0019)	-
Ti	0,048 (± 0,003)	-
Be	0,0003 (± 0,0001)	-
Bi	< LDI	LDI = 0,0020
V	0,0026 (± 0,0009)	-
Zr	0,00014 (± 0,00042)	-
Al	87,18 (± 0,48)	-

Por comparação entre os valores da tabela e a composição pretendida (Al – 9 Si – 2 Mg) verifica-se que, no resultado final, o teor de Si é ligeiramente superior, mas no tocante aos restantes elementos não ocorre qualquer anomalia ou valor digno de nota.

A liga assim obtida – Al – 10 Si – 2 Mg – foi adoptada como matriz de grande parte dos FGMMC's referidos no presente trabalho.

C.3 – Bibliografia

- 1 - A. Velhinho, “Relatório de Actividade Científica em 1999 no Âmbito do Trabalho de Preparação de Doutoramento”, Universidade Nova de Lisboa (2000) 33 pp.
- 2 - M.I. Pech-Canul, R.N. Katz, M.M. Makhlouf, “Optimum Parameters for Wetting Silicon Carbide by Aluminum Alloys”, *Mettallurgical and Materials Transactions A*, **31A** (2000) pp. 565-573
- 3 - L.A. Rocha, P.D. Sequeira, A. Velhinho, C.M. Sá, “Aluminium Matrix Composites Produced by Centrifugal Casting: Microstructural Aspects”, Proc. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, Uberlândia - MG - Brasil (2001) pp. 381-388
- 4 - L.A. Rocha, A.E. Dias, D. Soares, C.M. Sá, A.C. Ferro, “Influence of Centrifugal Casting Parameters on the Structure and Properties of Al-Si/SiCp FGMs”, *Ceramic Transactions*, **114** (2001) pp. 467-474

ANEXO D – MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS-X COM RADIAÇÃO DE SINCROTRÃO APLICADA AO ESTUDO DOS MATERIAIS

A microtomografia de raios-X com radiação de sincrotrão (SXMT) constitui um desenvolvimento recente da tomografia computadorizada (CT), técnica bem estabelecida no domínio da imagiologia médica [1], mas que apenas num passado relativamente recente foi aplicada com sucesso ao estudo dos materiais.

Como tal, antes de nos debruçarmos sobre as particularidades inerentes à técnica de SXMT, convirá abordar, ainda que de forma breve, as bases em que assenta a tomografia computadorizada.

D.1 – Bases da tomografia computadorizada

O princípio da tomografia computadorizada consiste na medição da distribuição espacial de uma determinada grandeza física do objecto estudado, examinada a partir de diferentes direcções, e no cálculo, a partir desses dados, de imagens livres de sobreposições [1].

Em virtude do seu poder penetrante, resultante dos comprimentos de onda envolvidos, a radiação X constitui o vector utilizado na implementação da CT, correspondendo a grandeza física medida à sua intensidade após absorção parcial pelo objecto de estudo.

Na prática, o volume de interesse (VOI) é discretizado em camadas contíguas de espessura finita (*slices, layers*), sendo cada camada objecto de reconstrução em separado. Esta abordagem é semelhante à adoptada em técnicas de reconstrução volumétrica a partir de secções metalográficas convencionais adequadamente alinhadas, obtidas em microscopia óptica [2]; no entanto, tais técnicas são, por natureza, bastante mais laboriosas que as que envolvem a utilização de radiação X, uma vez que substituem a discretização virtual destas por uma discretização efectiva, traduzida no desbaste controlado das amostras em etapas sucessivas, a fim de expor à superfície os planos correspondentes a cada camada.

Após reconstrução, a informação contida nas diferentes camadas pode ser recombinada a fim de, com o auxílio de meios informáticos, sintetizar visualizações segundo planos arbitrariamente escolhidos (reconstrução tridimensional), as quais são então susceptíveis de análise estereológica.

De todas, a última etapa é a que apresenta maior especificidade. Como tal, e porque os procedimentos de reconstrução tridimensional pertinentes no âmbito deste trabalho foram apresentados no Capítulo 3 e os seus resultados explorados no Capítulo 7, limitar-nos-emos a

explicar as duas primeiras etapas: medição e reconstrução das camadas.

D.1.1 – Medição tomográfica

Conforme se referiu, a grandeza medida corresponde à intensidade da radiação transmitida após absorção parcial por parte do objecto em análise.

Para simplificar a discussão, consideremos o que se passa no caso de um corpo homogéneo de simetria cilíndrica e diâmetro D , suficientemente fino para que a sua discretização resulte numa única camadaⁱ, no qual incide, segundo uma direcção determinada \overline{OL} , um feixe de radiação monocromática com intensidade I_0 - Figura D.1a). A intensidade I do feixe emergente será [1]:

$$I = I_0 e^{-\mu D} \quad (\text{Eq. D.1})$$

correspondendo o **coeficiente de atenuação linear**, μ , a [1]:

$$\mu = \frac{1}{D} \ln \frac{I_0}{I} \quad (\text{Eq. D.2})$$

Nestas condições, a **projecção** S segundo a direcção considerada corresponde a [1]:

$$S = \ln \frac{I_0}{I} = \mu D \quad (\text{Eq. D.3})$$

A situação complica-se no caso de um corpo heterogéneo – Figura D.1b) – uma vez que as variações locais de μ originam singularidades no perfil de absorção. A equação D.1 deve então ser modificada para ter em conta a contribuição de cada região individual atravessada pelo feixe:

$$I = I_0 e^{-\int_0^D \mu dL} \quad (\text{Eq. D.4})$$

ⁱ - Com tal suposição, omitimos os efeitos devidos ao ruído proveniente de reflexões múltiplas originadas em camadas vizinhas.

A equação D.4 constitui uma forma de expressar a designada **lei de Beer-Lambert** [1, 3, 4], e da sua aplicação à equação D.3 resulta:

$$S = \ln \frac{I_0}{I} = \sum_i \mu_i L_i \quad (\text{Eq. D.5})$$

Nestas condições, uma única projecção não permite conhecer a distribuição espacial dos diferentes valores de μ . No entanto, Radon demonstrou que essa distribuição pode ser determinada com exactidão a partir de um número infinito de projecções S segundo diferentes direcções [5], sendo na prática suficiente um conjunto finito de projecções para calcular uma boa aproximação [1].

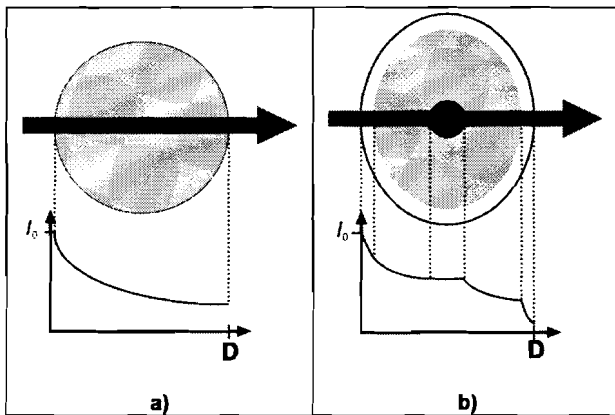


Figura D.1 – Absorção da radiação monocromática ao atravessar um corpo de diâmetro D segundo a direcção \overline{OL} . Os gráficos representam a evolução da intensidade de radiação ao longo do corpo.

a) Corpo homogêneo;
b) corpo heterogêneo. [1]

Convém ainda referir que, no caso de o feixe incidente apresentar uma dispersão de comprimentos de onda (ou, o mesmo é dizer, de energias), será introduzido um factor de incerteza adicional na determinação de μ , expresso na equação D.6, onde ρ representa a massa volúmica do material, Z o seu número atómico, e E corresponde à energia dos fótons incidentes [4]:

$$\mu(x, y) \propto \rho \frac{Z^4}{E^3} \quad (\text{Eq. D.6})$$

É comum separar o efeito da massa volúmica [1] considerando a razão μ/ρ , designada como **coeficiente de atenuação de massa**, μ_M , e tomar como referência para este último o valor para o caso da água [1]. Assim, a razão $\mu_M / \mu_M (\text{H}_2\text{O})$ corresponde ao que designaremos como **coeficiente de atenuação de massa relativo**, η . A dependência de η

relativamente à energia do feixe incidente está representada, para vários materiais, na Figura D.2.

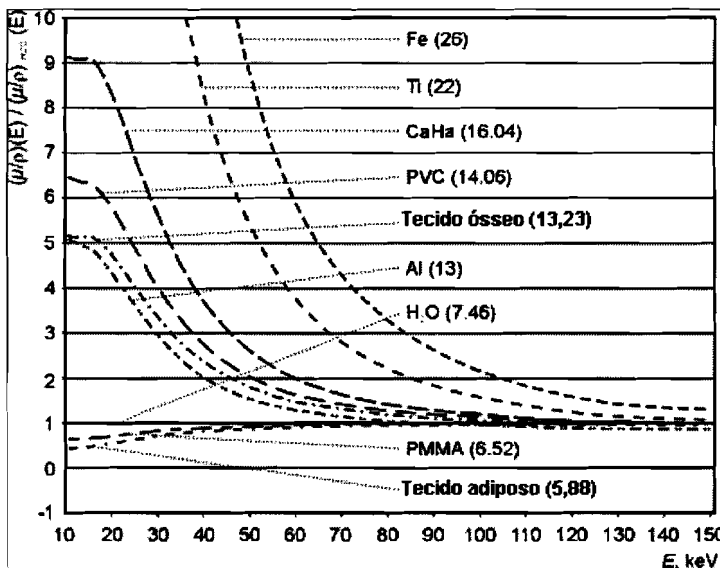


Figura D.2 – Coeficientes de atenuação de massa relativos de vários materiais, representados em função da energia dos fótons incidentes. Entre parênteses apresentam-se os valores correspondentes dos números atômicos efectivos, de acordo com a Equação D.6. [1]

Uma consequência da dependência energética de μ é a de, em caso de recurso a um feixe policromático, obrigar, para além da integração espacial expressa na lei de Beer-Lambert (equação D.4), a uma integração simultânea de cada projecção medida para todos os níveis de energia presentes [1], com evidentes reflexos no grau de complexidade dos cálculos a implementar.

D.1.2 – Reconstrução das camadas [1]

A medição das intensidades transmitidas para cada direcção considerada gera, no final, a chamada **transformada de Radon** do objecto (mais concretamente, da camada na qual o considerámos discretizável). A obtenção efectiva da imagem correspondente a essa camada obriga à aplicação de uma transformação inversa, para a qual diferentes abordagens têm sido propostas.

A primeira possibilidade é constituída pelas **técnicas de reconstrução algébrica** (ART), segundo as quais um número de pelo menos N^2 projecções distintas permite, mediante a resolução de um sistema de equações lineares, reconstruir uma camada com $N \times N$ elementos de imagem – Figura D.3.

Apesar da sua simplicidade conceptual, os métodos ART apresentam como principal desvantagem uma complexidade de cálculo que cresce muito rapidamente com a resolução da imagem, o que facilmente conduz a tempos de cálculo inaceitáveis.

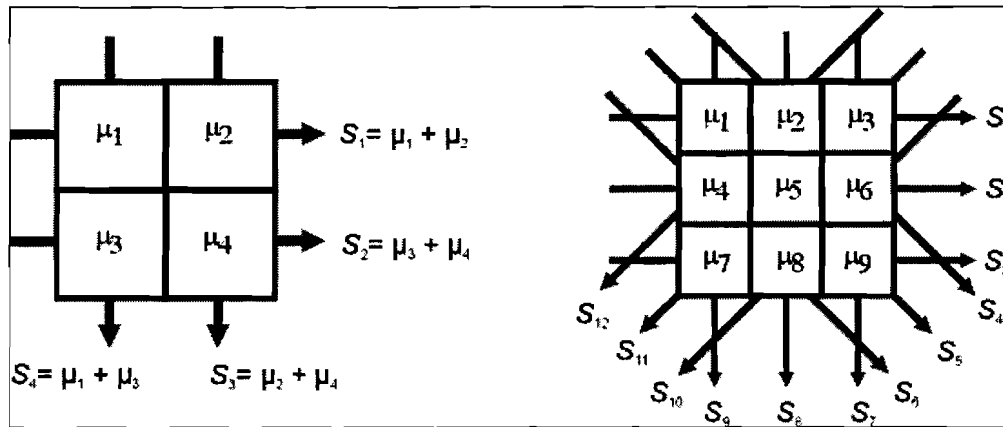


Figura D.3 – Princípio das técnicas de reconstrução algébrica (ART). A figura torna evidente a muito rapidamente crescente complexidade de cálculo produzida pelo aumento de resolução das imagens. Note-se que no segundo caso (matriz 3x3) são necessárias mais que 9 projecções distintas, pois nem todas fornecem informação relativa a pelo menos 3 elementos de imagem. [1]

Como tal, em geral os métodos ART são actualmente preteridos em favor da **técnica de retro projecção/convolução** (*convolution-backprojection*) – Figura D.4. Trata-se neste caso de uma técnica essencialmente vocacionada para uma implementação informática. Um troço reservado à representação da imagem é inicializado com todos os valores a zero, sendo então cada projecção sucessivamente adicionada algebricamente às diferentes posições da memória com que mantém correspondência. Como a figura, no seu lado esquerdo, torna evidente, desta forma, cada detalhe do objecto contribui não apenas para o ponto correspondente da imagem, mas também um pouco para cada um dos restantes pontos. Consequentemente, há uma perda de resolução, que deve ser compensada mediante a convolução com uma função matemática adequada, cuja função será a de filtrar a imagem reconstruída.

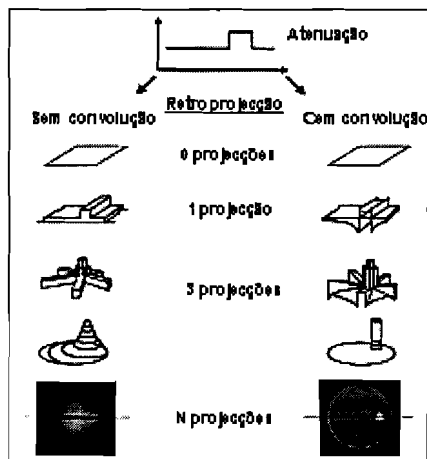


Figura D.4 – Esquema de funcionamento da técnica de retro projecção/convolução. Do lado esquerdo apresenta-se a sequência relativa a uma retro projecção simples, e do lado direito o aperfeiçoamento conseguido mediante a aplicação de um filtro de convolução. [1]

A selecção da função de convolução deve ser criteriosamente efectuada, uma vez que obedece a um compromisso entre o nível de ruído e a resolução espacial da imagem final – Figura D.5. Em geral, a melhoria da relação sinal/ruído é acompanhada de uma atenuação dos bordos dos detalhes, e vice-versa.

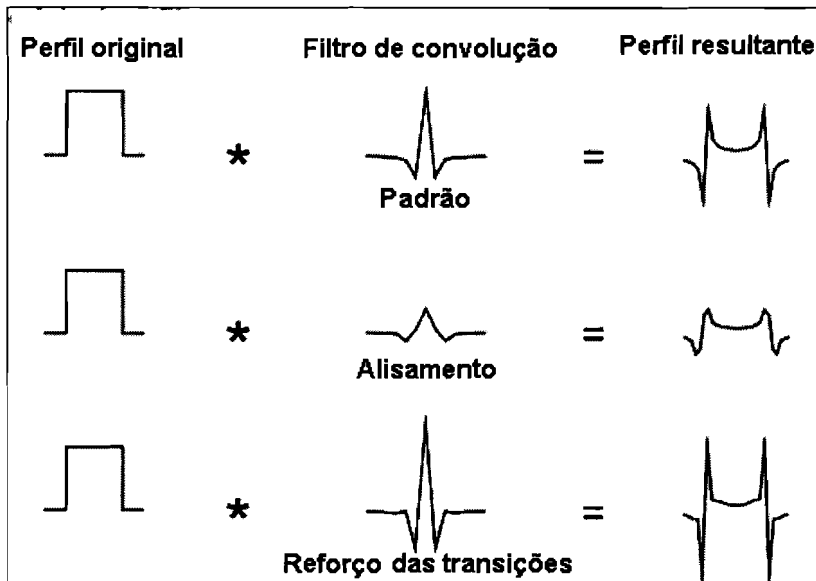


Figura D.5 – Exemplos de aplicação de diferentes filtros de convolução a um perfil de intensidades segundo uma dada direcção de projecção. [1]

D.2 – A microtomografia de raios-X com radiação de sincrotrão

No âmbito das técnicas experimentais disponíveis para o estudo e caracterização de materiais, estão actualmente disponíveis comercialmente equipamentos laboratoriais de CT que, recorrendo a fontes de radiação poli- ou monocromáticas, permitem alcançar resoluções espaciais entre 10 e 500 μm [6].

No entanto, uma tal resolução é insuficiente para muitas aplicações. A obtenção de imagens de melhor qualidade, com uma resolução espacial em torno de 1 μm , requer a utilização da **microtomografia de raios X (SXMT)**, com recurso à radiação de sincrotrão [4, 7, 8].

Ao contrário da radiação X gerada de forma clássica, mediante excitação electrónica de um alvo metálico sob vácuo, a **radiação de sincrotrão** é emitida quando electrões ultra-relativistas (i.e., animados de uma velocidade próxima da velocidade da luz) são desviados da sua trajectória por campos magnéticos intensos (*vide* Figura D.6). O comprimento de onda da radiação assim emitida depende do raio de curvatura imposto ao feixe electrónico, podendo

abarcam uma gama espectral desde as microondas aos raios-Xⁱⁱ; tal radiação, dotada de um brilho muito intenso, e propagando-se sob a forma de um feixe muito fino extremamente focado (geometria de feixe paralelo – divergência $\sim 1 \mu\text{rad}$), apresenta características muito favoráveis para a obtenção de imagens tomográficas [4].

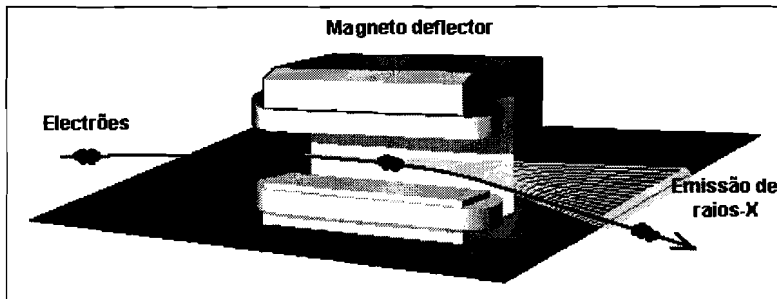


Figura D.6 – Esquema ilustrando a geração de radiação de sincrotrão na gama espectral dos raios-X mediante deflexão magnética da trajetória de um feixe electrónico de alta energia. [9]

Uma instalação especificamente vocacionada para a realização de ensaios de SXMT é a que se encontra implantada na linha ID19 do ESRF, em Grenoble, e que está esquematizada na Figura D.7.

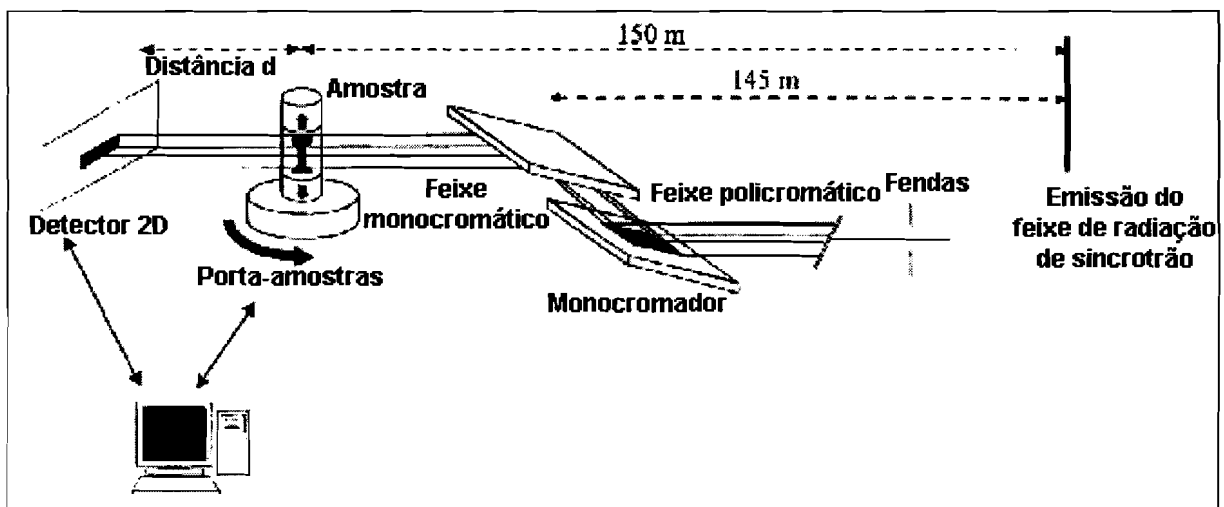


Figura D.7 – Esquema da montagem experimental de SXMT instalada na linha ID19 do ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*), em Grenoble. [10]

D.2.1 – Variantes da técnica

O modo mais simples de operação em SXMT corresponde ao chamado **contraste de atenuação** [6, 11-13], que recorre à análise das flutuações de intensidade do feixe emergente

ⁱⁱ - No caso presente, é este último caso que nos interessa particularmente; é também o que corresponde à radiação produzida no sincrotrão construído em Grenoble, nas instalações da *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF), onde foram conduzidas as experiências de SXMT incluídas neste trabalho.

devidas à absorção diferencial dos constituintes da amostra, de acordo com a lei de Beer-Lambert (equação D.4).

Este modo de funcionamento apresenta como vantagens [13]:

- a possibilidade de selecção do nível energético dos fótons incidentes mais adequado à amostra em estudo, no que se refere à relação sinal/ruído e ao contraste da imagem resultante;
- uma reconstrução simplificada;
- uma resolução espacial superior à obtida por qualquer outro modo de funcionamento.

No entanto, no caso de sistemas cujas fases exibam coeficientes de atenuação linear muito semelhantes, como sucede por exemplo com o sistema Al/SiC, o contraste obtido segundo este modo de operação é muito fraco, o que coloca sérias dificuldades de reconstrução das imagens [7, 10].

Uma forma de contornar este problema consiste em operar no modo de **contraste de fase**ⁱⁱⁱ [4, 6, 7, 10, 11, 13-15]. Este modo toma partido do facto de que, para as altas energias (como sucede na maior parte dos casos com a radiação de sincrotrão, que pode, no caso da linha ID19 do ESRF, ser modulada entre 7 e 100 keV), o poder discriminatório de μ é bastante reduzido, como se torna evidente ao observar a Figura D.2, mas em contrapartida o feixe torna-se muito sensível aos desfasamentos [10, 14].

Na prática, através da selecção de uma distância adequada entre a amostra e o detector (distância d da Figura D.7), opera-se numa condição em que se torne efectiva a refração diferencial de um e outro lado das interfaces entre domínios no interior do objecto que possuam diferentes índices de refração [11]. Daqui resulta a criação de interferências – difracção de Fresnel [4] – que, na fase de reconstrução das camadas, colocam em destaque as interfaces presentes, permitindo assim a reconstrução, de acordo com métodos semelhantes ao descrito no Anexo E [7, 14]. Como principais desvantagens deste método, podem apontar-se a ligeira degradação da resolução espacial, resultante das interferências geradas nas interfaces, cuja definição se torna mais grosseira, e a necessidade de, durante o processo de reconstrução, dispor de critérios de determinação da natureza das fases presentes de cada lado da interface, os quais podem não ser de fácil estabelecimento.

Um aperfeiçoamento deste método consiste na designada **holotomografia** [4, 6, 15, 16]. Neste caso, diversos conjuntos de projecções tomográficas da amostra são adquiridas

ⁱⁱⁱ - O termo fase refere-se, neste contexto, não às diversas fases presentes no sistema em estudo, mas aos desfasamentos entre diferentes partes do sinal radioeléctrico analisado.

fazendo variar em cada caso o valor da distância amostra-detector (distância d da Figura D.7); da sobreposição desses conjuntos durante a reconstrução resulta um refinamento da definição das interfaces, bem como o levantamento das ambiguidades relativas à identificação das fases presentes. No entanto, tanto o período de aquisição como o volume dos dados em bruto são multiplicados pelo número de diferentes distâncias utilizadas, e a complexidade inerente aos cálculos de reconstrução implica um alargamento oneroso dos tempos de cálculo, além de impor grandes exigências quanto aos meios informáticos utilizados.

D.2.2 – Vantagens e inconvenientes

Entre as principais vantagens das técnicas de CT em geral, e particularmente da SXMT, para o estudo dos materiais conta-se o seu carácter não destrutivo ^{iv}.

Adicionalmente, este tipo de técnicas permite uma exploração directa do interior da matéria, não estando portanto limitadas ao estudo de estados de superfície, o que permite o recurso a modos de visualização inovadores, os quais surgem por vezes associados ao estudo de fenómenos em tempo quase real [17].

Finalmente, trata-se de técnicas que permitem uma quantificação directa de parâmetros tridimensionais, não acessíveis a outros métodos, conforme está patente na Tabela D.1, onde se apresenta um conjunto de equivalências entre parâmetros estereológicos específicos de medições de natureza pontual (0D), linear (1D), plana (2D) ou tridimensional (3D).

Tabela D.1 – Parâmetros estereológicos em 0, 1, 2 e 3 dimensões e correspondentes relações estereométricas. Os símbolos adoptados correspondem a: V – volume; S – área de uma superfície curva; A – área de uma superfície plana; M – comprimento de uma linha curva; L – comprimento de uma linha recta; N – número. Quanto aos respectivos índices, referem-se a: N – amostra pontual; L – amostra linear; A – amostra plana; V – amostra volúmica [18]

Dimensão	Parâmetros específicos			
3D	$V_V(x) = N_N(x)$	$S_V(x) = 4 N_L(x)$	$M_V(x) = 2 \pi N_A(x)$	$N_V(x)$
2D	$A_A(x) = N_N(x)$	$L_A(x) = \pi N_L(x)$	$N_A(x)$	
1D	$L_L(x) = N_N(x)$	$N_L(x)$		
0D	$N_N(x)$			

Aí se verifica que, enquanto a generalidade dos parâmetros estereológicos característicos de uma dada dimensão podem ser estimados por parâmetros acessíveis em

^{iv} - No entanto, esta constitui uma vantagem relativa no caso concreto da microtomografia, uma vez que, dependendo do coeficiente de atenuação do material, o diâmetro máximo das amostras compatível com resoluções espaciais da ordem do micrómetro pode ser muito reduzido, impondo, para peças de dimensões superiores, o recurso a operações de maquinagem.

medições de dimensão inferior, tal não sucede com os parâmetros relativos ao número de objectos no espaço tridimensional (N_V), que podem corresponder, por exemplo, a descrições do número de contactos entre objectos distintos (conectividade), do grau de percolação de fases ou do arranjo espacial dessas fases.

Por outro lado, a microtomografia de raios X com radiação de sincrotrão é afectada negativamente pela execução relativamente lenta dos ensaios, pela exigência de meios, quer infraestruturais, quer de cálculo, bastante pesados, pelos custos elevados associados ao funcionamento do sincrotrão e pela relativa inacessibilidade da técnica (atribuição de tempos de feixe sujeita a rateio entre as equipas de investigação, tempo de resposta longo entre a submissão de propostas e a realização das experiências, localização específica).

D.2.3 – Aplicações no domínio dos materiais

A SXMT constitui uma técnica recente e em pleno desenvolvimento dos pontos de vista experimental e do processamento dos resultados. Apesar disso – ou por isso mesmo – registam-se exemplos da sua aplicação nos mais diversos domínios na área dos materiais.

No tocante aos materiais metálicos, foi utilizada para o acompanhamento da evolução microestrutural durante a sinterização de peças produzidas por pulverometalurgia [19]; para a caracterização estrutural e a determinação do comportamento mecânico de espumas metálicas [4, 20-23]; no estudo de diferentes aspectos referentes aos processos de enformação em estado semi-sólido [4, 13, 16]; ou ainda do comportamento do berílio quando aplicado em componentes de reactores de fusão nuclear [24].

Uma menor atenção tem sido dedicada aos materiais cerâmicos, embora se possa referir a caracterização microestrutural de diferentes materiais de construção [25].

Os materiais compósitos, em contrapartida, têm sido alvo de uma atenção particular, em especial os compósitos carbono/carbono [14, 26, 27], Al/TiB₂ [28] e Al/SiC [7, 8, 10, 12, 15, 29].

Também os materiais de origem biológica e os biomateriais têm sido estudados com recurso à SXMT. É assim possível mencionar a caracterização estrutural e mecânica de tecidos ósseos [30-32] e determinação da estrutura da hidroxiapatite e de membranas bio-absorvíveis [11].

A determinação da estrutura e do comportamento de materiais como o papel [33] ou a neve [34] tem também sido tentada.

Podem também referir-se casos de carácter mais fundamental, como sejam a visualização dos limites de grão no sistema Al/Ga [4, 35], do crescimento dendrítico em ligas

Sn/Pb [17], ou a visualização *in-situ* de mecanismos associados à deformação plástica em regime de tracção [10, 12, 29] ou de compressão uniaxial [36], ao comportamento superplástico [37, 38], à fadiga [39] e à fractura [40].

Por último, a técnica tem também sido utilizada no estudo de problemas com aplicação industrial directa, como no caso da determinação da estrutura de espumas poliméricas ou de cosméticos [41], ou ainda da determinação da distribuição dos vazios em cereais transformados [42].

D.4 – Bibliografia

- 1 - W.A. Kalender, “Computed Tomography”, ed. Publicis MCD Verlag, Munich (2000) 220 pp.
- 2 - A. Tewari, A.M. Gokhale, “Estimation of Three-dimensional Grain Size Distribution From Microstructural Serial Sections”, *Materials Characterization*, **46** (2001) pp. 329-335
- 3 - G. Peix, J.-M. Létang, D. Babot, “Microtomographie par Transmission de Rayons X”, Proc. Journées d’Automne 2001 de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux, Paris - France (2001) pp. 76
- 4 - E. Maire, J.-Y. Buffière, L. Salvo, J. Blandin, W. Ludwig, J. Létang, “On the Application of X-Ray Microtomography in the Field of Materials Science”, *Advanced Engineering Materials*, **3** (2001) pp. 539-546
- 5 - J.H. Radon, “citado em W.A. Kalender”, *Ber. Vor Sächs. Akad. Wiss.*, **69** (1917) pp. 262-277
- 6 - L. Salvo, *et al.*, “X-ray Micro-tomography an Attractive Characterisation Technique in Materials Science”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **200** (2003) pp. 273-286
- 7 - A. Velhinho, P.D. Sequeira, R. Martins, G. Vignoles, F. Braz Fernandes, J.D. Botas, L.A. Rocha, “X-ray Tomographic Imaging of Al/SiCp Functionally Graded Composites Fabricated by Centrifugal Casting”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **200** (2003) pp. 295-302
- 8 - A. Velhinho, P.D. Sequeira, R. Martins, G. Vignoles, F. Braz Fernandes, J.D. Botas, L.A. Rocha, “Evaluation of Al/SiC Wetting Characteristics in Functionally Graded Metal-Matrix Composites by Synchrotron Radiation Microtomography”, *Materials Science Forum*, **423-425** (2002) pp. 263-268
- 9 - ESRF, “About ESRF - Bending Magnets” (2002) acedido através do endereço www.esrf.fr
- 10 - J.-Y. Buffière, E. Maire, P. Cloetens, G. Lormand, R. Fougères, “Characterization of Internal Damage in a MMCp Using X-ray Synchrotron Phase Contrast Microtomography”, *Acta Materialia*, **47** (1999) pp. 1613-1625
- 11 - J. Baruchel, A. Lodini, S. Romanzetti, F. Rustichelli, A. Scrivani, “Phase-Contrast Imaging of Thin Biomaterials”, *Biomaterials*, **22** (2001) pp. 1515-1520
- 12 - J.-Y. Buffière, E. Maire, C. Verdu, P. Cloetens, M. Pateyron, G. Peix, J. Baruchel, “Damage Assessment in an Al/SiC Composite During Monotonic Tensile Tests Using Synchrotron X-Ray Microtomography”, *Materials Science & Engineering A*, **A234-A236** (1997) pp. 633-635
- 13 - P. Cloetens, E. Boller, W. Ludwig, F. Peyrin, M. Schlenker, J. Baruchel, “Le Rayonnement Synchrotron et ses Applications en Microtomographie”, Proc. Journées d’Automne 2001 de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux, Paris - France (2001) pp. 77
- 14 - G. Vignoles, “Image Segmentation for Phase-Contrast Hard X-ray CMT of C/C Composites”, *Carbon*, **39** (2001) pp. 167-173
- 15 - P. Cloetens, M. Pateyron-Salomé, J.-Y. Buffière, G. Peix, J. Baruchel, F. Peyrin, M. Schlenker, “Observation of Microstructure and Damage in Materials by Phase Sensitive Radiography and Tomography”, *Journal of Applied Physics*, **81** (1997) pp. 5878-5886
- 16 - P. Cloetens, L. Salvo, “Étude des Alliages Semi-solides par Microtomographie de Phase”, Proc. Journées d’Automne 2001 de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux, Paris

- France (2001) pp. 183
- 17 - R.H. Mathiesen, L. Arnberg, F. Mo, T. Weitkamp, A. Snigirev, "Time Resolved X-ray Imaging of Dendritic Growth in Binary Alloys", *Physical Review Letters*, **83** (1999) pp. 5062-5065
- 18 - J.-M. Chaix, "Limites de l'Information en 2D", Proc. Journées d'Automne 2001 de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux, Paris - France (2001) pp. 80
- 19 - O. Lame, D. Bellet, M.D. Michiel, D. Bouvard, "Étude de l'Évolution Microstructurale de Poudres Métalliques en Cours de Frittage par Microtomographie", Proc. Journées d'Automne 2001 de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux, (2001) pp. 185
- 20 - E. Maire, P. Cloetens, L. Salvo, A. Elmoutaouakkil, A. Fazekas, "Compression de Mousses Métalliques", Proc. Journées d'Automne 2001 de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux, Paris - France (2001) pp. 81
- 21 - A. Elmoutaouakkil, L. Salvo, E. Maire, G. Peix, "Analyse des Structures de Mousses Métalliques à Partir d'Images Microtomographiques 3D", Proc. Journées d'Automne 2001 de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux, Paris - France (2001) pp. 85
- 22 - A. Elmoutaouakkil, F. Peyrin, G. Fuchs, "Étude Quantitative Tridimensionnelle de la Structure des Mousses Solides à Partir d'Images Microtomographiques 3D", Proc. Journées d'Automne 2001 de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux, Paris - France (2001) pp. 179
- 23 - L. Helfen, H. Stanzick, J. Banhart, A. Elmoutaouakkil, K. Schladitz, T. Baumbach, "Étude Radiographique et Tomographique de la Croissance de Mousses Métalliques", Proc. Journées d'Automne 2001 de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux, Paris - France (2001) pp. 177
- 24 - E. Rabaglino, E. Boller, A. Elmoutaouakkil, C. Ferrero, C. Ronchi, J. Baruchel, "Microtomography of Irradiated Beryllium Pebbles", Proc. Journées d'Automne 2001 de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux, Paris - France (2001) pp. 184
- 25 - D. Quenard, F. Vallée, D. Bentz, E. Boller, "Microtomographies de Matériaux Pour le Bâtiment", Proc. Journées d'Automne 2001 de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux, Paris - France (2001) pp. 176
- 26 - N. Douarache, D. Rouby, G. Peix, J.M. Jouin, "Relations Between X-Ray Tomography, Density and Mechanical Properties in Carbon-Carbon Composites", *Carbon*, **39** (2001) pp. 1455-1465
- 27 - O. Coindreau, G. Vignoles, "Étude 3D de Composites C/C grâce à la Microtomographie X Synchrotron", Proc. Journées d'Automne 2001 de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux, Paris - France (2001) pp. 180
- 28 - R.W. Hamilton, M.F. Forster, R.J. Dashwood, P.D. Lee, "Application of X-ray Tomography to Quantify the Distribution of TiB₂ Particulate in Aluminium", *Scripta Materialia*, **46** (2002) pp. 25-29
- 29 - L. Babout, E. Maire, J.-Y. Buffière, R. Fougères, "Characterization by X-Ray Computed Tomography of Decohesion, Porosity Growth and Coalescence in Metal Matrix Composites", *Acta Materialia*, **49** (2001) pp. 2055-2063
- 30 - R. Müller, "Breathing Bones - New Findings on the Plasticity of Microstructural Bone", Proc. Journées d'Automne 2001 de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux, Paris - France (2001) pp. 84
- 31 - S. Nuzzo, F. Peyrin, M.H. Lafage-Proust, "Étude Quantitative en 3D de la Minéralisation Osseuse", Proc. Journées d'Automne 2001 de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux, Paris - France (2001) pp. 181
- 32 - A. Bonnassie, D. Attali, F. Peyrin, "Caractérisation de Formes dans des Images Microtomographiques de Structures Osseuses 3D", Proc. Journées d'Automne 2001 de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux, Paris - France (2001) pp. 182
- 33 - J.-F. Bloch, "Le Papier", Proc. Journées d'Automne 2001 de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux, Paris - France (2001) pp. 87
- 34 - C. Coleou, J.-B. Brzoska, F. Flin, B. Lesaffre, "Microstructure de la Neige", Proc. Journées d'Automne 2001 de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux, Paris - France (2001) pp. 86
- 35 - W. Ludwig, D. Bellet, J.-Y. Buffière, S.F. Nielsen, H.F. Poulsen, "Characterization of Grain Boundary Wetting in the System Al/Ga by Means of Synchrotron Radiation X-ray Imaging

- Techniques”, Proc. Journées d’Automne 2001 de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux, Paris - France (2001) pp. 175
- 36 - S.F. Nielsen, H.F. Poulsen, F. Beckmann, C. Thorning, J.A. Wert, “Measurements of Plastic Displacement Gradient Components in Three Dimensions Using Marker Particles and Synchrotron X-Ray Absorption Microtomography”, *Acta Materialia*, **51** (2003) pp. 2407-2415
- 37 - C.F. Martin, C. Josserond, L. Salvo, J.J. Blandin, P. Cloetens, E. Boller, “Characterization by X-ray Micro-tomography of Cavity Coalescence During Superplastic Deformation”, *Scripta Materialia*, **42** (2000) pp. 375-381
- 38 - S. Zabler, L. Salvo, J.J. Blandin, “Caractérisation “*in-situ*” par Microtomographie X de l’Endommagement Généré Durant la Déformation Superplastique d’un Alliage d’Aluminium”, Proc. Journées d’Automne 2001 de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux, (2001) pp. 178
- 39 - J.-Y. Buffière, S. Savelli, P.H. Jouneau, E. Maire, R. Fougères, “Experimental Study of Porosity and its Relation to Fatigue Mechanisms of Model Al–Si7–Mg0.3 Cast Al Alloys”, *Materials Science & Engineering A*, **A316** (2001) pp. 115-126
- 40 - R.K. Everett, K.E. Simmonds, A.B. Geltmacher, “Spatial Distribution of Voids in HY-100 Steel by X-ray Tomography”, *Scripta Materialia*, **44** (2001) pp. 165-169
- 41 - E. Boller, P. Cloetens, J. Baruchel, “Applications Industrielles de la Microtomographie au Rayonnement Synchrotron”, Proc. Journées d’Automne 2001 de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux, Paris - France (2001) pp. 88
- 42 - R.D. Luggar, E.J. Morton, P.M. Jenneson, M.J. Key, “X-Ray Tomographic Imaging in Industrial Process Control”, *Radiation Physics and Chemistry*, **61** (2001) pp. 785-787

ANEXO E – PROCESSAMENTO DOS RESULTADOS BRUTOS DE MICRO TOMOGRAFIA DE RAIOS-X COM RADIAÇÃO DE SINCROTRÃO

Os resultados obtidos por microtomografia de raios-X com radiação de sincrotrão (SXMT) não se encontravam numa forma directamente manipulável, pelo que tiveram de ser submetidos a um processamento específico desenvolvido expressamente para o caso em análise, o qual foi objecto de publicação [1].

Como exemplo das imagens obtidas no estado bruto, após reconstrução por um método de retro projecção e convolução (*vide* Anexo D), apresenta-se uma camada na Figura E.1. Aí se pode observar a presença de raias, defeitos geralmente atribuídos a insuficiências de amostragem, e artefactos em anel, atribuíveis a uma deficiente calibração do detector [2]. Adicionalmente, verifica-se que, embora o contraste de atenuação entre os poros e a matriz metálica seja muito intenso, o contraste de atenuação entre esta e os reforços cerâmicos é quase inexistente, o que impossibilita a aplicação directa de qualquer processo de segmentação.

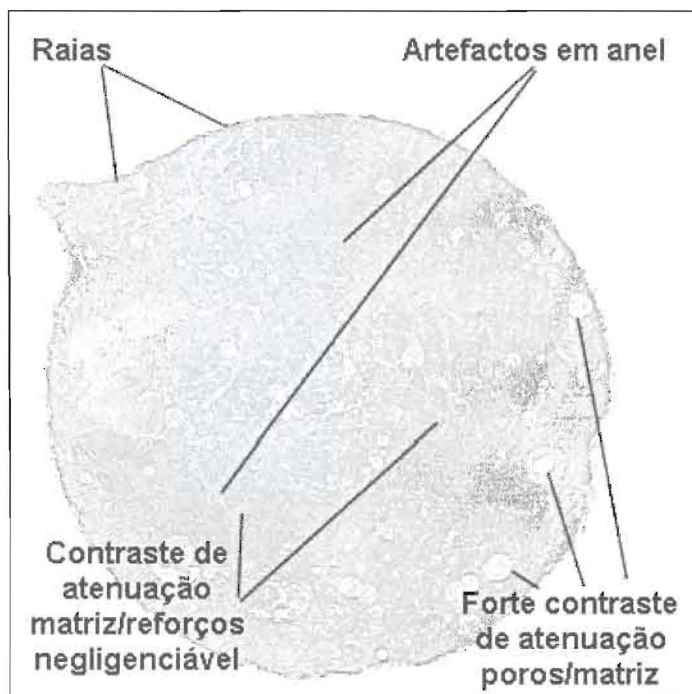


Figura E.1 – Exemplo de camada em bruto, reconstruída pelo método de retro projecção e convolução, ilustrando os diferentes tipos de defeitos presentes.

Conforme exposto no Anexo D, uma alternativa ao contraste de atenuação reside na exploração do fenómeno do contraste de fase. Contudo, se este método permite a obtenção imediata de imagens inteligíveis das camadas, estas não são adequadas a quaisquer cálculos informáticos subsequentes, pois não consistem em campos de densidade de cor e não exibem,

em geral, fronteiras ininterruptas entre os objectos reconstruídos [1].

No entanto, Vignoles debateu-se recentemente com um problema de natureza semelhante, ao estudar por SXMT amostras de compósitos carbono/carbono; no decurso desse estudo, desenvolveu um método de processamento de resultados microtomográficos [3], mediante o qual foi possível proceder com sucesso à segmentação volumes de interesse naquele tipo de compósitos [4, 5].

Tal método aproveita a circunstância de, por efeito do contraste de fase, surgir ao longo das interfaces matriz/reforço uma banda constituída por um duplo alinhamento de *pixels*, brancos de um lado da interface e negros do lado oposto. Como tal, mediante conhecimento prévio da natureza específica dos meios correspondentes aos *pixels* brancos e/ou negros é possível reconstruir o contorno da interface e, mediante preenchimento desse contorno, reconstituir uma imagem composta por campos de densidade.

No entanto, uma dificuldade adicional provém da ocorrência de interferências destrutivas quando duas interfaces se encontram demasiado próximas entre si, do que resulta a perda de continuidade dos contornos. O problema original – o preenchimento de campos de densidade a partir de contornos de objectos – apenas pode, portanto, ser resolvido na sequência de um problema complementar: o de reconstruir contornos contínuos a partir de bandas de interferência descontínuas.

A resolução deste problema complementar requer que cada pixel na imagem seja classificado mediante um processo de dupla segmentação, no fim do qual se obtêm três grupos distintos: *pixels* brancos, negros e cinzentos – vide Figura E.2.

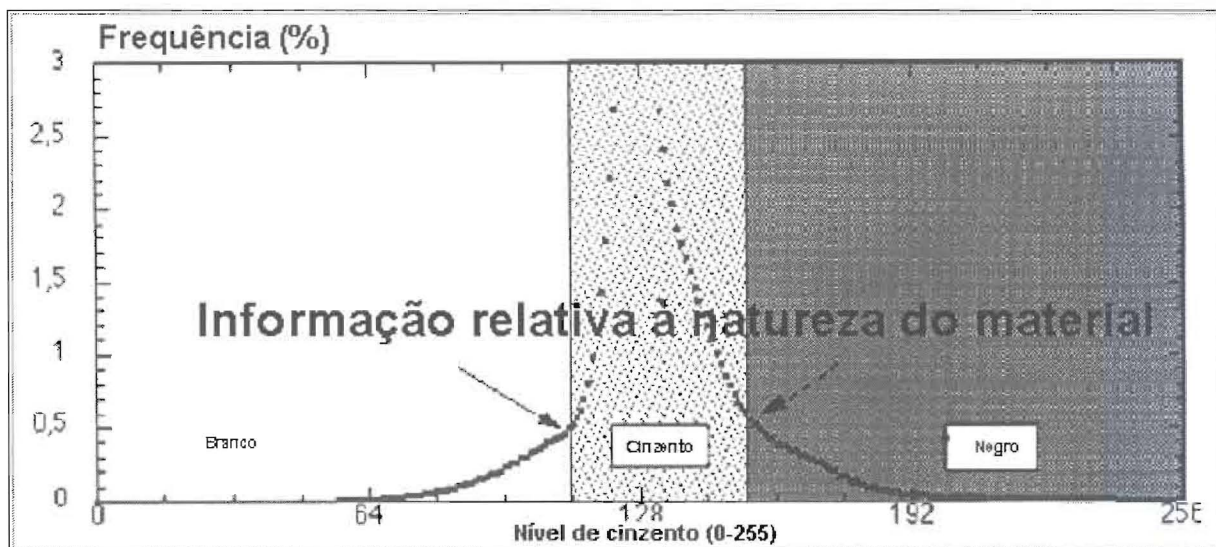


Figura E.2 – Esquema ilustrando o princípio da dupla segmentação da imagem, visando isolar as bandas decorrentes do contraste de fase. (adaptado de [3])

Se os dois primeiros grupos ficam inequivocamente definidos quanto à sua pertença a um dos lados da interface, o terceiro grupo (que constitui a maior parte dos *pixels* da camada) requer um tratamento adicional, baseado num processo de histerese. Porém, há que ter em conta as vizinhanças num espaço tridimensional, pelo que na aplicação deste processo intervêm, para além da camada a ser processada, também as suas vizinhas inferior e superior; em vez de *pixels*, o algoritmo, esquematizado na Tabela E.1, lida com *voxels*. A aplicação do algoritmo de histerese resolve sequencialmente os dois problemas acima enunciados: numa primeira fase procede à reconstrução dos contornos definidores das interfaces, após o que, encontrando-se estes totalmente fechados, assume um comportamento de tipo invasivo dos campos definidos por esses mesmos contornos, como uma clássica operação de tipo *watershedding*.

Tabela E.1 – Algoritmo de histerese aplicado na reconstrução dos contornos definidores das interfaces e no preenchimento dos campos. (adaptado de [3])

do while NG > 0	for cada voxel cinzento com vizinhos não cinzentos	if NNW > NNB else transformá-lo em negro	then transformá-lo em branco
-----------------	--	---	---------------------------------

NG – número de *voxels* cinzentos;

NNW – número de vizinhos brancos de um *voxel* cinzento;

NNB – número de vizinhos negros de um *voxel* cinzento.

A aplicação do método de processamento acima descrito aos FGMMC's à base de Al/SiC requer, no entanto, uma alteração adicional, em virtude da presença de poros bem contrastados. Estando presentes três fases, o primeiro passo consiste na identificação desses poros, mediante uma segmentação clássica. Uma vez segmentados, os poros são objecto de uma dupla dilatação, a fim de criar uma máscara correspondendo ao somatório dos poros e dos seus padrões de contraste de fase, a qual é então deduzida da imagem original.

Como tal, a sequência de processamento das imagens de SXMT dos FGMMC's é a seguinte:

- 1 – segmentação das porosidades;
- 2 – dilatação das porosidades;
- 3 – dedução do resultado das operações 1 e 2 da imagem original da camada;
- 4 – classificação dos *pixels* por dupla segmentação;
- 5 – aplicação de um número indefinido de operações de histerese:
 - a) reconstrução de contornos fechados definidores das interfaces metal/cerâmico;
 - b) preenchimento dos campos assim definidos, de acordo com a cor média do contorno;
- 6 – eventual adição da máscara segmentada em 1, após atribuição de um nível

intermédio de cinzento.

E.1 – Bibliografia

- 1 - A. Velhinho, P.D. Sequeira, R. Martins, G. Vignoles, F. Braz Fernandes, J.D. Botas, L.A. Rocha, “X-ray Tomographic Imaging of Al/SiCp Functionally Graded Composites Fabricated by Centrifugal Casting”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **200** (2003) pp. 295-302
- 2 - G. Peix, J.-M. Létang, D. Babot, “Microtomographie par Transmission de Rayons X”, Proc. Journées d’Automne 2001 de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux, Paris - France (2001) pp. 76
- 3 - G. Vignoles, “Image Segmentation for Phase-Contrast Hard X-ray CMT of C/C Composites”, *Carbon*, **39** (2001) pp. 167-173
- 4 - O. Coindreau, G. Vignoles, “Étude 3D de Composites C/C grâce à la Microtomographie X Synchrotron”, Proc. Journées d’Automne 2001 de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux, Paris - France (2001) pp. 180
- 5 - O. Coindreau, G. Vignoles, P. Cloetens, “Direct 3D Microscale Imaging of Carbon-carbon Composites with Computed Holotomography”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **200** (2003) pp. 308-314

