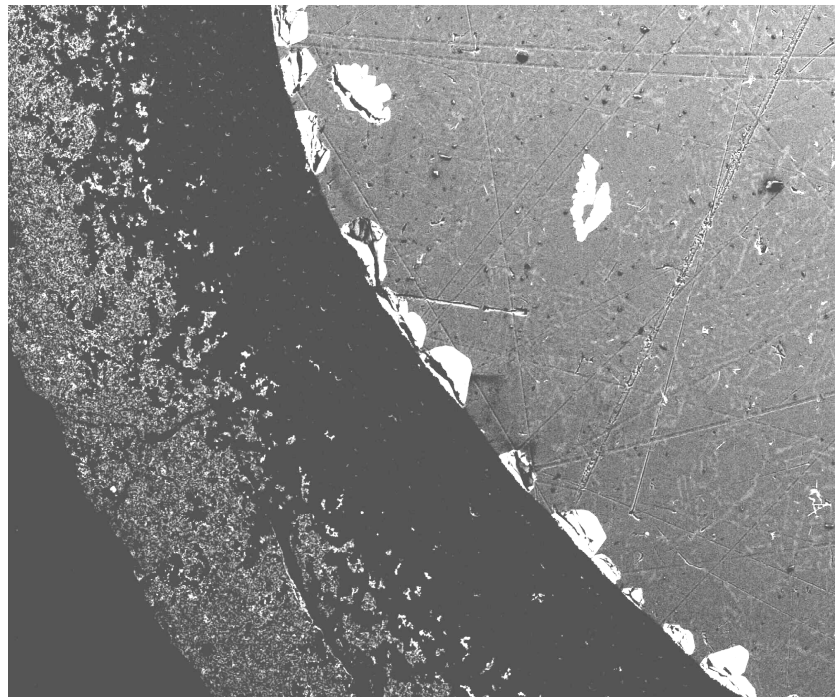




**Marta Ilda Laranjeira  
Lopes de Oliveira**

**Fabrico e caracterização de componentes  
cerâmicos para a fundição de ligas de alumínio**





**Marta Ilda Laranjeira  
Lopes de Oliveira**

**Fabrico e caracterização de componentes  
cerâmicos para a fundição de ligas de alumínio**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor José Maria da Fonte Ferreira, Professor Associado do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

## **O júri**

Presidente

**António Ferreira Pereira de Melo**  
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Vogais

**António Pinto Barbedo de Magalhães**  
Professor Catedrático da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

**Rui Ramos Ferreira e Silva**  
Professor Associado da Universidade de Aveiro

**José Maria da Fonte Ferreira**  
Professor Associado da Universidade de Aveiro (supervisor)

**Fernando Jorge Lino Alves**  
Professor Auxiliar da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (co-supervisor)

**Fernando de Almeida Costa Oliveira (INETI)**  
Investigador Auxiliar do Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (arguente principal)

**Alberto Mourão Cabral Ferro**  
Professor Auxiliar do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa (arguente principal)

## Agradecimentos

Para desenvolver o trabalho de investigação que deu corpo a este documento pude contar, ao longo destes anos, com o apoio emocional e profissional de um grupo de pessoas que motivaram, moldaram e fundamentaram a forma e profundidade apresentadas. Pelas razões apontadas de seguida, e por muitas outras ainda mais difíceis de descrever, estas pessoas serão sempre por mim recordadas:

Ao Prof. Doutor José Maria da Fonte Ferreira (Prof. José Maria), agradeço toda a orientação, a qual ultrapassou a vertente científica e académica, pela inigualável perseverança e o acreditar em mim para a realização deste e de muitos outros projectos de investigação, pela criação de alternativas aquando dos muitos obstáculos e por toda a consideração com que sempre me tratou.

Ao Prof. Doutor Fernando Jorge Lino Alves (Eng. Jorge Lino), à Mestre Teresa Duarte (Eng. Teresa) e ao Prof. Doutor António Pinto Barbedo de Magalhães tenho a agradecer por, com base no meu desempenho académico na FEUP, me levarem a acreditar num resultado positivo no DECV da Universidade de Aveiro, sob orientação do Prof. José Maria.

Às minhas colegas Susana e Xana quero dizer que guardarei a amizade que comigo partilharam, e a qual reforçou as minhas vontades e capacidade de trabalho em simultâneo. Aos meus colegas Mei Sen, Yang Juan, Catarina, Susaninha, Venceslau e Kexin Chen (Dr. Chen), assim como ao Ventura e ao Pedro, quero também agradecer o apoio e carinho que me dedicaram.

Em especial à Eng. Helena, ao Dr. Victor Silva e ao Dr. Simeon Agathopoulos devo a partilha impagável de conhecimentos e discussões, sem a qual a concretização de muito do trabalho aqui apresentado teria sido muito difícil.

Aos meus pais, irmã, família e amigos mais próximos quero repetir que sem eles não aguentaria.

A todos estes que me acompanharam devo ainda participar que, sem a presença do meu marido Ricardo, estes anos não teriam sido assim frutíferos, e que, sem o meu filho Baltazar, talvez estes anos nem tivessem existido. O Ricardo e o Baltazar foram a motivação. Por mim e por eles, agradeço a todos.

## Resumo

Com o objectivo de desenvolver componentes cerâmicos com um bom desempenho em aplicações na indústria da fundição de ligas de alumínio, estudaram-se formulações cerâmicas à base de aluminossilicatos, dopando-as com diferentes aditivos óxidos de elementos alcalino-terrosos e composições cerâmicas à base de não óxidos, nomeadamente nitreto de silício,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ou nitreto de alumínio,  $\text{AlN}$ , mais dispendiosas mas de reconhecida inércia química face ao alumínio líquido.

No Capítulo 1 faz-se uma revisão bibliográfica relativamente ao estado da arte dos aspectos que se pretendem estudar ao longo da Tese. Os Capítulos 2 e 3 tratam, separadamente, do processamento de aluminossilicatos e da sua reactividade com as ligas de alumínio. O interesse pelo estudo destes cerâmicos justifica-se por o seu uso na indústria da fundição poder constituir uma solução económica e interessante, desde que a sua reactividade face ao alumínio seja minimizada. Essa reactividade é inerente à presença da  $\text{SiO}_2$ , estando também frequentemente relacionada com as características microestruturais destes cerâmicos.

Assim, no Capítulo 2, investigaram-se os efeitos da dopagem de composições cerâmicas à base de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  com  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{BaO}$  na cristalinidade e na microestrutura (teor de porosidade aberta, distribuição de tamanhos de poros) dos cerâmicos resultantes, assim como o modo como estas características determinaram as suas propriedades mecânicas, nomeadamente, o módulo de Young,  $E$ , e a resistência à flexão,  $\sigma_f$ , e térmicas, como o coeficiente de expansão térmica (CET),  $\alpha$ , e a resistência à fadiga térmica, avaliando a influência do número de ciclos à temperatura de  $800^\circ\text{C}$  na resistência à flexão dos cerâmicos.

Dada a grande relevância das reacções interfaciais entre os aluminossilicatos e as ligas de alumínio, e a diversidade de composições estudadas, decidiu-se dedicar-lhes um Capítulo da Tese. Assim, o estudo sobre a influência do tipo de aditivo dopante na reactividade química destes cerâmicos face ao alumínio puro e à liga de fundição  $\text{AlSi7Mg}$  é apresentado no Capítulo 3, onde se faz uma análise exaustiva das interfaces cerâmico/metal líquido, obtidas a diferentes temperaturas do intervalo  $750^\circ\text{C}\text{-}1100^\circ\text{C}$  e diferentes tempos de contacto até 24 h,

sob vácuo parcial ( $< 10^{-2}$  Pa), após arrefecimento natural ou têmpera, recorrendo a técnicas de microscopia electrónica. Desta forma foi possível discutir o efeito do elemento de liga Si na molhabilidade dos cerâmicos pelo alumínio e propor um mecanismo capaz de explicar a formação de zonas-de-reacção, tipo de produtos de reacção, e a sua influência na cinética da reacção.

A menor relevância das reacções interfaciais envolvendo cerâmicos à base de não óxidos, nomeadamente, à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou  $\text{AlN}$ , e as ligas de alumínio, por um lado, e a grande importância de que se revestem os aspectos relacionados com o processamento destes materiais em meio aquoso, por outro, levaram à decisão de englobar em cada um dos capítulos dedicados ao estudo dos nitretos, nomeadamente o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Capítulo 4, e o  $\text{AlN}$ , Capítulo 5, os estudos relacionados com o processamento dos cerâmicos, e com a sua reactividade face às mesmas ligas de alumínio testadas com os cerâmicos à base de óxidos.

Assim, o Capítulo 4 compreende o processamento dos cerâmicos à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e a sua reactividade face ao alumínio puro e à liga  $\text{AlSi7Mg}$ , dando-se especial destaque à modificação das propriedades químicas da superfície dos pós através da sua dispersão em diferentes meios e/ou de tratamentos de oxidação, e à desaglomeração dos pós com vista a melhorar a sua dispersibilidade e o processamento por via coloidal em meio aquoso das composições cerâmicas. A influência das condições de pré-tratamento dos pós e da sua dispersão no grau de compactação dos corpos em verde, assim como na sinterabilidade, na densificação e nas propriedades mecânicas dos corpos sinterizados, constituíram os aspectos centrais deste Capítulo. Os efeitos dos tratamentos de oxidação em superfícies polidas de corpos sinterizados na reactividade destes cerâmicos face ao alumínio puro e à liga  $\text{AlSi7Mg}$  foram também avaliados, por observação das interfaces obtidas a diferentes temperaturas do intervalo  $900\text{-}1100^\circ\text{C}$ , durante 4 ou 24 h, após arrefecimento natural no forno.

O Capítulo 5 incide particularmente nos estudos de tratamento do  $\text{AlN}$  por adsorção de espécies pouco solúveis e de agentes superficialmente activos de modo a passivar a superfície das partículas relativamente à hidrólise, com vista a viabilizar o processamento coloidal de materiais à base de  $\text{AlN}$  em meio aquoso. Com o intuito de reduzir a temperatura de sinterização destes materiais, normalmente superior a  $1900^\circ\text{C}$ , fizeram-se ainda estudos de dopagem do  $\text{AlN}$  com fluoreto de cálcio,  $\text{CaF}_2$ , tendo-se conseguido baixar a temperatura de sinterização em cerca de  $150^\circ\text{C}$ . A reactividade dos corpos à base de  $\text{AlN}$  assim obtidos, face à liga mais reactiva de  $\text{AlSi7Mg}$  foi testada a  $1100^\circ\text{C}$  durante 4 e 24 h, e avaliada por observação das interfaces, após arrefecimento natural no forno.

É importante realçar que todos os cerâmicos testados face às ligas de alumínio foram processados por via coloidal em meio aquoso, nomeadamente, por enchimento por barbotina, inclusive no caso dos não-óxidos, com particular destaque para o  $\text{AlN}$ , altamente reactivo em presença de água, mesmo na forma de

humidade atmosférica. A optimização dos métodos de tratamentos da superfície dos pós e das etapas de processamento dos cerâmicos foi seguida por análises exaustivas de adsorção avaliada por técnicas complementares de UV, FT-IR, RMN e electroforese e de dispersão através de medidas de electroforese, reologia, e distribuição granulométrica das partículas.

Os estudos realizados permitiram compreender o papel dos factores mais relevantes do processo e controlar as suas várias etapas de modo a obter corpos homogéneos com geometria complexa, viabilizando assim o fabrico de componentes diversos para a indústria de fundição, bem como para várias outras indústrias utilizadoras de materiais cerâmicos. No caso particular dos não-óxidos e, especialmente do AlN, o processamento coloidal em meio aquoso representa um passo de gigante! O conhecimento desenvolvido terá impactos muito positivos a vários níveis: condições de trabalho mais saudáveis e menores riscos de explosão e de incêndios do que no caso do uso de meios dispersores orgânicos; processos de fabrico mais limpos e amigos do ambiente; redução dos custos de produção, tornando os produtos à base de AlN mais baratos, competitivos e de uso mais generalizado.

## Abstract

In order to promote the development of ceramic components for the aluminium foundry industry, aluminosilicate-based ceramic compositions, doped with different oxide additives of alkaline-earth elements, were studied as well as non-oxide ceramics, namely silicon nitride,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , or aluminium nitride,  $\text{AlN}$ , which are more expensive but present a well-known chemical inertia to liquid aluminium.

In Chapter 1, a review of the *state-of-the-art* of the subjects focused along this thesis is performed. Chapters 2 and 3 separately treat the processing of aluminosilicate ceramics and their reactivity with different aluminium alloys, respectively. The study of these ceramics is justified by the fact that their use may represent an economic and interesting solution, if their reactivity to liquid aluminium is minimised. This reactivity is inherent to the presence of  $\text{SiO}_2$ , and often related to the microstructural characteristics of these ceramics.

Thus, in Chapter 2, the effects of doping the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ceramic compositions with  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{BaO}$  on the cristalinity and microstructure (pore volume fraction, pore size distribution) of the resultant ceramics are investigated, as well as in which way these characteristics determine their mechanical properties, namely the Young's modulus,  $E$ , and the bending strength,  $\sigma_f$ , and thermal properties, such as the coefficient of thermal expansion (CTE),  $\alpha$ , and the resistance to thermal fatigue, evaluating the influence of the number of cycles at  $800^\circ\text{C}$  on the ceramics' bending strength.

Taking in to account the great relevance of the interfacial reactions between the aluminosilicates and the aluminium alloys, and the variety of the compositions under study, an entire Chapter of this thesis was dedicated to them. Thus, the study about the influence of the type of doping additive on the chemical reactivity of these ceramics in contact with pure aluminium and with the  $\text{AlSi7Mg}$  foundry alloy is presented in Chapter 3, analysing the ceramic/liquid metal interfaces, obtained at different temperatures in the range of  $750^\circ\text{C}$ - $1100^\circ\text{C}$  and different holding times till 24 h, under partial vacuum, after natural cooling or quenching, using electronic microscopy techniques. Thus, it was possible to discuss



the effect of Si, when present as an alloying element, on the wettability of the ceramics by the liquid aluminium and to propose a mechanism to explain the formation of the reaction-zones, as well as the type of reaction products formed and their influence on the reaction kinetics.

The minor relevance of the interfacial reactions involving non-oxide ceramics, namely  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -based and  $\text{AlN}$ -based ceramics, and the aluminium alloys, and the great importance of the aspects related with the processing of these materials in aqueous media, led to the decision of joining in each Chapter dedicated to the nitride ceramics,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -based, Chapter 4, or  $\text{AlN}$ -based, Chapter 5, the studies related with the ceramics' processing and with their reactivity with the general aluminium foundry alloys.

Thus, Chapter 4 comprises the processing of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -based ceramics and their reactivity with respect to pure aluminium and the  $\text{AlSi7Mg}$  alloy, giving special attention to the modification of the chemical properties of the powders' surface, through their dispersion in different media and/or oxidation treatments, and to the deagglomeration of the powders, in order to improve their dispersing ability and colloidal processing of the ceramic compositions in aqueous media. The influence of the pre-treatment conditions of the powders and of their dispersion in the compaction level of the green bodies, sinterability, densification and mechanical properties of the sintered bodies were the key issues of this Chapter. The effects of the oxidation of the polished surfaces of the sintered bodies on the reactivity of these ceramics in contact with pure aluminium and with the  $\text{AlSi7Mg}$  alloy were also evaluated by observation of the interfaces obtained at different temperatures in the range 900-1100°C, after 4 h or 24 h and natural cooling.

Chapter 5 focus particularly the studies of the  $\text{AlN}$  powders treatment by adsorption of low-soluble species and surface-active agents to passivate the surface of the particles relatively to hydrolysis, in order to promote the colloidal processing of  $\text{AlN}$ -based materials in aqueous media. In order to reduce the sintering temperature of these materials, which is normally higher than 1900°C, studies on doping of  $\text{AlN}$  with calcium fluoride,  $\text{CaF}_2$ , were followed, and the sintering temperature was successfully decreased in about 150°C. The reactivity of the  $\text{AlN}$  ceramics thus obtained in contact with the more reactive  $\text{AlSi7Mg}$  alloy was tested at 1100°C for 4 h and 24 h, and the interfaces were analysed after natural cooling.

It is important to note that all the ceramics tested in contact with the aluminium alloys were obtained by colloidal processing in aqueous media, namely by slip casting, even in the case of non-oxide powders, with special emphasis to the  $\text{AlN}$  ceramics, which is highly reactive in the presence of water, even as atmospheric moisture. The optimisation of the treatment' methods of the powders' surface and of the processing steps was followed by exhaustive analysis of adsorption and evaluated by complementary techniques of UV, FT-IR, NMR and electrophoresis and of dispersion through electrophoresis measurements, rheology and particle size distribution.

These studies provided a better understanding of the importance of the most relevant factors of the processing techniques and to control the different steps in order to obtain homogeneous bodies of complex geometry, enhancing the production of various components for the foundry industry, as well as for other different industries which use ceramic materials. In the particular case of non-oxide ceramics and, specially that of AlN, the colloidal processing in aqueous media represents a giant step! The knowledge developed may have highly positive impacts at several levels: healthier work conditions and lower explosive and fire dangers than in the case of using organic dispersing media; cleaner and environmentally-friendly production methods; reduction of the production costs, leading to the production of cheaper, more competitive and of general use AlN-based ceramics.

Ao meu filho Baltazar...

**ÍNDICE**

<b>LISTA DE FIGURAS E TABELAS .....</b>	<b>27</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS .....</b>	<b>39</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS .....</b>	<b>42</b>
<b>OBJECTIVO .....</b>	<b>43</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>47</b>
1.1. AS LIGAS DE ALUMÍNIO PARA FUNDIÇÃO .....	47
1.1.1. <i>As ligas Al-Si</i> .....	50
1.1.2. <i>Modificação estrutural da ligas Al-Si hipoeutéticas</i> .....	52
1.1.3. <i>Refinamento estrutural das ligas hipereutéticas</i> .....	53
1.2. A ESTABILIDADE DOS MATERIAIS FACE ÀS LIGAS DE ALUMÍNIO FUNDIDAS .....	54
1.2.1. <i>A molhabilidade dos materiais pelo alumínio fundido</i> .....	56
1.2.1.1. Métodos de determinação do comportamento à molhabilidade de sólidos por líquidos .....	56
1.2.1.2. Caracterização da interface líquido/sólido.....	57
1.2.1.3. Sistemas reactivos e sistemas não-activos .....	59
1.2.1.4. Influência da temperatura .....	60
1.2.1.5. Influência do tempo de contacto .....	60
1.2.1.6. Influência da atmosfera.....	60
1.2.1.7. Influência da rugosidade .....	61
1.2.1.8. Influência dos elementos de liga.....	61
1.2.2. <i>A interacção dos materiais com o alumínio fundido</i> .....	62
1.2.2.1. Comportamento necessário à resistência dos materiais contra a corrosão ...	62
1.2.2.2. Influência das camadas interfaciais .....	64
1.2.2.3. Influência da agitação dinâmica .....	65
1.2.2.4. Influência do revestimento das superfícies .....	66
1.2.2.5. Influência do tamanho de grão .....	66
1.2.2.6. Influência da porosidade .....	67
1.2.2.7. Influência da atmosfera.....	67
1.2.2.8. Interacção ligas metálicas/alumínio fundido .....	69
1.2.2.9. Interacção materiais cerâmicos/alumínio fundido .....	70
1.2.2.9.1. Grafite (C).....	71
1.2.2.9.2. Carboneto de Silício, SiC .....	72
1.2.2.9.3. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e refractários à base de aluminosilicatos, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	73
1.2.2.9.4. Nitreto de silício, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , e SiAlON.....	75
1.2.2.9.5. Nitreto de alumínio, AlN.....	75
1.3. OS MATERIAIS CERÂMICOS – PROCESSAMENTO E PROPRIEDADES .....	76
1.3.1. <i>O processamento coloidal</i> .....	76
1.3.1.1 Reologia de suspensões aquosas.....	77
1.3.1.2. Influência da concentração das suspensões .....	79
1.3.1.3. Influência da granulometria e da distribuição granulométrica .....	81
1.3.1.4. Influência do grau de estabilização entre as partículas.....	82

1.3.2. Cerâmicos óxidos – Modificação da compatibilidade química e/ou porosidade	85
1.3.3. Cerâmicos não-óxidos, nitretos – Processamento coloidal em meio aquoso.....	86
1.3.3.1. Modificação da superfície do $Si_3N_4$ .....	87
1.3.3.2. Modificação da superfície do AlN .....	88
<b>CAPÍTULO 2. PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICOS À BASE DE ÓXIDOS .....</b>	<b>91</b>
2.1 ESTUDO PRELIMINAR.....	92
2.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	94
2.2.1. Caracterização das matérias primas .....	94
2.2.2. Preparação e caracterização das suspensões .....	96
2.2.2.1. Reologia .....	96
2.2.2.2. Análise granulométrica .....	97
2.2.2.3. Preparação das suspensões para conformação de corpos de prova .....	97
2.2.3. Conformação dos corpos em verde.....	98
2.2.3.1. Preparação dos moldes .....	98
2.2.3.2. Enchimento por barbotina .....	98
2.2.3.3. Secagem.....	100
2.2.3.4. Termocompressão das placas .....	100
2.2.4. Sinterização e caracterização dos corpos sinterizados .....	100
2.2.4.1. Sinterização.....	100
2.2.4.2. Difraccção de raios-X e caracterização da fase vítrea .....	101
2.2.4.3. Porosimetria .....	101
2.2.4.4. Caracterização das propriedades termomecânicas.....	102
2.2.4.5. Microscopia electrónica de varrimento .....	102
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	103
2.3.1. Caracterização das suspensões .....	103
2.3.2. Formação de fases e microestrutura .....	107
2.3.3. Propriedades mecânicas e térmicas .....	113
2.3.4. Fadiga térmica.....	120
2.4. CONCLUSÕES .....	123
<b>CAPÍTULO 3. INTERFACES ENTRE CERÂMICOS À BASE DE ÓXIDOS E LIGAS DE ALUMÍNIO .....</b>	<b>125</b>
3.1. PARTE EXPERIMENTAL.....	125
3.1.1. Ligas de alumínio.....	126
3.1.2. Condições gerais dos ensaios de fundição com arrefecimento natural .....	127
3.1.3. Ensaios de têmpera.....	128
3.1.4. Preparação metalográfica e análise das interfaces.....	129
3.1.5. Microscopia electrónica de varrimento.....	130
3.2. RESULTADOS .....	130
3.2.1. O sistema $Al_2O_3-SiO_2-BaO$ /ligas de alumínio .....	132
3.2.1.1. As reacções interfaciais cerâmico/metal.....	132
3.2.1.2. A influência do teor de BaO .....	139
3.2.1.3. Os compostos intermetálicos do sistema ternário Al-Ba-Si.....	144
3.2.2. Os sistemas $Al_2O_3-SiO_2-Ba(Mg, Ca)O$ /liga AlSi7Mg .....	149
3.3. DISCUSSÃO.....	155
3.3.1. A formação de interfaces .....	155

3.3.2. <i>As partículas intermetálicas dos sistemas Al-Ba-Si e Al-Ca-Si e o efeito do Si como elemento de liga</i> .....	160
3.4. CONCLUSÕES .....	162
<b>CAPÍTULO 4. PROCESSAMENTO DE CERÂMICOS À BASE DE NITRETO DE SILÍCIO, <math>Si_3N_4</math>, E SUA REACTIVIDADE FACE ÀS LIGAS DE ALUMÍNIO</b> .....	<b>165</b>
4.1. ESTUDO PRELIMINAR.....	166
4.1.1 <i>Cinética de oxidação</i> .....	166
4.1.2. <i>Influência dos aditivos de sinterização</i> .....	167
4.1.2.1 O sistema $Y_2O_3-Al_2O_3$ .....	168
4.1.2.2. Os sistemas $Y_2O_3-Al_2O_3-AlN$ e $Y_2O_3-AlN$ .....	169
4.1.3. <i>Procedimento experimental</i> .....	170
4.1.4. <i>Resultados</i> .....	171
4.2. PARTE EXPERIMENTAL.....	177
4.2.1. <i>Caracterização das matérias primas</i> .....	178
4.2.2. <i>Pré-tratamentos dos pós</i> .....	179
4.2.3. <i>Caracterização electroforética da superfície dos pós</i> .....	180
4.2.3. <i>Espectroscopia de fotoelectrões de raios-X (XPS)</i> .....	180
4.2.4. <i>Preparação e caracterização das suspensões</i> .....	181
4.2.5. <i>Métodos de moagem</i> .....	181
4.2.6. <i>Conformação e caracterização dos corpos em verde</i> .....	182
4.2.7. <i>Sinterização e caracterização final</i> .....	182
4.2.8. <i>Difracção de raios-X</i> .....	182
4.2.9. <i>Ensaio de dureza e tenacidade</i> .....	183
4.2.10. <i>Ensaio de reactividade face às ligas de alumínio</i> .....	184
4.2.11. <i>Preparação materialográfica e caracterização das interfaces</i> .....	185
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	185
4.3.1. <i>Caracterização electroforética</i> .....	185
4.3.1.1. Os pré-tratamentos dos pós e a carga superficial do $Si_3N_4$ .....	186
4.3.1.2. Os pré-tratamentos dos pós e a carga superficial dos aditivos óxidos, $Al_2O_3$ e $Y_2O_3$ .....	188
4.3.1.3. A influência do tempo de envelhecimento .....	190
4.3.2. <i>Composição superficial do pó de <math>Si_3N_4</math></i> .....	191
4.3.3. <i>A influência dos pré-tratamentos na reologia das suspensões à base de <math>Si_3N_4</math></i> .....	192
4.3.4. <i>Moagem e dispersão aquosa dos pós à base de <math>Si_3N_4</math></i> .....	195
4.3.4.1. O método de moagem e a desaglomeração dos pós. ....	196
4.3.4.2. O método de moagem e a reologia das suspensões. ....	201
4.3.5. <i>Densificação e formação de fases cristalinas durante a sinterização</i> .....	204
4.3.6. <i>Caracterização mecânica dos corpos à base de <math>Si_3N_4</math> sinterizados</i> .....	207
4.3.7. <i>Interfaces cerâmicos <math>90Si_3N_4-5Y_2O_3-5Al_2O_3</math> (%-wt.)/ligas de alumínio</i> .....	208
4.4. CONCLUSÕES .....	216
<b>CAPÍTULO 5. PROCESSAMENTO DE CERÂMICOS À BASE DE NITRETO DE ALUMÍNIO, <math>AlN</math>, E SUA REACTIVIDADE FACE À LIGA <math>AlSi7Mg</math></b> .....	<b>219</b>
5.1. PARTE EXPERIMENTAL.....	221
5.1.1. <i>Materiais e reagentes</i> .....	221
5.1.2. <i>Modificação superficial dos pós de <math>AlN</math></i> .....	221
5.1.3. <i>Caracterização da superfície das partículas de <math>AlN</math> modificadas</i> .....	222

5.1.3.1. Espectroscopia de ultra-violeta, UV .....	222
5.1.3.2. Difraccção de raios-X, DRX .....	223
5.1.3.3. Espectroscopia de infra-vermelho com transformadas de Fourier, FT-IR .....	223
5.1.3.4. Ressonância magnética nuclear, RMN .....	224
5.1.3.5. Electroforese .....	224
5.1.4. Alteração da granulometria dos pós de $\text{CaF}_2$ .....	224
5.1.5. Preparação das suspensões .....	225
5.1.6. Conformação dos corpos por enchimento por barbotina.....	226
5.1.7. Sinterização.....	226
5.1.8. Caracterização das amostras sinterizadas .....	227
5.1.8.1. Microscopia electrónica de varrimento, MEV .....	227
5.1.8.2. Ensaio de dureza e tenacidade.....	227
5.1.9. Ensaio de reactividade face à liga $\text{AlSi7Mg}$ .....	227
5.1.10. Caracterização das interfaces .....	228
5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	228
5.2.1. Monitorização da reacção de hidrólise e caracterização superficial dos pós de $\text{AlN}$ .....	228
5.2.2. Estabilização e caracterização das suspensões de pós de $\text{AlN}$ .....	235
5.2.3. Efeito da introdução do pó de $\text{CaF}_2$ nas propriedades das suspensões de $\text{AlN}$ .....	243
5.2.4. Caracterização dos cerâmicos $95\text{AlN}-5\text{CaF}_2$ (%-wt.) sinterizados .....	245
5.2.5. Interfaces cerâmicos $95\text{AlN}-5\text{CaF}_2$ (%-wt.)/liga $\text{AlSi7Mg}$ .....	249
5.3. CONCLUSÕES .....	255
<b>CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO .....</b>	<b>257</b>
<b>LISTA DE REFERÊNCIAS .....</b>	<b>261</b>

## **Lista de Figuras e Tabelas**

Tabela 1-1: Principais designações das ligas de alumínio para fundição, segundo a nomenclatura da “International Organization for Standardization” (ISO), adoptada pelo “Comité Européen de Normalisation” (CEN) e a nomenclatura da organização americana “Aluminium Association” (AA).....	48
Figura 1.1: Diagrama de fases binário do sistema Al-Si (Davis, 1996). .....	51
Figura 1.2: Representação esquemática de um cristal de Si duplamente geminado, ligado por planos {111} e apresentando as direcções de crescimento principais <112> e <101> resultantes do mecanismo TPPE; o fenómeno gemelar duplo resulta em rugas alternadas (r) com um ângulo de 141°, e socalcos (s) à volta do cristal (Ferro, 1992). .....	52
Figura 1.3: Representação esquemática dos ensaios de molhabilidade: (a) Método de imersão/emersão e (b) métodos da gota de sessil e das microgotas. ....	56
Figura 1.4: Representação esquemática dos parâmetros termodinâmicos envolvidos na molhabilidade de um sólido por um líquido: (a) situação de não molhabilidade, $\theta > 90^\circ$ , e (b) situação de molhabilidade, $\theta < 90^\circ$ . .....	57
Figura 1.5: Diagrama de Ellingham para óxidos (Neto, 1985).....	73
Figura 1.6: Representação esquemática das curvas de escoamento de alguns tipos de comportamento reológico de suspensões reais: (a) sistema Newtoniano, (b) sistema reo-fluidificante, (c) sistema reo-espessante, (d) sistema tixotrópico e (e) sistema anti-tixotrópico. ....	78
Tabela 2-1: Composição mássica dos cerâmicos à base de $Al_2O_3$ - $SiO_2$ investigados. ....	91
Figura 2.1: Influência do método de conformação e da temperatura de sinterização na: (a) formação de fases cristalinas durante a sinterização; (b) resistência à flexão em quatro pontos, $\theta_f$ , representada pelo valor médio de um total de 15 provetes de cada série. As siglas PU e EB designam os métodos de conformação por <i>prensagem uniaxial</i> e por <i>enchimento por barbotina</i> , respectivamente. ....	93
Tabela 2-2: Tamanho de partícula de todos os pós usados no processamento de cerâmicos à base de óxidos, em termos do seu tamanho médio ( $D_{50}$ ), e do tamanho correspondente a 10%-vol. ( $D_{10}$ ) e a 90%-vol. ( $D_{90}$ ) das partículas.....	95



Figura 2.2: Representação esquemática da estrutura montada para obtenção de placas (100x150 mm <sup>2</sup> ) por enchimento por barbotina: (a) colocação do molde entre as placas de gesso; (b) enchimento de barbotina por um canal; e (c) desmoldagem. ....	99
Figura 2.3: Distribuição do tamanho das partículas das suspensões aquosas das misturas de pós à base de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> , após 24 h de moagem em moinho de rolos: (a) sistema não-dopado e sistemas dopados com diferentes teores de BaO, (b) sistemas dopados com 5%-vol. dos diferentes óxidos alcalino-terrosos. Em (b) também se inclui o sistema não-dopado, para efeitos comparativos. A concentração de sólidos nas suspensões de todos os sistemas representados foi de 55%-wt., excepto para aquele com MgO, onde a concentração foi reduzida para 45%-wt.. ....	104
Figura 2.4: Comportamento reológico das suspensões aquosas das misturas de pós à base de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> , após 24 h de moagem em moinho de rolos: (a) sistema não-dopado e sistemas dopados com diferentes teores de BaO; (b) sistemas dopados com 5%-vol. dos diferentes óxidos alcalino-terrosos. Em (b) também se inclui o sistema não-dopado, para efeitos comparativos. A concentração de sólidos nas suspensões de todos os sistemas representados foi de 55%-wt., excepto para aquele com MgO, onde a concentração foi reduzida para 45%-wt.....	105
Tabela 2-3: Valores da densidade relativa em verde, d <sub>r</sub> , de todos os cerâmicos à base de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> investigados (em termos de percentagem relativa à densidade teórica, d <sub>t</sub> ). ....	107
Figura 2.5: Espectros obtidos por difracção de raios-X das composições de aluminosilicatos: (a) não dopados e dopados com BaO e (b) dopados com CaO e MgO, sinterizados a 1400°C durante 2 h em atmosfera de ar. (Cartas JCPDS da Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 10-173; cristobalite, SiO <sub>2</sub> : 39-1425; mulite, Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub> : 15-776; celsian, BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> : 28-124; anortite, CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> : 41-1486; cordierite, Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> : 13-294; 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3SiO <sub>2</sub> .7MgO: 21-549; JCPDS, 1991). ....	108
Figura 2.6: Evolução do coeficiente de expansão térmica (CET) dos diferentes cerâmicos à base de óxidos com a temperatura. ....	110
Tabela 2-4: Densidade, d <sub>c</sub> , de todos os cerâmicos à base de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> investigados, após sinterização a 1400°C durante 2 h em atmosfera de ar.....	111
Figura 2.7: Dependência do volume de porosidade aberta e da retracção linear dos cerâmicos, após sinterização a 1400°C durante 2 h, do tipo e teor de aditivo. ....	111

Figura 2.8: Dependência da distribuição do tamanho dos poros dos cerâmicos, sinterizados a 1400°C durante 2 h, do tipo e teor de aditivo. Os cerâmicos dopados com 5%-vol. CaO apresentaram uma fração volúmica de porosidade negligenciável. ...	113
Figura 2.9: Dependência do módulo de Young, $E$ , da fração volúmica de porosidade aberta dos cerâmicos óxidos. ....	114
Tabela 2-5: Resistência à flexão em quatro pontos, $\sigma_f$ , e coeficiente da expansão térmica (CET), $\alpha$ , de todos os cerâmicos à base de $Al_2O_3-SiO_2$ investigados. ....	116
Figura 2.10: Microestruturas das superfícies de fractura dos cerâmicos à base de aluminossilicatos: não-dopados (a), e dopados com: 5%-vol. de BaO (b), 10%-vol. de BaO (c), 15%-vol. de BaO (d), 5%-vol. de MgO (e) e 5%-vol. de CaO (f). Na imagem inserida em (b), obtida após polimento desta superfície de fractura, podem observar-se cristais de mulite de morfologia alongada.....	117
Tabela 2-6: Evolução da resistência à flexão, $\sigma_f$ , dos cerâmicos à base de $Al_2O_3-SiO_2$ investigados, após fadiga térmica a 800°C ( $N$ é o número de ciclos de fadiga). ....	120
Tabela 2-7: Tensões térmicas máximas originadas em todos os cerâmicos à base de $Al_2O_3-SiO_2$ investigados, após a primeira exposição a 800°C.....	122
Figura 2.11: Dependência do módulo de Weibull na composição dos aluminossilicatos e no número de ciclos térmicos. ....	123
Tabela 3-1: Teor de aditivos e composições elementares das composições cerâmicas à base de óxidos testadas. ....	125
Tabela 3-2: Designações normalizadas das ligas utilizadas nos ensaios de fundição de ligas de alumínio em cadinhos compostos por cerâmicos à base de óxidos (AA: Aluminium Association; ASTM: American Society for Testing and Materials; Davis, 1996). ....	126
Tabela 3-3: Composição química das ligas (segundo a designação DIN) utilizadas nos ensaios de fundição de ligas de alumínio em cadinhos compostos por cerâmicos à base de óxidos (Davis, 1996). ....	126
Tabela 3-4: Propriedades físicas das ligas de alumínio utilizadas neste estudo (Davis, 1996). ....	127
Figura 3.1: Representação esquemática da execução dos ensaios de têmpera: (a) colocação do metal a fundir dentro do cadinho; (b) encapsulamento do conjunto	

cadinho-metal; (c) revestimento, armação e montagem da cápsula num cadinho maior no seio de lâ refractária e pó de $Al_2O_3$ ; e (d) condições de fundição e têmpera. ....	129
Figura 3.2: Representação esquemática da variação do ângulo de contacto observado entre os cadinhos cerâmicos e a superfície do metal fundido, com a temperatura. A transição na molhabilidade é sustentada por imagens obtidas de algumas interfaces do sistema $Al_2O_3-SiO_2-BaO/AlSi7Mg$ , com 5%-vol. de BaO, a diferentes temperaturas (C: cerâmico; M: metal).....	131
Figura 3.3: Interfaces em (a) $Al_2O_3-SiO_2/Al99.98$ (1100°C, 0.5 h) e (b) 5%BaO/Al99.98 (1050°C, 4 h); em (b) algumas partículas intermetálicas junto à interface, no lado do metal, são indicadas pelas setas; em (a) a linha a tracejado separa duas zonas na zona-de-reacção de diferentes características. (M: metal; C: cerâmico intacto; ZR: zona-de-reacção.).....	133
Figura 3.4: Composições atómicas médias das zonas-de-reacção, medidas a $\approx 10-15 \mu m$ da interface metal/cerâmico, nos sistemas $Al_2O_3-SiO_2/Al99.98$ (0.5 h) e 5%BaO/Al99.98 (4h), a diferentes temperaturas.....	134
Figura 3.5: Microestruturas das zonas-de-reacção observadas no sistema 5%BaO/AlSi7Mg, após 4 h à temperatura de: (a) 850°C, (b) 950°C e (c) 1000°C. (M: metal; C: cerâmico intacto.).....	135
Figura 3.6: Microestruturas da zona-de-reacção observada no sistema 5%BaO/AlSi7Mg, após 24 h à temperatura de: (a) 750°C, (b) 800°C, (c) 850°C, (d) 900°C, (e) 975°C e (f) 1050°C. (M: metal; C: cerâmico intacto.).....	136
Figura 3.7: Dependência da espessura da zona-de-reacção da temperatura e do tempo de contacto para o sistema 5%BaO/AlSi7Mg. A partir dos resultados experimentais, sugerem-se regiões térmicas de previsão da espessura da zona-de-reacção, em função do tempo de contacto cerâmico/metal. ....	137
Figura 3.8: Dependência da espessura da zona-de-reacção da força da gravidade exercida sobre a coluna de metal contra a parede do cerâmico, para o sistema 5%BaO/AlSi7Mg, após 4 h a 1050°C. As interfaces apresentadas dizem respeito às secções obtidas para distâncias de $\approx$ (a) 0, (b) 2, (c) 4, (d) 6 e (e) 7 cm, medidas a partir da base de cadinho. ....	138

Figura 3.9: Influência do teor de BaO da espessura da zona-de-reacção, formada após 4 h de contacto entre o cerâmico e a liga AlSi7Mg, a várias temperaturas. A fracção volumica de porosidade aberta de cada composição está também representada. ....	139
Figura 3.10: Microestruturas das zonas-de-reacção observadas no sistema 10%BaO/AlSi7Mg, após 4 h, às temperaturas de: (a) 750°C, (b) 900°C e (c) 1050°C. (M: metal; C: cerâmico intacto.).....	140
Figura 3.11: Microestruturas das zonas-de-reacção observadas no sistema 15%BaO/AlSi7Mg, após 4 h, às temperaturas de (a) 900°C e (b) 1050°C. Pormenores observados na zona-de-reacção em (b), junto à interface (c), e numa posição afastada da interface (d), são também apresentados. Para cada imagem, foi adoptada a ampliação mais representativa. (M: metal; C: cerâmico intacto.) .....	141
Figura 3.12: Composição atómica média da zona-de-reacção no sistema $Al_2O_3$ -SiO <sub>2</sub> -BaO/AlSi7Mg (a) junto à interface, e (b) junto do cerâmico intacto, para diferentes teores de BaO e temperaturas. As composições dos cerâmicos-base também são apresentadas. ....	143
Figura 3.13: (a) Diagrama de fases ternário Al-Si-Ba; secção isotérmica a 500°C. (b) Sistema pseudobinário BaSi <sub>2</sub> -Al (Petzow, 1988). ....	145
Figura 3.14: Imagens das partículas intermetálicas Al-Ba-Si observadas no sistema 5%BaO/AlSi7Mg aderentes à interface (a, b) e dispersas no metal (c, d) (a e c: 850°C/24 h, b: 1050°C/24 h, d: 1050°C/4 h). Para cada imagem, foi adoptada a ampliação mais representativa. (M: metal; C: cerâmico intacto; ZR: zona-de-reacção; PI: partícula intermetálica.) .....	146
Figura 3.15: Imagens das partículas intermetálicas de composição $\gamma$ -Al <sub>2</sub> BaSi <sub>2</sub> do sistema 5%BaO/AlSi7Mg, obtidas por difracção de electrões retrodispersados, EDS, após têmpera (1050°C/4 h). (M: metal.).....	148
Figura 3.16: (a) Microestrutura da zona-de-reacção do sistema 5%BaO/AlSi7Mg após têmpera (1250°C/4h) e (b) pormenor da estrutura de solidificação do metal, onde se pode observar que as partículas intermetálicas de composição $\gamma$ -Al <sub>2</sub> BaSi <sub>2</sub> se encontram no interior de lamelas de Si formadas na própria liga. (M: metal; C: cerâmico intacto.) .....	148
Figura 3.17: Microestruturas das zonas-de-reacção observadas no sistema 5%MgO/AlSi7Mg, após 4 h, às temperaturas de: (a) 900°C; e (b) 1050°C.	

Pormenores da zona-de-reacção observada em (b), junto à interface, (c), e afastado da interface, (d), são também apresentados. (M: metal; C: cerâmico intacto.) .....	150
Figura 3.18: Microestrutura da zona-de-reacção do sistema 5%CaO/AlSi7Mg, (a), obtida por SEM, após 4 h à temperatura de 900°C. A espessura das zonas de reacção e a localização de partículas intermetálicas $\gamma$ -Al <sub>2</sub> CaSi <sub>2</sub> observadas, após 4 h, às temperaturas de (b) 900°C, e (c) 1050°C, foram reveladas por análise por electrões retrodispersados. As partículas intermetálicas $\gamma$ -Al <sub>2</sub> CaSi <sub>2</sub> são indicadas pelas setas. (M: metal; C: cerâmico intacto.).....	151
Figura 3.19: Influência da temperatura e do tipo de aditivo da composição na espessura da zona-de-reacção (tempo de contacto de 4 h). .....	152
Figura 3.20: Diagrama de fases ternário Al-Si-Ca. Secção isotérmica a 400°C (Petzow, 1988). .....	153
Figura 3.21: Composição atómica média da zona-de-reacção (a) junto à interface e (b) junto do cerâmico intacto nos sistemas Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Ba(Mg, Ca)O/AlSi7Mg, para 5%-vol de aditivo no cerâmico, a diferentes temperaturas. Para efeitos comparativos, as composições dos cerâmicos também são apresentadas em ambas as figuras. ....	154
Figura 3.22: Diagrama de fases Al-Si-Mg. Projecção das curvas de <i>liquidus</i> (Davis, 1996). .....	157
Figura 3.23: Energia livre de Gibbs, $\Delta G$ , em kJ/mol de Al, das reacções químicas descritas pelas equações (3.1) e (3.3)-(3.9), no intervalo de temperatura investigado. A curva relativa à mulite, Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub> , reacção (3.3), coincide com a curva da SiO <sub>2</sub> , reacção (3.1). .....	159
Figura 4.1: Diagrama de fases ternário do sistema Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (Levin, 1984).....	168
Tabela 4-1: Perda de massa e densidade relativa ( $d_r$ ) dos cerâmicos à base de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , em função do tipo de aditivos de sinterização. ....	171
Figura 4.2: Variação de massa (a) incremental e (b) acumulado, respectivamente, verificados durante a oxidação de amostras dos sistemas Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AlN e Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AlN, em função do tempo de exposição ao ar a 1000°C. Em (b), a perda de massa verificada ao fim das primeiras 24 h, apresentada em (a), não se encontra representada. ....	173

Figura 4.3: Representação quadrática da variação de massa representada na Figura 4.1, em função do tempo de exposição ao ar a 1000°C, confirmando a dependência parabólica das curvas de oxidação apresentadas. ....	174
Figura 4.4: Aspecto das superfícies de fractura (Direcção A) e das superfícies oxidadas (Direcção B), após oxidação a 1000°C durante 192 h, das composições: (a, b) 90Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (c, d) 90Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5AlN; e (e, f) 90Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2.5AlN (%-wt.). (Direcção de observação: A, direcção paralela à superfície oxidada; B, direcção aproximadamente perpendicular à superfície oxidada.) .....	175
Figura 4.5: Curvas de difracção de raios-X das composições à base de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , antes e após a oxidação ao ar a 1000°C (X: Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Y: Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> , Z: Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; AO: antes da oxidação; DO: depois da sinterização). ....	176
Tabela 4-2: Dados estatísticos das distribuições de tamanhos das partículas dos pós usados no processamento de cerâmicos à base de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , em termos de tamanho médio (D <sub>50</sub> ), e do tamanho correspondente a 10%-vol. (D <sub>10</sub> ) e a 90%-vol. (D <sub>90</sub> ) das partículas. ....	179
Figura 4.6: Influência dos pré-tratamentos e da adição de dispersante no potencial zeta, ζ, dos pós de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ( <b>2P</b> : desaglomeração em 2-propanol/4 h; <b>2PC</b> : <b>2P</b> + calcinação a 600°C/4 h; <b>2P-PC33</b> : <b>2P</b> + adição de 1%-wt. Dolapix PC33; <b>2PC-PC33</b> : <b>2PC</b> + adição de 1%-wt. Dolapix PC33). ....	186
Figura 4.7: Influência do meio de dispersão utilizado durante a desaglomeração dos pós no potencial zeta, ζ, das partículas de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	187
Figura 4.8: Influência dos pré-tratamentos e da adição de dispersante no potencial zeta dos pós de: (a) Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; e (b) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ( <b>2P</b> : desaglomeração em 2-propanol/4 h; <b>2PC</b> : <b>2P</b> + calcinação a 600°C/4 h; <b>2PC-PC33</b> : <b>2PC</b> + adição de 1%-wt. Dolapix PC33). ....	189
Figura 4.9: Influência do envelhecimento das suspensões (por 120 h) no potencial zeta, ζ, das partículas de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Para efeitos comparativos, a curva relativa à suspensão de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> não envelhecida é também apresentada. ....	191
Tabela 4-3: Influência dos diferentes tratamentos nas razões atómicas superficiais N/Si e O/Si do pó de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (precisão no XPS: ± 4%). As variações ΔN/Si e ΔO/Si induzidas por cada tipo de tratamento são também apresentadas. ....	191

Figura 4.10: Influência do teor de sólidos e do tempo de moagem em MR na viscosidade de suspensões preparadas com a mistura de pós $90\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3$ (%-wt.) originais ou tratados por <b>2PC</b> (desaglomeração em 2-propanol/4 h + calcinação a $600^\circ\text{C}/4\text{h}$ ). .....	193
Figura 4.11: Comparação do grau de desaglomeração atingido em suspensões de pós originais da mistura $90\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$ (%-wt.) e pós tratados por <b>2PC</b> (desaglomeração em 2-propanol/4 h + calcinação a $600^\circ\text{C}/4\text{h}$ ), em função da concentração de sólidos em suspensão e do tempo de moagem em moinho de rolos. ....	195
Figura 4.12: Distribuição do tamanho das partículas das suspensões da mistura de pós $90\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$ (%-wt.) desaglomeradas em moinho de rolos, MR, com períodos de moagem de sólidos, entre incrementos de 5%-vol., de 24-48 h. ....	197
Figura 4.13: Distribuição do tamanho das partículas das suspensões da mistura de pós $90\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$ (%-wt.) desaglomeradas em moinho planetário, MP, em períodos de moagem entre incrementos de 5%-vol. de sólidos de: (a) 2 h, (b) 3 h e (c) 4 h. ....	199
Figura 4.14: Influência do método de moagem, (a) moinho de rolos (MR) e (b) moinho planetário (MP), na distribuição do tamanho das partículas das suspensões da mistura de pós $90\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$ concentradas até (a) 45%-vol. e (b) 55%-vol. de sólidos. ....	200
Figura 4.15: Curvas de escoamento das suspensões da mistura de pós $90\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$ (%-wt.) desaglomeradas em: (a) moinho de rolos, MR, e (b) moinho planetário, MP, durante intervalos de tempo de 24-48 h ou de 2 e 4 h, respectivamente, entre incrementos sucessivos de 5%-vol. à concentração de sólidos. ...	202
Figura 4.16: Influência do tempo de envelhecimento na viscosidade de uma suspensão da mistura de pós $90\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$ , concentrada a 45%-vol., desaglomerada em moinho de rolos, MR. ....	204
Tabela 4-4: Valores de densidade medidos antes e após sinterização e retracção linear das amostras obtidas a partir das suspensões da mistura de pós $90\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$ desaglomeradas por 2h-MP, 4h-MP e 96h-MR. ....	205
Figura 4.17: Espectros de difracção de raios-X das amostras sinterizadas obtidas a partir das suspensões da mistura de pós $90\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$ desaglomeradas por	

2h-MP, 4h-MP e 96h-MR (? : ?-Si <sub>3</sub> Al <sub>7</sub> O <sub>3</sub> N <sub>9</sub> ; todos os restantes picos dizem respeito à fase ? -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ). .....	206
Tabela 4-5: Dureza Vickers, HV, e tenacidade à fractura, K <sub>IC</sub> , de materiais cerâmicos à base de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> estudados por diferentes autores. ....	207
Figura 4.18: Interface do sistema Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /AlSi7Mg, (a), e distribuição dos elementos Al, (b), e Si (c), junto à interface, após 4 h à temperatura de 900°C. (No respectivo mapa elementar, o elemento a ser identificado toma a cor branca; M: metal; C: cerâmico intacto.) .....	208
Figura 4.19: Distribuição dos elementos Al e Si, na interface dos sistemas Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /AlSi7Mg, (a, b) e Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> oxidado/AlSi7Mg, (c, d), após 4 h à temperatura de 900°C. (No respectivo mapa elementar, o elemento a ser identificado toma a cor branca; M: metal; C: cerâmico intacto.) .....	211
Figura 4.20: Distribuição dos elementos Al e Si, na interface dos sistemas Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /AlSi7Mg (a, b) e Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> oxidado/AlSi7Mg (c, d), após 4 h à temperatura de 1100°C. (No respectivo mapa elementar, o elemento a ser identificado toma a cor branca; M: metal; C: cerâmico intacto.) .....	212
Tabela 4-6: Recolha de resultados obtidos por outros autores na investigação de interfaces Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /ligas de alumínio fundidas. ....	214
Figura 4.21: Distribuição dos elementos Al e Si, na interface dos sistemas Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /AlSi7Mg (1100°C/24 h) (a, b) e Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> oxidado/Al (1100°C/4 h) (c, d). (No respectivo mapa elementar, o elemento a ser identificado toma a cor branca; M: metal; C: cerâmico intacto.).....	215
Figura 5.1: Evolução do pH em função do tempo nas suspensões contendo 5%-wt. de AlN em água destilada (pós não tratados, NT), ou em soluções de agentes modificadores da superfície (pós tratados com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , F, e CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H, AA). As partes numéricas referem-se à percentagem destes aditivos relativamente ao teor de sólidos presentes na suspensão. ....	229
Figura 5.2: Concentração de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> em função do tempo nas suspensões de pó não tratado (NT), tratado com 2%-wt. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (2F) ou tratado com 2%-wt. CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H (2AA).....	230



Figura 5.3: Espectros de difracção de raios-X do pó original de AlN e do pó obtido após 7 h de hidrólise em diferentes meios: NT – água destilada, 2AA – solução aquosa de 2%-wt. CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H e 2F – solução aquosa de 2%-wt. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	231
Figura 5.4: Espectros FT-IR da superfície do pó de AlN original e tratado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (2F).....	232
Figura 5.5: Espectros RMN do pó de AlN original e tratado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (2F), relativos a: (a) <sup>27</sup> Al MAS; e (b) <sup>31</sup> P MAS.....	233
Figura 5.6: Representação esquemática dos diferentes tipos de ligações do <sup>31</sup> P à superfície do AlN: (a) P(OAl)(OH) <sub>3</sub> ; (b) P(OAl) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ; e (c) P(OAl)(OP)(OH) <sub>2</sub> . ....	235
Figura 5.7: Curvas de electroforese obtidas com o pó de AlN original, tratado em solução aquosa de 0.2%-wt. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (0.2F) e tratado em solução aquosa de 0.2 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0.5CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H (%-wt.) (0.2F+0.5AA). ....	236
Figura 5.8: Representação esquemática prevista da adsorção de diferentes espécies de fosfato e do aditivo carboxílico à superfície de uma partícula de AlN. As espécies fosfatadas representadas são P(OAl)(OH) <sub>3</sub> , P(OAl) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> e P(OAl)(OP)(OH) <sub>2</sub> ; o aditivo carboxílico adsorve à superfície pela sua parte polar. ....	238
Figura 5.9: Evolução da distribuição de tamanho das partículas de AlN durante a desaglomeração de suspensões contendo 50%-vol. de sólidos: (a) pós dispersos em solução aquosa de 0.4H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0.5CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H, e desaglomerados em moinho de rolos, e (b) pós dispersos em meio orgânico (2-propanol), e desaglomerados em moinho planetário, MPO. (AM: antes da moagem; US: após desaglomeração por ultra-sons durante 10 min). ....	239
Figura 5.10: Evolução do comportamento reológico de uma suspensão de pós de AlN tratados (0.4H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0.5CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H) concentrada a 50%-vol., desaglomerada em moinho de rolos, ao longo do tempo de moagem. ....	241
Tabela 5-1: Densidades em verde dos corpos obtidos a partir de uma suspensão de pós de AlN tratados (0.4H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0.5CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H) concentrada a 50%-vol., ao fim de diferentes tempos de moagem. ....	242
Figura 5.11: Evolução do grau de moagem/desaglomeração do pó de CaF <sub>2</sub> ao longo da moagem em MP: (a) curvas de distribuição granulométrica; (b) dados estatísticos acerca da granulometria do CaF <sub>2</sub> , em termos do tamanho médio de partícula (D <sub>50</sub> ), e	

dos tamanhos correspondentes a 10%-vol. ( $D_{10}$ ) e a 90%-vol. ( $D_{90}$ ) do material em análise. ....	243
Figura 5.12: Evolução do comportamento reológico das suspensões da mistura 95AlN-5CaF <sub>2</sub> (%-wt.), moídas em moinho de rolos, MR, introduzindo: (a) pó de CaF <sub>2</sub> original, (b) pó de CaF <sub>2</sub> moído em moinho planetário durante 22 h, em 2-propanol, a 100 rpm. A concentração de sólidos inicial em (a) e (b) foi de 40%-vol. e de 45%-vol., respectivamente. Os tempos de moagem indicados referem-se ao tempo total para a respectiva concentração de sólidos em suspensão. ....	244
Figura 5.13. Diagrama de fases binário Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaF <sub>2</sub> (Levin, 1984). ....	246
Figura 5. 14: Microestruturas obtidas de zonas de fractura da composição 95AlN-5CaF <sub>2</sub> (%-wt.) sinterizada a 1750°C durante (a) 2 h e (b) 4 h, em atmosfera de N <sub>2</sub> . Para efeitos comparativos é apresentada em (c) a microestrutura das amostras sinterizadas de AlN sem adição de CaF <sub>2</sub> , nas mesmas condições de sinterização de (b).....	248
Figura 5.15: Interfaces do sistema AlN/AlSi7Mg obtidas após 4 h à temperatura de 1100°C. Em ambas as imagens é evidente o arrancamento de grão sofrido pelo cerâmico, durante o polimento. (M: metal; C: cerâmico intacto.).....	250
Figura 5.16: Interfaces do sistema AlN/AlSi7Mg obtidas após 24 h à temperatura de 1100°C, após optimização do polimento do cerâmico. (M: metal; C: cerâmico intacto.).....	251
Figura 5.17: Composição atómica média dos cerâmicos à base de AlN intactos e junto à interface (a 2-3 μm) com a liga AlSi7Mg, após 24 h à temperatura de 1100°C. ....	252
Figura 5.18: (a) Interface do sistema Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /AlSi7Mg obtida após 24 h à temperatura de 1100°C. (b) Microestrutura do cerâmico à base de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Em ambas as imagens, é evidente algum arrancamento de grão no cerâmico, resultante do polimento. (M: metal; C: cerâmico intacto.).....	254



## **Lista de símbolos**

- A: constante relacionada com o número de moles de produto de reacção formado, por unidade de extensão de substrato molhado por uma gota de líquido.
- $A_s$ : área superficial específica de um pó.
- $A_i$ : factor dilatométrico do componente i do vidro.
- a: absorvância.
- $a_i$ : percentagem molar do componente i do vidro.
- B: constante própria da curva de variação de massa em função do tempo de exposição à oxidação.
- b: espessura total do trajecto da luz.
- C: constante.
- c: concentração de soluto no metal fundido.
- $c_c$ : valor médio do comprimento das fissuras provocadas por indentação.
- $c_p$ : concentração de partículas em solução.
- $c_s$ : concentração de saturação do soluto no metal fundido.
- $c_0$ : concentração inicial de soluto no metal fundido.
- D: coeficiente de difusão do soluto.
- $D_{10}$ : tamanho máximo das partículas correspondente a 10%-vol. do material em análise.
- $D_{50}$ : tamanho máximo das partículas correspondente a 50%-vol. do material em análise.
- $D_{90}$ : tamanho máximo das partículas correspondente a 90%-vol. do material em análise.
- d: valor médio das diagonais de indentação.
- $d_c$ : densidade após sinterização.
- $d_p$ : diâmetro de partícula.
- $d_r$ : densidade relativa.
- $d_t$ : densidade teórica.
- $d_v$ : densidade do corpo cerâmico em verde.
- E: módulo de Young.
- F: constante de Faraday.
- $F_p$ : Força aplicada.
- HV: dureza Vickers.
- h: altura.

I: função da área superficial de um metal sólido ( $S_m$ ) e da concentração de soluto no metal líquido em contacto ( $c$ ).

K: constante própria de cada material.

$K_b$ : constante de equilíbrio de reacção.

$K_{IC}$ : valor crítico da tenacidade à fractura.

$K_S$ : constante de solubilidade de um composto em água.

$K_1, K_2, K_3$ : constantes de dissociação.

$k$ : constante da velocidade de floculação de um sistema coloidal.

$k_d$ : taxa de dissolução de um metal sólido por um metal líquido.

N: número de ciclos térmicos.

$N_i$ : densidade numérica dos-contraiões de tipo i.

n: expoente de equação.

P: pressão necessária para que o metal líquido penetre num poro do sólido.

$pH_{pie}$ : ponto isoeléctrico.

R: coeficiente de rugosidade.

r: espessura da zona-de-reacção formada na interface entre um sólido e um líquido.

$r_c$ : raio de um catião.

$r_p$ : raio do poro.

$r_s$ : raio médio das partículas de um pó.

S: solubilidade de um composto em água.

$S_m$ : área superficial do metal sólido.

T: temperatura.

t: tempo.

$t_0$ : tempo de incubação até ao início da reacção entre um sólido e um líquido.

V: volume de metal fundido.

W: ganho de massa provocado pela oxidação.

$W_{ad}$ : trabalho de adesão.

Z: carga eléctrica de um catião.

$z_i$ : número de valências de contra-ções de tipo i.

$\alpha$ : coeficiente de expansão térmica.

$\delta$ : espessura da camada adsorvida à superfície de uma partícula em suspensão.

- ? : absortividade molar
- $\epsilon_0$  : permitividade do espaço livre.
- $\epsilon_r$  : constante dielétrica relativa.
- $d$  : diâmetro.
- $d_i$  : diâmetro inferior.
- $d_s$  : diâmetro superior.
- $\gamma_{SV}$  : tensão superficial entre um sólido e a atmosfera.
- $\gamma_{SL}$  : tensão superficial entre um sólido e um líquido.
- $\gamma_{LV}$  : tensão superficial entre um líquido e a atmosfera.
- $\gamma_{LV}^0$  : tensão superficial entre um sólido e a atmosfera à temperatura de 0 K.
- $\gamma_{SS}$  : tensão da camada interfacial formada entre um sólido e um líquido.
- $v$  : velocidade de corte
- $\eta$  : viscosidade de um líquido ou de uma suspensão.
- $\eta_{rel}$  : viscosidade relativa de um líquido ou de uma suspensão.
- $\phi$  : fracção volúmica de sólidos.
- $\phi_{efect}$  : fracção volúmica efectiva de sólidos.
- $\phi_{max}$  : fracção volúmica máxima de sólidos.
- $\sigma_{max}$  : tensão térmica máxima.
- $\kappa$  : parâmetro de Debye-Hückel.
- $\nu$  : viscosidade cinemática.
- $\theta$  : ângulo de molhabilidade de um sólido por um líquido.
- $\theta'$  : ângulo de molhabilidade de um sólido de superfície rugosa por um líquido.
- $\theta_0$  : ângulo de molhabilidade de um sólido por um líquido num tempo de contacto de 0 s.
- $\rho$  : densidade de um pó.
- $\rho_f$  : resistência à flexão.
- $\tau$  : tensão de corte.
- $\nu$  : razão de Poisson.
- $\omega$  : velocidade de rotação angular de um metal sólido.
- $\zeta$  : potencial zeta.
- $G$  : energia livre de Gibbs.

## **Lista de abreviaturas**

2P: iso-propanol.

AA: Aluminum Association.

AM: antes da moagem.

ATG: análise termogravimétrica.

C: cerâmico intacto.

CEN: Comité Européen de Normalisation.

CET: coeficiente de expansão térmica.

CETECOFF: Centro de Fundição e Novas Tecnologias do Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial.

DRX: difracção de raios-X.

EB: enchimento por barbotina.

EDS: Electron dispersive spectroscopy.

ESCA: Electron spectroscopy for chemical analysis.

IACS: International Annealed Copper Standard.

IC: índice de cristalinidade.

INEGI: Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial.

ISO: International Organization for Standardization.

M: metal.

MAS: Magic-Angle Spinning

MEV: microscopia electrónica de varrimento.

MP: moinho planetário.

MPO: moagem em meio orgânico no moinho planetário.

MR: moinho de rolos.

NT: pó não tratado superficialmente.

PI: partícula intermetálica.

PU: prensagem uniaxial.

TPRE: twin plane reentrant edge.

US: agitação ultra-sónica.

XPS: X-ray photo-electron spectroscopy.

ZR: zona-de-reacção.

## **Objectivo**

As ligas de alumínio são as ligas de engenharia não-ferrosas mais importantes para a metalurgia e engenharia mecânica, principalmente devido à sua baixa densidade, deformabilidade, resistência à corrosão e custo relativamente baixo. Por estes motivos, existe actualmente um grande interesse por parte da indústria da fundição de alumínio em garantir as melhores propriedades quer ao metal fundido quer à peça metálica vazada, muitas vezes determinadas pela qualidade dos equipamentos utilizados no processo de fundição e vazamento destas ligas, podendo os metalurgistas encontrar já dispositivos de aspiração e vazamento de fundidos que, para além da melhor qualidade metalúrgica das ligas de alumínio, apresentam enormes vantagens ao nível da diminuição do consumo energético, da redução da perda de metal por oxidação ou poluição, regulação fina da temperatura do fundido, etc. Todavia, e apesar da constante renovação de materiais e componentes no mercado, ainda existem grandes dificuldades a ultrapassar na fundição de ligas de alumínio relacionadas com a enorme reactividade do metal líquido com o meio envolvente, responsável pela oxidação, absorção de gases e reacções metal-cerâmico e escória-cerâmico.

Na fundição das ligas de alumínio, são vários os componentes de equipamentos que entram em contacto directo com o metal líquido: escumadeiras, tubos mergulhadores, colheres de vazamento, tubos de insuflação ou desgaseificação, bainhas de termopares, bainhas de medição pontual, filtros e cadinhos, para além dos próprios refractários do revestimento dos fornos.

No projecto e fabrico destes componentes, a procura de materiais compatíveis com o alumínio fundido é de grande importância, uma vez que os materiais estão frequentemente sujeitos a estados complexos de tensão térmica, química e mecânica. Nestas condições, os materiais devem possuir não só uma resistência suficiente à corrosão e erosão pela liga de alumínio fundida, mas também propriedades termomecânicas, como uma elevada resistência à fadiga térmica e mecânica, que cumpram de forma satisfatória a funcionalidade de cada componente. Por este motivo, é indispensável a investigação de materiais para este tipo de aplicações, no intuito de inovar os materiais normalmente



usados, por exemplo, em colheres ou cadinhos para alumínio fundido, tais como a grafite ou refractários à base de aluminosilicatos, ou mesmo encontrar soluções para componentes mais simples, como os mergulhadores, tubos ou bainhas, onde o revestimento de tintas refractárias sobre aços ou ferros fundidos e os aços refractários com 20% de cromo e isentos de níquel têm sido usados, mas sem representarem soluções satisfatórias. Todos estes materiais possuem problemas específicos na sua aplicação e tendem a ser substituídos.

Neste trabalho propõe-se que o desenvolvimento de materiais susceptíveis de serem utilizados para este tipo de aplicações incida sobre o estudo de materiais cerâmicos mais refractários, uma vez que as ligas metálicas dificilmente resistem à corrosão pelo alumínio líquido. No entanto, os materiais cerâmicos alternativos reconhecidamente qualificados são poucos e dispendiosos, e os produtos disponíveis no mercado apresentam ainda durabilidade e fiabilidade insuficientes para tornar este processo economicamente viável.

Torna-se assim necessário, no intuito de promover esta tecnologia, aumentar a qualidade e o tempo de serviço deste tipo de componentes, agindo sobre a selecção do material cerâmico constituinte e adoptando um processamento simples, eficiente e que garanta a protecção deste material, de forma a encontrar uma solução simultaneamente eficaz e económica.

Para este efeito, o Centro de Fundição e Novas Tecnologias (CETECOFF) do Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial (INEGI) e a TERMOLAB, empresa nacional construtora de fornos para a indústria metalúrgica e dos materiais, juntamente com o Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro (DECV-UA) propuseram o estudo que é objecto desta tese, com o objectivo de projectar, processar e testar os materiais cerâmicos mais prometedores para estarem em contacto com as ligas de alumínio mais vulgares na indústria da fundição. As principais directrizes do trabalho a desenvolver eram as seguintes:

1. Formulação de composições cerâmicas consideradas adequadas para o contacto com o alumínio e as suas ligas, e selecção do processo de conformação de corpos cerâmicos;

2. Estudos de dispersabilidade e de empacotamento de pós cerâmicos com vista à optimização dos parâmetros mais relevantes do processo de conformação seleccionado, nomeadamente o tamanho e a distribuição de tamanhos das partículas, e avaliação de eventuais efeitos composicionais específicos na estabilidade das suspensões de partida e procura de soluções adequadas.
3. Estudo e caracterização da reactividade das composições cerâmicas formuladas face a diferentes ligas de alumínio.







## **Capítulo 1. Introdução**

### **1.1. As ligas de alumínio para fundição**

As ligas de alumínio para fundição são as mais versáteis das ligas de fundição mais comuns. Como material de fundição, as ligas de alumínio apresentam as seguintes características favoráveis: boa fluidez, ponto de fusão baixo, densidade reduzida, condutibilidade térmica e eléctrica elevadas, resistência à corrosão e à oxidação elevadas e boa reprodutibilidade química. A temperatura de fusão,  $T_f$ , relativamente baixa destas ligas (no caso do alumínio puro,  $T_f = 660^\circ\text{C}$ ) permite ainda a sua maquinagem e/ou reciclagem a baixos custos (Davies, 1996). A associação destas propriedades fazem deste material um candidato de eleição para as mais variadas aplicações como em equipamentos de construção civil (caixilharias, tubagens), na construção mecânica automóvel e aeronáutica (chassis, peças de motor, pistões), em equipamentos domésticos (caixilharia de electrodomésticos, utensílios de cozinha), na indústria alimentar (embalagens, latas de bebidas, papel protector), em ferramentas mecânicas ou eléctricas, ou mesmo em aplicações menos tradicionais como o mobiliário.

Na produção de alumínio, a obtenção de óxido de alumínio a partir da bauxite pelo processo Bayer, é a fase mais importante, sendo o alumínio obtido por dissolução e electrólise do óxido de alumínio. Elementos de liga e lingotes de alumínio enriquecidos com elementos de liga podem também ser fundidos e misturados nas cargas dos fornos. Depois de o material ser desgaseificado é separado e vazado em lingotes para refusão ou em lingotes nas formas primárias como, por exemplo, lingotes para chapa ou extrusão destinados a fabrico posterior. No entanto, ao contrário da ligas de alumínio para trabalho mecânico, as boas propriedades das ligas de fundição relacionadas com o vazamento, como a fluidez e a capacidade de alimentação, permitem não só o vazamento na forma de lingotes de metal fundido para subsequente maquinagem ou refundição, mas também a sua conversão em peças praticamente acabadas (Smith, 1996).

As ligas de alumínio para fundição encontram-se classificadas distintamente na maioria dos países industrializados e nos Estados Unidos da América, tal como se indica na Tabela 1-1.

Tabela 1-1: Principais designações das ligas de alumínio para fundição, segundo a nomenclatura da “International Organization for Standardization” (ISO), adoptada pelo “Comité Européen de Normalisation” (CEN) e a nomenclatura da organização americana “Aluminium Association” (AA).

<b>Ligas de alumínio de fundição</b>	<b>Designação ISO</b>	<b>Designação AA</b>
Alumínio, 99,00% mínimo	Al99.x	1xx.x
Ligas de alumínio agrupadas consoante os principais elementos de liga:	(*)	
Cobre	AlCux	2xx.x
Silício, com adições de cobre e/ou magnésio	AlSixCux AlSixMgx	3xx.x
Silício	AlSix	4xx.x
Magnésio	AlMgx	5xx.x
Zinco	AlZnx	7xx.x
Estanho	AlSnx	8xx.x
Outros elementos	-	9xx.x
Série livre	-	6xx.x

((\*): A completar com o número de elementos de liga e respectivo teor presente em cada liga.)

Na Europa, o sistema adoptado pelo “Comité Européen de Normalisation” (CEN) baseia-se na nomenclatura da “International Organization for Standardization” (ISO), contendo ainda designações não incluídas nesta organização. Neste sistema, as designações iniciam-se com o símbolo químico do alumínio e o elemento de liga principal é especificado pelo teor requerido, arredondado a <0.5. No caso de a liga possuir outros

elementos de liga, o seu teor aparece arredondado a  $<0.1$ , mas o número de símbolos químicos relativos a elementos de liga está limitado a quatro. Nos EUA, de acordo com a nomenclatura da “Aluminium Association” (AA), as ligas de alumínio para fundição estão agrupadas segundo os principais elementos de liga que contêm, usando-se um número de quatro dígitos com um ponto entre os dois últimos. Frequentemente estas designações podem ainda aparecer iniciadas com uma letra maiúscula, referente ao tipo de tratamento térmico a que foram sujeitas (Davis, 1996; Smith, 1996).

As ligas de alumínio para fundição podem ser divididas em três grupos, tendo em conta o processo de fundição: *fundição em molde de areia*, *fundição em molde permanente* e *fundição injectada*. A *fundição em molde de areia* envolve o colapso do molde após vazamento e solidificação do metal, e é o processo mais versátil, permitindo o uso de um maior número de ligas, bem como a obtenção de geometrias mais complexas. No processo de *fundição em molde permanente* podem obter-se peças fundidas de uma mesma liga e com a mesma forma das usadas em moldes de areia, com uma estrutura de grão mais fina, maior resistência mecânica, menores contracções e menor porosidade; no entanto, os moldes permanentes têm limitações de tamanho e, para peças de geometria mais complexa, este tipo de vazamento é difícil ou mesmo impossível. Na *fundição injectada* podem atingir-se taxas de produção máximas no vazamento de peças idênticas, sendo o metal líquido forçado a entrar no molde por acção de uma pressão elevada. Este último processo resulta em peças vazadas com bons acabamentos e propriedades, podendo ser facilmente automatizado (Smith, 1996).

A fluidez da liga metálica tem particular interesse para este estudo, uma vez que, para além de determinante para o bom preenchimento dos moldes, esta propriedade representa também a capacidade de uma liga metálica penetrar na porosidade dos materiais adjacentes. A fluidez depende de dois factores principais: das propriedades de fluidez intrínsecas ao metal líquido e das condições de fundição, como a temperatura e a atmosfera. As propriedades do metal líquido normalmente associadas à sua fluidez são a viscosidade, a tensão superficial, o carácter do filme superficial de óxido no metal líquido e a sua forma particular de solidificação. A viscosidade cinemática (viscosidade/gravidade específica) das ligas de alumínio fundidas é em geral muito baixa, sendo menor do que a da água. Em oposição ao elevado poder de penetração, conferido pelos baixos valores de



viscosidade destas ligas, encontra-se a tensão superficial do metal líquido, à qual se sobrepõe o efeito da presença de um filme de óxido superficial que lhes é característico, o qual, no alumínio puro, por exemplo, pode triplicar o valor desta tensão. A presença do filme de óxido superficial deve-se à enorme afinidade do alumínio pelo oxigénio, estando intimamente relacionada com a temperatura e pressão de oxigénio na atmosfera. Obviamente, quanto mais coeso e maior for a espessura deste filme, maior será a pressão necessária ao escoamento e infiltração do metal líquido nas cavidades do molde, assim como através da porosidade dos materiais contíguos (Neto, 1985; Davis, 1996).

### **1.1.1. As ligas Al-Si**

Na indústria da fundição de alumínio, as ligas de alumínio do sistema binário Al-Si, cujo diagrama de fases binário é apresentado na Figura 1.1, são as mais importantes. O teor de Si nestas ligas pode variar consoante o processo de fundição adoptado, sendo determinado pela relação entre a velocidade de arrefecimento e a fluidez, e portanto pela proximidade do ponto eutético e suas implicações na alimentação/avanço do metal fundido. Assim, para processos de arrefecimento lento (fundição em molde de gesso ou areia), o teor de silício deve ser de 5-7%-at., para fundição em molde permanente, o intervalo óptimo seria de 7-9%-at. e para fundição injectada de 8-12%-at. (Davis, 1996).

A presença do Si confere a estas ligas uma elevada fluidez e temperaturas de fusão relativamente mais baixas do que a do alumínio puro, tornando-as especialmente atractivas para a fundição, por fomentar uma maior flexibilidade no manuseamento do metal fundido, um bom preenchimento dos moldes e uma reduzida manutenção do equipamento de fundição.

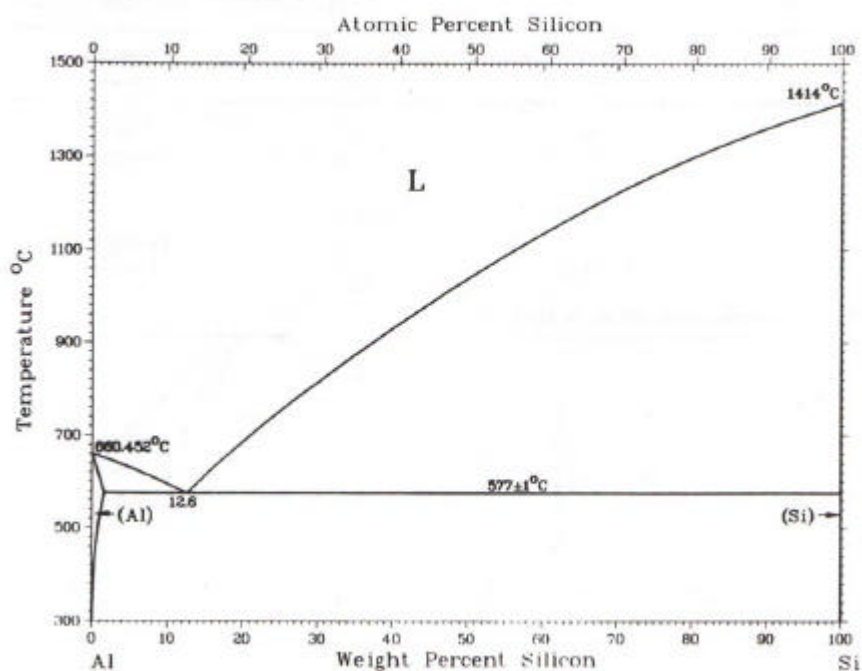
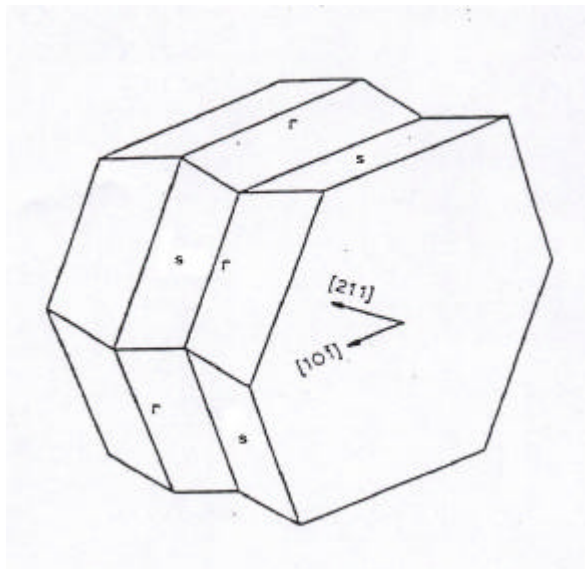


Figura 1.1: Diagrama de fases binário do sistema Al-Si (Davis, 1996).

As propriedades mais relevantes dos produtos obtidos por fundição das ligas hipoeutéticas (Si < 12.6%-wt.) são a elevada resistência à corrosão, e densidade específica, coeficiente de expansão térmica e retracção durante a solidificação mais baixos do que os do alumínio puro. A frequente adição de pequenos teores de magnésio a estas ligas (0.07-0.7%-wt. Mg) permite ainda o seu tratamento térmico, conferindo-lhes níveis de resistência mecânica e dureza superiores. O cobre, em teores de 1-4%, é também adicionado às ligas de alumínio para fundição para promover o aumento da sua resistência mecânica. No entanto, estas propriedades assim como a ductilidade podem também ser substancialmente melhoradas através da modificação estrutural da fase eutética presente (Neto, 1985; Ferro, 1992; Davis, 1996). No caso de ligas Al-Si hipereutéticas, é essencial proceder ao refinamento desta fase através da adição de fósforo, P.

### 1.1.2. Modificação estrutural da ligas Al-Si hipoeutéticas

A estrutura após solidificação de ligas Al-Si com teores de Si superiores a 5%-wt., apresenta uma estrutura grosseira em que o eutético (Si  $\approx$  12.6%-wt.) dá lugar a duas fases contínuas interligadas de Al e de Si quase puro. A fase Si é tipicamente constituída por lamelas de cristais de silício geminadas, cujo tamanho e afastamento dependem da velocidade de arrefecimento. O mecanismo de formação e transformação destas estruturas Al-Si tem sido muito discutido, sendo geralmente aceite que a morfologia lamelar do eutético Al-Si não modificado se deve a um mecanismo de crescimento conhecido por TPPE ('twin plane reentrant edge'), proposto pela primeira vez por Hamilton e Seidensticker (Ferro, 1992). A energia superficial do Si é altamente anisotrópica, em que o plano cristalino {111} possui uma energia superficial muito mais baixa do que qualquer outro plano, afectando o crescimento das faces dos cristais com esta orientação (Figura



1.2).

Figura 1.2: Representação esquemática de um cristal de Si duplamente geminado, ligado por planos {111} e apresentando as direcções de crescimento principais  $\langle 112 \rangle$  e  $\langle 101 \rangle$  resultantes do mecanismo TPPE; o fenómeno gemelar duplo resulta em rugas alternadas (r) com um ângulo de  $141^\circ$ , e socalcos (s) à volta do cristal (Ferro, 1992).

Assim, um cristal de silício em contacto com líquido saturado de Si ligados exclusivamente por planos {111}, e contendo pelo menos dois planos gémeos pode crescer

continuamente em duas dimensões. O crescimento contínuo destas lamelas facetadas de Si prosseguirá através de pontos de reentrância a 141°, os quais funcionam como pólos preferenciais para a nucleação bidimensional de novas camadas.

No entanto, a estrutura de solidificação das ligas Al-Si pode ser modificada através da adição de pequenas quantidades de outros elementos, tais como o sódio (0.005-0.015%-wt. Na), o antimónio (0.1-0.5%-wt. Sb) ou o estrôncio (0.015-0.05%-wt. Sr), sendo atribuído a este último um efeito modificador mais duradouro.

A modificação ocorre por adsorção dos elementos adicionados nos pólos de nucleação activos no crescimento de grão, ou seja, nos pontos de reentrância a 141°, atrasando ou impedindo a adesão de átomos de Si. Isto resulta num crescente subarrefecimento do sistema, conduzindo a um sobrecrescimento frequente da fase de alumínio e à activação de outros sistemas gemelares, suprimindo o crescimento dos cristais de Si no eutético. Activações sucessivas e ‘intoxicação’ dos sistemas gemelares TPPE, conduzem ao crescimento tridimensional dos cristais de Si, resultando numa estrutura lamelar mais fina ou fibrosa, microfacetada e densamente gemelar do eutético (Ferro, 1992). No caso da modificação por adição de Sb à liga Al-Si, a estrutura pode resultar mais acicular. A modificação é determinante para as propriedades do metal vazado, afectando quer o escoamento e a alimentação no vazamento quer as propriedades finais como a ductilidade e a resistência à fractura. A ausência de fósforo (P) na liga e a aplicação de velocidades de solidificação mais elevadas pode contribuir para uma modificação estrutural ainda mais eficaz (Davis, 1996).

### **1.1.3. Refinamento estrutural das ligas hipereutéticas**

No caso das ligas Al-Si hipereutéticas ( $Si > 12.6\%$ -wt.), o refinamento dos cristais de Si é indispensável à boa qualidade do metal vazado e à sua maquinabilidade. O fósforo (0.0015-0.03%-wt. P) tem sido largamente usado na indústria, puro ou ligado com cobre ou cloro, para actuar sobre a forma e distribuição destes cristais, resultando num refinamento menos transiente e reversível do que a modificação processada nas ligas hipoeutéticas. No entanto, o P pode já estar presente na composição da liga, ou no

processo de fundição por contaminação de refractários ou cerâmicos dopados com P, sendo necessário um controle apertado do teor de P a usar no refinamento. Por outro lado, apesar de o Sr ser também apontado como elemento refinador, é importante evitar a interacção de P com os modificadores Na ou Sr, potencialmente negativa por resultar na formação de fosfitos que anulam os efeitos de refinamento ou modificação (Davies, 1996).

## 1.2. A estabilidade dos materiais face às ligas de alumínio fundidas

A estabilidade dos materiais, incluindo metais e cerâmicos, quando expostos às ligas de alumínio de fundição é crucial em várias aplicações da indústria da fundição, uma vez que estas ligas são muito agressivas, originando corrosão substancial dos materiais usados no seu transporte, manuseamento ou armazenamento, a qual é determinante para a durabilidade dos equipamentos e revestimentos de fornos. Por outro lado, o comportamento à corrosão dos materiais contíguos determina a qualidade do metal produzido, afecta a perda de material ou mesmo a presença de inclusões não metálicas e insolúveis.

A corrosão química e a erosão física são os mais importantes mecanismos de desgaste e fractura dos materiais face às ligas de alumínio de fundição. A corrosão química refere-se à penetração e dissolução dos materiais pelo fundido, assim como à formação de camadas interfaciais. A erosão predomina quando existe um escoamento rápido do fundido relativamente à superfície do sólido, tornando-se mais severa quando existem partículas ou inclusões no fundido, responsáveis pelo desgaste mecânico da superfície dos componentes (Yan, 2001).

A selecção de materiais com estabilidade adequada face às ligas de alumínio fundidas requer o conhecimento não só dos princípios termodinâmicos que regulam a interacção química, mas também dos mecanismos e cinética do processo de reacção. No entanto, os dados experimentais associados aos metais e cerâmicos de engenharia sujeitos à corrosão/erosão pelo metal fundido são limitados e maioritariamente resultantes da investigação do grupo de O'Brien (1989 e 1990), Little (Johnston, 1990; Foister, 1993), Desmaison (Mouradoff, 1994 e 1996; Roulet, 1997) e Allaire (1991 e 2000; Afshar, 1998;

Allahevrđi, 2000), destacando-se também trabalhos pontuais como o de Wynn (1992), Schwabe (1992) ou, mais recentemente, Pech-Canul (2000) e Yan (2001). No entanto, a existência de numerosos estudos publicados em áreas afins, onde a molhabilidade, a reacção interfacial ou a compatibilidade química entre o alumínio fundido (ou suas ligas) e os materiais cerâmicos é também de elevada importância, compensam de algum modo esta falta de informação. Os estudos mais importantes focam os tópicos seguintes:

1. *A molhabilidade dos materiais pelo alumínio líquido*, estudada em profundidade por Nicholas (1986, 1990) e Eustathopoulos (1994; Laurent, 1987; Drevet, 1996; Landry, 1996), mas também em Rhee (1970), Loehman (1989), Li (1992 e 1994) e Asthana (1998; Sobczak, 2000).
2. *A ligação do alumínio com outros materiais*, onde se destaca a soldadura de cerâmicos à base de nitreto de silício,  $Si_3N_4$ , pelo grupo de Okamoto e Sukanuma (Morita, 1987; Naka, 1987; Ning, 1989 e 1991), ou de nitreto de alumínio, AlN (Kara-Slimane, 2000). A molhabilidade é determinante na segurança da junta, influenciando a formação de compostos e as microestruturas interfaciais com as ligas de alumínio.
3. *O fabrico de materiais compósitos de matriz de alumínio*, revisto por Mortensen (1992), Asthana (1998), Rajan (1998) e Garcia-Cordovilla (1999). Nesta área, encontram-se publicados outros trabalhos interessantes como os de Xiao (1994), Watari (1994), Liu (1996), Venugopalan (1996), Kennedy (1999) e Wu (2000). A infiltração do alumínio fundido numa estrutura cerâmica de reforço e a homogeneidade da matriz são parcialmente influenciadas pela molhabilidade do cerâmico de reforço pelo alumínio e pela consequente interacção química entre ambos.

### 1.2.1. A molhabilidade dos materiais pelo alumínio fundido

#### 1.2.1.1. Métodos de determinação do comportamento à molhabilidade de sólidos por líquidos

Existem diversos métodos de caracterização do comportamento à molhabilidade de sólidos por líquidos, sendo os mais comuns o método de imersão/emersão, Figura 1.3 (a), o método da gota de sessil e o método das microgotas, Figura 1.3 (b), este último uma variante do anterior em que se recorre à deposição de um filme de metal, por evaporação ou pulverização, sobre o substrato. Este sistema é de seguida exposto à temperatura desejada, formando-se microgotas à superfície do substrato (Ferro, 1992).

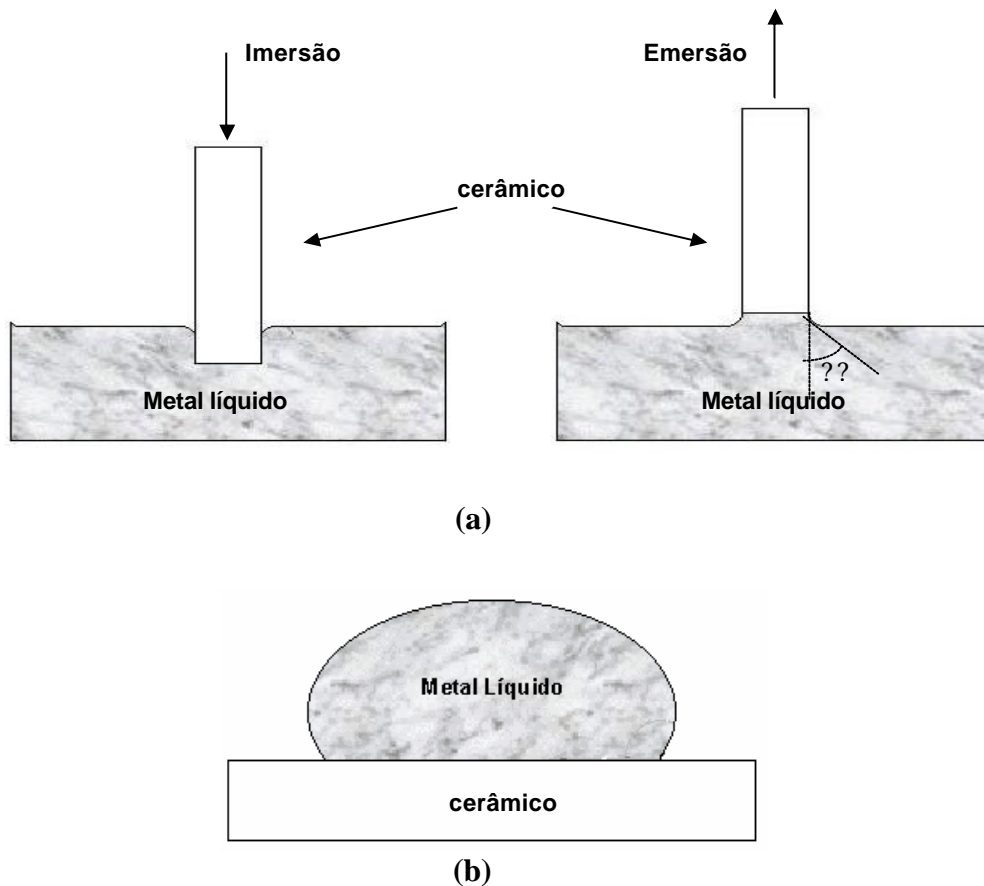


Figura 1.3: Representação esquemática dos ensaios de molhabilidade: (a) Método de imersão/emersão e (b) métodos da gota de sessil e das microgotas.

De uma forma geral, estes métodos baseiam-se na medição do ângulo de contacto,  $\theta$ , entre o líquido e o substrato, e qualquer reacção interfacial é normalmente examinada seccionando as interfaces.

#### 1.2.1.2. Caracterização da interface líquido/sólido

O ângulo de contacto,  $\theta$ , formado por uma gota de metal sobre o substrato e a superfície do substrato, define comumente a molhabilidade de um qualquer material sólido por um metal líquido, Figura 1.4.

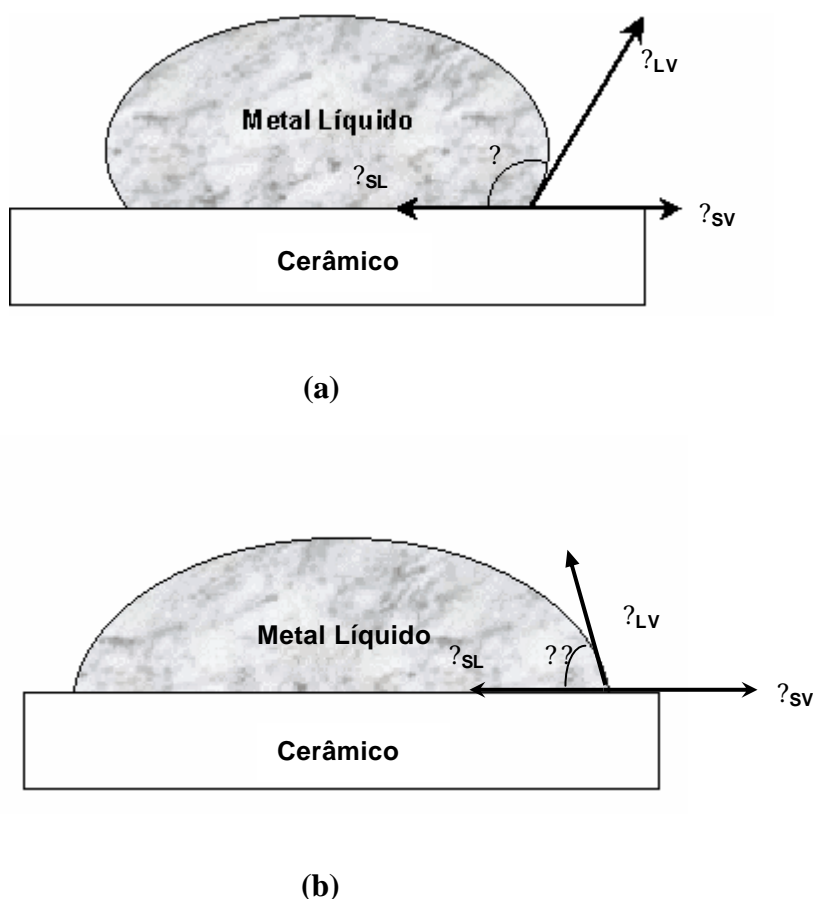


Figura 1.4: Representação esquemática dos parâmetros termodinâmicos envolvidos na molhabilidade de um sólido por um líquido: (a) situação de não molhabilidade,  $\theta > 90^\circ$ , e (b) situação de molhabilidade,  $\theta < 90^\circ$ .

A condição de  $\theta = 90^\circ$  é definida como a fronteira entre a não-molhabilidade ( $\theta > 90^\circ$ ), Figura 1.4 (a), e a molhabilidade ( $\theta < 90^\circ$ ), Figura 1.4 (b). Assim, molhabilidade



completa ocorreria no caso de  $\theta = 0^\circ$ , em contraste com a situação de não-molhabilidade completa.

No caso de haver equilíbrio termodinâmico, o ângulo de contacto relaciona-se com a tensão superficial entre o substrato sólido e a atmosfera,  $\gamma_{SV}$ , com a tensão superficial entre o metal líquido e a atmosfera,  $\gamma_{LV}$ , e com a tensão interfacial sólido-líquido,  $\gamma_{SL}$ , através da equação de Young (1.1):

$$\cos\theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV} \quad (1.1)$$

O parâmetro  $W_{ad}$ , denominado trabalho de adesão, foi definido por Dupré como o resultado da seguinte relação (1.2) entre as tensões apresentadas anteriormente:

$$W_{ad} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (1.2)$$

e representa o trabalho por unidade de área que seria necessário realizar para separar a interface sólido-líquido, obtendo individualmente as interfaces sólido/vapor e líquido/vapor. Combinando estas equações, obtém-se a equação de Young-Dupré (1.3) (Eustathopoulos, 1994):

$$W_{ad} = \gamma_{LV} (1 + \cos\theta) \quad (1.3).$$

De um ponto de vista termodinâmico, se a energia livre interfacial da estrutura ligada,  $\Delta G$ , for menor do que a soma das energias livres das interfaces individuais sólido-vapor e líquido vapor, para além de ocorrer molhabilidade do substrato ( $\theta < 90^\circ$ ), forma-se uma interface termodinamicamente estável. Nesta altura, as equações de Young e de Young-Dupré tornam-se, respectivamente,

$$\gamma_{LV} \cdot \cos\theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) - \gamma_{SS} + A\Delta G \quad (1.4) \quad e$$

$$W_{ad} = \gamma_{LV} (1 + \cos\theta) + \gamma_{SS} - A\Delta G \quad (1.5),$$

onde  $\gamma_{ss}$  é a tensão da camada interfacial,  $\Delta G$  é a energia livre de Gibbs para a reacção e  $A$  é uma constante relacionada com o número de moles de produto de reacção formado, por unidade de extensão de substrato molhado pela gota de líquido (Loehman, 1989).

Desta forma, uma reacção termodinamicamente favorável ( $\Delta G < 0$ ) aumenta o trabalho de adesão,  $W_{ad}$ , e resulta num decréscimo do ângulo de contacto,  $\theta$ , i. e., quanto menos termodinamicamente estável for o substrato, mais molhável se torna.

### 1.2.1.3. Sistemas reactivos e sistemas não-activos

As interfaces entre metais puros e cerâmicos estão classificadas como fazendo parte de uma de duas classes: ou formam *sistemas não reactivos* ou *sistemas reactivos* (Eustathopoulos, 1994).

*Sistemas não reactivos* definem-se como sistemas para os quais há ausência de reacções químicas na interface ou ocorre apenas uma ligeira dissolução do substrato cerâmico pelo metal líquido, estando o grau máximo de dissolução elementar na gama das concentrações de impurezas metálicas típicas dos metais. O elemento dissolvido pode alterar a molhabilidade do sistema, mas, mesmo nos casos mais favoráveis, o ângulo de contacto permanece superior a  $60^\circ$ . Pelo contrário, num *sistema reactivo* ocorre considerável transferência de material através da interface sólido/líquido e a formação de, pelo menos, um novo composto na interface, e todas as interpretações e estimativas dos parâmetros que caracterizam a interface, apresentados anteriormente, envolvem também as variações energéticas resultantes da reacção interfacial, considerando a “intensidade” da reacção ( $\Delta G$ ) e as características químicas e estruturais dos produtos de reacção na interface ( $\gamma_{ss}$  e  $A$ ).

#### 1.2.1.4. Influência da temperatura

A tensão superficial,  $\gamma_{LV}$ , varia linearmente com a temperatura da seguinte forma:

$$\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^0 - CT \quad (1.6)$$

em que  $\gamma_{LV}^0 = \gamma_{LV}$  à temperatura de 0 K e  $C$  é uma constante. Assim, para a maior parte dos sistemas cerâmicos/metal líquido,  $\cos\theta$  variará linearmente com a temperatura segundo a seguinte equação (1.7) (Rhee, 1970):

$$\cos\theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / (\gamma_{LV}^0 - CT) \quad (1.7)$$

#### 1.2.1.5. Influência do tempo de contacto

O ângulo de contacto varia normalmente com o tempo de contacto, passando de um valor  $\theta_0$  a um valor final  $\theta$  inferior, ao fim de um intervalo de tempo dependente do sistema a estudar e da temperatura.

#### 1.2.1.6. Influência da atmosfera

Para uma dada temperatura e/ou tempo de contacto, os valores de  $\gamma_{LV}$  e  $\gamma_{SV}$  variam em função do tipo de atmosfera e da pressão parcial do oxigénio, conduzindo à variação do ângulo de contacto  $\theta$ . Este fenómeno deve-se à adsorção de gases pelo líquido, a qual pode, em certos casos, como no caso das ligas de alumínio, mascarar as variações do ângulo de molhabilidade com essas variáveis. No caso em que o substrato está em equilíbrio com a atmosfera (ex: cerâmicos óxidos /oxigénio), a pressão atmosférica pode influenciar grandemente o valor de  $\theta$ .

### 1.2.1.7. Influência da rugosidade

O valor do ângulo de contacto difere se a superfície for polida ou rugosa, podendo definir-se um coeficiente de rugosidade,  $R$ , da seguinte forma:

$$R = \frac{\cos \theta'}{\cos \theta} \quad (1.8)$$

em que  $\theta'$  é o ângulo de molhabilidade sobre a superfície rugosa (Yan, 2001).

O valor relativo destes dois ângulos varia em função do tipo de sistema; no caso de ser um sistema não-molhável,  $\theta' > \theta$  e  $R < 1$ , verificando-se o contrário para um sistema molhável.

É importante salientar que a rugosidade do substrato pode ser associada a alguma porosidade, a qual poderá ter a mesma influência sobre o ângulo de molhabilidade.

### 1.2.1.8. Influência dos elementos de liga

A adição de um elemento de liga ao metal pode influenciar directamente  $\theta$  e  $W_{ad}$  através da sua adsorção na interface líquido/sólido ou na interface líquido/vapor, i. e. à superfície do metal, conduzindo à diminuição da tensão interfacial,  $\gamma_{SL}$ , e da tensão superficial do líquido,  $\gamma_{LV}$ . A adsorção interfacial pode beneficiar quer a adesão quer a molhabilidade. Pelo contrário, a adsorção superficial prejudica sempre a adesão e apenas é benéfica para a molhabilidade se o ângulo de contacto do metal puro for inferior a  $90^\circ$  (Yan, 2000).

Nas ligas de alumínio, os diferentes elementos de liga presentes têm um efeito individual na molhabilidade alumínio/sólido. Um substrato pode ser mais facilmente molhável por uma liga Al-Si, devido à sua superior fluidez, mas a presença de Mg nestas ligas pode actuar inversamente, uma vez que a fácil oxidação do Mg pode aumentar a oxidabilidade da liga, alterar a constituição da película de óxido para  $Al_2O_3.MgO$ , e inibir o contacto metal líquido/sólido (Davis, 1996).

## **1.2.2. A interacção dos materiais com o alumínio fundido**

### *1.2.2.1. Comportamento necessário à resistência dos materiais contra a corrosão*

Os requisitos que os materiais em contacto com as ligas de alumínio fundidas devem possuir são inúmeros e incluem os seguintes:

1. Porosidade e molhabilidade pelo alumínio reduzidas.
2. Compatibilidade química.
3. Eficácia térmica (em particular, reduzida condutibilidade térmica e expansão térmica compatível com a de componentes contíguos que podem ou não ser do mesmo material).
4. Elevada resistência mecânica.
5. Boa resistência à fadiga mecânica e térmica.
6. Baixo custo.

Molhabilidade e compatibilidade química têm vindo a ser referidas desde pontos anteriores, influenciando a estabilidade termoquímica e o bom comportamento à corrosão. A acção destes parâmetros é considerada positiva se resultar nos seguintes fenómenos:

1. Dissolução e difusão de elementos de solubilidade baixa do material refractário para o alumínio líquido. A solubilidade destes elementos no alumínio líquido é de crucial importância para a sua taxa de corrosão.
2. Formação de camadas interfaciais de espessura reduzida e com uma taxa de dissolução baixa. A camada interfacial deve ainda ser suficientemente densa para agir como uma barreira à difusão, possuir elevada dureza e estar fortemente ligada ao substrato, de forma a proteger o cerâmico do desgaste e da erosão sob condições dinâmicas.

Para além da reacção química, a fractura ou destruição dos componentes utilizados na fundição do alumínio tem frequentemente origem em fenómenos termomecânicos. A

fractura termomecânica pode ocorrer, por exemplo, por falha da zona-de-reacção, por diferenças entre os coeficientes de expansão térmica do cerâmico e do metal infiltrado, por deterioração das propriedades mecânicas dos componentes devido a fadiga térmica, ou mesmo por concentração de tensões provocadas por gradientes térmicos devidos à alteração da condutibilidade térmica inicial pela presença da zona-de-reacção.

A ruína de um componente cerâmico quando resultante de ataque químico ou de fractura termomecânica distingue-se pelos seguintes factores:

1. A corrosão química é relativamente previsível, se tivermos conhecimento da reactividade intrínseca aos materiais e da termoquímica das reacções com o alumínio líquido. A fractura termomecânica é, muitas vezes, súbita e inesperada, por as propriedades termomecânicas não estarem adaptadas às condições de serviço, as quais podem sofrer variação considerável mesmo durante a utilização.
2. A corrosão química e o desgaste e erosão dela resultantes conduzem a uma degradação gradual dos componentes em serviço, enquanto a fissuração ou fractura termomecânica tendem a ocorrer durante o aquecimento ou arrefecimento dos equipamentos, mesmo em operações de limpeza ou manutenção e substituição.
3. Os efeitos da deterioração química dos componentes são geralmente detectados após avaliação das propriedades do produto fundido. A fractura ou fissuramento termomecânico do componente cerâmico significa desde logo a perda do componente, para além de envolver perdas de metal por fugas de líquido e, neste caso, sobrecarga de energia para manter as características do banho.

Todas estas ocorrências correspondem a custos elevadíssimos em materiais, reparações, recursos humanos, energia e tempo de serviço, razão pela qual deve haver uma maior preocupação na selecção dos materiais para uma aplicação específica e na determinação das condições de serviço de um dado componente, nomeadamente temperatura, capacidade e velocidades de aquecimento/arrefecimento.

### 1.2.2.2. Influência das camadas interfaciais

Na fase inicial de interacção, uma vez atingidas as condições de dissolução dos materiais pelo metal líquido, os átomos do material sólido dissolvem e difundem para o metal líquido ou para uma zona intermédia. Nesta fase, a velocidade de corrosão é controlada pela reacção interfacial, e é teoricamente linear com o tempo de reacção. A fase seguinte envolve a difusão de elementos do substrato e do alumínio fundido para a zona-de-reacção, dissolução dessa camada e, possivelmente, a libertação de material da zona-de-reacção, que pode ocorrer em blocos. Nesta fase, a zona-de-reacção encontra-se formada, tornando-se mais espessa com o tempo de reacção. Assim, a espessura da zona-de-reacção,  $r$ , é geralmente expressa pelas seguintes equações:

$$r = Ct^n \quad (1.9) \quad \text{ou}$$

$$r = C(t - t_0)^n \quad (1.10)$$

onde se distinguem os casos em que existe um tempo de incubação,  $t_0$ , para o início da reacção. Nestas equações,  $t$  é o tempo de patamar isotérmico,  $C$  é uma constante, e  $n$  é igual a 1 no início da reacção, em que a cinética da reacção é linear, atingindo o valor de 0.5 (regime parabólico) no final, onde predomina o mecanismo difusivo de controlo (van Loo, 1990; Yan, 2001). No entanto, os valores de  $n$  medidos estão, na prática, frequentemente desviados destes valores, e variam à medida que a reacção decorre e com o tipo de sistema cerâmico/metal.

Estas leis sugerem que a formação de uma zona-de-reacção espessa não inibe necessariamente a corrosão. Se os materiais possuírem elevada solubilidade no metal líquido, a corrosão poderá progredir. No entanto, nos materiais intrinsecamente inertes ou nos materiais com elevada resistência à corrosão, a formação de compostos ou zonas-de-reacção, que, de uma forma geral, são muito finas, necessita de condições de temperatura e/ou de um tempo de incubação específicos, podendo nem sequer ocorrer se estas condições não forem atingidas. Nestes casos, a formação de uma zona-de-reacção estável, compacta e fortemente ligada à superfície do sólido pode mesmo conduzir à passivação da superfície.

### 1.2.2.3. Influência da agitação dinâmica

A taxa de dissolução,  $k_d$ , de um metal sólido por um metal líquido pode ser definida da seguinte forma:

$$\ln \left( \frac{c_s - c_0}{c_s - c} \right) = k_d \frac{S_m t}{V} \quad (1.11)$$

onde  $c$  é a concentração do soluto no metal fundido,  $c_s$  é a concentração de saturação,  $c_0$  é a concentração inicial do soluto,  $S_m$  é a área superficial do metal sólido,  $V$  é o volume de metal fundido, e  $t$  é o tempo (Dybkov, 1990). Para um volume fixo de metal fundido, à medida que a dissolução prossegue as concentrações dos elementos dissolvidos aumentam, resultando na diminuição da taxa de dissolução.

Se houver agitação, a constante da taxa de dissolução,  $k_d$ , pode ser calculada a partir das seguintes equações:

$$k_d = 0.62 D^{2/3} \nu^{1/6} \omega^{1/2} \left( S_m c \frac{\nu}{D} < 1000 \right) \quad (1.12)$$

$$e \quad k_d = 0.544 I^{1/3} D^{2/3} \nu^{1/6} \omega^{1/2} \left( 4 < S_m c < 1000 \right) \quad (1.13)$$

onde  $\omega$  é a velocidade de rotação angular do metal sólido,  $\nu$  é a viscosidade cinemática do metal fundido,  $D$  é o coeficiente de difusão do soluto através da camada interfacial e  $I = f(S_m c)$  (Dybkov, 1990).

Através destas equações pode concluir-se que a presença e intensidade de agitação afecta a taxa de dissolução de sólidos pelo líquido. Por outro lado, a agitação pode danificar a camada interfacial protectora ou acelerar o seu desgaste através do destacamento dos produtos de reacção, principalmente em materiais que formem camadas interfaciais espessas de fraca aderência à superfície do substrato e que não sejam suficientemente resistentes.



#### *1.2.2.4. Influência do revestimento das superfícies*

O revestimento dos materiais pode ter um papel importante na sua protecção face às ligas de alumínio fundidas. A eficácia do revestimento depende em grande escala da sua adesão ao substrato e da inércia química dos materiais que constituem o revestimento. Para protecção contra o desgaste e a corrosão, a dureza e a tenacidade do revestimento também são importantes. O revestimento cerâmico deve subsistir durante um tempo de serviço satisfatório, especialmente sob condições dinâmicas, uma vez que, tal como referido no ponto anterior, estas condições podem conduzir à fractura ou ao destacamento e perda do revestimento (Rajan, 1998).

#### *1.2.2.5. Influência do tamanho de grão*

Uma vez que as juntas de grão são pólos preferenciais para início de dissolução elementar, a taxa de corrosão pode ser mais elevada em microestruturas com grãos de dimensões mais reduzidas e um elevado número de juntas de grão. Este tipo de fenómeno é conhecido nos refractários, onde o desgaste pode ocorrer por ataque preferencial ao ligante que envolve a fase granulada. No entanto, a situação inversa pode também acontecer, i. e., a corrosão pode ocorrer preferencialmente no granulado, dependendo da fase que contém elementos mais reactivos com o alumínio ser o ligante ou o granulado (Neto, 1985; Afshar, 1998).

### 1.2.2.6. Influência da porosidade

A porosidade de um material cerâmico, em particular, pode afectar a sua corrosão pelo alumínio se este conseguir penetrar no cerâmico através dos poros. Na verdade, não será a porosidade total mas sim a área superficial total dos poros expostos ao metal fundido a determinar o grau de corrosão, o que torna imprescindível o conhecimento da distribuição de tamanhos de poro no cerâmico. Por esta razão, um material não poderá ser considerado mais resistente à corrosão pelo alumínio fundido do que outro, se os dois materiais tiverem porosidades diferentes.

Uma das equações mais comuns que relaciona a pressão necessária à infiltração de um líquido num poro com o tamanho do mesmo, é a equação proposta por Washburn para determinar a distribuição de tamanhos de poro através da intrusão de mercúrio (Hunter, 1995):

$$P \geq \frac{2\gamma_{LV} \cos \theta}{r_p} \quad (1.14)$$

onde  $P$  é a pressão necessária para que o metal líquido penetre num poro de raio  $r_p$ ,  $\gamma_{LV}$  é a tensão superficial do metal líquido, e  $\theta$  é o ângulo de contacto entre o metal líquido e o cerâmico. No entanto, esta equação não considera as diferenças existentes na molhabilidade de diferentes sólidos pelo líquido devido às diferentes tensões superficiais envolvidas.

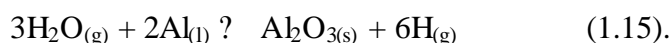
### 1.2.2.7. Influência da atmosfera

As ligas de alumínio fundidas, em particular, são muito susceptíveis à oxidação, conduzindo ao aparecimento de uma camada de óxido superficial, normalmente à base de  $Al_2O_3$  que impede o desenvolvimento de uma verdadeira interface cerâmico-alumínio. Como referido anteriormente, a presença desta camada superficial conduz a valores do ângulo de contacto,  $\theta$ , sistematicamente elevados. Por outro lado, esta camada anula qualquer possível efeito dos elementos de liga na molhabilidade e limita e/ou atrasa

quaisquer reacções entre o alumínio ou suas ligas e os cerâmicos. Assim, a baixas temperaturas (600-900°C), os ângulos de contacto são de cerca de 150° e independentes da natureza dos substratos.

Ao reduzir a molhabilidade, a presença de uma película de óxido à superfície das ligas de alumínio fundidas protege os materiais contíguos da interacção com o metal líquido. No entanto, este filme pode quebrar subitamente devido à presença de elementos de liga que formem óxidos em suspensão ou à agitação mecânica comum na fundição, o que torna a interface novamente vulnerável. Por outro lado, a presença de óxidos superficiais ou em suspensão nas ligas de alumínio é responsável pela redução das características mecânicas e da maquinabilidade do metal vazado. Por este motivo, é favorável a redução, pelo menos parcial, do teor do oxigénio. Todavia, a redução da pressão de oxigénio, através do aumento da temperatura ou da presença de vácuo parcial, e/ou a remoção da camada de óxido à superfície do alumínio fundido podem não ser suficientes para que o alumínio molhe os cerâmicos. A natureza destes cerâmicos, a temperatura e/ou tempo de exposição ao fundido são os factores determinantes.

Para além do oxigénio, o hidrogénio traz grandes problemas à fundição das ligas de alumínio. O hidrogénio é o elemento mais solúvel nas ligas de alumínio e aquele que mais problemas pode trazer ao metal vazado, devido à queda brusca de solubilidade que se verifica durante a solidificação destas ligas. A sua incorporação resulta da reacção com o vapor de água:



Na realidade, se o estágio a temperaturas pouco superiores à de fusão for prolongado, o teor de H dissolvido pode ser reduzido ao mínimo (no equilíbrio), e, caso a solidificação seja extremamente lenta, todo o hidrogénio abandonará a liga de alumínio durante o processo. As reacções de hidrogenização directamente a partir da atmosfera, só parecem ter significado quando a pressão do hidrogénio é elevada, o que na prática não acontece (Davis, 1996; Neto, 1985).

#### 1.2.2.8. *Interacção ligas metálicas/alumínio fundido*

A interacção entre diferentes materiais metálicos e o alumínio fundido possui características comuns. Todos os sistemas metal/alumínio formam camadas interfaciais de compostos intermetálicos. Estas camadas são normalmente constituídas por uma ou mais fases, dependendo da composição do substrato e das condições de reacção. No caso de se formarem diferentes fases, a zona-de-reacção é composta por camadas sucessivas de compostos intermetálicos. A camada adjacente ao substrato contém um elevado teor do elemento base do substrato, enquanto a camada junto ao alumínio fundido é sempre rica em alumínio. No entanto, a taxa de corrosão ou de erosão pelo alumínio fundido varia de metal para metal.

Os diagramas de fase binários que envolvem o alumínio e os elementos metálicos a utilizar, e, em particular, o conhecimento da solubilidade destes elementos no alumínio líquido, assim como as suas temperaturas de fusão, são importantes indicadores a seguir na selecção de materiais metálicos a aplicar face às ligas de alumínio de fundição. A formação de peritéticos implica um aumento da energia livre com a dissolução. Assim, formadores de compostos peritéticos como o Ti, o Nb, o W, o V ou o Zr, são vantajosos para resistir à dissolução pelo alumínio líquido. Pelo contrário, formadores de compostos eutéticos como o Fe, o Ni, o Co e o Cu são dissolvidos pelo alumínio líquido, uma vez que a energia livre do fundido tende a diminuir, aumentando a tendência para a dissolução. No entanto, outros factores, como a presença de elementos de liga, podem alterar estas tendências. Na verdade, elementos de liga como o Si, Cr, Mn ou Cu podem interferir na formação de intermetálicos e na espessura das zonas-de-reacção. De entre estes, o Si é o elemento de liga mais conhecido pela sua eficácia na redução ou mesmo inibição do crescimento de intermetálicos, resultante do contacto das ligas de alumínio quer com ligas de elevada reactividade, como as ligas ferrosas, quer com ligas de resistência à corrosão pelas ligas de alumínio reconhecidamente elevada, como as ligas de titânio (Davis, 1996; Yan, 2001).

### *1.2.2.9. Interação materiais cerâmicos/alumínio fundido*

A resistência à corrosão e as propriedades mecânicas dos cerâmicos são determinadas pelas suas composições químicas e condições de processamento, como o método de conformação ou a temperatura de sinterização.

A composição química dos cerâmicos determina o tipo de ligações entre os átomos constituintes. A ligação atômica primária mais vulgar nos materiais cerâmicos cristalinos é a ligação covalente, a qual ocorre entre átomos com pequenas diferenças de electronegatividade e que estão próximos uns dos outros na tabela periódica. Óxidos, nitretos e carbonetos com fortes ligações covalentes entre os átomos possuem uma configuração electrónica muito fechada e estável (Smith, 1996). A interação destes materiais com metais fundidos é possível apenas através de dissociação parcial ou completa das ligações inter-atômicas e reacções químicas com a fase sólida. Pelo contrário, os nitretos, boretos e carbonetos de metais de transição (Zr, V, Ti), possuem uma distribuição de densidades electrónicas mais uniforme e ligações de carácter metálico. Neste tipo de estruturas atômicas, os átomos estão tão próximos uns dos outros que os electrões de valência exteriores são atraídos para os núcleos dos seus numerosos vizinhos, permanecendo distribuídos pelos diversos átomos, sob a forma de uma nuvem de electrões de baixa densidade. Os electrões de valência estão fracamente ligados aos núcleos positivos e, por isso, podem mover-se facilmente no cristal. Nestes compostos, podem ocorrer ligações entre fases, sem ser necessária a dissociação de ligações na fase sólida. A molhabilidade destes cerâmicos pelo alumínio é razoavelmente elevada, dependendo do metal-base do cerâmico. Nestes casos, a elevada molhabilidade segue geralmente a sequência decrescente: nitreto, boreto, e carboneto metálico (Neto, 1985).

Para além de se evitar a presença de algum elemento constituinte no cerâmico susceptível de ser dissolvido, deve limitar-se o volume de porosidade no cerâmico, de forma a reduzir a infiltração pelo alumínio fundido. A porosidade microestrutural no cerâmico resulta do tipo de fases cristalinas formadas, da sua distribuição estrutural e da presença de fase líquida, os quais estão relacionados com o tipo de matérias primas usados (composição e granulometria) e com o grau de compactação e de densificação garantido pelo processamento. No caso de composições muito densas, alguma rugosidade/porosidade, pode contudo ser favorável, diminuindo a molhabilidade do

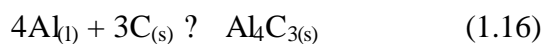
cerâmico por dificultar o contacto entre o líquido e a superfície do material (Hitchcock, 1981; Nicholas, 1986), tal como foi referido anteriormente na definição do parâmetro  $R$  em sistemas não molháveis (equação 1.8).

Tendo em conta o carácter químico e estrutural dos cerâmicos, existe uma vasta gama de materiais cerâmicos industrialmente disponíveis para as diversas aplicações requeridas na fundição das ligas de alumínio, que inclui materiais cerâmicos tão diferentes como: a grafite (C), o carboneto de silício (SiC), a alumina ( $Al_2O_3$ ), os refractários à base de aluminossilicatos ( $Al_2O_3-SiO_2$ ), o nitreto de silício ( $Si_3N_4$ ), o nitreto de alumínio (AlN) e os compósitos  $Si_3N_4-AlN-Al_2O_3$  (SiAlONs). Exceptuando  $Al_2O_3-SiO_2$  e SiC, todos estes cerâmicos são considerados inertes face ao alumínio fundido, i. e., formam sistemas não-reactivos com o alumínio líquido, às suas temperaturas de trabalho ( $<900^\circ C$ ).

#### 1.2.2.9.1. Grafite (C)

Sendo um material de custo relativamente baixo, de fácil produção e maquinabilidade, e com reconhecida boa compatibilidade com o alumínio fundido, a grafite tem sido largamente utilizada. No entanto, este material é altamente higroscópico, facilmente oxidável e frágil, impossibilitando a sua aplicação no fabrico de componentes onde a resistência termomecânica é fundamental (Neto, 1985).

O único composto intermédio que resulta da interacção entre a grafite e o alumínio fundido é o carboneto de alumínio,  $Al_4C_3$ , que se forma a partir da reacção:



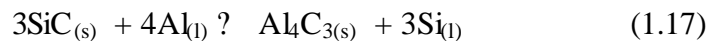
A formação do composto  $Al_4C_3$  está termodinamicamente favorecida,  $\Delta G < 0$ , para temperaturas superiores ao ponto de fusão do alumínio ( $T_f \approx 660^\circ C$ ). Todavia, a sua dissolução pelo alumínio fundido é extremamente baixa para temperaturas abaixo dos  $700^\circ C$ .

Apesar de não ser recomendada para o fabrico de componentes estruturais, a grafite tem sido utilizada em fibras de carbono para promover a molhabilidade pelo alumínio fundido, sem um ataque relevante das fibras ou formação de compostos intermediários, durante o fabrico de compósitos de alumínio reforçados com fibras de carbono (Davis, 1996; Yan, 2001).

#### 1.2.2.9.2. Carboneto de Silício, SiC

O carboneto de silício tem sobre a grafite as seguintes vantagens: não é higroscópico, é menos oxidável, possui melhor resistência mecânica e menor condutibilidade térmica mas mais consistente (Neto, 1985).

A reacção entre o alumínio líquido e o SiC dá-se segundo a seguinte reacção:



em que o  $\text{Al}_4\text{C}_3$  é o único composto produto da reacção que se conhece na gama de temperaturas entre 660°-1350°, sendo muito frágil e pouco resistente à corrosão pelas ligas de alumínio (Laurent, 1987; Nikolopoulos, 1992; Ferro, 1992). O  $\text{Al}_4\text{C}_3$  pode aparecer pontualmente à superfície do SiC no lado do metal, como precipitados isolados, ou na forma de filme contínuo. A ocorrer na forma de precipitados, a superfície de SiC exposta permanece desprotegida, permitindo a dissolução localizada de SiC, e a superfície aparece bastante irregular. O crescimento dos precipitados de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  prossegue pela dissolução contínua de SiC no líquido e reprecipitação. A reacção pára quando a concentração de Si no líquido, resultante da sua difusão do sólido para o metal, atinge um valor crítico de equilíbrio com o cerâmico (Ferro, 1992). Por esta razão, o sucesso da produção de compósitos de matriz alumínio com fibras de SiC como reforço está dependente do teor de Si presente na liga de alumínio utilizada (Davis, 1996).

1.2.2.9.3.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e refractários à base de aluminosilicatos,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Os refractários à base de aluminosilicatos ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) são largamente usados na indústria de fundição de alumínio, em revestimento de fornos ou mesmo no fabrico de componentes de dimensões consideráveis, tais como cadinhos ou colheres de vazamento (Furness, 1988, O'Brien 1990, Allaire, 1991). No entanto, e como se pode observar no diagrama de Ellingham da Figura 1.5, para além da alumina, os únicos óxidos que poderiam ser usados sem perigo de redução pelo alumínio são o  $\text{MgO}$  e o  $\text{CaO}$ . A presença da  $\text{SiO}_2$  justifica-se apenas por motivos de natureza económica.

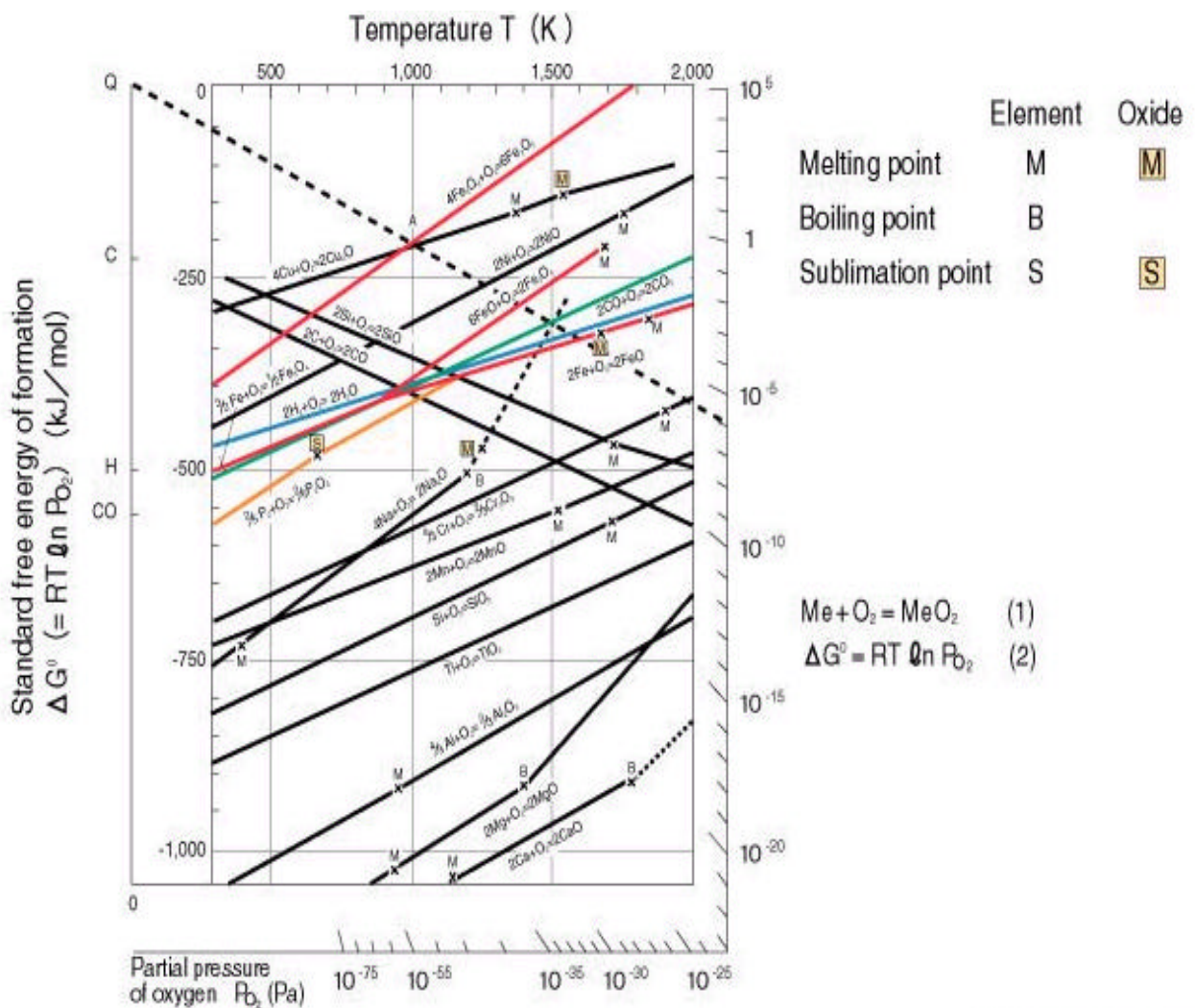
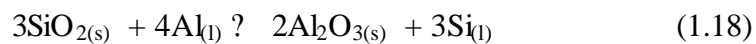


Figura 1.5: Diagrama de Ellingham para óxidos (Neto, 1985).



Cerâmicos à base de alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , apesar de não-molháveis e inertes face à maioria das ligas de alumínio a temperaturas abaixo dos  $1000^\circ\text{C}$ , são de custo elevado e podem apresentar fracas características termomecânicas, tais como um coeficiente de expansão térmica relativamente elevado e um valor máximo de tenacidade reduzido. A adição de sílica,  $\text{SiO}_2$ , à  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , faz baixar a sua temperatura de sinterização e, por conseguinte, o seu custo. No intuito de valorizar a resistência à corrosão destes materiais, teores baixos de  $\text{SiO}_2$  na composição, ou adição de aditivos óxidos, como os de terras raras, e/ou agentes não molhantes, como o  $\text{CaF}_2$ , o  $\text{AlF}_3$  ou o  $\text{BaSO}_4$ , têm sido testados (O'Brien, 1989; Wynn, 1992; Allahevrđi, 2000). No entanto, os mecanismos de protecção dos aluminosilicatos envolvidos na adição destes agentes não-molhantes ainda não estão bem esclarecidos.

Em condições de temperatura e pressão de oxigénio constantes, a taxa de corrosão dos aluminosilicatos é proporcional ao teor em  $\text{SiO}_2$  (O'Brien, 1990). Do ataque do alumínio fundido aos aluminosilicatos através da redução da  $\text{SiO}_2$ , resulta libertação de Si da estrutura cerâmica e formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por oxidação do alumínio metálico:



Enquanto o alumínio e os seus elementos de liga difundem para o refractário, o Si difunde em sentido inverso para o metal fundido, enfraquecendo o cerâmico e contaminando o metal com Si. Esta reacção dá origem à formação de uma zona-de-reacção à base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aparentemente de menor porosidade do que o refractário, que pode representar uma barreira à penetração do alumínio fundido.

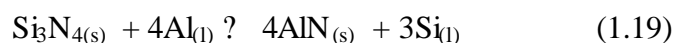
A presença de elementos de liga mais reactivos do que o Al com o oxigénio, tais como o Mg, no fundido, pode prejudicar o efeito protector da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , conduzindo à redução quer da  $\text{SiO}_2$  quer da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou dos compostos por eles formados, e à corrosão contínua do cerâmico. Neste caso, o refractário deve também conter Mg na sua composição (Neto, 1985). Por estes motivos, a selecção do refractário mais apropriado requer o conhecimento prévio do tipo de liga a fundir, do tipo de forno e das condições de serviço.

Para além de afectar as propriedades do metal vazado, a contaminação do metal com o Si resultante da redução do cerâmico pode influenciar a estrutura interfacial devida à solidificação do eutético (secção 1.1.2.). Na verdade alguns autores (Liu, 1996; Saiz,

1998; Pech-Canul, 2000) observaram a precipitação de partículas de silício após a solidificação perto da interface metal/cerâmico, para concentrações locais de Si superiores à da composição eutética (12.6% em peso de Si), e concluíram que a presença de Si na liga fomenta esta ocorrência.

#### 1.2.2.9.4. Nitreto de silício, $Si_3N_4$ , e SiAlON

O  $Si_3N_4$  é considerado um material cerâmico bastante resistente ao alumínio líquido. A formação de uma camada protectora à base de AlN intermédia de elevada densidade, através da reacção descrita pela equação (1.19), é a responsável pela elevada estabilidade destes materiais no alumínio líquido (Ning, 1991; Mouradoff, 1994).



Os SiAlONs são maioritariamente constituídos por  $Si_3N_4$  e  $Al_2O_3$ . A  $Al_2O_3$  é um formador de fase líquida capaz de dar origem a uma estrutura envolvente dos grãos de  $Si_3N_4$  que pode ter carácter vítreo ou cristalino, ou uma mistura de ambos, dependendo da composição e da taxa de arrefecimento. Esta estrutura torna a matriz de SiAlON quimicamente mais estável e fisicamente mais difícil de desmoronar do que o  $Si_3N_4$ .

#### 1.2.2.9.5. Nitreto de alumínio, AlN

Considerado um material cerâmico estrutural com excelentes características refractárias, o AlN é um forte candidato para a maioria dos componentes em contacto com ligas de alumínio fundidas. Este material possui elevada inércia face ao alumínio, sendo-lhe também atribuída uma elevada dureza (HV  $\approx$  11 GPa). No entanto, a resistência à corrosão deste material pelo alumínio fundido pode depender das condições de serviço, sendo-lhe favorável a existência de um atmosfera redutora (Roulet, 1997, Kara-Slimane, 2000).

### 1.3. Os materiais cerâmicos – Processamento e propriedades

As ligas de alumínio fundidas podem penetrar facilmente nos cerâmicos, mesmo através da menor porosidade superficial, o que, após repetição periódica de um ciclo térmico pode conduzir rapidamente à destruição da superfície e até do próprio componente. Parâmetros microestruturais, como a porosidade, ou mesmo químicos como a compatibilidade química podem, no entanto, e como veremos nas secções que se seguem, ser manipulados durante as diferentes fases do processamento dos pós cerâmicos, modificando, por exemplo, o tipo e a concentração de um agente dopante na composição dos cerâmicos, ou o meio de suspensão e o carácter químico da superfície dos pós do cerâmico, ou mesmo a temperatura de sinterização. Para além das vantagens processuais, vantagens económicas estão também inerentes.

#### **1.3.1. O processamento coloidal**

Em comparação com os tradicionais métodos de prensagem dos pós cerâmicos, os métodos de processamento coloidal permitem controlar e manipular as forças entre partículas num meio líquido e melhorar a homogeneidade do empacotamento das partículas nos corpos em verde, essencial para uma boa sinterabilidade e para as propriedades finais do material (Lange, 1989; Lewis, 2000). Estes métodos possibilitam ainda a obtenção de corpos de geometria mais complexa. O processamento coloidal mais vulgar é o enchimento por barbotina, o qual consiste no enchimento de um molde, geralmente de gesso, com uma suspensão. O líquido suspensor é absorvido pelo molde, à superfície deste, conduzindo à deposição de uma camada com uma concentração de sólidos mais elevada, designada por *parede*, cuja espessura aumenta durante o tempo em que o processo decorre. O grau de empacotamento conseguido por enchimento por barbotina depende principalmente de três tipos de factores:

1. O grau de estabilização das partículas dos pós em suspensão;
2. A granulometria e a distribuição granulométrica das partículas;

### 3. A concentração de sólidos em suspensão.

Todos estes factores determinam as propriedades de escoamento, ou reologia, das suspensões aquosas, cuja interpretação é essencial para a definição das condições de processamento coloidal mais adequadas.

#### *1.3.1.1 Reologia de suspensões aquosas*

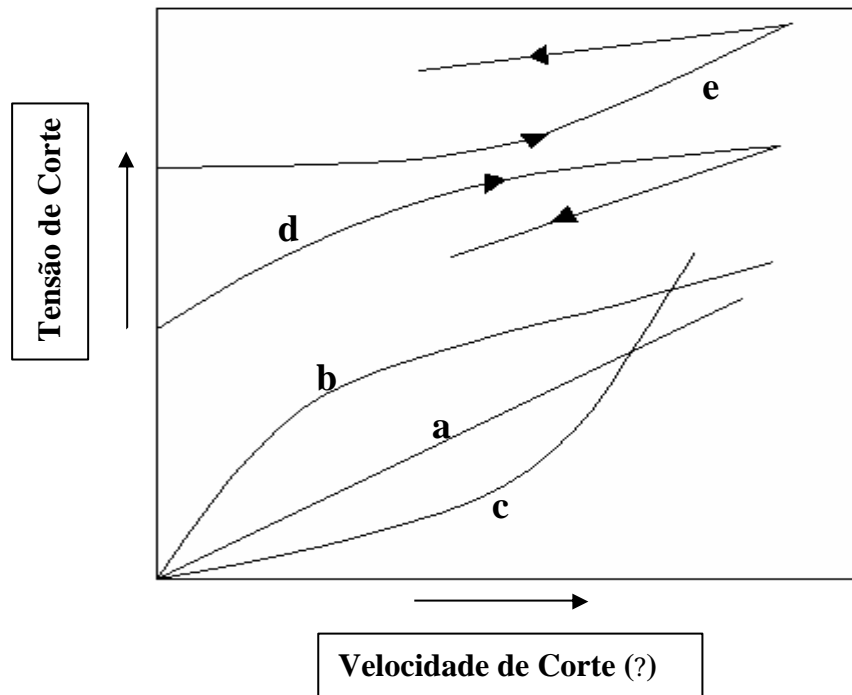
Do ponto de vista reológico, as suspensões de pós cerâmicos são, normalmente, sistemas classificados de Newtonianos ou não-Newtonianos. As primeiras caracterizam-se por apresentarem, sob agitação, uma proporcionalidade entre a tensão tangencial, ou de corte,  $\tau$ , e a velocidade de corte,  $\dot{\gamma}$ , e possuem, assim, um único coeficiente de viscosidade, ou simplesmente viscosidade,  $\eta$ . A relação entre estas grandezas é representada através da equação (1.20) (Ferreira, 1992; Lewis 2000),

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1.20).$$

A Figura 1.6 representa, de forma esquemática, as curvas de escoamento de alguns dos tipos de comportamento reológico que podem encontrar-se em sistemas reais (Ferreira, 1992).

A velocidades de corte reduzidas, as suspensões diluídas desfloculadas de partículas isométricas comportam-se, geralmente, como fluídos Newtonianos, Figura 1.6(a). Todavia, a forte influência dos factores no meados anteriormente na reologia das suspensões, conduzem a desvios a estas condições. Por exemplo, a agregação de partículas ou o aumento da sua concentração criam uma resistência adicional ao movimento, do qual resulta um aumento da viscosidade da suspensão e uma modificação do seu comportamento para velocidades de corte mais elevadas. A proporcionalidade entre a tensão de corte e a velocidade de corte deixa de se verificar, pelo que o valor de viscosidade depende da velocidade de corte à qual é medido.

Figura 1.6: Representação esquemática das curvas de escoamento de alguns tipos de



comportamento reológico de suspensões reais: (a) sistema Newtoniano, (b) sistema reo-fluidificante, (c) sistema reo-espessante, (d) sistema tixotrópico e (e) sistema anti-tixotrópico.

Por isso, nos sistemas não-Newtonianos, a viscosidade é normalmente descrita em termos de viscosidade aparente, relação entre a tensão e a velocidade de corte para um determinado ponto da curva de escoamento.

De entre os vários comportamentos reológicos apresentados na Figura 1.6, o comportamento reo-fluidificante, ou fluidificação por deslocamento, designado por (b), é o mais communmente observado em suspensões floculadas de partículas pequenas mas alongadas, de concentração moderada. A viscosidade aparente diminui com o aumento da velocidade de corte, havendo uma rotura gradual da estrutura em suspensão com o aumento da tensão aplicada. Pelo contrário, em alguns sistemas a viscosidade aumenta com a velocidade de corte, apresentando uma curva de escoamento do tipo designado na Figura 1.6 por (c). Este comportamento é conhecido por dilatância, reo-espessamento ou espessamento por deslocamento, e encontra-se normalmente em sistemas estáveis de elevada concentração de sólidos, em que as partículas se encontram próximas da densidade máxima de empacotamento, e resulta do facto de, em sistemas nestas condições, o movimento ter apenas lugar por aumento da distância entre as partículas.

Todavia, a relação entre a tensão aplicada e a velocidade de corte pode alterar-se com o tempo, de forma reversível. Ao atingir-se a tensão mínima de cedência da estrutura da suspensão, o fluxo inicia-se e a viscosidade aparente diminui em virtude da destruição parcial ou total da estrutura existente, com o aumento da velocidade de corte. Se, após agitação, a suspensão for deixada em repouso a estrutura reformar-se-á originando um novo aumento da viscosidade aparente. Este comportamento, denominado por tixotropia, é apresentado em (d) na Figura 1.6. O efeito oposto, isto é, o aumento da viscosidade aparente com o tempo de agitação, Figura 1.6 (e), é denominado de anti-tixotropia ou reopexia.

### 1.3.1.2. Influência da concentração das suspensões

A variação da viscosidade relativa de uma suspensão desfloculada com o aumento da concentração de sólidos é acompanhado por uma alteração do comportamento reológico de Newtoniano para não-Newtoniano. As partículas, inicialmente individualizadas, tornam-se cada vez mais interactivas com a diminuição da distância de separação, conduzindo à fluidificação ou ao espessamento quando são agitadas.

Os modelos representativos do efeito da concentração de sólidos no comportamento reológico das suspensões distinguem três tipos de sistemas, em função do tipo de forças que se estabelecem entre as partículas em suspensão: os sistemas de esferas rígidas (“hard-sphere systems”), mais simples, os sistemas de esferas moles (“soft-sphere systems”), mais complexos, mas mais representativos da maioria das suspensões cerâmicas e os sistemas floculados (Lange, 1989; Lewis, 2000).

Nos sistemas de esferas rígidas pressupõe-se que as partículas apenas interagem quando entram em contacto físico, estabelecendo maioritariamente interações hidrodinâmicas. Para sistemas muito diluídos, a equação de Einstein, equação (1.21), descreve a dependência da viscosidade relativa,  $\eta_{rel}$ , na fracção volúmica de sólidos,  $\phi$ ,

$$\eta_{rel} = 1 + 2.5\phi \quad (1.21).$$

Para concentrações mais elevadas ( $\phi > 0.05$ ), as interacções hidrodinâmicas afectam o comportamento reológico, aplicando-se outros modelos para descrever a dependência anterior, tais como o modelo de Krieger-Dougherty (equação 1.22),

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_{max}} \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_{max}} \right)^{K\phi_{max}} \quad (1.22)$$

onde  $K = 2.5$  para esferas monodispersas e  $\phi_{max}$  é a concentração de sólidos máxima. À medida que  $\phi \rightarrow \phi_{max}$ , a viscosidade relativa aumenta drasticamente (Ferreira, 1992; Lewis, 2000).

Nos sistemas de esferas moles considera-se que as partículas começam a interagir a uma certa distância da superfície, uma vez que as superfícies, em meio aquoso, adsorvem moléculas de água e outras espécies químicas presentes em solução. A espessura da camada absorvida,  $\delta$ , a qual depende das propriedades da superfície da partícula de raio  $r_s$ , traduz-se num aumento do volume associado a cada partícula e a fracção efectiva de sólidos,  $\phi_{efec}$ , pode ser descrita pela equação (1.23), válida para partículas esféricas,

$$\phi_{efec} = \phi \left( 1 + \frac{\delta^3}{r_s^3} \right) \quad (1.23)$$

No caso de partículas de forma irregular, a equação anterior pode ser modificada da seguinte forma,

$$\phi_{efec} = \phi \left( 1 + \frac{\rho A_s \delta^3}{r_s^3} \right) \quad (1.24)$$

onde  $\rho$  é a densidade do pó [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] e  $A_s$  representa a área superficial específica do pó cerâmico [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] (Ferreira, 1992; Lewis, 2000).

Nos sistemas floculados, predominam as forças atractivas entre as partículas, as quais tendem a formar estruturas desordenadas de agregados de partículas. Distinguem-se floculação reversível de floculação irreversível, ou floculação fraca de floculação forte. No

estado de flocculação fraca, existe uma distância mínima de separação entre os agregados de partículas, correspondente a um mínimo secundário na curva de energia potencial de superfície, responsável pela formação de flocos em suspensão ou de uma rede de partículas, no caso de a fracção volúmica de sólidos ser inferior ou superior àquela do ponto gel, respectivamente. Este comportamento pode ainda ser induzido através da adição de um polímero não adsorvido à superfície das partículas. Pelo contrário, se as forças atractivas entre as partículas forem fortes, estas tendem a agregar logo no primeiro contacto num mínimo primário profundo de energia potencial, flocculando o sistema e conduzindo à formação de estruturas de partículas tocantes (Lewis, 2000).

### *1.3.1.3. Influência da granulometria e da distribuição granulométrica*

A forma, o tamanho e a distribuição de tamanhos das partículas são alguns dos factores mais importantes no empacotamento das partículas.

De acordo com as equações (1.23) e (1.24), embora o efeito de  $\phi$  no volume associado a cada partícula e na fracção efectiva de sólidos,  $\phi_{efec}$ , possa ser desprezável quando  $r_s$  for grande, relativamente ao valor de  $\phi$ , o mesmo não acontece se estas grandezas forem comparáveis. No entanto, para tamanhos de partícula muito pequenos ( $r_s \ll \phi$ ), a influência exercida pela granulometria na viscosidade relativa das suspensões não pode ser dissociada da composição e propriedades químicas superficiais.

Quanto à distribuição de tamanhos das partículas, o critério do melhor empacotamento das partículas parece ser o mais adequado. A minimização do volume de poros intersticiais requer menor quantidade de líquido para fazer fluir o sistema e permite aumentar a concentração de sólidos sem variação, ou mesmo com redução, da viscosidade. Por outro lado, a introdução de partículas de menor dimensão nos espaços intersticiais de uma matriz monodispersa, liberta a água ali contida, a qual contribui para a lubrificação do sistema diminuindo, portanto, a viscosidade, para uma dada concentração de sólidos. É de esperar que o efeito da minimização dos espaços intersticiais se faça sentir, sobretudo, quando a concentração de sólidos for relativamente elevada (situação em que as partículas se encontram muito próximas e o líquido necessário ao deslizamento escasseia), e seja imperceptível para valores reduzidos da fracção de sólidos (Lange, 1998; Ferreira, 1992).



#### *1.3.1.4. Influência do grau de estabilização entre as partículas*

A estabilidade das suspensões coloidais depende da interação total entre as suas partículas. Se entre elas se estabelecer uma forte repulsão, as partículas mantêm-se separadas e o sistema diz-se estável; se não existir repulsão, as partículas coagulam rapidamente. Desta forma, as forças de superfície e a interação entre as partículas determinam as propriedades das suspensões e, por isso, o grau de empacotamento conseguido por enchimento por barbotina.

Quando uma partícula é posta em contacto com a água, forma-se à volta da partícula uma dupla camada eléctrica: os iões do líquido com carga de sinal contrário ao da superfície (contra-íões) são atraídos para esta, enquanto os iões com carga do mesmo sinal (co-íões) são repelidos. Quando as forças de atracção entre as partículas são dominantes, as partículas fixam as suas posições relativas logo no primeiro contacto mútuo, formando agregados cujo empacotamento é sempre inferior ao que seria possível se o mesmo sistema fosse estabilizado. Pelo contrário, da aproximação de duas partículas com carga do mesmo sinal até distâncias tão curtas que permitam a interação entre as suas duplas camadas eléctricas, estabelecem-se entre elas forças electrostáticas repulsivas. O desenvolvimento de forças repulsivas resulta numa redução do estado de agregação das partículas em suspensão e da sua tendência para a reaglomeração (Derjaguin, 1941; Hunter, 1995; Ferreira, 1992).

Na ausência de interações electrostáticas, a principal causa da agregação das partículas coloidais é a existência de forças atractivas de Van der Waals e hidrofóbicas. Na verdade, e tal como pressuposto na teoria DLVO, desenvolvida por Derjaguin e Landau (Derjaguin, 1941), e Verwey e Overbeek (Verwey, 1948), a energia total de interação entre partículas imersas num líquido polar resulta da soma algébrica de uma energia positiva que decresce exponencialmente com a distância, e cujo alcance depende da força iónica do meio suspensor, as forças electrostáticas, com uma outra negativa que varia com uma potência do inverso da distância, as forças de Van der Waals.

O estabelecimento de forças repulsivas entre as partículas pode ser induzido por mecanismos de estabilização electrostática, ou através da adsorção de macromoléculas à superfície das partículas, contribuindo para a sua repulsão estérea, ou mesmo por combinação destes dois mecanismos de estabilização, designada por estabilização electrostérea (Hunter, 1995). A estabilização electrostática das partículas cerâmicas suspensas em meio aquoso é normalmente possível em duas zonas distintas de pH, suficientemente afastadas do ponto de carga zero, ou ponto isoelectrico intermédio,  $pH_{pie}$ . Com efeito, os valores absolutos da densidade de carga superficial, aumentam sempre com o afastamento em relação a  $pH_{pie}$ , o mesmo acontecendo ao potencial de superfície ou ao potencial zeta. O potencial zeta, definido como o potencial electroestático a uma distância de  $1/\kappa$  da superfície das partículas, conhecida por “espessura” da dupla camada eléctrica, é também afectado pela concentração iónica das espécies em solução, podendo, em zonas extremas de pH, não acompanhar a evolução do potencial de superfície. O parâmetro  $\kappa$  é designado por parâmetro de Debye-Hückel e encontra-se definido como (Lewis, 2000):

$$\kappa = \sqrt{\frac{F^2 \sum_i N_i z_i^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k T}} \quad (1.25)$$

onde  $N_i$  e  $z_i$  são a densidade numérica e a valência dos contra-íons do tipo  $i$ , respectivamente,  $F$  é a constante de Faraday,  $\epsilon_r$  é a constante dieléctrica relativa,  $\epsilon_0$  a permitividade do espaço livre,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta (K).

A equação (1.25) mostra que, tal como previsto na teoria DLVO referida anteriormente,  $\kappa$  é proporcional à raiz quadrada da força iónica e inversamente proporcional à constante dieléctrica do meio suspensor. Assim, a espessura da dupla camada eléctrica é uma propriedade do fluído e não das partículas. Será fina em meios de força iónica elevada, e espessa em meios de força iónica baixa.

Na estabilização estérea ou electrostérea das suspensões, usam-se frequentemente agentes superficialmente activos, polímeros e polielectrólitos, vulgarmente referidos como dispersantes. Estes compostos possuem, geralmente, capacidade elevada para serem absorvidos em quase todas as superfícies, mesmo em algumas com carga do mesmo sinal,

resultante do facto de a ligação se fazer por intermédio de muitos segmentos de cadeia (Hunter, 1995).

Para além dos mecanismos de estabilização das partículas, devem ter-se em conta a afinidade entre as partículas e o meio suspensor, e a existência de reacções interfaciais entre ambos, incluindo o dispersante, e as interacções entre diferentes pós numa mistura. Estas reacções podem estar relacionadas com a oxidação inerente da superfície, a heterofloculação e/ou processos de evaporação, os quais poderão conduzir a heterogeneidades estruturais nos corpos, funcionando como pólos de fraca estruturação e, conseqüentemente, reduzir a densidade e as propriedades termomecânicas dos produtos finais.

### 1.3.2. Cerâmicos óxidos – Modificação da compatibilidade química e/ou porosidade

A reacção entre as ligas de alumínio e os aluminosilicatos depende, como referido anteriormente, da termodinâmica das reacções e da microestrutura, em particular da porosidade do cerâmico, assim como das características da zona-de-reacção. Para além da  $Al_2O_3$  e da  $SiO_2$ , outros óxidos, nomeadamente  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CeO_2$  e  $La_2O_3$  são tradicionalmente incorporados nas composições dos aluminosilicatos de forma a garantir diferentes propriedades especificamente relacionadas com a formação de fases, a temperatura de sinterização, a porosidade, a resistência ao ataque químico ou ao choque térmico, a molhabilidade, etc. Muitos destes óxidos actuam como fluxos modificadores da estrutura do aluminosilicato, dando lugar à formação de fases de ligação vítreas ou mesmo cristalinas, numa microestrutura mais fechada e quimicamente mais resistente (Lee, 1998). No entanto, o baixo ponto de fusão destas fases confere geralmente ao material uma reduzida resistência a temperaturas elevadas e ao choque térmico; as fases vítreas, em particular, são ainda menos resistentes ao ataque químico, podendo determinar o desmoronamento do cerâmico (O'Brien, 1990).

Os aluminosilicatos com menos de 72% em massa de  $Al_2O_3$  dão origem a composições que vão desde a cristobalite até à mulite, desenvolvendo fase líquida acima dos 1595°C. A presença de aditivos óxidos na composição desloca a temperatura de liquidus para temperaturas mais baixas. Na presença de óxidos de catiões divalentes, ocorre imiscibilidade líquida entre a  $SiO_2$  e o aditivo, excepto com o óxido de  $Ba^{2+}$ , que é o maior dos catiões. Na verdade, o aumento do tamanho do catião conduz ao decréscimo do intervalo de imiscibilidade. Por outro lado, a imiscibilidade líquida ocorre sobre o primeiro patamar de cristalização da sílica, conduzindo à formação de silicatos complexos, dada a facilidade dos catiões penetrarem nos interstícios da estrutura do silicato. A estabilidade destes silicatos tem consequências importantes para a posterior evolução do aluminosilicato, uma vez que a  $Al_2O_3$  tende a diminuir a imiscibilidade do líquido. Quanto menos estável for o silicato formado mais reactivo ele será com a  $Al_2O_3$ . Por outro lado, a estabilidade dos silicatos é inversamente proporcional à razão entre a carga electrónica do catião,  $Z$ , e o seu raio,  $r_c$ ,  $Z/r_c$ , (nomeadamente  $Ba < Ca < Mg$ ) (White, 1970). Assim, uma

vez que fases líquidas de baixo ponto de fusão podem ser formadas na presença destes aditivos, o tipo, o teor, a homogeneidade do líquido e a sua reactividade com as fases cristalinas primárias, determinam a microestrutura formada a uma dada temperatura e, por conseguinte, as propriedades finais do cerâmico (Lee, 1998).

Torna-se assim necessário, na selecção de composições à base de aluminosilicatos para serem usadas na fundição das ligas de alumínio, estudar o efeito de alguns aditivos óxidos, nomeadamente os óxidos de alcalino-terrosos, como o MgO, o CaO e o BaO, na molhabilidade e/ou no comportamento à corrosão pelas ligas fundidas mas também na própria formação estrutural dos cerâmicos, assim como nas propriedades termomecânicas que lhe são dependentes.

### **1.3.3. Cerâmicos não-óxidos, nitretos – Processamento coloidal em meio aquoso**

A utilização alargada de componentes à base de nitretos, nomeadamente  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e AlN, implicaria, em primeiro lugar, que estes materiais pudessem entrar no mercado a preços competitivos. Estes cerâmicos, reconhecidamente inertes face ao alumínio líquido, na gama de temperaturas em que é trabalhado em fundição, possuem também elevada resistência e bom comportamento a temperaturas elevadas. Todavia, o carácter covalente das suas ligações atómicas confere-lhes fraca sinterabilidade. A conquista de um elevado grau de densificação obriga à utilização de temperaturas elevadas e ao recurso a aditivos de sinterização, permitindo que a sinterização decorra na presença de fase líquida (Sorrel, 1983; Ziegler 1987). Todos estes requisitos encarecem obviamente o produto final.

O processamento tradicional destes cerâmicos envolve uma preparação prévia dos pós e a sua prensagem uniaxial e/ou isostática antes da sinterização. No entanto, técnicas de processamento coloidal, tais como o enchimento por barbotina, o enchimento sob pressão ou o ‘gel-casting’ têm sido testadas, no intuito de ultrapassar alguns dos aspectos desfavoráveis da prensagem, como sejam a limitação a geometrias simples e a heterogeneidade do empacotamento das partículas cerâmicas (Janney, 1998; Yang, 1999).

O processamento de composições à base de nitretos é normalmente difícil em meio aquoso, uma vez que a superfície dos nitretos quando processados em meio aquoso, sofre oxidação e/ou hidrólise, obrigando ao seu processamento em meio orgânico, naturalmente mais caro e menos salubre (Nagel, 1989; Senturk, 1998; Albano, 1998). O enriquecimento da superfície das partículas em óxidos (como a  $SiO_2$  ou  $Al_2O_3$ , no  $Si_3N_4$  ou no  $AlN$ , respectivamente) pode ser desvantajoso para a sua sinterabilidade, afectando as suas propriedades mais características, como a resistência a altas temperaturas do  $Si_3N_4$  ou a condutibilidade térmica elevada do  $AlN$ . Por outro lado, estes materiais são normalmente sinterizados a temperaturas elevadas, muitas vezes com a ajuda de pressão para se atingirem densidades elevadas, enquanto que a possibilidade de sinterizar sem pressão traria claras vantagens para o fabrico de produtos cerâmicos de maiores dimensões e formas mais complexas, com custos muito menores.

Tendo em conta estas considerações, os principais objectivos perseguidos neste trabalho no que respeita ao desenvolvimento de cerâmicos à base de nitretos centram-se no seu processamento em meio aquoso, no controlo das reacções interfaciais sólido/líquido, nas interacções mútuas entre as partículas dispersas, na consolidação de corpos de geometria mais ou menos complexa e na sua sinterização a temperaturas relativamente baixas e sem pressão, de tal forma que se possam obter corpos de elevada densidade (?97%DT) cujas propriedades resultem equivalentes, ou minimamente afectadas, em relação àquelas resultantes do processamento tradicionalmente complexo e dispendioso destes componentes.

#### *1.3.3.1. Modificação da superfície do $Si_3N_4$*

A superfície dos pós de  $Si_3N_4$  é intrinsecamente composta por grupos superficiais ácidos silanol ( $Si-OH$ ) e os grupos básicos amina ( $Si-NH$ ), cujas proporções de recobrimento da superfície podem dificultar a sua dispersão em meio aquoso, razão pela qual estes pós são normalmente tratados em meio álcool.

A modificação química da superfície, por diversos métodos, é determinante para a sua estabilização em água. O recobrimento dos pós com óxidos é o processo mais interessante, uma vez que a dispersão de óxidos em meio aquoso está profundamente

estudada. Alguns autores conseguiram melhorar a dispersabilidade destas composições em água através da criação de um filme de  $\text{SiO}_2$  à superfície, por pré-oxidação, a 550-600°C, (Nagel, 1989, Albano, 1998, Huang, 2000), obtendo suspensões moderadamente concentradas (45%-vol.). Yang (1999) conseguiu simultaneamente aumentar a dispersabilidade dos pós e a homogeneidade das misturas, revestindo os pós de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com os óxidos dos aditivos de sinterização.

As condições óptimas de pré-tratamento superficial dos pós devem surgir dos requisitos de aditivção, homogeneidade, estabilização e dispersabilidade necessários à obtenção eficiente de corpos cerâmicos com boas propriedades. Através da optimização destes requisitos, o processo de modificação dos pós de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  poderá ser considerado como uma metodologia essencial ao processamento económico e competitivo destes corpos.

#### *1.3.3.2. Modificação da superfície do AlN*

Cerâmicos à base de AlN são industrialmente importantes devido às suas propriedades físicas excepcionais, tais como a elevada condutividade térmica (319 W/mK), constante dielétrica baixa (8.8), consumo dielétrico reduzido ( $4 \times 10^{-4}$ ) e coeficiente de expansão térmica relativamente baixo ( $4.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ ). Todas estas propriedades interessantes tornam o AlN um material promissor para o fabrico de substratos cerâmicos ou outros componentes estruturais, tradicionalmente processados em meio não aquoso (Prohaska, 1990; Greil, 1994; Iwase, 1994). A água não é um meio suspensor adequado ao processamento de cerâmicos à base de AlN devido à elevada sensibilidade dos pós de AlN à hidrólise. Por outro lado, a presença de oxigénio à superfície dos pós de AlN é inevitável, uma vez que a reacção de hidrólise ocorre mesmo quando o pó se encontra exposto ao vapor de água da atmosfera, à temperatura ambiente, sendo característicos a presença de um filme muito fino de alumina revestindo as partículas e um cheiro a amónia muito intenso.

Na produção de um revestimento protector da superfície das partículas de AlN face à reacção de hidrólise, a adsorção química de aniões de espécies ácidas, provenientes de alguns ácidos pouco dissociados em meio aquoso, a baixas concentrações, tais como o ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e o ácido silícico, foi patenteada como sendo um método de protecção eficaz contra a hidrólise, podendo o seu efeito protector prolongar-se por dias ou

mesmo semanas (Uenishi, 1990; Kosmac, 1999). No caso particular do ácido fosfórico,  $H_3PO_4$ , a passivação dos átomos de alumínio superficiais é suposta resultar da formação de aluminofosfatos complexos de baixa solubilidade e completamente impermeáveis, prevenindo a reacção (Kosmac, 1999).

Para além da supressão da hidrólise e da estabilidade química dos pós, a preparação de suspensões aquosas de AlN tem também de ter em conta a dispersão das partículas tratadas/revestidas as quais apresentam frequentemente um carácter hidrófobo. Controlando estes parâmetros, as modificações superficiais necessárias à obtenção de suspensões de AlN bem estabilizadas, podem oferecer grandes vantagens ao seu processamento aquoso, incluindo concentrações de sólidos relativamente elevadas que conduzam a elevadas densidades e ofereçam elevada reprodutibilidade. Estes são objectivos importantes, uma vez que se trata de um processamento de baixo custo, conquanto as propriedades dos cerâmicos à base de AlN não sejam deterioradas.





## **Capítulo 2. Processamento e caracterização de cerâmicos à base de óxidos**

Este capítulo incide sobre o processo de obtenção e caracterização de materiais cerâmicos compostos exclusivamente por óxidos, produzindo informação essencial para a selecção de alguns destes cerâmicos para o fabrico de componentes para a fundição de ligas de alumínio, a partir das suas características microestruturais e propriedades termomecânicas. Como referido no Capítulo I, os cerâmicos à base de óxidos a serem estudados são maioritariamente compostos por  $Al_2O_3-SiO_2$ , sendo avaliada a influência dos aditivos MgO, CaO e BaO, vulgarmente usados nestas composições, na preparação das suspensões cerâmicas e no comportamento dos aluminosilicatos durante a sinterização e suas propriedades finais, nomeadamente cristalinidade, porosidade, microestrutura e comportamento termomecânico. Particularidades relativas à formação de fases intermédias durante a sinterização dos aluminosilicatos pelo catião  $Ba^{2+}$ , de dimensão muito superior à dos outros metais alcalino-terrosos a investigar, estiveram na base de um estudo mais alargado do sistema  $Al_2O_3-SiO_2-BaO$ . As diferentes composições testadas são apresentadas na Tabela 2-1, em termos de percentagens mássicas.

Tabela 2-1: Composição mássica dos cerâmicos à base de  $Al_2O_3-SiO_2$  investigados.

Aluminosilicatos	Composição mássica [%]		
	$Al_2O_3$	$SiO_2$	Aditivo
<b>Não-dopados</b>	64.40	35.60	-
<b>5% MgO</b>	60.70	33.55	5.75
<b>5% CaO</b>	60.90	33.67	5.43
<b>5% BaO</b>	60.90	33.10	7.00
<b>10% BaO</b>	51.00	28.10	20.90
<b>15% BaO</b>	45.34	25.0	29.66

## 2.1 Estudo preliminar

A prossecução do estudo dos aluminosilicatos foi fundamentada por um estudo preliminar, que permitiu decidir sobre o método de conformação e as temperaturas de sinterização mais interessantes para estes materiais, do ponto de vista técnico e económico. Os critérios de decisão eram os seguintes:

1. O método de conformação deveria permitir a obtenção de corpos de composição e densidade homogéneas, favoráveis à reprodução das propriedades após sinterização.
2. A temperatura de sinterização deveria ser suficientemente elevada de forma a possibilitar a obtenção de corpos relativamente densos e a formação de fases cristalinas com coeficiente de expansão térmica, CET, relativamente baixo, como a mulite, e boas propriedades termomecânicas. No entanto, uma vez que estes materiais são potenciais candidatos para o fabrico de componentes de dimensões consideráveis, como tubos ou cadinhos, deve ter-se em conta o limite de temperatura dos fornos existentes na indústria e os custos relativos ao aumento do consumo energético e/ou à aquisição de novos equipamentos.

A composição base  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , na proporção volúmica de 1:1, cujas características técnicas são detalhadas no procedimento experimental que se segue, foi processada pelos dois métodos de conformação mais vulgares, a prensagem uniaxial (PU) e o enchimento por barbotina (EB), e os corpos assim obtidos foram sinterizados a diferentes temperaturas, nomeadamente a 1200, 1400 e 1600°C, durante 2 h em atmosfera de ar. Deste estudo são apresentados na Figura 2.1 apenas os dois resultados mais decisivos, relativos à dependência da cristalinidade e da resistência à flexão dos corpos,  $\sigma_f$ , da temperatura de sinterização e/ou do método de conformação.

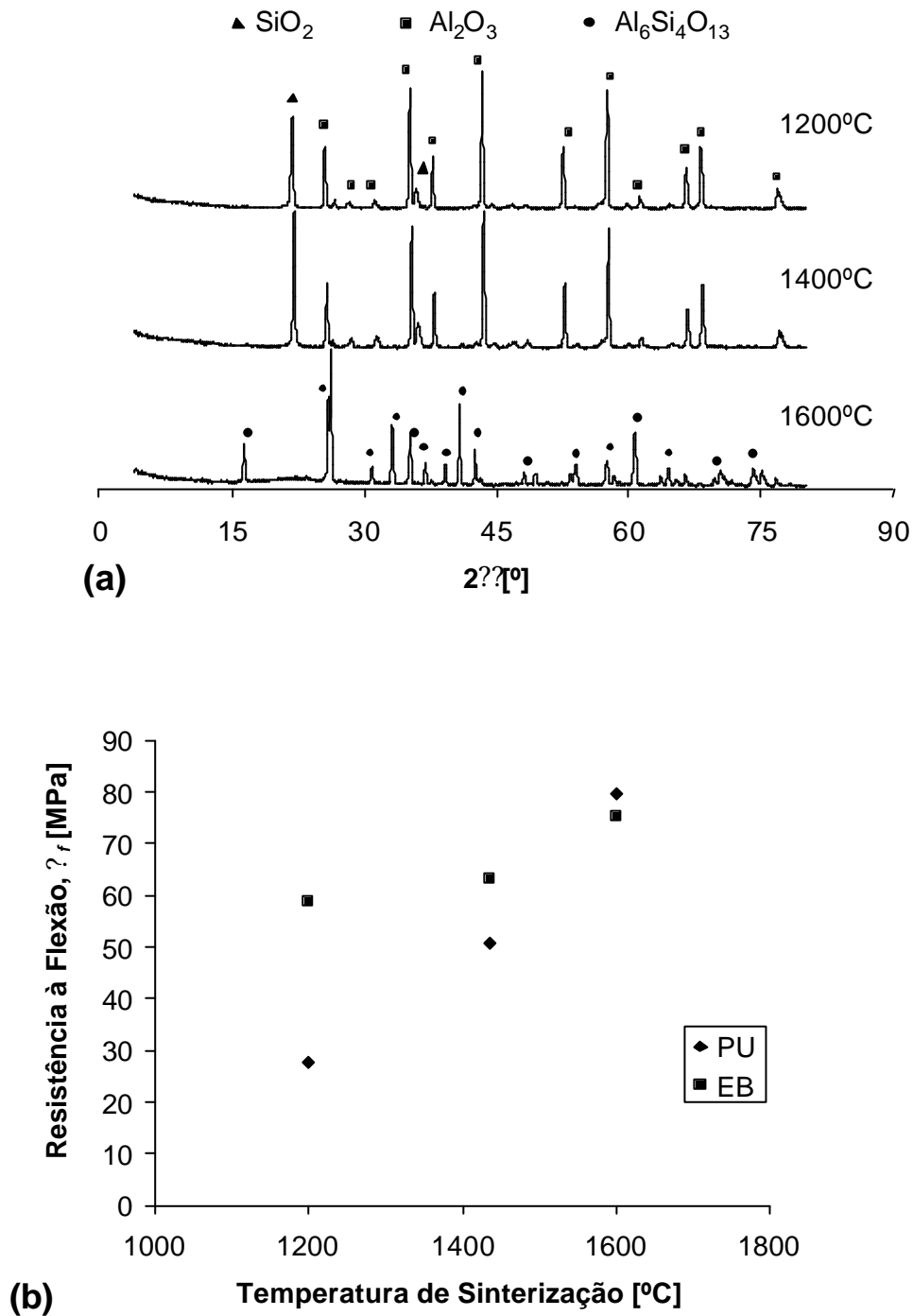


Figura 2.1: Influência do método de conformação e da temperatura de sinterização na: (a) formação de fases cristalinas durante a sinterização; (b) resistência à flexão em quatro pontos,  $\sigma_f$ , representada pelo valor médio de um total de 15 provetes de cada série. As siglas PU e EB designam os métodos de conformação por *prensagem uniaxial* e por *enchimento por barbotina*, respectivamente.

A partir destas figuras pode concluir-se que:

1. A temperaturas mais baixas,  $\rho_f(\text{EB}) > \rho_f(\text{PU})$ , ocorrendo uma ligeira diferença de sentido contrário a temperaturas mais elevadas;
2. A baixas temperaturas, mantêm-se as fases individuais  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e cristobalite ( $\beta\text{-SiO}_2$ ), enquanto que a reactividade entre fases aumenta com a temperatura, sendo detectada apenas mulite ( $\text{Al}_6\text{Si}_4\text{O}_{13}$ ) a 1600°C.

Com base nos resultados obtidos neste estudo preliminar, e nas vantagens óbvias da consolidação por via coloidal, o estudo mais detalhado do processamento dos cerâmicos à base de óxidos prosseguiu recorrendo à conformação por enchimento de barbotina, EB, e à sinterização a 1400°C durante 2 h em atmosfera de ar.

## 2.2. Procedimento experimental

### **2.2.1. Caracterização das matérias primas**

Para a conformação dos cerâmicos à base de óxidos foram usados pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (grau A16SG, Alcoa Chemicals, EUA;  $\rho = 3.98 \text{ g/cm}^3$ ) e diatomite natural (Sociedade Portuguesa de Diatomite, Portugal;  $\rho = 2.2 \text{ g/cm}^3$ ), cujo constituinte principal é a sílica,  $\text{SiO}_2$ .

Para a dopagem da composição base com MgO, CaO e BaO usaram-se hidrogenocarbonato de magnésio,  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Merck, Alemanha;  $\rho = 2.16 \text{ g/cm}^3$ ), carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$  (grau M1, Mineraria Salcilese, Itália;  $\rho = 2.71 \text{ g/cm}^3$ ) e carbonato de bário,  $\text{BaCO}_3$  (grau 99+%, Aldrich, Alemanha;  $\rho = 4.43 \text{ g/cm}^3$ ), respectivamente. Da decomposição destes compostos, durante a primeira fase da sinterização, resulta a libertação de moléculas de  $\text{CO}_2$  e/ou de  $\text{H}_2\text{O}$ , e a obtenção do respectivo óxido. A temperatura de decomposição dos referidos precursores foi determinada por análise termogravimétrica, ATG (Labsys TG-DTA16, Setaram, França), realizada em atmosfera de ar, com uma taxa de aquecimento de 2°C/min, sendo de 825°C e 1230°C, para o  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{BaCO}_3$ , respectivamente; o  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

apresentou dois picos de transformação, a  $\approx 300^\circ\text{C}$  e  $440^\circ\text{C}$ , relativos à libertação de  $H_2O$  e  $CO_2$ , respectivamente.

No caso dos cerâmicos dopados com  $MgO$ , o composto  $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$  foi posteriormente substituído por talco calcinado (Luzenac, França), devido ao efeito negativo daquele composto na reologia das suspensões, também verificado por Galassi (1999), derivado da sua elevada solubilidade,  $S$ , em água ( $S(MgCO_3) = 6.32 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ , enquanto que  $S(CaCO_3) = 9.33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  e  $S(BaCO_3) = 9.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ ); a solubilidade foi calculada como  $K_S^{1/2}$ ; a constante de solubilidade,  $K_S$ , dos diferentes compostos encontra-se tabelada na literatura (Chang, 1995). Este efeito será mostrado na secção 2.3.1.. A composição mássica do talco, tal como fornecida pelo produtor era a seguinte: 62.1%  $SiO_2$ , 31.1%  $MgO$ , 1%  $CaO$ , 0.3%  $Fe_2O_3$ , 0.2%  $Al_2O_3$ ,  $<0.1\%$   $TiO_2$ , 0.06%  $Na_2O$  e  $<0.01\%$   $K_2O$ . Tendo em conta que o talco contém maioritariamente sílica, o teor de diatomite na composição base foi reajustado.

A granulometria dos diferentes pós foi obtida por recurso a análise granulométrica num medidor de tamanho de partícula Coulter LS230 (Coulter, Reino Unido) e é apresentada na Tabela 2-2, em termos do seu tamanho médio ( $D_{50}$ ) e dos tamanhos abaixo dos quais se encontram 10% ( $D_{10}$ ) e 90% ( $D_{90}$ ) do volume total de partículas.

Tabela 2-2: Tamanho de partícula de todos os pós usados no processamento de cerâmicos à base de óxidos, em termos do seu tamanho médio ( $D_{50}$ ), e do tamanho correspondente a 10%-vol. ( $D_{10}$ ) e a 90%-vol. ( $D_{90}$ ) das partículas.

<u>Pós</u>	<b>Tamanho de partícula [<math>\mu\text{m}</math>] – Valores Estatísticos</b>		
	<b><math>D_{10}</math> (&lt; 10%)</b>	<b><math>D_{50}</math> (&lt; 50%)</b>	<b><math>D_{90}</math> (&lt; 90%)</b>
$Al_2O_3$	0.21	0.40	1.41
<b>Diatomite</b>	1.44	6.12	22.79
$BaCO_3$	0.67	1.88	5.13
$CaCO_3$	0.42	1.56	3.54
<b><math>4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O</math></b>	5.17	17.59	29.85
<b>Talco</b>	0.84	10.81	37.00

### 2.2.2. Preparação e caracterização das suspensões

Os pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e diatomite, na razão volúmica de 1:1 foram dispersos em água destilada, com 0.5% do dispersante aniónico Dolapix CE64 (Zschimmer and Schwarz, Alemanha), em relação à massa da mistura dos pós. Os pós foram adicionados à solução aquosa do dispersante sob agitação mecânica com um agitador, a velocidade controlada, de forma a obter uma boa dispersão das partículas e evitar a sua sedimentação. No caso das composições dopadas, o respectivo agente dopante foi adicionado à composição base durante a agitação mecânica, entre a incorporação dos pós de diatomite e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , os quais eram adicionados por último. A quantidade do precursor do óxido dopante a adicionar foi determinada a partir do teor de óxido pretendido. As suspensões das composições não-dopadas e dopadas com CaO ou BaO foram preparadas com 55%-wt. de sólidos, enquanto que na composição que continha MgO a fracção volúmica de sólidos teve de ser reduzida para 45%-wt., devido ao efeito negativo do MgO na viscosidade da suspensão, anteriormente referido.

As suspensões foram vazadas para um contentor de polietileno contendo bolas de alumina de diferentes diâmetros, na razão mássica bolas:pós de 3:1. O contentor era deixado rolar durante 24 h num moinho de rolos, MR.

Todas as suspensões assim obtidas foram caracterizadas quanto ao seu comportamento reológico e distribuição de tamanho de partículas após moagem, antes de se proceder à conformação dos corpos cerâmicos.

#### 2.2.2.1. Reologia

A caracterização reológica das suspensões foi realizada num reómetro de rotação de tensão controlada (Carrimed, CSL500, Reino Unido), formado por uma unidade de medida e uma outra de controlo, permitindo a obtenção de resultados na forma de curvas de escoamento, isto é, tensão de corte *vs* velocidade de corte, na gama de velocidades de corte de 0.1-550  $\text{s}^{-1}$ . Estas medidas foram efectuadas à temperatura de 20°C, usando um sensor de cilindros concêntricos, do tipo “couette” (cilindro exterior estático, de diâmetro interno ? 9.33 mm, sendo a tensão de corte, a exercer sobre a estrutura da suspensão, promovida

pela rotação do cilindro móvel, de diâmetro externo  $\varnothing$  8.60 mm; altura imersa do cilindro rodado  $\varnothing$  32 mm).

#### 2.2.2.2. Análise granulométrica

As medidas de granulometria dos pós em suspensão foram obtidas no mesmo medidor Coulter LS230, utilizado para a caracterização das matérias primas. A reprodução da distribuição do tamanho das partículas era obtida a partir da conversão de uma curva de intensidade dos feixes difusos de um feixe LASER incidente sobre as partículas. Em cada ensaio utilizaram-se suspensões diluídas do pó ou suspensão a testar, previamente desaglomeradas por ultra-sons durante 15 min. Em cada ensaio efectuaram-se 3 medições.

O princípio de detecção LS baseia-se na avaliação do padrão de difracção de um feixe LASER incidente sobre as partículas. Quando o feixe incide sobre uma dada partícula gera um padrão de difracção, denominado padrão de difracção Fraunhofer, o qual é constituído por um círculo central ('Airy disk'), correspondente a um feixe de elevada intensidade, difuso na direcção e sentido do feixe incidente, e por vários anéis concêntricos de intensidade decrescente com o aumento do ângulo de difracção. A partir da composição das funções intensidade do feixe difuso *vs* ângulo de difracção geradas por todas as partículas introduzidas, o software do equipamento permitia a sua conversão numa curva de volume de partículas *vs* diâmetro das partículas, segundo modelos construídos para diferentes tipos de materiais e/ou granulometrias generalizadas. O modelo seguido em todas os ensaios efectuados foi o modelo Fraunhofer, indicado para partículas relativamente finas de misturas de pós de diferentes granulometrias.

#### 2.2.2.3. Preparação das suspensões para conformação de corpos de prova

Tal como será clarificado nos pontos seguintes, a necessidade de obter corpos cerâmicos de formas planas com gradientes de densidade reduzidos, restringindo a tendência para o empeno e fractura, levou-nos a optar por um enchimento entre gessos, na forma de placas, as quais eram posteriormente termocomprimidas, sinterizadas e cortadas em dimensões adequadas para a obtenção de corpos de prova para os ensaios



termomecânicos. Para facilitar a operação de termocompressão, adicionou-se à suspensão um ligante termoplástico, na forma de emulsão acrílica, o Duramax B-1001 (Rohm and Haas, França), garantindo assim a plasticidade necessária às placas conformadas por enchimento. O ligante foi incorporado imediatamente antes do enchimento por barbotina, num teor de 8% de emulsão em relação à massa total de sólidos na suspensão. Este procedimento foi seguido para todas as composições excepto para aquela que continha o precursor de MgO, uma vez que a adição do ligante promovia uma coagulação irreversível do sistema. A substituição de  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  pelo talco resultou em melhores propriedades da suspensão, mas manteve-se uma certa tendência para a floculação na presença do ligante, devido à elevada solubilidade dos precursores de MgO.

### **2.2.3. Conformação dos corpos em verde**

#### *2.2.3.1. Preparação dos moldes*

Os moldes foram preparados pelos processos normalmente utilizados para os cerâmicos tradicionais. O gesso era polvilhado e adicionado à água de modo a que, molhando-o, permitisse a libertação do ar contido entre as suas partículas. Quando a consistência da calda era adequada ao seu vazamento, procedia-se a uma breve agitação manual, retiravam-se as bolhas de ar e vertia-se. No caso de os moldes se destinarem à obtenção de cadinhos ou placas, o vazamento era feito imediatamente sobre madres já disponíveis ou recorrendo a armações de mármore, respectivamente. Após endurecimento do gesso, procedia-se à desmoldagem e ao rebarbamento manual dos moldes. Estes eram então deixados ao ar durante 24 h e posteriormente secos numa estufa a 40°C durante vários dias, ficando prontos a usar.

#### *2.2.3.2. Enchimento por barbotina*

Para a obtenção de cadinhos cerâmicos utilizaram-se moldes cilíndricos com um diâmetro interior de 45 mm. As suspensões eram vazadas dentro do molde. A conformação consistia na sucção da água por capilaridade através dos poros do molde de

gesso, conduzindo à deposição dos sólidos à superfície do molde e ao aumento gradual da espessura da parede formada. Atingida a espessura pretendida, o excesso de barbotina era retirado por vazamento, procedendo-se à desmoldagem do corpo cerâmico assim que a parede se destacava da superfície do molde. O destacamento natural da parede cerâmica do molde deve-se à retracção do corpo consolidado, originado pela acção das forças de sucção capilar.

As placas de gesso foram utilizadas quer como base absorvente para a obtenção de pastilhas por enchimento quer para a construção de uma estrutura que permitisse a obtenção de placas cerâmicas sólidas (entre gessos) de diferentes espessuras com baixos gradientes de densidade. Neste último caso, as placas foram fundidas em aros de aço inox munidos com um sistema de fechos ajustáveis, entre as quais se podia interpor moldes de material não absorvente de perfil em U, e de espessuras diferentes, como se mostra de forma esquemática na Figura 2.2 (a). Este sistema permitia a injeção controlada de barbotina através de um canal tubular ligado a um funil, onde a suspensão era vertida, Figura 2.2 (b). A velocidade de alimentação da barbotina era dependente da pressão criada pela altura relativa entre o funil e a entrada do molde, dependendo ainda da espessura e do volume interior do molde em U. A injeção da barbotina era feita a partir da parte inferior do molde, permitindo a libertação de bolhas de ar que pudessem ficar aprisionadas.

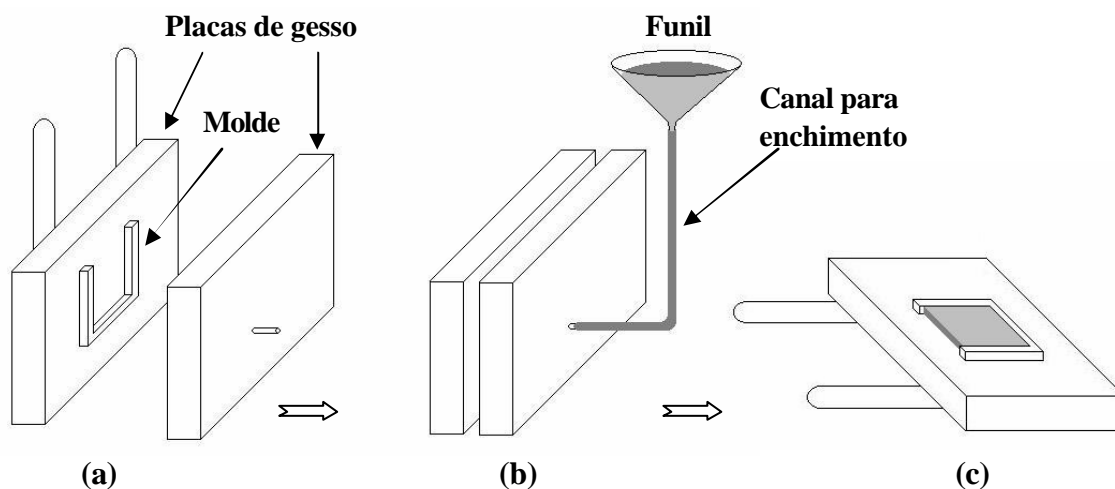


Figura 2.2: Representação esquemática da estrutura montada para obtenção de placas ( $100 \times 150 \text{ mm}^2$ ) por enchimento por barbotina: (a) colocação do molde entre as placas de gesso; (b) enchimento de barbotina por um canal; e (c) desmoldagem.

A sucção simultânea de água pelas duas superfícies de gesso paralelas conduzia à formação contínua de duas paredes que acabavam por se unir de modo a preencherem a espessura total do molde. Aguardavam-se alguns minutos para que as placas consolidadas ficassem mais desidratadas e se pudessem destacar das placas de gesso, e procedia-se à desmoldagem. Nessa altura, colocava-se a estrutura na posição horizontal e substituíam-se a placa de gesso superior por uma superfície plana, normalmente um azulejo, invertia-se a posição e retirava-se a outra placa de gesso, Figura 2.2 (c).

#### *2.2.3.3. Secagem*

Todos os corpos obtidos por enchimento por barbotina foram deixados secar à temperatura ambiente durante 24 h, e seguidamente a 60°C durante três dias. Antes da secagem a 60°C, as placas foram sujeitas à termocompressão.

#### *2.2.3.4. Termocompressão das placas*

De forma a garantir a completa adesão interfacial das duas paredes cerâmicas e a melhorar o grau de homogeneidade das placas consolidadas, recorreu-se à termocompressão na direcção perpendicular à base. A pressão exercida foi de cerca de 100 MPa durante 10 min à temperatura de 100°C, protegendo-se a superfície das placas com papel de alumínio.

### **2.2.4. Sinterização e caracterização dos corpos sinterizados**

#### *2.2.4.1. Sinterização*

As placas foram sujeitas a um ciclo de queima dos aditivos orgânicos, com aquecimento lento durante 24 h até à temperatura de 450°C, estágio de 2 h a essa temperatura e arrefecimento natural no forno. Todos os corpos foram sinterizados a 1400°C/2 h em atmosfera de ar, seguindo uma taxa de aquecimento de 2°C/min e arrefecimento natural no forno.

#### 2.2.4.2. Difraccção de raios-X e caracterização da fase vítrea

Para todas as composições testadas, as fases cristalinas resultantes da reacção entre os diversos componentes de cada composição durante a sinterização foram identificadas por difracção de raios-X (DRX, alvo de Cu, K $\alpha$ , Phillips X'Pert MPD, Holanda), recorrendo às fichas de identificação compiladas pelo JCPDS (1991).

Para a avaliação do teor e composição da fase vítrea nos cerâmicos com menor teor de BaO, procedeu-se à dissolução de uma amostra por ataque químico com soluções de ácido fluorídrico, HF (Merck, Alemanha), de diferentes concentrações em água desionizada, nomeadamente 2.5, 5, 7.5, e 10%, durante 12 h à temperatura ambiente. Os sólidos foram então filtrados e secos para determinação da sua perda de massa. O HF que permaneceu nas soluções foi, de seguida, neutralizado com ácido bórico,  $H_3BO_3$  (Merck, Alemanha), durante 96 h, de forma a permitir a análise química da solução por análise de espectroscopia de ICP (Induced Coupled Plasma, Modelo 70 Plus, Jobin Yvon, França), possibilitando a determinação da concentração de Al, Si e Ba nas soluções. Concluiu-se que a concentração de HF mais baixa seria a mais adequada para a dissolução da amostra.

A fracção mássica da fase vítrea na amostra foi confirmada por determinação do índice de cristalinidade, IC, a partir do espectro de DRX, resolvendo-o em picos cristalinos e num largo pico amorfo e calculando a razão entre as áreas dos picos cristalinos e a totalidade das áreas calculadas, num intervalo de  $2\theta$  em que a presença de fase vítrea era mais intensa (nomeadamente  $5\theta$  a  $35^\circ$ ). A fracção mássica da fase vítrea foi assumida como a diferença entre a unidade e IC.

#### 2.2.4.3. Porosimetria

A distribuição do tamanho dos poros e os valores de densidade após sinterização foram obtidos por porosimetria de mercúrio usando o porosímetro PoreSizer 9320 (Micromeritics, EUA), assistido por um computador. A parte do ensaio correspondente à gama mais elevada de pressões era realizada em modo automático com um tempo de equilíbrio de 10 segundos em cada ponto.

#### 2.2.4.4. Caracterização das propriedades termomecânicas

Para a obtenção de amostras para os ensaios mecânicos, as placas sinterizadas foram cortadas com um disco de corte diamantado de forma a produzir pequenas barras de dimensões  $3.5 \times 3.5 \times 35 \text{ mm}^3$ , após rectificação de todas as faces longitudinais. A resistência à flexão,  $\sigma_f$ , e o módulo de Young,  $E$ , foram determinados a partir do ensaio de séries de 25 amostras de cada composição à flexão em 4 pontos, numa máquina de ensaios universal Instron 4208, à velocidade de 0.1mm/min, utilizando uma célula com distância entre apoios de 12.5 e 25 mm. Para todas as amostras, a curva tensão vs deformação apresentava uma zona de deformação elástica a terminar em fractura frágil, característica dos materiais cerâmicos.

Para avaliação da fadiga térmica dos cerâmicos, a resistência à flexão foi também testada, em conjuntos de 25 amostras de cada composição, ao fim de 1, 3, 5 e 10 ciclos à temperatura de 800°C por 4 h. Estes ciclos decorriam sucessivamente com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min e arrefecimento natural até à temperatura ambiente. No fim de cada ciclo, as amostras eram retiradas do forno e deixadas à temperatura ambiente por alguns minutos. A partir destes ensaios foi ainda calculado o módulo de Weibull das diferentes composições em função do número de ciclos térmicos. O método de determinação usado foi a regressão linear entre os pontos definidos pelo logaritmo de cada valor de resistência à flexão observado,  $\ln \sigma_i$ , e um factor de probabilidade  $\ln \ln (1-P)^{-1}$ , onde, para  $n$  amostras testadas,  $P = (i-0.5)/n$ , sendo  $i$  o índice relativo aos valores de resistência à flexão observados, por ordem crescente de valor absoluto.

O coeficiente de expansão térmica (CET),  $\alpha$ , de cada composição foi calculado por dilatometria até 800°C, a uma velocidade de arrefecimento de 2°C/min, num dilatómetro Linseis L70 (Linseis, EUA).

#### 2.2.4.5. Microscopia electrónica de varrimento

As microestruturas de todos os corpos sinterizados e rectificados foram observadas por microscopia electrónica de varrimento, MEV, num equipamento Hitachi (Modelo S-4100, Japão). Esta técnica permitiu também observar as superfícies de fractura das amostras testadas à flexão.

## 2.3. Resultados e discussão

### **2.3.1. Caracterização das suspensões**

O efeito da adição dos aditivos dopantes à suspensão base de  $Al_2O_3$ -diatomite, na distribuição do tamanho das partículas em suspensão, após 24 h de moagem, pode ser observado na Figura 2.3.

A suspensão não-dopada apresenta três populações de partículas com tamanhos médios de 0.084, 0.6 e 3  $\mu m$ , previsivelmente resultantes da discrepância entre os tamanhos médios das partículas da  $Al_2O_3$  e da diatomite (0.4 e 6.1  $\mu m$ , respectivamente, Tabela 2-2). A adição de um teor de  $BaCO_3$  correspondente a 5%-vol. de  $BaO$ , cujas partículas possuíam um tamanho intermédio ( $D_{50} = 1.88 \mu m$ ), não alterou significativamente a granulometria da suspensão não-dopada, Figura 2.3 (a). Pelo contrário, a introdução de maiores quantidades de  $BaCO_3$  conduziu a um ligeiro aumento da população de partículas mais finas, ao mesmo tempo que as duas populações de partículas maiores diminuíram. A população de partículas mais grossas, sofreu ainda um desvio para 2.65  $\mu m$ , apresentando uma distribuição mais alargada correspondente a uma maior variedade no tamanho das partículas.

Para um teor de 5%-vol. de óxidos dopantes, o efeito da adição de  $CaCO_3$  ( $D_{50} = 1.56 \mu m$ ) à suspensão base, Figura 2.3 (b), foi similar ao obtido com  $BaCO_3$ , o que não surpreende atendendo aos valores semelhantes de  $D_{50}$  (Tabela 2-2). Pelo contrário, a adição do precursor de  $MgO$ ,  $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$ , de partículas muito grossas ( $D_{50} = 17.59 \mu m$ , Tabela 2-2), resultou em apenas duas populações, centradas a 0.8 e 14  $\mu m$ . Esta última população não deve corresponder à fracção volúmica de partículas primárias, sendo em grande medida o resultado da reaglomeração das partículas mais finas detectadas na suspensão base, resultante do aumento da força iónica por dissolução deste composto, de elevada solubilidade,  $S(MgCO_3) = 6.32 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  (Chang, 1994).

A Figura 2.4 mostra as curvas de escoamento das suspensões após 24 h de moagem, para o caso de adições crescentes de  $BaCO_3$ , correspondentes a 5, 10 e 15%-vol. de  $BaO$ , Figura 2.4 (a), e para o caso dos sistemas com teores de precursores correspondentes a 5%-vol. dos diferentes óxidos dopantes, Figura 2.4 (b).

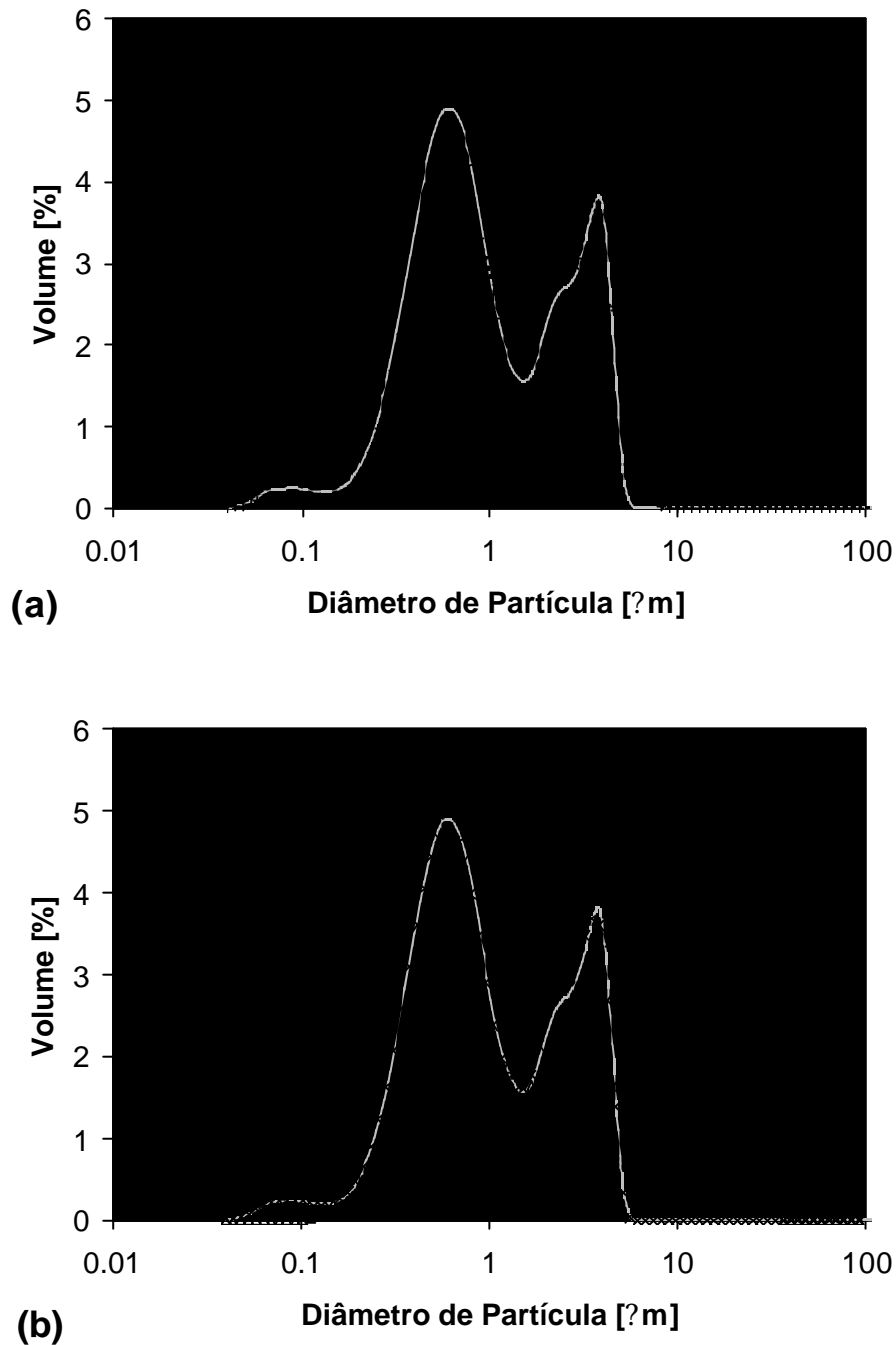
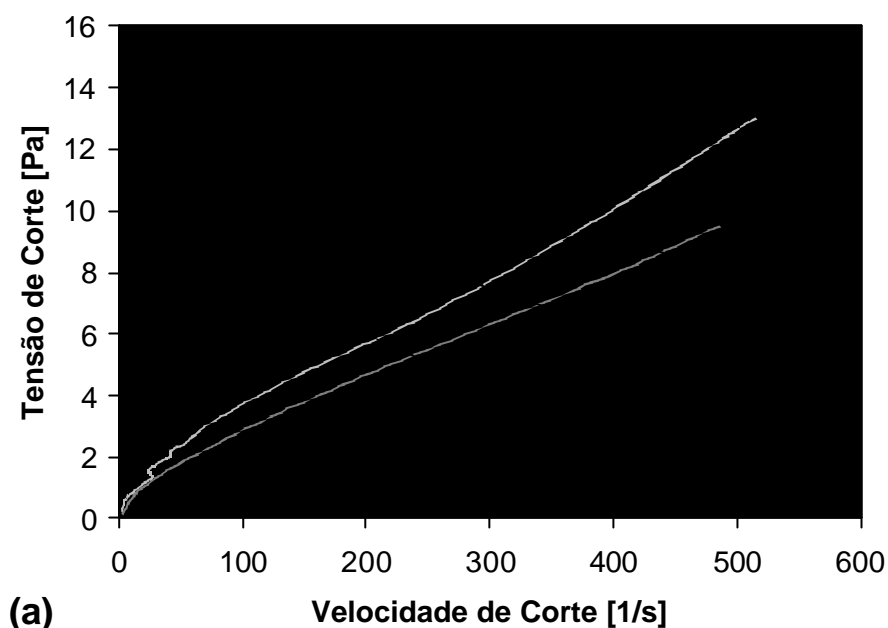
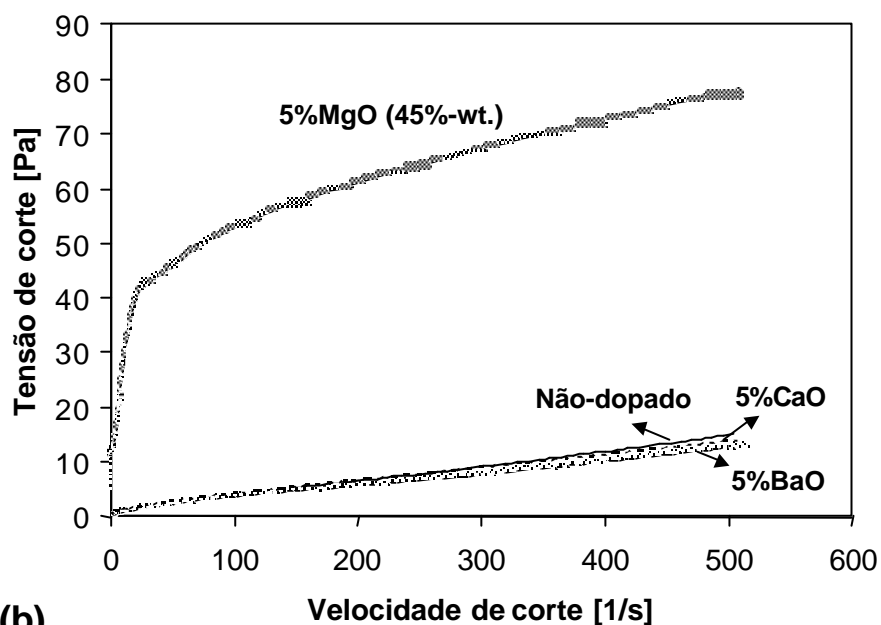


Figura 2.3: Distribuição do tamanho das partículas das suspensões aquosas das misturas de pós à base de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , após 24 h de moagem em moinho de rolos: (a) sistema não-dopado e sistemas dopados com diferentes teores de BaO, (b) sistemas dopados com 5%-vol. dos diferentes óxidos alcalino-terrosos. Em (b) também se inclui o sistema não-dopado, para efeitos comparativos. A concentração de sólidos nas suspensões de todos os sistemas representados foi de 55%-wt., excepto para aquele com MgO, onde a concentração foi reduzida para 45%-wt..



(a)



(b)

Figura 2.4: Comportamento reológico das suspensões aquosas das misturas de pós à base de  $Al_2O_3-SiO_2$ , após 24 h de moagem em moinho de rolos: (a) sistema não-dopado e sistemas dopados com diferentes teores de BaO; (b) sistemas dopados com 5%-vol. dos diferentes óxidos alcalino-terrosos. Em (b) também se inclui o sistema não-dopado, para efeitos comparativos. A concentração de sólidos nas suspensões de todos os sistemas representados foi de 55%-wt., excepto para aquele com MgO, onde a concentração foi reduzida para 45%-wt..



De um modo geral, verifica-se que a tensão de corte necessária para fazer fluir as suspensões diminui à medida que o teor de BaCO<sub>3</sub> adicionado aumenta, Figura 2.4 (a). Este efeito pode, em parte, ser devido a uma distribuição granulométrica mais favorável a um melhor empacotamento das partículas em suspensão. Contudo, a natureza diferente da superfície das partículas de BaCO<sub>3</sub>, e a possibilidade de algumas espécies eventualmente existentes em solução, tais como iões sulfato introduzidos com a matéria prima natural (diatomite), poderem ser eliminados por precipitação na forma de sais solúveis (BaSO<sub>4</sub>) (Vasconcelos, 1998), são outros factores que também devem ser considerados. A tendência para o decréscimo da tensão de corte com o aumento do teor de BaCO<sub>3</sub> permite concluir que este último factor desempenha um papel irrelevante, já que o teor mais baixo de BaCO<sub>3</sub> seria mais do que suficiente para remover todos os iões sulfato da solução.

A comparação das curvas de escoamento das suspensões contendo teores de precursores equivalentes a 5%-vol. dos diferentes óxidos dopantes, Figura 2.4 (b), mostra que a adição de carbonatos pouco solúveis (CaCO<sub>3</sub> e BaCO<sub>3</sub>;  $S(\text{CaCO}_3)=9.33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  e  $S(\text{BaCO}_3)=9.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ ), com tamanhos médios finos, compreendidos entre os valores D<sub>50</sub> dos componentes principais (Tabela 2-2), contribui para a fluidificação das suspensões, contrariamente ao observado na presença do precursor de MgO. Embora estas diferenças possam de algum modo resultar da modificação da distribuição granulométrica das formulações totais, relativamente ao sistema não-dopado, este não parece ser de todo o factor predominante. De facto, a acentuação das características pseudoplásticas do sistema dopado com 5%-vol. MgO, com uma tensão de cedência aparente de cerca de 50 Pa, aponta claramente para uma coagulação do sistema, atribuível à dissolução do precursor de MgO. A produção de espécies iónicas divalentes causa uma forte compressão da dupla camada eléctrica, de acordo com o parâmetro de Debye-Hückel,  $\kappa$ , (equação 1.25, Capítulo 1).

A Tabela 2-3 apresenta os valores da densidade relativa em verde,  $d_r$ , de todas as amostras (em termos de percentagem relativa à densidade teórica,  $d_t$ ), obtidas através de enchimento por barbotina das suspensões anteriores.

Tabela 2-3: Valores da densidade relativa em verde,  $d_r$ , de todos os cerâmicos à base de  $Al_2O_3-SiO_2$  investigados (em termos de percentagem relativa à densidade teórica,  $d_t$ ).

Aluminosilicatos	Densidade relativa em verde, $d_r$ [% $d_t$ ]
<b>Não-dopados</b>	54.13
<b>5% BaO</b>	55.06
<b>10% BaO</b>	53.12
<b>15% BaO</b>	51.44
<b>5% MgO</b>	36.5
<b>5% CaO</b>	51.04

A forte dependência das densidades em verde das condições de dispersão (tipo e quantidade de precursores, e tamanho inicial das partículas) dos óxidos dopantes é notória. O composto  $4MgCO_3.Mg(OH)_2.5H_2O$ , de elevada solubilidade, conduziu à floculação das suspensões e, por conseguinte a um empacotamento muito baixo, ao contrário do que se observou nas composições contendo aditivos de granulometrias inferiores, cujas densidades em verde se aproximam do valor observado na composição não dopada. Tipicamente, nos cerâmicos dopados com BaO, com uma distribuição do tamanho das partículas mais alargada, o aumento do teor de aditivo conduziu ao decréscimo do empacotamento.

### 2.3.2. Formação de fases e microestrutura

Os espectros de DRX dos cerâmicos sinterizados não-dopados e dopados com BaO, assim como os dos cerâmicos dopados com CaO e MgO são apresentados nas Figuras 2.5 (a) e (b), respectivamente.

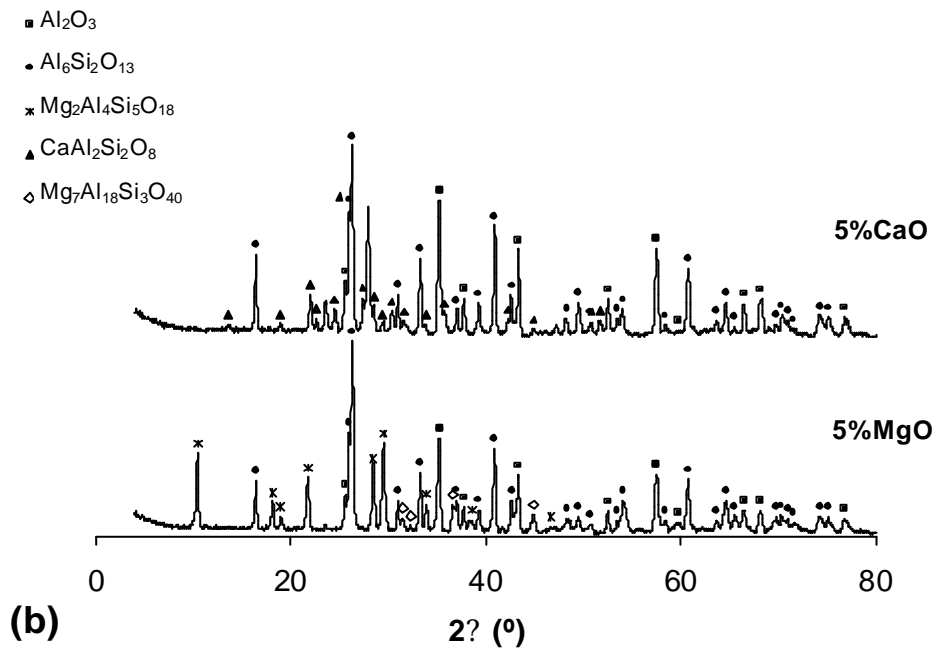
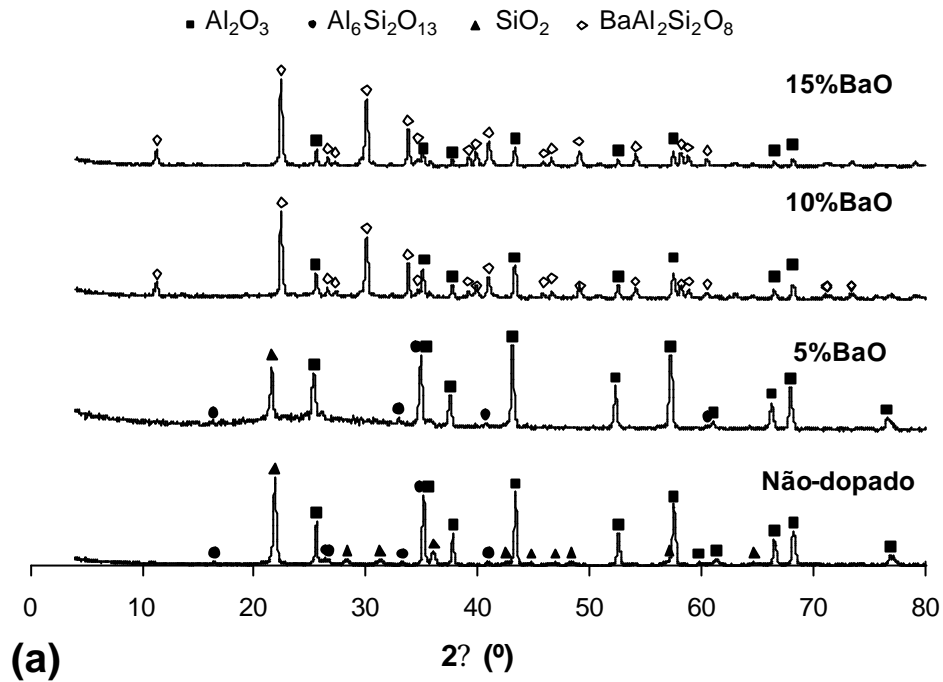


Figura 2.5: Espectros obtidos por difracção de raios-X das composições de aluminosilicatos: (a) não dopados e dopados com BaO e (b) dopados com CaO e MgO, sinterizados a 1400°C durante 2 h em atmosfera de ar. (Cartas JCPDS da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 10-173; cristobalite,  $\text{SiO}_2$ : 39-1425; mulite,  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ : 15-776; celsian,  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ : 28-124; anortite,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ : 41-1486; cordierite,  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ : 13-294;  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 7\text{MgO}$ : 21-549; JCPDS, 1991).

No sistema  $Al_2O_3$ - $SiO_2$  não-dopado, Figura 2.5 (a), as principais fases cristalinas formadas foram  $\gamma$ - $Al_2O_3$  e cristobalite,  $\beta$ - $SiO_2$ , onde a mulite,  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , apareceu como uma fase minoritária. As mesmas fases foram observadas nos cerâmicos com 5%-vol. BaO, embora os picos de  $\beta$ - $SiO_2$  sejam menos intensos e apareça um teor superior de fase vítrea, detectável pelo ruído no espectro. O facto de não se ter formado nenhuma fase cristalina contendo BaO sugere que a fase vítrea deverá ser constituída por um bário-aluminosilicato. A fracção mássica da fase vítrea presente nestes cerâmicos, determinada por integração dos picos cristalinos e das áreas amorfas, e pelo método de dissolução por HF descrito na secção 2.2.4.2, foi de 19.94% a 23.5%, respectivamente, e a sua composição mássica, determinada por ICP, foi de  $90.2SiO_2$ - $9.6Al_2O_3$ - $0.2BaO$ .

O aumento do teor de BaO reduziu gradualmente o teor de fase vítrea presente e a fase celsian,  $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ , tornou-se a fase cristalina principal, enquanto que  $\gamma$ - $Al_2O_3$  apareceu como uma fase minoritária. Estas observações estão de acordo com trabalhos de outros autores que relataram a formação de celsian, na condição de BaO  $\approx$  10%-vol. (Schmutzler, 1995; Ali, 1997; Zhang, 1998).

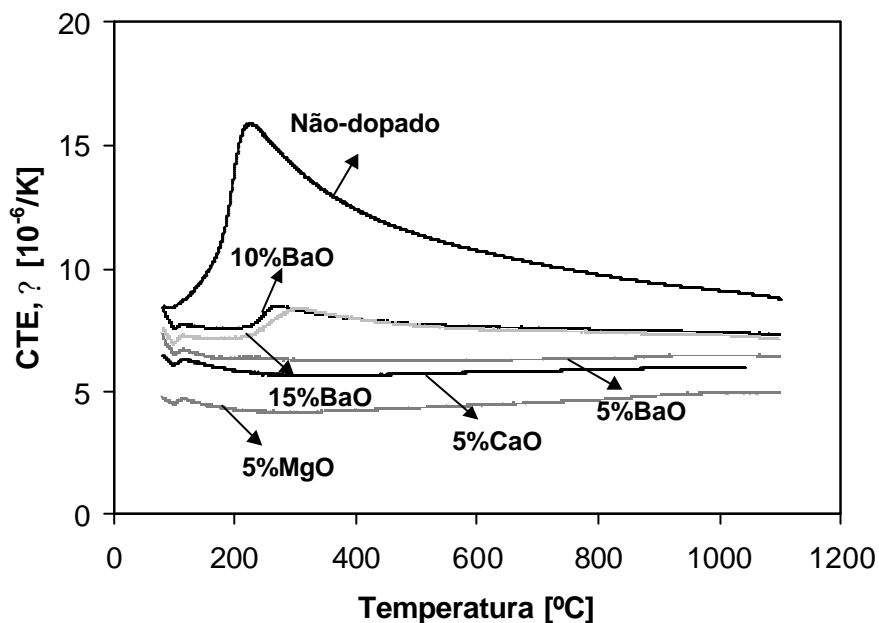
Nos cerâmicos contendo MgO e CaO, Figura 2.3 (b),  $\gamma$ - $Al_2O_3$  e  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  aparecem formados com cordierite,  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ , e anortite,  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , respectivamente. Nos cerâmicos dopados com MgO, a fase  $9Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 7MgO$  também foi detectada, mas em menor teor.

A presença de cristobalite nos cerâmicos não-dopados e dopados com BaO foi confirmada por dilatometria, Figura 2.6, através da sua expansão característica a baixas temperaturas, a qual foi mais intensa no cerâmico não-dopado.

A cristobalite surge da transformação da diatomite (sílica amorfa) a temperaturas superiores a  $1200^\circ C$  (Vasconcelos, 1998). Com o aumento do teor de BaO, a sílica fica ainda comprometida na formação da fase vítrea e de fases cristalinas ternárias de aluminosilicatos. Embora não tenha sido detectada cristobalite por DRX para BaO  $\approx$  10%-vol., os efeitos da expansão observados na Figura 2.6 no intervalo  $200$ - $330^\circ C$ , típicos da transformação de fase  $\beta \rightarrow \alpha$  da cristobalite, revelaram a existência de alguns vestígios nestas composições. A ausência de cristobalite dos cerâmicos dopados com MgO e CaO coaduna-se com a maior facilidade destes aditivos em formar aluminosilicatos ternários,

determinada pela rápida difusão dos iões  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ , de menor dimensão do que os iões  $Ba^{2+}$  (Kraner, 1970; Ali, 1997). A difusão mais lenta dos iões  $Ba^{2+}$  explicaria ainda a presença preferencial do BaO nas juntas de grão, compondo a fase vítrea, para os teores mais baixos de BaO, e o favorecimento da formação de celsian apenas para teores de BaO mais elevados. Pelo contrário, os aditivos MgO e CaO parecem actuar como agentes de fluxo para as ligações de aluminosilicatos, conduzindo à formação de fases de temperatura de formação relativamente baixa, tais como a cordierite e a anortite (Lee, 1998).

Figura 2.6: Evolução do coeficiente de expansão térmica (CET) dos diferentes cerâmicos à



base de óxidos com a temperatura.

A formação de fases durante a sinterização está relacionada com a porosidade e o tamanho de grão resultantes, os quais são determinados pelo tamanho inicial das partículas e pelo empacotamento durante a conformação. A Tabela 2-4 apresenta os valores das densidades após sinterização de todas as amostras.

Tabela 2-4: Densidade,  $d_c$ , de todos os cerâmicos à base de  $Al_2O_3-SiO_2$  investigados, após sinterização a  $1400^\circ C$  durante 2 h em atmosfera de ar.

Aluminosilicatos	Densidade após sinterização, $d_c$ [ $g/cm^3$ ]
Não-dopados	2.48
5% MgO	2.84
5% CaO	2.82
5% BaO	3.22
10% BaO	2.81
15% BaO	1.73

Na Figura 2.7 pode observar-se a dependência da porosidade aberta do cerâmico e da sua retracção linear do tipo e quantidade de aditivo.

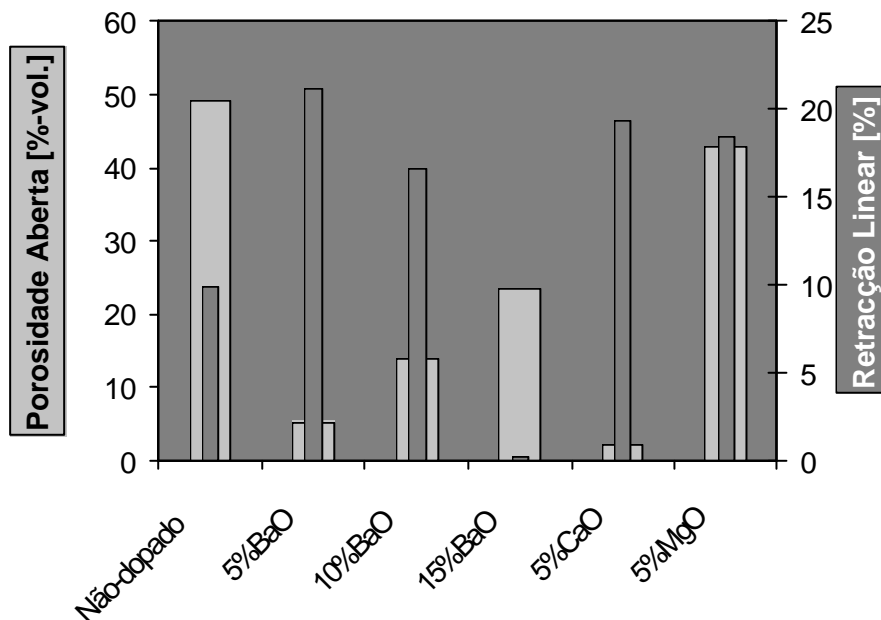


Figura 2.7: Dependência do volume de porosidade aberta e da retracção linear dos cerâmicos, após sinterização a  $1400^\circ C$  durante 2 h, do tipo e teor de aditivo.

Os resultados apresentados na Figura 2.7 estão de acordo com as densidades apresentadas na Tabelas 2-3 e 2-4, confirmando a forte dependência do teor de porosidade após sinterização da estabilização das suspensões e do grau de empacotamento das partículas, assim como do tipo de aditivo. Pode observar-se que a porosidade aberta do cerâmico não-dopado decresce notoriamente com a primeira adição de 5%-vol. BaO, enquanto que adições subsequentes de BaO tiveram um efeito inverso, embora a fracção de porosidade se mantenha inferior àquela dos cerâmicos não-dopados.

Em relação à retracção linear, o valor inesperadamente baixo dos cerâmicos dopados com 15%-vol. BaO, pode dever-se à formação intensa da fase celsian,  $BaAl_2Si_2O_8$ . Nos cerâmicos dopados com 5%-vol. BaO, a presença mais abundante da fase vítrea terá conduzido à formação de corpos mais densos, comparativamente à composição não-dopada. Os cerâmicos dopados com CaO, os quais possuíam um elevado grau de cristalinidade, Figura 2.5 (b), também apresentaram densidade elevada devida, por um lado, a um grau de empacotamento em verde razoável (Tabela 2-3) e, por outro lado, ao valor relativamente elevado de retracção linear seco-cozido. Pelo contrário, o valor significativo de retracção observado nos cerâmicos dopados com MgO coexiste com uma fracção volúmica de poros muito elevada. Isto pode estar relacionado com a reduzida densidade dos corpos em verde, devida ao efeito de floculação induzido pelo precursor de MgO durante a preparação das suspensões.

As distribuições do tamanho dos poros das diferentes composições são apresentadas na Figura 2.8.

Pode observar-se que o sistema  $Al_2O_3-SiO_2$  não-dopado apresentou duas populações de poros, centradas a  $0.45 \mu m$  e a  $0.75 \mu m$ , respectivamente. A adição de 5% BaO fez diminuir drasticamente a população de poros maiores e fechar os mais finos, efeito que pode ser atribuído à formação de fase vítrea. Com adições mais elevadas de BaO (i. e. 10 e 15%), a população de poros centrada a  $0.75 \mu m$  diminuiu, dando origem à formação de uma população de poros mais finos ( $0.1 \mu m$ ), provavelmente devido à formação da fase celsian. Os cerâmicos dopados com CaO, sendo os mais densos, Figura 2.7, apresentaram porosidade negligenciável, enquanto os cerâmicos dopados com MgO apresentaram uma população de poros muito grande (43%) centrada a  $1.5 \mu m$ .

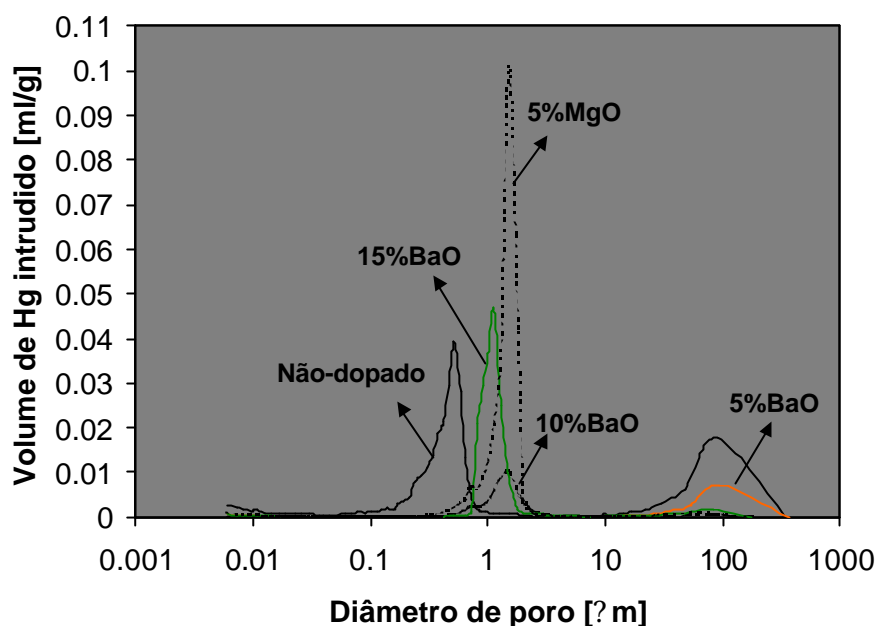


Figura 2.8: Dependência da distribuição do tamanho dos poros dos cerâmicos, sinterizados a 1400°C durante 2 h, do tipo e teor de aditivo. Os cerâmicos dopados com 5%-vol. CaO apresentaram uma fração volúmica de porosidade negligenciável.

### 2.3.3. Propriedades mecânicas e térmicas

O comportamento mecânico dos componentes cerâmicos depende das suas propriedades elásticas, de expansão e de condutibilidade térmicas, uma vez que estas determinam a sua imunidade à iniciação de fissuras devida à concentração de tensões de origem térmica e/ou mecânica (Davidge, 1980; Munz, 1999; Wang, 1999). A constante elástica de um cerâmico depende principalmente da sua porosidade (Munz, 1999; Zawrah, 1999). Munz (1999) e Rice (1988) reuniram algumas das relações existentes entre os parâmetros da porosidade e o módulo de Young,  $E$ . Para além do teor de porosidade, a geometria dos poros também afecta a elasticidade. Da mesma forma, para uma mesma composição cerâmica, a expansão térmica, estando particularmente associada à expansão das fases formadas, pode relacionar-se com o teor da porosidade e geometria dos poros. A anisotropia da expansão térmica e as diferenças no coeficiente de expansão térmica das



fases cristalinas formadas podem originar tensões térmicas durante o arrefecimento após sinterização (Davidge, 1980; Sudreau, 1992; Saadoui, 1996). À condutibilidade térmica, a qual também tem um efeito importante na concentração interna de tensões térmicas durante o arrefecimento, é atribuída uma dependência do teor de porosidade similar àquela do módulo de Young,  $E$ , uma vez que quer a transmissão de calor quer a transmissão das tensões ocorrem através da fase sólida (Rice, 1988; Litovsky, 1999). Tendo em conta este facto, foi assumido para este estudo que a porosidade produzirá efeitos semelhantes na condutibilidade térmica e em  $E$ .

A relação entre a fracção volúmica de poros e o valor médio módulo de Young,  $E$ , obtido a partir de 25 provetes de cada um dos diferentes aluminosilicatos ensaiados à flexão, é apresentada na Figura 2.9.

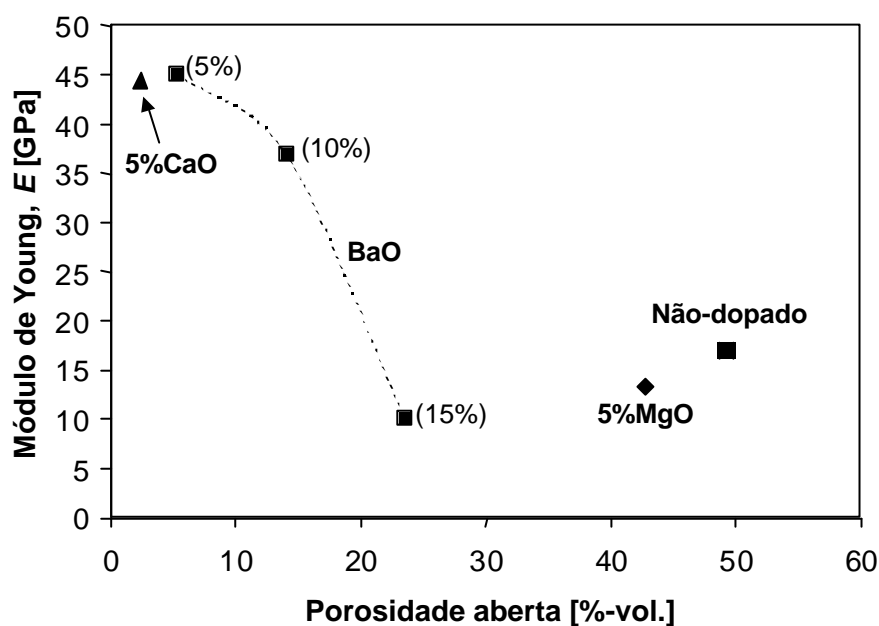


Figura 2.9: Dependência do módulo de Young,  $E$ , da fracção volúmica de porosidade aberta dos cerâmicos óxidos.

Os cerâmicos menos porosos, com 5%-vol. CaO ou 5% BaO-vol., apresentaram os valores de  $E$  mais elevados. Para as composições dopadas com BaO,  $E$  diminuiu com o aumento da porosidade. Este decréscimo foi, no entanto, mais acentuado, comparado com o referido na literatura (Munz, 1999; Zawrah, 1999). A Figura 2.9 mostra ainda que, para

além da fracção de porosidade dos cerâmicos, o módulo de Young é também afectado pela adição e pelo tipo de dopante utilizado. Este facto deve estar relacionado com as diferenças encontradas quanto ao teor de fase líquida presente e à cristalinidade, Figura 2.5 (a), e quanto ao tamanho e à geometria dos poros, Figura 2.8.

Uma vez que se formaram aluminosilicatos complexos em todas as composições, as reacções entre  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  e os catiões modificadores que conduzem à formação de fases cristalinas e da fase vítrea têm de ser consideradas. Os catiões divalentes  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Ba^{2+}$  actuam como modificadores de rede dos aluminosilicatos, influenciando a viscosidade do material fundido e a resistência mecânica da fase vítrea, as quais são função do parâmetro  $Z/r_c$  do catião. O valor de  $Z/r_c$  mais baixo do  $Ba^{2+}$  origina um fundido menos viscoso, com capacidade de molhar os grãos cristalinos, favorecendo a sua adesão (Mysen, 1988). Este facto pode estar relacionado com o valor de  $E$  ligeiramente superior do cerâmico dopado com 5%-vol. BaO em relação ao cerâmico dopado com o mesmo teor de CaO, apesar de aquele possuir uma fracção volúmica de poros superior. Com o aumento do teor de BaO, a fase vítrea diminuiu e a estrutura porosa tornou-se cada vez mais percolada, fazendo diminuir o módulo de Young,  $E$ . Isto explica a evolução de  $E$  vs porosidade aberta verificada para as composições dopadas com 10% e 15%-vol. BaO, as quais deram origem à formação das mesmas fases cristalinas.

Todavia, a influência do tipo de fases cristalinas em  $E$  pode ser mais facilmente apreendida comparando as composições mais porosas (não-dopada, dopada com 5%-vol. MgO ou com 15%-vol. BaO). Por exemplo, a composição não-dopada apresentou um valor de  $E$  superior ao cerâmico com 15%-vol. BaO, apesar de possuir o dobro da fracção volúmica de poros deste.

A influência do tipo e do teor de aditivo na resistência à flexão,  $\sigma_f$ , e no coeficiente de expansão térmica (CET),  $\alpha$ , dos cerâmicos é apresentada na Tabela 2-5. As superfícies de fractura de todos os componentes podem ser observadas na Figura 2.10.

Tabela 2-5: Resistência à flexão em quatro pontos,  $\sigma_f$ , e coeficiente da expansão térmica (CET),  $\alpha$ , de todos os cerâmicos à base de  $Al_2O_3-SiO_2$  investigados.

Aluminosilicatos	Resistência à flexão, $\sigma_f$ [MPa]	CET, $\alpha$ [ $10^{-6}/K$ ] (20-800°C)
<b>Não-dopados</b>	65.3 $\pm$ 4.3	9.7
<b>5% MgO</b>	48.7 $\pm$ 11.2	4.7
<b>5% CaO</b>	156.4 $\pm$ 16.7	5.9
<b>5% BaO</b>	143.7 $\pm$ 7.2	6.3
<b>10% BaO</b>	130.7 $\pm$ 41.5	7.5
<b>15% BaO</b>	26.67 $\pm$ 3.3	7.4

Tal como para o módulo de Young,  $E$ , Figura 2.9, a resistência mecânica e térmica dos corpos cerâmicos foi fortemente afectada pelas suas características microestruturais. Para além disso, no caso particular dos cerâmicos dopados com BaO, é interessante verificar que quer a resistência à flexão,  $\sigma_f$ , quer o módulo de Young,  $E$ , se correlacionaram bem com os valores de densidade obtidos, Tabela 2-4. As estruturas mais porosas dos cerâmicos não dopados, dopados com 5%-vol. MgO e dopados com 15%-vol. BaO, Figura 2.7, apresentaram um comportamento à flexão fraco, em que os poros terão facilitado a propagação de fissuras. No caso dos cerâmicos dopados com 5%-vol. MgO, a heterogeneidade microestrutural, Fig. 2.10 (e), e o elevado teor de porosidade observados serão responsáveis pelo fraco comportamento mecânico. Pelo contrário, os cerâmicos dopados com CaO, Figura 2.10 (f), e aqueles dopados com os teores de BaO mais reduzidos, Figura 2.10 (b) e (c), sendo mais densos, apresentaram uma resistência relativamente elevada, para a qual também terá contribuído a presença de cristais de mulite, Figura 2.5, de morfologia normalmente alongada (Lee, 1998), tal como se pode observar na imagem inserida na Figura 2.10 (b), obtida após polimento da superfície de fractura da composição dopada com 5%-vol. BaO.

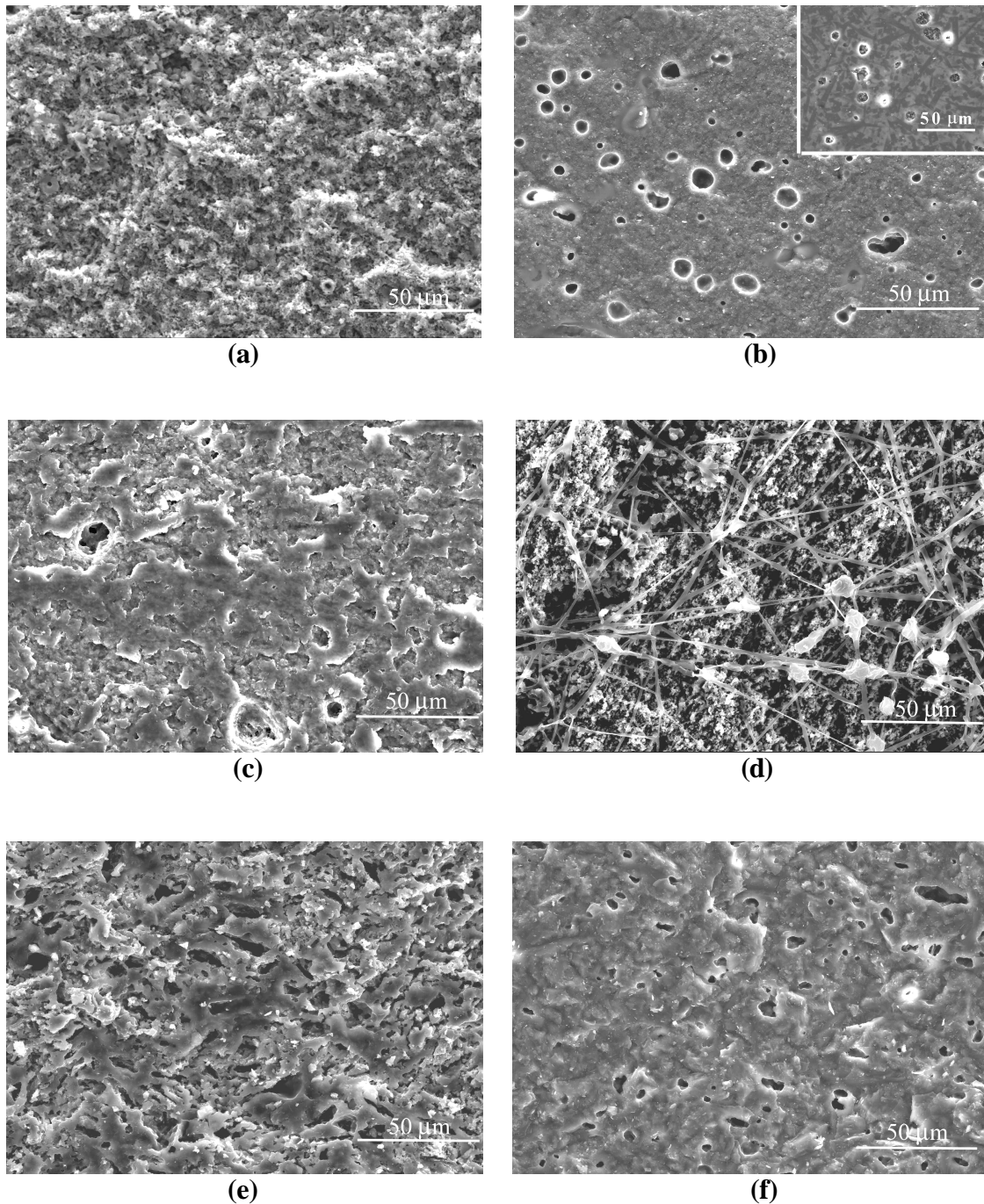


Figura 2.10: Microestruturas das superfícies de fractura dos cerâmicos à base de aluminossilicatos: não-dopados (a), e dopados com: 5%-vol. de BaO (b), 10%-vol. de BaO (c), 15%-vol. de BaO (d), 5%-vol. de MgO (e) e 5%-vol. de CaO (f). Na imagem inserida em (b), obtida após polimento desta superfície de fractura, podem observar-se cristais de mulite de morfologia alongada.

A Figura 2.10 (b) mostra a presença de poros de dimensões significativas nos cerâmicos dopados com 5%-vol. BaO. Estes poros, de geometria quasi-esférica, aparecem localizados na fase vítrea. Esta geometria de poros deve induzir distribuições de tensões aproximadamente isotrópicas e microfissuração, contribuindo para a resistência à flexão relativamente elevada destes cerâmicos (Mysen, 1988; Rice, 1988). No entanto, o excesso de fase vítrea nos cerâmicos dopados com 5% BaO, quando comparada com aqueles dopados com CaO, poderá ter sido responsável por alguma fragilidade, anulando parcialmente os benefícios da distribuição isotrópica de tensões em redor de poros esféricos. Isto vai de encontro às conclusões propostas por Ratle (1997), que relacionou a presença de fase vítrea nos cerâmicos com a sua fraca resistência mecânica e a fragilidade, por não contribuir para a produção de mecanismos de endurecimento tais como a deflexão ou ramificação de fissuras.

Em relação às propriedades térmicas dos aluminossilicatos, os valores de CET das diferentes composições cerâmicas podem ser dispostos na seguinte ordem decrescente: não-dopada > 10% BaO > 15% BaO > 5% BaO > 5% CaO > 5% MgO, Tabela 2-5. Estes valores de CET são determinados pelos valores de CET das fases cristalinas formadas, Figura 2.5, sendo particularmente evidente quando comparadas as duas situações extremas. Na verdade, o CET dos cerâmicos não-dopados, com teores significativos de fases com elevado CET, cristobalite ( $14.58 \times 10^{-6}/K$  de 25°C a 1000°C) e alumina ( $5.4-6.2 \times 10^{-6}/K$  de 25°C a 1000°C), é superior ao dos cerâmicos dopados com MgO, nos quais a mulite ( $5.0 \times 10^{-6}/K$  de 25°C a 800°C) e, principalmente, a cordierite ( $1.7-2.7 \times 10^{-6}/K$  de 22°C a 1000°C) são as fases predominantes, para além da  $Al_2O_3$ .

No caso particular dos cerâmicos dopados com BaO, o decréscimo do CET e aumento concomitante da fase vítrea observados com a redução do teor de BaO não surpreendem, tendo em conta o CET reduzido dos vitrocerâmicos à base de bário-aluminossilicatos (na forma monoclinica,  $2.3 \times 10^{-6}/K$  de 25°C a 800°C) (Ye, 2001). A presença de uma fase vítrea de baixo CET nos cerâmicos dopados com 5%-vol. BaO, por exemplo, explica o seu baixo CET quando comparado com os cerâmicos não dopados, uma vez que as mesmas fases cristalinas foram detectadas em ambas as composições. O baixo valor de CET da fase vítrea era previsto tendo em conta que a sílica vítrea (CET  $0.5-1 \times 10^{-6}/K$  de 22°C a 400°C) é o componente principal da fase vítrea ( $90.2SiO_2-9.6Al_2O_3-$

0.2BaO, %wt). Na verdade, esta influência é confirmada pelo valor de CET da fase vítrea calculado a partir da equação empírica proposta por Atten (Fernandes, 1999):

$$\alpha_g \approx 10^{-7} \sum a_i A_i / 100 \quad (2.1)$$

onde  $\alpha_g$  é o CET do vidro, e  $a_i$  e  $A_i$  são percentagens molares e factores dilatométricos dos componentes do vidro, respectivamente. O valor de CET resultante foi de  $1.1 \times 10^{-6}/K$  de 22°C a 400°C.

Estas observações denotam que os efeitos das fases vítrea e cristalina se sobrepõem ao efeito da porosidade no CET dos cerâmicos, contradizendo a associação comum de expansões térmicas reduzidas com estruturas de elevada porosidade proposta, por exemplo, por Lee (1998). Por outro lado, algumas fases cristalinas, tais como a cordierite, podem ter efeitos contraditórios nas propriedades térmicas e no comportamento mecânico dos cerâmicos. De facto, a cordierite tem sido apontada como um material muito interessante devido ao seu baixo CET, embora lhe seja atribuída uma fraca resistência à flexão ( $\sigma_f \approx 60$  MPa; Munz, 1999).

Ratle (1997) concluiu que valores de fracção volúmica de porosidade e CET reduzidos podem ser benéficos para a resistência mecânica e térmica dos cerâmicos. Um valor baixo de CET favorece a redução das tensões térmicas nos materiais policristalinos após o arrefecimento. Estas tensões são frequentemente responsáveis pela ocorrência de microfissuração interna, a qual, sob carga, pode conduzir à propagação de fissuras ou mesmo à fractura imediata. O estado de tensão térmica depende, no entanto, da temperatura atingida e, particularmente, da velocidade de arrefecimento, a qual determina o relaxamento das tensões (Sudreau, 1992; Saadoui, 1996). Para além disso, os ciclos regulares de aquecimento e arrefecimento podem afectar o comportamento termomecânico subsequente dos cerâmicos (Rice, 1988; Rice, 1988; Lamon 1991; Cutard, 1999; Soboyejo, 2001).

### 2.3.4. Fadiga térmica

Embora os ensaios de fadiga térmica envolvam normalmente ciclos com aquecimento rápido e têmpera, é do conhecimento geral que a repetição frequente de choques térmicos reduzidos ou mesmo apenas um ciclo térmico podem danificar o material. No caso de tratamentos térmicos cíclicos, a formação e propagação de fissuras sob condições de tensão abaixo do seu valor crítico podem conduzir a prolongamentos incrementais da fissura, conduzindo à redução contínua da resistência do material (Rice, 1988; Rice, 1988; Lamon 1991; Cutard, 1999; Soboyejo, 2001). A Tabela 2-6 apresenta a influência da repetição de ciclos térmicos a 800°C na resistência à flexão,  $\sigma_f$ , para todos os aluminossilicatos em estudo, excepto para a composição dopada com 5%-vol. de MgO, devido à sua fraca resistência mecânica, Tabela 2.5. Da sua análise, é evidente uma redução em  $\sigma_f$  para todas as composições, logo após o primeiro ciclo.

Tabela 2-6: Evolução da resistência à flexão,  $\sigma_f$ , dos cerâmicos à base de  $Al_2O_3$ - $SiO_2$  investigados, após fadiga térmica a 800°C (N é o número de ciclos de fadiga).

N	Resistência à flexão, $\sigma_f$ [MPa]				
	Não-dopados	5% BaO	10% BaO	15% BaO	5% CaO
0	65.36 ? 4.31	143.66 ? 7.15	130.71 ? 41.52	26.67 ? 3.31	156.41 ? 16.75
1	57.43 ? 6.29	132.32 ? 20.22	127.15 ? 30.61	20.20 ? 2.64	150.46 ? 20.50
3	56.63 ? 10.58	130.49 ? 16.29	115.38 ? 22.47	20.43 ? 5.24	148.86 ? 21.53
5	56.09 ? 7.43	130.64 ? 12.94	110.50 ? 12.25	21.59 ? 1.80	146.36 ? 36.25
10	57.38 ? 6.65	131.53 ? 9.49	108.12 ? 11.10	19.73 ? 3.30	146.54 ? 20.47

As estruturas mais densas (cerâmicos dopados com 5% ou 10%-vol. BaO ou com 5%-vol. CaO) foram as mais afectadas, sendo as amostras dopadas com BaO as que apresentaram as reduções mais drásticas na resistência à flexão. No entanto, estes dois cerâmicos dopados com BaO comportaram-se de modos diferentes: a composição dopada com 5%-vol. BaO apresentou apenas uma redução inicial na resistência imediatamente

após o primeiro ciclo, enquanto que aqueles contendo 10%-vol. BaO sofreram uma redução gradual da sua resistência mecânica com a repetição de ciclos térmicos. Isto parece estar de acordo com o conhecimento geral sobre a elevada resistência térmica de corpos mais porosos, em que o valor absoluto de resistência retida após o arrefecimento é geralmente superior em microestruturas mais porosas do que naquelas mais densas (Rice, 1988).

Para além disso, e tal como sugerido por Davidge (1980), a forma esférica dos poros, como a daqueles que se formam no seio de fases vítreas, sendo a configuração de energia-mínima, pode diminuir a retenção da resistência mecânica. A presença de uma fase vítrea mais abundante nos cerâmicos dopados com 5%-vol. BaO pode ser responsável pelo decréscimo significativo da resistência destes materiais logo após o primeiro ciclo. Para além disso, a formação preferencial de microfissuras em redor de poros maiores e quasi-esféricos, Figura 2.10 (b), os quais não originam necessariamente fractura, terá contribuído para a menor sensibilidade desta composição aos ciclos subsequentes, em relação aos cerâmicos dopados com 10%-vol. BaO, cuja porosidade possui uma morfologia completamente diferente, Figuras 2.10 (b) e (c). Por outro lado, os cerâmicos dopados com 5%-vol. BaO podem simultaneamente ter beneficiado de um efeito de protecção da ponta da fissura resultante do escoamento viscoso da fase líquida, próprio de temperaturas elevadas, tal como sugerido por Cutard (1999) e Soboyejo (2001).

As diferenças entre os valores de CET discutidas anteriormente, e a condutibilidade térmica, a qual se prevê ser influenciada pela porosidade de forma similar a  $E$ , devem também afectar a intensidade das tensões térmicas e a conseqüente formação de fissuras responsável pela degradação da resistência mecânica. Na verdade, nos cerâmicos dopados com 5%-vol. BaO, a microfissuração pode também resultar da discrepância entre os valores de CET da fase vítrea intergranular de baixo CET e das fases cristalinas de CET relativamente elevado ( $SiO_2$  e  $Al_2O_3$ ). Nesta perspectiva, o CET mais elevado (Tabela 2-5) e a menor condutibilidade térmica prevista dos cerâmicos dopados com 10%-vol. BaO, quando comparados com a composição com 5%-vol. BaO, terão conduzido à sua degradação progressiva. Obviamente, as influências da expansão térmica e da condutibilidade na fadiga térmica e na resistência à flexão dos aluminossilicatos foram menos significativas nos cerâmicos mais porosos.



A Tabela 2-7 apresenta as tensões térmicas máximas,  $\sigma_{max}$ , calculadas para o intervalo de temperaturas,  $\Delta T$ , de 20-800°C, a partir da seguinte equação, a qual considera a liberdade de expansão dos cerâmicos em todas as direções:

$$\sigma_{max} = \frac{1}{1-\nu} E \alpha \Delta T \quad (2.2)$$

Como a razão de Poisson dos cerâmicos,  $\nu$ , é normalmente pequena (0.22) (Munz, 1999), este será o valor assumido para todos os materiais testados.

Tabela 2-7: Tensões térmicas máximas originadas em todos os cerâmicos à base de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> investigados, após a primeira exposição a 800°C.

Aluminosilicatos	$\sigma_{max}$ (800°C) [MPa]
<b>Não-dopados</b>	82.4
<b>5%BaO</b>	141.6
<b>10%BaO</b>	138.2
<b>15%BaO</b>	37.4
<b>5%CaO</b>	131.1

Sendo principalmente afectadas pelo valor de  $E$ , as tensões calculadas estão de acordo com os resultados experimentais: as composições mais densas foram as mais tensionadas, apresentando, após carga térmica, um conseqüente decréscimo significativo na sua resistência.

A Figura 2.11 traça a fiabilidade e a sensibilidade à fadiga térmica de todas as composições testadas, representadas pela módulo de Weibull para cada grupo de ensaios. O módulo de Weibull da composição dopada com 5%-vol. MgO (a qual não foi submetida a fadiga térmica) também é mostrado.

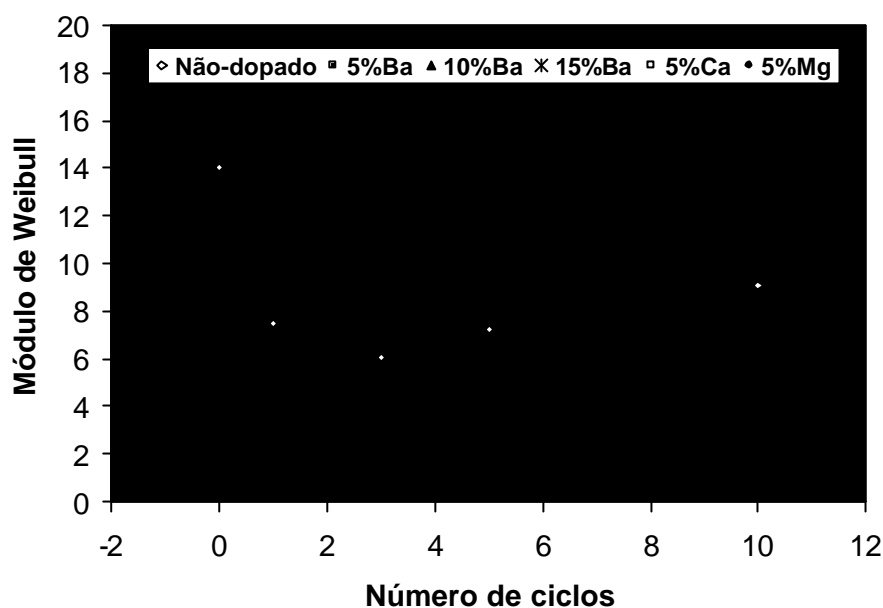


Figura 2.11: Dependência do módulo de Weibull na composição dos aluminossilicatos e no número de ciclos térmicos.

Existe uma boa concordância entre o módulo de Weibull calculado e o comportamento à fadiga térmica dos cerâmicos. Os cerâmicos mais densos apresentaram valores de módulo de Weibull mais elevados. Nesta perspectiva, o valor de módulo de Weibull da composição não-dopada, antes de sujeita a carga térmica, foi inesperadamente elevado, tendo decrescido significativamente, após sujeição a carga térmica, para valores similares aos das outras estruturas porosas (cerâmicos dopados com 15%-vol. BaO), as quais eram menos sensíveis à fadiga térmica devido à maior probabilidade de conterem defeitos estruturais.

## 2.4. Conclusões

A adição de diferentes óxidos alcalino-terrosos (MgO, CaO e BaO) ao sistema  $Al_2O_3-SiO_2$  produziu efeitos díspares ao nível das características das suspensões dos pós envolvidos e das propriedades dos corpos cerâmicos, quer em verde quer em sinterizado, determinando a sua microestrutura final e as suas propriedades termomecânicas, nomeadamente:

1. A adição dos diferentes precursores de MgO à suspensão da composição  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  inicial originou a floculação das suspensões, derivada em grande parte à elevada solubilidade destes compostos, conduzindo ao fraco empacotamento em verde e à porosidade elevada dos corpos sinterizados. Pelo contrário, nas composições estudadas, os sistemas  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaCO}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-BaCO}_3$  deram origem a suspensões fluídas e bem desaglomeradas, conduzindo à obtenção de corpos mais densos do que a composição inicial do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .
2. Os aluminosilicatos mais densos foram obtidos na presença de 5%-vol. CaO, 5%-vol. de BaO e 10%-vol. de BaO. O aumento do teor de BaO resultou na redução da fracção de fase vítrea formada e num aumento da cristalinidade do cerâmico, prejudicando a densificação. Os cerâmicos dopados com 5%-vol. de MgO apresentaram estruturas porosas cristalinas de reduzida resistência mecânica.
3. As propriedades elásticas, térmicas e mecânicas exibidas pelos diferentes cerâmicos demonstraram depender de forma complexa da fracção volúmica de poros, do tamanho e geometria dos poros e das fases cristalinas e teor de fase vítrea predominantes.
4. De uma forma geral, a carga térmica cíclica, em condições próximas das da indústria da fundição das ligas de alumínio (800°C), a que foram submetidos a maioria dos cerâmicos à base de óxidos processados, provocou a deterioração da sua resistência mecânica logo após o primeiro ciclo. O aumento sucessivo do número de ciclos provocou uma redução contínua na resistência à flexão dos aluminosilicatos dopados com 10%-vol. de BaO. A presença de fase vítrea, a expansão térmica e a condutibilidade térmica determinaram a resistência à fadiga térmica dos cerâmicos mais densos (aluminosilicatos dopados com 5%-vol. CaO, 5%-vol. de BaO e 10%-vol. de BaO), enquanto que os cerâmicos mais porosos (aluminosilicatos não dopados e dopados com 15%-vol. de BaO) foram menos afectados pelos ciclos térmicos.

### **Capítulo 3. Interfaces entre cerâmicos à base de óxidos e ligas de alumínio**

A avaliação dos efeitos dos aditivos dopantes na compatibilidade química dos cerâmicos à base de óxidos com as ligas de alumínio, assim como da influência do Si e Mg como elementos de liga nas ligas de alumínio de fundição, decorreu combinando aluminossilicatos, com e sem aditivos dopantes, com alumínio, na ausência e na presença de Si e Mg na composição da liga, e pondo-os em contacto a diferentes temperaturas e tempos de ensaio.

#### **3.1. Parte experimental**

A composição atômica dos cerâmicos envolvidos neste estudo é apresentada na Tabela 3-1.

Tabela 3-1: Teor de aditivos e composições elementares das composições cerâmicas à base de óxidos testadas.

Identificação	Teor de óxido dopante		Composição elementar [%-at.]			
	[%-vol.]	[%-mol.]	O	Al	Si	Ba (Mg, Ca)
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub></b>	0	-	62.47	25.53	12.00	-
<b>5% MgO</b>	5	11.53	61.65	24.02	11.30	3.03
<b>5% CaO</b>	5	8.11	61.89	24.50	11.51	2.10
<b>5% BaO</b>	5	4.90	62.10	24.93	11.72	1.25
<b>10% BaO</b>	10	9.90	61.77	24.25	11.4	2.57
<b>15% BaO</b>	15	14.86	61.42	23.54	11.07	3.97

### 3.1.1. Ligas de alumínio

Alumínio puro (DIN Al99.98) e uma liga de alumínio com 7%-wt. Si como principal elemento de liga (DIN AlSi7Mg) foram as ligas usadas nestes ensaios. As designações mais vulgares destas ligas segundo diferentes normas, encontram-se na Tabela 3-2. A composição química de ambas as ligas e as suas propriedades físicas mais relevantes são apresentadas nas Tabelas 3-3 e 3-4, respectivamente.

Tabela 3-2: Designações normalizadas das ligas utilizadas nos ensaios de fundição de ligas de alumínio em cadinhos compostos por cerâmicos à base de óxidos (AA: Aluminium Association; ASTM: American Society for Testing and Materials; Davis, 1996).

	Normas					
	ISO	EUA (AA)	EUA (ASTM)	Alemanha DIN 1725/2	Reino Unido BS/490	Canadá Comercial
<b>Ligas</b>	Al99.99	130.0	-	Al99.98	-	9999
	-	356.0	SG70A	AlSi7Mg	LM25	135

Tabela 3-3: Composição química das ligas (segundo a designação DIN) utilizadas nos ensaios de fundição de ligas de alumínio em cadinhos compostos por cerâmicos à base de óxidos (Davis, 1996).

Liga DIN	Composição química [%-wt.]									
	Si	Fe	Cu	Zn	Mn	Mg	Ti	Cr	V	Al
<b>Al99.98</b>	-	-	0.1	0.05	*	←	< 0.025	→		restante
<b>AlSi7Mg</b>	6.5-7.5	0.6	0.25	0.35	0.35	0.25-0.45	0.25	-	-	restante

Tabela 3-4: Propriedades físicas das ligas de alumínio utilizadas neste estudo (Davis, 1996).

Propriedade	Al99.98	AlSi7Mg
Densidade [ $g/cm^3$ ]	2.713	2.685
Intervalo aproximado de fusão [ $^{\circ}C$ ]	643-657	560-615
Condutibilidade eléctrica (%IACS)	57	39-41
Condutibilidade térmica a $25^{\circ}C$ [ $W/mK$ ]	221.8	150.6-154.8
Coeficiente de expansão térmica [ $10^{-6}/K$ ]		
(20- $100^{\circ}C$ )	23.5	21.4
(20- $300^{\circ}C$ )	25.6	23.4

(%IACS: percentagem em relação à condutibilidade eléctrica do cobre, considerado 100% condutor; IACS: 'International Annealed Copper Standard')

A liga AlSi7Mg em particular possui excelentes características de enchimento e elevada resistência à corrosão, sendo uma das ligas de alumínio de fundição mais usadas em diferentes aplicações.

Estas ligas foram fornecidas pelo INEGI, no estado refundido, sob a forma de varões ou peças brutas. As peças recebidas eram serradas em pequenos blocos de  $\approx 25$  g, os quais foram desbastados num disco abrasivo de SiC e limpos com acetona sob a acção de ultra-sons, antes da fundição.

### 3.1.2. Condições gerais dos ensaios de fundição com arrefecimento natural

Os pequenos blocos da liga de alumínio foram fundidos dentro dos cadinhos cerâmicos, obtidos a partir de moldes cilíndricos de diâmetro interior  $\approx 45$  mm (secção 2.2.3.2), sob vácuo parcial ( $<10^{-2}$  Pa), num forno tubular vertical, com tubo de  $Al_2O_3$ . Os cadinhos eram cobertos com um outro cadinho de dimensões similares, que funcionava como tampão para a deposição de vapores, inibindo a contaminação do forno. Os ensaios decorreram a diferentes temperaturas no intervalo  $750-1050^{\circ}C$ , na presença dos elementos

de liga Si e Mg, e no intervalo de 1000-1100°C, no caso do alumínio puro, com estágios de 0.5, 4 ou 24 h à temperatura de ensaio. A velocidade de aquecimento foi de 10°C/min, e as amostras foram deixadas arrefecer naturalmente dentro do forno.

Com o objectivo de averiguar a influência do peso da coluna de metal líquido na profundidade de infiltração e na conseqüente formação das interfaces metal/cerâmico, ensaiou-se ainda um cadinho cerâmico dopado com 5%-vol. BaO, com o mesmo diâmetro e altura de  $\approx 15$  cm, em contacto com a liga AlSi7Mg, à temperatura de 1050°C durante 4 h. Este cadinho foi processado nas mesmas condições usadas na obtenção dos outros corpos com a mesma composição. Esta avaliação foi executada por observação microestrutural da interface em secções transversais distanciadas de  $\approx 0, 2, 4, 6, e 7$  cm da base do cadinho, por microscopia electrónica de varrimento, MEV.

### **3.1.3. Ensaio de têmpera**

Foram executados ensaios de têmpera em algumas amostras e sob condições de ensaio (temperatura e vácuo) similares às dos ensaios de fundição, com o objectivo de decidir sobre o tipo de fenómenos responsáveis pela presença de partículas intermetálicas, produto da reacção com os cerâmicos, observadas no metal após os ensaios de fundição. O modo de execução destes ensaios está representado na Figura 3.1.

Um cadinho cerâmico ( $\approx 15$  mm, h  $\approx 20$  mm) contendo um pequeno bloco de metal, representado de forma esquemática na Figura 3.1 (a), foi encapsulado num tubo de vidro refractário à base de borosilicato ( $\approx 22$  mm, h  $\approx 65$  mm), Figura 3.1 (b), sob vácuo parcial de  $\approx 0.1$  Pa. A cápsula era envolta em lã refractária de  $Al_2O_3$ , armada com arame flexível de forma a permitir a sua manipulação, e colocada na vertical dentro de um cadinho cerâmico à base de  $Al_2O_3$ , repleto de pó também de  $Al_2O_3$ , Figuras 3.1 (c) e (d), com o intuito de retardar a fusão do vidro. De seguida, a cápsula era colocada à temperatura de ensaio e, após 4 h, retirava-se a cápsula do forno pelo arame, mergulhando-a imediatamente num recipiente com água à temperatura ambiente, Figura 3.1 (d). Durante a transição do forno para o recipiente com água, a cápsula era mantida na posição vertical de forma a evitar o vazamento do metal fundido para fora do cadinho cerâmico ou qualquer outra alteração ao estado original da sua interface.

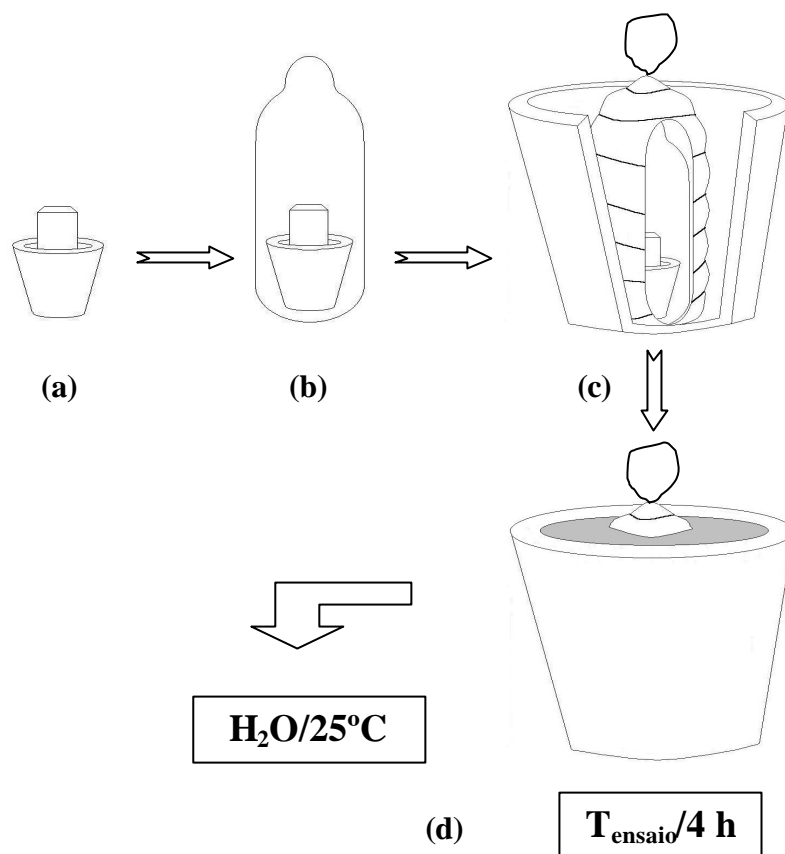


Figura 3.1: Representação esquemática da execução dos ensaios de têmpera: (a) colocação do metal a fundir dentro do cadinho; (b) encapsulamento do conjunto cadinho-metal; (c) revestimento, armação e montagem da cápsula num cadinho maior no seio de lã refractária e pó de  $Al_2O_3$ ; e (d) condições de fundição e têmpera.

### 3.1.4. Preparação metalográfica e análise das interfaces

Os cadinhos cilíndricos contendo o metal fundido eram talhados por 2 cortes centrais perpendiculares, segundo a direcção longitudinal, com um disco diamantado, dividindo a amostra em quartos. Uma das secções assim obtidas era montada numa mistura polimérica composta por araldite e endurecedor, a qual facilitou o seu manuseamento durante as operações de desbaste e polimento.

As interfaces foram inicialmente rectificadas (rectificadora Série 540, Jones and Shipman, Reino Unido) de forma a produzir faces paralelas na estrutura montada, permitindo o recurso ao desbaste e polimento automático (polidora Rotopo-21 com braço



Rotoforce-4, Struers, Dinamarca). O desbaste grosso e fino consistiram na abrasão das amostras por discos diamantados de granulometria correspondente a malhas de 200 e 1200 'mesh', respectivamente. Uma vez que as interfaces eram compostas por materiais dissimilares, o polimento esteve sempre comprometido entre a optimização da superfície dos dois materiais. No entanto, tendo em conta que a zona-de-reacção se formou sempre do lado do cerâmico, o polimento do cerâmico foi privilegiado em detrimento daquele das ligas de alumínio. Por outro lado, a presença do material cerâmico, o qual não é condutor eléctrico, impedia o polimento electrolítico necessário à optimização do polimento da superfície metálica. Assim, o polimento foi executado com suspensões de diamante em três fases, correspondentes às granulometrias de 6, 3 e 1  $\mu$ m. Entre cada fase, as amostras eram limpas com acetona sob acção do ultra-sons e observadas ao microscópico para avaliação da progressão do polimento.

### **3.1.5. Microscopia electrónica de varrimento**

As secções polidas foram observadas com o auxílio do mesmo microscópio electrónico de varrimento, MEV, utilizado na observação das microestruturas dos cerâmicos à base de óxidos. Este equipamento permitiu ainda a análise elementar pontual ou em áreas definidas na amostra através de espectroscopia por energia dispersiva (EDS – 'Electron dispersive spectroscopy') e, quando necessário, observar a distribuição química de alguns elementos de diferente peso atómico nas diferentes fases junto às interfaces através de um detector de electrões retrodispersados.

## **3.2. Resultados**

Todas as interfaces estudadas entre os cerâmicos à base de óxidos e as ligas de alumínio apresentaram algumas características comuns que interessam desde logo referir:

1. A presença de um filme de óxido em redor do metal foi constante. Vestígios deste filme permaneciam à superfície do metal após solidificação, mesmo a partir das

temperaturas mais elevadas, em que ocorria o colapso do filme e a molhabilidade do cerâmico pelo metal era elevada.

2. Nos ensaios de fundição da liga AlSi7Mg, a temperatura de colapso do filme de óxido foi de  $900-950^{\circ}C$ , sendo equivalente à temperatura de transição de uma situação de fraca molhabilidade para boa molhabilidade do cerâmico pelo metal líquido, identificada pelo seu ângulo de contacto (Figura 3.2).

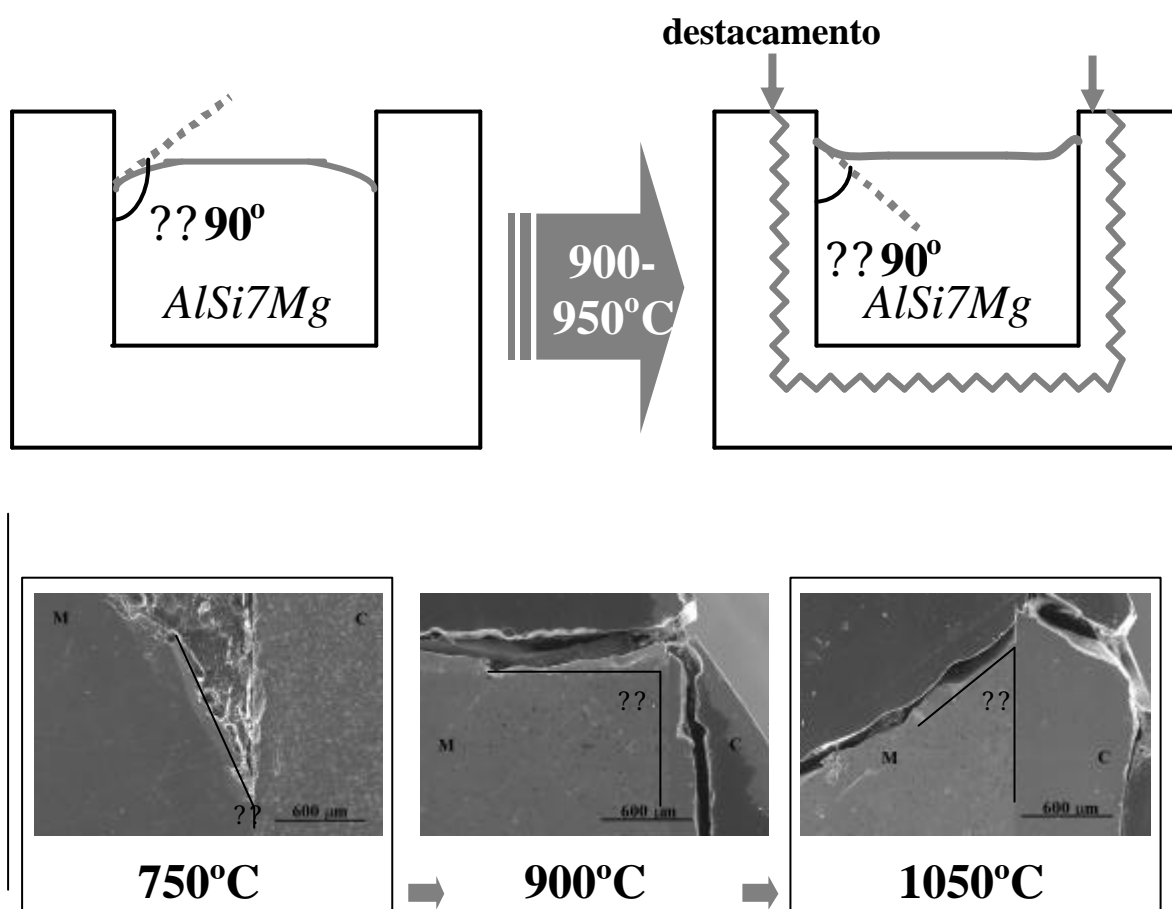


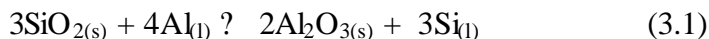
Figura 3.2: Representação esquemática da variação do ângulo de contacto observado entre os cadinhos cerâmicos e a superfície do metal fundido, com a temperatura. A transição na molhabilidade é sustentada por imagens obtidas de algumas interfaces do sistema  $Al_2O_3-SiO_2-BaO/AlSi7Mg$ , com 5%-vol. de BaO, a diferentes temperaturas (C: cerâmico; M: metal).

3. Quando a molhabilidade do cerâmico pelo metal era boa, formava-se uma zona-de-reacção, ZR, de cor mais escura do que o cerâmico, consistindo numa estrutura porosa infiltrada com o metal, estabelecendo, assim, uma forte ligação entre ambos os materiais. Contudo, durante o arrefecimento, era frequente a separação da ZR do cerâmico intacto, devido à discrepância entre os coeficientes de expansão térmica da ZR e do cerâmico base. Este facto sugere que a ZR, infiltrada com o metal líquido, tem um CET superior ao do cerâmico.
4. Deve ser notado que  $\approx 0.4\%$ -at. Mg foi sempre detectado na liga AlSi7Mg e na ZR infiltrada. Por outro lado, o tom cinzento-escuro do interior do cadinho de cobertura denota a ocorrência de evaporação, talvez na forma de AlO e/ou MgO, particularmente mais intensa na fundição da liga AlSi7Mg. No entanto, esta informação é especulativa, apesar de o Mg, quando presente em teores tão baixos, parecer não ter um papel determinante na formação deste tipo de interfaces.

### **3.2.1. O sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-BaO/ligas de alumínio**

#### *3.2.1.1. As reacções interfaciais cerâmico/metal*

Os aluminosilicatos não-dopados ou dopados com BaO, exibiram reactividade muito baixa face às ligas de Al testadas, às temperaturas normais de trabalho em fundição (<800°C). No intuito de acelerar a cinética das reacções, de modo a revelar os efeitos das diferenças composicionais na reactividade, realizaram-se estudos de interacção metal/cerâmico a temperaturas significativamente mais elevadas. Na fundição do alumínio puro foi necessário aumentar consideravelmente a temperatura, de forma a romper o filme de óxido que envolvia o metal fundido. Nestas condições, ocorreu a reacção prevista, tendo em conta a forte reactividade da SiO<sub>2</sub> face ao alumínio líquido, termodinamicamente descrita pela seguinte equação (equação 1.18, anteriormente apresentada no Capítulo 1):



A presença de BaO nos aluminosilicatos, mesmo no caso do menor teor adicionado, originou diferenças significativas na ZR. Duas microestruturas características das interfaces  $Al_2O_3-SiO_2/Al99.98$  (1100°C, 0.5 h) e 5%BaO/Al99.98 (1050°C, 4 h) podem ser observadas nas Figuras 3.3 (a) e (b), respectivamente. A Figura 3.4 mostra claramente a forte influência do BaO na composição da ZR para os sistemas com Al99.98, a temperaturas diferentes.

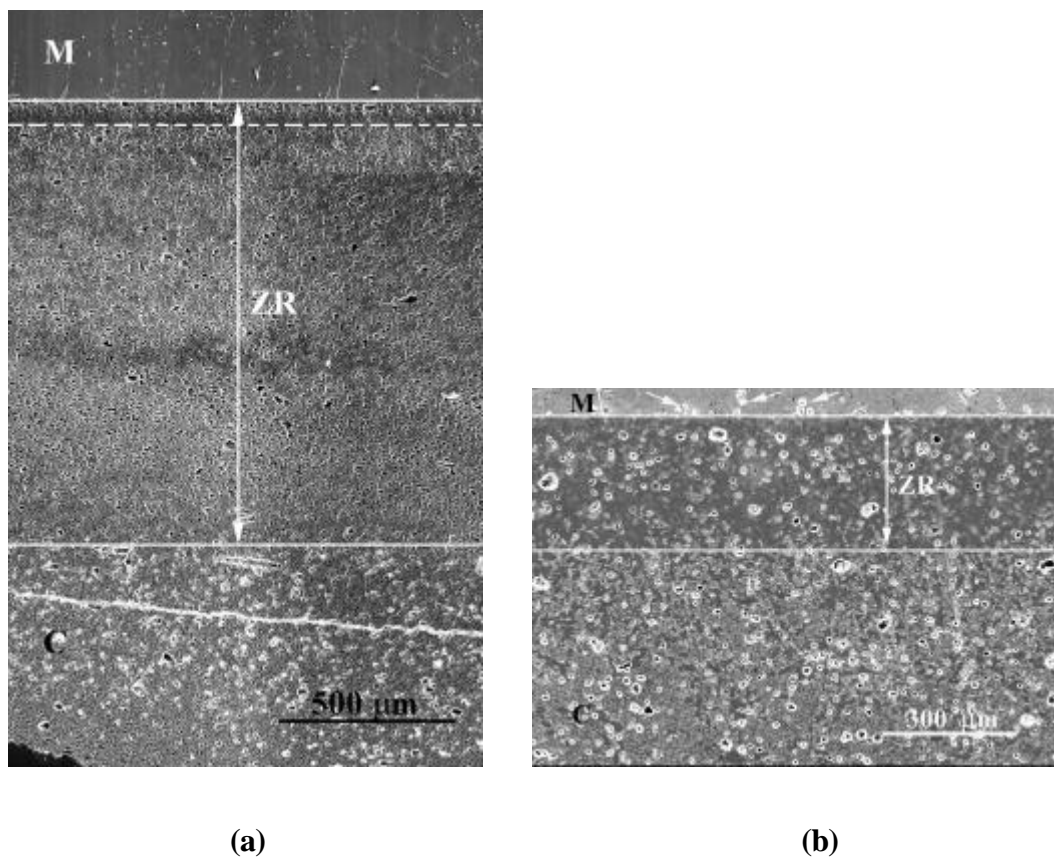


Figura 3.3: Interfaces em (a)  $Al_2O_3-SiO_2/Al99.98$  (1100°C, 0.5 h) e (b) 5%BaO/Al99.98 (1050°C, 4 h); em (b) algumas partículas intermetálicas junto à interface, no lado do metal, são indicadas pelas setas; em (a) a linha a tracejado separa duas zonas na zona-de-reacção de diferentes características. (M: metal; C: cerâmico intacto; ZR: zona-de-reacção.)

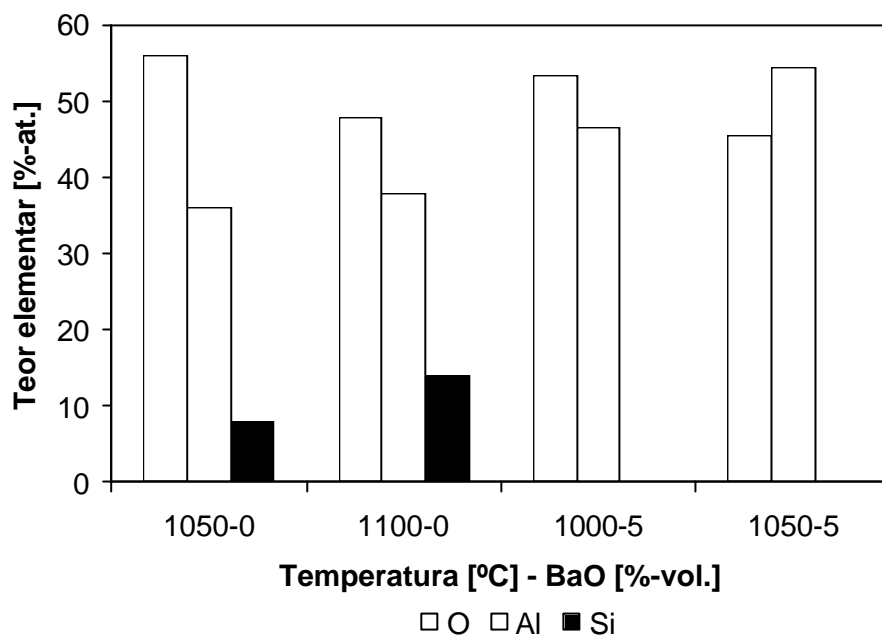


Figura 3.4: Composições atômicas médias das zonas-de-reacção, medidas a  $\approx 10-15 \mu\text{m}$  da interface metal/cerâmico, nos sistemas  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{Al99.98}$  (0.5 h) e 5%BaO/Al99.98 (4h), a diferentes temperaturas.

No cerâmico  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  não-dopado formou-se uma ZR espessa ( $\approx 1.3 \text{ mm}$ ) composta por duas camadas, Figura 3.3 (a). Adjacente ao cerâmico base, encontrava-se uma camada mais larga rica em Si (Figura 3.4). Entre esta camada e o metal, existia uma camada muito fina, a qual deverá ser essencialmente constituída por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  infiltrada com Al, tendo em conta que a razão Al/O era superior à da própria  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por outro lado, o Si reduzido migrou em direcção ao metal, onde foi detectado um gradiente descendente na sua concentração, com o aumento da distância à camada interfacial infiltrada.

No caso dos aluminossilicatos dopados com 5%-vol. BaO, a ZR formada era consideravelmente mais fina e uniforme, mesmo após tempos de contacto bastante mais prolongados (Figura 3.3 b). Contudo, tendo em conta o elevado teor de Al detectado na ZR (Figura 3.4), parece ter ocorrido infiltração e reacção intensa nesta camada fina. Apesar disso, não foi possível detectar qualquer vestígio de Si quer na ZR quer no metal. Este facto, e a presença de pequenas partículas intermetálicas do sistema ternário Al-Ba-Si aderentes à interface, no lado do metal (Figura 3.3 b), constituem as características mais importantes das interfaces 5%BaO/Al99.98.

As imagens mais representativas das interfaces observadas no sistema 5%BaO/AlSi7Mg são apresentadas nas Figuras 3.5 e 3.6. Neste sistema, a espessura da ZR, assim como a sua microestrutura, era semelhante à do sistema 5%BaO/Al99.98, para temperaturas e tempos de contacto similares. Foram observadas partículas intermetálicas do sistema Al-Ba-Si aderentes e distribuídas de forma mais regular na interface, assim como dispersas no metal, em toda a gama de temperaturas, para tempos de contacto de 4 h (Figura 3.5) e de 24 h (Figura 3.6) .

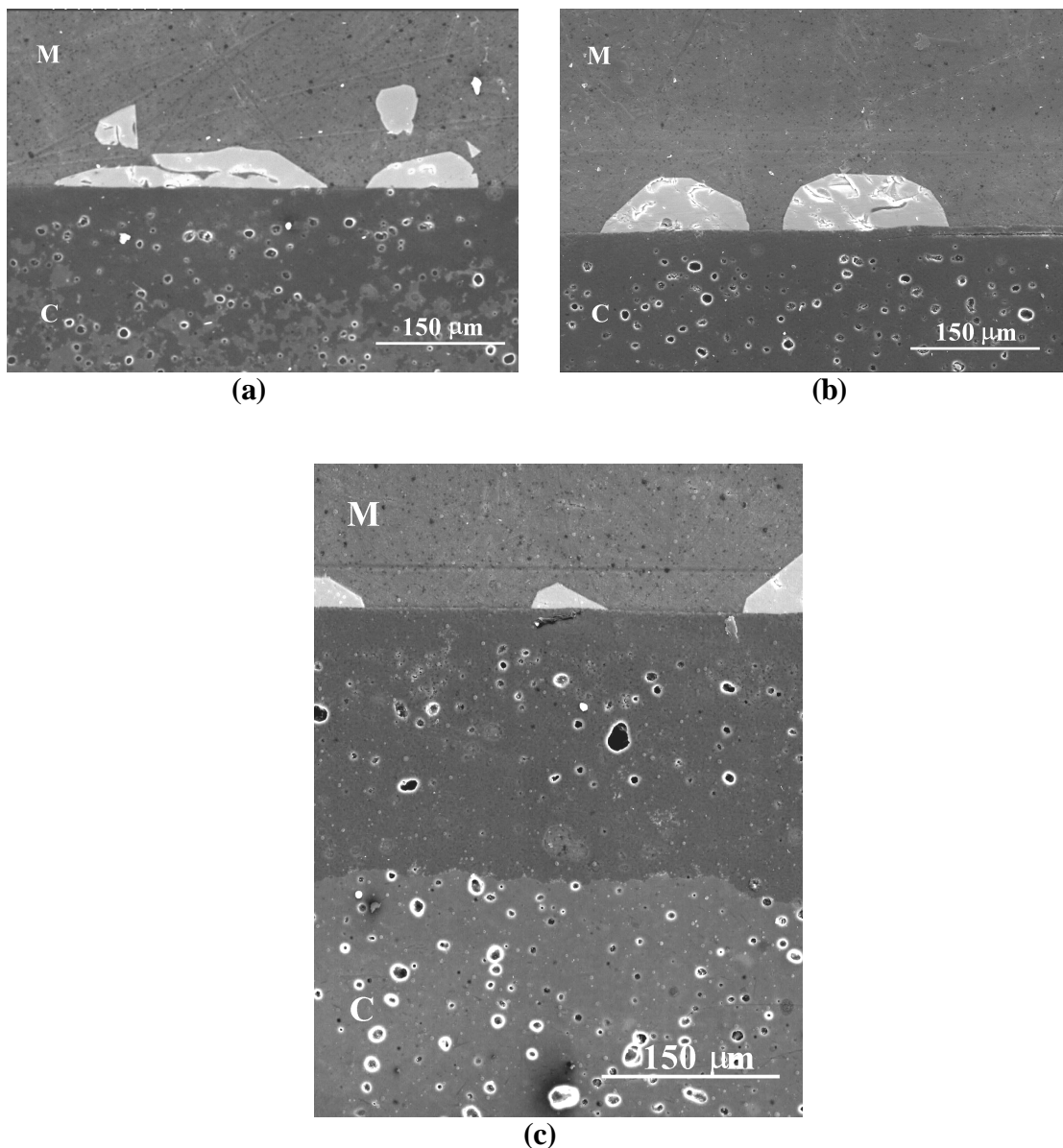


Figura 3.5: Microestruturas das zonas-de-reacção observadas no sistema 5%BaO/AlSi7Mg, após 4 h à temperatura de: (a) 850°C, (b) 950°C e (c) 1000°C. (M: metal; C: cerâmico intacto.)

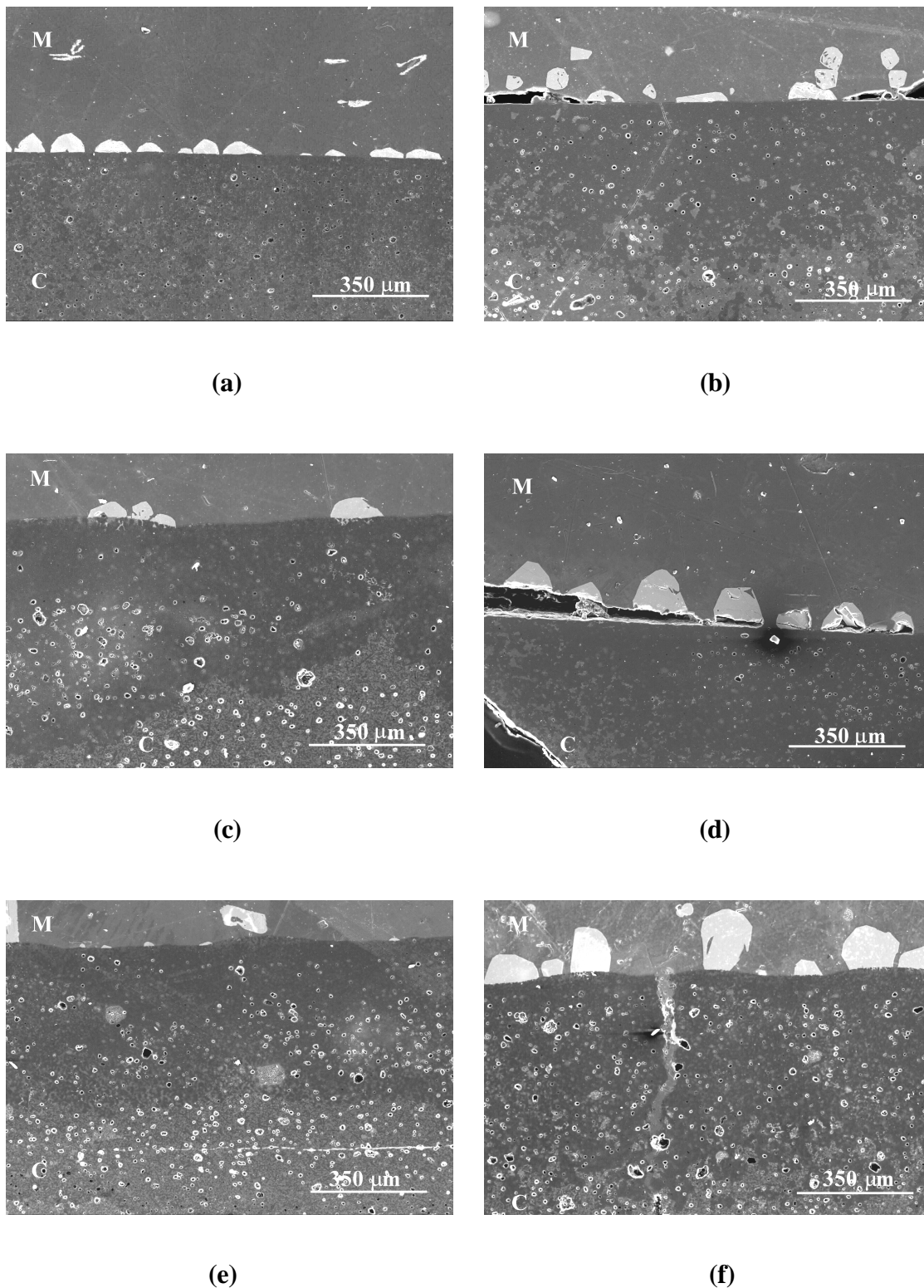


Figura 3.6: Microestruturas da zona-de-reacção observada no sistema 5%BaO/AlSi7Mg, após 24 h à temperatura de: (a) 750°C, (b) 800°C, (c) 850°C, (d) 900°C, (e) 975°C e (f) 1050°C. (M: metal; C: cerâmico intacto.)

A Figura 3.7 mostra a tendência geral da evolução da espessura da ZR com o tempo de contacto e a temperatura, no sistema 5%BaO/AlSi7Mg.

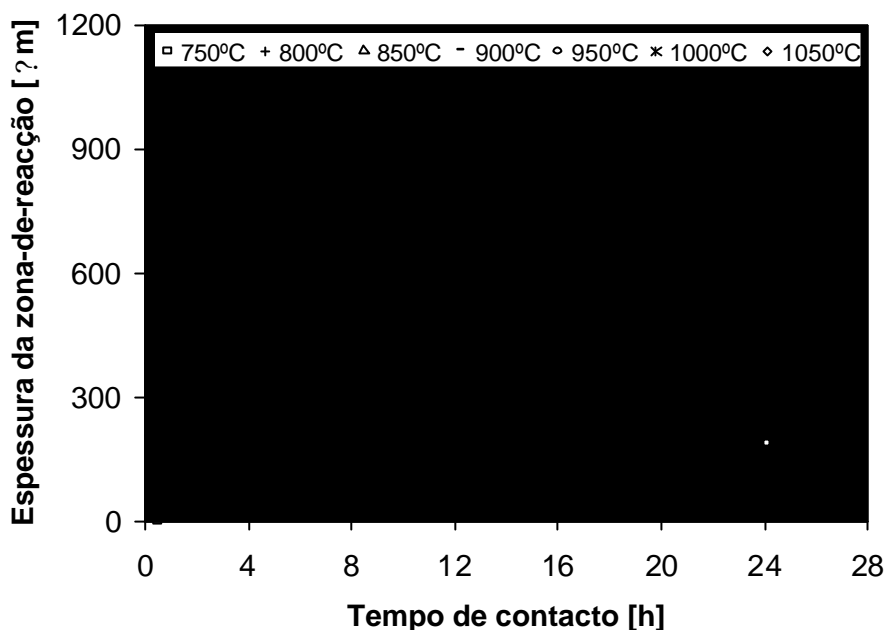


Figura 3.7: Dependência da espessura da zona-de-reacção da temperatura e do tempo de contacto para o sistema 5%BaO/AlSi7Mg. A partir dos resultados experimentais, sugerem-se regiões térmicas de previsão da espessura da zona-de-reacção, em função do tempo de contacto cerâmico/metal.

De acordo com estes resultados experimentais, o mecanismo de reacção parece iniciar-se com a infiltração do metal líquido no cerâmico, seguida da redução da sílica, presente sob a forma de fase vítrea e cristobalite,  $\beta$ - $SiO_2$ , e do BaO pelo Al, devida à maior afinidade deste elemento pelo oxigénio. As diferenças na concentração de metais entre o cerâmico infiltrado e o metal fundido fazem com que os elementos reduzidos, Si e Ba resultantes da reacção, difundam através do metal infiltrado, deixando para trás uma ZR porosa à base de  $Al_2O_3$ . No caso de aluminosilicatos não dopados, o gradiente de concentração de Si ao longo do metal confirma esta hipótese. No caso dos cerâmicos dopados com BaO, os elementos Ba e Si resultantes da redução do cerâmico precipitam conjuntamente com o Al sob a forma de partículas intermetálicas Al-Ba-Si, encontradas quer na interface quer no metal.



Figura 3.8: Dependência da espessura da zona-de-reacção da força da gravidade exercida sobre a coluna de metal contra a parede do cerâmico, para o sistema 5%BaO/AlSi7Mg, após 4 h a 1050°C. As interfaces apresentadas dizem respeito às secções obtidas para distâncias de ? (a) 0, (b) 2, (c) 4, (d) 6 e (e) 7 cm, medidas a partir da base de cadinho.

A Figura 3.8 mostra os resultados da avaliação da influência do peso do metal líquido, representada pela altura da coluna de metal relativamente à base do cadinho, na profundidade de infiltração no sistema 5%BaO/AlSi7Mg, revelada pela espessura da ZR formada.

A espessura da ZR medida na base do cadinho, Figura 3.8 (a), foi equivalente àquela observada ao longo da altura do cadinho infiltrado. Nas condições de ensaio testadas, para o volume de metal fundido, altura atingida e área de contacto com o cerâmico envolvidos neste ensaio, o peso do metal líquido não produziu alterações significativas na espessura da ZR. Para além disso, todas estas interfaces apresentaram o mesmo tipo de partículas intermetálicas aderentes à interface do lado do metal, referidas anteriormente para o sistema 5%BaO/AlSi7Mg.

### 3.2.1.2. A influência do teor de BaO

A Figura 3.9 mostra a dependência da espessura da zona-de-reacção na temperatura para os aluminosilicatos dopados com diferentes teores de BaO, bem como a sua relação com a fracção volúmica de porosidade presente no cerâmico.

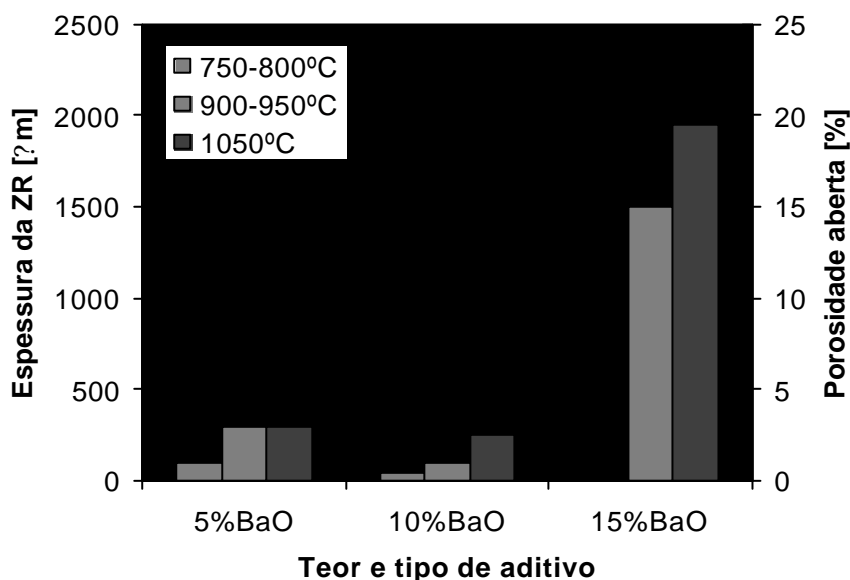
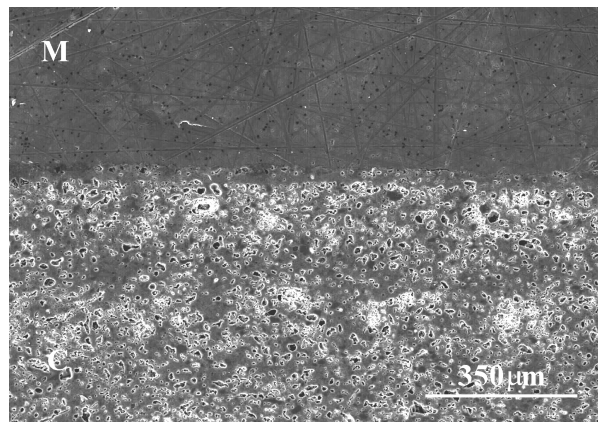
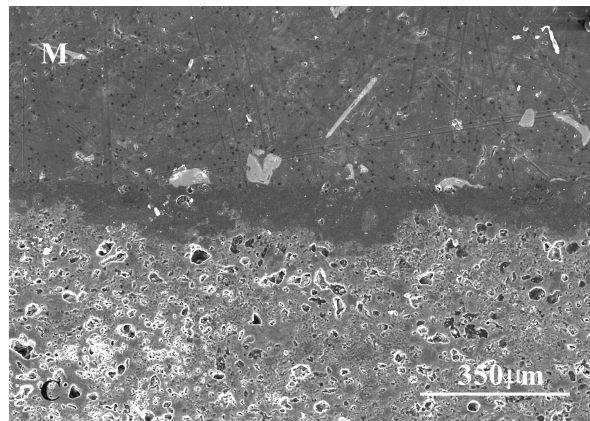


Figura 3.9: Influência do teor de BaO da espessura da zona-de-reacção, formada após 4 h de contacto entre o cerâmico e a liga AlSi7Mg, a várias temperaturas. A fracção volúmica de porosidade aberta de cada composição está também representada.

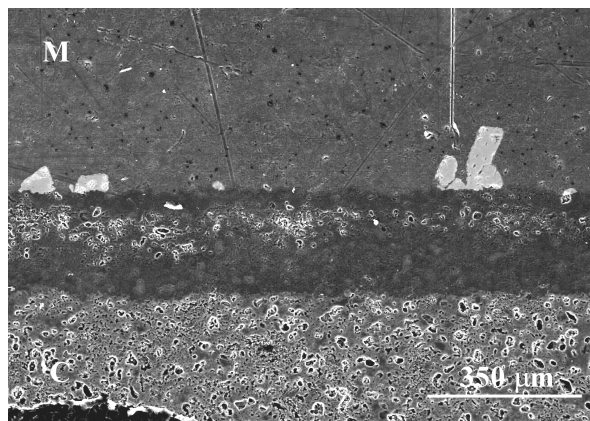
As microestruturas típicas das interfaces dos sistemas 10%BaO/AlSi7Mg e 15% BaO/AlSi7Mg são apresentadas nas Figuras 3.10 e 3.11, respectivamente.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.10: Microestruturas das zonas-de-reacção observadas no sistema 10%BaO/AlSi7Mg, após 4 h, às temperaturas de: (a) 750°C, (b) 900°C e (c) 1050°C. (M: metal; C: cerâmico intacto.)

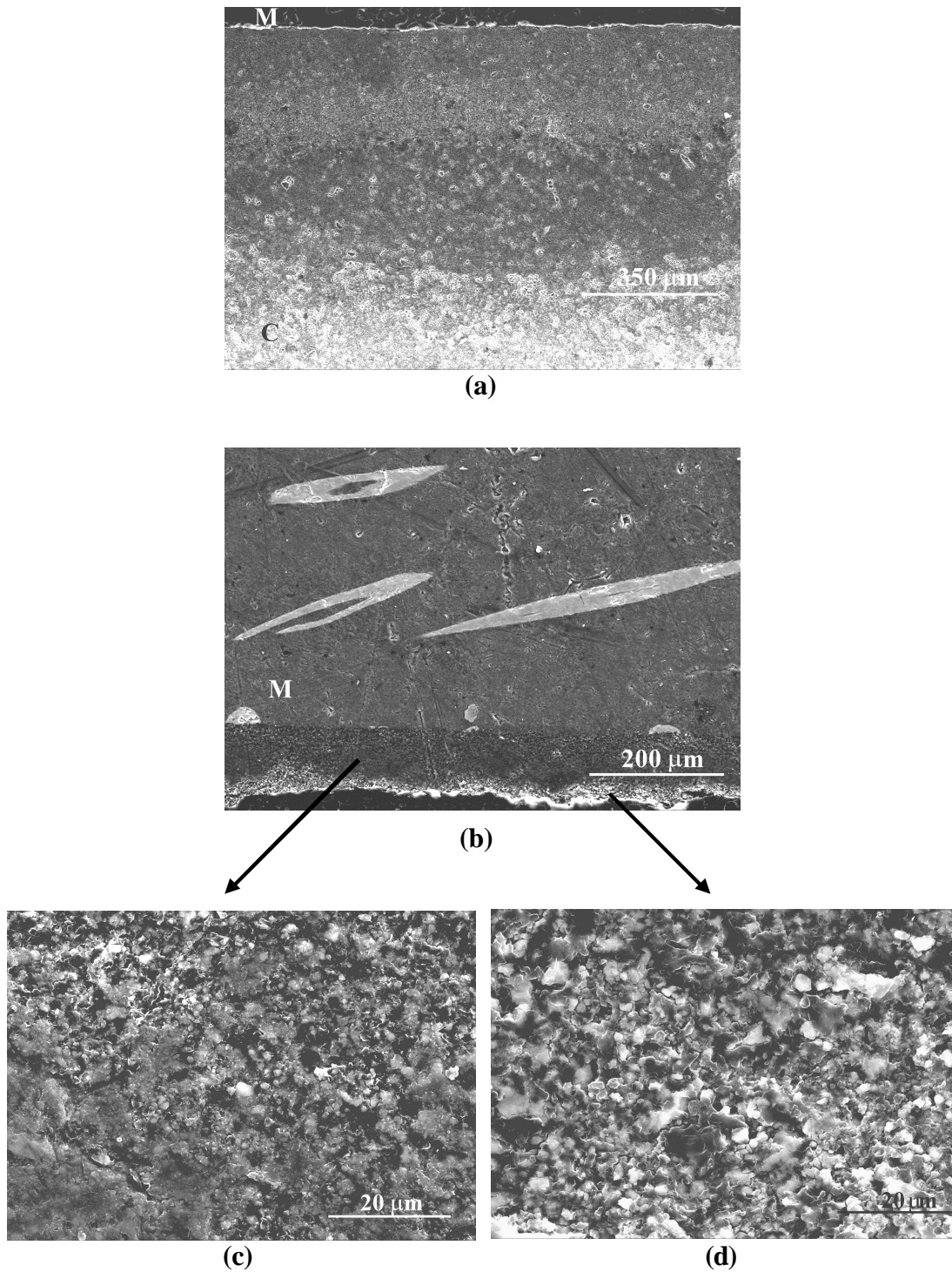


Figura 3.11: Microestruturas das zonas-de-reacção observadas no sistema 15%BaO/AlSi7Mg, após 4 h, às temperaturas de (a) 900°C e (b) 1050°C. Pormenores observados na zona-de-reacção em (b), junto à interface (c), e numa posição afastada da interface (d), são também apresentados. Para cada imagem, foi adoptada a ampliação mais representativa. (M: metal; C: cerâmico intacto.)

As ZRs mais finas formaram-se no sistema dopado com 10%-vol. BaO, provavelmente devido aos reduzidos teor de porosidade aberta e tamanho de poro, Figura 2.8, e à estabilidade da fase cristalina  $BaAl_2Si_2O_8$ , Figura 2.5 (a). Na verdade, apesar de a composição dopada com 5%-vol. de BaO apresentar apenas 5.33% de porosidade aberta, a presença de poros de maiores dimensões e de uma fase vítrea intergranular foram responsáveis pelo esboroamento do cerâmico pelo metal líquido. No cerâmico com 15%-vol. BaO, embora não se tenha formado qualquer ZR às temperaturas mais baixas, ocorreu profunda reacção a temperaturas elevadas (Figura 3.11). A maior fracção de porosidade aberta deste cerâmico (23.5% de poros), representando um aumento da rugosidade superficial em relação às outras composições com BaO, dificultou a molhabilidade do cerâmico pelo metal líquido a baixas temperaturas (até 900-950°C), às quais a presença do filme de  $Al_2O_3$  que envolve o metal líquido terá reforçado este efeito. Pelo contrário, quando este filme se rompe, a infiltração do metal é favorecida pela elevada fracção de porosidade presente no cerâmico, muito superior à das outras composições cerâmicas dopadas com BaO. Nestas interfaces também se observaram partículas intermetálicas Al-Ba-Si aderentes à interface adjacente ao metal, Figuras 3.10 (b) e (c), ou dispersas no metal, Figuras 3.10 (b) e 3.11 (b), com composições similares àquelas detectadas nos sistemas com cerâmicos dopados com 5%-vol. de BaO.

A Figura 3.12 apresenta a composição elementar da ZR no sistema  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ -BaO/AlSi7Mg detectada (a) junto à interface, e (b) junto do cerâmico intacto, e a sua dependência na concentração de BaO e na temperatura.

As diferenças entre as Figuras 3.12 (a) e (b) são mais pronunciadas para teores de BaO mais reduzidos e temperaturas mais baixas. De uma forma geral, a ZR perto do metal é rica em Al, Figura 3.12 (a). Para teores de BaO mais elevados, foi detectado Si na ZR perto do metal. Ba nunca foi detectado na ZR, excepto no sistema 15%BaO/AlSi7Mg a baixas temperaturas, às quais a molhabilidade do cerâmico e a sua infiltração pelo metal líquido foram limitadas pela porosidade e pelo filme de óxido.

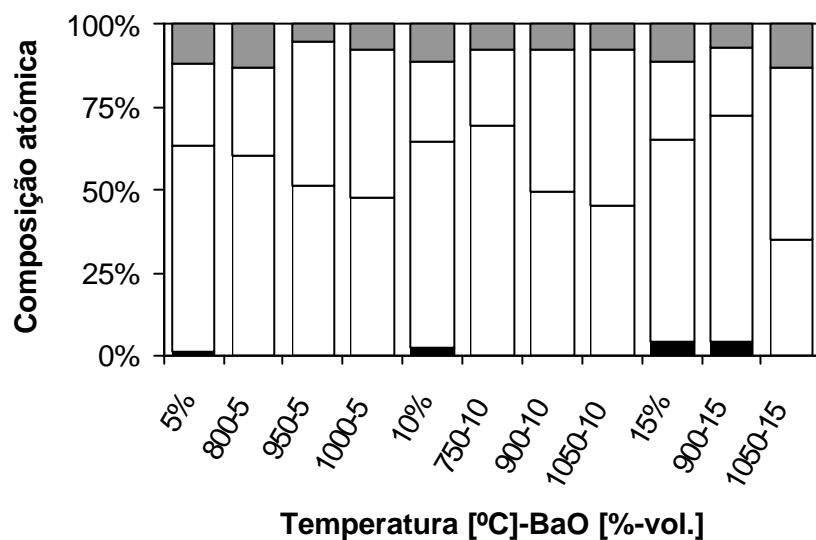
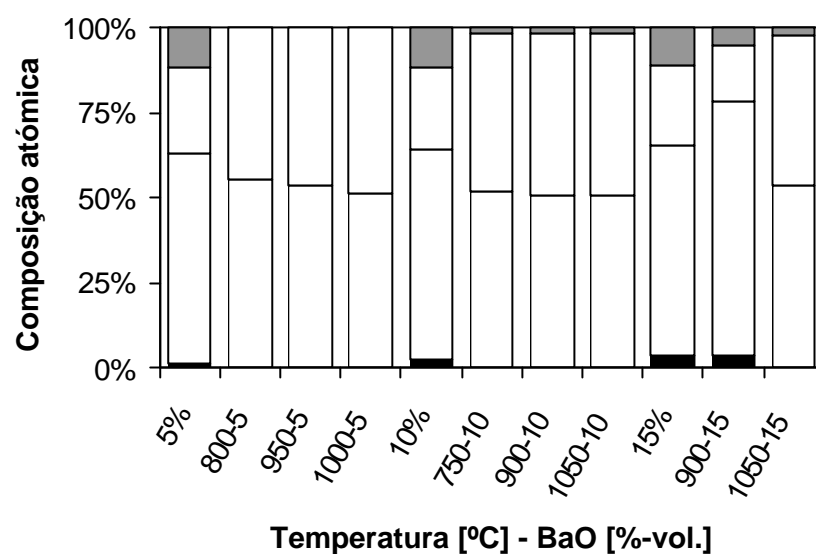


Figura 3.12: Composição atômica média da zona-de-reacção no sistema  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $BaO/AlSi_7Mg$  (a) junto à interface, e (b) junto do cerâmico intacto, para diferentes teores de  $BaO$  e temperaturas. As composições dos cerâmicos-base também são apresentadas.

Em termos de resistência química ao ataque pelo metal fundido, a presença de fases cristalinas em composições cerâmicas deve ser benéfica, devido à sua superior estabilidade

e à corrosão lenta e uniforme que lhes é característica. Na verdade, no caso de cerâmicos dopados com 5%-vol. BaO, a presença de fase vítrea parece ter conduzido ao ataque intenso e intergranular pelas ligas de Al, resultando em ZRs mais irregulares. Todavia, o efeito positivo da cristalinidade elevada dos cerâmicos dopados com 15%-vol. BaO, parece ter sido anulado pela elevada fracção volúmica de poros presente, responsável pela infiltração excessiva. Nesta perspectiva, os cerâmicos dopados com cerca de 10%-vol. BaO parecem representar uma melhor solução de compromisso, apresentando ZRs de menor espessura devido à estabilidade das fases cristalinas presentes e à fracção de porosidade reduzida.

### *3.2.1.3. Os compostos intermetálicos do sistema ternário Al-Ba-Si*

A formação de partículas Al-Ba-Si ocorreu em todos os sistemas cerâmico/metal até agora estudados, desde que o cerâmico contivesse BaO e estivessem criadas condições de boa molhabilidade. De acordo com os resultados apresentados anteriormente, Ba e Si, resultantes da redução de BaO e SiO<sub>2</sub> pelo Al, concentraram-se exclusivamente nestas partículas. O número de precipitados foi superior nos sistemas com AlSi7Mg.

Um factor importante, e revelador do mecanismo de formação destas partículas, é a diferença na composição entre as partículas que se encontravam aderentes à interface e aquelas dispersas no metal, determinadas por EDS como sendo 30Al-12Ba-58Si e 40Al-20Ba-40Si (%-at.), respectivamente. De acordo com o diagrama de fases ternário Al-Ba-Si (Figura 3.13; Petzow, 1998), a 500°C, esta última composição corresponde ao composto intermetálico  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>BaSi<sub>2</sub>. Este diagrama prevê precipitação destes compostos a temperaturas compreendidas entre 1400°C e 647°C (?10°C) para concentrações atómicas de Al de ? 40-98%.

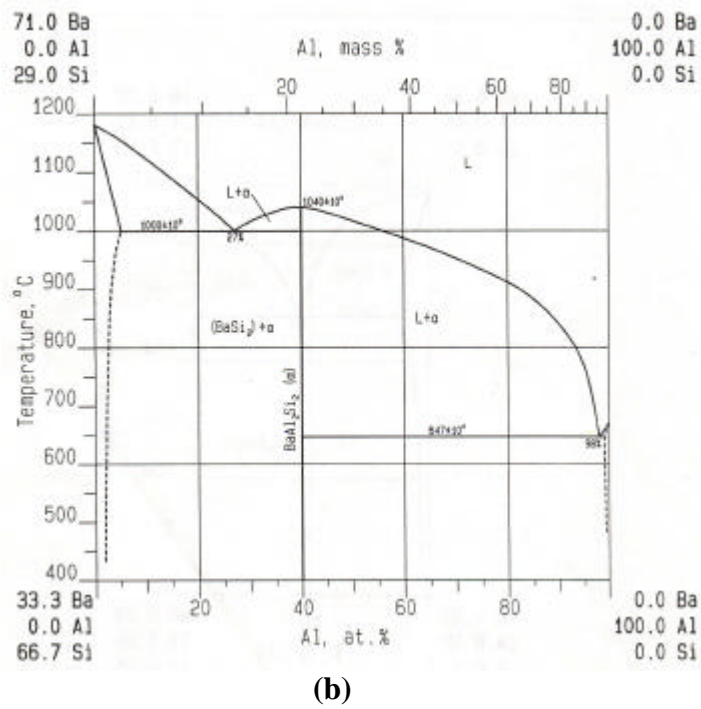
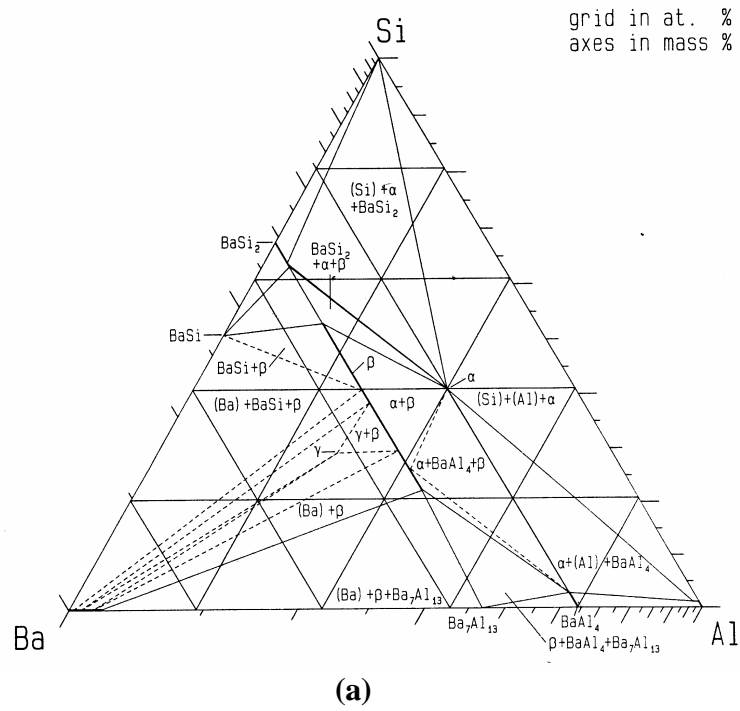


Figura 3.13: (a) Diagrama de fases ternário Al-Si-Ba; secção isotérmica a 500°C. (b) Sistema pseudobinário  $\text{BaSi}_2$ -Al (Petzow, 1988).



Junto à interface, estas partículas intermetálicas apresentavam uma geometria tipo “ilha”, Figuras 3.5, 3.6 e 3.14 (a), aderentes à ZR. Quando dispersas no metal, as partículas  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{BaSi}_2$  apareciam alongadas e gemelares, encontrando-se preenchidas com liga de alumínio e atingindo dimensões consideráveis, que podiam ir para além de 1 mm (Figuras 3.14 (c) e (d)).

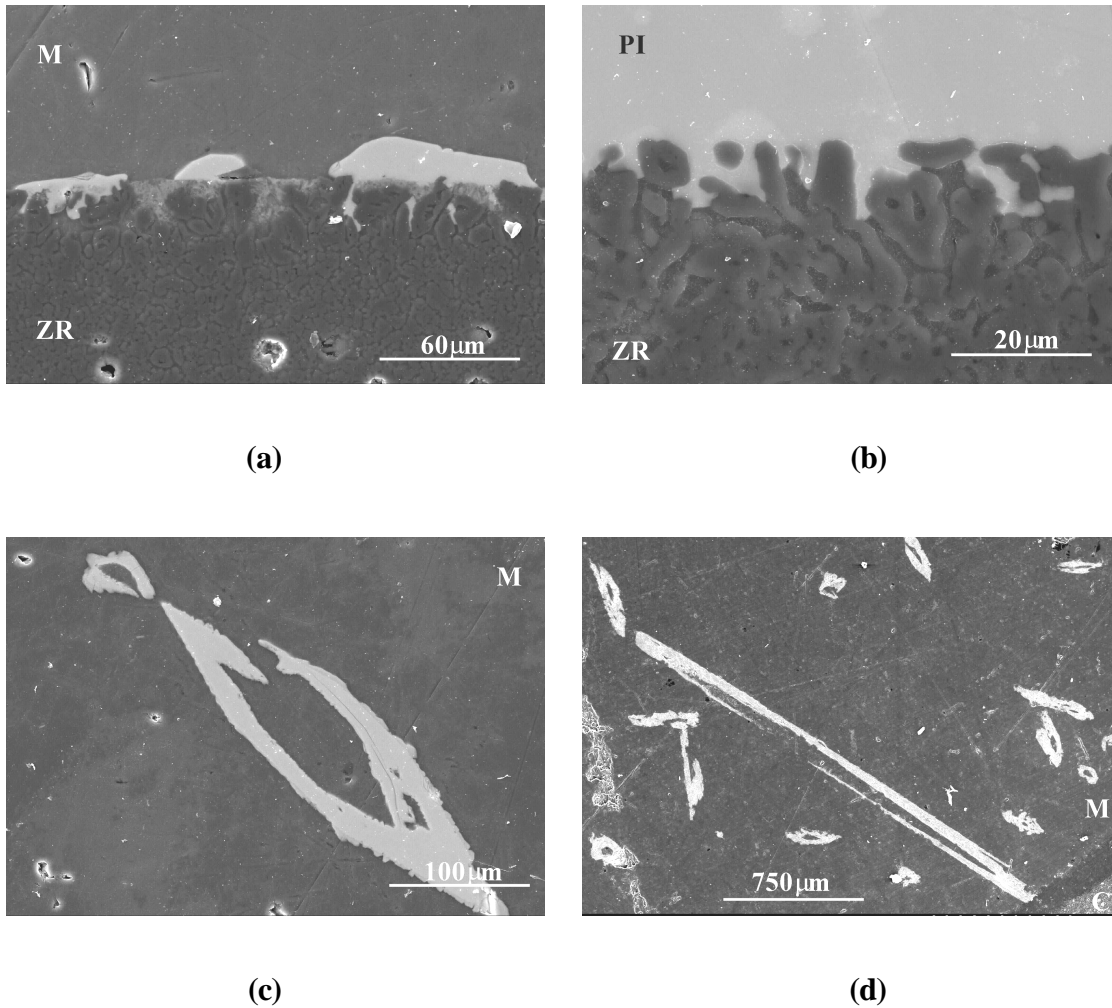


Figura 3.14: Imagens das partículas intermetálicas Al-Ba-Si observadas no sistema 5%BaO/AlSi7Mg aderentes à interface (a, b) e dispersas no metal (c, d) (a e c: 850°C/24 h, b: 1050°C/24 h, d: 1050°C/4 h). Para cada imagem, foi adoptada a ampliação mais representativa. (M: metal; C: cerâmico intacto; ZR: zona-de-reacção; PI: partícula intermetálica.)

Estas partículas intermetálicas parecem afectar a cinética da reacção. As curvas descritas na Figura 3.7 sugerem uma evolução aproximadamente linear para a espessura da ZR com a temperatura, para tempos de contacto curtos ( $\leq 4$  h) e temperaturas inferiores a  $950^\circ\text{C}$ , enquanto que, para temperaturas mais elevadas e/ou tempos de contacto mais longos, a evolução adquire um comportamento exponencial. Este comportamento pode ser atribuído ao processo de precipitação na interface das partículas intermetálicas Al-Ba-Si e do seu destacamento a temperaturas mais elevadas, contribuindo assim para acelerar a infiltração de Al na ZR.

Os ensaios de têmpera foram executados com o intuito de averiguar se a formação das partículas intermetálicas resultava de fenómenos de solidificação à velocidade de arrefecimento do forno ou, pelo contrário, se estas partículas eram formadas à temperatura de ensaio. De acordo com os resultados da Figura 3.15, nos sistemas temperados a partir de uma temperatura de  $1050^\circ\text{C}$ , as partículas de composição  $\gamma$ - $Al_2BaSi_2$  apareceram dispersas na matriz do metal, com distribuição homogénea. Neste caso, as partículas apresentam dimensões muito reduzidas e uma morfologia poliédrica completamente diferente da morfologia lamelar observada após arrefecimento natural, mantendo-se, todavia, o seu carácter gemelar. Para além disso, e tal como mostram estas imagens obtidas com electrões retrodispersados, Figura 3.15, as partículas intermetálicas com Ba, que aparecem em tonalidades mais claras devido ao elevado peso atómico deste elemento, foram encontradas em grandes quantidades dispersas no metal e à superfície de bolhas de grande diâmetro, formadas preferencialmente à superfície do metal, possivelmente devido a trocas gasosas com a atmosfera durante o arrefecimento rápido.

Por outro lado, após um ensaio de têmpera realizado à temperatura de  $1250^\circ\text{C}$ , bastante afastada da curva de *liquidus* do sistema ternário Al-Ba-Si, Figura 3.13 (b), estas partículas poliédricas continuaram a ser observadas, Figura 3.16. Este facto revela que a formação das partículas resulta, nestas condições, do rearranjo atómico dos elementos presentes no metal fundido durante o processo de solidificação, podendo, às temperaturas mais baixas ensaiadas com arrefecimento natural, sobrepor-se à formação natural das partículas, prevista no diagrama de fases Al-Si-Ba ( $T < 1040^\circ\text{C} \leq 10^\circ\text{C}$ ).

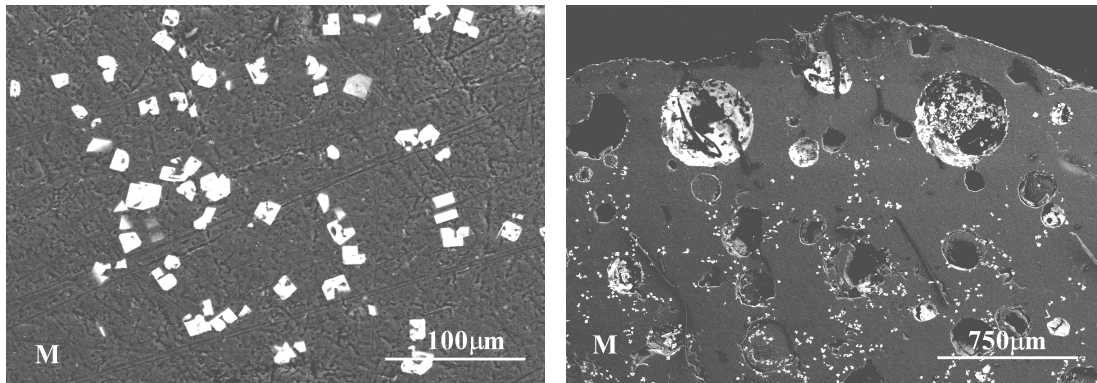
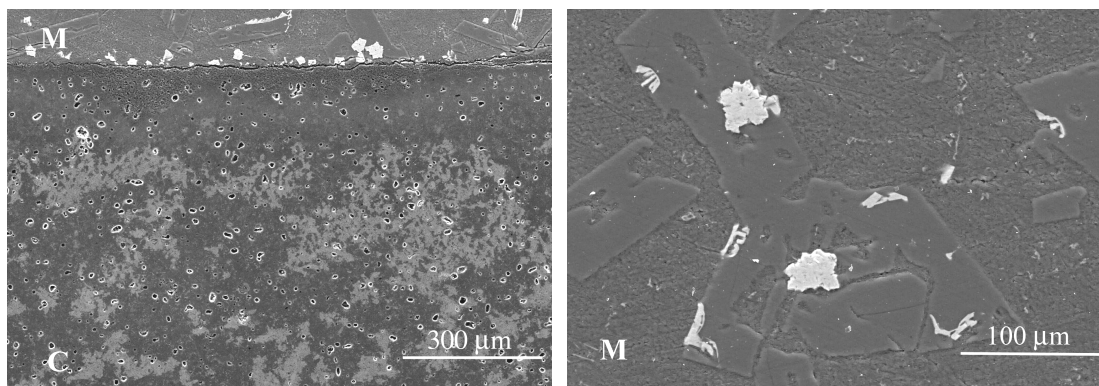


Figura 3.15: Imagens das partículas intermetálicas de composição  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{BaSi}_2$  do sistema 5%BaO/AlSi7Mg, obtidas por difracção de electrões retrodispersados, EDS, após têmpera ( $1050^\circ\text{C}/4\text{ h}$ ). (M: metal.)



(a)

(b)

Figura 3.16: (a) Microestrutura da zona-de-reacção do sistema 5%BaO/AlSi7Mg após têmpera ( $1250^\circ\text{C}/4\text{h}$ ) e (b) pormenor da estrutura de solidificação do metal, onde se pode observar que as partículas intermetálicas de composição  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{BaSi}_2$  se encontram no interior de lamelas de Si formadas na própria liga. (M: metal; C: cerâmico intacto.)

### 3.2.2. Os sistemas $Al_2O_3$ - $SiO_2$ -Ba(Mg, Ca)O/liga AlSi7Mg

Na secção anterior foram apresentados os resultados dos ensaios de corrosão dos cerâmicos à base de aluminosilicatos dopados com BaO pelo alumínio puro e pela liga de alumínio AlSi7Mg fundidos. A influência do aditivo BaO na composição e microestrutura dos cerâmicos e, principalmente, na sua reactividade face ao metal fundido foi considerada determinante. No entanto, a presença de partículas intermetálicas Al-Ba-Si, cujo destacamento da interface, a temperaturas e/ou tempos de contacto relativamente elevados, parece acelerar a deterioração do cerâmico e a contaminação do metal, impuseram a procura de alternativas. Com este objectivo, testou-se a reactividade dos cerâmicos dopados com 5%-vol. MgO ou CaO face à liga AlSi7Mg, por se constatar que esta liga possuía um maior poder de infiltração às temperaturas normais de fundição, devido à sua maior fluidez.

As Figuras 3.17 e 3.18 apresentam as microestruturas características das interfaces entre os cerâmicos dopados com MgO e CaO e a liga AlSi7Mg, a 900°C e 1050°C durante 4 h.

No caso particular dos cerâmicos dopados com MgO, Figura 3.17, formaram-se ZRs espessas a 900 e 1050°C (560 e 650  $\mu$ m, respectivamente), não se tendo verificado qualquer reacção a temperaturas inferiores. Tal como para os cerâmicos dopados com 15%-vol. de BaO, a elevada porosidade desta composição cerâmica terá contribuído para o aumento da tensão interfacial cerâmico/metal, equivalente à existência de uma superfície rugosa. No entanto, às temperaturas mais elevadas, o rompimento do filme superficial do metal líquido e a sua consequente infiltração profunda por entre os poros da estrutura cerâmica foram responsáveis pela intensa reacção cerâmico/metal. A microestrutura da ZR formada era consideravelmente distinta daquela do cerâmico base. A fácil penetração do metal fundido na estrutura do cerâmico e a diferença entre coeficientes de expansão térmica das duas fases terá provocado, durante o arrefecimento, o aparecimento de fissuras que se propagaram paralelamente à interface.

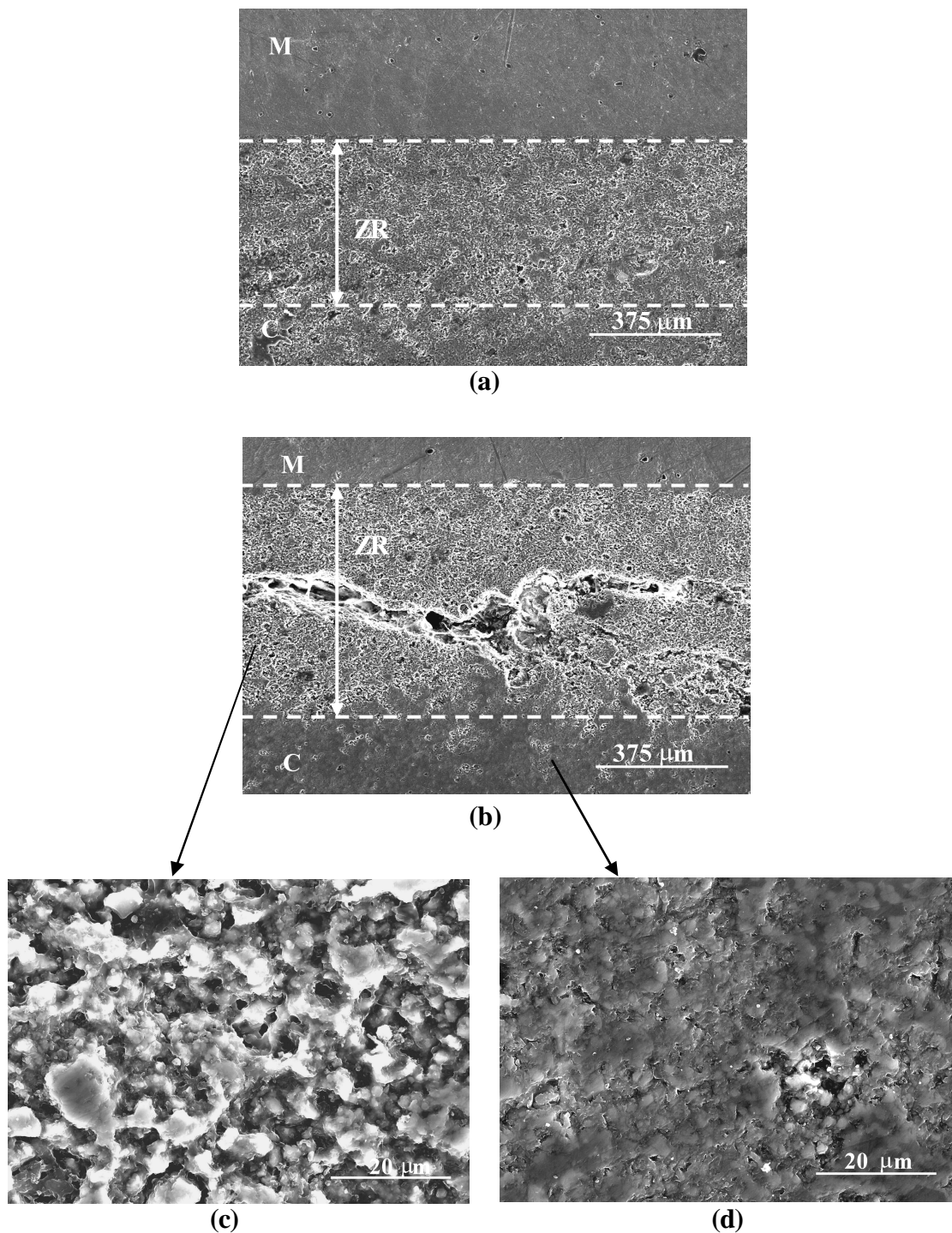


Figura 3.17: Microestruturas das zonas-de-reacção observadas no sistema 5%MgO/AlSi7Mg, após 4 h, às temperaturas de: (a) 900°C; e (b) 1050°C. Pormenores da zona-de-reacção observada em (b), junto à interface, (c), e afastado da interface, (d), são também apresentados. (M: metal; C: cerâmico intacto.)

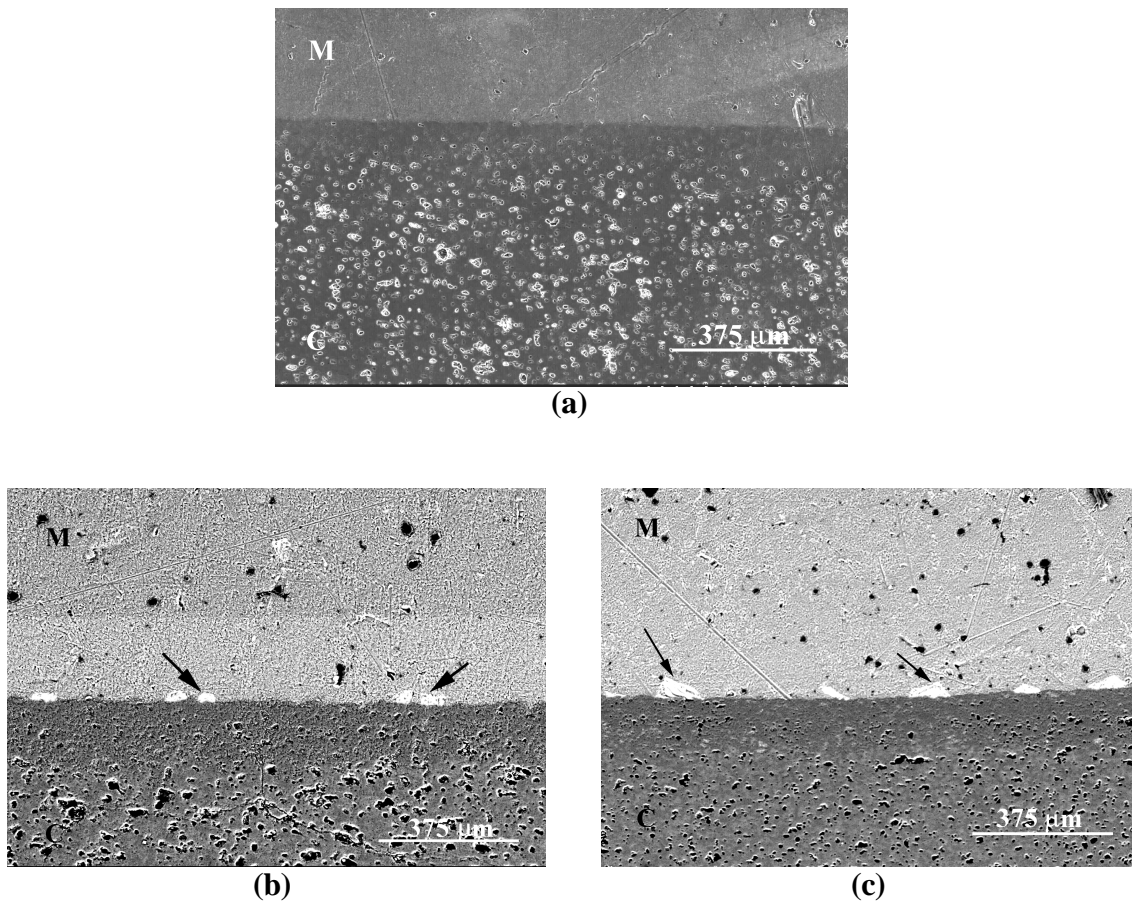


Figura 3.18: Microestrutura da zona-de-reacção do sistema 5%CaO/AlSi7Mg, (a), obtida por SEM, após 4 h à temperatura de 900°C. A espessura das zonas de reacção e a localização de partículas intermetálicas  $\gamma\text{-Al}_2\text{CaSi}_2$  observadas, após 4 h, às temperaturas de (b) 900°C, e (c) 1050°C, foram reveladas por análise por electrões retrodispersados. As partículas intermetálicas  $\gamma\text{-Al}_2\text{CaSi}_2$  são indicadas pelas setas. (M: metal; C: cerâmico intacto.)

Pelo contrário, a estrutura densa dos cerâmicos dopados com 5%-vol. de CaO impediu a infiltração do fundido, o que resultou numa ZR mais fina e com uma microestrutura similar à do cerâmico base, Figura 3.18. Em relação à ZR formada nos cerâmicos dopados com MgO, Figura 3.17, a ZR formada nos cerâmicos dopados com CaO é mais fina e menos bem definida do que aquela. Este facto deve-se à reduzida fracção de porosidade e à elevada cristalinidade destes aluminosilicatos, em oposição ao

efeito de esboroamento intergranular fomentado pela fase vítrea presente na composição dopada com 5%-vol. de BaO.

A influência da temperatura e do tipo de óxido dopante na espessura das ZRs é mostrada na Figura 3.19, para um teor de 5%-vol. de aditivo na composição cerâmica. A fracção volúmica de porosidade aberta existente em cada cerâmico está também representada.

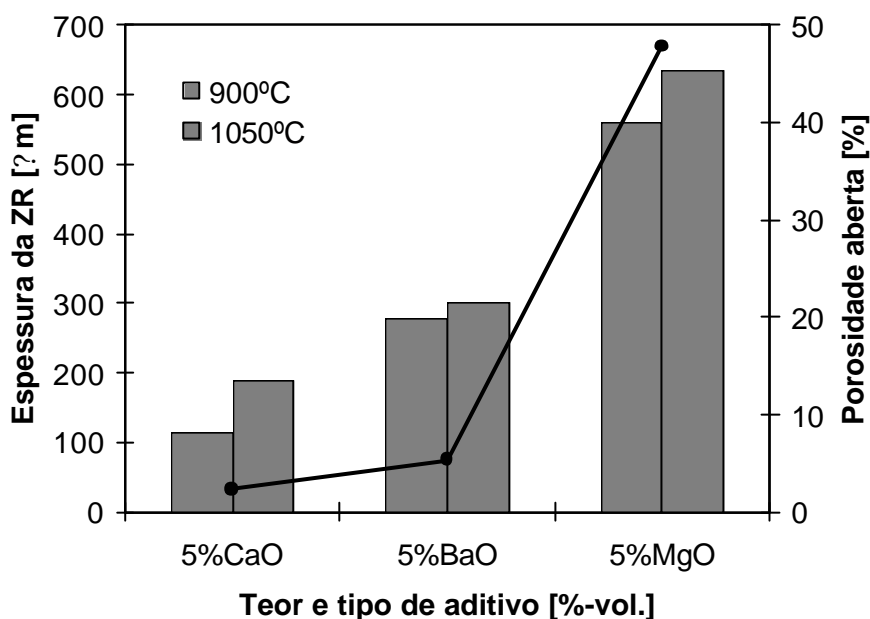


Figura 3.19: Influência da temperatura e do tipo de aditivo da composição na espessura da zona-de-reacção (tempo de contacto de 4 h).

De acordo com as figuras anteriores, e tendo em conta os resultados relativos à composição com BaO, apresentados na secção precedente, para uma mesma temperatura e tempo de contacto, a espessura da ZR seguiu a sequência MgO >> BaO > CaO. Por outro lado, no caso da interface 5%MgO/AlSi7Mg, o fundido manteve-se homogéneo, enquanto que foram observadas partículas metálicas nas interfaces que envolvem os cerâmicos dopados com CaO, Figura 3.18, tal como se tinha observado nas interfaces com BaO. Todavia, ao contrário do que foi observado anteriormente para os aluminosilicatos dopados com BaO, no caso daqueles dopados com CaO estas partículas encontravam-se apenas aderentes à interface e possuíam uma composição atómica bem definida como 40Al-20Ca-

40Si, a qual, de acordo com o diagrama de fases ternário Al-Ca-Si, Figura 3.20, coincide com a fase  $\gamma$ - $Al_2CaSi_2$ .

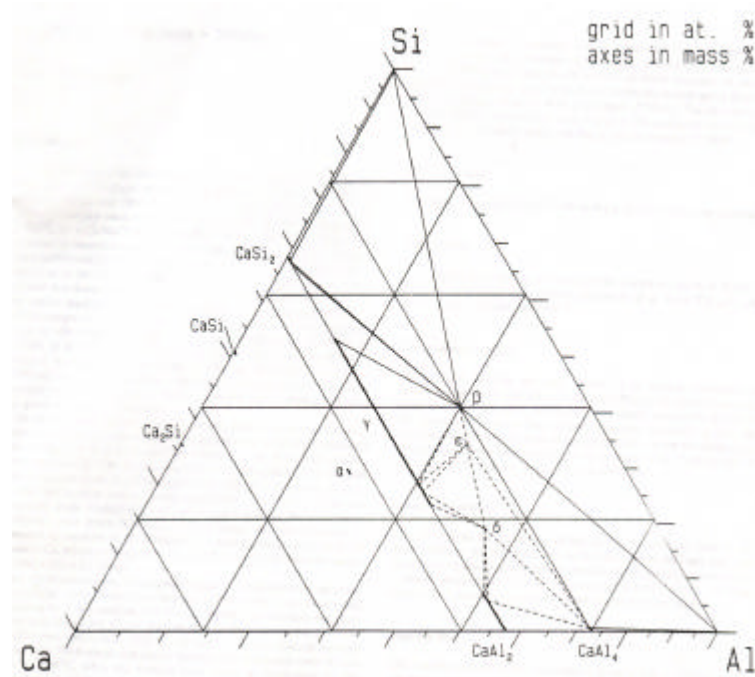
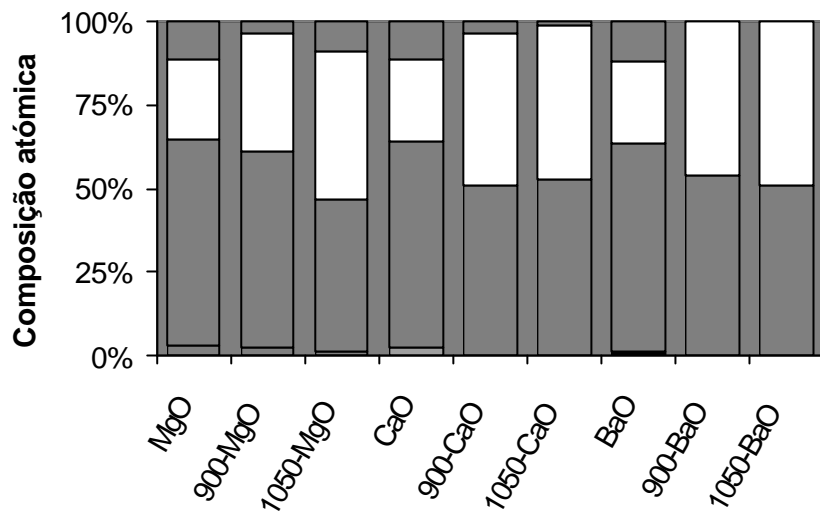


Figura 3.20: Diagrama de fases ternário Al-Si-Ca. Secção isotérmica a 400°C (Petzow, 1988).

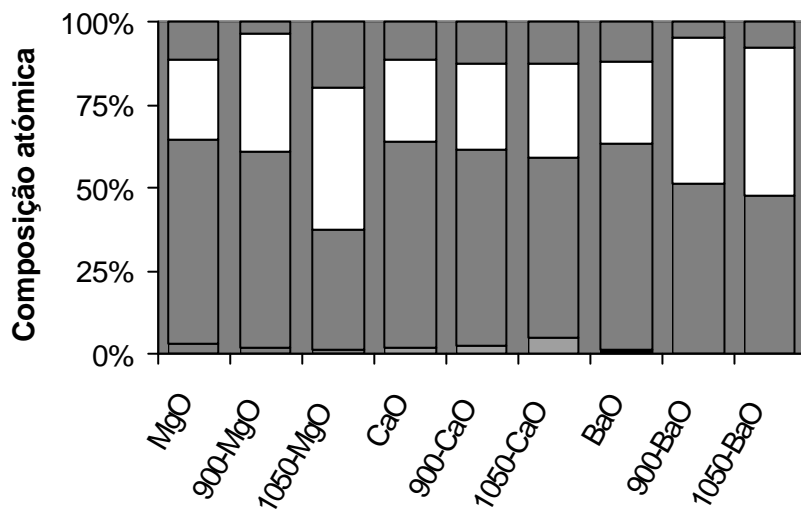
A Figura 3.21 resume os resultados da análise elementar das ZRs formadas nos cerâmicos dopados com 5%-vol. dos diferentes aditivos em contacto com a liga AlSi7Mg, às temperaturas de 900 e 1050°C. Para efeitos comparativos, as composições iniciais dos cerâmicos base dopados também são apresentadas. Tal como se observou para as interfaces com cerâmicos dopados com BaO, embora as ZRs apresentassem um aspecto homogêneo, também aqui foram detectadas composições diferentes entre as áreas da ZR junto da interface cerâmico/metal, Figura 3.21 (a), e aquelas junto do cerâmico intacto, Figura 3.21 (b), as quais diferiam ainda da composição dos cerâmicos base.





(a) Temperatura [°C] - Aditivo

□ Mg ■ Ca ■ Ba □ O □ Al ■ Si



(b) Temperatura [°C] - Aditivo

□ Mg ■ Ca ■ Ba □ O □ Al ■ Si

Figura 3.21: Composição atômica média da zona-de-reacção (a) junto à interface e (b) junto do cerâmico intacto nos sistemas  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Ba(Mg, Ca)O/AlSi7Mg}$ , para 5%-vol de aditivo no cerâmico, a diferentes temperaturas. Para efeitos comparativos, as composições dos cerâmicos também são apresentadas em ambas as figuras.

Nos sistemas cerâmico/metal com 5%-vol. de CaO ou BaO, as ZRs estavam isentas de Ca ou Ba, os quais, tal como referido anteriormente, se encontravam exclusivamente concentrados nas partículas intermetálicas. No caso das interfaces com MgO, Mg foi sempre detectado na ZR perto da interface do lado do metal, assim como Si. Por outro lado, foram detectados Si e Mg difundidos no metal, de tal forma que a composição do metal foi completamente alterada para ca. 68Al-30Si-2Mg (%-at.). De acordo com a análise de EDS em vários pontos do metal distando diferentemente da interface, era evidente um gradiente descendente da concentração de Mg e do Si, no sentido da interface para o interior do metal.

### 3.3. Discussão

#### **3.3.1. A formação de interfaces**

A ocorrência de reacção interfacial é normalmente determinada pela interacção dos seguintes factores, ao longo de todo o processo (Saiz, 1998; Sobczak, 2000; Allaire, 2000):

1. A molhabilidade, a qual define a profundidade da infiltração do metal fundido na microestrutura do cerâmico;
2. As reacções químicas;
3. A difusão dos produtos de reacção através de ambas as fases na interface.

Neste estudo, a molhabilidade do cerâmico foi fortemente afectada pela presença de um filme de óxido à superfície do metal. Por este motivo, só foi observada reactividade a temperaturas superiores a cerca de 900°C. Temperaturas similares foram utilizadas por outros autores para a dissolução deste filme de óxido (Saiz, 1998; Eustathopoulos, 1994; Landry, 1996; Sobczak, 2000). Por outro lado, a porosidade inicial afectou obviamente a infiltração do metal e a espessura da ZR.

Tal como foi discutido no capítulo anterior, os diferentes aditivos óxidos conduziram a diferenças na fracção volúmica da porosidade aberta e na formação de fases

cristalinas nos aluminosilicatos sinterizados. Destas diferenças resultaram subseqüentes reacções químicas interfaciais específicas de cada composição, salientando-se as alterações à composição dos cerâmicos e a precipitação de partículas intermetálicas. Aparentemente, as partículas intermetálicas afectaram a cinética da reacção agindo como uma barreira à infiltração do metal fundido e à difusão entre o cerâmico e o metal fundido.

A reacção do cerâmico  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  não-dopado com o alumínio puro resultou na formação de uma espessa zona-de-reacção, devido à fracção de porosidade elevada do cerâmico. A dopagem destes cerâmicos com BaO, até um teor de 15%-vol., resultou em estruturas cerâmicas mais densas e, conseqüentemente, em zonas-de-reacção mais finas, em contacto com o alumínio puro ou com a liga  $\text{AlSi7Mg}$ , à base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  infiltrado por Al, enquanto que o Si e o Ba reduzidos não foram detectados na zona-de-reacção nem no metal base, mas concentraram-se exclusivamente em algumas partículas intermetálicas encontradas aderentes à zona de reacção ou dispersas no metal base. Neste caso, as partículas dispersas no metal correspondem a uma fase de equilíbrio,  $\gamma\text{-Al}_2\text{BaSi}_2$ , a qual implica o destacamento das partículas metaestáveis aderentes à interface, tornando a interface vulnerável.

Os cerâmicos dopados com CaO apresentaram as zonas-de-reacção mais finas e precipitação de partículas intermetálicas aderentes à interface, nas mesmas condições de temperatura, tempo de contacto e teor de aditivo da composição dopada com 5%-vol. de BaO. No contacto entre cerâmicos dopados com CaO e ligas ferrosas, Korgul (1997) observou a precipitação de aluminatos de cálcio no lado do metal, na direcção perpendicular à interface. No presente estudo, os precipitados que contêm Ca têm uma composição de equilíbrio reconhecida na literatura,  $\gamma\text{-Al}_2\text{CaSi}_2$  (Petzow, 1988), e encontram-se aderentes à interface, sob a forma  $\gamma\text{-Al}_2\text{CaSi}_2$ , aparentemente protegendo o cerâmico da infiltração do metal. Provavelmente, no caso dos cerâmicos dopados com CaO e BaO, uma vez que a ZR está substancialmente isenta de Si, o Ca e o Ba reduzidos arrastam o Si da ZR para o metal fundido formando os precipitados. Por outras palavras, a formação de precipitados parece conduzir ambos os sistemas para um estado de equilíbrio.

No caso dos cerâmicos dopados com MgO, a zona-de-reacção formada também consistia numa estrutura porosa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  infiltrada com a liga de alumínio fundida, onde, no entanto, o Si e o Mg reduzidos difundiram para o metal base alterando drasticamente a

sua composição para 68Al-30Si-2Mg (%-at.), à temperatura de teste mais elevada. A ausência de qualquer barreira às reacções interfaciais e à difusão do Mg para a ZR e para o interior do metal, na forma de precipitados, está de acordo com o diagrama de fases Al-Si-Mg, o qual não prevê qualquer precipitado de composição ternária, Figura 3.22.

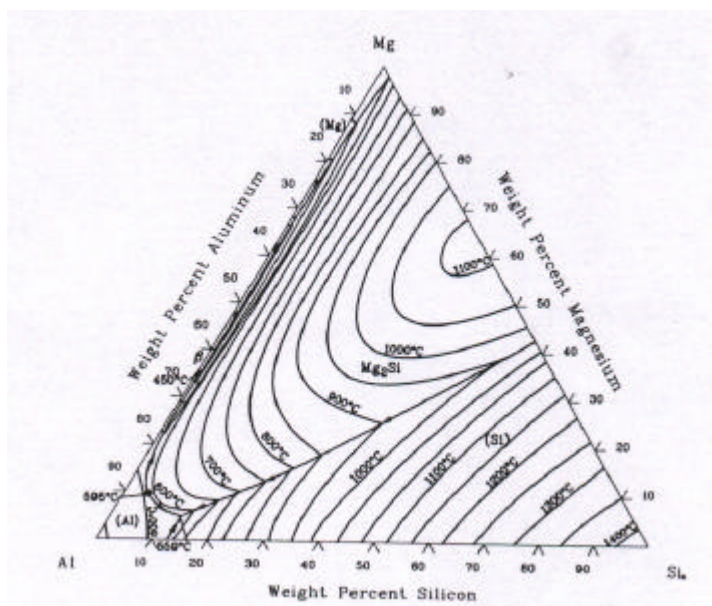
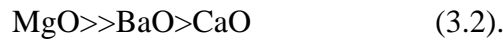


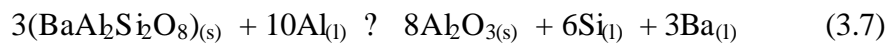
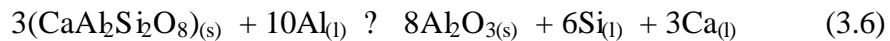
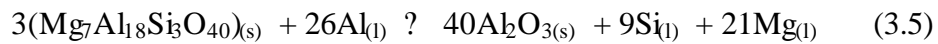
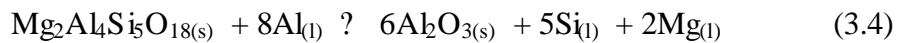
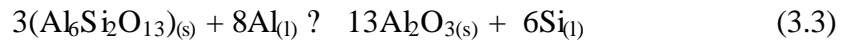
Figura 3.22: Diagrama de fases Al-Si-Mg. Projecção das curvas de *liquidus* (Davis, 1996).

De uma forma geral, o aumento do teor de porosidade, quer no cerâmico base quer resultante da reacção, favoreceu a infiltração, resultando na formação de zonas-de-reacção mais espessas. No caso de cerâmicos mais densos, as reacções ocorrem aparentemente por difusão sólida, sendo fortemente dependentes da cristalinidade do cerâmico, uma vez que a fase vítrea, presente nos cerâmicos dopados com 5%-vol. de BaO, é preferencialmente atacada. Estas conclusões resultaram evidentes por observação das alterações consideráveis da microestrutura do cerâmico base dopado com 5%-vol. de MgO, mais poroso, moderadas no caso do mesmo teor de BaO ou quase imperceptíveis nos cerâmicos dopados com CaO, de densidade mais elevada. Assim, com base nas características da reacção entre os aluminossilicatos dopados com 5%-vol. de MgO, CaO ou BaO e a liga AlSi7Mg analisadas, em termos de estrutura da zona-de-reacção, mecanismo e cinética, conclui-se que, para os óxidos dopantes estudados, a intensidade de reacção, do ponto de vista da espessura da ZR

formada, da profundidade da infiltração do metal e do grau de alteração da composição química de ambas as fases, segue a seguinte ordem:



Em termos do potencial químico criado à interface, as reacções observadas devem estar de acordo com a termoquímica. As fases de cordierite e anortite podem ser escritas como  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , respectivamente, e a fase celsian como  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ . Desta forma, para os sistemas investigados, as reacções químicas entre as fases identificadas por DRX e o alumínio líquido devem seguir as seguintes equações químicas:



No entanto, as equações químicas relevantes para as fases que envolvem os aditivos óxidos podem ser simplificadas como:



A dependência da energia livre de Gibbs,  $\Delta G$ , por mole de Al, relativamente à temperatura, para todas as equações apresentadas está patente na Figura 3.23, para o intervalo de temperaturas investigado, com início à temperatura de fusão da liga AlSi7Mg, de  $\approx 560^\circ\text{C}$ . Obviamente a mulite,  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ , reacção (3.3), segue a curva da equação (3.1).

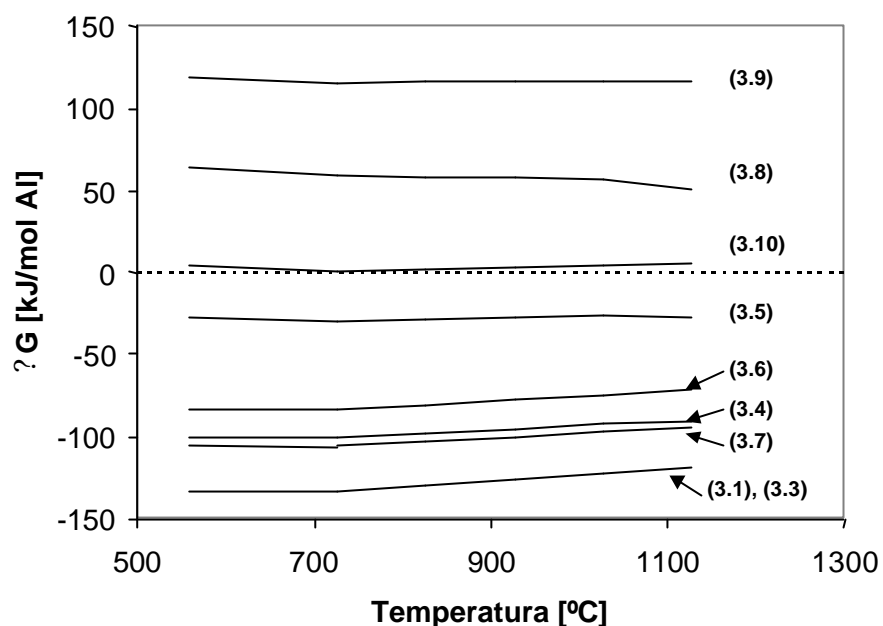


Figura 3.23: Energia livre de Gibbs,  $\Delta G$ , em kJ/mol de Al, das reacções químicas descritas pelas equações (3.1) e (3.3)-(3.9), no intervalo de temperatura investigado. A curva relativa à mulite,  $Al_6Si_2O_{13}$ , reacção (3.3), coincide com a curva da  $SiO_2$ , reacção (3.1).

As reacções descritas pelas equações (3.1) e (3.3)-(3.7) são termodinamicamente favoráveis,  $\Delta G < 0$  (JANAF, 1985). Uma vez que, para as equações (3.8)-(3.10),  $\Delta G > 0$  em todo o intervalo de temperaturas estudado, o mecanismo de redução dos óxidos testados pelo alumínio líquido deve necessariamente envolver a  $SiO_2$  presente no cerâmico. Por outro lado, a comparação do potencial químico das reacções entre os diferentes cerâmicos explica a razão porque os óxidos de metais alcalino-terrosos são considerados aditivos refractários para os cerâmicos à base de aluminosilicatos face às ligas de alumínio fundidas (Lee, 1998).

Os resultados experimentais estão totalmente de acordo com as considerações termoquímicas apresentadas anteriormente, indicando que o mecanismo de reacção entre os aluminosilicatos e o alumínio pode ser representado pela seguinte equação química:



De facto, todas as ZRs consistiram em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os óxidos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{BaO}$  foram reduzidos, e os metais reduzidos encontrados na fase metálica. No caso particular dos cerâmicos dopados com 5%-vol.  $\text{BaO}$ , a reacção resultante deve estar comprometida entre as reacções (3.7) e (3.10), uma vez que o  $\text{BaO}$  se encontrava localizado na fase vítrea  $90.2\text{SiO}_2-9.6\text{Al}_2\text{O}_3-0.2\text{BaO}$  (secção 2.3.2), portanto entre os cristais de alumina, cristobalite e mulite. A presença da fase vítrea, mais susceptível ao ataque pelo metal líquido, permitiu a corrosão intergranular do cerâmico, como se pode deduzir a partir da irregularidade e porosidade mais elevada da ZR, em relação ao cerâmico-base (Lee, 1998; Afshar, 2000).

Os resultados obtidos com os cerâmicos dopados com  $\text{MgO}$  estão também de acordo com outros trabalhos publicados, nomeadamente sobre materiais compósitos, onde o  $\text{MgO}$  é usado como fonte de oxigénio ou a liga  $\text{Al-Mg}$  é preferencialmente oxidada (Xiao, 1994; Venugopalan, 1996; Wu, 2000). Estes trabalhos mostram que o  $\text{MgO}$  não pode estar em equilíbrio com as ligas de alumínio líquidas, especialmente na presença da  $\text{SiO}_2$ , a não ser que haja um excesso de  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mg} > 9.98\%$  (Xiao, 1994). A evaporação do  $\text{Mg}$ , responsável pela perda contínua de  $\text{Mg}$ , também foi sugerida. No entanto, no interesse da fundição de ligas  $\text{Al-Mg}$ , também muito vulgares, um teor exagerado de  $\text{Mg}$  poderia resultar na formação de aluminatos de magnésio ou espinelas, os quais sofrem menor dissolução sob o ataque de metais fundidos (Korgul, 1997; Xiao, 1994).

### **3.3.2. As partículas intermetálicas dos sistemas $\text{Al-Ba-Si}$ e $\text{Al-Ca-Si}$ e o efeito do Si como elemento de liga**

Os resultados experimentais indicam que o Si, juntamente com o Ca ou o Ba, é reduzido dando origem à precipitação de partículas intermetálicas. O número de precipitados aumenta consideravelmente com a liga  $\text{AlSi7Mg}$ , provavelmente devido a um excesso de Si. Na verdade, a formação deste tipo de precipitados em ligas  $\text{Al-Si}$  foi observada por outros autores, para concentrações de Si superiores à da composição eutética, i. e.  $\text{Si} > 12.6\%$  (Li, 1994; Saiz, 1998; Pech-Canul, 2000). A formação de

partículas resultante da redução dos aluminosilicatos dopados com CaO ou BaO sugere que esse limite mínimo será menor nos sistemas ternários Al- Ba- Si e Al-Ca-Si.

As partículas aderentes à zona-de-reacção limitam as reacções interfaciais, protegendo os cerâmicos. Este facto determinou a tendência exponencial da cinética da reacção dos cerâmicos dopados com 5%-vol. BaO, em oposição a processos de reacção interfacial cerâmico/metal, envolvendo cerâmicos densos, similarmemente controlados por mecanismos de difusão, os quais apresentam geralmente um crescimento parabólico da espessura da zona-de-reacção com o tempo, enquanto que para cerâmicos porosos, a zona-de-reacção é linearmente dependente do tempo. Na verdade, a tendência exponencial da reacção dos cerâmicos dopados com 5%-vol. de BaO está relacionada com a fracção de recobrimento da interface pelas partículas metaestáveis, e a sua dependência com a temperatura. A fracção da superfície recoberta é maior a temperaturas inferiores a 900-950°C e/ou tempos de contacto até 4 h. Prevê-se que o mesmo tipo de mecanismo ocorra com os cerâmicos à base de CaO. No caso dos cerâmicos dopados com MgO, a infiltração profunda e a reacção intensa verificadas estão maioritariamente relacionadas com a elevada fracção volúmica de porosidade destes cerâmicos. Para além disso, comparativamente com as composições dopadas com CaO e BaO, a ausência de qualquer fase/produto de reacção bloqueadora de poros e/ou inibidora da reacção composta por Mg, contribuiu para a decomposição do cerâmico pelas liga AlSi7Mg.

No caso dos sistemas envolvendo cerâmicos dopados com BaO, a composição das partículas aderentes é mais pobre em Al e Ba do que a composição de equilíbrio  $Al_2BaSi_2$ , dispersa no metal. Assim, o seu destacamento depende sobretudo do teor de Ba disponibilizado em exclusivo pela redução do cerâmico. Para além do facto do destacamento parecer mais favorecido a temperaturas elevadas e tempos de contacto mais longos, não está claro qual o mecanismo de precipitação/destacamento destes precipitados, principalmente porque a precipitação poderá ocorrer também durante a solidificação, como demonstrado pelo ensaio de têmpera efectuado a 1250°C.

No entanto, a formação destes precipitados pode potencialmente proteger o cerâmico da infiltração pelo metal líquido e prevenir a contaminação do metal, o que seria interessante do ponto de vista das aplicações para a indústria da fundição das ligas de alumínio. A tendência exponencial do aumento da espessura da ZR para temperaturas



superiores a 950°C e/ou tempos de contacto superiores a 4 h, sugeridas pela Figura 3.7, pode estar relacionada com a porção da interface cerâmico/metal revestida pelas partículas e a sua dependência na temperatura e no tempo de contacto. Na verdade, as interfaces obtidas às temperaturas mais baixas de 750-800°C durante 24 h, apresentaram uma cadeia de partículas intermetálicas de dimensões regulares e bastante compacta, Figura 3.6 (a).

### 3.4. Conclusões

A adição de diferentes óxidos alcalino-terrosos (MgO, CaO e BaO) ao sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  produziu efeitos díspares ao nível das reacções químicas na interface cerâmico/ligas de alumínio, sob vácuo. Foi observada intensa reactividade a temperaturas superiores a 900°C. As diferentes características microestruturais dos diferentes cerâmicos resultaram no aparecimento de diferentes produtos da reacção, nomeadamente:

1. A elevada fracção volúmica de porosidade existente nos aluminosilicatos dopados com 5%-vol. de MgO, permitiu infiltração profunda do metal líquido no cerâmico e consequente formação de zonas-de-reacção relativamente espessas. Os elementos Mg e Si resultantes da decomposição do cerâmico difundiram para a zona-de-reacção e para o metal líquido. Para além da termiquimicamente prevista redução dos silicatos formados, a forte reactividade verificada neste sistema pode dever-se maioritariamente à fracção volúmica de porosidade, conhecida a superior afinidade química pelo oxigénio do Mg comparativamente ao Al.
2. A reacção dos cerâmicos dopados com 5%-vol. de CaO, de elevada densidade, com a liga AlSi7Mg decorreu predominantemente por difusão sólida, formando zonas-de-reacção relativamente finas. Os elementos Ca e Si livres concentraram-se em partículas intermetálicas de composição  $\text{-Al}_2\text{CaSi}_2$ , aderentes à interface.
3. Os cerâmicos dopados com BaO reagiram fortemente com a liga AlSi7Mg, mas as zonas-de-reacção formadas foram consideravelmente mais finas do que aquelas observadas nos aluminosilicatos não-dopados. Os elementos Ba e Si livres concentraram-se em partículas intermetálicas aderentes à interface ou dispersas no

metal. O aumento da temperatura acima dos 900-950°C e/ou o aumento do tempo de contacto provocou o destacamento das partículas aderentes à interface. Quando dispersas no metal, estas partículas possuíam a composição  $\gamma$ - $Al_2BaSi_2$ . A presença da fase vítrea nos cerâmicos dopados com 5%-vol. de BaO e o aumento da cristalinidade e da fracção volúmica de poros para teores superiores de BaO, determinaram a profundidade da reacção e as características da zona-de-reacção formada.

4. Os resultados experimentais confirmam as previsões baseadas na termoquímica das reacções interfaciais, cujo mecanismo prevê um papel activo da  $SiO_2$ . Estes resultados possuem efeitos de grande interesse para a indústria da fundição de ligas de alumínio. De facto, para temperaturas inferiores a 900-950°C e para tempos de contacto até 4 h, a presença de partículas intermetálicas aderentes à interface cerâmico/metal podem exercer um efeito bloqueador para a infiltração do metal líquido na porosidade dos cerâmicos. Pelo contrário, o destacamento destas partículas a elevadas temperaturas e/ou tempos de contacto mais prolongados anula o efeito anterior, deixando a superfície do cerâmico mais vulnerável e acelerando a evolução da zona-de-reacção e da erosão da superfície do metal, para além de provocar a contaminação do metal.



## **Capítulo 4. Processamento de cerâmicos à base de nitreto de silício, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, e sua reactividade face às ligas de alumínio**

O processamento de cerâmicos à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, assim como a caracterização das suas propriedades finais e da sua resistência química face ao alumínio puro (Al99.98) e à liga AlSi7Mg, anteriormente testados nos ensaios de reactividade dos cerâmicos à base óxidos (Capítulo 3), é tratado neste capítulo. Neste caso, objectivavam-se soluções de processamento alternativas ao tradicional processamento não aquoso de cerâmicos à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por prensagem, sem afectar as suas reconhecidamente excelentes propriedades termomecânicas e inércia química face às ligas de alumínio fundidas.

A confirmar-se a elevada resistência à corrosão do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pelo alumínio líquido, referida no Capítulo 1, interessa definir as condições de temperatura, tempo de contacto e estado superficial do cerâmico que garantam este comportamento. Foi dada especial atenção à interacção do metal líquido com o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> quando oxidado, isto é na presença de um filme de óxido à superfície, normalmente composto por SiO<sub>2</sub> ou outros silicatos mais complexos, de particular interesse tecnológico dada a reactividade elevada destes face ao alumínio líquido.

Sem interesse prático para este estudo, estão os cerâmicos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> produzidos por sinterização reactiva, que não contêm aditivos de sinterização e possuem pelo menos 20%-vol. de porosidade. A porosidade que lhes é característica proporcionaria uma maior superfície de contacto com as ligas de alumínio fundido (Schwabe, 1992). Na verdade, os aditivos de sinterização são os responsáveis pela produção de materiais à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mais densos. Nestes materiais, a densificação e a microestrutura são controladas por um processo de sinterização que decorre por formação de fase líquida, constituída pelos aditivos de sinterização e por um filme de sílica, SiO<sub>2</sub>, presente à superfície dos pós de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, envolvendo os grãos cristalinos, sendo provável que esta seja a fase mais determinante nos processos de oxidação e corrosão dos materiais à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Ziegler, 1987; Cinibulk, 1992). Dada a sua importância, foi pela avaliação da influência dos aditivos de sinterização no tipo de fases cristalinas formadas durante a sinterização e,

particularmente, no comportamento à oxidação destes materiais, que se iniciou este estudo, através do estudo preliminar apresentado de seguida.

#### 4.1. Estudo preliminar

Os cerâmicos à base de  $Si_3N_4$  possuem uma boa resistência à oxidação devido à presença de uma camada sólida mas amorfa de  $SiO_2$  à superfície dos grãos, que impede a difusividade do oxigénio e do azoto. No caso de materiais polifásicos, a fase secundária reage com a  $SiO_2$ , produzindo uma fase líquida intergranular que oferece pouca protecção (Singhal, 1976; Lange, 1983; Cinibulk, 1992). A presença de aditivos que formem fases líquidas menos viscosas conduz normalmente a densificações mais elevadas, mas estes materiais são menos resistentes à oxidação. No intuito de obter uma solução de compromisso, os seguintes critérios devem ser considerados (O'Meara, 1997; Cinibulk, 1992):

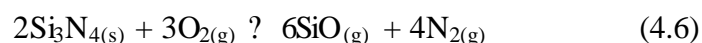
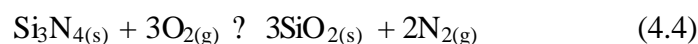
1. A concentração de aditivos e de impurezas na composição inicial deve ser reduzida.
2. Aditivos com temperaturas de fusão e viscosidade no estado líquido elevadas, e com tendência para formarem fases refractárias durante a cristalização, são preferíveis.
3. A fase amorfa pode ser convertida em cristalina durante o arrefecimento ou por subsequente desvitrificação.
4. Os aditivos devem encontrar-se dissolvidos entre a matriz de  $Si_3N_4$  formando uma só fase.

##### **4.1.1 Cinética de oxidação**

A cinética de oxidação dos cerâmicos à base de  $Si_3N_4$  segue, geralmente, uma lei parabólica, segundo a equação (Cinibulk, 1992):

$$W^2 = Kt + B \quad (4.1)$$

em que  $W$  representa o ganho de massa provocado pela oxidação,  $t$  é o tempo de exposição à atmosfera oxidante,  $K$  é uma constante que depende do material e  $B$  é uma constante própria de cada curva. A oxidação do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pode ocorrer segundo várias reacções descritas pelas seguintes equações (4.2)-(4.6) (Nickel, 1997):



A evolução parabólica do ganho de massa devido à oxidação é suposta resultar da formação de uma superfície de óxido protectora de  $\text{SiO}_2$  e/ou de uma sub-camada gradiente entre a  $\text{SiO}_2$  e os grãos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , normalmente referida de uma forma genérica como  $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ , equações (4.2)-(4.4), as quais vão limitando a difusão de azoto e de catiões dos aditivos para a atmosfera, e de oxigénio para o interior do material, durante o processo de oxidação (Ogbuji, 1995). Obviamente, a fracção volúmica e compactação desta camada protectora determina as características do fluxo destes gases. Para a maioria dos materiais polifásicos à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , a fase vítrea presente parece ser a mais susceptível a este processo de oxidação.

#### 4.1.2. Influência dos aditivos de sinterização

O tipo e a quantidade de aditivos de sinterização determinam a temperatura a que a densificação começa e a sua velocidade. Os aditivos também determinam a morfologia dos grãos e as características da fase vítrea intergranular, a qual controla o comportamento face à oxidação. As características mais relevantes desta fase vítrea são as seguintes (Backhaus-Ricoult, 1995):

1. A temperatura de fusão do composto aditivo- $\text{SiO}_2$ .

2. A quantidade e a viscosidade da fase líquida resultante à temperatura de sinterização.
3. A molhabilidade do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pela fase líquida.

Nesta perspectiva, os aditivos com interesse relevante para este estudo podem dividir-se em dois grupos (Ziegler, 1987):

1. Misturas de aditivos óxidos que não formam soluções sólidas com o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , de entre as quais a mais vulgar é  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  (íttria-alumina). Estes óxidos reagem principalmente com o  $\text{SiO}_2$  à superfície dos pós e formam uma fase líquida intergranular que permanece amorfa ou parcialmente cristalizada após o arrefecimento.
2. Misturas de aditivos óxidos e não-óxidos que formam soluções sólidas, como por exemplo,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$  (íttria-alumina-nitreto de alumínio) e  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ . Nestes casos, o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dissolve-se parcialmente dando lugar a soluções sólidas que incorporam uma certa quantidade de aditivos.

#### 4.1.2.1 O sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

O diagrama de fases do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  é apresentado na Figura 4.1.

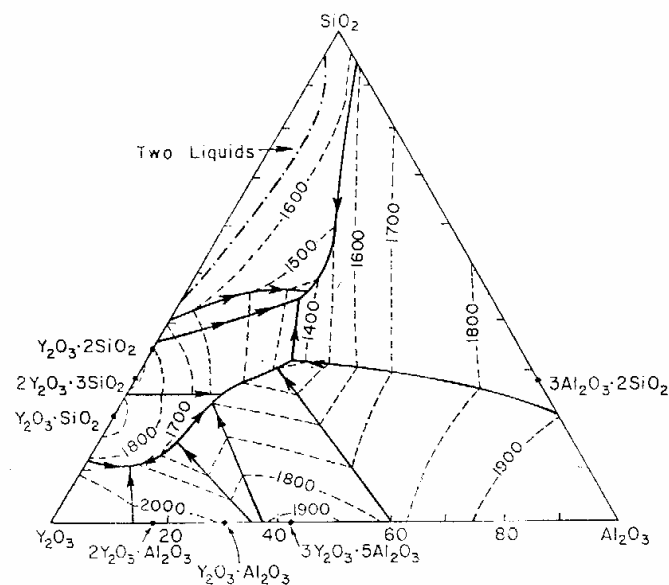


Figura 4.1: Diagrama de fases ternário do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (Levin, 1984).

Este sistema integra o conjunto de aditivos para sinterização do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mais vulgar e comercialmente disponível.

No caso de se usar apenas  $\text{Y}_2\text{O}_3$  como aditivo, a temperatura de eutético do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  é relativamente elevada (1660°C), obrigando ao recurso a temperaturas muito elevadas para a densificação do cerâmico, mas dando origem à formação de fases de refractariedade elevada. Neste sistema, a formação de dois disilicatos de ítrio,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  e  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , é particularmente interessante (Cinibulk, 1992). O  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  é conhecido como a fase secundária do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mais resistente à oxidação, devido ao facto de ser a única fase com ítrio estável perante a  $\text{SiO}_2$ . O  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  actua como uma fase precursora do  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , reagindo com a  $\text{SiO}_2$  (Lange, 1983; Cinibulk, 1993; Kolitsch, 1999).

Comparada com a  $\text{Y}_2\text{O}_3$  pura, a mistura  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  oferece uma temperatura de *solidus* do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  e viscosidades mais baixas, mas também uma redução na estabilidade térmica. Como resultado, obtêm-se graus de densificação mais elevados mas o comportamento a temperaturas elevadas pode não ser satisfatório.

#### 4.1.2.2. Os sistemas $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-AlN}$

No caso de materiais dopados com  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ , a fase vítrea pode cristalizar parcialmente durante a sinterização e após oxidação, sob a forma de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  ou YAG ('yttrium aluminium garnet',  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ).

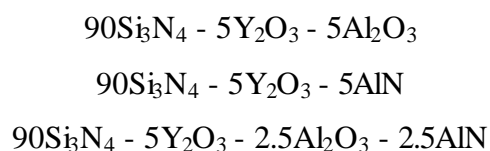
A incorporação do AlN como aditivo pode trazer vantagens para a resistência à oxidação relacionadas com o facto de se reduzir a quantidade de óxidos existente no material. No entanto, há algumas considerações a fazer quanto à físico-química do sistema  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{+AlN}$ , em particular, os quais estão na origem de materiais à base de SiAlON. A estrutura destes materiais pode surgir de um rearranjo idêntico dos átomos  $(\text{Si,Al})(\text{O,N})_4$ , de modo a que algumas ligações Si-N sejam substituídas por igual número de ligações Al-O,  $\gamma$ -sialon, não havendo necessidade de incorporar catiões para equilibrar valências ou, por outro lado, ter origem em substituições não-equivalentes de Si por Al e de N por O, sendo estas últimas mais numerosas,  $\beta$ -sialon, processo que requer adição de catiões para ocupar os interstícios existentes na estrutura. As falhas estruturais nas posições não-metálicas (O, N) dificultam a preparação de  $\beta$ -sialons e estão na origem de densidades relativamente baixas. A incorporação de óxidos, como a  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , pode conduzir à obtenção



de materiais completamente densos e à reacção total entre o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e o  $\text{AlN}$ . No entanto, devido ao tamanho do catião  $\text{Y}^{3+}$  (0.89 Å), é possível que um outro catião intersticial de menores dimensões seja mais eficaz na estabilização da composição. A adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  satisfaz este requisito, fomentando a densificação (Lewis, 1980; Lange, 1983; Nickel, 1995).

#### **4.1.3. Procedimento experimental**

Tendo em conta as considerações da secção anterior, estudaram-se as seguintes composições (%-wt.):



Para todas as composições, prepararam-se suspensões contendo 100 g da mistura dos pós e 85 ml de isopropanol, ou 2-propanol (2P) (Riedel de Häen, Aldrich, Alemanha;  $\rho=0.87$  g/ml), as quais foram moídas num moinho planetário durante 4 h, usando 300 g de bolas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de diferentes tamanhos. Procedeu-se sempre à determinação da perda de massa das cubas e das bolas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , concluindo que o grau de contaminação por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  introduzido durante esta etapa era  $<0.3\%$ . As misturas foram deixadas secar lentamente, numa estufa a  $40^\circ\text{C}$ , durante cerca de 72 h. Após secagem total, os pós foram passados através de uma malha de 80  $\mu\text{m}$  e calcinados a  $600^\circ\text{C}$  durante 4 h. A conformação das amostras foi feita por prensagem uniaxial num molde cilíndrico com 20 mm de diâmetro usando uma pressão de  $\approx 60$  MPa. Posteriormente, as amostras foram sujeitas a prensagem isostática a 200 MPa durante 1 min..

As amostras foram colocadas num cadinho de grafite e envoltas numa cama da mistura de pós  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -BN (na razão mássica de 1:1), e assim sinterizadas a  $1750^\circ\text{C}$  durante 2 h, em atmosfera de azoto (0.3-0.4 MPa). As amostras foram pesadas antes e após sinterização para determinação da perda de massa durante a sinterização. Todas as amostras sinterizadas foram rectificadas, desbastadas e finalmente polidas com sílica coloidal, utilizando para os devidos efeitos os equipamentos descritos na secção 3.1.4. A

densidade das diferentes composições foi medida em três amostras de cada composição por imersão em etilenoglicol (Riedel de Häen, Aldrich, Alemanha;  $\rho = 1.115 \text{ g/ml}$ ), segundo o princípio de Arquimedes.

Os testes de oxidação foram realizados com três amostras de cada composição, num forno à temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  durante 192 h, em atmosfera de ar. Ao fim de cada 24 h, as amostras eram pesadas de modo a determinar o ganho de massa incremental, em termos da variação do peso das amostras em relação à sua massa inicial após sinterização, por unidade de área da superfície polida oxidada. Ao longo deste processo, observou-se uma perda contínua de brilho da superfície polida das amostras. A determinação das fases presentes em cada tipo de amostra, antes e após oxidação, foi efectuada por DRX, no equipamento referido na secção 2.2.4.2. A espessura e microestrutura do filme de óxido formado à superfície das diferentes amostras foram observadas por microscopia electrónica de varrimento, MEV (secção 2.2.4.5).

#### 4.1.4. Resultados

A Tabela 4-1 mostra os valores médios da perda de massa e de densificação verificadas durante a sinterização das amostras das três composições em estudo.

Tabela 4-1: Perda de massa e densidade relativa ( $d_r$ ) dos cerâmicos à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , em função do tipo de aditivos de sinterização.

Composição [%-wt.]	Perda de massa [%]	Densidade relativa, $d_r$ [% $d_t$ ]
90Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.48	97.27
90Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5AlN	1.90	98.18
90Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2.5AlN	4.38	97.20

Tratando-se de um estudo preliminar com o objectivo de estudar a influência do tipo de aditivos de sinterização no comportamento à oxidação de cerâmicos à base de

$\text{Si}_3\text{N}_4$ , não será discutida nesta fase a influência da granulometria dos pós dos aditivos na compactação dos corpos cerâmicos, assim como o seu efeito no mecanismo de densificação durante a sinterização. Dos resultados apresentados na Tabela 4-1, é importante salientar sobretudo a densificação elevada e a perda de massa reduzida da composição 90 $\text{Si}_3\text{N}_4$ -5 $\text{Y}_2\text{O}_3$ -5 $\text{AlN}$  (%-wt.), comparativamente às composições com maior teor de óxidos.

A Figura 4.2 apresenta a variação de massa incremental (a) e o que seria a função cumulativa (b), verificados durante a oxidação das diferentes composições à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , à temperatura de 1000°C durante 192 h. Na Figura 4.2 (b), a perda de massa inicial detectada e apresentada na Figura 4.2 (a) não se encontra representada.

Tal como se pode observar na Figura 4.2(a), verificou-se uma perda de massa inicial em todas as composições em estudo. A maior perda de massa do sistema  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nas primeiras 24 h de oxidação, pode estar relacionada com a maior perda de  $\text{O}_2$ , o qual difunde facilmente do material para a atmosfera na forma de  $\text{SiO}$ , equações (4.5) e (4.6). Após esta perda de massa inicial, a taxa de acumulação foi relativamente rápida, e os incrementos máximos de massa, devidos à formação de silicatos, verificaram-se ao fim de 48, 96 e 120 h, para os sistemas  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{AlN}$  e  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{AlN}$ , respectivamente. Na avaliação da refractariedade deste tipo de superfícies, pode admitir-se que este ponto máximo corresponde ao tempo necessário para desvitrificar o material, antes de o submeter a temperaturas elevadas. Na verdade, após este ponto máximo, a superfície parece estar protegida pelo filme de óxido formado e a curva de oxidação tende a estabilizar, Figura 4.2 (b). Pode observar-se que a estabilização do processo de oxidação ocorreu mais rapidamente na composição mais rica em óxidos.

A dependência parabólica das curvas apresentadas na Figura 4.2 (a), representada pelo coeficiente da recta de mínimos quadrados de aproximação aos ganhos de massa registados, coeficiente  $K$  da equação (4.1), é confirmada na Figura 4.3. Verifica-se que a cinética de oxidação do sistema  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{AlN}$  seguiu um comportamento parabólico de melhor definição do que as outras composições.

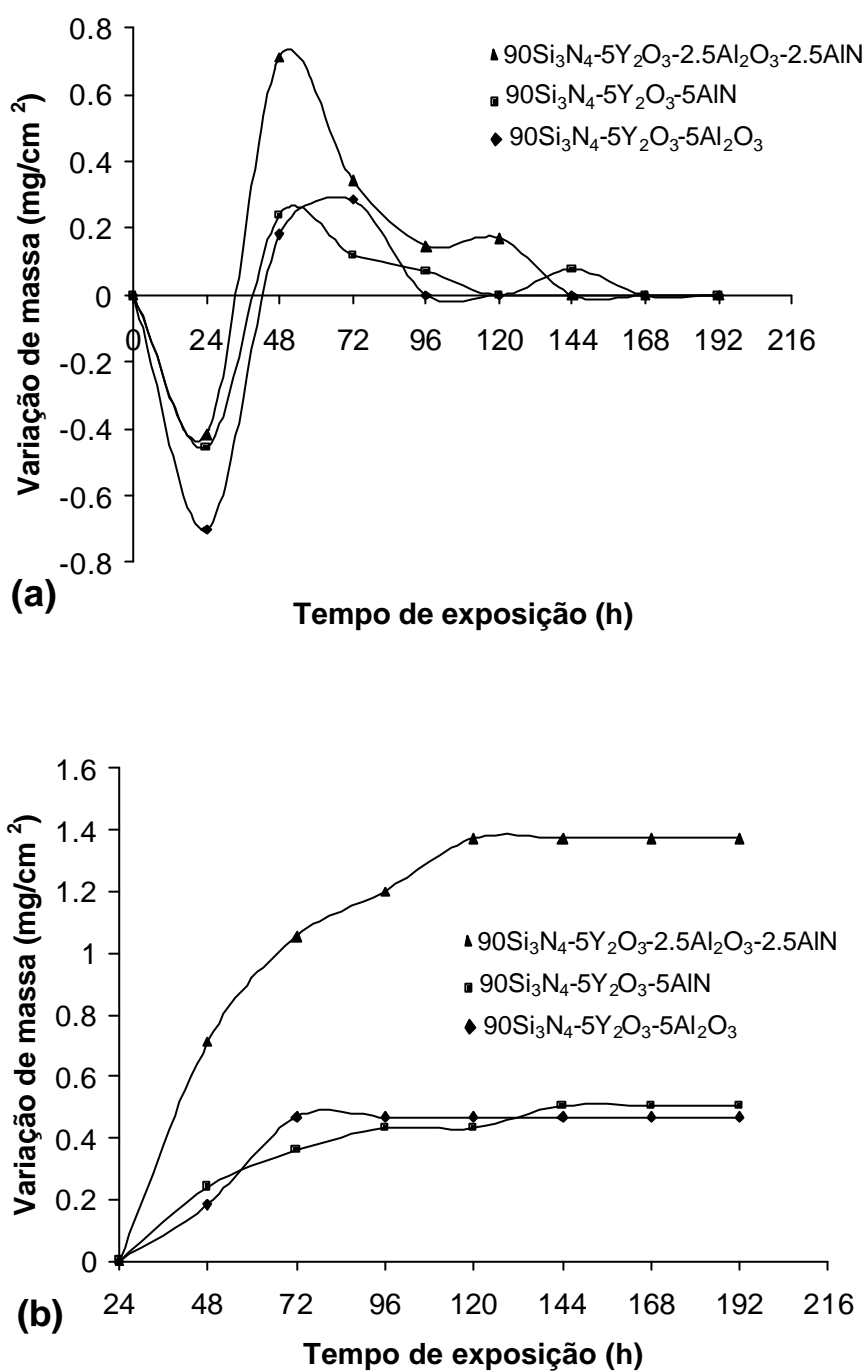


Figura 4.2: Variação de massa (a) incremental e (b) acumulado, respectivamente, verificados durante a oxidação de amostras dos sistemas Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN, em função do tempo de exposição ao ar a 1000°C. Em (b), a perda de massa verificada ao fim das primeiras 24 h, apresentada em (a), não se encontra representada.

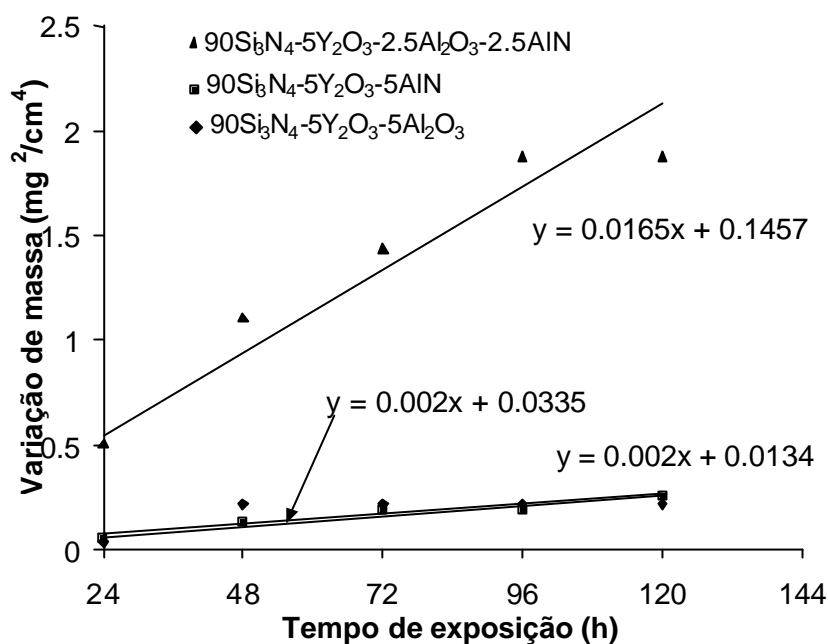


Figura 4.3: Representação quadrática da variação de massa representada na Figura 4.1, em função do tempo de exposição ao ar a  $1000^\circ\text{C}$ , confirmando a dependência parabólica das curvas de oxidação apresentadas.

Na Figura 4.4 podem observar-se algumas imagens das superfícies de fractura (d direcção de observação A, paralela à superfície polida e oxidada), assim como das respectivas faces polidas e oxidadas de amostras das diferentes composições (d direcção de observação B, perpendicular à superfície polida e oxidada). Os resultados de DRX são apresentados na Figura 4.5. A superfície oxidada da composição  $90\text{Si}_3\text{N}_4-5\text{Y}_2\text{O}_3-5\text{Al}_2\text{O}_3$  (%-wt.), Figura 4.4 (a e b), apresenta uma camada muito fina ( $<2 \text{ ?m}$ ) de óxido com alguma porosidade. Sob a camada de óxido é possível detectar a presença de alguns grãos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . A composição  $90\text{Si}_3\text{N}_4-5\text{Y}_2\text{O}_3-5\text{AlN}$  (%-wt.), Figura 4.4 (c e d), apresenta apenas um filme de óxido muito fino sobre a matriz do material. Pelo contrário, na composição  $90\text{Si}_3\text{N}_4-5\text{Y}_2\text{O}_3-2.5\text{Al}_2\text{O}_3-2.5\text{AlN}$  (%-wt.), Figura 4.4 (e e f), distingue-se uma camada de óxido mais espessa sobre os grãos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $? 10-12 \text{ ?m}$ ). Estes resultados estão de acordo com os ganhos de massa acumulados ao longo da oxidação observados na Figura 4.2, onde o incremento total de massa da composição  $90\text{Si}_3\text{N}_4-5\text{Y}_2\text{O}_3-2.5\text{Al}_2\text{O}_3-2.5\text{AlN}$  (%-wt.) quase triplicou o das outras composições.

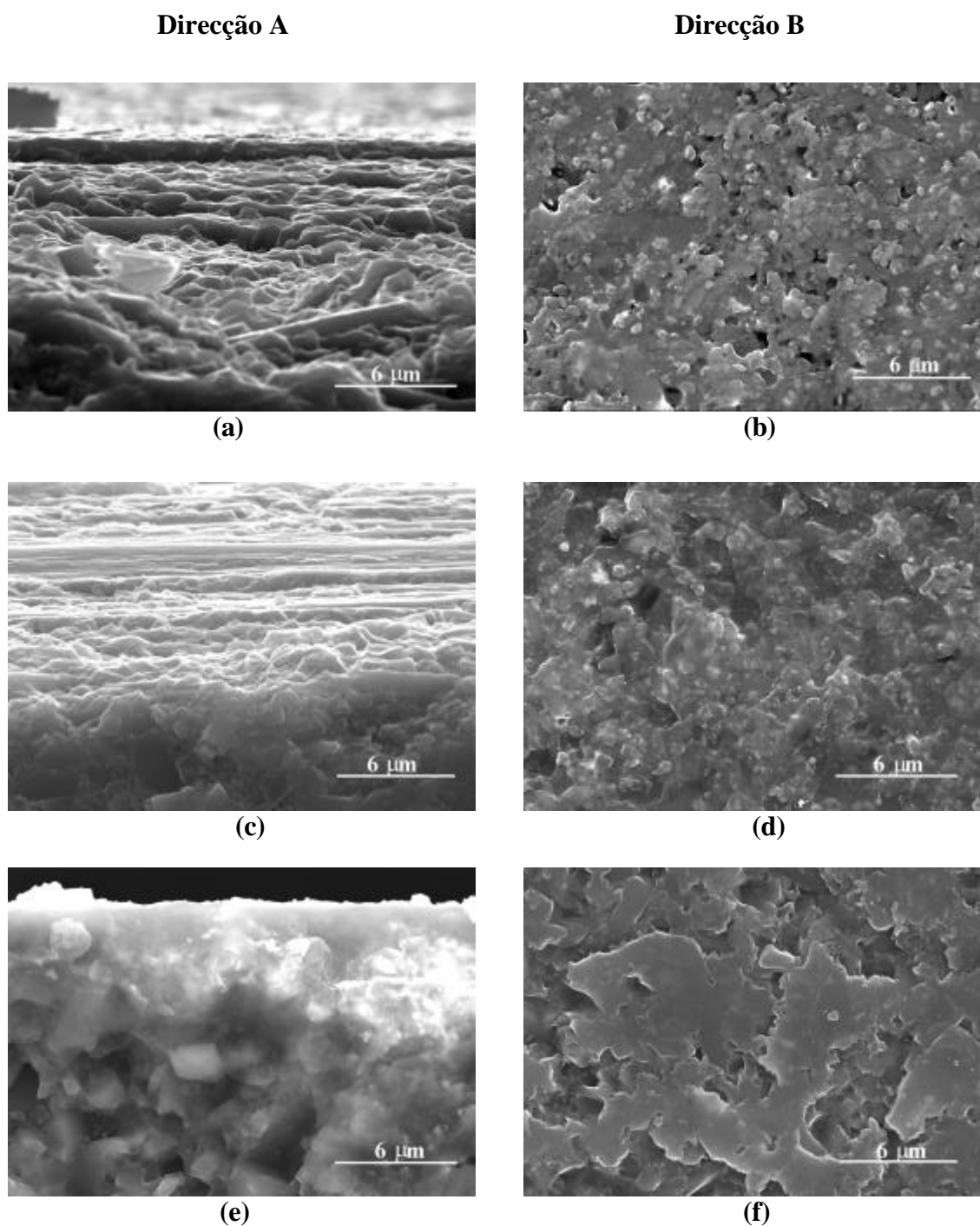


Figura 4.4: Aspecto das superfícies de fractura (Direcção A) e das superfícies oxidadas (Direcção B), após oxidação a 1000°C durante 192 h, das composições: (a, b) 90Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c, d) 90Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5AlN; e (e, f) 90Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.5AlN (%-wt.). (Direcção de observação: A, direcção paralela à superfície oxidada; B, direcção aproximadamente perpendicular à superfície oxidada.)

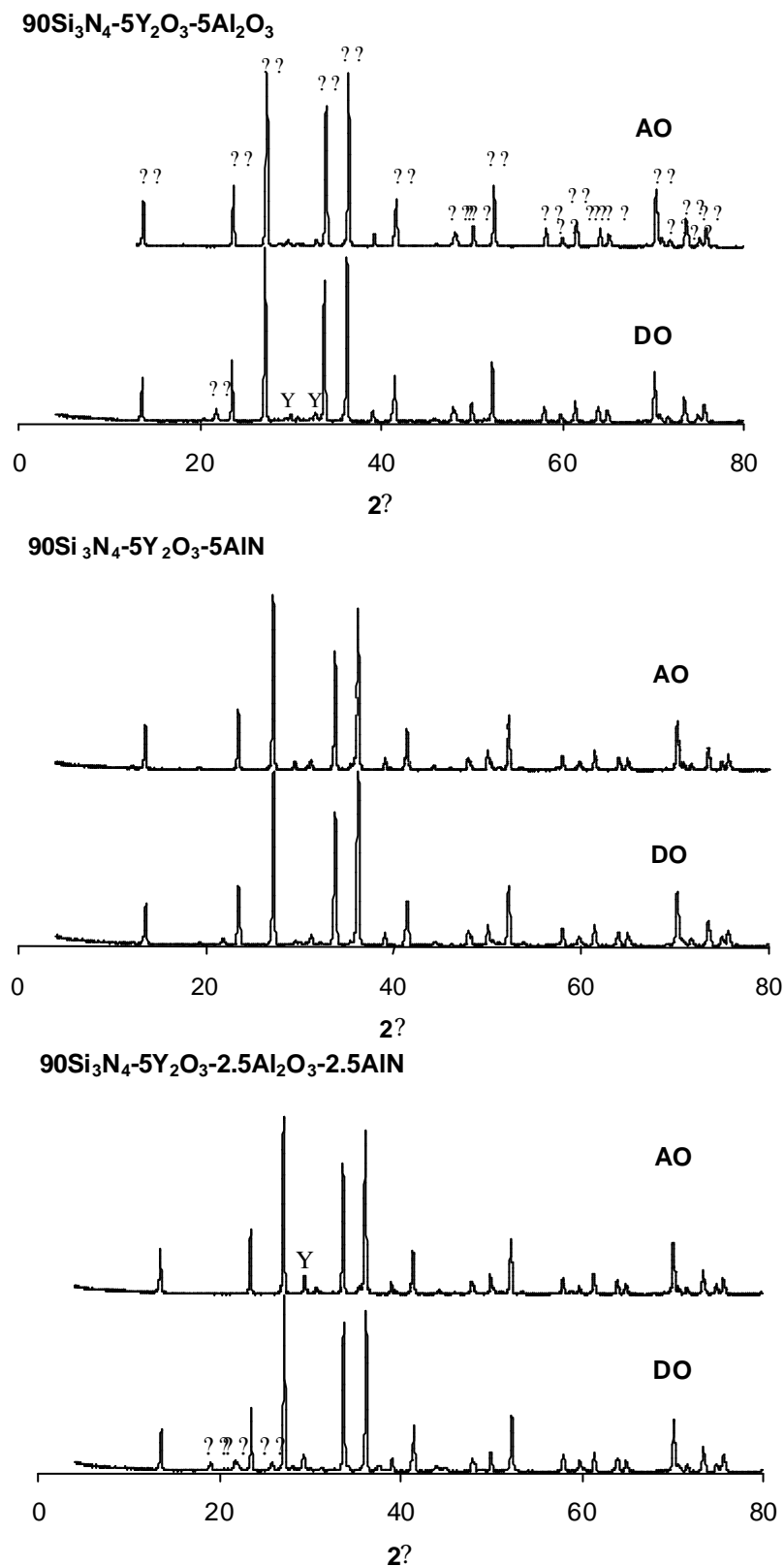


Figura 4.5: Curvas de difração de raios-X das composições à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , antes e após a oxidação ao ar a  $1000^\circ\text{C}$  (?:  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Y:  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ; AO: antes da oxidação; DO: depois da sinterização).

A Figura 4.5 mostra que a oxidação originou, em todas as composições, a formação de vestígios dos pirosilicatos  $Y_2SiO_5$  e  $Y_2Si_2O_7$ , cuja presença foi mais intensa no sistema  $Si_3N_4$ - $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$ -AlN.

Estes resultados permitiram concluir que, para aplicações sujeitas a temperaturas relativamente elevadas, as composições  $90Si_3N_4$ - $5Y_2O_3$ - $5Al_2O_3$  e  $90Si_3N_4$ - $5Y_2O_3$ - $5AlN$  eram preferíveis à composição  $90Si_3N_4$ - $5Y_2O_3$ - $2.5Al_2O_3$ - $2.5AlN$  (%-wt.), por darem lugar a microestruturas de densidade superior e com maior resistência à oxidação. Todavia, e apesar da composição  $90Si_3N_4$ - $5Y_2O_3$ - $5AlN$  (%-wt.) ter apresentado densificação mais elevada, a composição  $90Si_3N_4$ - $5Y_2O_3$ - $5Al_2O_3$  (%-wt) é mais estável relativamente à oxidação. Este facto justificou a adopção da composição  $90Si_3N_4$ - $5Y_2O_3$ - $5Al_2O_3$  (%-wt.) para a prossecução do fabrico de componentes cerâmicos à base de  $Si_3N_4$ . Esta escolha foi ainda determinada por duas razões adicionais: (i) o vasto conhecimento que existe sobre a sinterabilidade desta composição (Ziegler, 1987; Sajgalik, 1992; Sun, 1998; Wang, 1999) e (ii) a ausência de AlN na composição, extremamente propenso a reacções de hidrólise (Reetz, 1992), favorecia o processamento por via coloidal em meio aquoso.

## 4.2. Parte experimental

O processamento por via coloidal em meio aquoso de cerâmicos à base de  $Si_3N_4$ , de composição  $90Si_3N_4$ - $5Al_2O_3$ - $5Y_2O_3$  (%-wt.), incidiu sobre o estudo da influência de alguns dos factores mais relevantes ao processo, tendo sido desenvolvido em duas fases diferentes, nomeadamente:

1. O estudo dos efeitos de diferentes pré-tratamentos da superfície dos pós originais na sua dispersabilidade, assim como da presença de um dispersante, do envelhecimento da suspensão e do tempo de moagem, nas propriedades reológicas de suspensões concentradas.
2. A avaliação da influência do método de moagem, nomeadamente, a moagem em moinho de rolos, MR, e em moinho planetário, MP, nas propriedades reológicas das suspensões, no grau de empacotamento dos corpos em verde e na sua sinterabilidade. A



moagem em MP, processo energeticamente mais vigoroso envolvendo velocidades de rotação mais elevadas, sujeita o material a moer a tensões de corte mais intensas. A eficácia do método de moagem foi avaliada em termos da concentração máxima de sólidos que era possível incorporar na suspensão e na sua evolução com o tempo de moagem, de forma a obter suspensões relativamente concentradas e bem dispersas.

#### **4.2.1. Caracterização das matérias primas**

Para a obtenção de cerâmicos à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  foram usados pós de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (grau M11, H. C. Starck, Alemanha;  $\rho = 3.2 \text{ g/cm}^3$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (grau A16SG, Alcoa Chemicals, EUA;  $\rho = 3.98 \text{ g/cm}^3$ ) e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (grau C-Fino, H. C. Starck, Alemanha;  $\rho = 5.03 \text{ g/cm}^3$ ). No tratamento dos pós em meio orgânico usou-se 2-propanol (Merck, Alemanha;  $\rho = 0.87 \text{ g/cm}^3$ ).

A análise granulométrica dos pós foi realizada no mesmo medidor de tamanho de partícula Coulter LS230 utilizado na caracterização do pós e suspensões usados no processamento dos cerâmicos à base de óxidos (secção 2.2.2.2), sendo apresentada na Tabela 4-2, em termos do seu tamanho médio ( $D_{50}$ ) e do tamanho correspondente a 10%-vol. ( $D_{10}$ ) e a 90%-vol ( $D_{90}$ ) das partículas.

Na preparação das suspensões, utilizou-se como dispersante um polielectrólito aniónico Dolapix PC33 (Zschimmer and Schwarz, Alemanha), composto por grupos funcionais carboxílicos de elevado peso-molecular. De entre um conjunto de dispersantes testados por Janney (1998), este foi o mais eficaz na dispersão de pós à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Tabela 4-2: Dados estatísticos das distribuições de tamanhos das partículas dos pós usados no processamento de cerâmicos à base de  $Si_3N_4$ , em termos de tamanho médio ( $D_{50}$ ), e do tamanho correspondente a 10%-vol. ( $D_{10}$ ) e a 90%-vol. ( $D_{90}$ ) das partículas.

<u>Pós</u>	<b>Tamanho de partícula [<math>\mu</math> m] – Valores Estatísticos</b>		
	<b><math>D_{10}</math> (&lt; 10%)</b>	<b><math>D_{50}</math> (&lt; 50%)</b>	<b><math>D_{90}</math> (&lt; 90%)</b>
$Si_3N_4$	0.12	0.38	1.29
$Al_2O_3$	0.21	0.40	1.41
$Y_2O_3$	0.36	0.75	2.32

#### 4.2.2. Pré-tratamentos dos pós

No intuito de aumentar a dispersabilidade da mistura dos pós, testaram-se diferentes tipos de pré-tratamentos, como forma de modificar as características superficiais das partículas:

1. Moagem em água durante 4 h (**A**);
2. Moagem em 2-propanol durante 4 h (**2P**);
3. Moagem em 2-propanol durante 4 h, seguida de secagem (40°C/72 h), peneiração (75  $\mu$  m) e calcinação (600°C/4 h) (**2PC**);

A moagem para homogeneização da mistura dos pós decorreu em moinho planetário a 150 rpm. Para a obtenção dos pós **2PC**, foram preparadas suspensões com 100 g da mistura de pós com 85 ml de 2-propanol, num frasco de polietileno com bolas de alumina. Para além de promover a desaglomeração das partículas, a moagem, quando processada em meio aquoso, pode induzir a hidratação ou oxidação da superfície das partículas. Por seu lado, a calcinação conduz à oxidação e reaglomeração de partículas. No entanto, a calcinação dos pós de  $Si_3N_4$  favorece a sua homogeneidade (Wang, 1999) e a estabilização electroestática em suspensão aquosa (Nagel, 1989; Albano, 1998; Huang, 2000).

### 4.2.3. Caracterização electroforética da superfície dos pós

As características superficiais dos pós antes e depois de submetidos aos diferentes pré-tratamentos foram determinadas individualmente para cada pó, usando um medidor de potencial zeta,  $\zeta$  (DELSA 440SX, Coulter, Reino Unido). O efeito da adição de 1%-wt. do dispersante (relativamente à massa de sólidos) no potencial zeta foi também avaliado. Para o efeito prepararam-se ‘suspensões-stock’ contendo 1%-wt. de sólidos em água desionizada, as quais foram deixadas equilibrar durante 24 h. Ao fim deste tempo, cada ‘suspensão-stock’ era agitada durante 5 min por acção de ultra-sons, para destruição dos aglomerados, retirava-se 0.5 ml da ‘suspensão-stock’ e diluía-se em 200 ml de uma solução aquosa de cloreto de potássio (0.001 M KCl), de modo a manter uma força iónica aproximadamente constante durante o ensaio. Cada suspensão assim preparada era dividida em duas partes aproximadamente iguais, destinadas a medidas de potencial zeta feitas a valores de pH inferiores e superiores ao pH natural da suspensão, ajustando-se os valores de pH com soluções de ácido nítrico (0.1 M HNO<sub>3</sub>) ou hidróxido de potássio (0.1 M KOH), respectivamente.

### 4.2.3. Espectroscopia de fotoelectrões de raios-X (XPS)

Esta técnica de espectroscopia, também chamada de ESCA, ‘electron spectroscopy for chemical analysis’, permite efectuar a análise química da superfície de sólidos, podendo também definir quais as ligações químicas entre os elementos detectados. Desta forma, pretendia-se averiguar sobre as diferenças na concentração superficial de oxigénio, ou seja, as alterações relativas às ligações Si-N ou Si-O, na superfície das partículas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, resultantes da sua oxidação e/ou hidrólise. Para o efeito, obtiveram-se espectros de XPS da superfície dos pós de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> originais e pré-tratados por 2PC, antes e depois de envelhecidos em água durante 120 h. Estas análises foram efectuadas num espectrómetro electrónico ESCALAB 200a, sob radiação Mg-K $\alpha$ , a funcionar a 50 eV, com um passo de 1 eV. Foi obtido um espectro para cada amostra, abrangendo as regiões N1s, O1s, C1s e Si2p (e Si1s, quando relevante para a análise). A percentagem atómica de cada elemento foi calculada por comparação da intensidade dos vários picos das amostras com a

respectiva intensidade dos picos dos padrões fornecidos pelo ‘software’ do equipamento; o grau de precisão do método de cálculo era de 4%.

#### **4.2.4. Preparação e caracterização das suspensões**

A concentração inicial das suspensões aquosas preparadas com os pós tratados por **2PC** foi de 45%-vol. de sólidos, enquanto que, com os pós originais, a concentração máxima inicial não foi além dos 30%-vol., devido à viscosidade elevada da suspensão. Em ambos os casos, adicionou-se 0.5%-wt. de dispersante. As suspensões eram então moídas, durante intervalos de tempo variáveis, dependendo do método de moagem utilizado, ao fim dos quais se procedia a incrementos de 5%-vol. de sólidos, até obter concentrações máximas de 55%-vol. com os pós pré-tratados por **2PC** e de 35%-vol. com os pós não-tratados. Cada incremento de sólidos era acompanhado da adição correspondente de dispersante, de forma a manter constante a proporção em peso entre os pós e o dispersante. Estudou-se a evolução do comportamento reológico das suspensões e da distribuição de tamanho das partículas em função da concentração de sólidos e do tempo de moagem (imediatamente antes de se proceder a cada novo incremento de sólidos).

O pH das suspensões foi também controlado, tendo-se registado um valor de pH 8 para todas as suspensões na presença do dispersante. A caracterização reológica das suspensões foi feita usando o mesmo reómetro de rotação utilizado na caracterização reológica das suspensões à base de óxidos (secção 2.2.2.1). A avaliação da influência do tempo de envelhecimento na viscosidade das suspensões foi efectuada numa suspensão com 45%-vol. de pós pré-tratados por **2PC**. Do mesmo modo, as análises granulométricas dos pós em suspensão foram efectuadas no mesmo granulómetro Coulter LS230, utilizado para a caracterização das matérias primas e suspensões tratadas na secção 2.2.2.2.

#### **4.2.5. Métodos de moagem**

Como referido anteriormente, testaram-se dois métodos distintos para desaglomerar as partículas: a moagem em moinho de rolos, MR, e a moagem em moinho planetário, MP.

A moagem a partir de suspensões preparadas em MR foi efectuada num frasco de polietileno com bolas de  $Al_2O_3$ , durante um período mínimo de 24 h, antes de se proceder à incorporação de um novo incremento de sólidos. Para a moagem em MP, usaram-se cubas de  $Al_2O_3$  e bolas de  $Al_2O_3$  e de  $Si_3N_4$  de diferentes tamanhos. A razão mássica entre bolas e pó na suspensão inicial foi fixada em cerca de 300:100 g, sem qualquer ajuste com o aumento incremental do teor de sólidos na suspensão. Os intervalos de tempo de moagem testados em MP foram de 2, 3 e 4 h.

#### **4.2.6. Conformação e caracterização dos corpos em verde**

As suspensões finais foram desgaseificadas sob vácuo e constante agitação magnética antes do vazamento em anéis de plástico colocados sobre uma placa de gesso, para obtenção de corpos cilíndricos ( $\varnothing = 25$  mm) por enchimento por barbotina. As amostras assim obtidas eram deixadas à temperatura ambiente durante 24 h, desmoldadas e, de seguida, colocadas numa estufa à temperatura de 100°C até secagem completa. A densidade geométrica das amostras foi calculada a partir das massa e dimensões respectivas.

#### **4.2.7. Sinterização e caracterização final**

As amostras obtidas por MR foram previamente calcinadas a 500°C, para queima das impurezas resultantes do consumo interno do frasco de polietileno durante a moagem. A sinterização sem pressão das amostras decorreu nas mesmas condições usadas durante o estudo preliminar da oxidação dos corpos à base de  $Si_3N_4$  (secção 4.1.3.; 1750°C durante 2 h, em atmosfera de azoto puro a 0.3-0.4 MPa). As densidades finais dos corpos sinterizados foram medidas pelo método de imersão em etilenoglicol, segundo o princípio de Arquimedes.

#### **4.2.8. Difracção de raios-X**

As fases cristalinas presentes nas amostras sinterizadas foram determinadas por difracção de raios-X, no mesmo difractómetro Phillips X'Pert MPD, utilizado na caracterização dos cerâmicos à base de óxidos sinterizados (secção 2.2.4.2).

#### 4.2.9. Ensaios de dureza e tenacidade

Os ensaios de macrodureza são ensaios em que se provoca deformação irreversível no material por penetração, através de um penetrador actuado por um durómetro. Neste trabalho realizaram-se 3 indentações em cada amostra, utilizando-se como penetrador uma pirâmide de diamante, de geometria tipicamente usada nestes ensaios (secção quadrada, com ângulos entre faces opostas,  $\theta$ , de  $136^\circ$ ), e aplicando uma força ( $F$ ) de 294 N, num durómetro ESEWAY DVRB-M (ESEWAY, Reino Unido).

As amostras testadas, sinterizadas nas condições referidas em 4.2.7, foram obtidas por enchimento de barbotina da mistura  $90\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$  (%-wt.), moídas em MP com intervalos de moagem de 4 h. Foi assim possível obter, de uma forma simples, indicações sobre os parâmetros de dureza Vickers ( $HV$ ) e de tenacidade à fractura ( $K_{IC}$ ) das amostras.

A dureza Vickers,  $HV$ , é definida pela razão entre a força aplicada pelo penetrador,  $F$  [kg], e a área de penetração na amostra,  $A$  [ $\text{mm}^2$ ], calculada a partir do valor médio,  $d$  [mm], das duas diagonais. O valor de  $HV$  é então obtido através da seguinte expressão:

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{2F \sin^2 \frac{\theta}{2}}{d^2} = 1.8544 \frac{F}{d^2} \quad (4.7)$$

A microscopia electrónica de varrimento, MEV, foi a técnica utilizada para a medição das diagonais de penetração e do comprimento de fissuras provocadas pela indentação no material, a partir dos vértices da área de penetração, normalmente designado por  $c_c$  [mm]. O valor crítico da tenacidade à fractura,  $K_{IC}$ , foi calculado a partir dos valores do parâmetro  $c_c$  e da força  $F$ , de acordo com a relação estabelecida por Anstis (1981):

$$K_{IC} = 0.016 \frac{E^{1/2}}{HV} \frac{F}{c_c^{3/2}} \quad (4.8)$$

em que  $E$  é o módulo de Young e  $HV$  a dureza Vickers, definida pela equação (4.7). Para o módulo de Young,  $E$ , assumiu-se um valor de 300 GPa, conhecido na literatura (Ziegler, 1987; Katz, 1997).

#### 4.2.10. Ensaio de reactividade face às ligas de alumínio

Os ensaios de reactividade dos cerâmicos à base de  $Si_3N_4$  face às ligas de alumínio foram maioritariamente efectuados com a liga AlSi7Mg. As razões ficaram a dever-se ao maior poder corrosivo desta liga, quando comparada com o Al99.98, e à reconhecida fraca reactividade do  $Si_3N_4$  face ao alumínio líquido (secção 1.2.2.9.4). Os corpos sinterizados a testar, em forma de disco ( $\phi = 10$  mm,  $h = 4$  mm), foram rectificadas, tendo a face de contacto com o metal líquido sido polida, de forma a diminuir a influência da rugosidade do cerâmico na molhabilidade pelo metal líquido. Estes ensaios foram realizados em amostras polidas, parte das quais foi submetida a ensaios de oxidação a 1000°C durante 192 h, segundo o processo descrito na secção 4.1, para avaliar os efeitos da oxidação na reactividade face à liga AlSi7Mg.

Os discos foram colocados dentro de cadinhos de  $Al_2O_3$  de elevada densidade, obtidos por enchimento de barbotina a partir de suspensões de  $Al_2O_3$  dopadas com 0.2%-wt. de MgO, e sinterizados a 1600°C durante 2 h. Sobre as amostras colocaram-se os pequenos blocos de metal, desbastados e limpos com acetona, procedendo-se à sua fundição a diferentes temperaturas do intervalo 900-1100°C, durante 4 h nas mesmas condições de vácuo anteriormente ensaiadas com os cerâmicos à base de óxidos. Tal como para os ensaios de reactividade dos cerâmicos óxidos (secção 3.1.2), o sistema a ensaiar era devidamente tapado com um outro cadinho de  $Al_2O_3$  de dimensões semelhantes, com vista a restringir a deposição de metal nas paredes do forno, derivada da evaporação da liga metálica a altas temperaturas, e favorecida pela existência de vácuo.

#### 4.2.11. Preparação materialográfica e caracterização das interfaces

Os métodos de corte e polimento das interfaces utilizados foram similares àqueles seguidos para as interfaces obtidas com os cerâmicos à base de óxidos (secção 3.1.4). Nestas interfaces, ao contrário do polimento das pastilhas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  descrito na secção 4.1.3, o polimento com sílica coloidal, apesar de mais fino, foi evitado, dada a possibilidade de o Si proveniente do polimento interferir na detecção do teor de Si na interface, representando complexidade adicional para a análise da composição atómica junto à interface, derivada do facto de o Si estar presente quer na composição do metal quer na composição do cerâmico.

A observação das interfaces polidas foi efectuada através do microscópio electrónico de varrimento, MEV, referido nos capítulos anteriores. Para a caracterização química destas interfaces, este equipamento permitiu ainda a obtenção de mapas elementares dos seus principais elementos constituintes, nomeadamente Al e Si, por EDS.

### 4.3. Resultados e discussão

#### 4.3.1. Caracterização electroforética

A química superficial dos pós dispersos em meio aquoso pode ser modificada no sentido de produzir forças repulsivas entre as partículas, promovendo a sua dispersão. No caso do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , são normalmente adoptadas duas estratégias para promover a dispersabilidade dos pós: (i) alteração da razão entre os grupos superficiais ácidos silanol (? Si-OH) e os grupos básicos amina (? Si-NH), a qual pode variar com a pré-oxidação dos pós (Albano, 1998; Huang, 2000); e/ou (ii) adição de um polielectrólito que reforce as interacções electrostáticas e, simultaneamente, contribua para a estabilização estérea das partículas (Hunter, 1995).

Para os óxidos, tais como a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou a  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , as propriedades do catião e o estado de hidratação da fase sólida podem também influenciar o potencial entre as partículas e consequentemente a sua dispersão em água (Parks, 1965).



#### 4.3.1.1. Os pré-tratamentos dos pós e a carga superficial do $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Na Figura 4.6 pode observar-se a influência dos pré-tratamentos sobre o potencial zeta,  $\zeta$ , dos pós de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

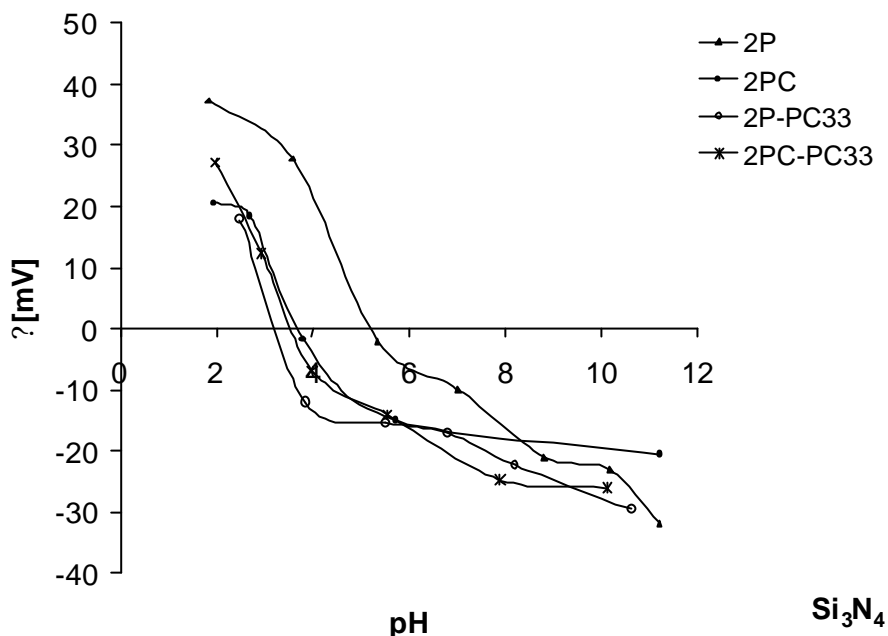


Figura 4.6: Influência dos pré-tratamentos e da adição de dispersante no potencial zeta,  $\zeta$ , dos pós de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . (**2P** ? desaglomeração em 2-propanol/4 h; **2PC** ? **2P** + calcinação a 600°C/4 h; **2P-PC33** ? **2P** + adição de 1%-wt. Dolapix PC33; **2PC-PC33** ? **2PC** + adição de 1%-wt. Dolapix PC33).

O pH do ponto isoelétrico ( $\text{pH}_{\text{pie}}$ ) do pó desaglomerado em 2-propanol (**2P**) localizou-se a pH 5.5, corroborando os resultados obtidos por Luther (1994). Este pré-tratamento é suposto ser aquele que menos interfere com a carga superficial das partículas. A calcinação (**2PC**) acentuou a acidez da superfície do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  deslocando o  $\text{pH}_{\text{pie}}$  de 5.5 para 3.6. Estes resultados estão de acordo com as observações feitas por Albano (1998) que sugeriram que a calcinação seria responsável pelo aumento dos grupos silanol superficiais, e, conseqüentemente, pelo potencial mais negativo e aumento da repulsão electrostática entre as partículas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

A adição de dispersante à suspensão dos pós **2P** (**2P-PC33**) resultou num deslocamento do  $\text{pH}_{\text{pie}}$ , e de toda a curva de electroforese, similar ao promovido pela

calcinação, devido ao carácter aniónico do dispersante. No caso dos pós **2PC**, a adição do dispersante não teve efeitos relevantes no potencial zeta. O grau de dissociação dos grupos carboxílicos COOH do polielectrólito (cuja dissociação completa só ocorre a  $\text{pH} \approx 8.5$ ) pode ser o factor responsável por esta aparente indiferença. A adsorção à superfície das partículas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de espécies carregadas negativamente, como  $-\text{COO}^-$ , é, de certo modo, contrariada pelo aumento da concentração superficial de grupos silanol. De facto, para valores de  $\text{pH}$  superiores a  $\text{pH}_{\text{pie}}$ , as partículas carregadas negativamente tendem a repelir as espécies com carga eléctrica do mesmo sinal, resultantes da dissociação do polielectrólito. Apesar disso, a presença do dispersante faz com que o valor absoluto do potencial zeta seja ligeiramente superior na zona alcalina (entre  $\text{pH}$  6-9), possivelmente devido à sobreposição da carga das partículas e do polielectrólito adsorvido especificamente.

A influência do meio dispersor, utilizado na moagem, na carga superficial das partículas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é apresentada na Figura 4.7.

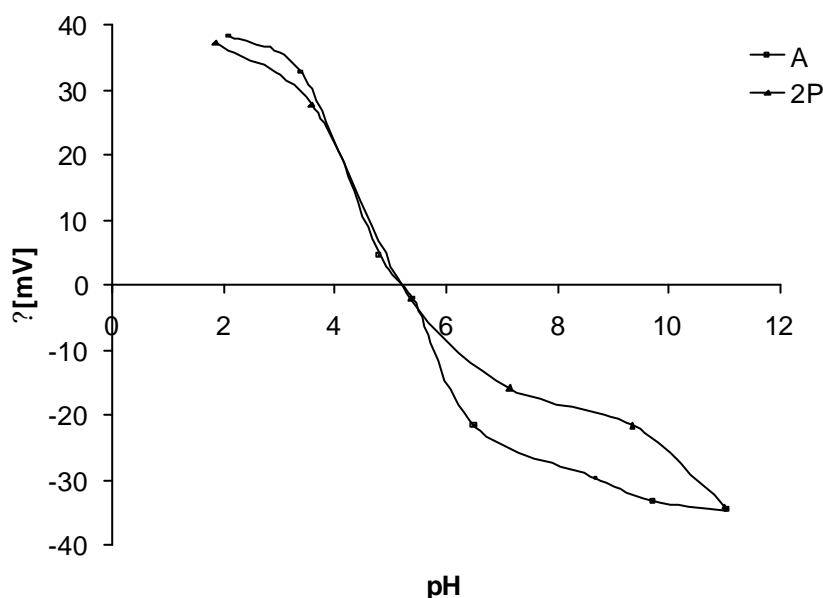
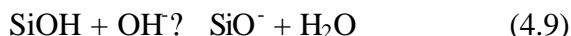


Figura 4.7: Influência do meio de dispersão utilizado durante a desaglomeração dos pós no potencial zeta,  $\zeta$ , das partículas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

As curvas de electroforese obtidas para os pós de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  **A** e **2P** são quase coincidentes, especialmente para valores de  $\text{pH}$  ácidos. Para valores de  $\text{pH}$  superiores a 6,

o potencial zeta das partículas do pó **A** é mais negativo do que o das partículas do pó **2P**. Estes resultados eram previstos, uma vez que a exposição do  $Si_3N_4$  à água conduz ao aumento da carga negativa das partículas e à sua repulsão, de acordo com a reacção (4.9) (Ferreira, 1997):



#### 4.3.1.2. Os pré-tratamentos dos pós e a carga superficial dos aditivos óxidos, $Al_2O_3$ e $Y_2O_3$ .

Os efeitos da calcinação e da adição de dispersante nas características superficiais dos aditivos  $Y_2O_3$  e  $Al_2O_3$  são apresentados na Figura 4.8 (a) e (b), respectivamente.

Os pós tratados por **2P** possuíam pontos isoeléctricos de  $pH \approx 11$  ( $Y_2O_3$ ) e  $pH \approx 9.3$  ( $Al_2O_3$ ), os quais estão de acordo com os valores conhecidos para estes óxidos (Parks, 1965). A calcinação teve nestes pós um efeito diferente daquele observado para o  $Si_3N_4$ , deslocando o  $pH_{pie}$  para valores mais básicos, atingindo  $pH \approx 11$  para  $Al_2O_3$ , e um valor ainda mais elevado para  $Y_2O_3$ . Estes resultados contrariam o trabalho de alguns autores que verificaram o deslocamento do  $pH_{pie}$  deste tipo de óxidos para valores de  $pH$  menores, sob influência de diferentes tratamentos de desidratação superficial das partículas (Parks, 1965; Robinson 1965). Na verdade, e tal como para a  $SiO_2$  presente à superfície do  $Si_3N_4$  (equação 4.9), parece possível que a desidratação superficial dos óxidos decorra através de desorção de iões  $H^+$  e na consequente libertação de moléculas gasosas de  $H_2O$ . No entanto, quando colocadas em água, e como resultado da hidratação, formar-se-ão espécies carregadas positivamente à superfície do óxido, segundo a equação (4.10), aumentando o carácter básico da superfície das partículas.



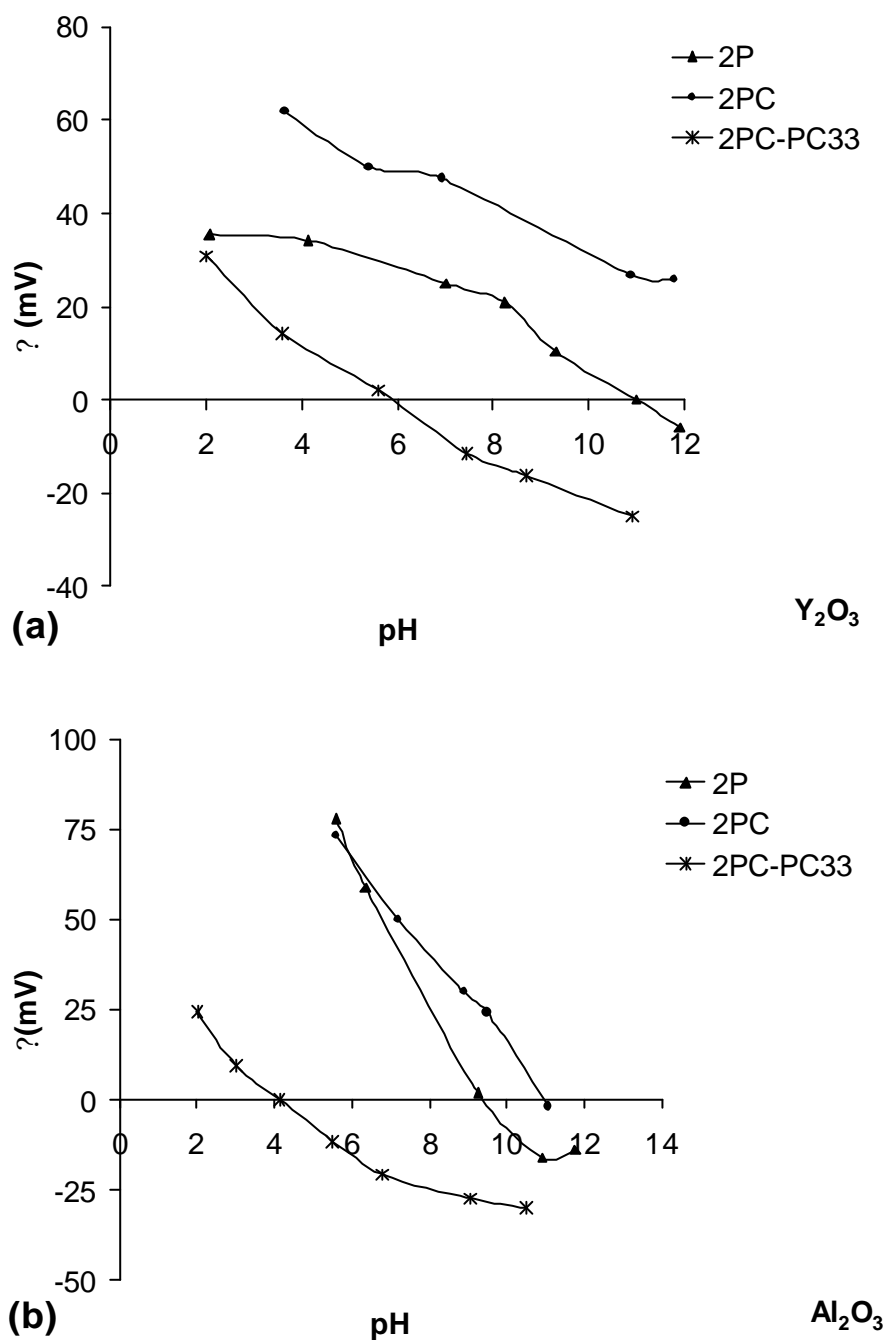


Figura 4.8: Influência dos pré-tratamentos e da adição de dispersante no potencial zeta dos pós de: (a)  $Y_2O_3$ ; e (b)  $Al_2O_3$ . (**2P** ? desaglomeração em 2-propanol/4 h; **2PC** ? **2P** + calcinação a 600°C/4 h; **2PC-PC33** ? **2PC** + adição de 1%-wt. Dolapix PC33).

Para além disso, espécies carregadas positivamente, resultantes da dissolução parcial do óxido, como, por exemplo, a  $Y_2O_3$ , poderão também ser adsorvidas pelo  $Si_3N_4$ , agindo como contra-íões, mascarando a carga negativa das partículas e, conseqüentemente, fazendo diminuir o seu potencial zeta, tal como foi sugerido por Senturk (1998).

O efeito da adição do dispersante na carga superficial dos aditivos óxidos foi superior àquele verificado para o  $Si_3N_4$ , Figura 4.6. De uma forma lógica, as cadeias negativamente carregadas do polielectrólito serão mais atraídas pelas partículas positivamente carregadas dos óxidos do que pelas partículas de  $Si_3N_4$  com carga do mesmo sinal. Por outro lado, o teor de dispersante adsorvido diminui à medida que o pH aumenta, devido a interacções electrostáticas com a superfície das partículas, mantendo-se sempre superior para as partículas de  $Y_2O_3$ , de carga mais positiva, Figura 4.8 (a).

#### *4.3.1.3. A influência do tempo de envelhecimento*

O efeito do envelhecimento das suspensões aquosas por 120 h no potencial zeta,  $\zeta$ , das partículas é apresentado na Figura 4.9, para os pós de  $Si_3N_4$  e  $Al_2O_3$  tratados por **2PC-PC33**. Para efeitos comparativos, a curva relativa à suspensão de  $Y_2O_3$  não envelhecida é também apresentada.

Pode observar-se que o envelhecimento faz deslocar ligeiramente o valor de pH dos pontos isoeléctricos para valores mais ácidos. Este deslocamento é consistente com o aumento do grau de hidratação das partículas. O aumento do carácter ácido da superfície das partículas interfere negativamente na sua afinidade pelo dispersante aniónico, sendo responsável pela ligeira diminuição do potencial zeta verificada na zona alcalina.

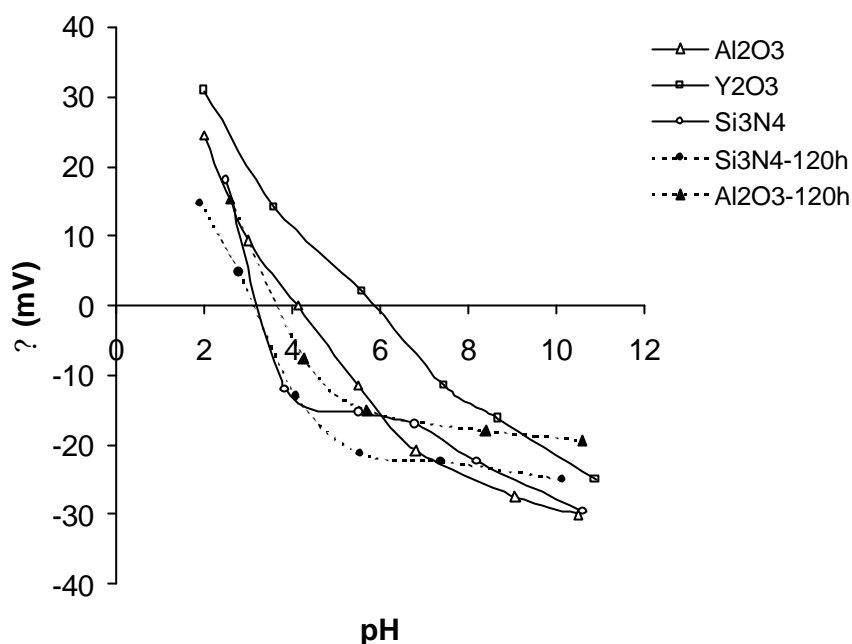


Figura 4.9: Influência do envelhecimento das suspensões (por 120 h) no potencial zeta,  $\zeta$ , das partículas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Para efeitos comparativos, a curva relativa à suspensão de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  não envelhecida é também apresentada.

#### 4.3.2. Composição superficial do pó de $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

As razões atômicas N/Si e O/Si à superfície das partículas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e a sua dependência do tipo de pré-tratamento do pó é apresentada na Tabela 4-3.

Tabela 4-3: Influência dos diferentes tratamentos nas razões atômicas superficiais N/Si e O/Si do pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (precisão no XPS  $\pm 4\%$ ). As variações  $\Delta\text{N/Si}$  e  $\Delta\text{O/Si}$  induzidas por cada tipo de tratamento são também apresentadas.

Pó de $\text{Si}_3\text{N}_4$	N/Si	$\Delta\text{N/Si}$	O/Si	$\Delta\text{O/Si}$
Original	0.85	-	0.23	-
2PC	0.81	(-) 0.04	0.36	(+) 0.13
2PC-120 h	0.79	(-) 0.03	0.49	(+) 0.13

Ambos os tratamentos conduziram à diminuição da razão N/Si em favorcimento da razão O/Si à superfície das partículas, provavelmente devido ao crescimento do filme de óxido. Na verdade, a razão O/Si detectada após calcinação e envelhecimento do pó em água durante 120 h era superior ao dobro daquela encontrada no pó original, com contribuições aparentemente similares de ambos os tratamentos. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Castanho (1997), no estudo do efeito do meio de dispersão no nível de oxidação das partículas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Estes autores sugeriram ainda que a presença de dispersante pode reduzir fortemente este efeito, protegendo a superfície do pó. Todavia, de uma forma geral, o nível de oxidação detectado por XPS à superfície do pó, mesmo após 120 h de hidratação, é inferior àquele apresentado por aqueles autores. É de prevêr que a reacção de oxidação tenda para o equilíbrio e que o grau de oxidação não seja proporcional ao tempo de contacto entre a fase sólida e o líquido.

#### **4.3.3. A influência dos pré-tratamentos na reologia das suspensões à base de $\text{Si}_3\text{N}_4$**

Os efeitos do teor de sólidos e do tempo de moagem em MR nas propriedades reológicas das suspensões preparadas com pós originais e com pós tratados por **2PC** na presença de Dolapix PC33 são apresentados na Figura 4.10. A concentração de sólidos máxima possível de incorporar nas suspensões iniciais foi de 30%-vol. e de 45%-vol. para os pós originais e os tratados por **2PC**, respectivamente. Estas limitações devem-se, por um lado, à natureza química diferente da superfície das partículas, e, por outro, à forma mais irregular e tamanho superior dos aglomerados em relação às partículas primárias, e à fracção de líquido que fica aprisionado entre e dentro dos aglomerados. A destruição gradual destes aglomerados durante a moagem permitiu a incorporação de incrementos de 5%-vol., aumentando as concentrações máximas de sólidos, determinadas por um limite máximo de viscosidade adequado ao enchimento por barbotina. As concentrações de sólidos máximas atingidas foram de 35%-vol. e de 55%-vol. com os pós originais e com os pós tratados por **2PC**, respectivamente.

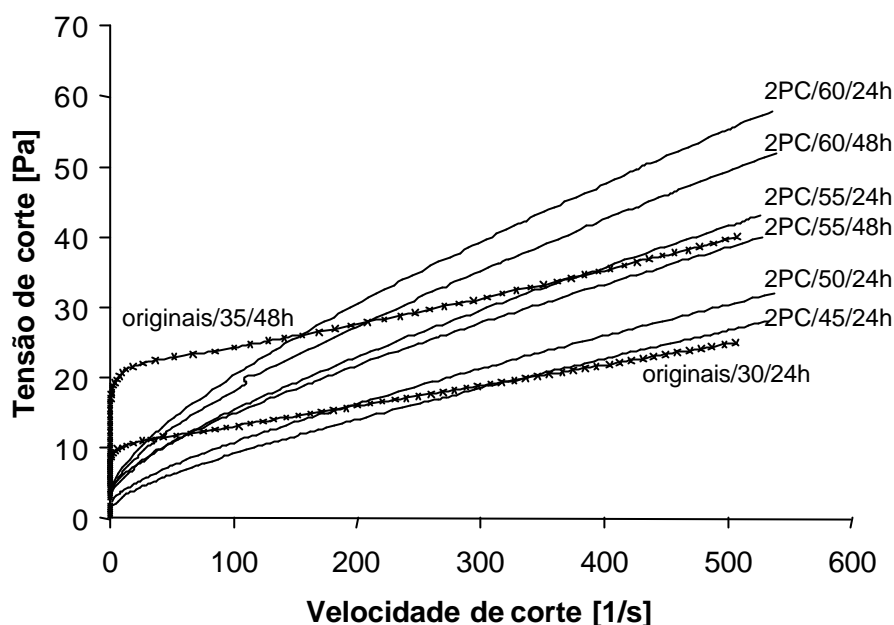


Figura 4.10: Influência do teor de sólidos e do tempo de moagem em MR na viscosidade de suspensões preparadas com a mistura de pós  $90\text{Si}_3\text{N}_4-5\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{Y}_2\text{O}_3$  (%-wt.) originais ou tratados por **2PC** (desaglomeração em 2-propanol/4 h + calcinação a  $600^\circ\text{C}/4\text{h}$ ).

A diferença significativa observada entre o comportamento reológico das suspensões dos dois tipos de pós é reveladora da dificuldade na dispersão dos pós originais. Para além da reduzida concentração máxima de sólidos, as suspensões dos pós não tratados apresentam um comportamento plástico e tensões de cedência bem definidas, próprias de suspensões bem estruturadas, em que o escoamento só foi possível após se ultrapassar uma dada tensão de corte (? 10 Pa para 30%-vol. e ? 20 Pa para 35%-vol.). Pelo contrário, as suspensões de pós tratados por **2PC** não apresentaram qualquer tensão de cedência mas sim uma ruptura gradual da estrutura da suspensão com o aumento da velocidade de corte, característica do comportamento reofluidificante de suspensões com concentrações moderadas de partículas finas. O carácter reofluidificante destas suspensões aumentou com o teor de sólidos na suspensão e, para uma dada concentração de sólidos, diminuiu com o tempo de moagem. Para teores de sólidos mais elevados, em ambos os casos, o tempo de moagem teve de ser aumentado no intuito de promover a fluidez das suspensões, através da destruição de um maior número de aglomerados. Pode observar-se que, mesmo após 48 h de moagem, o escoamento da suspensão com 35%-vol. de pós



originais requereu tensões de corte mais elevadas do que as aplicadas na suspensão com pós tratados por **2PC** concentrada a 55%-vol.. Estes resultados são concordantes com os trabalhos de Luther (1994) e Nagel (1989), que observaram comportamentos plásticos com tensões de cedência significativas em suspensões de pós de  $Si_3N_4$  não-calcinados.

O comportamento reológico das suspensões terá sido fortemente determinado pelas características superficiais dos pós de  $Si_3N_4$ . A proporção e coexistência de grupos ácidos silanol ( $Si-OH$ ) e básicos, do tipo amina ( $Si-NH$ ), cuja atracção mútua em suspensão aquosa conduz à estruturação das partículas, foram fortemente alteradas com a calcinação dos pós. A melhor dispersabilidade em água das partículas de  $Si_3N_4$  após pré-tratamento por **2PC** dever-se-á à diminuição do número de grupos amina e aumento da quantidade de grupos silanol à superfície, devidos à calcinação.

Para além da influência das características superficiais dos pós, o comportamento reológico das suspensões está também relacionado com o tamanho médio das partículas, tal como foi referido na secção 1.3.1.3. O efeito do tempo de moagem em moinho de rolos, MR, e do estado superficial dos pós de  $Si_3N_4$ , no grau de desaglomeração das partículas em suspensão é apresentado na Figura 4.11.

As distribuições do tamanho de partícula/aglomerados observadas estão de acordo com o comportamento reológico apresentado na Figura 4.10. As curvas apresentam duas populações principais de partículas, centradas a  $0.3$  e  $1.1$   $\mu m$ . No entanto, os dois tipos de pós apresentaram diferenças significativas ao longo da moagem em MR. O grau de desaglomeração da suspensão com 45%-vol. de partículas tratadas por **2PC**, antes da moagem, era superior ao da suspensão de pós não tratados, tendo 30%-vol., mesmo após 24 h de moagem. O aumento do tempo de moagem permitiu aumentar o nível da desaglomeração em ambos os casos, embora o grau de desaglomeração obtido no caso dos pós tratados por **2PC** tenha sido sempre superior, aparecendo, nomeadamente, uma população de partículas ainda mais fina, com um tamanho médio de  $0.06$   $\mu m$ , ao fim de 24 h de moagem. Este aumento do grau de desaglomeração era acompanhado de um efeito fluidificante, como se pode observar na Figura 4.10.

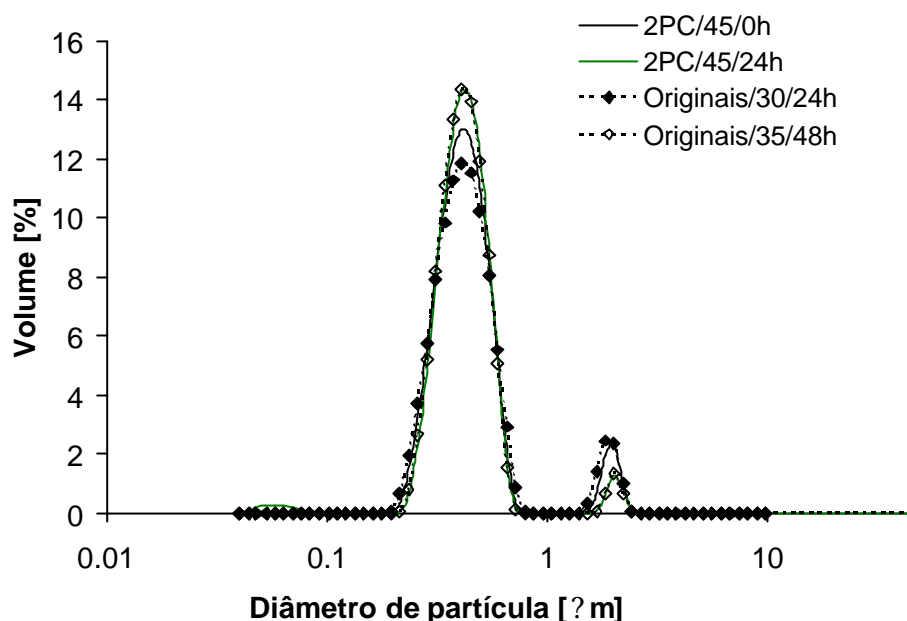


Figura 4.11: Comparação do grau de desaglomeração atingido em suspensões de pós originais da mistura  $90Si_3N_4-5Y_2O_3-5Al_2O_3$  (%-wt.) e pós tratados por **2PC** (desaglomeração em 2-propanol/4 h + calcinação a  $600^{\circ}C/4h$ ), em função da concentração de sólidos em suspensão e do tempo de moagem em moinho de rolos.

#### 4.3.4. Moagem e dispersão aquosa dos pós à base de $Si_3N_4$

Nas secções anteriores verificou-se ser possível obter suspensões à base de  $Si_3N_4$  com concentrações de sólidos superiores a 55%-vol., a partir de pós previamente tratados por moagem em 2-propanol e calcinação, dispersos com o dispersante Dolapix PC33 (**2PC-PC33**), através de incorporação incremental de 5%-vol. de sólidos a uma concentração inicial de 45%-vol., em intervalos de moagem entre incrementos de, pelo menos, 24 h. Este longo processo de desaglomeração permitiu obter suspensões bem dispersas, conduzindo, no entanto, à hidratação da superfície das partículas, melhorando a sua dispersão e simultaneamente aumentando o teor de oxigénio na superfície dos pós de  $Si_3N_4$ . Um teor de oxigénio excessivo na composição de  $Si_3N_4$  pode, todavia, ser responsável pelo aumento de fase líquida formada durante a sinterização e, por conseguinte, prejudicar as propriedades finais dos corpos sinterizados (Ziegler, 1987). Por

este motivo, procurou-se reduzir o tempo de moagem, recorrendo à moagem dos pós **2PC-PC33** em moinho planetário (MP), um método bastante mais enérgico, comparado com o moinho de rolos (MR).

É de prever que as tensões de corte elevadas geradas por moagem em MP sejam mais eficientes na destruição de aglomerados e conduzam à redução da viscosidade das suspensões e à obtenção de uma distribuição de tamanho mais fina. No entanto, outros mecanismos de dispersão, tais como a erosão dos pontos de contacto entre as partículas e/ou fenómenos de envelhecimento, podem ocorrer durante o tempo de moagem. Na verdade, a fractura e a erosão são os dois mecanismos de desaglomeração mais relevantes, os quais são determinados pelo tempo de contacto entre o meio de dispersão e o sólido, bem como pela diferença entre a tensão aplicada e a dureza dos aglomerados, tal como sugerido por Song (1993). Estes autores definiram ainda a erosão como um processo muito lento através do qual as partículas são gradualmente desgastadas, mesmo sob tensões de corte reduzidas, enquanto que a fractura apenas ocorre quando a tensão aplicada atinge o valor da resistência dos aglomerados. Para uma dada tensão de corte e concentração de sólidos, Song considerou insignificante o efeito do tempo de moagem.

No entanto, tal como verificado anteriormente (Figura 4.10) e a confirmar nas secções seguintes, mesmo em métodos de moagem menos enérgicos, com reduzidas tensões de corte, o aumento do tempo de moagem, pode favorecer a dispersão através de efeitos de erosão ou envelhecimento. Por outro lado, o tempo de moagem aplicado à suspensão inicial, e após cada incremento de 5%-vol. de sólidos, deve ser suficientemente longo para promover um grau de desaglomeração apropriado e uma redução na viscosidade compatível com aquele incremento, o qual depende da eficácia do método de moagem.

#### *4.3.4.1. O método de moagem e a desaglomeração dos pós.*

A Figura 4.12 apresenta a evolução da desaglomeração das suspensões à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , com pós tratados por **2PC-PC33**, efectuada em MR, com o aumento do tempo de moagem e da concentração de sólidos. A distribuição do tamanho das partículas na suspensão não desaglomerada também é apresentada para efeitos comparativos.

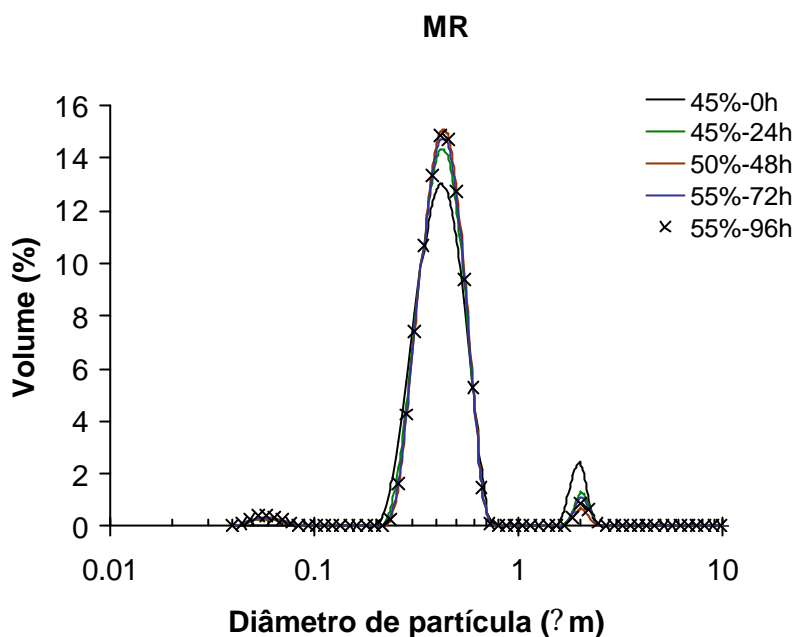
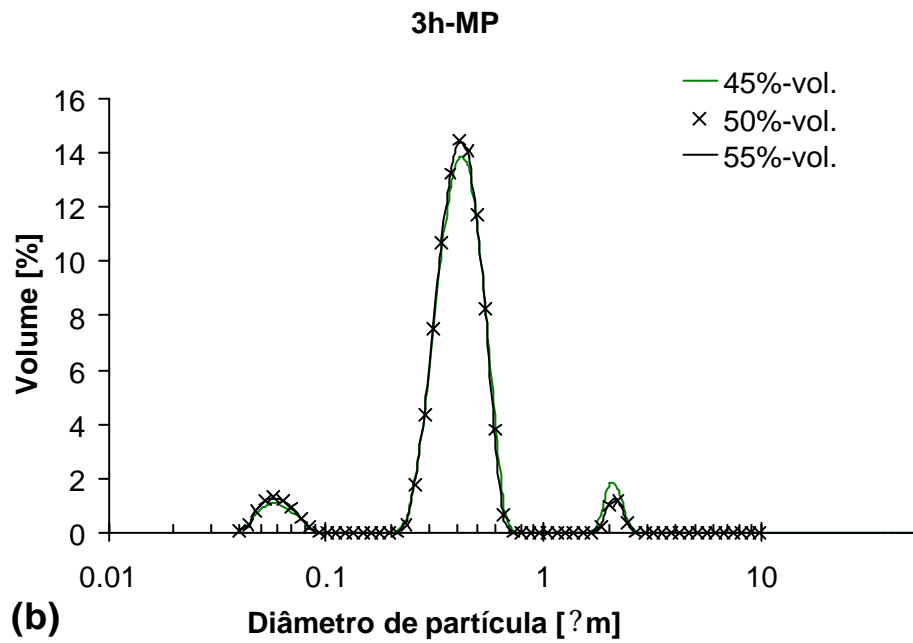
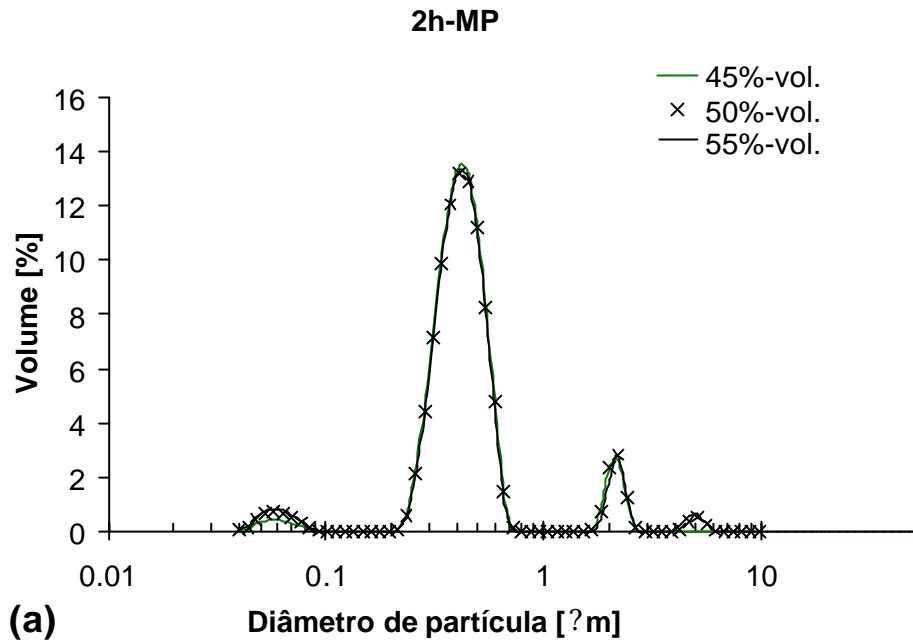


Figura 4.12: Distribuição do tamanho das partículas das suspensões da mistura de pós  $90\text{Si}_3\text{N}_4-5\text{Y}_2\text{O}_3-5\text{Al}_2\text{O}_3$  (%-wt.) desaglomeradas em moinho de rolos, MR, com períodos de moagem de sólidos, entre incrementos de 5%-vol., de 24-48 h.

Estas curvas são constituídas por três populações de partículas/aglomerados, a maior das quais se encontra centrada a  $\approx 0.4 \mu\text{m}$ . O grau de desaglomeração mais elevado foi atingido para uma concentração de 50%-vol.. O aumento da fracção de sólidos para 55%-vol. conduziu a uma aparente reaglomeração ou à incapacidade de destruir os aglomerados contidos no último incremento, mesmo após prolongamento do tempo de moagem para 48 h.

Estes resultados sugerem a existência de uma concentração de sólidos óptima neste sistema, para a qual a eficácia da moagem em MR é maximizada. Para concentrações de sólidos menores do que esta concentração óptima, a probabilidade de esmagamento de aglomerados ou mesmo de partículas mais grossas entre dois elementos moentes diminui, enquanto que a eficácia da desaglomeração decresce para concentrações demasiado elevadas, devido a um aumento exagerado da viscosidade.

A Figura 4.13 apresenta a evolução da desaglomeração das suspensões tratadas em MP, para tempos de moagem entre incrementos de 5%-vol. de sólidos de 2 h ((a), 2h-MP), 3 h ((b), 3h-MP) e 4 h ((c), 4h-MP).



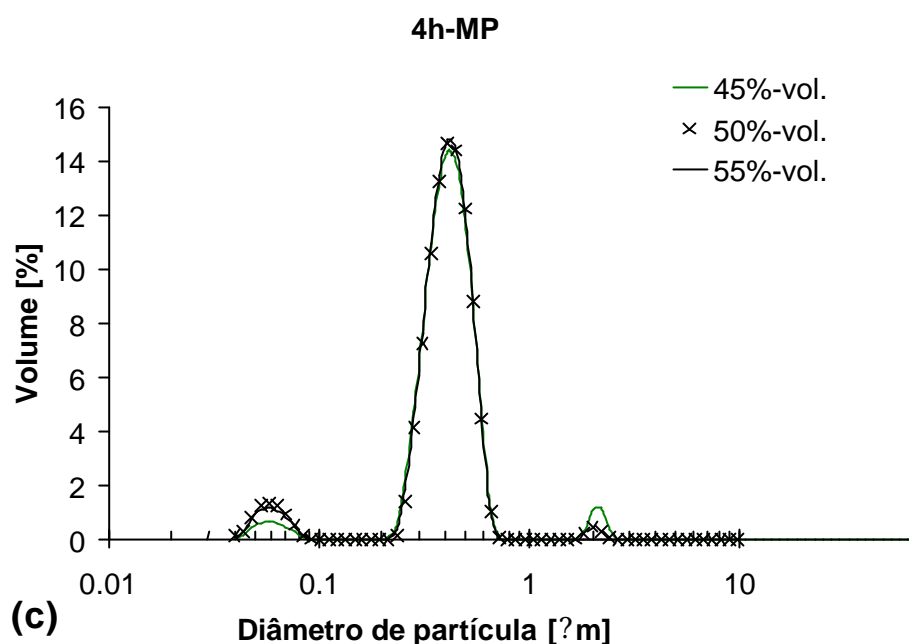


Figura 4.13: Distribuição do tamanho das partículas das suspensões da mistura de pós  $90\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$  (%-wt.) desaglomeradas em moinho planetário, MP, em períodos de moagem entre incrementos de 5%-vol. de sólidos de: (a) 2 h, (b) 3 h e (c) 4 h.

A Figura 4.13 (a) apresenta quatro populações distintas, enquanto nas Figuras 4.13 (b) e (c) apenas se observam três populações. Provavelmente, as duas populações centradas a  $0.06$  e  $0.4$   $\mu\text{m}$  são constituídas por partículas primárias, enquanto as outras duas podem ser atribuídas à presença de aglomerados. A partir da Figura 4.13 (a) pode concluir-se que o intervalo de tempo de 2 h de moagem entre incrementos não é suficiente para uma desaglomeração eficaz das suspensões. Na verdade, o volume de aglomerados na suspensão final é ainda maior do que na suspensão inicial. Com o aumento do tempo de moagem entre incrementos para 3 h, Figura 4.13 (b), o grau de desaglomeração foi inicialmente melhorado, mas a desaglomeração final continuou a não ser satisfatória. O aumento do tempo de cada período de moagem para 4 h, Figura 4.13 (c), permitiu obter suspensões bem desaglomeradas, detectando-se apenas partículas sub-micrométricas na suspensão final concentrada a 55%-vol..

O grau de desaglomeração das suspensões concentradas a 45%-vol. e 55%-vol. de sólidos, desaglomeradas por diferentes métodos de moagem, é comparado nas Figuras 4.14 (a) e (b), respectivamente, no intuito de evidenciar a relação entre a concentração de sólidos e a eficácia de desaglomeração pelos diferentes métodos de moagem.

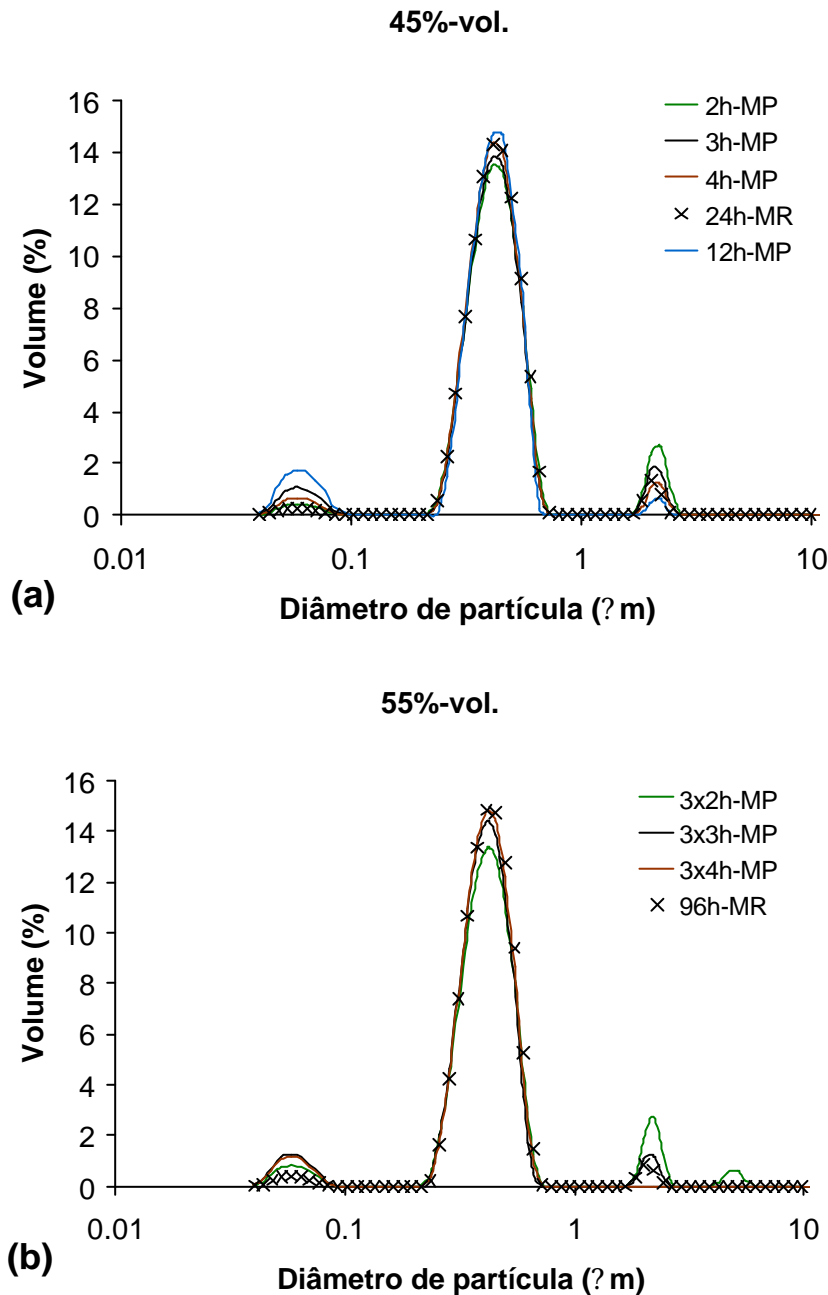


Figura 4.14: Influência do método de moagem, (a) moinho de rolos (MR) e (b) moinho planetário (MP), na distribuição do tamanho das partículas das suspensões da mistura de pós  $90\text{Sb}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$  concentradas até (a) 45%-vol. e (b) 55%-vol. de sólidos.

Na suspensão inicial, Figura 4.14 (a), a população de aglomerados (centrada a  $2 \mu\text{m}$ ) detectada após 2h-MP era dupla daquela encontrada na suspensão moída por 4h-MP. Por outro lado, os graus de dispersão das suspensões obtidas após 4h-MP e 24h-MR são similares. Esta Figura apresenta ainda uma curva relativa a 12h-MP, a qual apresenta a mesma tendência para a redução do número de aglomerados com o aumento da moagem. A população centrada a  $0.06 \mu\text{m}$  tende a aumentar, provavelmente devido às elevadas tensões de corte geradas no MP. No entanto, em nenhum dos casos a população centrada a  $2 \mu\text{m}$  desaparece completamente.

Na Figura 4.14 (b), as suspensões desaglomeradas por MP já tinham acumulado 6, 9 e 12 h de moagem, tendo-se verificado que a suspensão desaglomerada por períodos de 3x4h foi a única que não apresentou aglomerados (geralmente centrados a  $2 \mu\text{m}$ ), detectando-se apenas partículas submicrométricas. O grau de dispersão atingido em MR, após um período de desaglomeração bastante longo (96h-MR) foi razoável, considerando que a população centrada a  $0.4 \mu\text{m}$  tem o mesmo volume daquela detectada na suspensão moída por 4h-MP. No entanto, permanecem alguns aglomerados nesta suspensão e a população de partículas mais finas (centrada a  $0.06 \mu\text{m}$ ) é menor do que a detectada na suspensão 4h-MP.

Estes resultados mostram claramente que o moinho planetário, MP, é o método de moagem mais eficaz para a mistura de pós utilizada neste estudo e que, para cada método de moagem, existem períodos de moagem e concentrações de sólidos óptimas que maximizam a eficácia do método.

#### 4.3.4.2. O método de moagem e a reologia das suspensões.

As curvas de escoamento tensão de corte vs velocidade de corte relativas às suspensões desaglomeradas por 96h-MR, 2h-MP e 4h-MP são apresentadas na Figura 4.15 (a) e (b), respectivamente.



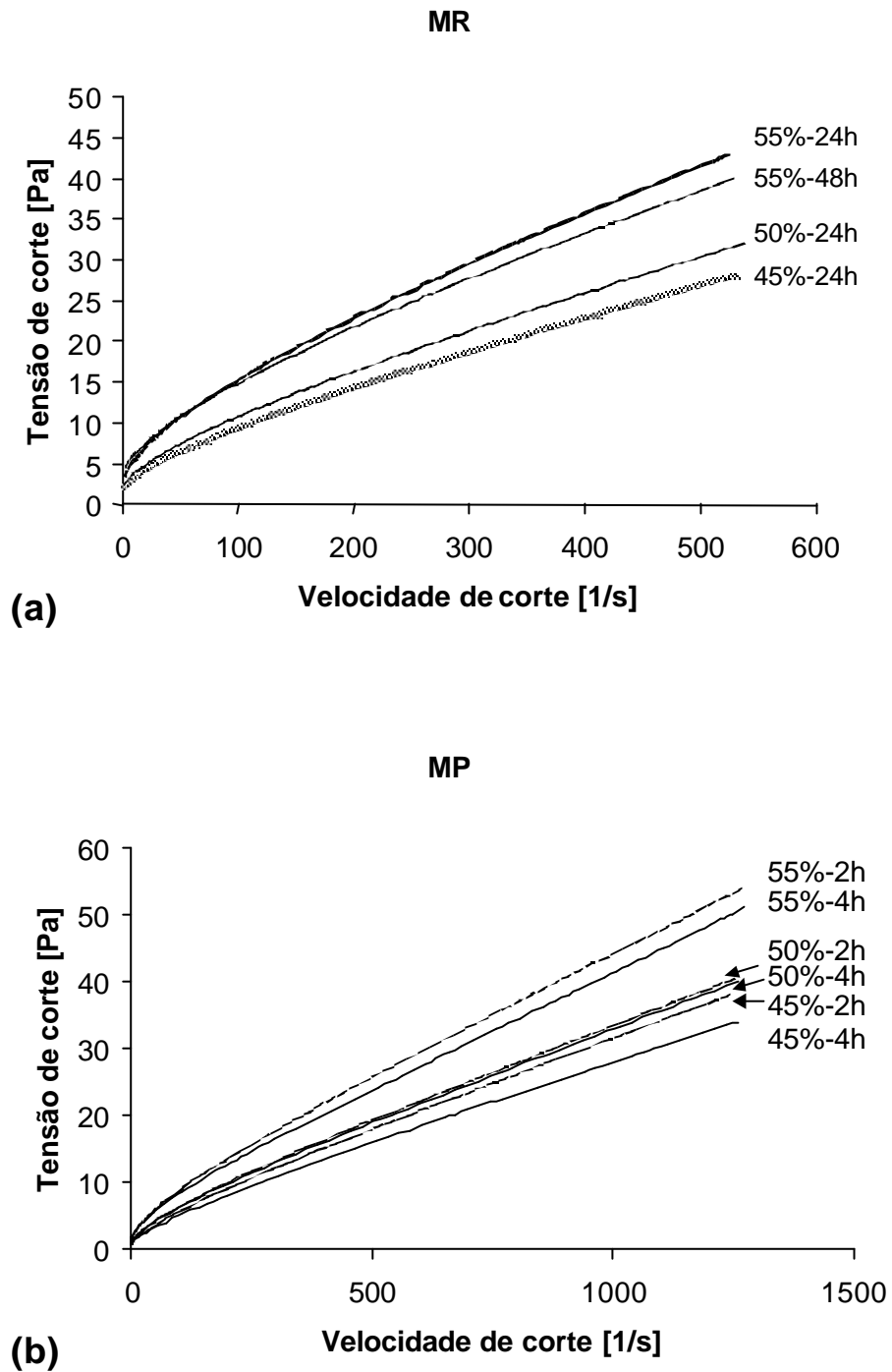


Figura 4.15: Curvas de escoamento das suspensões da mistura de pós  $90\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$  (%-wt.) desaglomeradas em: (a) moinho de rolos, MR, e (b) moinho planetário, MP, durante intervalos de tempo de 24-48 h ou de 2 e 4 h, respectivamente, entre incrementos sucessivos de 5%-vol. à concentração de sólidos.

Todas as suspensões apresentam um carácter reofluidificante, o qual aumenta com a concentração de sólidos. Por outro lado, a tensão aplicada a uma dada velocidade de corte depende fortemente do método e do tempo de moagem. Na verdade, o carácter reofluidificante das suspensões diminuiu com o aumento do tempo de moagem, mas essa evolução foi mais rápida no caso do MP, Figura 4.15 (b), verificando-se a mesma tendência no caso de MR, mas com tempos de moagem mais longos. Estes resultados são consistentes com o grau de desaglomeração atingido em cada suspensão (Figura 4.14).

Tal como foi sugerido por Nagel (1989), e referido na secção 1.3.1, o comportamento reológico das suspensões não terá sido apenas afectado pela concentração de sólidos em suspensão, mas também pelas interacções hidrodinâmicas entre as partículas, as quais são determinadas pelo seu raio hidrodinâmico, i.e., pela distribuição de tamanho das partículas. A presença de aglomerados nas suspensões menos bem dispersas foi responsável pela sua maior resistência ao escoamento. As suspensões desaglomeradas em MR apresentaram uma diminuição significativa na viscosidade com o aumento do tempo de contacto entre as fases líquida e sólida. Para além disso, os efeitos de envelhecimento apresentados na Figura 4.16 terão também contribuído para o aumento da fluidez das suspensões.

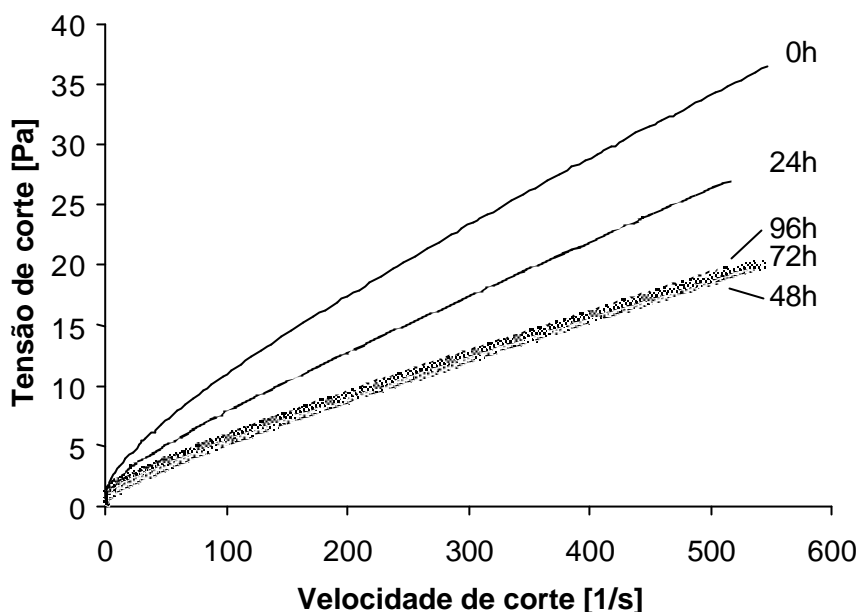


Figura 4.16: Influência do tempo de envelhecimento na viscosidade de uma suspensão da mistura de pós  $90\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$ , concentrada a 45%-vol., desaglomerada em moinho de rolos, MR.

#### 4.3.5. Densificação e formação de fases cristalinas durante a sinterização

A densificação de materiais à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ocorre através de um processo de dissolução da fase  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ , sua difusão e precipitação na fase  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , na presença de uma fase líquida formada pela reacção do filme de  $\text{SiO}_2$ , à superfície das partículas do nitreto, com os aditivos de sinterização (Lange, 1989; Ordoñez, 1999). Tal como referido no início deste Capítulo, para uma dada temperatura e tempo de sinterização, o grau de densificação atingido é determinado pelo teor e composição de fase líquida, assim como pela proximidade entre as partículas, definida pelo grau de compactação em verde.

A Tabela 4-4 apresenta os valores de densidade em verde e após sinterização, assim como da retracção linear atingida durante a sinterização, das amostras obtidas a partir das suspensões de pós tratados por **2PC-PC33** 2h-MP, 4h-MP e 96h-MR, concentradas a 55%-vol. de sólidos, anteriormente apresentadas.

Tabela 4-4: Valores de densidade medidos antes e após sinterização e retracção linear das amostras obtidas a partir das suspensões da mistura de pós  $90\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$  desaglomeradas por 2h-MP, 4h-MP e 96h-MR.

Amostras	Densidade em verde, $d_v$ [% $d_t$ ]	Densidade relativa, $d_r$ [% $d_t$ ]	Retracção linear [%]
2h-MP	63.2	97.4	12-13
4h-MP	65.6	97.6	10.5-12
96h-MR	66.0	98.0	10.5-11

Os valores de densidade em verde,  $d_v$ , das amostras obtidas a partir da suspensão 4h-MP são superiores àqueles das amostras obtidas a partir da suspensão 2h-MP. Esta diferença deve estar na origem do grau de densificação mais elevado atingido nas amostras 4h-MP durante a sinterização, confirmando que a melhoria do grau de compactação, i. e., a redução da distância entre partículas, conduz a uma melhor sinterabilidade. Para além disso, o excesso de  $\text{O}_2$  detectado por XPS, à superfície das partículas  $\text{Si}_3\text{N}_4$  devido à hidratação das partículas (Tabela 4-3), ao fim das 96 h em que decorreu a desaglomeração em moinho de rolos, 96h-MR, pode ter sido responsável pela superior densificação destas amostras, por contribuir para o aumento da quantidade de fase líquida formada à temperatura de sinterização.

Os espectros de difracção de raios-X obtidos para as diferentes amostras sinterizadas são apresentados na Figura 4.17.

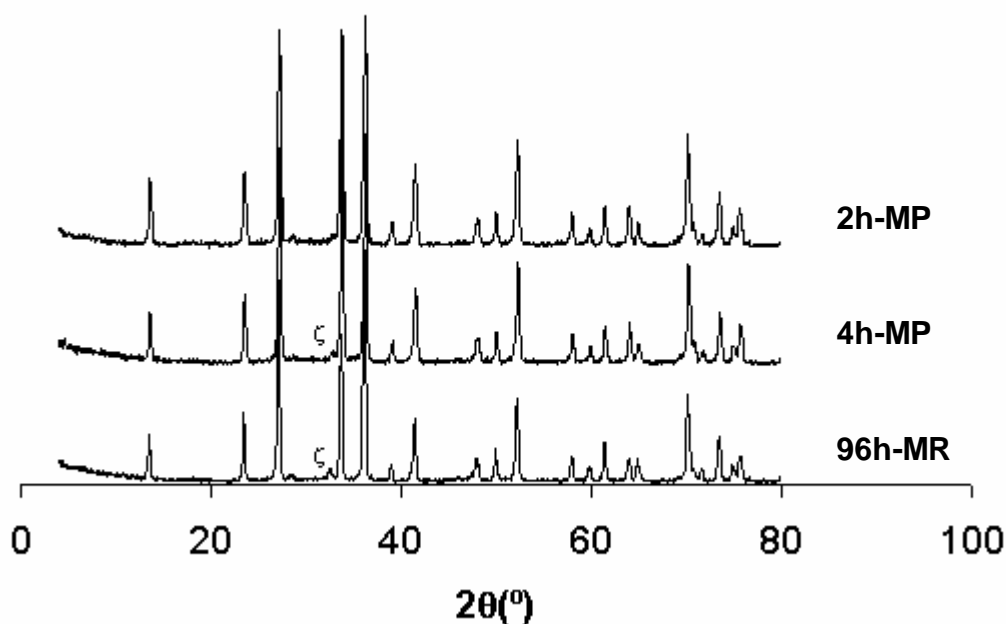


Figura 4.17: Espectros de difracção de raios-X das amostras sinterizadas obtidas a partir das suspensões da mistura de pós  $90\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$  desaglomeradas por 2h-MP, 4h-MP e 96h-MR ( $\zeta$ :  $\gamma\text{-Si}_3\text{Al}_7\text{O}_3\text{N}_9$ ; todos os restantes picos dizem respeito à fase  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ).

A fase principal detectada em todas as amostras foi  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Alguns vestígios da fase cristalina  $\gamma\text{-Si}_3\text{Al}_7\text{O}_3\text{N}_9$  foram também detectados, cujo teor aumentou com o tempo de contacto entre os pós e o meio dispersor. Na verdade, o pico mais intenso desta fase secundária encontrava-se melhor definido nas amostras 96h-MR, não tendo sido detectado nas amostras obtidas a partir das suspensões 2h-MP. Este facto deve estar relacionado com a formação de fase vítrea, cujo teor deverá ser mais abundante no caso das amostras 96h-MR, dada a maior quantidade de  $\text{SiO}_2$  presente. A fase líquida formada terá sido responsável pela transformação da fase  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  noutras fases para além de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , juntamente com o aditivo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Para além disso, a ausência de qualquer fase cristalina envolvendo o catião  $\text{Y}^{3+}$ , sugere que o aditivo  $\text{Y}_2\text{O}_3$  contribuiu para a formação de fase líquida. Por outro lado, possuindo uma estrutura atómica mais densa do que o  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , a presença significativa da fase  $\gamma\text{-Si}_3\text{Al}_7\text{O}_3\text{N}_9$  nas amostras 96h-MR pode também explicar os valores mais elevados de densidade e de retracção linear detectados nesta amostra.

É importante realçar aqui o grau de densificação superior de todas estas amostras obtidas a partir do processamento coloidal em meio aquoso comparativamente com o das amostras obtidas por prensagem uniaxial e isostática a partir da mesma mistura dos pós  $90\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$  (%-wt.), usada no estudo preliminar (secção 4.1.4). O grau de compactação mais elevado dos corpos em verde, induzido pelo processamento coloidal, terá contribuído fortemente para este efeito. Para além disso, a similaridade dos espectros de raios-X apresentados nas Figuras 4.5 e 4.16, relativos a esta composição, revelam que o processamento em meio aquoso não afectou a formação de fases cristalinas, as quais estão intimamente relacionadas com o desempenho termomecânico dos cerâmicos.

#### 4.3.6. Caracterização mecânica dos corpos à base de $\text{Si}_3\text{N}_4$ sinterizados

Os corpos sinterizados, obtidos a partir das suspensões 4h-MP da mistura de pós  $90\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$  (%-wt.) tratados por **2PC-PC33**, apresentaram um valor de dureza Vickers, HV, de 15.8 GPa e um valor de tenacidade à fractura,  $K_{IC}$ , de  $6.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Estes valores estão de acordo com os resultados reunidos na Tabela 4-5, relativos a composições à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , apresentados por outros autores. Todavia, a boa qualidade mecânica da composição em estudo destaca-se pela relação dureza/tenacidade à fractura apresentada, uma vez que a simultaneidade dos seus valores elevados indicia um bom desempenho mecânico.

Tabela 4-5: Dureza Vickers, HV, e tenacidade à fractura,  $K_{IC}$ , de materiais cerâmicos à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  estudados por diferentes autores.

Autor	Observações	HV [GPa]	$K_{IC}$ [ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ]
Ziegler (1987)	Sinterização normal	16-22	3.4-8.2
Katz (1997)	Sinterização normal	15-18	6
Woetting (1998)	Sinterização normal	15	6.8
Evans (1976)	Sinterização com pressão a quente	16	5

#### 4.3.7. Interfaces cerâmicos $90\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$ (%-wt.)/ligas de alumínio

Os cerâmicos à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  usados nestes ensaios foram obtidos por enchimento por barbotina de suspensões aquosas da mistura de pós  $90\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$  (%-wt.) previamente tratados por **2PC-PC33**, contendo 55%-vol. da mistura de pós e desaglomerada em MP com intervalos de tempo entre incrementos sucessivos de 5%-vol. de sólidos de 4 h.

A Figura 4.18 apresenta o aspecto geral da interface  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlSi7Mg}$  e as distribuições características dos elementos Al e Si junto à interface.

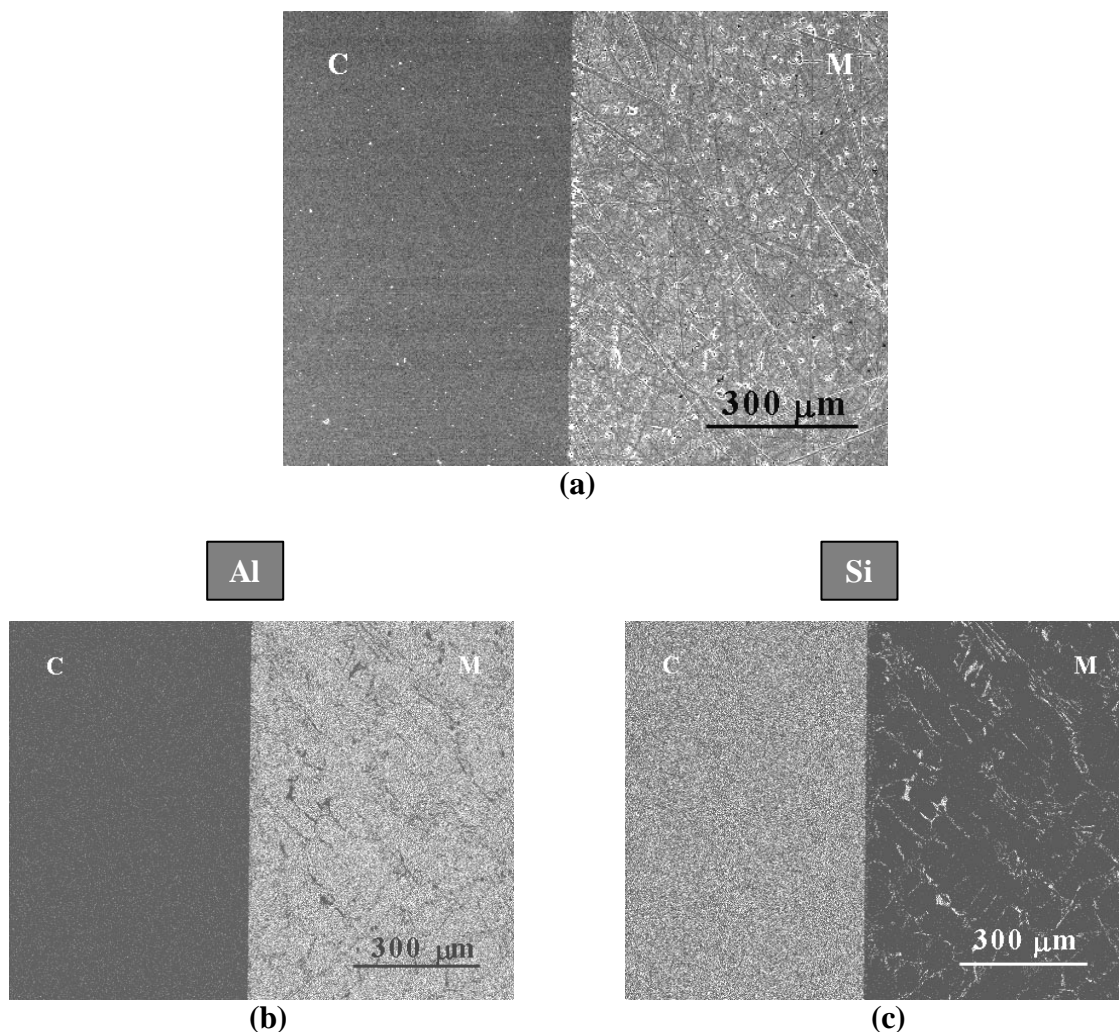
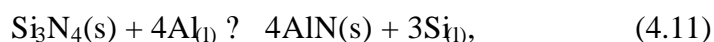


Figura 4.18: Interface do sistema  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlSi7Mg}$ , (a), e distribuição dos elementos Al, (b), e Si (c), junto à interface, após 4 h à temperatura de  $900^\circ\text{C}$ . (No respectivo mapa elementar, o elemento a ser identificado toma a cor branca; M: metal; C: cerâmico intacto.)

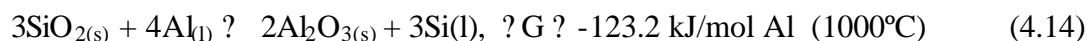
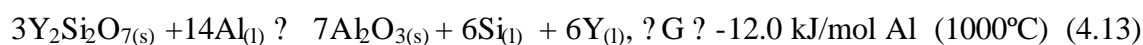
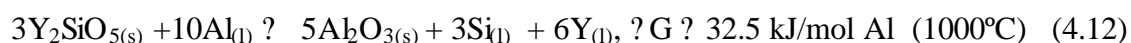
Na interface, Figura 4.18 (a), não foi possível observar qualquer zona-de-reacção, ZR, apesar de haver forte adesão do metal líquido à superfície do cerâmico, nem tão pouco qualquer infiltração de Al no cerâmico, Figura 4.18 (b). Por outro lado, verifica-se que, após solidificação, o Si presente na liga parece concentrar-se em linhas poligonais semelhantes a fronteiras de grão, distribuídas de forma homogénea por todo o metal, Figura 4.18 (c). Para as condições de ensaio seguidas, esta estrutura de solidificação é própria da liga de fundição AlSi7Mg, onde se distinguem claramente as partículas do Si da composição eutética, definindo as juntas de grão da matriz de alumínio (Davis, 1996).

Nestas condições, estes resultados parecem confirmar a resistência química elevada destes materiais face ao alumínio. Reconhecidamente, os cerâmicos à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  são geralmente molhados acima dos  $827^\circ\text{C}$  e, a ocorrer reacção, formar-se-iam Si líquido e nitreto de alumínio (AlN), segundo a reacção descrita pela seguinte equação, a qual é acompanhada de uma variação de energia livre de Gibbs,  $\Delta G$ , de cerca de  $\Delta G \approx -99.1$  kJ/mol de Al a  $1000^\circ\text{C}$  (JANAF, 1986):



Tal como referido no Capítulo 1, o Si livre difundido para o metal pode ainda promover a molhabilidade, aumentando a fluidez do alumínio líquido e, por conseguinte, a interface de contacto.

Para além desta reacção, devem considerar-se ainda as reacções possíveis com as diferentes fases vítreas ou cristalinas constituídas pela  $\text{SiO}_2$  superficial e pelos aditivos de sinterização do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ou mesmo com superfícies oxidadas destes cerâmicos, os quais, tal como analisado na secção 4.1, são susceptíveis à oxidação, a esta temperatura. Estas reacções podem ser descritas pelas seguintes equações:





Os valores da energia livre de Gibbs apresentados para as diferentes reacções a 1000°C sugerem que, a esta temperatura, a presença dos disilicatos de ítria  $Y_2SiO_5$  e  $Y_2Si_2O_7$  à superfície do cerâmico à base de  $Si_3N_4$ , resultantes da sua oxidação prévia, inibe a decomposição do cerâmico pelo alumínio líquido ( $\Delta G_{(4.11)} < \Delta G_{(4.12),(4.13)}$ ), devido à elevada estabilidade da ítria,  $Y_2O_3$ , face ao alumínio líquido (Janaf, 1986; Schwabe, 1992). Pelo contrário, a presença de  $SiO_2$  vítrea ou cristalina à superfície, tornaria o material mais vulnerável, pois a reacção (4.14) é termodinamicamente mais favorecida ( $\Delta G_{(4.14)} < \Delta G_{(4.11)}$ ). Por outro lado, a  $SiO_2$  pode ser responsável por alguma fissuração da camada de óxido superficial, devido a diferenças entre os coeficientes de expansão térmica das diferentes fases, permitindo a infiltração do metal líquido e o ataque da fase  $\beta$ - $Si_3N_4$ . Esta fissuração pode ainda resultar da transformação  $\beta \rightarrow \alpha$  de alguma cristobalite cristalizada durante o aquecimento e arrefecimento do cerâmico, a qual envolve uma variação de volume, tal como foi discutido no Capítulo 2.

A influência da oxidação da superfície na reactividade dos cerâmicos à base de  $Si_3N_4$  face à liga AlSi7Mg, à temperatura de 900°C durante 4 h, é apresentada na Figura 4.19, através das distribuições dos elementos Al e Si junto às interfaces  $Si_3N_4$ /AlSi7Mg e  $Si_3N_4$  oxidado/AlSi7Mg, em condições de maior ampliação.

As distribuições apresentadas na Figura 4.19 diferem ligeiramente na irregularidade da interface. Na interface obtida com o cerâmico oxidado, Figura 4.19 (c, d), é possível observar algumas reminiscências de Si do lado do Al, junto à interface. Estas características foram observadas ao longo de toda a interface. No entanto, a hipótese de difusão de Si do cerâmico para o metal é meramente especulativa, uma vez que, tal como sugerido por Morita (1987) e apresentado na secção 4.1, a própria superfície do material oxidado é bastante mais irregular do que o material polido, devido à presença de uma camada vítrea e/ou cristalina à base de  $SiO_2$ . Por outro lado, os núcleos de Si observados no metal junto à interface poderiam corresponder apenas à própria estrutura de solidificação da liga metálica, apresentada na Figura 4.18.

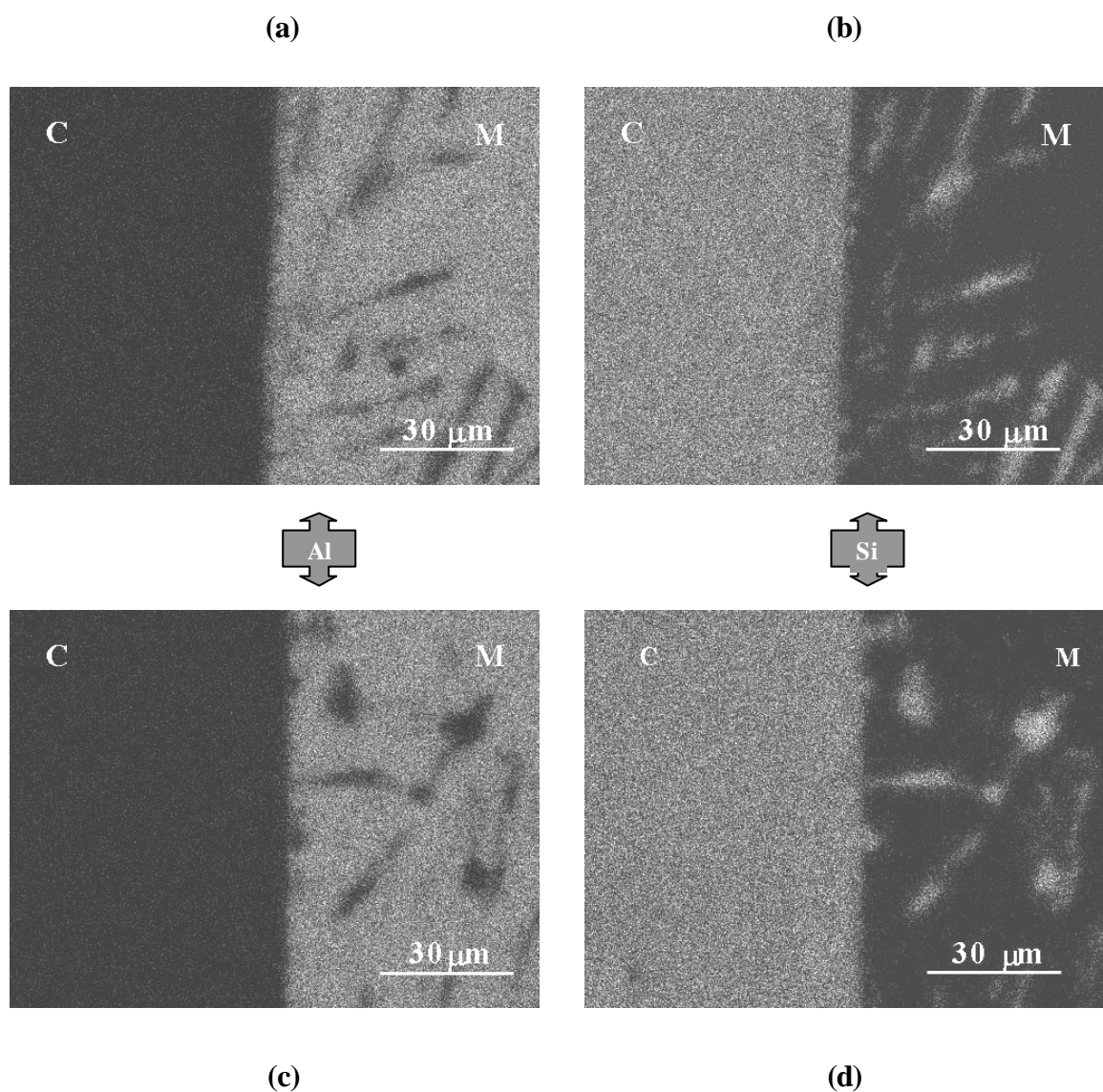


Figura 4.19: Distribuição dos elementos Al e Si, na interface dos sistemas  $Si_3N_4/AlSi7Mg$ , (a, b) e  $Si_3N_4$  oxidado/ $AlSi7Mg$ , (c, d), após 4 h à temperatura de  $900^\circ C$ . (No respectivo mapa elementar, o elemento a ser identificado toma a cor branca; M: metal; C: cerâmico intacto.)

A Figura 4.20 apresenta as distribuições de Al e Si detectadas em interfaces dos sistemas observados na Figura anterior, mas testadas à temperatura de  $1100^\circ C$  durante 4 h.

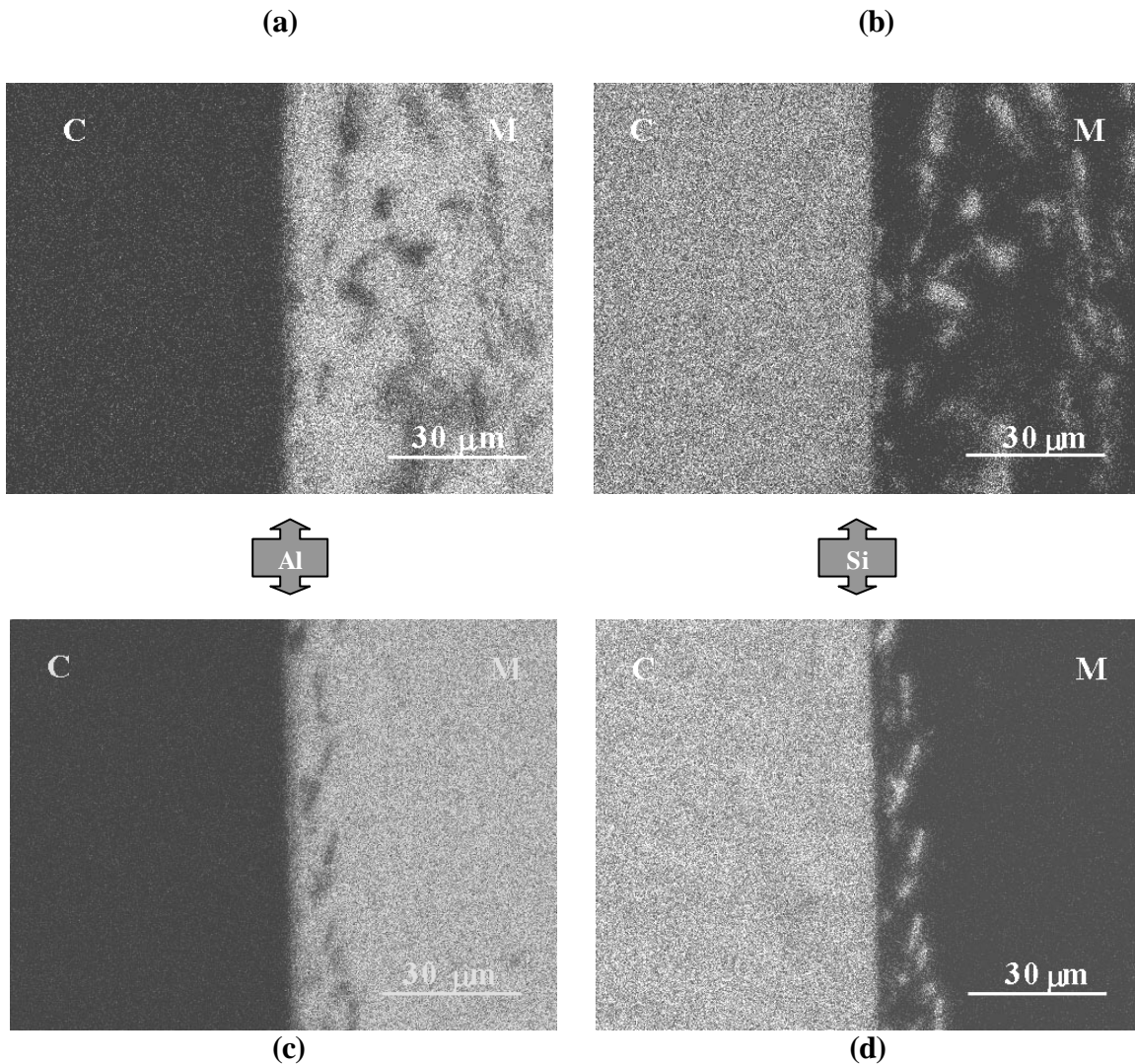


Figura 4.20: Distribuição dos elementos Al e Si, na interface dos sistemas  $S_3N_4/AlSi7Mg$  (a, b) e  $S_3N_4$  oxidado/ $AlSi7Mg$  (c, d), após 4 h à temperatura de  $1100^\circ C$ . (No respectivo mapa elementar, o elemento a ser identificado toma a cor branca; M: metal; C: cerâmico intacto.)

A irregularidade da interface obtida com o cerâmico oxidado parece manter-se com o aumento da temperatura. A ter ocorrido difusão de Si resultante da decomposição do filme de óxido existente à superfície da amostra oxidada, Figura 4.20 (c, d), essa difusão não terá ido além de alguns micra ( $<10 \mu m$ ), e o Si metálico terá solidificado segundo o mesmo tipo de distribuição observada na estrutura de solidificação da própria liga  $AlSi7Mg$ .

Outros autores, reunidos na Tabela 4-6 (como Suganuma, 1987; Morita, 1987; Ning, 1989, e Johnston, 1990), concluíram que, em condições de temperaturas mais elevadas e/ou tempos de contacto mais longos, a presença dos aditivos de sinterização e/ou a formação de um filme superficial à base de óxidos favorecem a adesão  $Si_3N_4$ /metal líquido. Para além disso, este efeito da presença de uma camada de óxido à superfície de cerâmicos não óxidos foi também observado para cerâmicos à base de  $SiC$  por Laurent (1987) e Johnston (1990). No entanto, nas condições ensaiadas, os resultados aqui apresentados não são conclusivos sobre a alteração da reactividade dos cerâmicos à base de  $Si_3N_4$  devida à oxidação da sua superfície, sendo mesmo possível que a inevitável dissolução da camada de óxido dê lugar a uma interface  $Si_3N_4$ /liga de alumínio efectiva, de reactividade insignificante. Porém, estes mesmos resultados confirmam a resistência química elevada destes cerâmicos nas condições de serviço testadas, e a forte adesão interfacial cerâmico/metal na presença de óxidos à superfície.

Para além destes efeitos, existe alguma unanimidade de opiniões no que se refere à possibilidade de as interfaces entre ligas de alumínio e cerâmicos à base de  $Si_3N_4$  apresentarem descontinuidades, sob a forma de fissuras ou devido à acomodação irregular de óxidos superficiais (Mouradoff, 1994; Morita, 1987; Ning, 1989), tal como foi observado nas Figuras anteriores. Na verdade, da transformação de cristobalite superficial ( $\beta-SiO_2$ ) ou da compensação das diferenças entre coeficientes de expansão, podem resultar fissuras superficiais perpendiculares à superfície. Estas fissuras podem ser interessantes para a ligação cerâmico/metal, uma vez que permitem a infiltração do metal líquido, favorecendo simultaneamente a interacção  $Si_3N_4/Al$  e a resistência da ligação cerâmico/metal (Morita, 1987; Ning, 1989).

As interfaces  $Si_3N_4/AlSi7Mg$  e  $Si_3N_4$  oxidado/ $Al$  obtidas após 24 h e 4 h, respectivamente, à temperatura de  $1100^\circ C$ , Figura 4.21, mostram que o aumento do tempo de contacto ou a ausência de  $Si$  como elemento de liga do metal, não alteram de forma alguma as características destas interfaces, nas condições testadas. O aumento do tempo de contacto entre o cerâmico e o metal de 4 h para 24 h não provocou qualquer alteração no aspecto da interface do sistema  $Si_3N_4/AlSi7Mg$ , Figura 4.21 (a, b), não sendo observável qualquer modificação na composição das diferentes fases junto à interface.

Tabela 4-6: Recolha de resultados obtidos por outros autores na investigação de interfaces  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /ligas de alumínio fundidas.

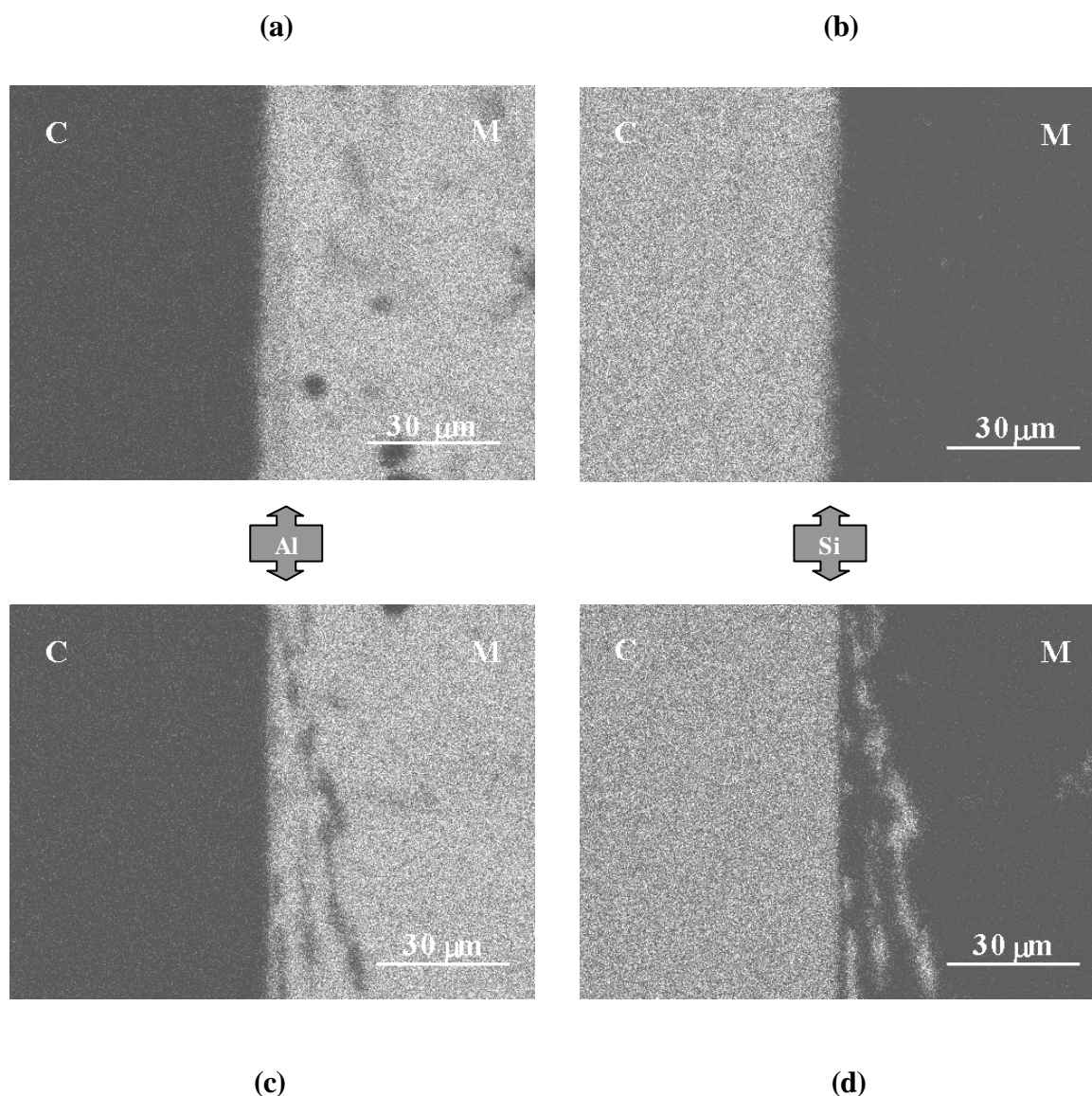


Figura 4.21: Distribuição dos elementos Al e Si, na interface dos sistemas  $S_3N_4/AlSi7Mg$  (1100°C/24 h) (a, b) e  $S_3N_4$  oxidado/Al (1100°C/4 h) (c, d). (No respectivo mapa elementar, o elemento a ser identificado toma a cor branca; M: metal; C: cerâmico intacto.)

Pelo contrário, e de forma similar às interfaces entre os cerâmicos oxidados e a liga  $AlSi7Mg$  anteriormente apresentadas, na interface  $S_3N_4$  oxidado/Al, Figura 4.21 (c, d), observaram-se alguns núcleos de Si, distribuídos de forma regular ao longo de toda a interface, até uma profundidade de alguns micra da interface. Também aqui se verifica que, apesar de os cerâmicos à base de  $S_3N_4$ , quando oxidados, poderem apresentar alguma

dissolução pelas ligas de alumínio estudadas, possivelmente envolvendo o filme superficial de óxido formado no cerâmico, esta dissolução não parece criar condições preferenciais de infiltração do metal líquido no cerâmico-base ou enfraquecer a sua elevada inércia, mantendo-se a estrutura compacta do cerâmico adjacente à interface e não havendo vestígios de infiltração de Al no cerâmico, prevista na presença de irregularidades e/ou fissuras do filme de óxido superficial.

Confirma-se assim que, tal como outros autores verificaram (Tabela 4-6; Suganuma, 1987; Morita, 1987; Nicholas, 1990; Mouradoff 1994, 1996), a decomposição dos cerâmicos à base de  $Si_3N_4$  pelo alumínio líquido e suas ligas, mesmo sob baixa pressão parcial de oxigénio e a temperaturas elevadas, é muito difícil, quer em superfícies polidas quer em superfícies oxidadas. Porém, a presença de elementos de liga no alumínio líquido pode favorecer a interacção cerâmico/metal (Naka, 1987; Ning, 1987), não se tendo obtido, nas condições de ensaio testadas, nenhum resultado conclusivo sobre este efeito.

#### 4.4. Conclusões

A partir dos resultados apresentados neste capítulo, e sua discussão, foi possível retirar as seguintes conclusões:

1. As características superficiais dos pós de  $Si_3N_4$ , nomeadamente, a concentração relativa de grupos silanol e grupos amina, e a adsorção do dispersante aniónico Dolapix PC33 à superfície das partículas dos aditivos de sinterização são os factores mais relevantes no controlo da dispersabilidade da mistura de pós  $90Si_3N_4-5Y_2O_3-5Al_2O_3$  (%-wt.).
2. A aplicação de desaglomeração em meio orgânico (isopropanol) e da calcinação a  $600^\circ C$  durante 4 h favorece a adsorção do dispersante aniónico à superfície dos aditivos de sinterização, por aumentar o seu carácter iónico positivo. Os mesmos pré-tratamentos permitem, nas partículas de  $Si_3N_4$ , aumentar o número de grupos silanol em detrimento dos grupos amina, deslocando o ponto isoeléctrico para a zona ácida e favorecendo a estabilização electrostática a pH  $\approx 8$ .

3. Suspensões da mistura de pós  $90\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$  (%-wt.) podem ser preparadas com concentrações de sólidos relativamente elevadas (até 55%-vol.), adicionando vários incrementos de 5%-vol. de sólidos a uma suspensão inicial com 45%-vol. de sólidos, após desaglomeração por diferentes intervalos de tempo.
4. A moagem em moinho planetário revelou-se como o processo mais eficiente na desaglomeração destas suspensões, quando comparada com a moagem em moinho de rolos. A duração mínima dos períodos de moagem entre incrementos de sólidos sucessivos deve ser de 4 h, no caso do moinho planetário, e de 24 a 48 h, no caso do moinho de rolos, à medida que a concentração de sólidos aumenta.
5. Níveis de dispersão elevados são favoráveis à fluidez destas suspensões, à compactação dos corpos em verde e à sinterabilidade dos corpos obtidos por enchimento.
6. Os corpos processados nas condições 1-5 aqui nomeadas apresentam excelentes propriedades mecânicas e resistência à oxidação aceitável, de onde resulta um filme superficial de óxido refractário.
7. Os cerâmicos à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  são facilmente molhados pelo alumínio puro ou pela liga AlSi7Mg à temperatura de 900-1100°C, resultando forte adesão entre as diferentes fases, o que pode ser desvantajoso no que diz respeito à sua aplicação na indústria da fundição do alumínio. A reactividade entre estes cerâmicos e as ligas de alumínio, no entanto, é muito baixa e difícil de detectar, mesmo no caso de superfícies previamente oxidadas.





## **Capítulo 5. Processamento de cerâmicos à base de nitreto de alumínio, AlN, e sua reactividade face à liga AlSi7Mg**

O interesse particular no processamento de cerâmicos à base de AlN para o fabrico de componentes para a fundição de ligas de alumínio deve-se às suas excelentes propriedades e invulgar inércia química face ao alumínio fundido (Mouradoff 1996; Roulet, 1997; Kara-Slimane, 2000), não sendo conhecida qualquer reacção entre estes materiais até à temperatura de 1200°C, para além de alguns micra de interacção (Mouradoff, 1996; Kara-Slimane, 2000). Na verdade, e tal como foi referido anteriormente para as interfaces com os cerâmicos à base de  $S_3N_4$  (Capítulo 4), uma estrutura densa à base de AlN representa uma forte barreira à difusão do metal líquido no cerâmico sólido, apenas ultrapassável se ocorrer fissuração ou reacção química do metal líquido com alguma fase secundária/impureza presente no cerâmico (Mouradoff, 1996; Roulet, 1997).

Como referido no Capítulo 1, o processamento coloidal é de primordial importância para o fabrico de formas complexas, para melhorar a fiabilidade dos corpos cerâmicos, e para reduzir os custos de produção. O processamento coloidal dos pós de AlN em meio aquoso é particularmente complexo, uma vez que a superfície do AlN hidroliza muito facilmente. No intuito de ultrapassar esta dificuldade, têm sido realizadas diversas tentativas para modificar quimicamente a superfície das partículas, frequentemente através de tratamentos hidrófobos (Groat, 1994; Shan, 1999; Hoh, 2000). Estes tratamentos consistem em proteger a superfície das partículas de AlN, revestindo-as com moléculas de longas cadeias orgânicas, tais como ácidos carboxílicos, de carácter intrinsecamente hidrófobo. Porém, este processo apresenta algumas desvantagens relevantes, como sejam: (i) o uso de substâncias orgânicas inflamáveis e insalubres, e (ii) a dispersão das partículas hidrófobas envolve necessariamente a adição de agentes molhantes de natureza orgânica ou inorgânica, que frequentemente originam formação de espuma. Por outro lado, a eficácia da supressão da hidrólise depende da espessura e da solubilidade da camada protectora induzida.

Em alternativa, o revestimento da superfície das partículas através da adsorção química de aniões de espécies ácidas, a partir de soluções diluídas de ácidos fracamente

dissociados, tais como o ácido fosfórico,  $H_3PO_4$ , ou o ácido silícico,  $Si(OH)_4$ , tem sido apontada como um meio eficaz de protecção deste pó contra a hidrólise por períodos relativamente longos de dias ou mesmo semanas (Kosmac, 1999; Fukumoto, 2000). A protecção da superfície do AlN através da formação de aluminofosfatos superficiais na presença de ácido fosfórico,  $H_3PO_4$ , está patenteada desde alguns anos (Uenishi, 1990; Kosmac, 1999). No entanto, os mecanismos de adsorção, o tipo de ligações superficiais e a caracterização do filme protector ainda estão por definir.

Por outro lado, a preparação de suspensões aquosas de AlN estabilizadas e com concentrações de sólidos suficientemente elevadas para o processamento coloidal, requer que para além do controle das reacções de hidrólise, as dificuldades inerentes à dispersão de partículas tratadas/revestidas com agentes hidrófobos sejam também ultrapassadas. Como frequentemente discutido ao longo deste trabalho, a obtenção de suspensões com concentrações de sólidos elevadas e viscosidade baixa é essencial ao processamento coloidal de componentes cerâmicos. Estas propriedades são fortemente determinadas pelas forças entre as partículas, as quais podem ser manipuladas através da alteração da sua carga eléctrica superficial, de forma a fomentar a repulsão entre elas. O estudo aqui apresentado procurou desenvolver os aspectos não devidamente tratados anteriormente de modo a dar um contributo considerável para o processamento deste material em meio aquoso.

Na verdade, apesar de os estudos anteriores reclamarem o controlo das reacções de hidrólise dos pós de AlN, não se conhecem quaisquer outros estudos visando a obtenção de corpos cerâmicos à base de AlN a partir de suspensões em meio aquoso, apesar do conhecimento vasto que existe sobre este tipo de processamento de pós cerâmicos. A resolução destas dificuldades remanescentes ao nível do processamento do AlN em meio aquoso teria impactos significativos quer ao nível científico, quer tecnológico. Por um lado, permitiria substituir os solventes orgânicos, normalmente usados no processamento coloidal do AlN, e que são altamente inflamáveis e voláteis, obrigando ao controle de emissões para a atmosfera, pela água. Por outro lado, facilitaria a manipulação deste pó através das mais variadas técnicas de processamento como o enchimento por barbotina, o 'tape-casting' ou a granulação de pós por 'freeze drying' ou 'spray drying' para técnicas de prensagem, tornando-as, inclusive, menos dispendiosas e mais salubres.

## 5.1. Parte experimental

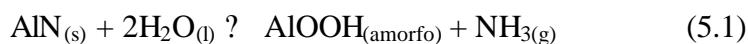
### 5.1.1. Materiais e reagentes

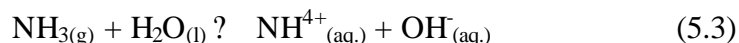
Os pós usados para a produção de componentes cerâmicos à base de AlN foram o AlN (grau C, H. C. Starck, Alemanha;  $\rho = 3.26 \text{ g/cm}^3$ ), e o CaF<sub>2</sub> (grau -325 mesh, 99.9%, Aldrich, Alemanha ;  $\rho = 3.18 \text{ g/cm}^3$ ) com diâmetros médios de partícula de  $0.33 \text{ }\mu\text{m}$  e  $2.52 \text{ }\mu\text{m}$ , respectivamente. O CaF<sub>2</sub> forma com o filme de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, existente à superfície das partículas de AlN, uma fase líquida de ponto de fusão relativamente baixo, a qual permite a sinterização do AlN a temperaturas mais baixas do que as normalmente utilizadas, superiores a 1900°C (Gross, 1998; Liu, 1999). Para além disso, a substituição de aditivos de sinterização óxidos, como a Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, normalmente utilizados nos cerâmicos à base de AlN, por CaF<sub>2</sub> permite reduzir o teor de oxigénio na composição à base de AlN, cujo valor excessivo está comprovado ser prejudicial para as propriedades destes cerâmicos, como a condutibilidade térmica e a termoluminescência (Jarrige, 1997; Collange, 1997; Porte, 1997).

Com vista à passivação da superfície das partículas de AlN relativamente à hidrólise, de modo a viabilizar o processamento coloidal em meio aquoso, o pó de AlN foi tratado e disperso em soluções de ácido fosfórico, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ortho, 85%, Merck, Alemanha) e ácido acético CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H (Aldrich, Alemanha) em água destilada.

### 5.1.2. Modificação superficial dos pós de AlN

Durante a reacção de hidrólise à superfície das partículas de AlN, forma-se inicialmente uma camada amorfa de AlOOH, a qual se transforma em baierite, Al(OH)<sub>3</sub>, de acordo com as seguintes reacções:





Os iões hidróxido (OH<sup>-</sup>) resultantes da reacção tendem a fazer aumentar o pH da suspensão. A taxa a que se verifica este aumento está dependente da temperatura e do pH inicial da suspensão.

A cinética da reacção de hidrólise à superfície das partículas de AlN dispersas em água destilada foi registada a partir do valor de pH de uma suspensão de AlN, concentrada a 5%-wt., na ausência ou na presença (individual ou combinada) dos dois agentes modificadores da superfície, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H. As suspensões eram mantidas sob constante agitação magnética e a evolução do valor de pH da suspensão com o tempo registada a partir de um medidor de pH ligado a um registador de agulhas. O eléctrodo de detecção do pH permitiu a medição simultânea do valor da temperatura da suspensão, a qual se verificou não variar consideravelmente ao longo dos ensaios realizados nestas condições. Os teores de ácido adicionados eram referidos ao peso total de pós de AlN em suspensão. Os registos de pH em função do tempo decorreram ao longo de um período de 7 h, ao fim do qual os pós foram centrifugados e secos lentamente em estufa à temperatura de 40°C.

### 5.1.3. Caracterização da superfície das partículas de AlN modificadas

#### 5.1.3.1. Espectroscopia de ultra-violeta, UV

As soluções sobrenadantes resultantes da centrifugação foram utilizadas para a análise quantitativa por diferença do teor de fosfato adsorvido à superfície dos pós de AlN. Para o efeito utilizou-se um espectrofotómetro de ultra-violeta (UV-2101/3101PC, Shimadzu, EUA). As soluções para análise eram preparadas adicionando aos sobrenadantes vanadato de amónio (Merck, Alemanha) e molibdato de amónio (Analyticals Farmitalia Carlo Erba, Itália) de forma a criar um fosfato complexo de cor amarelada com os iões fosfato remanescentes, cuja absorbância podia ser medida na gama de comprimentos de onda de 460-480 nm.

A concentração de fosfato era automaticamente calculada pelo *software* do equipamento, a partir da lei de Beer-Lambert, a qual considera a concentração da substância como função da intensidade de luz absorvida, de acordo com a relação:

$$a = \epsilon \cdot b \cdot c_p$$

onde  $a$  é a absorvância, logaritmo da razão entre a intensidade da luz emergente e a incidente,  $\epsilon$  é a absorvidade molar, dependente de cada substância, assim como do comprimento de onda utilizado, da temperatura e do solvente,  $b$  é a espessura total do trajecto da luz na amostra e  $c_p$  a concentração das espécies em solução (em mol/dm<sup>3</sup>). Inicialmente obteve-se uma curva de calibração a partir da absorvância de 7 soluções padrão de fosfato. O teor de fosfato adsorvido à superfície dos pós de AlN foi considerado como a diferença entre o teor adicionado à suspensão e aquele detectado no sobrenadante (Jeffery, 1992).

#### 5.1.3.2. Difracção de raios-X, DRX

A cristalinidade da superfície dos pós de AlN originais e dos pós resultantes dos testes de passivação da superfície relativamente à hidrólise foi avaliada por difracção de raios-X, no mesmo equipamento anteriormente referido (secção 2.2.4.2).

#### 5.1.3.3. Espectroscopia de infra-vermelho com transformadas de Fourier, FT-IR

As características das ligações químicas existentes à superfície dos pós originais e dos pós tratados com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> foram examinadas por espectroscopia de infra-vermelho, com tratamento de sinal por Transformadas de Fourier (espectrómetro FT-IR, Mattson 7000). Para estas análises prepararam-se pequenos discos ( $\phi$  10 mm; h 2 mm) de misturas de 2 mg de amostra de AlN com 200 mg de KBr, por prensagem uniaxial ( $\sigma$  1100 MPa).

#### 5.1.3.4. Ressonância magnética nuclear, RMN

A análise do tipo de ligações Al-N-O e Al-P-N-O existentes à superfície das partículas de AlN originais e tratadas com  $H_3PO_4$ , respectivamente, foi efectuada através de ressonância magnética do núcleo de  $^{27}Al$  e  $^{31}P$ , por ‘rotação do ângulo mágico’ (*magic-angle spinning*, MAS), num espectrómetro Bruker Advance 400. Os espectros relativos a  $^{27}Al$  MAS foram realizados a 104.2 MHz com pulsos de 0.5  $\mu$ s rf, ciclos retardados de 4 s e uma taxa de rotação de 8 kHz. Os desvios químicos em relação a uma solução aquosa de  $Al(NO_3)_3$  eram fornecidos em partes por milhão [ppm]. Para a obtenção dos espectros de  $^{31}P$  MAS, os ensaios decorreram a 161.9 MHz com pulsos de 2  $\mu$ s rf, ciclos retardados de 40 s e uma taxa de rotação de 13 kHz. Os desvios químicos resultaram da análise comparativa com o padrão  $H_3PO_4$ , a 85%.

#### 5.1.3.5. Electroforese

A caracterização electroforética dos pós originais e tratados com  $H_3PO_4$ , com ou sem adição de ácido acético,  $CH_3CO_2H$ , foi efectuada no equipamento Coulter - DELSA 440SX, utilizado anteriormente no estudo do processamento coloidal do  $Si_3N_4$  (secção 4.2.3), tendo sido seguido o mesmo método de medição.

#### 5.1.4. Alteração da granulometria dos pós de $CaF_2$

Considerando que a eficácia de um aditivo de sinterização é tanto maior quanto mais uniformemente ele se encontrar distribuído no corpo a sinterizar e que o tamanho médio do  $CaF_2$  é cerca de 7-8 vezes maior do que o do AlN, a necessidade de reduzir a granulometria do  $CaF_2$  era evidente. Para o efeito usou-se um moinho planetário com cuba de  $Al_2O_3$ , na qual se colocaram 100 g de pó, 85 ml de 2-propanol e 300 g de bolas de  $Al_2O_3$  tendo o processo decorrido a uma velocidade de 100 rpm. A evolução da eficácia da moagem foi avaliada por medição da granulometria do pó ao fim de diferentes intervalos de tempo, usando o mesmo equipamento (Coulter LS230), descrito na secção 2.2.2.2. Após

se ter atingido um tamanho médio das partículas de CaF<sub>2</sub> submicrométrico, os pós foram lentamente secos (40°C) durante 48 h, e finalmente feitos passar por uma rede de peneiração (75 µm).

### 5.1.5. Preparação das suspensões

A preparação das suspensões aquosas à base de AlN foi precedida de um estudo para a determinação dos teores mais adequados de agentes modificadores da química superficial de modo a suprimirem as reacções de hidrólise típicas deste material. Os detalhes desse estudo, a ser apresentados na secção 5.2.1, revelaram que as melhores condições de estabilização das suspensões e de protecção da superfície das partículas de AlN ocorriam na presença de 0.2 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.5CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H (%-wt.) (0.2F+0.5AA). Adições superiores destes agentes tendiam a aumentar a sua concentração em solução, isto é, a força iónica do meio de dispersão, traduzindo-se numa diminuição da estabilidade e da viscosidade das suspensões.

Com base nestes conhecimentos, foi possível preparar suspensões dos pós de AlN tratados e da mistura 95AlN-5CaF<sub>2</sub> (%-wt.) com concentrações relativamente elevadas (50%-vol.). As suspensões eram inicialmente desaglomeradas por agitação ultrasónica, vazadas para um frasco de polietileno contendo bolas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e finalmente desaglomeradas por diferentes períodos de tempo em moinho de rolos, MR. Este método de moagem pouco enérgico, representava um risco menor para a integridade do revestimento superficial das partículas do pó de AlN pelo H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, durante a etapa de desaglomeração. Verificou-se, contudo, que, à medida que a desaglomeração decorria e novas superfícies eram expostas para o meio de dispersão, a quantidade óptima de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> inicial era insuficiente para garantir o revestimento das novas superfícies expostas. Por isso fizeram-se 2 incrementos de 0.1%-wt. de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à suspensão após 10 e 30 min. de moagem, períodos em que a cinética de desaglomeração era mais rápida. Este procedimento garantiu uma boa manutenção do grau de protecção das partículas de AlN em relação à reacção de hidrólise e evitou os efeitos nefastos de uma elevada concentração inicial de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> na estabilidade das suspensões.



A caracterização reológica e granulométrica de todas as suspensões foi efectuada nos equipamentos utilizados para o efeito, descritos anteriormente nas secções 2.2.2.1 e 2.2.2.2, ao fim de 10, 30, 60 e 120 min de moagem. No intuito de avaliar se o grau de desaglomeração conseguido em MR, de acordo com o procedimento acima descrito, seria satisfatório, fez-se um estudo comparativo, desaglomerando uma suspensão de AlN concentrada a 50%-vol. e sem adição de dispersante, em moinho planetário, MP, à velocidade de 100 rpm, e usando como meio de dispersão o 2-propanol (Riedel de Hæn, Aldrich, Alemanha;  $\rho = 0.87$  g/ml). Afastando deste modo os riscos da ocorrência de reacções de hidrólise, determinou-se assim o grau de desaglomeração máximo possível de atingir para o pó de AlN, uma vez que o MP exerce uma acção de moagem mais enérgica.

#### **5.1.6. Conformação dos corpos por enchimento por barbotina**

Corpos em verde na forma de pastilhas cilíndricas ( $\phi = 25$  mm;  $h = 5$  mm) foram obtidos por enchimento por barbotina sobre placas de gesso, a partir de suspensões de AlN tratado com  $H_3PO_4$  vazadas em anéis poliméricos. As pastilhas foram obtidas após 10, 30, 60 e 120 min. de moagem em moinho de rolos, para avaliação da influência do tempo de moagem, i.e., do grau de desaglomeração no empacotamento das partículas. A partir das suspensões da mistura de pós 95AlN-5CaF<sub>2</sub> (%-wt.), após 120 min. de moagem, obtiveram-se também pastilhas e pequenos cadinhos tronco-cónicos (diâmetros superior e inferior:  $\phi_s = 20$  mm e  $\phi_i = 10$  mm;  $h = 20$  mm), conformados por enchimento por barbotina em moldes de gesso (obtidos a partir do processo descrito na secção 2.2.3.1). Todos os corpos em verde foram deixados à temperatura ambiente durante 24 h e posteriormente secos em estufa a 40°C/24 h e a 100°C/24 h. A densidade em verde destas amostras foi determinada através do método de imersão de Arquimedes em mercúrio.

#### **5.1.7. Sinterização**

As amostras obtidas a partir das suspensões da mistura de pós de AlN tratado com  $H_3PO_4$  e CaF<sub>2</sub> foram sinterizadas a diferentes temperaturas do intervalo 1650-1750°C

durante 2 h; à temperatura de 1750°C prolongou-se ainda o tempo para 4 e 6 h. Todos os ciclos de sinterização englobavam também um estágio de 1 h a uma temperatura 100°C abaixo da temperatura máxima de sinterização, para fomentar a formação de fase líquida.

### 5.1.8. Caracterização das amostras sinterizadas

#### 5.1.8.1. Microscopia electrónica de varrimento, MEV

A superfície de fractura das amostras à base de AlN, sinterizadas nas diferentes condições de temperatura e tempo de densificação, foi observada no equipamento de microscopia electrónica de varrimento, MEV, descrito na secção 2.2.4.5.

#### 5.1.8.2. Ensaaios de dureza e tenacidade

Os ensaios de dureza efectuados nos cerâmicos à base de AlN decorreram nas mesmas condições de indentação utilizadas para a realização destes ensaios nas amostras à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (secção 4.2.9), tendo sido aplicada uma força de 98 N. Para o cálculo dos parâmetros de dureza Vickers, *HV*, e de tenacidade à fractura, *K<sub>IC</sub>*, utilizaram-se as mesmas equações então apresentadas, assumindo um valor para o módulo de Young, *E*, de 300 GPa, conhecido na literatura (Minerals Review, 1994).

### 5.1.9. Ensaaios de reactividade face à liga AlSi7Mg

As condições utilizadas nos ensaios de reactividade dos cerâmicos de composição 95AlN-5CaF<sub>2</sub> (%-wt.) face à liga AlSi7Mg fundida foram semelhantes àquelas dos ensaios de reactividade dos cerâmicos à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (secção 4.2.10). O bloco de metal era colocado sobre o disco cerâmico dentro de um cadinho cilíndrico de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes ensaios de reactividade decorreram a 1100°C durante 4 e 24 h.

### 5.1.10. Caracterização das interfaces

Os métodos de corte, montagem para polimento e rectificação adoptados foram similares aos seguidos na preparação das interfaces que envolviam os outros cerâmicos em estudo, e que se encontram descritos na secção 3.1.4.. A principal peculiaridade da preparação destas amostras esteve relacionada com o polimento da interface, particularmente do lado do cerâmico à base de AlN, o qual era muito vulnerável ao arrancamento de grão pelas partículas de diamante responsáveis pelo polimento. Para ultrapassar esta contrariedade foi necessário prolongar as fases de polimento com partículas de diamante de granulometria inferior ao tamanho de grão do cerâmico (de 5-6  $\mu$ m), nomeadamente as suspensões de diamante com 3, 1 e  $\frac{1}{4}$   $\mu$ m.

As interfaces foram observadas por microscopia electrónica de varrimento, MEV. Dada a presença maioritária de Al em ambos os lados da interface não se procedeu à elaboração de mapas elementares da composição atómica das diferentes fases presentes na interface, embora algumas análises por EDS tenham sido executadas.

## 5.2. Resultados e discussão

### 5.2.1. Monitorização da reacção de hidrólise e caracterização superficial dos pós de AlN

O controle da reacção de hidrólise dos pós de AlN e o desenvolvimento de métodos de retardamento ou mesmo inibição desta reacção são essenciais ao processamento aquoso eficaz deste material. A cinética da reacção de hidrólise dos pós não tratados (NT), e tratados com os diferentes agentes modificadores, descrita pela evolução de pH das suspensões aquosas em função do tempo de contacto entre a água e as partículas de AlN, é apresentada na Figura 5.1. As curvas são identificadas por códigos das amostras correspondentes ao tipo e teor de agente modificador; estes agentes foram adicionados separadamente ou em conjunto, sob diferentes proporções. Nestes códigos, F representa os pós tratados com  $H_3PO_4$ , e AA os pós tratados com  $CH_3CO_2H$ , enquanto que os

coeficientes numéricos se referem à percentagem destes aditivos relativamente ao teor mássico de sólidos presentes na suspensão.

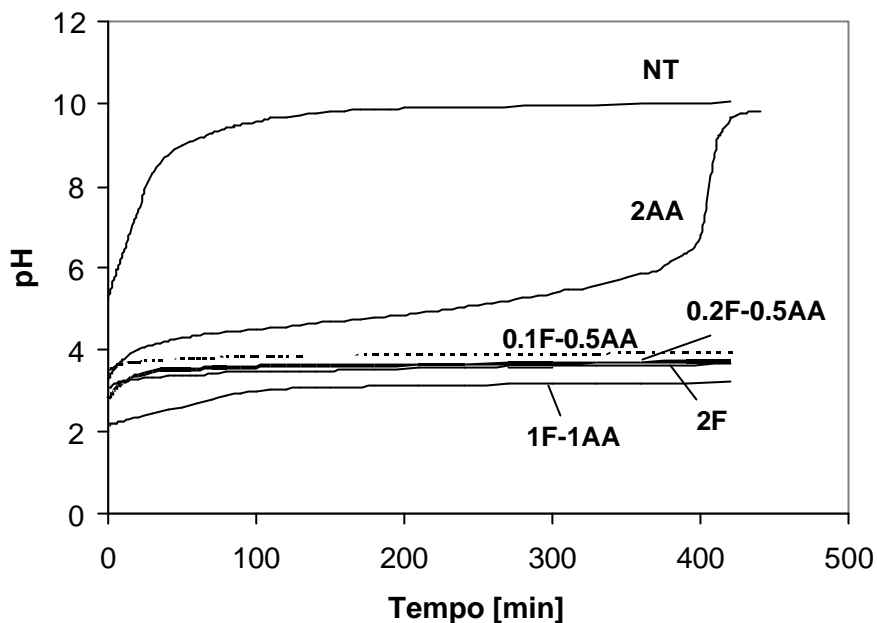


Figura 5.1: Evolução do pH em função do tempo nas suspensões contendo 5%-wt. de AlN em água destilada (pós não tratados, NT), ou em soluções de agentes modificadores da superfície (pós tratados com  $H_3PO_4$ , F, e  $CH_3CO_2H$ , AA). As partes numéricas referem-se à percentagem destes aditivos relativamente ao teor de sólidos presentes na suspensão.

O valor inicial do pH da suspensão do pó NT era significativamente maior do que o das outras suspensões, e evoluía rapidamente com o tempo, atingindo um valor máximo de pH 10, logo após 120 min. A presença de 2%-wt.  $CH_3CO_2H$  na suspensão de AlN, 2AA, originou um aumento lento mas progressivo do pH, durante um período de tempo de incubação relativamente longo, até um valor de pH similar ao pH inicial da suspensão do pó NT, a partir do qual se observou um aumento rápido. Apenas retardando a evolução observada no pó NT por um período de cerca de 6.5 h, o AA não foi um agente eficaz na protecção dos pós de AlN contra a hidrólise. Pelo contrário, na presença de 2%-wt.  $H_3PO_4$ , 2F, a acidez da suspensão foi sempre mantida abaixo de pH 4, ao longo de todo o ensaio. A não reactividade observada no pó tratado com  $H_3PO_4$  está de acordo com os trabalhos de Uenishi (1990) e Kosmac (1999), que patentearam métodos de tratamento e protecção do

AlN face à água, usando  $H_3PO_4$ . A adição simultânea de ambos os agentes modificadores à suspensão em diferentes proporções, não originou diferenças significativas nas curvas pH vs tempo quando comparadas com a suspensão 2F, prevalecendo o efeito inibidor da reacção do  $H_3PO_4$ . Com base nestes resultados, e no intuito de evitar uma concentração excessiva de iões fosfato em solução, seleccionou-se a mistura contendo 0.2%-wt.  $H_3PO_4$  + 0.5%-wt.  $CH_3CO_2H$  (0.2F-0.5AA) para prosseguir este estudo. Na verdade, a concentração excessiva de iões fosfato em solução poderia afectar negativamente a estabilização das suspensões, tal como previsto pela teoria DLVO (Derjaguin, 1941; Verwey, 1948), apresentada no Capítulo 1.

A concentração do ião de amónia,  $NH_4^+$ , como produto da reacção de hidrólise (equações (5.1) e (5.3)), é fornecida pela seguinte equação:

$$[NH_4^+] = \frac{10^{22.14 - pH}}{K_b} \quad (5.4)$$

onde  $K_b$  é a constante de equilíbrio da equação (5.3). As diferentes evoluções da concentração de  $NH_4^+$  com o tempo entre as suspensões de pó não tratado (NT), tratado com 2%-wt.  $H_3PO_4$  (2F) ou tratado com 2%-wt.  $CH_3CO_2H$  (2AA) estão patentes na Figura 5.2.

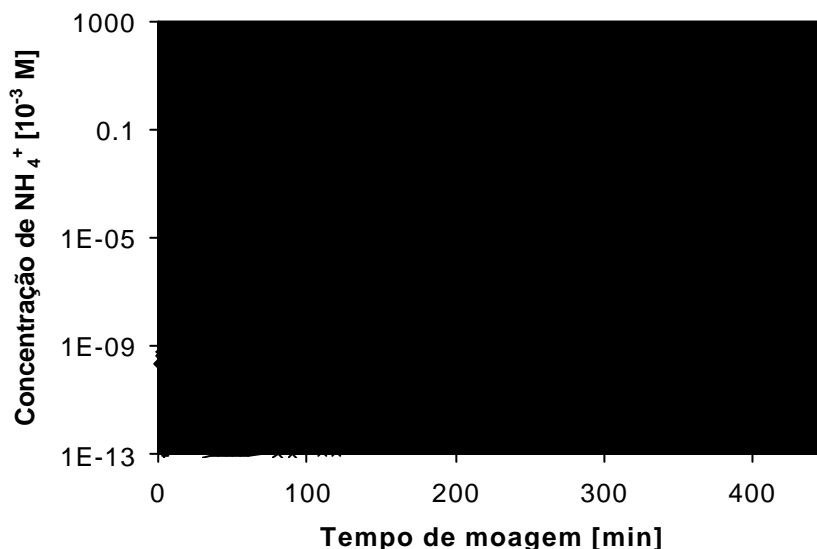


Figura 5.2: Concentração de  $NH_4^+$  em função do tempo nas suspensões de pó não tratado (NT), tratado com 2%-wt.  $H_3PO_4$  (2F) ou tratado com 2%-wt.  $CH_3CO_2H$  (2AA).

Pode observar-se que as variações na concentração de  $\text{NH}_4^+$  estão de acordo com as evoluções de pH com o tempo, Figura 5.1.

A alteração da cristalinidade das partículas de AlN devida às reacções de hidrólise que ocorrem à superfície é reconhecida por vários autores (Reetz, 1992; Buhr, 1993; Fukumoto, 2000). A Figura 5.3 apresenta os espectros de DRX dos pós antes e depois de submetidos aos ensaios de hidrólise realizados sob diferentes condições especificadas na respectiva legenda.

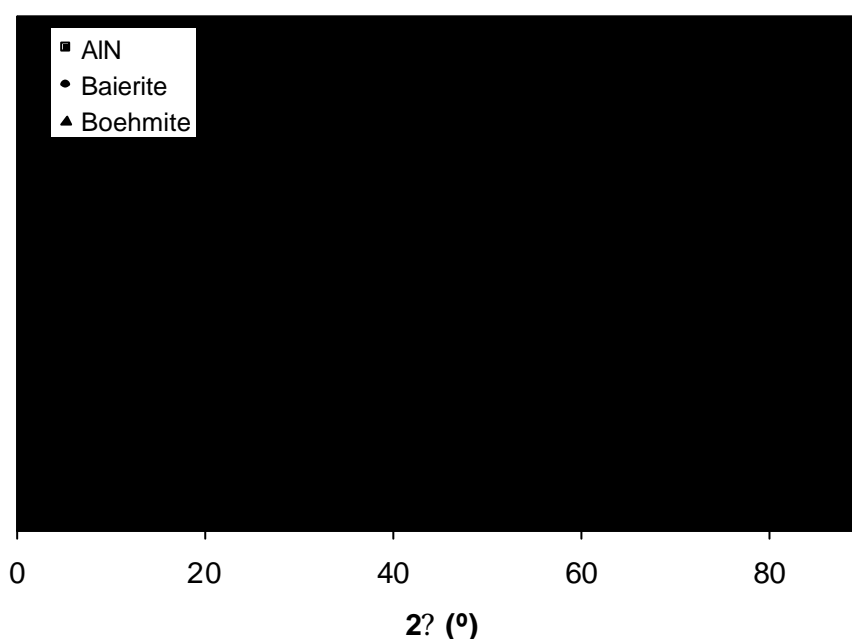


Figura 5.3: Espectros de difracção de raios-X do pó original de AlN e do pó obtido após 7 h de hidrólise em diferentes meios: NT – água destilada, 2AA – solução aquosa de 2%-wt.  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  e 2F – solução aquosa de 2%-wt.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

No pó original apenas se detectaram picos cristalinos de AlN. Contrariamente, a formação de boehmite e baierite foi detectada no pó NT após 7 h de hidrólise em água destilada. Na presença de 2%-wt. AA (2AA), embora este agente tenha provocado o aumento do tempo de incubação da reacção, a presença de picos largos de boehmite sugere que ocorreu reacção de hidrólise à superfície. Neste caso, a formação de baierite cristalina foi inibida pelo tempo de contacto sólido-líquido relativamente curto após a intensificação

da reacção a pH  $\approx$  6. Em ambos estes casos, a presença de picos de AlN bem definidos indica que a hidrólise do AlN se terá limitado a uma camada superficial mais ou menos espessa, estando ainda longe de ficar completa ao fim das 7 h do ensaio. Pelo contrário, não se observaram picos quer de boehmite quer de bayerite no pó tratado com 2%-wt. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (2F), revelando a elevada eficácia deste agente na protecção da superfície do pó de AlN. Admite-se nesta fase a formação de um revestimento protector, provavelmente constituído por fosfatos à superfície das partículas de AlN, responsável pela inibição das reacções de hidrólise, tal como sugerido por Krnel (2000). Na verdade, as medidas feitas por UV para determinação do teor de fosfatos no sobrenadante das suspensões de pó tratado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, usadas nos ensaios de hidrólise, revelaram que  $\approx$  82% do teor total deste ácido era adsorvido à superfície das partículas.

No intuito de compreender as interacções entre os iões fosfato e a superfície das partículas, efectuaram-se análises de FT-IR e RMN em amostras de pó de AlN antes e depois de tratado com 2%-wt. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. A repetição destas análises revelou uma boa reproducibilidade nos resultados apresentados nas Figuras 5.4 e 5.5, respectivamente.

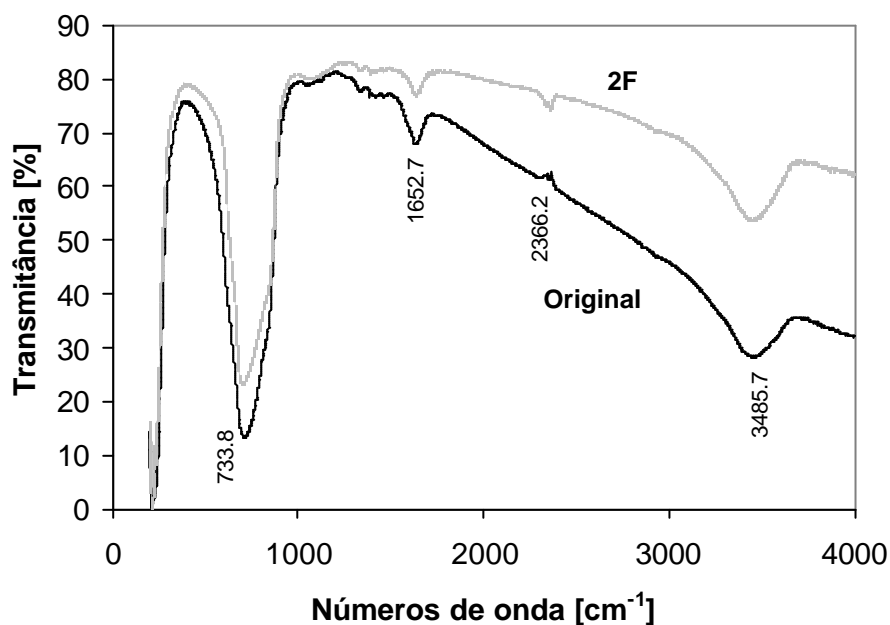
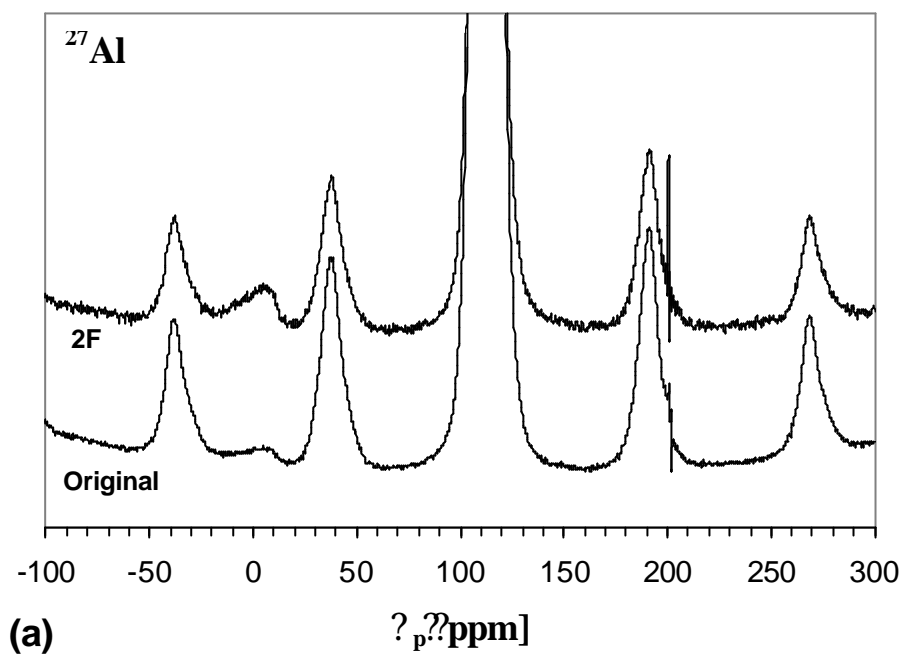
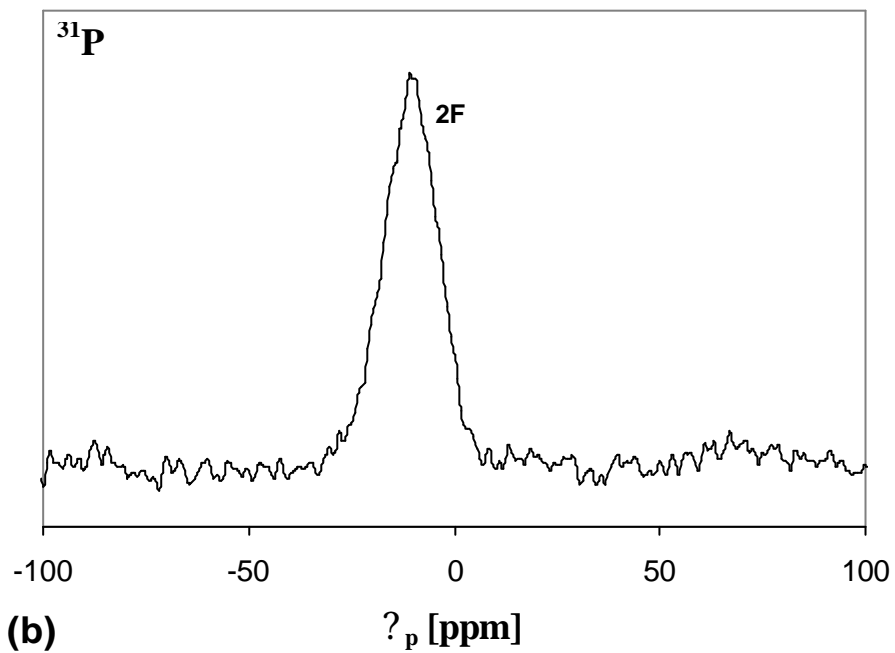


Figura 5.4: Espectros FT-IR da superfície do pó de AlN original e tratado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (2F).



(a)



(b)

Figura 5.5: Espectros RMN do pó de AlN original e tratado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (2F), relativos a: (a)  $^{27}\text{Al}$  MAS; e (b)  $^{31}\text{P}$  MAS.



Os picos observados em ambos os espectros FT-IR (Figura 5.4) para números de onda de 1652 e 3485  $\text{cm}^{-1}$  são característicos dos modos de vibração das ligações C-O e H-O, devidas à adsorção superficial de  $\text{CO}_2$  e vapor de água da atmosfera, respectivamente (Shan, 1999). Para além destas características comuns, podem observar-se algumas diferenças entre os dois espectros. A curva correspondente ao pó tratado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (2F) encontra-se localizada acima da curva relativa ao pó original. Isto é consistente com o espectro de metafosfato de alumínio  $[\text{Al}(\text{PO}_3)_3]_x$  (Nyquist, 1997), o qual possui uma zona de absorvância menos intensa num intervalo de números de onda muito largo, quando comparado com o espectro padrão de AlN. Para além disso, a banda de absorvância característica do AlN localizada no intervalo de números de onda de 720-735  $\text{cm}^{-1}$  é mais larga no espectro do pó original. Isto sugere que espécies superficiais envolvendo ligações Al-O, como a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , podem ter sido formadas, uma vez que a banda característica da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é muito mais larga do que aquela do AlN (Nyquist, 1997). Para além disso, o espectro do pó original apresenta um pico de transmitância localizado a 2366  $\text{cm}^{-1}$ . Este pico é característico do modo de vibração de ambas as ligações Al-N e Al-O. Curiosamente o pó tratado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (2F) apresenta um pico de absorvância no mesmo número de onda. Este pico é característico do metafosfato de alumínio  $[\text{Al}(\text{PO}_3)_3]_x$  (Nyquist, 1997), facto que apoia a hipótese de que os iões fosfato terão sido absorvidos à superfície do pó de AlN, embora o tipo de ligações químicas envolvidas não possa ser claramente identificado com base nestes resultados.

Os espectros RMN relativos à ressonância de  $^{27}\text{Al}$  MAS no pó de AlN antes e depois de tratado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Figura 5.5 (a), apresentam uma ressonância principal a 113 ppm. Ambos os espectros contêm um pico mais fraco e largo a 75 ppm, provavelmente relativo a qualquer produto de reacção aluminoso resultante da decomposição do AlN. O espectro relativo ao  $^{31}\text{P}$  MAS obtido na amostra tratada com 2%-wt. de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (2F), Figura 5.5 (b), apresenta um pico a -10.7 ppm, consistente com a presença de ligações P-O-Al (Belkebir, 1995). A largura considerável deste pico pode dever-se à sobreposição de diferentes tipos de ligações superficiais envolvendo o  $^{31}\text{P}$ , como, por exemplo,  $\text{P}(\text{OAl})(\text{OH})_3$ ,  $\text{P}(\text{OAl})_2(\text{OH})_2$  ou mesmo  $\text{P}(\text{OAl})(\text{OP})(\text{OH})_2$ , Figura 5.6, (Belkebir, 1995), e sugere a existência de vários comprimentos e ângulos de ligação entre os diferentes átomos.

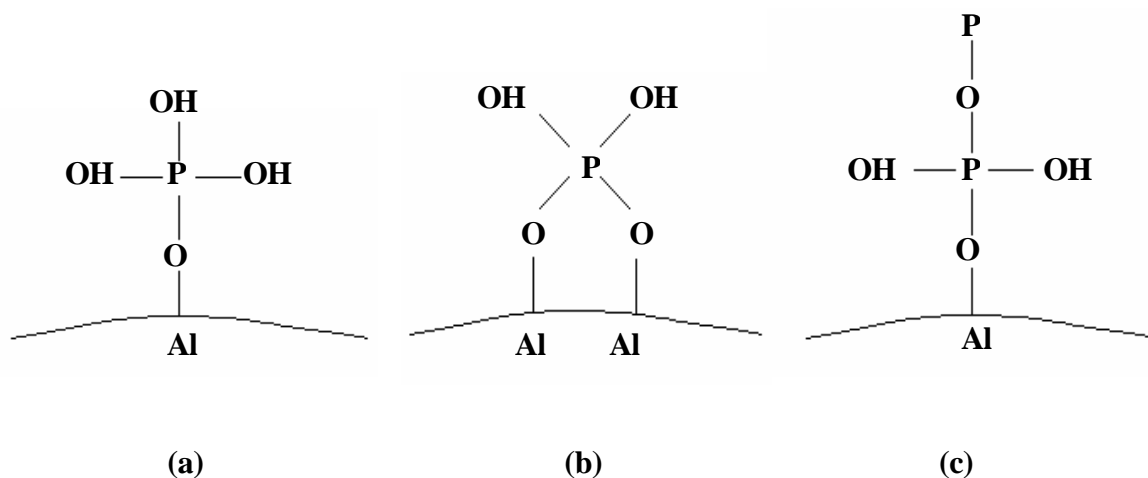


Figura 5.6: Representação esquemática dos diferentes tipos de ligações do  $^{31}\text{P}$  à superfície do AlN: (a)  $\text{P}(\text{OAl})(\text{OH})_3$ ; (b)  $\text{P}(\text{OAl})_2(\text{OH})_2$ ; e (c)  $\text{P}(\text{OAl})(\text{OP})(\text{OH})_2$ .

No entanto, a presença do pico secundário de um produto aluminoso no espectro relativo à ressonância de  $^{27}\text{Al}$  no pó de AlN tratado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , não permite descartar a possibilidade de algumas espécies fosfato também adsorverem à superfície desta impureza.

### 5.2.2. Estabilização e caracterização das suspensões de pós de AlN

Com o objectivo de obter informação sobre os efeitos da adsorção química do ácido fosfórico à superfície das partículas de AlN no potencial na interface sólido/líquido, foram efectuadas medidas de potencial zeta,  $\zeta$ , em função do valor de pH, para o pó de AlN antes e depois de tratado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (F), na ausência ou na presença de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ . Estes resultados são apresentados na Figura 5.7.

Verifica-se que o pó original possuía um ponto isoeléctrico aparente,  $\text{pH}_{\text{pie}}$ , superior a pH 12. Este  $\text{pH}_{\text{pie}}$  extremamente básico pode dever-se à existência de grupos amina N-H e N-H<sub>2</sub>, os quais, tal como referido anteriormente para o  $\text{S}_3\text{N}_4$ , são muito comuns à superfície das partículas de nitretos (Greil, 1989). A existência destes grupos amina, em

conjunto com a elevada reactividade entre as fases líquida e sólida, pode ser responsável pela tendência decrescente do potencial zeta, para valores de pH inferiores a 5-6. Perto do  $pH_{pie}$ , o potencial zeta altera-se abruptamente, provavelmente devido à intensa reacção de hidrólise entre a superfície das partículas e o meio de dispersão básico, tal como pode ser deduzido dos resultados apresentados nas Figuras 5.1 e 5.3. Isto significa que os resultados de potencial zeta, pelo menos em condições básicas, devem ser encarados com alguma precaução, uma vez que se referem a interfaces extremamente reactivas, cuja natureza varia com o tempo, assim como com a concentração de espécies solúveis no meio de dispersão.

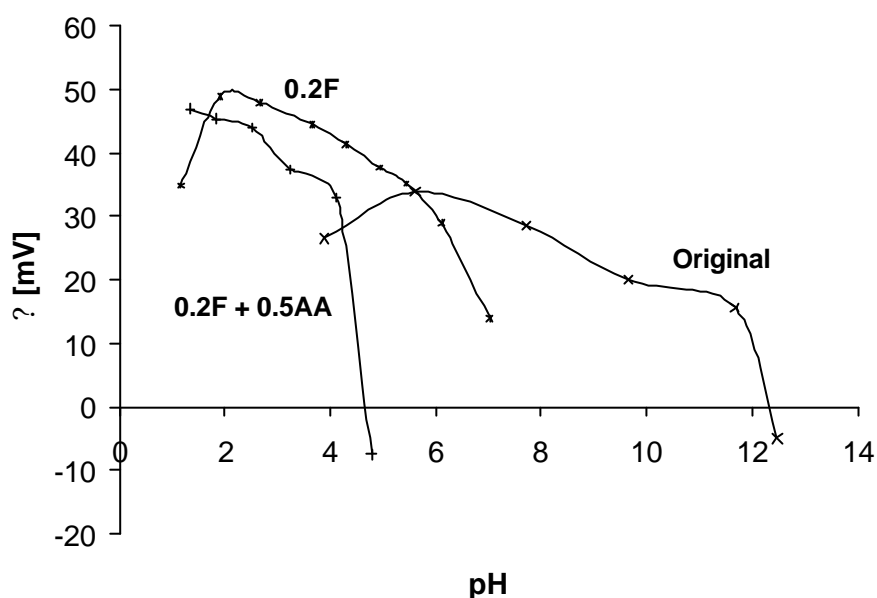


Figura 5.7: Curvas de electroforese obtidas com o pó de AlN original, tratado em solução aquosa de 0.2%-wt.  $H_3PO_4$  (0.2F) e tratado em solução aquosa de 0.2  $H_3PO_4$  + 0.5 $CH_3CO_2H$  (%-wt.) (0.2F+0.5AA).

Na presença de 0.2%-wt de ácido fosfórico em solução (0.2F), verificou-se um desvio significativo de toda a curva de electroforese de cerca de 5 unidades de pH. Este desvio do  $pH_{pie}$  para valores de pH mais ácidos corresponde à ocorrência de adsorção aniónica específica, confirmando assim a ligação de iões fosfato à superfície das partículas de AlN. Por outro lado, os valores positivos de potencial zeta no intervalo de pH 1-5 são relativamente elevados, revelando a dificuldade dos iões fosfato em agir como agentes

modificadores da carga superficial a estes valores de pH, para a qual terão contribuído diferentes factores como: (i) o efeito da presença de iões de alumínio de carga fortemente positiva sob os iões fosfato, (ii) o baixo grau de dissociação de  $H_3PO_4$  ( $K_1= 7.11 E-3$ ,  $K_2= 6.32 E-8$ ,  $K_3= 4.5 E-13$ ) (Jeffery, 1992), (iii) o tamanho relativamente grande e a forma irregular dos iões fosfato, os quais podem prejudicar a formação de uma camada densa de fosfatos.

Com a adição simultânea dos dois agentes modificadores da superfície (0.2F+0.5AA), o  $pH_{pie}$  sofreu um novo desvio na direcção ácida, localizando-se a  $pH \approx 4.6$ , enquanto os valores do potencial zeta se tornaram menos positivos, comparativamente à suspensão 0.2F, à excepção da medida feita ao valor de pH mais baixo. Estes resultados sugerem que o ácido acético, sendo um aditivo carboxílico aniónico, também foi absorvido à superfície das partículas possuindo um efeito modificador de carga muito superior, quando comparado com os iões fosfato. Isto pode ser entendido, uma vez que a constante de dissociação dos grupos carboxílicos é superior ( $K_1=1.74 E-5$ ) às constantes de dissociação  $K_2$  e  $K_3$  do  $H_3PO_4$ . Porém, os resultados apresentados na Figura 5.1 sugerem que os iões fosfato terão formado um filme protector à superfície das partículas de AlN independentemente da presença do outro agente modificador. Isto significa que a adsorção preferencial dos iões fosfato à superfície, não deverá ser afectada pela presença do aditivo carboxílico aniónico, apesar de este aditivo também ser especificamente adsorvido à superfície das partículas.

Uma representação esquemática da configuração prevista desta camada protectora da superfície do AlN é apresentada na Figura 5.8, onde estão representadas as diferentes espécies de fosfatos, tais como  $P(OAl)(OH)_3$ ,  $P(OAl)_2(OH)_2$  ou  $P(OAl)(OP)(OH)_2$ . A estrutura pouco compacta desta camada adsorvida, derivada das dificuldades de rearranjo espacial das espécies fosfatadas, deverá permitir a acomodação e a adsorção suplementar de espécies carboxílicas, através da sua parte polar.

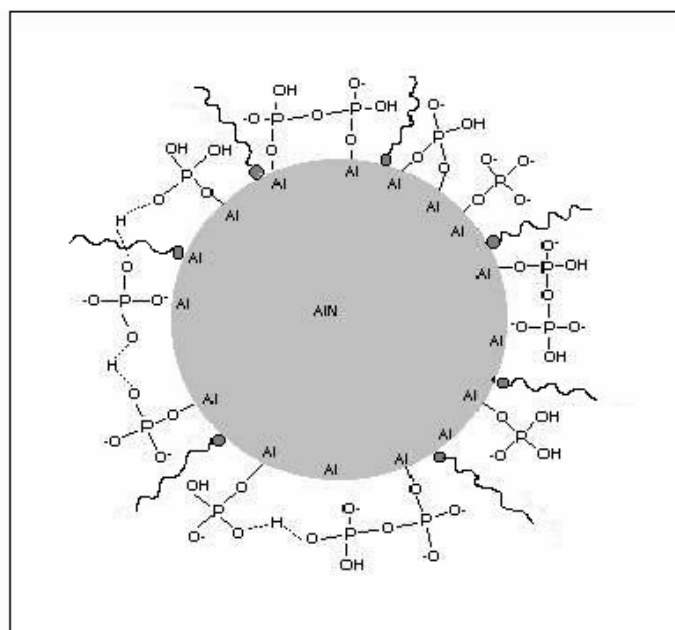


Figura 5.8: Representação esquemática prevista da adsorção de diferentes espécies de fosfato e do aditivo carboxílico à superfície de uma partícula de AlN. As espécies fosfatadas representadas são  $P(OAl)(OH)_3$ ,  $P(OAl)_2(OH)_2$  e  $P(OAl)(OP)(OH)_2$ ; o aditivo carboxílico adsorve à superfície pela sua parte polar.

A partir da monitorização dos resultados de hidrólise (Figura 5.1) e tendo em conta as observações relativas à estabilidade das suspensões, as concentrações de  $H_3PO_4$  e  $CH_3CO_2H$  adoptadas para a preparação das suspensões foram de 0.2%-wt. e 0.5%-wt., respectivamente. De acordo com a descrição feita na secção 5.1.5, esta concentração inicial de  $H_3PO_4$  revelou-se insuficiente para passivar e dispersar o sistema à medida que os aglomerados iam sendo destruídos e novas superfícies eram expostas para o meio de dispersão. Por essa razão, fizeram-se mais duas adições incrementais de 0.1%-wt. ao fim de 10 e 30 min. de moagem, de modo a controlar as reacções de hidrólise, a uma suspensão de AlN com uma concentração de 75%-vol. de sólidos, preparada para os estudos de desaglomeração. Os resultados de caracterização da evolução granulométrica e reológica desta suspensão ao longo da moagem, nomeadamente para tempos de moagem de 10, 30, 60 e 120 min, estão patentes nas Figuras 5.9 (a) e 5.10, respectivamente.

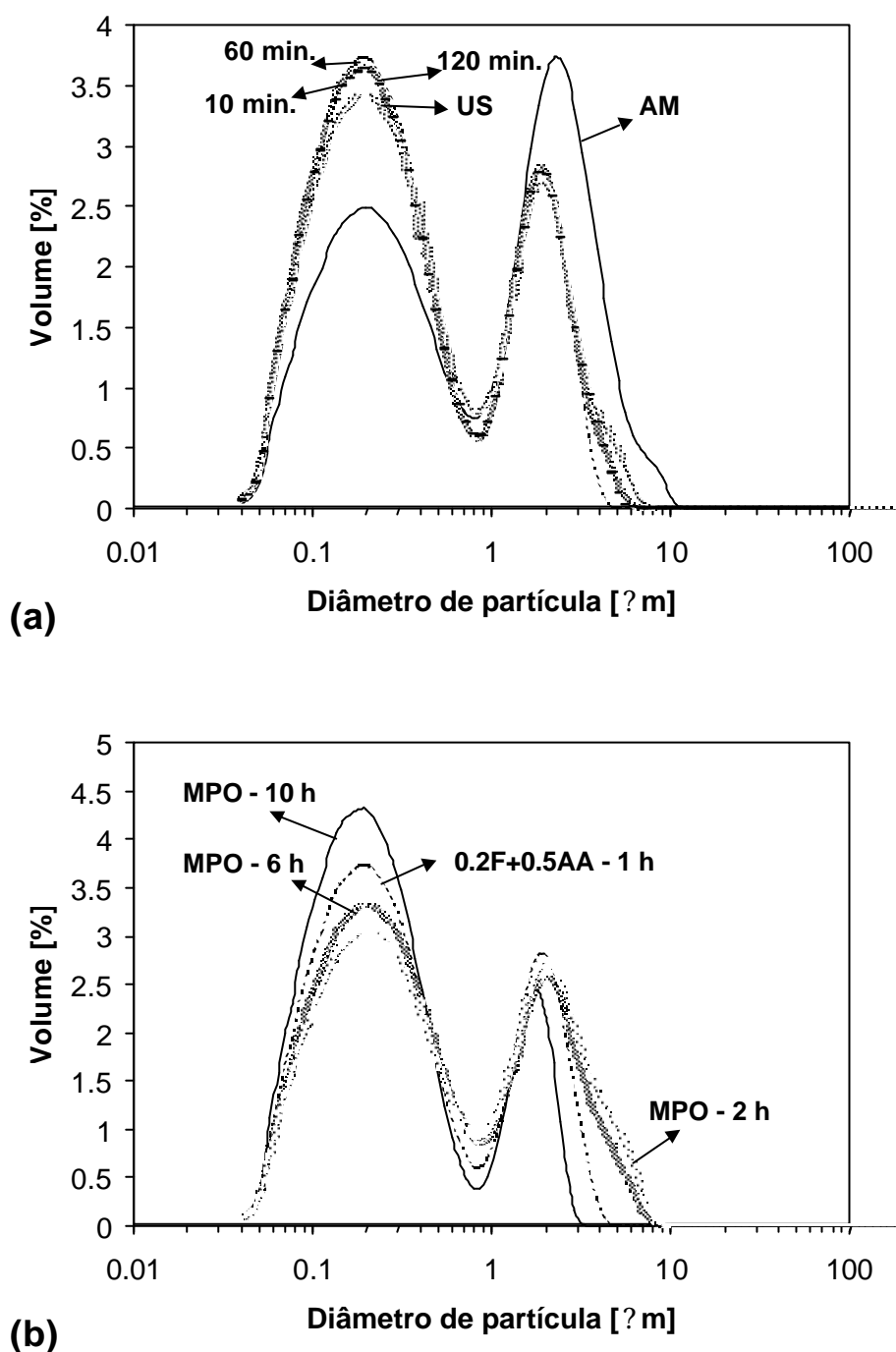


Figura 5.9: Evolução da distribuição de tamanho das partículas de AlN durante a desaglomeração de suspensões contendo 50%-vol. de sólidos: (a) pós dispersos em solução aquosa de  $0.4\text{H}_3\text{PO}_4 + 0.5\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , e desaglomerados em moinho de rolos, e (b) pós dispersos em meio orgânico (2-propanol), e desaglomerados em moinho planetário, MPO. (AM: antes da moagem; US: após desaglomeração por ultra-sons durante 10 min).

A Figura 5.9 (b) mostra os resultados de um estudo paralelo acerca da evolução da distribuição granulométrica do AlN quando disperso em meio orgânico, 2-propanol, ao longo do tempo de moagem em moinho planetário, MPO. Esta suspensão foi preparada com uma concentração de sólidos de 50%-vol., sem adição de dispersante.

Antes da moagem (AM), Figura 5.9 (a), o pó de AlN era constituído por duas populações de partículas de tamanhos diferentes, centradas a 0.2 e 2.4  $\mu\text{m}$ , e um ombro que se prolonga até  $d_p > 10 \mu\text{m}$ , atribuível a aglomerados mais grossos. Após agitação ultrasónica, US, a população de partículas mais grossas diminuiu, dando lugar a um aumento da população das partículas mais finas, e a um desvio do tamanho médio das partículas mais grossas para 2.0  $\mu\text{m}$ . A aplicação de moagem durante 10 min conduziu a um aumento nas duas populações de partículas, principalmente à custa dos aglomerados de maiores dimensões. O aumento do tempo de moagem para 60 min melhorou o grau de desaglomeração, mas o prolongamento do tempo de moagem para 120 min parece ter promovido alguma reaglomeração das partículas, sendo a curva de distribuição granulométrica similar à obtida após os 10 min iniciais da moagem. A permanência das duas populações de partículas parecia ser inevitável.

No intuito de discernir se a população de partículas mais grossas era constituída por partículas primárias ou por aglomerados, efectuaram-se testes de moagem ao pó de AlN original, em meio orgânico no moinho planetário, MPO. A Figura 5.9 (b) compara a evolução da distribuição granulométrica do AlN durante a desaglomeração em MP por períodos de 2-10 h, MPO, com a obtida ao fim de 1 h numa suspensão aquosa desaglomerada em moinho de rolos, 0.2F+0.5AA-1h. Pode verificar-se que, mesmo após 10 h de moagem em MP, MPO-10h, ainda remanesce uma fracção significativa da população inicial de partículas mais grossas, embora o seu tamanho médio tenda a decrescer, aumentando, concomitantemente, a população de partículas mais finas.

Estes resultados parecem sugerir a possibilidade de a população de partículas mais grossas ser essencialmente constituída por partículas primárias. Contudo, o facto de se ter obtido uma distribuição granulométrica mais fina na suspensão aquosa desaglomerada em MR durante 1 h, não deixa de ser aparentemente intrigante, tendo em conta os resultados

obtidos anteriormente no caso da desaglomeração da mistura de pós à base de  $Si_3N_4$  (secção 4.3.4). É provável que o comportamento reológico das suspensões possa ajudar a compreender estas diferenças.

A Figura 5.10 mostra que todas as suspensões de AlN possuem um carácter reoespessante muito acentuado, característico de sistemas dispersos e com concentrações de sólidos elevadas. A presença de aglomerados/partículas grossas e a predominância do mecanismo de estabilização de natureza electrostática terão, possivelmente, também contribuído para este efeito.

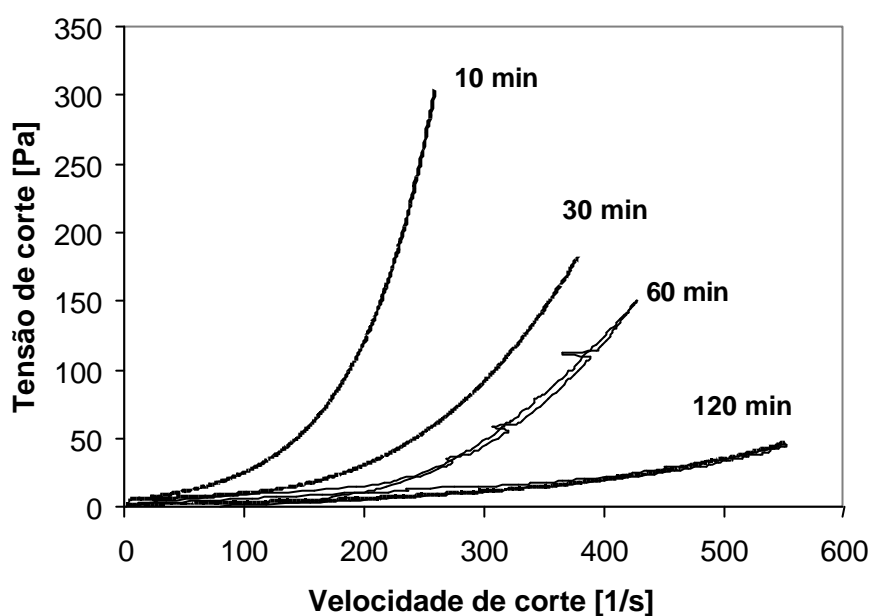


Figura 5.10: Evolução do comportamento reológico de uma suspensão de pós de AlN tratados ( $0.4H_3PO_4 + 0.5CH_3CO_2H$ ) concentrada a 50%-vol., desaglomerada em moinho de rolos, ao longo do tempo de moagem.

De facto, os aglomerados de partículas ao serem deslocados varrem uma área superior e encontram maior oposição ao deslocamento à medida que a velocidade de corte aumenta. Por outro lado, as forças de repulsão electrostática têm um alcance maior do que as de natureza estérica, aumentando mais o volume aparente das partículas e, assim, a fracção efectiva de sólidos (Ferreira, 1992; Lewis, 2000).



Os resultados de reologia mostram assim que o aumento da velocidade de corte faz aumentar de forma exponencial a tensão requerida para promover o deslocamento, pelo que a moagem em MP deverá ser contraproducente no caso do pó de AlN, contrariamente ao verificado com as composições à base de  $Si_3N_4$ , cujas suspensões apresentavam um carácter reofluidificante. Isto explica porque é que a suspensão aquosa desaglomerada em MR durante 1 h apresenta uma distribuição granulométrica mais fina, comparada com as suspensões desaglomeradas em MP, por períodos até 6 h, Figura 5.9 (b). A destruição gradual dos aglomerados diminuiu drasticamente o carácter reoespessante das suspensões, apresentando um comportamento próximo do Newtoniano ao fim de 120 min de moagem em MR, Figura 5.10, especialmente até velocidades de corte da ordem dos  $400\text{ s}^{-1}$ . Esta evolução mostra que a aparente reformação de aglomerados de partículas para tempos de moagem de 60-120 min., Figura 5.9 (a), deverá envolver forças de interacção fracas cuja estrutura se desmorona facilmente sob o efeito da tensão de corte aplicada, Figura 5.10.

Finalmente, sabe-se que nos sistemas dispersos existe uma relação estreita entre o grau de dispersão e a capacidade de empacotamento das partículas, pelo que os resultados de densidade em verde de corpos consolidados por enchimento por barbotina são um dos testes mais fiáveis para avaliar o grau de dispersão de um pó (Lange, 1989; Ferreira, 1992).

A Tabela 5-1 mostra a evolução da densidade em verde,  $d_v$ , com o tempo de moagem em MR. Pode verificar-se que o grau de empacotamento aumenta sempre com o tempo de moagem, sendo possível obter densidades em verde tão elevadas como 71%, características de sistemas bem dispersos.

Tabela 5-1: Densidades em verde dos corpos obtidos a partir de uma suspensão de pós de AlN tratados ( $0.4H_3PO_4 + 0.5CH_3CO_2H$ ) concentrada a 50%-vol., ao fim de diferentes tempos de moagem.

<b>Tempo de moagem (min.)</b>	<b>Densidade em verde, <math>d_v</math> (% <math>d_t</math>)</b>
10	69.35
30	69.70
60	70.79
120	71.30

### 5.2.3. Efeito da introdução do pó de CaF<sub>2</sub> nas propriedades das suspensões de AlN

A evolução do processo de moagem em MP de uma suspensão de pó de CaF<sub>2</sub>, concentrada a 30%-vol., sem adição de dispersante, está patente na Figura 5.11.

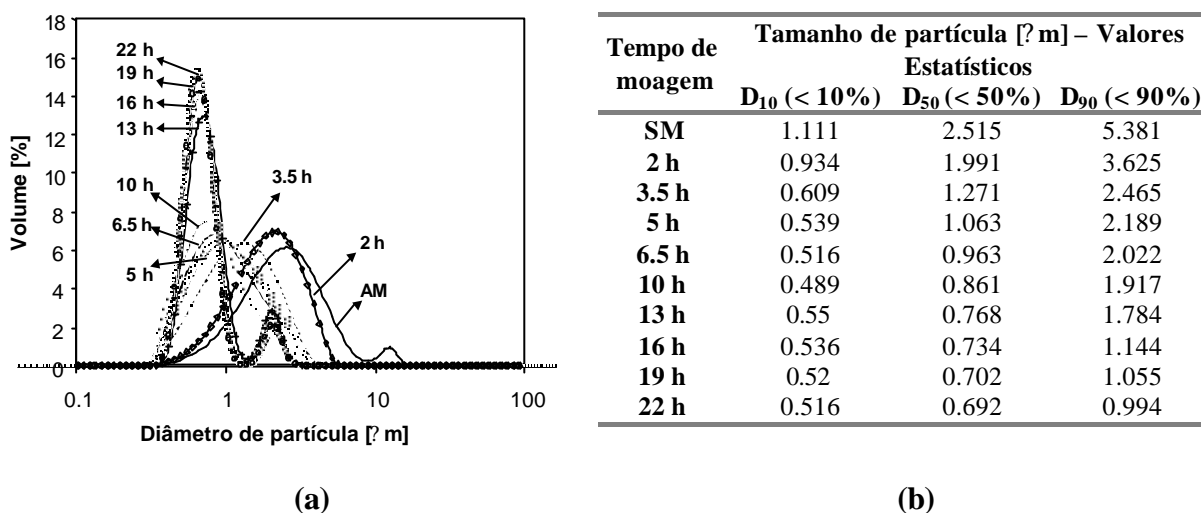


Figura 5.11: Evolução do grau de moagem/desaglomeração do pó de CaF<sub>2</sub> ao longo da moagem em MP: (a) curvas de distribuição granulométrica; (b) dados estatísticos acerca da granulometria do CaF<sub>2</sub>, em termos do tamanho médio de partícula (D<sub>50</sub>), e dos tamanhos correspondentes a 10%-vol. (D<sub>10</sub>) e a 90%-vol. (D<sub>90</sub>) do material em análise.

Tal como verificado anteriormente para as suspensões de AlN, no caso do pó de CaF<sub>2</sub>, a moagem/desaglomeração em MP terá sido prejudicada pelo carácter fortemente reoessante das suspensões, requerendo tempos de moagem relativamente longos até se atingir um bom grau de desaglomeração. Por este motivo, a taxa de desaglomeração decresceu com o tempo, tendo sido necessárias 5 h para reduzir o tamanho médio das partículas (D<sub>50</sub>) a menos de metade (de 2.52 para 1.06 µm), e 22 h para que 90% das partículas possuíssem um tamanho submicrométrico.

O efeito da redução do tamanho das partículas de CaF<sub>2</sub> no comportamento reológico das suspensões da mistura 95AlN-5CaF<sub>2</sub> (%-wt.) é apresentado na Figura 5.12.

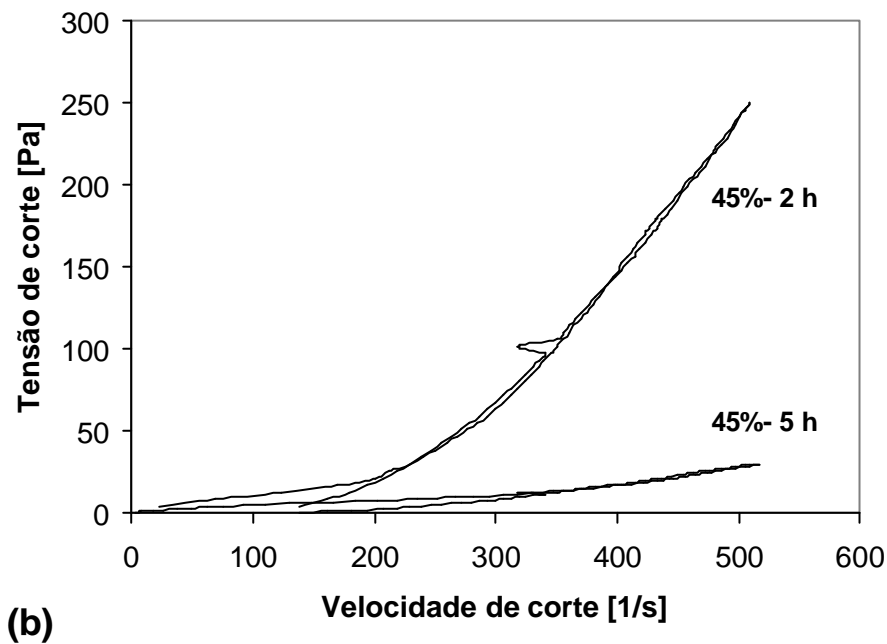
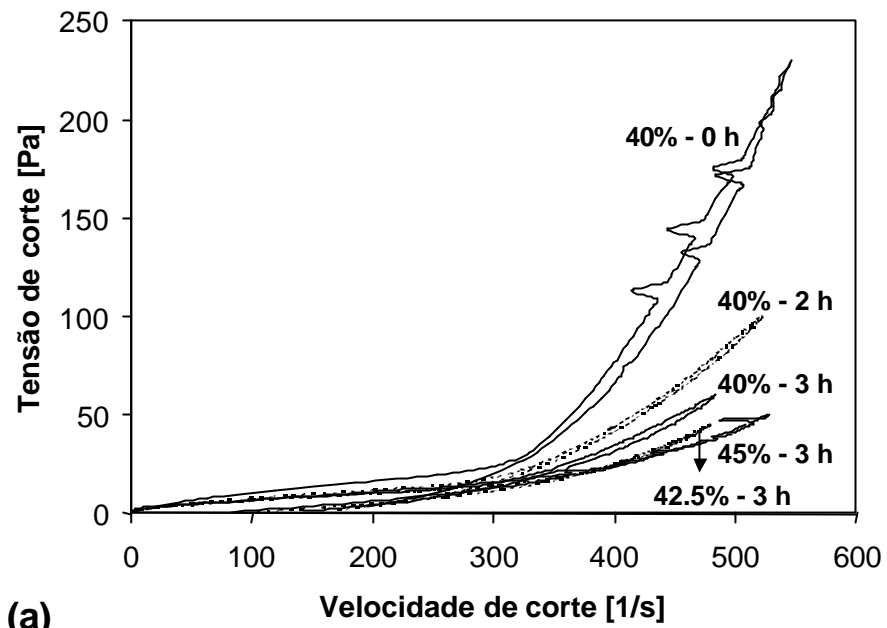


Figura 5.12: Evolução do comportamento reológico das suspensões da mistura 95AlN-5CaF<sub>2</sub> (%-wt.), moídas em moinho de rolos, MR, introduzindo: (a) pó de CaF<sub>2</sub> original, (b) pó de CaF<sub>2</sub> moído em moinho planetário durante 22 h, em 2-propanol, a 100 rpm. A concentração de sólidos inicial em (a) e (b) foi de 40%-vol. e de 45%-vol., respectivamente. Os tempos de moagem indicados referem-se ao tempo total para a respectiva concentração de sólidos em suspensão.

O carácter fortemente reoessante das suspensões da mistura 95AlN-5CaF<sub>2</sub> (%-wt.) obrigou a uma redução da concentração inicial de sólidos de 50%-vol., usadas no caso das suspensões de AlN, para 40%-vol., Figura 5.12 (a). A presença de aglomerados/partículas grossas de CaF<sub>2</sub> nas suspensões de AlN terão contribuído para a elevada viscosidade e o forte carácter reoessante destas suspensões. As características reoessantes tenderam a diminuir com o tempo de desaglomeração, mas o aumento gradual da concentração de pós na suspensão só foi possível ao fim de 3 h de moagem. O processo incremental do aumento do teor de sólidos requereu um total de mais 6 h, tendo sido introduzidos na suspensão 2 incrementos de 2.5%-vol. da mistura de pós em intervalos de tempo iguais (3 h), atingindo-se uma fracção volúmica final de sólidos de 45%-vol., numa suspensão razoavelmente bem desaglomerada e com um carácter reoessante aceitável.

Pelo contrário, a introdução de pós de CaF<sub>2</sub> previamente moídos na suspensão permitiu desde logo uma concentração inicial de 45%-vol. A Figura 5.11 (b) mostra que, ao fim de 5 h de moagem, esta suspensão apresentava já um carácter reoessante menos acentuado, quando comparado com o da suspensão com a mesma concentração de sólidos e um tempo total de moagem acumulado de 9 h, mas em que o CaF<sub>2</sub> foi adicionado tal como recebido, Figura 5.12 (a).

Por outro lado, os corpos obtidos por enchimento a partir das suspensões da mistura 95AlN-5CaF<sub>2</sub> (%-wt.) apresentaram valores de densidade em verde,  $d_v$ , de 68.2 e 71.5% $d_t$ , para as amostras com o pó de CaF<sub>2</sub> original ou previamente moído em MP durante 22 h, respectivamente. Tal como observado no caso das suspensões de AlN puro, verifica-se, uma vez mais, uma correlação estreita entre o grau de desaglomeração do pó, a reologia das suspensões e a densidade em verde dos corpos obtidos por enchimento por barbotina. Densidades em verde mais elevadas são sinónimo de graus de homogeneidade superiores, os quais terão reflexos positivos na densificação durante a sinterização. Por isso, as amostras de maior densidade em verde foram utilizadas nos estudos de sinterização.

#### **5.2.4. Caracterização dos cerâmicos 95AlN-5CaF<sub>2</sub> (%-wt.) sinterizados**

O principal objectivo dos estudos de sinterização da composição 95AlN-5CaF<sub>2</sub> (%-wt) realizados era a obtenção de corpos razoavelmente densificados (>97%*d<sub>t</sub>*) a temperaturas mais baixas do que as normalmente utilizadas na sinterização de corpos à base de AlN, superiores a 1900°C. Na selecção do ciclo de sinterização, a consideração do diagrama de fases binário Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> foi essencial, uma vez que a fase líquida responsável pela densificação dos cerâmicos à base de AlN seria maioritariamente constituída por estes dois compostos. Este diagrama é apresentado na Figura 5.13.

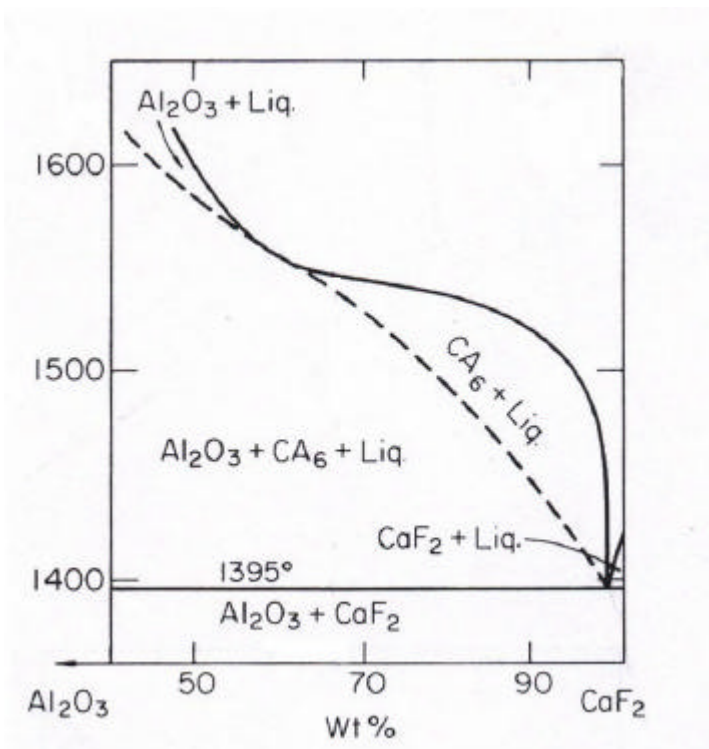


Figura 5.13. Diagrama de fases binário Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> (Levin, 1984).

O teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente na composição foi estimado tendo em conta que a percentagem de oxigénio nos pós de AlN deveria ser superior àquela estipulada na ficha técnica dos pós de AlN fornecida pelo produtor (3.5%-wt.), pelo facto de o contentor já ter sido aberto à alguns anos e de não se terem adoptado condições especiais de armazenamento. Assim, arbitrando uma percentagem de oxigénio à superfície dos pós de AlN de 5%-wt., a percentagem mássica de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente nos pós de AlN seria de ?10.6%-wt., inferindo-se que, na composição 84.4AlN-10.6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5CaF<sub>2</sub> (%-wt.), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

representaria 67.9% do teor total de aditivos e CaF<sub>2</sub> apenas 32.1%. A partir destes cálculos e por observação do diagrama de fases Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>, concluiu-se que a temperatura de sinterização deveria ser sempre superior a 1700°C, uma vez que a temperatura de liquidus, para este teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, é de 1650-1700°C. Na verdade, a curva de liquidus deste diagrama de fases sugere que a temperatura de liquidus pode variar, por a separação entre a fase líquida e as soluções sólidas ser metaestável.

Após vários ensaios de sinterização a temperaturas do intervalo 1650°C-1750°C, e variando o tempo de sinterização entre 2-6 h, concluiu-se que uma duração de 4 h à temperatura de 1750°C permitia obter um grau de densificação elevado.

As Figuras 5.14 (a) e (b) mostram algumas microestruturas obtidas após sinterização a 1750°C durante 2 h e 4 h, respectivamente. O efeito do aumento do tempo de sinterização de 2 h para 4 h no grau de densificação é evidente, correspondendo a valores de densidade de 95 e 97% d<sub>t</sub>, respectivamente. A microestrutura dos cerâmicos de AlN não dopados obtida a 1750°C/4 h é também mostrada na Figura 5.14 (c), para efeitos comparativos. Neste caso, verifica-se claramente que o grau de densificação atingido foi inferior (89% d<sub>t</sub>), tal como era esperado.

O aumento do tempo de estágio à temperatura de sinterização conduziu ao aumento do tamanho de grão do AlN e à diminuição do teor de porosidade intergranular. Por outro lado, a morfologia de grão evoluiu para uma poliedrificação muito superior, formando uma estrutura de grãos cristalinos multifacetados. Em qualquer dos casos, e comparativamente com a composição não dopada, Fig. 5.14 (c), a adição de CaF<sub>2</sub> fomentou a sinterabilidade do AlN, resultando na formação de estruturas de elevada densidade.

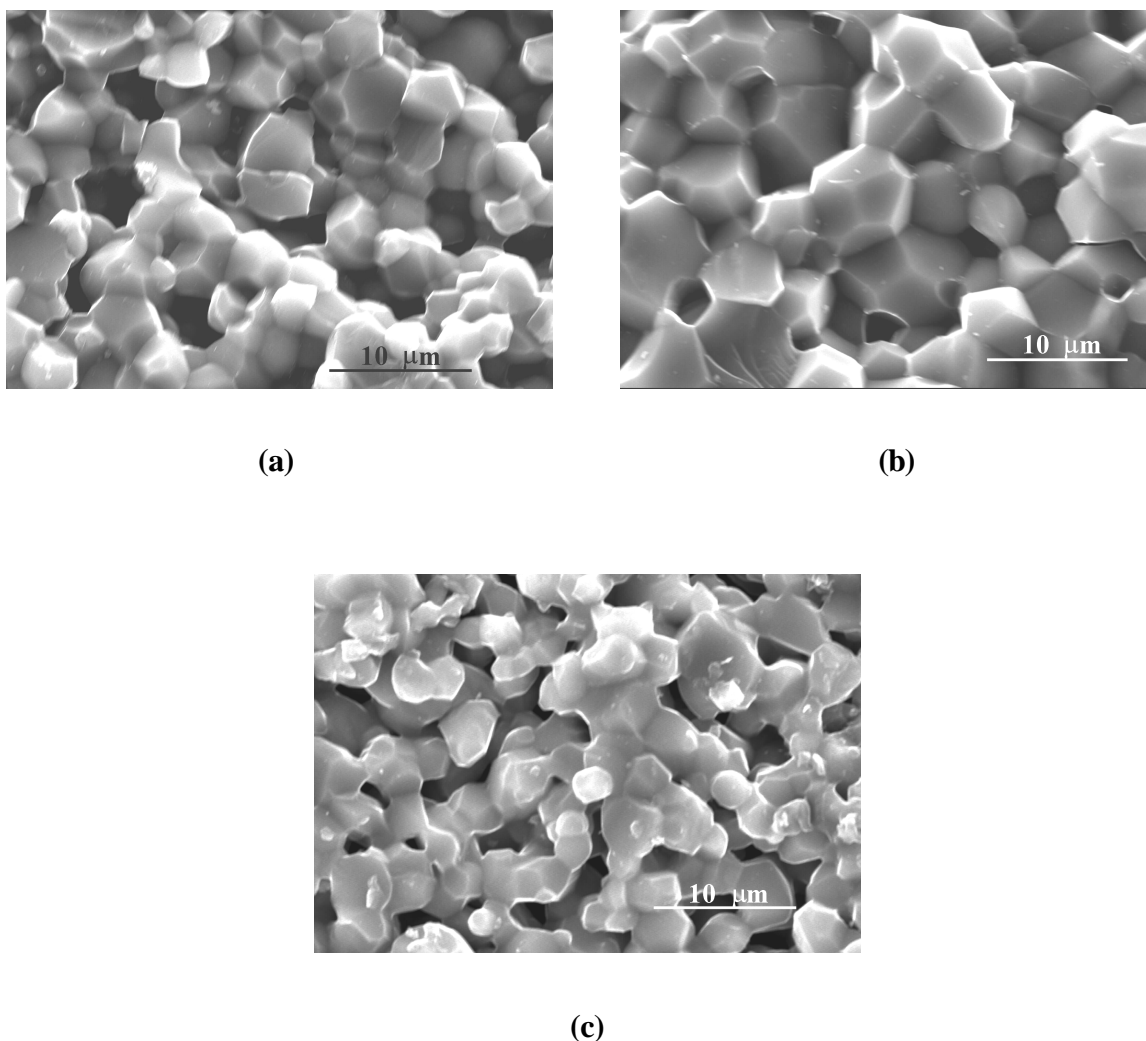


Figura 5. 14: Microestruturas obtidas de zonas de fractura da composição 95AlN-5CaF<sub>2</sub> (%-wt.) sinterizada a 1750°C durante (a) 2 h e (b) 4 h, em atmosfera de N<sub>2</sub>. Para efeitos comparativos é apresentada em (c) a microestrutura das amostras sinterizadas de AlN sem adição de CaF<sub>2</sub>, nas mesmas condições de sinterização de (b).

Na verdade, os cerâmicos à base de AlN dopados com 5%-wt. de CaF<sub>2</sub> previamente moído, sinterizados a 1750°C durante 4 h, apresentaram densidades relativas após sinterização de 97% da densidade teórica,  $d_t$ , calculada, destacando-se de entre as amostras provenientes de todos os outros ensaios, em que a densidade relativa não ultrapassou os 95%. Este material mais denso apresentou uma dureza Vickers de 10.2 GPa e uma tenacidade à fractura de 8.4 MPa.m<sup>1/2</sup>. Considerando que nenhuma outra fase

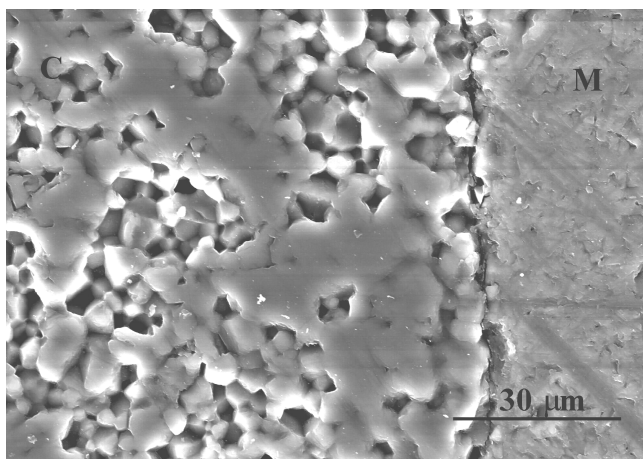
crystalina, para além do AlN, foi detectada nos cerâmicos sinterizados, por difracção de raios-X, seguramente o CaF<sub>2</sub> presente na composição terá dado origem à formação de uma fase líquida durante a sinterização, juntamente com o filme superficial de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no AlN, tal como previsto. Este facto deve estar na origem das excelentes propriedades mecânicas medidas nesta composição, cujos valores são equivalentes àqueles divulgados na literatura, para cerâmicos à base de AlN obtidos por sinterização com pressão isostática a quente, processo complexo de sinterização que envolve temperaturas muito superiores a 1750°C, com grandes limitações de tamanho e complexidade geométrica dos corpos e custos de produção elevadíssimos (Sheppard, 1990; Minerals Review, 1994).

#### **5.2.5. Interfaces cerâmicos 95AlN-5CaF<sub>2</sub> (%-wt.)/liga AlSi7Mg**

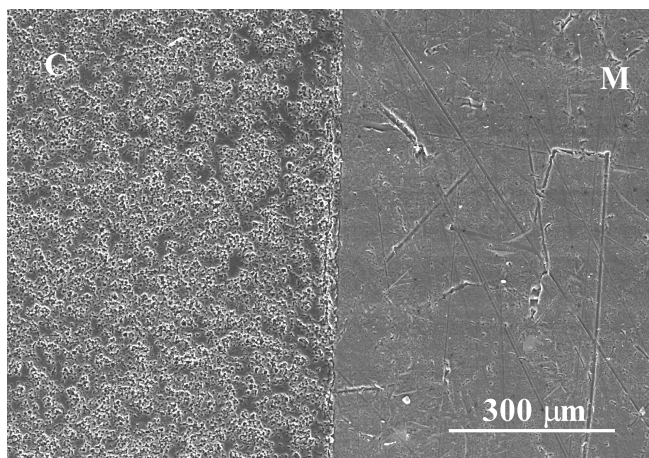
Os cerâmicos à base de AlN obtidos a partir de suspensões aquosas revelaram elevada densificação (?97%<sub>d<sub>t</sub></sub>) por formação de fase líquida devido à existência de oxigénio à superfície do pó original e à presença do aditivo CaF<sub>2</sub>, não tendo sido detectada por DRX qualquer fase cristalina para além do próprio AlN. Estes cerâmicos apresentaram ainda elevada relação dureza/tenacidade. A combinação destas características e da inércia química inerente a estes cerâmicos face à liga de alumínio mais reactiva utilizada neste estudo, a liga AlSi7Mg, foi avaliada. Dada a elevada inércia química destes materiais cerâmicos face à ligas de alumínio, realizaram-se apenas dois tipos de ensaios à temperatura de teste mais elevada de 1100°C, os quais foram repetidos para averiguação da reprodutibilidade dos ensaios.

As Figuras 5.15 e 5.16 ilustram todas as considerações feitas no início deste Capítulo sobre a elevada inércia dos cerâmicos à base de AlN face a ligas de alumínio de fundição.





(a)

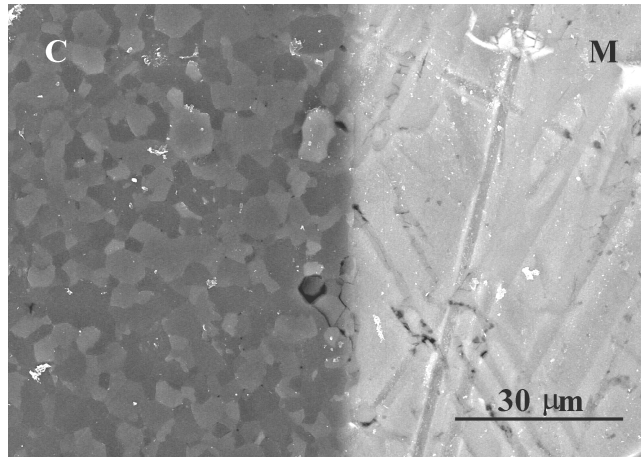


(b)

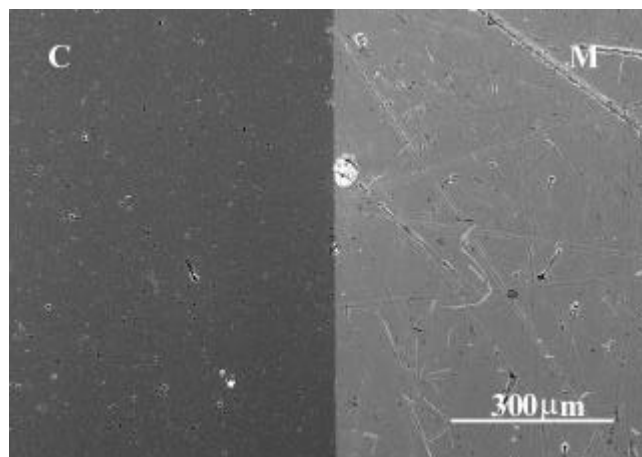
Figura 5.15: Interfaces do sistema AlN/AlSi7Mg obtidas após 4 h à temperatura de 1100°C. Em ambas as imagens é evidente o arrancamento de grão sofrido pelo cerâmico, durante o polimento. (M: metal; C: cerâmico intacto.)

À temperatura de 1100°C, e mesmo após 24 h, Figura 5.16, não foi possível observar qualquer infiltração ou zona-de-reacção entre as duas fases presentes na interface. Nas interfaces 95AlN-5CaF<sub>2</sub>(%-wt.)/AlSi7Mg, apesar do intenso arrancamento de grão verificado à superfície do cerâmico devido ao polimento deficiente (Figura 5.15), verificou-se que, a 1100°C, não havia quaisquer indícios do filme de óxido superficial do

metal fundido, e que foram criadas condições de elevada molhabilidade e adesão entre as duas fases.



(a)



(b)

Figura 5.16: Interfaces do sistema AlN/AlSi7Mg obtidas após 24 h à temperatura de 1100°C, após optimização do polimento do cerâmico. (M: metal; C: cerâmico intacto.)

A composição atômica do cerâmico à base de AlN e a sua alteração devida à interacção com a liga AlSi7Mg, nas condições de fundição da Figura 5.16, é apresentada na Figura 5.17.

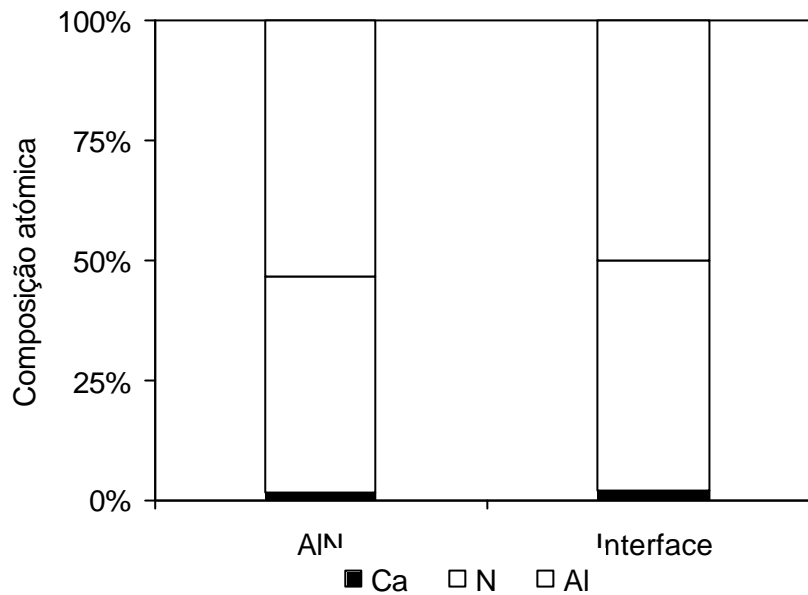


Figura 5.17: Composição atômica média dos cerâmicos à base de AlN intactos e junto à interface (a 2-3 μm) com a liga AlSi7Mg, após 24 h à temperatura de 1100°C.

Tendo em conta que ambas as composições atômicas detectadas diferem da composição atômica teórica do AlN puro (61.4Al-38.6N %-at.), por excesso de N, é evidente a interferência do N atmosférico nestes resultados. No entanto, por não existirem diferenças significativas entre as razões atômicas dos elementos, estes resultados parecem confirmar a inexistência de infiltração ou reacção química à interface.

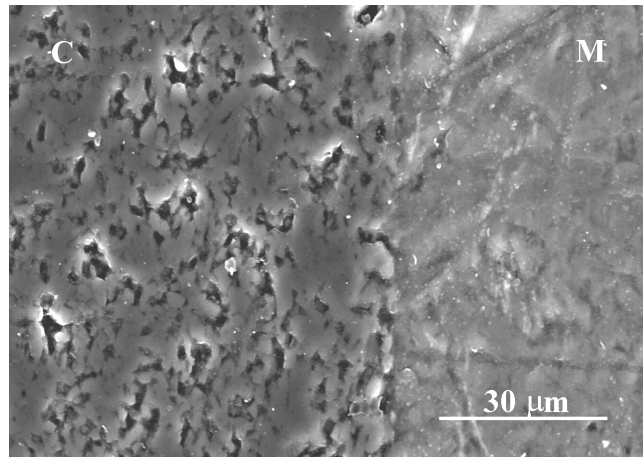
A resistência química elevada verificada entre os cerâmicos à base de AlN e a liga AlSi7Mg corroboram os resultados obtidos por vários autores no estudo de sistemas AlN/ligas de alumínio fundidas (Mouradoff 1996; Roulet, 1997; Kara-Slimane, 2000), os quais, até à temperatura de 1200°C, não terão observado qualquer reacção interfacial, apesar de ser discutível alguma interacção até uma distância de poucos micra, no lado do cerâmico.

O grau de oxidação da superfície dos cerâmicos à base de AlN e a sua influência no comportamento à corrosão destes materiais pelas ligas de alumínio líquidas não foi

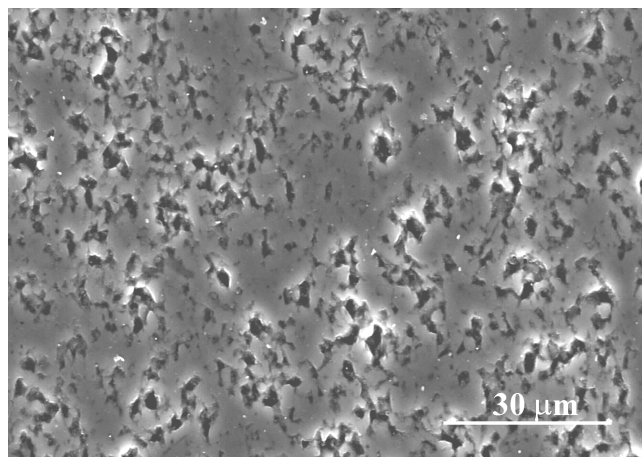
investigado, como anteriormente testado para os cerâmicos à base de  $Si_3N_4$ . Os produtos sólidos formados à superfície do AlN resultantes da reacção de oxidação a temperaturas elevadas são maioritariamente formados por  $Al_2O_3$ , cuja reacção com o Al líquido não está termodinamicamente favorecida. No entanto, deve ser tido em conta que, no caso de a liga de alumínio fundida conter Mg, a  $Al_2O_3$  torna-se vulnerável à reacção química devido à maior afinidade deste elemento para com o Mg, como mostra o diagrama de Ellingham da Figura 1.4.

A Figura 5.18 apresenta o aspecto característico das interfaces obtidas entre os cadinhos de  $Al_2O_3$  utilizados nos ensaios de corrosão dos cerâmicos à base de  $Si_3N_4$  ou AlN, os quais contêm 0.2%-wt. de MgO, e a liga AlSi7Mg fundida à temperatura de 1100°C durante 24 h. Nesta Figura pode ainda observar-se a microestrutura do cerâmico à base de  $Al_2O_3$ , apesar de ter ocorrido algum arrancamento de grão resultante do polimento.

Nas condições de ensaio da Figura 5.18 (a), não ocorreu qualquer infiltração do metal fundido no cerâmico. Por comparação com a Figura 5.18 (b), não terá ocorrido qualquer reacção entre as duas fases, à escala de ampliação observada, uma vez que a estrutura do cerâmico junto à interface manteve-se inalterada.



(a)



(b)

Figura 5.18: (a) Interface do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi7Mg}$  obtida após 24 h à temperatura de  $1100^\circ\text{C}$ . (b) Microestrutura do cerâmico à base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Em ambas as imagens, é evidente algum arrancamento de grão no cerâmico, resultante do polimento. (M: metal; C: cerâmico intacto.)

### 5.3. Conclusões

Os resultados apresentados e discutidos ao longo deste capítulo mostram que foi possível inibir as reacções de hidrólise do AlN e controlar adequadamente a química intersuperficial sólido-líquido através da acção combinada dos ácidos fosfórico e acético, permitindo preparar suspensões aquosas muito concentradas, e consolidar corpos com elevada densidade em verde, com boas características de sinterabilidade e boas propriedades finais, através da compreensão e do controlo de todas as etapas do processo, como a seguir se especifica:

1. A adição de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  inibe as reacções de hidrólise através do estabelecimento de ligações entre as espécies fosfatadas e a superfície das partículas, como se confirmou por análise de FT-IR e RMN, envolvendo cerca de 82% do teor total de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , introduzido na solução aquosa, determinado por UV, embora a dispersabilidade das partículas nesta solução seja relativamente fraca.
2. A adição isolada de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  retarda as reacções de hidrólise do AlN e favorece a dispersão das partículas, mas não evita eficazmente a reacção entre as partículas e a água, traduzida por um lento mas progressivo aumento do pH da suspensão.
3. Por outro lado, a acção combinada de ambos os agentes modificadores da superfície,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , oferece elevada protecção da superfície das partículas de AlN, e boas condições de dispersão do pó. Os catiões Al superficiais ficam comprometidos em ligações covalentes com as espécies fosfatadas resultantes da dissociação do  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , as quais, combinadas com as moléculas carboxílicas do  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  deslocam o  $\text{pH}_{\text{pie}}$  da suspensão para valores mais baixos, fomentando a dispersão das partículas.
4. As suspensões aquosas de AlN apresentam comportamento reológico fortemente reoespessante atribuível à predominância do mecanismo de estabilização electrostática e à presença de aglomerados de partículas. O carácter reoespessante é ainda consideravelmente agravado com a adição de 5%-wt. de  $\text{CaF}_2$  como aditivo de sinterização, devido ao tamanho das suas partículas/aglomerados ser significativamente superior ao do pó de AlN. Concluiu-se que a moagem prévia do  $\text{CaF}_2$ , e o uso de um

método de moagem/desaglomeração pouco energético, acompanhado de incrementos da concentração de  $H_3PO_4$  para proteger as novas superfícies expostas para o meio dispersor, permitiam obter suspensões concentradas e pouco viscosas. Com estas suspensões foi possível consolidar corpos por enchimento por barbotina com densidades em verde da ordem dos 71% $d_t$ .

5. Os elevados graus de compactação e de homogeneidade dos corpos em verde tornaram possível a obtenção de densidades relativas muito elevadas, da ordem dos 97%, a uma temperatura de sinterização modesta de 1750°C, e propriedades mecânicas equivalentes às de corpos de AlN, referidas na literatura, sinterizados normalmente a temperaturas superiores a 1900°C.
6. Os corpos de AlN de densidade relativamente elevada inibiram a infiltração e apresentaram inércia química elevada face à liga AlSi7Mg, a temperaturas até 1100°C e tempos de contacto até 24 h.
7. As excelentes propriedades mecânicas, de densidade e de resistência química face às ligas de alumínio dos corpos à base de AlN mostram que o processamento coloidal do AlN em meio aquoso foi realizado com muito sucesso, e tem um alcance tecnológico impressionante em vários campos, incluindo o fabrico de componentes cerâmicos para a indústria da fundição.

## **Conclusões gerais e sugestões para trabalho futuro**

Os resultados apresentados e discutidos ao longo do Capítulo 3 mostraram que a reactividade dos cerâmicos à base de aluminosilicatos é substancialmente afectada pela dopagem da composição com MgO, CaO ou BaO. O tipo de óxido dopante afecta consideravelmente a microestrutura, a cristalinidade, as propriedades finais dos cerâmicos e, particularmente, as reacções interfaciais com as ligas de alumínio a temperaturas relativamente elevadas.

Apesar da reduzida molhabilidade dos cerâmicos pelas ligas de alumínio até temperaturas da ordem de 900-950°C, devida à presença de um filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  característico da superfície do fundido, ocorre alguma reacção interfacial até estes limites de temperatura em todas as composições de aluminosilicatos estudadas. O rompimento do filme superficial a temperaturas mais elevadas intensifica a reacção interfacial, dando origem a uma zona-de-reacção do lado do cerâmico, mais porosa e de cor mais escura devida à infiltração do metal, a qual estabelece uma boa adesão metal/cerâmico a temperaturas elevadas, mas que tende a destacar-se do cerâmico intacto durante o arrefecimento devido a diferenças entre os CETs das diferentes fases.

A reacção do alumínio com os óxidos de elementos alcalino-terrosos não é favorecida de um ponto de vista termodinâmico, atribuindo-se a reactividade química observada à presença da  $\text{SiO}_2$ . A dopagem do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  com baixos teores (5 ou 10%-vol.) de CaO ou BaO, deu origem a aluminosilicatos com resistência química muito superior à composição não dopada. Esta melhoria ficou a dever-se, por um lado, à redução da sua fracção volúmica de porosidade aberta, e por outro, à formação de partículas intermetálicas aderentes à interface cerâmico/metal. A redução da porosidade inibe a infiltração do metal líquido e atrasa a redução dos elementos reactivos do cerâmico pelo alumínio, e a sua difusão em direcção ao metal. Este efeito retardador é ainda intensificado pela presença de partículas intermetálicas aderentes à interface formando uma barreira que se opõe à difusão das espécies reduzidas e, assim, à contaminação do metal. Com efeito, a impossibilidade de se formar uma tal barreira interfacial de partículas intermetálicas nos aluminosilicatos dopados com MgO, conjugada com uma elevada fracção volúmica de



porosidade favoreceram a infiltração profunda do metal líquido e uma reacção intensa entre os dois materiais.

Tendo em conta que as temperaturas de trabalho normalmente utilizadas na fundição das ligas de alumínio não ultrapassam os 800°C, pode concluir-se que os aluminossilicatos dopados com CaO e BaO têm um bom desempenho face às ligas de alumínio testadas. As suas propriedades termomecânicas e comportamento à fadiga térmica podem também considerar-se boas para este tipo de aplicações. Considerando ainda a temperatura relativamente baixa (1400°C), necessária para sinterizar estes cerâmicos, os custos de processamento relativamente baixos do enchimento por barbotina, a possibilidade de fabricar componentes de geometrias complexas tais como cadinhos, colheres de vazamento, ou mesmo tubagens de maiores dimensões, pode concluir-se que estes cerâmicos representam soluções atractivas para a indústria de fundição, especialmente para o caso das ligas de alumínio estudadas.

Como trabalho futuro, seria interessante estender os estudos de reactividade destes cerâmicos, face a um leque mais alargado de ligas de fundição, os quais não puderam ser considerados no âmbito desta Tese. Tais estudos são de extrema importância para a indústria da fundição do alumínio, particularmente, no caso das ligas Al-Mg, onde a presença do Mg como elemento de liga maioritário pode, como referido ao longo deste trabalho, alterar drasticamente os resultados aqui obtidos, devido à maior afinidade deste elemento pelo oxigénio, em relação ao próprio alumínio. Outras ligas de especial interesse que poderiam ser testadas são as ligas de fundição Al-Cu e Al-Zn.

Os cerâmicos à base de  $Si_3N_4$  ou AlN comprovaram a sua resistência química elevada face ao alumínio líquido, sendo altamente qualificados para estar em contacto com as ligas de alumínio fundidas. Os custos relativamente elevados de componentes cerâmicos à base de nitretos tem sido o maior obstáculo a um uso mais generalizado destes materiais na indústria de fundição e em outras indústrias utilizadoras de materiais cerâmicos. Estes elevados custos derivam, em parte, do uso de tecnologias de conformação caras e pouco flexíveis em termos de complexidade de formas que permitem obter, ou de meios orgânicos que representam riscos de saúde, de poluição e de segurança no trabalho. Ora os resultados apresentados e discutidos nos Capítulos 4 e 5 permitem concluir que esta parte do ônus foi removida. De facto, ficou demonstrada a possibilidade de conformar corpos homogéneos de geometria complexa por enchimento por barbotina em meio aquoso,

capazes de atingir graus de densificação próximos da densidade teórica por sinterização sem pressão a uma temperatura moderada de cerca de 1750°C.

Embora o processamento de cerâmicos à base de  $Si_3N_4$  em meio aquoso não constitua uma novidade, os estudos realizados permitiram seleccionar as melhores condições de modificação das características químicas da superfície das partículas e uma melhor compreensão do papel de cada um dos factores mais relevantes do processo, em que se destacam o método de desaglomeração e de preparação de suspensões muito concentradas (55-60%-vol.) de partículas submicrométricas, graus de compactação em verde muito elevados e a obtenção de corpos de densidade relativa superior a 97.5% por sinterização sem pressão a 1750°C, apresentando valores de dureza e de tenacidade à fractura acima da média. Estes estudos forneceram os conhecimentos necessários para controlar as várias etapas do processo e poderão servir de base para o seu “scaling up” a uma escala industrial.

No caso do AlN, o processamento coloidal em meio aquoso representa um passo gigantesco! Com efeito, não se tem conhecimento de tentativas bem sucedidas nesta área, embora métodos de passivação da superfície das partículas de AlN relativamente à hidrólise, semelhantes ao utilizado nesta Tese, tenham sido patenteados anteriormente, perseguindo objectivos diferentes.

Verificou-se que o ácido fosfórico  $H_3PO_4$ , usado nos métodos patenteados, era indispensável à inibição da hidrólise do AlN em meio aquoso, não permitindo, contudo, por si só estabilizar as suspensões e obter um bom grau de dispersão dos pós. A combinação deste ácido com o ácido acético permitiu obter simultaneamente uma protecção eficaz da superfície das partículas em relação à hidrólise e um elevado grau de estabilização electrostática das partículas dispersas. Com base nos resultados de várias técnicas complementares de análise, UV, FT-IR, RMN e electroforese, foi possível propor um modelo de adsorção das diversas espécies superficialmente activas.

O uso do  $CaF_2$  como aditivo de sinterização permitiu reduzir o teor de oxigénio na composição e formar uma fase líquida de ponto de fusão relativamente baixo por combinação com o filme de  $Al_2O_3$  que normalmente reveste a superfície dos pós de AlN, tornando possível atingir graus de densificação dos corpos da ordem de a 97.5% da densidade teórica a uma temperatura de 1750°C, cerca de 150°C mais baixa do que as

temperaturas normalmente utilizadas para sinterizar estes materiais. Os elevados graus de homogeneização e de densidade em verde também contribuíram para estes resultados e para as excelentes propriedades mecânicas finais dos corpos sinterizados, similares àquelas dos materiais normalmente processados por prensagem a quente.

Considerando as propriedades físicas excelentes do AlN que incluem elevada condutividade térmica, baixa constante dielétrica e baixo consumo dielétrico que fazem dele o material mais promissor para substratos cerâmicos para electrónica de elevada compactação de circuitos, bem como para componentes tridimensionais onde aquelas propriedades são também importantes, facilmente se compreende que o conhecimento desenvolvido no âmbito desta Tese terá impactos científicos e tecnológicos muito importantes, não só na conformação de cerâmicos por enchimento por barbotina, ou de substratos por tape casting, mas em qualquer outro método de conformação cujo processo envolva o uso de suspensões, como por exemplo, a granulação de pós para as tecnologias de prensagem a seco. Estas serão algumas das vias de investigação a perseguir futuramente. Por outro lado, tendo ficado demonstrado neste trabalho que o uso de AlN como aditivo de sinterização de  $Si_3N_4$  conduz a graus de densificação e a valores de resistência à oxidação mais elevados, tendo o seu uso sido abandonado devido à sua sensibilidade às reacções de hidrólise, os conhecimentos entretanto desenvolvidos deixam também antever a possibilidade de retomar este assunto e de o estender mesmo a composições reactivas de Sialons processadas em meio aquoso.

Finalmente, a possibilidade de vir a utilizar o AlN passivado como agente de consolidação directa de suspensões aquosas, promovendo a sua hidrólise controlada e a transformação de suspensões fluídas em corpos rígidos, ~~em~~ remoção da fase líquida, constitui outra hipótese de trabalho futuro muito atractiva e inovadora.

## **Lista de referências**

**Afshar S.**, Allaire C., ‘The corrosion of refractory aggregates by molten aluminum’, *JOM* 50 [2], p. 30-4 (1998).

**Albano M. P.**, Garrido L. B., ‘Processing of concentrated aqueous silicon nitride slips by slip casting’, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 [4], p. 837-44 (1998).

**Ali M. M.**, Agarwal S. K., Handoo S. K., ‘Diffusion studies in formation and sintering of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ : a comparative evaluation’, *Cement Concrete Res.* 27, p. 979-82 (1997).

**Allahevrđi M.**, Afshar S., Allaire C., ‘Additives and the corrosion resistance of aluminosilicate refractories in molten Al-5Mg’, *JOM* 52 [4], p. 43-6 (2000).

**Allaire C.**, Desclaux P., ‘Effect of alkalies and of a reducing atmosphere on the corrosion of refractories by molten aluminum’, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 [11], p. 2781-5 (1991).

**Allaire C.**, Guermazi, ‘Corrosion of furnace refractories by molten aluminum’, *Modern Casting* 90 [4], p. 45-48 (2000).

**Anstis G. R.**, Chantikul P., Lawn B. R., Marshall D. B., ‘A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements’, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 [9], p. 533-8 (1981).

**Asthana R.**, ‘Review: reinforced cast metals’, *J. Mat. Sci.* 33, p. 1959-80 (1998).

**Backhaus-Ricoult M.** Gogotsi Y. G., ‘Identification of oxidation mechanisms in silicon nitride ceramics by transmission electron microscopy studies of oxide scales’, *J. Mater. Res.* 10 [9], p. 2306-21 (1995).

**Belkebir A.**, "Structure de phases vitreuses a base de phosphate par spectroscopie vibrationnelle, RMN et EXAFS", Tese de Doutorado apresentada na Universidade de Liège, Liège-Bélgica, 1995.

**Buhr, H.** and Mueller, G., ‘Microstructure and thermal conductivity of AlN ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) ceramics sintered in different atmospheres’, *J. Europ. Ceram. Soc.* 12, p. 271-7 (1993).

**Candan E.**, Atkinson H. V., Jones H., ‘Role of surface tension in relation to contact angle in determining threshold pressure for melt infiltration of ceramic powder compacts’, *Scripta Materialia* 38 [6], p. 999-1002 (1998).

**Castanho S. M.**, Fierro J. L. G., Moreno R., ‘Surface oxidation of  $Si_3N_4$  green compacts: Effect of sintering aids’, *J. Europ. Ceram. Soc.* 17, p. 383-91 (1997).

**Chang R.**, ‘Química’ (5ª Edição), McGraw Hill, Portugal (1994).

**Cinibulk M. K.**, Kleebe H.-J., ‘Effects of oxidation on intergranular phases in silicon nitride ceramics’, *J. Mater. Sci.* 28, p. 5775-82 (1993).

**Cinibulk M. K.**, Thomas G., ‘Fabrication and secondary-phase crystallization of rare-earth disilicate-silicon nitride ceramics’, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 [8], p. 2037-43 (1992).

**Cinibulk M. K.**, Thomas G., ‘Oxidation behaviour of rare-earth disilicate-silicon nitride ceramics’, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 [8], p. 2044-9 (1992).

**Collange A.**, Grosseau P., Guilhot B., Disson J. P., Joubert P., ‘Thermal conductivity of compacted AlN samples’, *J. Europ. Ceram. Soc.* 17, p. 1897-900 (1997).

**Cutard T.**, Cailleux E., Lours P. Bernhart G., ‘Structural and mechanical properties of a refractory concrete for superplastic forming tools’, *Industrial Ceram.* 19 [2], p. 100-2 (1999).

**Davidge R. W.**, ‘Mechanical behaviour of ceramics’, Cambridge Solid State Science Series, Cambridge-Inglaterra, 1980.

**Davis J. R.**, *Aluminum and Aluminum Alloys*, ASM Speciality Book, Materials Park (OH), 1996.

**Derjaguin B.V.**, Landau L.D., ‘Theory of stability of highly charged lyophobic sols and adhesion of highly charged particles in solutions of electrolytes’, *Acta Physico-Chim.*, URSS, p. 633-662 (1941).

**Drevet B.**, Landry K., Vikner P., Eustathopoulos N., ‘Influence of substrate orientation on wetting kinetics in reactive metal/ceramic systems’, *Scripta Materialia* 35 [11], p. 1265-70 (1996).

**Dybkov V. I.**, ‘Interaction of 18Cr-10Ni stainless steel with liquid aluminium’ *J. Mater. Sci.* 25, p. 3615-33 (1990).

- Eustathopoulos** N., Drevet B., 'Interfacial bonding, wettability and reactivity in metal/oxide systems', *J. Phys. III France* 4, p. 1865-1881 (1994).
- Evans** A. G., Charles E. A., 'Fracture toughness Determination', *J. Am. Ceram. Soc.* 59 [7-8], 371-2 (1976).
- Fernandes** M. H. F. V., 'Introdução à Ciência e Tecnologia do Vidro', Universidade Aberta, Lisboa-Portugal, p. 125 (1999).
- Ferreira** J. M. F., Diz H. M. M., 'Effect of ageing time on pressure slip casting of silicon carbide bodies', *J. Europ. Ceram. Soc.* 17, p. 333-7 (1997).
- Ferreira** J. M. F., 'A interface carboneto de silício-solução aquosa e o enchimento por barbotina', Tese de Doutoramento apresentada na Universidade de Aveiro (1992).
- Ferro** A. E. M. C., 'Aluminium brazes for silicon carbide ceramics', Tese de Doutoramento apresentada na Universidade de Oxford, Trinity Term (1992).
- Foister** S. A. M., Jonhston M. W., Little J. A., 'The interaction of liquid aluminium with silicon carbide and nitride based ceramics', *J. Mat. Sci. Lett.* 12, p. 209-11 (1993).
- Fukumoto**, S., Hookabe, T. and Tsubakino, H., 'Hydrolysis behaviour of aluminium nitride in various solutions', *J. Mat. Sci.* 35, p. 2743-8 (2000).
- Furness** A. G., 'The Importance of Refractory Materials in Aluminium Production', *Proceedings of the International Symposium on Refractories*, Hangzhou - China, Novembro 15-18, p. 539-48 (1988).
- Galassi** C., Roncari E., Basarello C., Lapasin R., 'Influence of magnesia addition on the rheological properties of mullite suspensions', *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [12], p. 3453-58 (1999).
- Garcia-Cordovilla** C., Louis E., Narciso J., 'Pressure Infiltration of packed ceramic particulates by liquid metals', *Acta Materialia* 47 [18], p. 4461-79 (1999).
- Greil** P., Kulig M., Hotza D., Lange H., Tischtau R., 'Aluminium nitride ceramics with high thermal conductivity from gas-phase synthesized powders', *J. Europ. Ceram. Soc.* 13 [3], p. 229-37 (1994).
- Groat** E. A., Mroz T. J., 'Aqueous slip casting of stabilized AlN powders' *Am. Ceram Soc. Bull.* 73 [11], p. 75-8 (1994).

- Gross** G. M., Seifert H. J., Aldinger F., ‘Thermodynamic assessment and experimental check of fluoride sintering aids for AlN’, *J. Europ. Ceram. Soc.* 18, p. 871-7 (1998).
- Han** D.-S., Jones H., Atkinson H. V., ‘The wettability of silicon carbide by liquid aluminium: the effect of free silicon in the carbide and of magnesium, silicon and copper alloy additions to the aluminium’, *J. Mat. Sci.* 28, p. 2654-8 (1993).
- Hitchcock** S. J., Carroll N. T., Nicholas M. G., ‘Some effects of substrate roughness on wettability’, *J. Mat. Sci.* 16, p. 714-32 (1981).
- Huang** Y., Ma L., Tang Q., Yang J., Xie Z., Xu X., ‘Surface oxidation to improve water-based gelcasting of silicon nitride’, *J. Mat. Sci.* 35, p. 3519-24 (2000).
- Hunter** R. J., ‘Foundation of Colloid Science’, Oxford University Press, Nova-Iorque – EUA, 1995.
- Iwase** N., Ueno F., Yasumoto T., Asai H., ‘AlN substrates and packages’, *Advancing Microelectronics* 1-2, p. 24-5 (1994).
- JANAF** Thermochemical Tables, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 14, p.165 (1985).
- Janney** M. A., Omatete O. O., Walls C. A., Nunn S. D., Ogle R. J., Westmoreland G., ‘Development of low-toxicity gelcasting systems’, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 [3], p. 581-672 (1998).
- Jarrige** J., Lecompte J. P., Mullot J., Mueller G., ‘Effect of oxygen on the thermal conductivity of aluminium nitride’, *J. Europ. Ceram. Soc.* 17, p. 1891-6 (1997).
- JCPDS** ‘Powder Diffraction File’-Inorganic Phases, International Center of Diffraction Data, PA – EUA, 1991.
- Jeffery**, Basset, Mendham and Denney in: Vogel – Análise química quantitativa, ed. Ganabara Koogan, Rio de Janeiro - Brasil, 1992.
- Johnston** M. W., Little J. A., ‘Degradation of oxidized SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in molten aluminium’, *J. Mat. Sci.* 25, p. 5284-90 (1990).
- Kara-Slimane** A., Juve D., Leblond E., Treheux D., ‘Joining of AlN with metals and alloys’, *J. Europ. Ceram. Soc.* 20, p. 1829-36 (2000).
- Katz** R. N., ‘Applications of silicon nitride based ceramics’, *Industrial Ceramics* 17 [3], p. 158-64 (1997).

**Kennedy** A. R., Karantzalis A. E., ‘The incorporation of ceramic particles in molten aluminium and the relationship to contact angle’, *Mater. Sci. And Eng. A* 264, p. 122-9, (1999).

**Koh** Y.-H., Choi J.-J., Kim H.-E., ‘Strengthening and prevention of oxidation of aluminum nitride by formation of a silica layer on the surface’ *J. Am. Ceram. Soc.* 83 [2], p.306-10 (2000).

**Kolitsch** U., Seifert H. J., Ludwig T., Aldinger F., ‘Phase equilibria and crystal chemistry in the  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  system’, *J. Mater. Res.* 14 [2], p. 447-55 (1999).

**Korgul** P., Wilson D. R., Lee W. E., ‘Microstructural analysis of corroded alumina-spinel castable refractories’, *J. Europ. Ceram. Soc.* 17, p. 77-84 (1997).

**Kosmac**, T., Krnel, K. and Kos, K., ‘Process for the protection of AlN powder against hydrolysis’, Patente Internacional N. WO 99/12850, 18.03.99.

**Kraner** H. M., ‘The use of phase diagrams on the development and use of refractories’, em: A. M. Alper (Ed.), *Refractory Materials - A series of Monographs*, [6-11], Academic Press Inc., London, England, p. 67-83 (1970).

**Krnel**, K. and Kosmac, T. ‘Reactivity of aluminum nitride powder in dilute inorganic acids’, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 [6], p. 1375-8 (2000).

**Lamon** J., Pherson D., ‘Thermal stress failure of ceramics under repeated rapid heating’, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 [6], p. 1188-96 (1991).

**Landry** K., Eustathopoulos N., ‘Dynamics in reactive metal/ceramic systems: linear spreading’, *Acta Mater.* 44 [10], p. 3923-32 (1996).

**Lange** F. F., ‘Fabrication and properties of dense polyphase silicon nitride’, *Ceram. Bull.* 62 [12], p. 1369-74 (1983).

**Lange** F. F., ‘Powder processing and technology for increased reliability’, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 [1], p. 3-15 (1989).

**Laurent** V., Chatain D., Eustathopoulos N., ‘Wettability of SiC by aluminium and Al-Si alloys’, *J. Mat. Sci.* 22, p. 244-50 (1987).

**Lee** W. E., Moore R. E., ‘Evolution of *in situ* refractories in the 20th century’, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 [6], p. 1385-410 (1998).



**Levin**, E. M., Phase diagrams for ceramists', American Chemical Society-National Institute of Standards and Technology, EUA, 1984.

**Lewis** J., 'Colloidal processing of ceramics', *J. Am. Ceram. Soc.* 83 [10], p. 2341-59 (2000).

**Lewis** M. H., Barnard P., 'Oxidation mechanisms in Si-Al-O-N', *J. Mater. Sci.* 15, p. 443-8 (1980).

**Li** J.-G., 'Wetting and interfacial bonding of metals with ionocovalent oxides', *J. Am. Ceram. Soc.* 75 [11], p. 3118-26 (1992).

**Li** J.-G., 'Wetting of ceramic materials by liquid silicon, aluminium and metallic melts containing titanium and other reactive elements: a review', *Ceram. Int.* 20, p. 391-412 (1994).

**Litovsky** E., G.-Roismasn T., Shapiro M., Shavit A., 'Effect of grain thermal expansion mismatch on thermal conductivity of porous ceramics', *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [4], p. 994-1000 (1999).

**Liu** W., Koester U., 'Fabrication of ceramic/metal composites by reduction of glass SiO<sub>2</sub> preforms in molten metals and alloys', *J. Mat. Sci. Lett.* 15, p. 2188-91 (1996).

**Liu** Y., Zhou H., Qiao L., Wu Y., 'Low-temperature sintering of aluminum nitride with YF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> binary additive', *J. Mater. Sci. Lett.* 18, p. 703-4 (1999).

**Loehman** R. E., 'Interfacial reactions in ceramic-metal systems', *Ceram. Bull.* 68 [4], p. 891-6 (1989).

**Luther** E. P., Kramer T. M., Lange F. F., Pearson D. S., 'Development of short-range repulsive potentials in aqueous, silicon nitride slurries', *J. Am. Ceram. Soc.* 77 [4], p. 1047-51 (1994).

**Minerals review**, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 73 [6], p. 77-9 (1994).

**Morita** M., Suganuma K., Okamoto T., 'Effect of pre-heat-treatment on silicon nitride joining with aluminium braze', *J. Mat. Sci. Lett.* 6, p. 474-6 (1987).

**Mortensen** A., Jin I., 'Solidification processing of metal matrix composites', *Int. Mater. Rev.* 37 [3], p.101-28 (1992).

- Mouradoff** L., Lachau-Durand A., Desmaison J., Labbe J. C., Grisot O., Rezakhanlou R., 'Study of the interaction between liquid aluminium and silicon nitride', *J. Europ. Ceram. Soc.* 13, p. 323-8 (1994).
- Mouradoff** L., Tristant P., Desmaison J., Labbe J. C., Desmaison-Brut M., Rezakhanlou R., 'Interaction between liquid aluminium and non-oxide ceramics', *Key Eng. Mat.* 113, p. 177-86 (1996).
- Munz** D., Fett T., *Ceramics: mechanical properties, failure behaviour, materials selection*, Springer series in materials science, Heidelberg-Alemanha (1999).
- Mysen** B. O., em: W. S. Fyfe (Ed.), *Structure and properties of silicate melts*, Elsevier, Nova Iorque-EUA (1988).
- Nagel** A., Petzow G., Greil P., 'Rheology of aqueous silicon nitride suspensions', *J. Europ. Ceram. Soc.* 5, p. 371-8 (1989).
- Naka** M., Kubo M., Okamoto T., Koizumi M., Shimada M., 'Joining of silicon nitride with Al-Cu interlayers', *J. Mat. Sci.* 22, p. 4417-21 (1987).
- Neto** R. J. L., 'As Ligas de Alumínio em Fundição', Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica, Dept. Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 1985.
- Nicholas** M. G., Crispin R. M., 'Some effects of anisotropic roughning on the wetting of metal surfaces', *J. Mat. Sci.* 21, p. 522-8 (1986).
- Nicholas** M. G., Mortimer D. A., Jones L. M., Crispin R. M., 'Some observations on the wetting and bonding of nitride ceramics', *J. Mat. Sci.* 25, p. 2679-89 (1990).
- Nickel** K.G., 'Corrosion of non-oxide ceramics', *Ceram. International* 23, p.127-33 (1997).
- Nikolopoulos** P., Agathopoulos S., Angelopoulos G. N., Naoumidis A., Gruebmeier H., 'Wettability and interfacial energies in SiC-liquid metal systems', *J. Mat. Sci. Lett.* 27, p. 139-45 (1992).
- Ning** X. S., Okamoto T., Suganuma K., Miyamoto Y., Koreeda A., 'Reaction chemistry at joined interfaces between silicon nitride and aluminium', *J. Mat. Sci.* 26, p. 4142-9 (1991).

**Ning X. S.**, Okamoto T., Suganuma K., Miyamoto Y., Koreeda A., Goda S., 'Bond strength and interfacial structure of silicon nitride joints brazed with aluminium-silicon and aluminium-magnesium alloys', *J. Mat. Sci.* 26, p. 2050-6 (1991).

**Ning X. S.**, Suganuma K., Okamoto T., Koreeda A., Miyamoto Y., 'Interfacial strength and chemistry of additive-free silicon nitride ceramics brazed with aluminium', *J. Mat. Sci.* 24, p.2879-83 (1989).

**Ning X. S.**, Suganuma K., Okamoto T., Miyamoto Y., Koreeda A., 'Effect of oxide additive in silicon nitride on interfacial structure and strength of silicon nitride joints brazed with aluminium', *J. Mat. Sci.* 24, p. 2865-70 (1989).

**Nyquist R. A.**, Kagel R. O., "Infrared spectra of Inorganic compounds, 3800-45 cm<sup>-1</sup>", Handbook of Infrared and Raman spectra of inorganic compounds and organic salts, Vol.4, Academic Press, San Diego-EUA, 1997.

**O'Brien M.**, Akinc M., 'Reduction in aluminum alloy attack on aluminosilicate refractories by addition of rare-earth oxides', *J. Am. Ceram. Soc.* 73 [3], p. 491-5 (1990).

**O'Brien M.**, Akinc M., 'Role of ceria in enhancing the resistance of aluminosilicate refractories to attack by molten aluminum alloy', *J. Am. Ceram. Soc.* 72 [6], p. 491-5 (1989).

**O'Meara C.**, Sjoeborg J., 'Transmission electron microscopy investigation of the oxidation of hot isostatically pressed silicon nitride with and without sintering aids', *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [6], p. 1491-500 (1997).

**Ogbuji L. U. J. T.**, 'The SiO<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Interface, Part II: O<sub>2</sub> permeation and oxidation reaction', *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [5], p. 1279-84 (1995).

**Ordoñez S.**, Iturriza I., Castro F., 'The influence of amount and type of additives on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> transformation', *J. Mat. Sci.* 34, p. 147-53 (1999).

**Parks G. A.**, 'The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems', *Chem. Rev.* 65, p. 177-98 (1965).

**Pech-Canul M. I.**, Katz R. N., Makhlof M. M., Pickard S., 'The role of silicon in wetting and pressureless infiltration of SiC preforms by aluminum alloys', *J. Mat. Sci.* 35, p. 2167-73 (2000).

- Persson J.**, Kaell P. and Nygren M., 'Parabolic-non-parabolic oxidation kinetics of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ', *J. Europ. Ceram. Soc.* 12, p.177-84 (1993).
- Petzow G.**, Effenbergh G., 'Ternary alloys: A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams', VCH, Weinheim-Alemanha, p. 310, 682 (1988).
- Porte F.**, Lecompte J. P., Jarrige J., Collange A., Grosseau P., Guilhot B., 'Thermoluminescence of aluminium nitride: Influence of the thermal treatment', *J. Europ. Ceram. Soc.* 17, p. 1797-802 (1997).
- Prohaska G. W.**, Miller G. R., 'Aluminium nitride: a review of the knowledge base for physical property development', *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 167, p. 215-27 (1990).
- Rajan T. P. D.**, Pillai R. M., Pai B. C., 'Review: reinforcement coatings and interfaces in aluminium metal matrix composites', *J. Mat. Sci.* 33, p. 3491-503 (1998).
- Rattle A.**, Pandolfelli V. C., Allaire C., Rigaud M., 'Correlation between thermal shock and mechanical impact resistance of refractories', *Brit. Ceram. T.* 96 [6], p. 225-30 (1997).
- Reetz T.**, Monch, B. and Saupe, M., 'Aluminium nitride hydrolysis', *Cfi/Ber. DKG* 69 [11/12], p. 464-465 (1992).
- Rhee S. K.**, 'Wetting of ceramics by liquid aluminum', *J. Am. Ceram. Soc.* 53 [7], p. 386-9 (1970).
- Rice R. W.**, 'Mechanical properties of ceramics and composites – Grain and particle effects', Marcel Dekker Inc., Nova Iorque-EUA (1988).
- Rice R. W.**, 'Porosity of ceramics', Marcel Dekker Inc., Nova Iorque-EUA (1988).
- Robinson M.**, Pask J. A., Fuerstenau D. W., *J. Am. Ceram. Soc.* 47, p. 516 (1965).
- Roulet F.**, Tristant P., Desmaison J., Rezakhanlou R., Ferrato M., 'Corrosion behaviour of aluminium nitride in liquid aluminium: influence of the microstructure', *J. Europ. Ceram. Soc.* 17, p. 1877-83 (1997).
- Saadoui M.**, Olagnon C., Fantozzi G., 'Thermal fatigue of alumina: comparison with mechanical data and life time prediction', *Ceram. Intern.* 25, p. 497-504 (1996).
- Saiz E.**, Tomsia A. P., 'Kinetics of metal-ceramic composite formation by reactive penetration of silicates with molten aluminum', *J. Am. Ceram. Soc.* 81, p. 2381-93 (1998).

**Sajgalik** P., Haviar M., 'Pressureless sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  additives-Compatibility of powder beds', *Ceram. Inter.* 18, p.279-83 (1992).

**Schmutzler** H. J., Sandhage K. H., 'Transformation of Ba-Al-Si precursors to celsian by high-temperature oxidation and annealing', *Metall. Mater. Trans. B* 26 [1], p.135-48 (1995).

**Schwabe** U., Wolff L. R., van Loo F. J. J., G. Ziegler, 'Corrosion of technical ceramics by molten aluminium', *J. Europ. Ceram. Soc.* 9, p. 407-15 (1992).

**Senturk** U., Timucin M., 'Slip-casting properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as sintering additives', *J. Mater. Sci.* 33, p. 1881-5 (1998).

**Shan** H. B., Zhu Y., Zhang Z. T., 'Surface treatment and hydrolysis kinetics of organic films coated AlN powder', *British Ceram. Trans.* 98 [3], p. 146-50 (1999).

**Sheppard** L. M., 'Aluminum nitride: a versatile but challenging material', *Ceram. Bull.* 69 [11], p. 1801-6 (1990).

**Singhal** S.C., 'Thermodynamics and kinetics of oxidation of hot-pressed silicon nitride', *J. Mater. Sci.* 11, p.500-9 (1976).

**Smith** W. F., 'Princípios de ciência e engenharia de materiais', McGraw-Hill Inc. Nova-Iorque – EUA (1996).

**Sobczak** N., Asthana R., Ksiazek M., Radziwill W., Mikulowski B., Surowiak I., 'The influence of wettability on the interfacial shear strength in the Al-alumina system', em: (P. K. Rohatgi, Ed.) *Proceedings of a Symposium on Composite Materials and Solidification*, St. Louis-Missouri, EUA, p. 129-42 (2000).

**Soboyejo** W. O., Mercer C., Schymanski J., van de Laan S. R., 'Investigation of thermal shock in a high-temperature refractory ceramic: a fracture mechanics approach', *J. Am. Ceram. Soc.* 84 [6], p. 1309-14 (2001).

**Song** J. H., Evans J. R. G., 'The assessment of dispersion of fine ceramic powders for injection and related processes', *J. Europ. Ceram. Soc.* 12, p. 467-78 (1993).

**Sorrel**, C. C., 'Silicon nitride and related nitrogen ceramics: II-Phase equilibria and properties of reaction bonded and hot pressed Si-A-O-N systems', *J. Aust. Ceram. Soc.* 19 [2], p. 48-65 (1983).

- Sudreau** F., Olagnon C., Fantozzi G., Leclercq O., 'A refined statistical approach to thermal fatigue life prediction', *J. Mater. Sci.* 27, p. 5539-46 (1992).
- Suganuma** K., Okamoto T., Koizumi M., Shimada M., 'Joining of silicon nitride to silicon nitride and to Invar alloy using an aluminium interlayer', *J. Mat. Sci.* 22, p.1359-64 (1987).
- Sun** E. Y., Becher P. F., Plucknett K. P., Hsueh C.-H., Alexander K. B., Waters S., Hirao K., Brito M. E., 'Microstructural design of silicon nitride with improved fracture toughness: II, Effects of yttria and alumina additives', *J. Am. Ceram. Soc.* 81 [11], p.2831-40 (1998).
- Uenishi**, M., Hashizume, Y. and Yokote, T., 'Aluminum nitride powder having improved water resistance', Patente dos Estados Unidos N. 4.923.689, 08.05.90.
- Vasconcelos** P. V., Labrincha J. A., Ferreira J. M. F., 'Processing of diatomite from colloidal suspensions: tape casting', *Brit. Ceram. Trans.* 97 [5], p. 214-21 (1998).
- Venugopalan** H., Tankala K., Debroy T., 'Probing the initial stage of synthesis of  $Al_2O_3/Al$  composites directed oxidation of Al-Mg alloys', *Metall. and Mat. Trans. B27* [1], p. 43-50 (1996).
- Verwey** E.J.W., Overbeek J.T.G., 'Theory of the stability of lyophobic colloids', Elsevier, Amsterdam (1948).
- Wang** H. L., Hon M. H., 'Temperature dependence of ceramics hardness', *Ceram. Intern.* 25, p. 267-71(1999).
- Wang** L., Sukumar R., Sigmund W., Aldinger F., 'In situ incorporation of sintering additives in  $Si_3N_4$  powder by a combustion process', *J. Europ. Ceram. Soc.* 19, p. 61-5 (1999).
- Watari** T., Mori K., Torikai T., Matsuda O., 'Growth of alumina/metal composites into porous ceramics by the oxidation of aluminum', *J. Am. Ceram. Soc.* 77 [10], p. 2599-602 (1994).
- White** J., 'The relationship of phase diagrams to constitution and microstructure in ceramic and ceramic-metal systems', em: A. M. Alper (Ed.), *Refractory Materials - A series of Monographs*, vol.6-11, Academic Press Inc., London, England, p. 21-66 (1970).

**Woetting** G., Feuer L., Frassek L., Schoenfeder L., Leimer G., 'Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> materials: Their properties and technical applications', *CFi/Ber. DKG 75* [7], p. 25-30 (1998).

**Wu** S. Q., Cao G. H., 'Interface microstructure of alumina short fibre reinforced Al-12Si alloy metal-matrix composite', *J. Mat. Sci. Lett.* 19 [16], p. 1449-51 (2000).

**Wynn** A. M., 'Testing of castable refractories for resistance to molten aluminium alloys', *Br. Ceram. Trans.* 91, p. 153-8 (1992).

**Xiao** P., Derby B., 'Alumina/aluminum composites formed by the directed oxidation of aluminum using magnesia as a surface dopant', *J. Am. Ceram. Soc.* 77 [7], p. 1761-70 (1994).

**Yan** M., Fan Z., 'Durability of materials in molten aluminum alloys', *J. Mat. Sci.* 36, p. 285-95 (2001).

**Yang** J., Oliveira F., Silva R. F., Ferreira J. M. F., 'Pressureless sinterability of slip cast silicon nitride bodies prepared from coprecipitation-coated powders', *J. Europ. Ceram. Soc.* 19, p. 433-9 (1999).

**Ye** F., J. M. Yang M., Zhang L. T., Zhou W. C., Zhou Y., Lei T. C., 'Fracture behavior of SiC-whisker-reinforced barium aluminosilicate glass-ceramic matrix composites', *J. Am. Ceram. Soc.* 84 [4], p. 881-3 (2001).

**Zawrah** M. F. M., Serry M. A., Zum Gahr K.-Z., 'Mechanical properties of coprecipitated MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> refractories as related to their phase composition and microstructure', *CFI/Ber. DKG 76*, p. 36-9 (1999).

**Zhang** X.-D., Sandhage K. H., Fraser H. L., 'Synthesis of BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> from Solid Ba-Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Precursors: II, TEM Analyses of Phase Evolution', *J. Am. Ceram. Soc.* 81 [11], p. 2983-97 (1998).

**Ziegler** G., Heinrich J., Woetting G., 'Review: relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride', *J. Mater. Sci.* 22, p. 3041-86 (1987).