



Luciano Monteiro Rodrigues

**Compósitos de matriz metálica à base da
Alumix-231 com adição de sílica fundida**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Bojan Marinkovic

Rio de Janeiro
Abril de 2022



Luciano Monteiro Rodrigues

**Compósitos de matriz metálica à base da
Alumix-231 com adição de sílica fundida**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Bojan Marinkovic

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. José Roberto Moraes D’Almeida

Departamento de Engenharia Química e Materiais – PUC-Rio

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Departamento de Engenharia Química e Materiais – PUC-Rio

Profª. Paula Mendes Jardim

Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Prof. Claudinei dos Santos

Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ

Rio de Janeiro, 28 de abril de 2022

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem a autorização da universidade, do autor e do orientador.

Luciano Monteiro Rodrigues

Graduação em Licenciatura em Matemática pela Universidade Federal Fluminense - Volta Redonda em 2015. Obteve o título de mestre em Engenharia de Materiais na área de concentração de processamento e caracterização de materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos, linha de pesquisa em materiais metálicos pelo Centro Universitário de Volta Redonda no ano de 2017.

Ficha Catalográfica

Rodrigues, Luciano Monteiro

Compósitos de matriz metálica à base da Alumix-231 com adição de sílica fundida / Luciano Monteiro Rodrigues; orientador: Bojan Marinkovic – 2022.

112 f.: il. color.; 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2022.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Metalurgia do pó. 3. Compósito de matriz metálica (CMM). 4. Coeficiente de expansão térmica. 5. Propriedades mecânicas. 6. Dilatometria. I. Marinkovic, Bojan. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Dedico este trabalho a toda minha família, minha esposa Elaine de Andrade Zonta Rodrigues, pelo apoio durante o período de realização deste Doutorado, e em especial ao meu anjinho Daniel, que serviu de combustível para que esse sonho se concretizasse. Em especial aos meus pais, Edson Carlos Rodrigues e Maria Monteiro Rodrigues, pelos seus esforços e dedicação na formação de meu caráter e construção de meus valores, estimulando, apoiando meus sonhos e viabilizando esta importante conquista.

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, a Deus por ter me dado sabedoria e saúde para conduzir esse curso da melhor forma possível.

Agradeço, também, ao meu orientador Prof. Dr. Bojan Marinkovic pelo apoio e disponibilidade, que, com sua dedicação e competência, orientou e estimulou o desenvolvimento deste projeto e, conseqüente crescimento pessoal.

Aos amigos Juliana Viol, Tamires Martinhão, Lucas Almeida e Fabián Orozco pela contribuição na realização deste projeto. Aos colegas e doutores do curso de doutorado em engenharia de materiais e de processos químicos e metalúrgicos da PUC-Rio.

Aos professores que participaram da Comissão examinadora.

A todos os professores e funcionários do Departamento pelos ensinamentos e pela ajuda, em especial a Carmem.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Rodrigues, Luciano Monteiro; Marinkovic, Bojan. **Compósitos de matriz metálica à base da Alumix-231 com adição de sílica fundida**. Rio de Janeiro, 2022. 112p. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O objetivo deste estudo foi desenvolver compósitos à base de uma liga de Al-Si (Alumix-231) com adição de 5 a 20 vol.% de sílica fundida, no intuito de reduzir o coeficiente de expansão térmica (CET), com relação ao da matriz, e manter as propriedades físicas do compósito, tais como densidade e dureza, ao menos no nível da matriz. Os compósitos foram desenvolvidos pela metalurgia do pó, primeiramente, prensados a 700 MPa e depois sinterizados em temperaturas entre 565 e 575 °C por 90 min (condição T1). Os melhores resultados, em termos de redução da expansão térmica, foram alcançados após a sinterização a 565 °C. Os compósitos com adição de 15 e 20 vol.% de sílica fundida exibiram coeficientes de expansão térmica tão baixos quanto 13,70 e 12,73 x 10⁻⁶ °C⁻¹ (entre 25 e 400 °C), uma redução de 29,9% e 34,8%, respectivamente, em comparação com Alumix-231 pura. Além disso, a densidade e a dureza desses compósitos não foram muito afetadas negativamente, pois sofreram apenas uma pequena diminuição, não superior a 6% e 5%, respectivamente. Em seguida, amostras sinterizadas a 565 °C foram envelhecidas artificialmente a 160 °C por 8 h (condição T6) e os Compósitos de Matriz Metálica (CMMs) com 15 e 20 vol.% de sílica fundida exibiram um aumento da dureza, cerca de 94,12% e 64,71%, respectivamente, em relação às amostras análogas na condição T1. Com relação à expansão térmica, houve redução dos CETs, em comparação com a liga pura envelhecida, de 27% e de 32%, respectivamente. Alumix-231 é uma nova e promissora liga e a sílica fundida, que nunca foi usada antes com o objetivo de reduzir sua expansão térmica, demonstrou ser uma cerâmica com aplicações promissoras como carga em compósitos de matrizes à base de Alumix-231 devido à sua expansão térmica próxima de zero e à sua baixa densidade. Como tal, os resultados obtidos mostraram que os compósitos de Alumix-231/sílica fundida são materiais potencialmente promissores para aplicações automotivas, candidatos a substituírem o ferro fundido (alta densidade, de 7,3 a 7,9 g cm⁻³, e CET de 13 x 10⁻⁶ °C⁻¹).

Palavras-chave

Metalurgia do pó; compósito de matriz metálica (CMM); coeficiente de expansão térmica; propriedades mecânicas; dilatométrica.

Abstract

Rodrigues, Luciano Monteiro; Marinkovic, Bojan. **Metal matrix composites based on Alumix-231 with the addition of fused silica**. Rio de Janeiro, 2022. 112p. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The goal of this study was to develop composites based on an Al-Si alloy (Alumix-231) with the addition of 5 to 20 vol.% of fused silica, to reduce the coefficient of thermal expansion (CTE) in comparison to that of the matrix (Alumix-231), keeping the composite light and without impairing its physical properties, such as density and hardness. The composites were developed by powder metallurgy, first pressed at 700 MPa, and then sintered at temperatures between 565 and 575 °C for 90 min (T1 condition). The best results, in terms of reduced thermal expansion, were achieved after liquid-phase sintering at 565 °C. Composites with the addition of 15 and 20 vol.% of fused silica exhibited CTEs, as low as, 13.70 and 12.73 x 10⁻⁶ °C⁻¹ (between 25 and 400 °C), a reduction of 29.9% and 34.8%, respectively, compared to neat Alumix-231. Furthermore, the density and hardness of these composites were not negatively affected, as these properties presented only a small decrease, not exceeding 6% and 5%, respectively. Then, samples sintered at 565 °C were artificially aged at 160 °C for 8 h (T6 condition), and MMCs-15 and 20 vol.% exhibited an increase in hardness of about 94,12% and 64,71%, compared to T1 samples. Regarding thermal expansion, there was a reduction of CTEs, compared to the aged neat alloy, of 27% and 32%, respectively. Alumix-231 is a promising new alloy and fused silica, which has never been used before to reduce its thermal expansion, has shown to be a ceramic with promising applications as a filler in Alumix-231-based matrix composites, due to its thermal expansion close to zero. As such, the results obtained showed that Alumix-231/fused silica composites are promising materials for automotive applications and new candidates to replace heavy cast iron components.

Keywords

Powder metallurgy; metal matrix composite (MMC); coefficients of thermal expansion; mechanical properties; dilatometry.

Sumário

1. Introdução	17
2. Fundamentação teórica	20
2.1. Ligas Al-Si	20
2.2. Principais elementos de liga	21
2.3. Fundamentos da metalurgia do pó (M/P)	23
2.3.1. Mistura dos pós	23
2.3.2. Compactação	25
2.3.3. Sinterização	26
2.4. Tratamento térmico em ligas de alumínio	29
2.5. Expansão térmica e modelos micromecânicos para CET de compósitos	34
3. Revisão bibliográfica	37
3.1. Alumix-231 e seu processamento via M/P	37
3.1.1. Propriedades mecânicas e térmicas	37
3.1.2. Morfologia do pó e microestrutura	38
3.1.3. Compactação	41
3.1.4. Sinterização	42
3.1.5. Tratamento térmico da Alumix-231	45
3.2. Compósitos de Matriz Metálica à Base de Alumix-231	47
3.3. Compósitos de Matriz Metálica com reforço de Sílica Fundida	53
3.4. Cerâmicas utilizadas para reforçar ligas de alumínio	55
4. Objetivos	60
4.1. Objetivo geral e específico	60
5. Efeitos da adição de sílica fundida na expansão térmica, densidade e dureza de compósitos à base da Alumix-231	61
5.1. Introdução	61
5.2. Materiais e métodos	64

5.2.1. Materiais	64
5.2.2. Mistura dos pós da Alumix-231 e da sílica fundida	65
5.2.3. Preparação de corpos verdes e sinterizados do CMM	66
5.2.4. Caracterização de amostras verdes e sinterizadas do CMM	68
5.3. Resultados e discussões	70
5.3.1. Caracterização por DSC de corpos verdes da Alumix-231 e dos CMMs	70
5.3.2. Efeitos da pressão de compactação na densidade verde da Alumix-231 e CMMs	72
5.3.3. Efeitos da adição de sílica fundida e temperaturas de sinterização na expansão térmica dos CMMs	74
5.3.4. Efeitos da adição de sílica fundida e da temperatura de sinterização sobre densidade e dureza	84
5.4. Conclusões	88
6. Efeitos da adição de sílica fundida na expansão térmica e na dureza de compósitos envelhecidos artificialmente à base da Alumix-231	89
6.1. Introdução	89
6.2. Materiais e métodos	92
6.3. Resultados e discussões	92
6.3.1. Efeitos da adição de sílica fundida na dureza dos CMMs envelhecidos artificialmente	92
6.3.2. Efeitos da adição de sílica fundida na expansão térmica dos CMMs envelhecidos artificialmente	95
6.4. Conclusões	101
7. Conclusões gerais e trabalhos futuros	102
8. Referências bibliográficas	104

Lista de figuras

Figura 1 - Diagrama de equilíbrio Al-Si [1].....	20
Figura 2 - Diagrama de equilíbrio Al-Cu [2].....	21
Figura 3 - Efeito do magnésio na densidade sinterizada de uma liga de alumínio M/P, com tempos variados de sinterização (Ks) [3].....	22
Figura 4 - Mecanismos de mistura dos pós [4].....	23
Figura 5 - Padrões de distribuição de partículas: (a) mistura ordenada, (b) mistura aglomerada, (c) mistura estatística ou aleatória, (d) mistura desmisturada ou segregada.....	24
Figura 6 - Influência do tempo de mistura no grau da mistura [4].....	24
Figura 7 - Sequência de operações para produção do corpo verde [5]....	25
Figura 8 - Estágios de compactação dos pós metálicos na matriz [6].....	26
Figura 9 - Representação esquemática da transferência de massa [7].....	27
Figura 10 - Representação esquemática dos estágios da sinterização [7].	27
Figura 11 - Representação esquemática do efeito e da evolução da fase líquida (em cor preta) sobre a fase sólida, e dos mecanismos durante o LPS (estado sólido, rearranjo, reprecipitação da solução e densificação final) [8].....	28
Figura 12 - Representação esquemática do aquecimento de uma liga até o campo monofásico [9].....	31
Figura 13 - Diagrama de fase esquemático de uma liga tratável termicamente, mostrando faixas de temperatura para solubilização e envelhecimento, e mostrando o soluto precipitado durante o envelhecimento [10].....	32
Figura 14 - (a) Extremidade rica em Al do diagrama binário de Al-Cu, mostrando as linhas solvus dos precipitados metaestáveis GuinierPreston (GP), θ'' e θ' e (b) tempo para precipitação inicial na liga de Al-Cu de composição X para cada um dos possíveis precipitados [11].....	33
Figura 15 - Curva de energia potencial em função da distância interatômica [12].....	34

Figura 16 - CET vs. temperatura para diferentes ligas sinterizadas Al-Si [13].....	37
Figura 17 - Partículas do pó cru da Alumix-231, (a) Arribas et al. [14] e (b) Su et al. [15].....	38
Figura 18 - Corpo verde da Alumix-231 (a) e (b) Su et al. [15], (c) Heard et al. [16], (d) e (e) Bang et al. [17].....	39
Figura 19 - Padrão de DRX da Alumix-231, (a) Arribas et al. [14] e (b) Su et al. [8].....	40
Figura 20 - Curva de compactação da Alumix-231, (a) Heard et al. [16] e (b) Su et al. [15].....	41
Figura 21 - Efeito da temperatura de sinterização e da porcentagem de líquido na densidade sinterizada da Alumix-231 pura, conforme relatado por (a) Heard et al. [16] e (b) Su et al. [15]	43
Figura 22 - Curva de sinterização da Alumix-231 com três atmosferas distintas [15].....	43
Figura 23 - Propriedades mecânicas da Alumix-231, (a) Dureza aparente e (b) Propriedades de tração, ambas em função da temperatura de sinterização [16].....	44
Figura 24 - Propriedades de tração em função da temperatura de sinterização para Alumix-231 envelhecida artificialmente (T6) [16].....	45
Figura 25 - Micrografia da Alumix-231 envelhecida artificialmente a 160 °C/8h [16].....	46
Figura 26 - Curva do envelhecimento artificial (dureza vs. tempo) da Alumix-231 a 160 °C [16].....	47
Figura 27 - Relação entre fração volumétrica e porosidade [18].....	48
Figura 28 - Variações de dureza versus fração volumétrica de SiC e B ₄ C dos CMMs extrudados e prensados a frio [18].....	48
Figura 29 - Fração volumétrica versus resistência à tração dos CMMs [18].....	49
Figura 30 - Densidade do corpo verde da matriz (A359/20 vol.% de SiC) e dos CMMs (A359/20 vol.% de SiC + 25%, 50% e 75%p de Alumix-231) [19].....	50

Figura 31 - (a) Densidade sinterizada e (b) Dureza dos CMMs (A359/20 vol.% de SiC + 25%, 50% e 75%p de Alumix-231) em função da temperatura de sinterização [19].....	50
Figura 32 - (a) Dureza e (b) DRX da matriz (A359/20 vol.% de SiC) e dos CMMs (A359/20 vol.% de SiC + 25%, 50% e 75%p de Alumix-231) [19].	51
Figura 33 - Temperatura versus densidade relativa [17].....	52
Figura 34 - Temperatura de sinterização versus resistência à tração [17].	52
Figura 35 - Efeito da temperatura de sinterização, em (a) Densidade e CETs, e (b) Dureza, do compósito 2024Al/ZrMgMo ₃ O ₁₂ p [20].....	55
Figura 36 - CET versus temperatura de diferentes compósitos [21].....	57
Figura 37 - Propriedades mecânicas da matriz e do compósito: (a) Dureza Brinell e (b) Resistência à tração [22].....	58
Figura 38 - Comportamento de expansão térmica do compósito 2024Al/Si ₃ N ₄ p e liga 2024Al [22].....	59
Figura 39 - Processo da M/P e caracterização dos materiais.....	65
Figura 40 - Representação esquemática do processo de mistura a seco dos CMMs-5 a 20 vol.% de sílica fundida através da moagem com bolas.....	66
Figura 41 - Corpo verde cilíndrico.....	67
Figura 42 - Representação esquemática para corte da pastilha em amostras para dilatométrica.....	69
Figura 43 - Curva de DSC do corpo verde da Alumix-231 pura.....	70
Figura 44 - Curvas de DSC dos corpos verdes do (a) CMM-5 e 10 vol.% de sílica fundida e (b) CMM-15 e 20 vol.% de sílica fundida.....	71
Figura 45 - Densidades verdes para Alumix-231 pura e CMMs em função da pressão de compactação uniaxial. As barras de erro da Alumix-231 e do CMM-5 vol.% de sílica fundida são menores do que os símbolos.....	73
Figura 46 - Expansão térmica da Alumix-231 pura e CMMs sinterizados a: (a) 565 °C/90 min, (b) 570 °C/90 min e (c) 575 °C/90 min.....	75
Figura 47 - CETs da Alumix-231 pura e CMMs <i>versus</i> temperaturas de sinterização.....	77
Figura 48 - Padrões de DRX de amostras dos pós do CMM-5 vol.% de sílica fundida. (a) Sinterizada a 565 °C/90 min e (b) Sinterizada a 575 °C/90 min.....	79

Figura 49 - Dureza Vickers da Alumix-231 pura e CMMs sinterizados a 565 °C/90 min versus fração volumétrica de carga cerâmica.....	80
Figura 50 - CETs experimentais (entre 25 e 400 °C) de CMM (Alumix-231/sílica fundida) sinterizados a 565 °C e CETs previstos por diferentes modelos micromecânicos.....	81
Figura 51 - Fatores de eficiência de cargas cerâmicas na redução de CET versus frações volumétricas cerâmicas. Os fatores de eficiência de cargas de sílica fundida dentro da matriz Alumix-231, sinterizada a 565 °C, foram plotados. Fatores de eficiência para $ZrMgMo_3O_{12}$, SiC, Al_2O_3 e Si_3N_4 estão disponíveis na literatura [42-45].....	83
Figura 52 - Variação da densidade e dureza dos CMMs, em relação à temperatura de sinterização, (a) densidade relativa de sinterização e (b) dureza Rockwell, versus temperatura de sinterização.....	85
Figura 53 - Porosidade em (a) Alumix-231 pura, (b) CMM-10 vol.%, (c) CMM-15 vol.% e (d) CMM-20 vol.%. As setas brancas mostram os poros; setas azuis apontam para aglomerados de sílica fundida.....	87
Figura 54 - Dureza Rockwell da Alumix-231 pura e CMMs sinterizados a 565 °C/90 min (T1) e depois envelhecidos a 160 °C/8h (T6).....	94
Figura 55 - Expansão térmica da Alumix-231 pura e CMMs (a) sinterizados a 565 °C/90 min e (b) envelhecidos a 160 °C/8h.....	95
Figura 56 - CETs da Alumix-231 pura e CMMs-5 a 20 vol.% de sílica fundida envelhecidos a 160 °C/8h.....	96
Figura 57 - Micrografias da Alumix-231 pura envelhecida (a) antes dilatometria e (b) após a dilatometria, CMM-10% envelhecido (c) antes dilatometria e (d) após a dilatometria, CMM-15% envelhecido (e) antes dilatometria e (f) após a dilatometria. As setas brancas mostram os precipitados, relacionados aos intermetálicos da fase θ e fase Q.....	98
Figura 58 - CET da Alumix-231 pura e CMMs (a) sinterizados a 565 °C/90 min e (b) envelhecidos a 160 °C/8h.....	99
Figura 59 - Padrões de DRX dos pós de amostras T1 e T6 do CMM-5 vol.% de sílica fundida.....	100

Lista de tabelas

Tabela 1 - Propriedades termomecânicas dos materiais [73].....	18
Tabela 2 - Nomenclaturas dos tratamentos térmicos [16].	30
Tabela 3 - Propriedades Mecânicas da Alumix-231 [34,35].	37
Tabela 4 - Quantidade de fase líquida formada em diferentes temperaturas de sinterização para a Alumix-231 [26].....	42
Tabela 5 - Composição química em porcentagem nos pontos identificados na micrografia da Alumix-231 envelhecida artificialmente [6].....	46
Tabela 6 - Composição química nominal da liga Al-Si [4].	53
Tabela 7 - Propriedades mecânicas da liga matriz e dos CMMs [4].....	53
Tabela 8 - Coeficiente de expansão térmica dos CMMs [4].	54
Tabela 9 - Composição química nominal da liga LM 13 [41].	54
Tabela 10 - Composição química nominal da liga 4032Al [43].....	56
Tabela 11 - Composição química nominal do compósito [44].	56
Tabela 12 - Composição química nominal da Alumix-231, de acordo com o fabricante.....	64
Tabela 13 - Propriedades termomecânicas da Alumix-231 e da sílica fundida.....	64
Tabela 14 - Preparação dos pós para produção dos CMMs.	66
Tabela 15 - Dados para compactação dos corpos verdes cilíndricos.	67
Tabela 16 - Densidades verdes em diferentes pressões de compactação para Alumix-231 pura e CMMs de 5 a 20 vol.% de sílica fundida.....	73
Tabela 17 - Comparação entre CET da Alumix-231 e dos CMMs.....	76
Tabela 18 - Fator de eficiência R dos CMMs baseados em Alumix-231 e sílica fundida.....	82
Tabela 19 - Fator de eficiência R de outros CMMs à base de Al (literatura).....	82
Tabela 20 - Comparação entre dureza Rockwell da Alumix-231 e dos CMMs em condições T1 e T6.....	93
Tabela 21 - Comparação entre os resultados de dilatométrica da Alumix-231 e dos CMMs (T1 e T6).....	98

Lista de abreviações e símbolos

CMMs	Compósitos de Matriz Metálica
M/P	Metalurgia do pó
g cm^{-3}	Grama por centímetro cúbico
W mK^{-1}	Watt por metro por Kelvin
CET	Coefficiente de Expansão Térmica
vol	Volume
LPS	Liquid Phase Sintering
T1	Envelhecimento natural após o resfriamento do processo de modelagem a uma temperatura elevada
T6	Solubilização, têmpera em água e envelhecimento artificial
T ₀	Temperatura Inicial
SSSS	Solução Sólida Super Saturada
ZGP	Zonas Guinier Preston
ETP	Expansão Térmica Positiva
E	Energia vibracional
MPa	Mega Pascal
GPa	Giga Pascal
DSC	Differential Scanning Calorimetry
N ₂	Nitrogênio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
HRB	Hardness Rockwell B
CP	Cold Pressing
EXTR	Extrusion
TIG	Tungsten Inert Gas
HV	Hardness Vickers
D ₅₀	Diâmetro no qual 50% da amostra é de menor granulometria e 50% é de maior, também chamado de diâmetro mediano
RPM	Rotação Por Minuto
ρ_t	Densidade teórica
ρ_v	Densidade verde

1 Introdução

Ao longo das décadas, a transição de ligas mais densas à base de ferro para as ligas leves e de alto desempenho continuou a ganhar mais atenção tanto na indústria automotiva, como na indústria aeroespacial, devido à crescente demanda para reduzir o peso e, desta forma, melhorar o desempenho, reduzir o consumo de combustível e, em consequência, tornar veículos menos poluentes. Para serem consideradas para tais fins, tais ligas leves devem ter propriedades mecânicas elevadas e, em alguns casos, expansão térmica bem controlada [1–3]. As necessidades tecnológicas vêm impulsionando o desenvolvimento de novos materiais, especialmente Compósitos de Matriz Metálica (CMMs), capazes de atender a requisitos de engenharia cada vez mais rigorosos. Esses materiais tem sido baseados, principalmente, em Al e suas ligas, que assumem o primeiro lugar, além de outras ligas leves à base de Mg e Ti [4].

Uma dessas ligas leves é a Alumix-231 (Al-15Si-2,5Cu-0,5Mg), que vem sob a forma de pós pré-lubrificadas e prontas para prensagem, constituídas de uma mistura de alumínio puro e de ligas de alumínio. Essa liga comercial foi a motivação científica desse estudo por ser nova liga hipereutética e o primeiro sistema Al-Si submetido ao processo de compactação e sinterização (M/P). A quantidade de dados na literatura, sobre essa liga, ainda é limitada, embora tenha sido o foco de alguns estudos de otimização do seu processamento via metalurgia do pó e do tratamento térmico pós-sinterização. O processamento via M/P é considerado uma técnica promissora capaz de gerar novos materiais (leves com alta resistência e alta dureza) e de fabricar produtos na forma quase final (“near net shape”) em alta escala de produção, além de ser um processo economicamente viável. A substituição do ferro fundido pesado por ligas leves à base de Al é de extrema importância principalmente para a indústria automotiva. No entanto, a alta expansão térmica das ligas de Al é um obstáculo para seu uso em algumas aplicações, entre outras as que visam substituição de peças à base de ferro fundido. Como tal, os enchimentos cerâmicos são candidatos naturais para ajustar a expansão térmica de matrizes à base de Al, devido à sua expansão térmica inerentemente moderada ou baixa. Dessa forma, essa liga se torna candidata muito viável para uma variedade de aplicações na engenharia, com aplicações promissoras nas indústrias automotiva, aeroespacial,

eletrônica e militar, como, por exemplo, em componentes de motores de automóveis (pistão, biela etc.), para operar a temperaturas superiores a 175 °C [1–8].

A sílica fundida, caracterizada por uma expansão térmica próxima de zero, baixa condutividade térmica, baixa densidade ($\sim 2,25 \text{ g cm}^{-3}$), resistência elevada ao choque térmico e de baixo custo [56], pode ser uma boa alternativa como carga cerâmica em compósitos de matrizes à base de Alumix-231. Essa é uma nova liga promissora e a sílica fundida nunca foi usada antes com o objetivo de diminuir sua expansão térmica. Como tal, uma redução eficaz do CET ($\leq 13 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) dos compósitos de Alumix-231/sílica fundida pode tornar estes materiais promissores para aplicações automotivas, candidatos a substituírem o ferro fundido, cujas propriedades termomecânicas, em comparação com as propriedades de outros dois materiais, estão descritas na Tabela 1. Tendo em vista a crise mundial de 2022, relacionada aos aumentos excessivos do preço do petróleo, a principal força motriz para a inovação tem sido a tecnologia do alumínio M/P, principalmente, por poder proporcionar produtos capazes de aumentar a eficiência de combustível dos veículos [10].

Tabela 1 - Propriedades termomecânicas dos materiais [9].

Material	Módulo de Elasticidade (GPa)	Coefficiente de Poisson	Densidade (g cm^{-3})	Coefficiente de Expansão Térmica ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	Condutividade térmica (W mK^{-1})
Alumínio	73	0,3	2,80	23,0	154,0
Aço INOX	170	0,3	7,85	18,5	20,0
Ferro Fundido	90	0,4	7,25	12,0	54,0

Assim, esta tese tem como objetivo estudar diferentes temperaturas de sinterização e de envelhecimento artificial para os compósitos de matriz metálica, reforçados com 5, 10, 15 e 20 vol.% de sílica fundida, à base da Alumix-231, processados pela metalurgia do pó (M/P), para redução do seu Coeficiente de

Expansão Térmica (CET) linear sem comprometer a baixa densidade e dureza inerentes à matriz. A tese está organizada da seguinte forma:

- Capítulo 2: Fundamentação teórica, que apresenta os fundamentos das ligas Al-Si, principais elementos de liga, metalurgia do pó, o tratamento térmico de ligas de alumínio, os princípios básicos da expansão térmica e modelos para predição do CET de compósitos
- Capítulo 3: Revisão bibliográfica, Alumix-231 e seu processamento via M/P, compósitos de matriz metálica à base da Alumix-231, compósitos de matriz metálica à base de sílica fundida e cerâmicas utilizadas para reforçar ligas de alumínio.
- Capítulo 4: Objetivos
- Capítulo 5: Efeitos da adição de sílica fundida na expansão térmica, densidade e dureza de compósitos sinterizados à base da Alumix-231
- Capítulo 6: Efeitos da adição de sílica fundida na expansão térmica e na dureza de compósitos envelhecidos à base da Alumix-231
- Capítulo 7: Conclusões e trabalhos futuros

2 Fundamentação teórica

2.1 Ligas Al-Si

Ao longo das décadas, vem crescendo a importância das ligas de alumínio e silício (Al-Si), representando cerca de 80-90% do total de peças fundidas de alumínio, produzidas em todo o mundo. O que as torna atraentes são suas propriedades excepcionais de fundição como, maior fluidez e moldabilidade. Essas ligas contam com a presença de 5-25% em peso de Si, como principal elemento de liga, e ainda podem conter adições de outros elementos como, Cu, Mg, Ni ou Zn, para melhorar as propriedades mecânicas e outras propriedades físicas [11]. O sistema Al-Si, representado pelo diagrama de fase binário (Figura 1), mostra que a reação eutética ocorre na temperatura de 577 °C, com a composição eutética, em torno de Al-12,6% em peso de Si. Nota-se, também, que o limite de solubilidade do Si no Al aumenta com a temperatura e chega ao teor máximo de 1,65% em peso de Si, para temperatura de 577 °C. Abaixo de 300 °C, a solubilidade sólida de Si em Al diminui para 0,1% em peso [10].

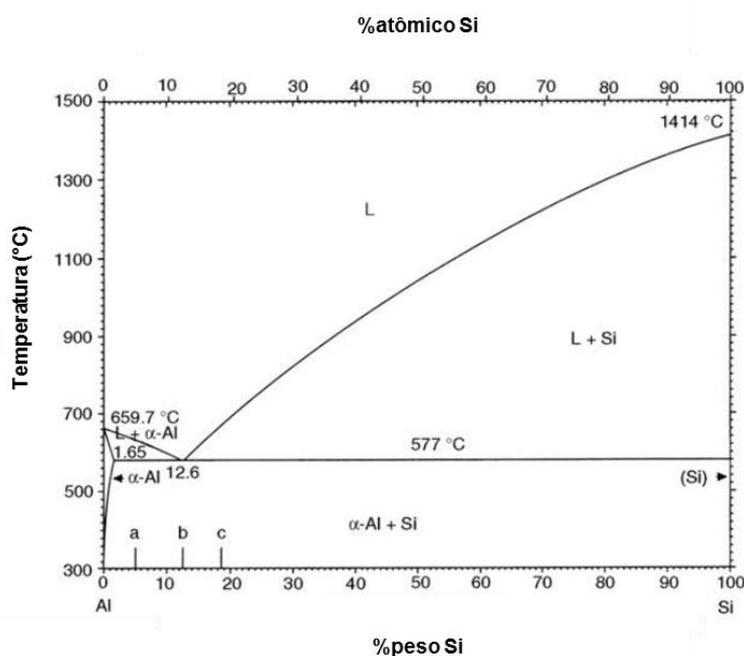


Figura 1 - Diagrama de equilíbrio Al-Si [12].

2.2 Principais elementos de liga

Nas ligas de Al-Si-Cu, o cobre contribui para o aumento da resistência e para o endurecimento por precipitação, da liga [13]. A Figura 2 mostra o sistema alumínio-cobre, caracterizado pela reação eutética sob 33,2% em peso de Cu a 548,2 °C. Uma extremidade do diagrama, rica em alumínio, mostra a solução sólida de alumínio (5,7% em peso de Cu) e outra, com aproximadamente 53,5 p.% de Cu, conta com o intermetálico Al_2Cu (fase θ com estrutura tetragonal de corpo centrada) [14].

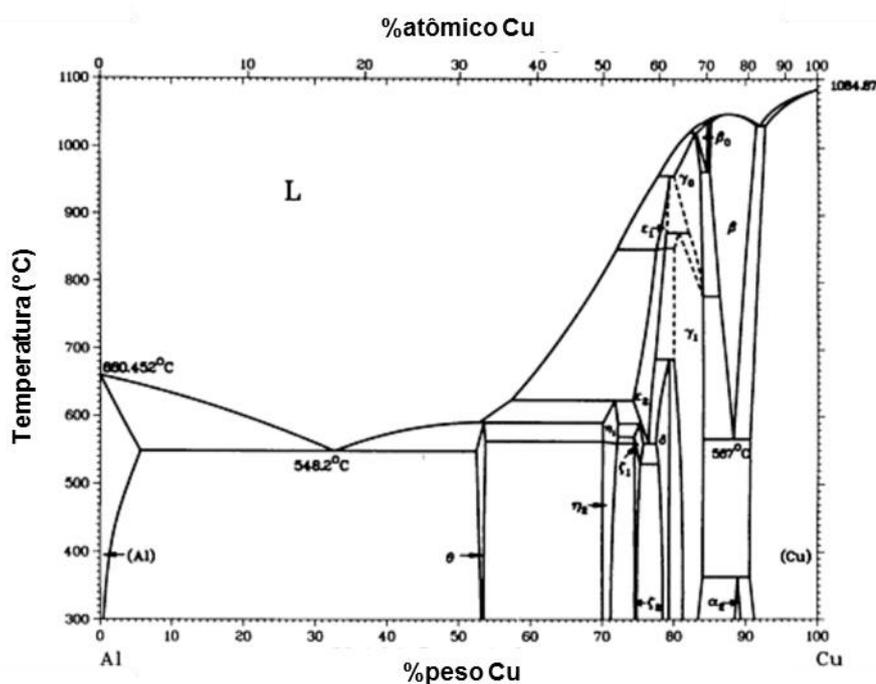
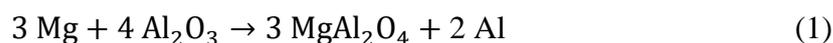


Figura 2 - Diagrama de equilíbrio Al-Cu [14].

O magnésio, como outro elemento de liga, contribui para o aumento da dureza e resistência pela formação da fase intermetálica Mg_2Si (fase β), que apresenta uma estrutura cristalina cúbica de antifluorito e está presente em fundidos de Al-Si-Mg [11]. Em ligas Al-Cu-Mg, aumenta a possibilidade de formação da fase

intermetálica Al_2CuMg (S) juntamente com Al_2Cu (θ), favorecendo ao endurecimento por precipitação da liga [15].

O magnésio, com o auxílio da sinterização em fase líquida, faz com que a película superficial da alumina (Al_2O_3) seja parcialmente reduzida e com que seja interrompida a oxidação do alumínio. Em outras palavras, haverá uma reação entre o Mg e o Al_2O_3 , na qual vai formar um espinélio (MgAl_2O_4) e expor o subjacente metal de alumínio, como mostrado na reação (1) [17].



Esse fato será benéfico à sinterização, pois irá proporcionar maiores taxas de difusão durante o processo, proporcionando uma maior densificação de uma liga, como mostra o efeito do Mg na densidade sinterizada do alumínio na Figura 3. Muitas dessas ligas comercialmente disponíveis contêm pequenas quantidades de magnésio (~0,1-1% em peso de Mg), que são suficientes para reduzir efetivamente a camada de óxido e para poder formar uma fase de espinélio [10,16,17].

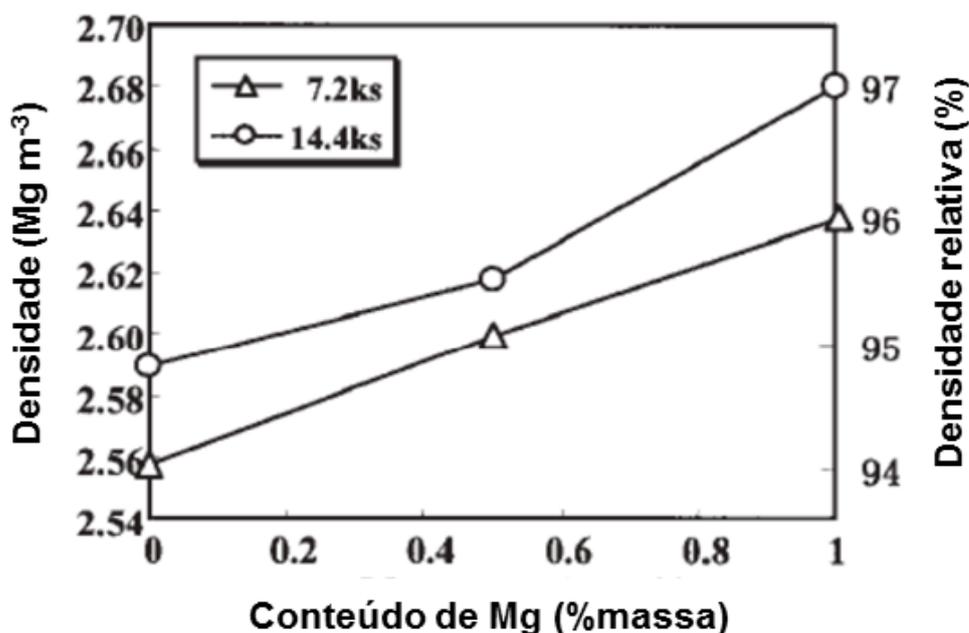


Figura 3 - Efeito do magnésio na densidade sinterizada de uma liga de alumínio M/P, com tempos variados de sinterização (Ks) [17].

2.3 Fundamentos da metalurgia do pó (M/P)

2.3.1 Mistura dos pós

A mistura dos pós é a primeira etapa da metalurgia do pó, na qual os pós de distintas naturezas são misturados, normalmente com a adição de um lubrificante ou aglutinante, para obtenção da homogeneidade desejada ou para eliminação de possíveis segregações (causadas por diferenças entre as propriedades individuais dos pós, como densidade, tamanho e forma). A extensão da homogeneidade, alcançada durante a mistura, pode impactar as características de compressibilidade dos pós, o que proporcionará um grande efeito nos processos subsequentes (compactação e sinterização). Um processo de mistura envolve a operação simultânea de três mecanismos diferentes: difusão, convecção e cisalhamento, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 4. A mistura, normalmente, é realizada a seco, mas como alternativa para a etapa de desaglomeração e para alcance de um grau melhor da mistura, mistura em via úmida e ultrassônica pode ser realizada [10,18].

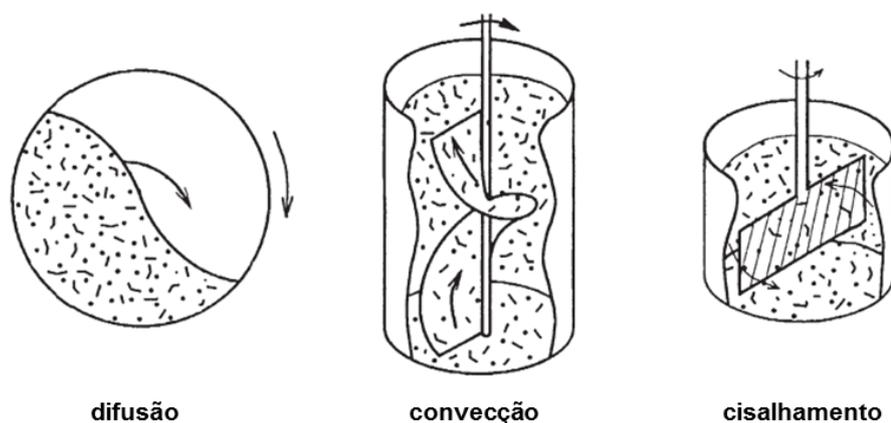


Figura 4 - Mecanismos de mistura dos pós [18].

Quatro modelos foram propostos para caracterizar o padrão de distribuição de partículas em uma mistura, que se reorganiza por meio de interação mútua, através do predominante mecanismo de difusão, como mostra a Figura 5.

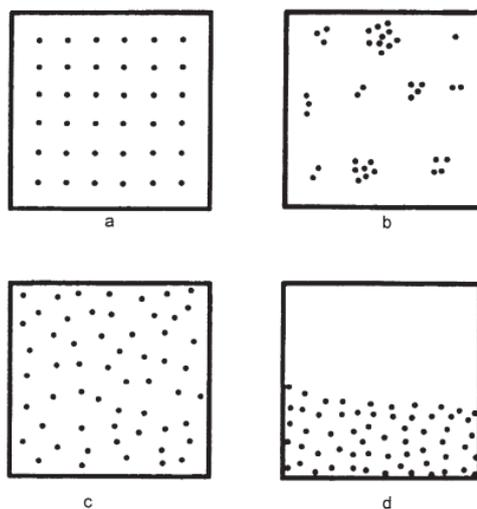


Figura 5 - Padrões de distribuição de partículas: (a) mistura ordenada, (b) mistura aglomerada, (c) mistura estatística ou aleatória, (d) mistura desmisturada ou segregada [18].

Forma, tamanho e densidade das partículas, o meio e o tempo de mistura impactam na pré-mistura e na mistura. A distribuição homogênea pode ser alcançada facilmente, quando partículas esféricas são usadas e, frequentemente, uma mistura uniforme é obtida com adição de bolas e após um período de tempo relativamente curto. Dessa forma o tempo de mistura deve ser minimizado (Figura 6), a fim de evitar uma diminuição na uniformidade de mistura, à medida que as cargas eletrostáticas se acumulam. O grau de uniformidade de mistura é consideravelmente reduzido quando o misturador está insuficientemente cheio ou quando é colocado muito pó dentro dele [18].

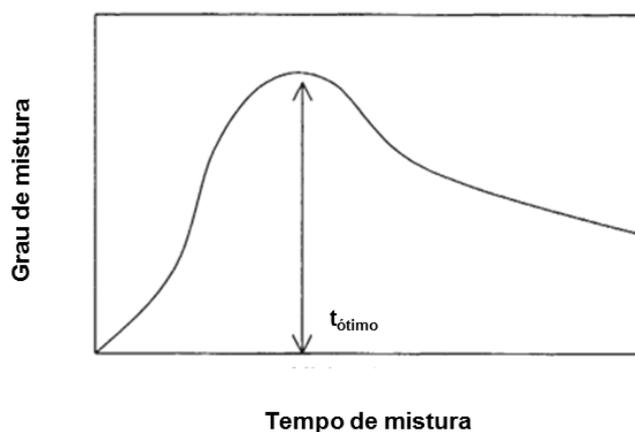


Figura 6 - Influência do tempo de mistura no grau da mistura [18].

2.3.2 Compactação

Depois que os pós crus são misturados, em quantidades predeterminadas, eles devem ser modelados usando um dos procesos mais comuns de consolidação, que é a compactação de matriz rígida. É uma etapa crucial na rota M/P, na qual ocorre a modelagem, deformação e densificação de um pó pela aplicação de pressão através de uma matriz. O objetivo da compactação é criar um corpo verde (um pó compacto não sinterizado) com uma densidade homogênea, alta tolerância dimensional e com resistência suficiente para sobreviver ao manuseio subsequente precedente à sinterização. A fim de reduzir os custos operacionais associados à usinagem secundária, a compactação desempenha um papel significativo na produção de peças próximas à forma e dimensões exigidas [10,16].

Geralmente, lubrificantes são adicionados também às misturas do pó para facilitar a ejeção dos corpos verdes dos moldes e para reduzir o atrito entre partículas durante a prensagem [10]. Entre os lubrificantes sólidos mais comuns usados na metalurgia do pó são ácidos esteárico, estearatos metálicos e ceras sintéticas, como o accrawax. A maior parte dos pós de ligas de alumínio comercial são misturados com 1,5% em peso de lubrificante em pó [16].

Conforme mostrado na Figura 7, o processo de prensagem é iniciado pela inserção dos pós no molde metálico (matriz), feito com aço de alto carbono e alto cromo, temperado e revenido, e depois são prensados uniaxialmente. A carga é aplicada a uma taxa controlada e o pó pode ser submetido a uma breve retenção na pressão de compactação máxima. Essa etapa ocorre sob uma determinada pressão e, geralmente, é realizada à temperatura ambiente, para formação de um corpo verde que será submetido à sinterização [10,19].

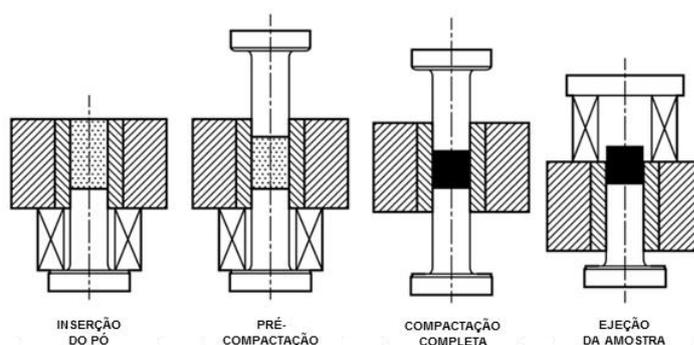


Figura 7 - Sequência de operações para produção do corpo verde [20].

A figura 8 mostra uma representação esquemática das partículas de pó após a prensagem uniaxial (compactação): a) rearranjo, b) deformação localizada, c) deformação homogênea e d) compactação de massa [21].

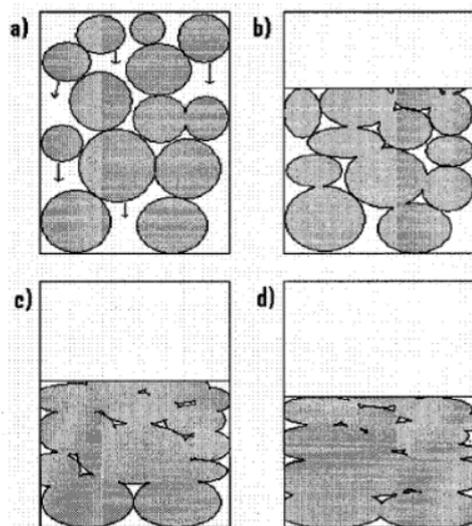


Figura 8 - Estágios de compactação dos pós metálicos na matriz [21].

2.3.3 Sinterização

A sinterização é um processo físico, termicamente ativado e controlado, que ocorre a temperaturas elevadas, porém abaixo do ponto de fusão do metal base. Os pós metálicos, que foram submetidos à compactação, são densificados por meio de eventos de transporte de massa (processos difusionais) entre as partículas adjacentes, durante a sinterização. A força motriz para a ocorrência desse processo é a redução da área superficial de partículas, na qual ocorre o crescimento do pescoço e o fechamento dos poros, levando à densificação e à contração dos compactos. Os dois mecanismos que levam à densificação e os estágios da sinterização estão representados esquematicamente nas Figuras 9 e 10 [10,16,22,23]:

- 1) Difusão atômica pelo contorno de grão para o pescoço e
- 2) Difusão atômica em volume (pela rede), com a origem no contorno de grão, até o pescoço.

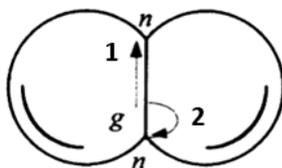


Figura 9 - Representação esquemática da transferência de massa [23].

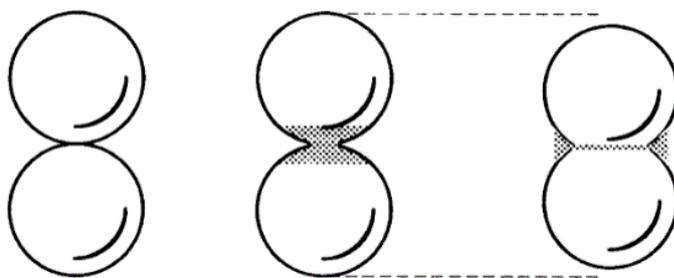


Figura 10 - Representação esquemática dos estágios da sinterização [23].

Os dois principais tipos de sinterização de um componente de alumínio M/P, são a sinterização em estado sólido e a sinterização em fase líquida (LPS), que proporcionam, quando estão presentes simultaneamente, tanto a resistência mecânica, como a densificação máxima [10,16]. Embora seja comum a ocorrência simultânea desses mecanismos, o mecanismo predominante na sinterização de componentes de alumínio M/P é o com a presença de fase líquida [10]. Uma das maneiras por meio da qual o LPS pode proceder é quando numa mistura de dois ou mais pós elementares, um dos componentes tem um ponto de fusão mais baixo do que o outro ou através de formação de líquido num diagrama eutético. Dessa forma, o LPS ocorre em três diferentes etapas: rearranjo, reprecipitação da solução e sinterização do estágio final, conforme mostrado na Figura 11 [10,16].

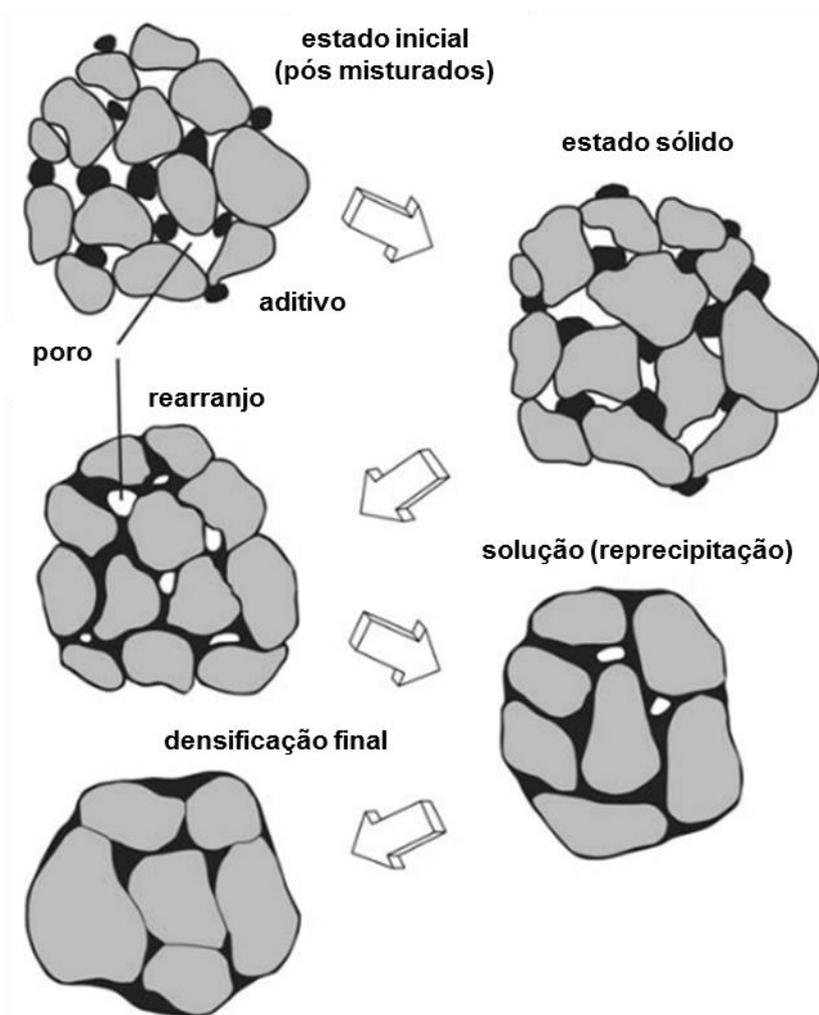


Figura 11 - Representação esquemática do efeito e da evolução da fase líquida (em cor preta) sobre a fase sólida, e dos mecanismos durante o LPS (estado sólido, rearranjo, reprecipitação da solução e densificação final) [16].

As ligas de alumínio M/P são normalmente projetadas para exibir uma fase líquida persistente durante a sinterização. O grande desafio no processamento dessas ligas é a alta reatividade do alumínio, que tem efeitos prejudiciais sobre a progressão da sinterização da fase líquida (LPS). Frequentemente, esse processo é impedido pela alta estabilidade das camadas de óxido (Al_2O_3) do metal ao redor das partículas da liga, e isso normalmente é evitado com a adição de ~ 0,1-1% em peso de magnésio à liga. O magnésio vai reagir com a camada de óxido para formar uma fase espinélica (MgAl_2O_4) resultando na exposição de alumínio não oxidado. Isso facilitará o processo de sinterização, proporcionando a evolução de uma quantidade controlada de fase líquida, que irá melhorar o transporte de massa, permitindo altas

taxas de densificação, mesmo no estágio de rearranjo de partículas. Como resultado, existe um grande interesse em otimizar a condição de processamento de sinterização em fase líquida, a fim de desenvolver peças com maior densidade, com forma menos distorcidas e com tamanho refinado de grão. Claramente, o processo de sinterização é bastante complexo e é uma etapa criticamente importante no processamento da M/P, na qual são desenvolvidas as propriedades utilizáveis dos materiais [10,16,24,25].

Ligas à base de alumínio são normalmente sinterizadas sob atmosfera protetora (N_2) para prevenção da ocorrência de qualquer reação química indesejada que possa interferir no processo de sinterização subsequente. Estudos recentes provaram que a atmosfera de nitrogênio é benéfica para a sinterização de ligas de alumínio devido, principalmente, à formação de nitreto de alumínio (AlN) [16,26]. Essa formação cria um desequilíbrio entre as pressões externa e interna do gás dentro dos poros, e a pressão exercida pelo líquido, fazendo com que induza o fluxo progressivo de líquido para dentro dos poros. Esse mecanismo desempenha um papel crucial na densificação dos compactos de alumínio sinterizados em atmosfera de nitrogênio [16,26].

2.4 Tratamento térmico em ligas de alumínio

Os produtos de ligas de alumínio podem ser tratados termicamente, a fim de melhorar suas propriedades mecânicas (dureza, resistência, alívio de tensão residual etc.). A composição química do material é que vai direcionar quanto aos parâmetros que serão utilizados para efetivação do tratamento térmico (temperaturas e tempos), pois esses influenciarão amplamente nas propriedades mecânicas do produto final. A Tabela 2 fornece algumas nomenclaturas relacionadas a alguns tipos de tratamentos térmicos para essas ligas [16].

Tabela 2 - Nomenclaturas dos tratamentos térmicos [16].

Tratamento Térmico	Descrição
T1	Envelhecido naturalmente após o resfriamento do processo de modelagem a uma temperatura elevada
T2	Trabalhado a frio após o resfriamento do processo de modelagem a uma temperatura elevada e, em seguida, envelhecido naturalmente
T3	Solubilização, trabalhado a frio e envelhecido naturalmente
T4	Solubilização e envelhecido naturalmente
T5	Envelhecido artificial após o resfriamento de um processo de modelagem a uma temperatura elevada
T6	Solubilização, temperado em água e envelhecido artificialmente
T7	Solubilização e estabilizada (sobre-envelhecida)
T8	Solubilização, trabalhado a frio e envelhecido artificialmente
T9	Solubilização, envelhecido artificialmente e trabalhado a frio
T10	Trabalhado a frio após o resfriamento do processo de modelagem a uma temperatura elevada e, em seguida, envelhecido artificialmente

As ligas Al-Si-Cu-Mg, dependendo da composição química, podem ser endurecidas por precipitação, através da otimização do tratamento térmico [6]. As principais fases de precipitados que têm sido propostas na literatura, relacionadas a essas ligas, são Mg_2Si (β''), Al_2Cu (θ'), Al_2CuMg (S), e também outros intermetálicos, relacionados à fase Q, apresentados com diferentes composições, como $Al_4CuMg_5Si_4$ [13] ou $Al_5Mg_8Si_6Cu_2$ [27], que também são possíveis em algumas composições [16]. Esse tratamento térmico consiste em envelhecer artificialmente (T6), através dos três processos [13,16]:

- **Solubilização / homogeneização**, consiste em aquecer a liga até uma temperatura (T_0) no campo monofásico (acima da linha solvus), e mantê-la por um tempo suficiente, de modo a solubilizar a quantidade máxima de soluto e a formar uma solução sólida homogênea dentro da matriz do alumínio α , a uma elevada temperatura, como mostra na Figura 12 [13,28]. Dessa forma, vai permitir também que evite, simultaneamente, o superaquecimento da liga e o derretimento de microconstituintes de baixo ponto de fusão, geralmente localizados nos limites do grão [29].

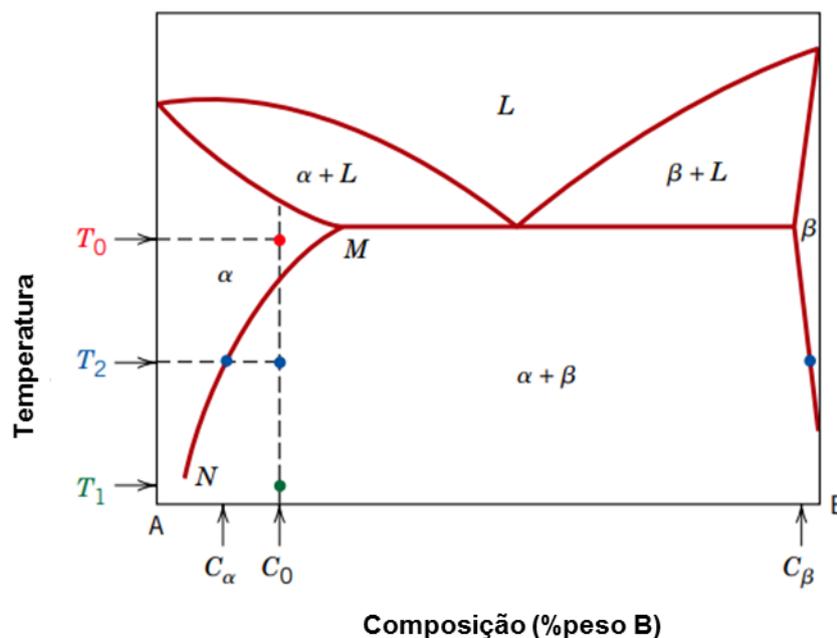


Figura 12 - Representação esquemática do aquecimento de uma liga até o campo monofásico [28].

- **Têmpera em água**, que consiste em fazer um resfriamento rápido da liga, a partir da temperatura de solubilização, a fim de manter a liga em um estado instável, a baixas temperaturas, de Solução Sólida Super Saturada (SSSS) pela supressão da formação de partículas da segunda fase [13,28].
- **Envelhecimento artificial**, realizado em temperaturas na faixa de 120 a 220 °C, com o intuito de gerar uma estrutura de precipitados homogeneamente distribuídos, proporcionando propriedades mecânicas superiores. A temperatura do envelhecimento deve estar não só abaixo da temperatura solvus (na região bifásica), mas também abaixo da linha solvus da fase de precipitado metaestável (Zona GP), como mostra as Figuras 13 e 14a. Dessa forma, ocorrerá uma precipitação uniforme, onde existirá uma tendência de o excesso de soluto precipitar como partículas de segunda fase [6,13].

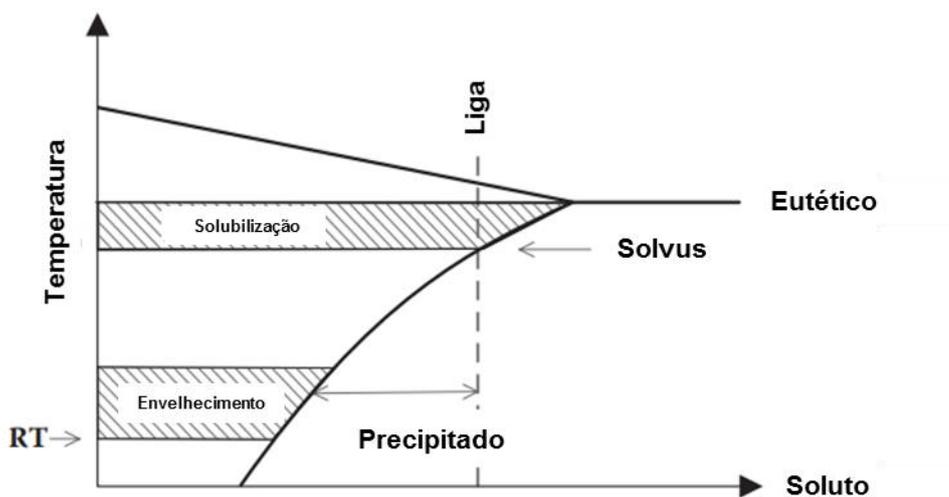
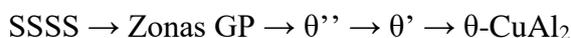


Figura 13 - Diagrama de fase esquemático de uma liga tratável termicamente, mostrando faixas de temperatura para solubilização e envelhecimento, e mostrando o soluto precipitado durante o envelhecimento [15].

Com a formação da SSSS surge uma sequência de precipitados de fases metaestáveis, que se decompõe em uma maneira controlada, durante o envelhecimento, começando pelas Zonas Guinier Preston (Zonas GP). A partir daí, o envelhecimento da liga prossegue com a formação de outros precipitados metaestáveis, θ'' e θ' , finalizando com a fase estável termodinamicamente tal como θ (CuAl_2). Geralmente as fases metaestáveis apresentam estruturas cristalinas que são intermediárias entre a matriz e a fase de equilíbrio, e formam interfaces coerentes ou semi-coerentes com a matriz. A sequência típica de precipitação que ocorre em ligas Al-Cu está representada, conforme esquema abaixo [6,30]:



É importante ressaltar que não basta que ocorra o fenômeno da precipitação, é necessário que ocorra uma precipitação considerável a partir de uma SSSS, para haver ganho na resistência mecânica. Um exemplo disso é o sistema Al-Si que embora apresente as características necessárias para o endurecimento por precipitação, nenhum endurecimento é observado durante a precipitação de silício formada rapidamente após a têmpera (SSSS). As partículas precipitadas de Si têm

seu tamanho e espaçamento interpartículas significativamente grande, de tal forma a não promover efeitos de endurecimento por precipitação da liga [15].

A figura 14a mostra, detalhadamente, que o envelhecimento artificial, geralmente, é feito na faixa de temperatura em que a precipitação de ambas fases θ'' e θ' é possível (necessariamente abaixo das linhas solvus) para que ocorra o envelhecimento ideal da liga (com temperatura e tempo ideais, alcançando as máximas propriedades mecânicas). As linhas tracejadas definem o limite superior de temperatura da transição das fases em função do teor de Cu nas ligas Al-Cu, enquanto que a figura 14b apresenta o diagrama temperatura-tempo para uma composição arbitrária que indica o tempo para precipitação das diferentes fases de transição em função da temperatura do tratamento térmico [30].

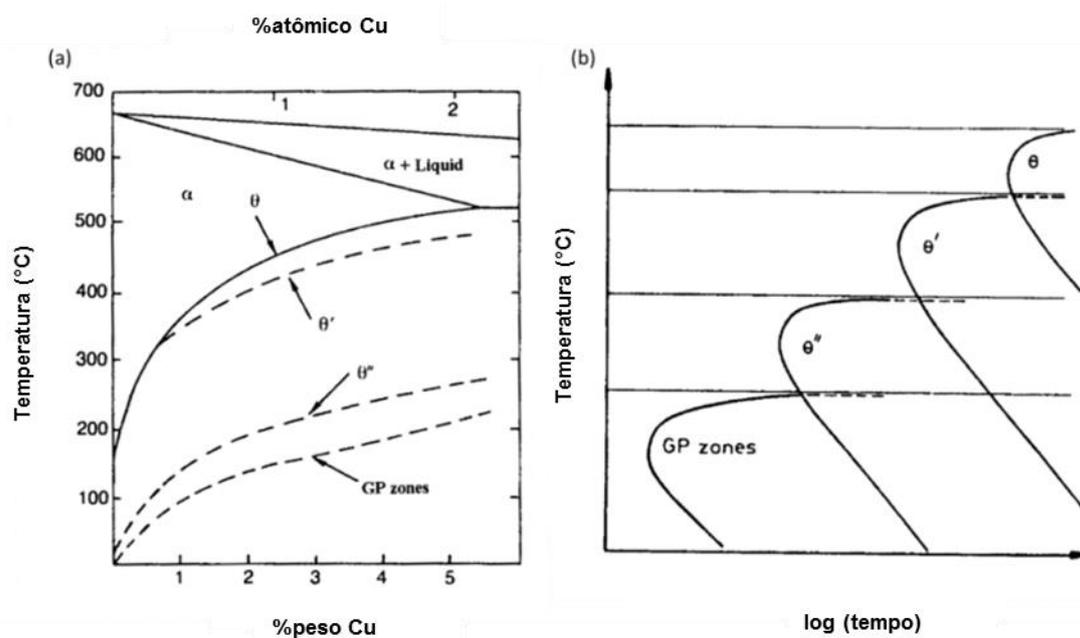


Figura 14 - (a) Extremidade rica em Al do diagrama binário de Al-Cu, mostrando as linhas solvus dos precipitados metaestáveis GuinierPreston (GP), θ'' e θ' e (b) tempo para precipitação inicial na liga de Al-Cu de composição X para cada um dos possíveis precipitados [30].

2.5

Expansão térmica e modelos micromecânicos para CET de compósitos

A maior parte dos materiais sólidos estruturais, como aço, alumínio, polímeros e concreto tem coeficientes de expansão térmica (CET) altos e, dessa forma, com o aumento da temperatura, exibem uma expansão térmica positiva (ETP), aumentando, consideravelmente, suas dimensões. A Figura 15 mostra a curva de energia potencial em função da distância interatômica (r), ilustrando o aumento da distância interatômica com o aumento da temperatura. Nesta curva, considerando o equilíbrio em 0 K, a distância interatômica (r_0) corresponde ao mínimo do poço. À medida que o sólido vai aquecendo a temperaturas sucessivamente mais altas (T_1, T_2, T_3 etc.) o nível de energia vibracional de E_1 a E_2 a E_3 vai aumentando, e, conseqüentemente, a largura do vale, referente à amplitude vibratória média de um átomo, vai aumentando [31].

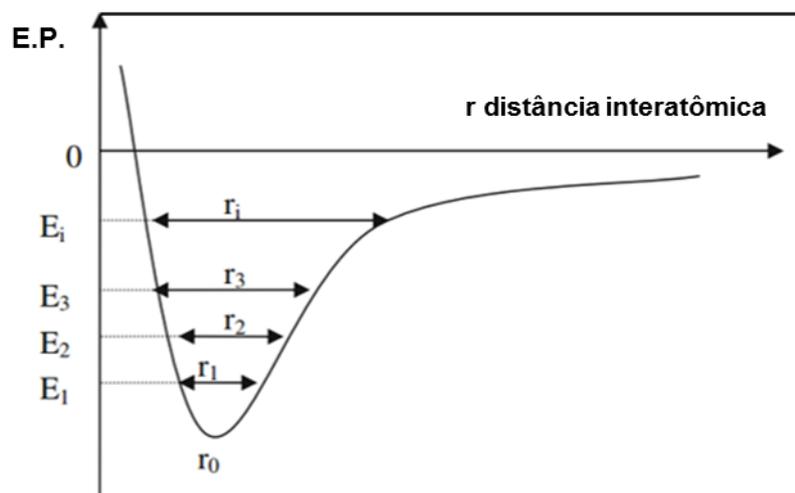


Figura 15 - Curva de energia potencial em função da distância interatômica [31].

Em outras palavras, o ETP é devido à assimetria da curva de energia potencial. Se a curva de energia potencial fosse simétrica, a distância interatômica não aumentaria e, portanto, não haveria expansão térmica. Materiais com ligações mais fortes exibem poços potenciais mais profundos e mais estreitos, resultando em

uma taxa mais lenta de aumento na distância interatômica e, conseqüentemente, em um CET menor [31].

Alguns modelos têm sido propostos para prever o CET de compósitos como, a regra das misturas e os modelos de Turner e de Schapery. Esses levam em consideração vários pressupostos relacionados com o desempenho da matriz e da carga [32].

A regra das misturas serve como uma primeira aproximação para o cálculo geral do CET de um compósito, sendo utilizada quando interações interfaciais entre matriz e carga não estão presentes.

$$\alpha_c = \alpha_f \phi + \alpha_m (1 - \phi) \quad (2.1)$$

Onde α_c , α_m e α_f representam os valores dos CETs do compósito, da matriz e da carga, respectivamente, e ϕ representa a fração volumétrica da carga [32].

O modelo de Turner leva em consideração a interação mecânica entre os diferentes materiais dentro do compósito, baseando-se no pressuposto de que todas as fases presentes sofrem alterações em suas dimensões com a temperatura. A equação de Turner é dada a seguir [33]:

$$\alpha_c = \frac{\alpha_m K_m (1 - \phi) + \alpha_f K_f \phi}{K_m (1 - \phi) + K_f \phi} \quad (2.2)$$

Onde K_m e K_f representam o módulo volumétrico da matriz e da carga, respectivamente.

Baseado em princípios termoelásticos, Schapery desenvolveu um modelo para prever os limites superior e inferior do CET de um compósito. Os dois limites são dados pelas equações 2.3 e 2.4 [33]:

$$\alpha_c^u = \alpha_m + \frac{K_f (K_m - K_c^l) (\alpha_f - \alpha_m)}{K_c^l (K_m - K_f)} \quad (2.3)$$

$$\alpha_c^l = \alpha_m + \frac{K_f (K_m - K_c^u)(\alpha_f - \alpha_m)}{K_c^u (K_m - K_f)} \quad (2.4)$$

Onde os sobrescritos “*l*” e “*u*” se referem aos limites inferior e superior, respectivamente. K_c^l e K_c^u são os limites inferior e superior do módulo volumétrico do compósito, respectivamente, que podem ser calculados a partir do modelo de Schapery, como mostrado abaixo [33]:

$$K_c^l = K_m + \frac{\phi}{\frac{1}{K_f - K_m} + \frac{3(1 - \phi)}{3K_m + 4G_m}} \quad (2.5)$$

$$K_c^u = K_f + \frac{1 - \phi}{\frac{1}{K_m - K_f} + \frac{3\phi}{3K_f + 4G_f}} \quad (2.6)$$

Onde K_m e K_f são os módulos volumétricos da matriz e da carga, e G_m e G_f representam os módulos de cisalhamento da matriz e da carga, respectivamente. Os módulos volumétricos e de cisalhamento estão relacionados ao módulo de elasticidade (E) e ao coeficiente de Poisson (ν) e podem ser calculados através das seguintes equações:

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \quad (2.7)$$

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (2.8)$$

3 Revisão bibliográfica

3.1 Alumix-231 e seu processamento via M/P

3.1.1 Propriedades mecânicas e térmicas

Os primeiros artigos sobre a Alumix-231 [34,35] apresentaram algumas propriedades mecânicas, bastante atraentes da liga, quando sinterizada e envelhecida (Tabela 3), mas às custas de uma baixa ductilidade.

Tabela 3 - Propriedades Mecânicas da Alumix-231 [34,35].

Estado	Tensão de Escoamento (MPa)	Tensão de Escoamento a 250 °C (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Resistência à Tração a 250 °C (MPa)	Dureza Brinell (HB2,5)	Deformação (%)
T1	210	190	230	200	105	1,4
T6	300	-----	340	-----	140	0,5

Com relação ao Coeficiente de Expansão Térmica (CET), a fase principal que determina o valor do coeficiente linear das ligas de Al (M/P) é o Si, ou seja, à medida que vai aumentando o teor de Si, o CET vai diminuindo, conforme mostrado na Figura 16 para três ligas diferentes de Al [13].

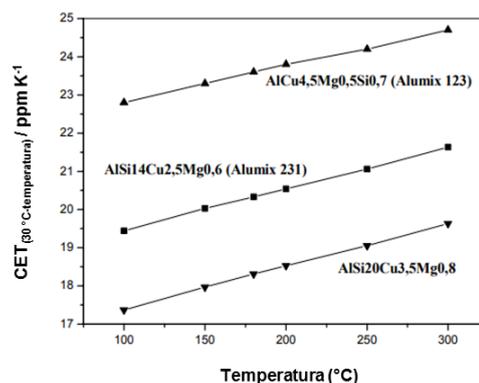


Figura 16 - CET vs. temperatura para diferentes ligas sinterizadas Al-Si [13].

3.1.2 Morfologia do pó e microestrutura

As partículas de pó da Alumix-231 se apresentam com formato irregular, características dos pós preparados por atomização ao ar, como mostrado nas Figuras 17a e 17b.

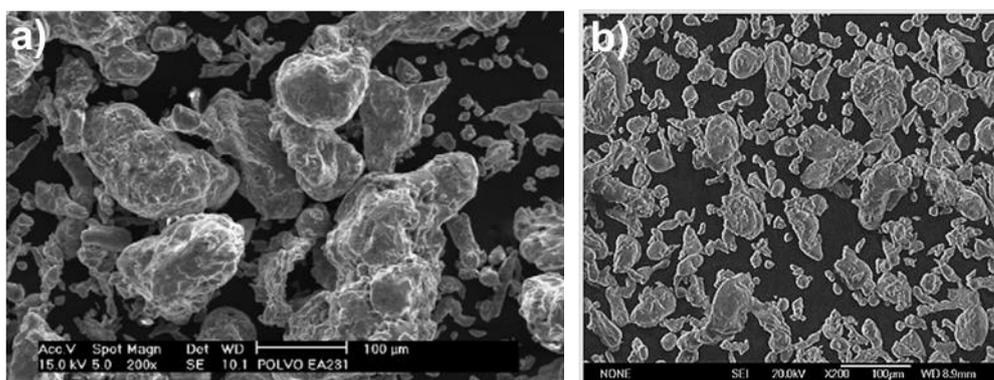


Figura 17 - Partículas do pó cru da Alumix-231, (a) Arribas et al. [36] e (b) Su et al. [26].

A análise por MEV, com retroespalhamento de elétrons, do corpo verde da liga, foi apresentada por diferentes grupos [6,26,37] e estes mostram que há uma diferença no tamanho entre os constituintes do pó (partículas maiores correspondentes ao alumínio puro, enquanto as menores à liga mestre). A Figura 18a mostra a partícula relacionada ao alumínio elementar, identificada como região 1, e a partícula relacionada ao pó da liga mestre (região 2), que é composta por três fases distintas, como mostra a Figura 18b: fase brilhante (região 3), marcada pela presença de intermetálicos ricos em Cu e Mg, além do Si primário (região 4), contornado por uma estrutura eutética de Al-Si (região 5). A Figura 18c mostra a microestrutura da Alumix-231 (magnificação menor), na qual é possível perceber claramente a diferença entre as partículas de Al e da liga mestre. Bang et al. [37] mostrou que a microestrutura hipereutética consiste de partículas primárias de Si e de estrutura eutética de Al-Si (Figura 18d), e de regiões brilhantes (Figura 18e), associadas às fases Q ($\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6\text{Al}_5$) e θ (Al_2Cu) [16,36,37].

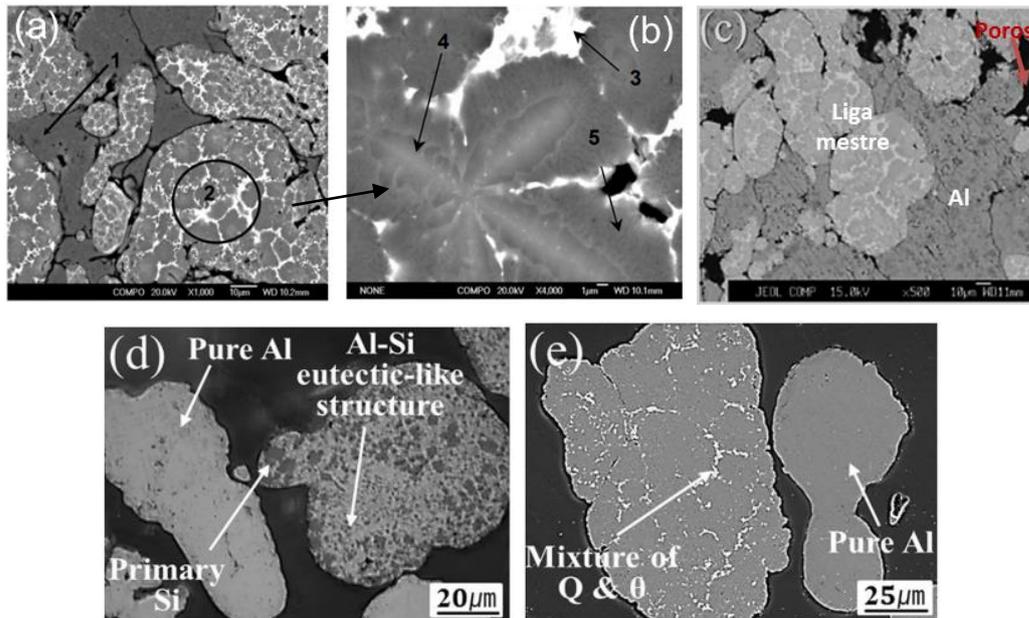


Figura 18 - Corpo verde da Alumix-231 (a) e (b) Su et al. [26], (c) Heard et al. [6], (d) e (e) Bang et al. [37].

Embora a liga apresente uma composição nominal de Al-15Si-2,5Cu-0,5Mg, foi determinado que o pó comercial pré-misturado da Ecka Alumix-231 consiste em uma mistura de pó de alumínio elementar e de uma liga mestre hipereutética de composição química aproximada de Al-28Si-5Cu-1Mg. Estes dois pós foram produzidos separadamente e depois misturados para gerar a composição final [6,36].

As Figuras 19a e 19b mostram os padrões de DRX da Alumix-231, nos quais foram detectadas as seguintes fases: α -Al, Si, a fase θ -CuAl₂ e outros picos detectados, relacionados à fase Q (Cu₂Mg₈Si₆Al₅), conforme observado por Arribas et al. [36] e mais tarde confirmado por Su et al. [16].

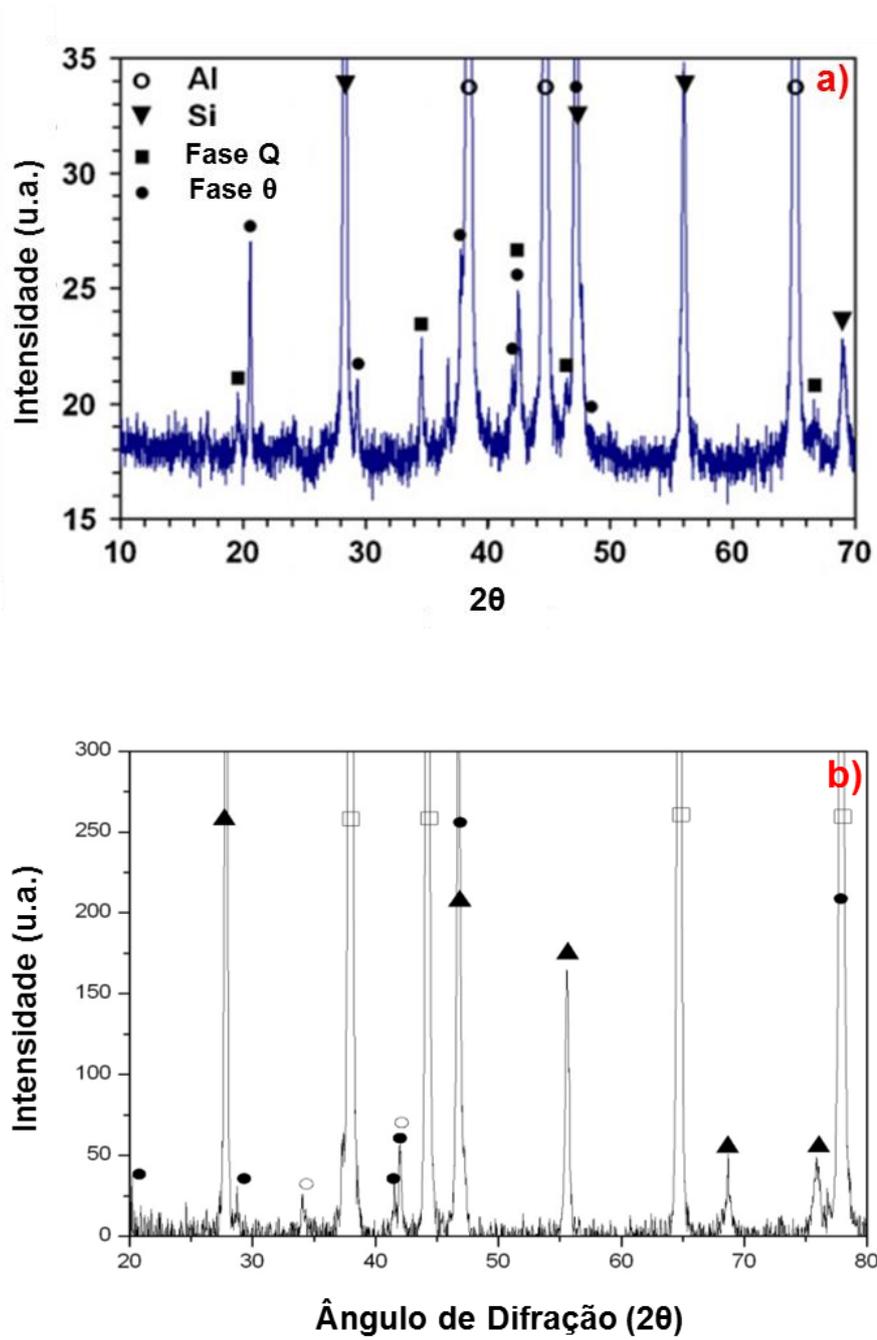


Figura 19 - Padrão de DRX da Alumix-231, (a) Arribas et al. [36] e (b) Su et al. [16].

3.1.3 Compactação

O comportamento de compressibilidade do pó da Alumix-231 é apresentado nas Figuras 20a e 20b, a partir da fabricação de compactos verdes em uma prensa uniaxial, conforme relatado, respectivamente, por Heard et al. [6] e por Su et al. [26].

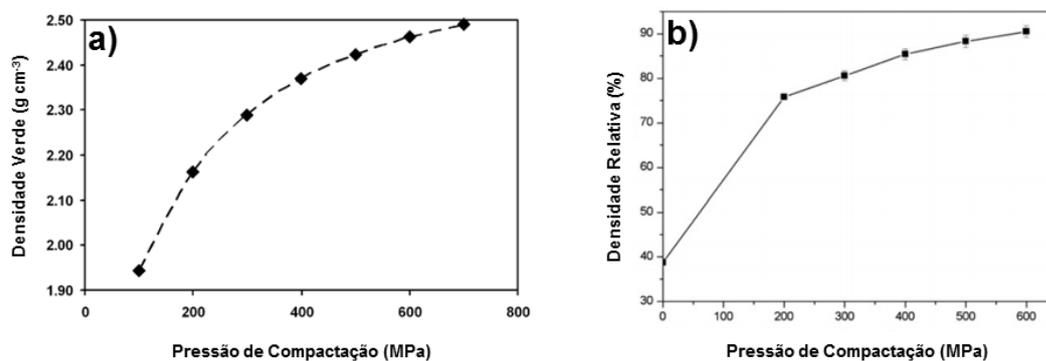


Figura 20 - Curva de compactação da Alumix-231, (a) Heard et al. [6] e (b) Su et al. [26].

No caso da Alumix-231, a presença de pós de alumínio puro e de liga mestre permite maior compressibilidade, devido à deformação plástica das partículas de baixa dureza de alumínio durante a compactação que, juntamente, com a adição de lubrificante, ajuda a aumentar o intertravamento entre as partículas e a otimizar a densificação após a compactação [10]. A densidade verde dos compactos aumenta continuamente com a pressão de compactação, porém a partir de 600 MPa, embora o material ainda apresentasse tendência de aumentar a densidade, a taxa de densificação diminui.

Geralmente não é prático, ou recomendado, compactar a uma pressão tão alta quanto 700 MPa, por questões de segurança e desgaste excessivo e acelerado do ferramental do equipamento. Além disso, o ganho de densidade, quando aplicado 700 MPa, foi pequeno em comparação com 600 MPa. Assim, 600 MPa foi considerado como a pressão otimizada para compactação da liga, pois reúne alta densidade com requisitos de segurança [6,26,36]. Em razão disso, as pressões de compactação recomendadas foram de 400 MPa [26,36] ou de 600 MPa [6].

3.1.4 Sinterização

No estudo conduzido por Heard et al. [6] foram otimizadas as condições para sinterizar a Alumix-231, em que amostras da liga, compactadas a 600 MPa, foram sujeitas, primeiramente, a um pré-aquecimento (400 °C durante 20 min) para remoção do lubrificante pré-misturado com o pó da liga. Em seguida, as amostras foram sinterizadas com temperaturas variando de 515 a 575 °C e mantidas isotermicamente por 60 min sob atmosfera de nitrogênio. A Figura 21a mostra os efeitos da temperatura de sinterização na densificação da liga, com a otimização do processo a uma temperatura ótima de 560 °C, com um valor máximo da densidade de 2,634 g cm⁻³, cerca de 98,4 % da densidade teórica. Em temperaturas mais altas (> 560 °C) ocorreu um decréscimo da densidade, que segundo os autores, estaria relacionado à presença excessiva de fase líquida durante o processo [6]. Su et al. [26] compactaram corpos verdes da Alumix-231 a 400 MPa, submetem-nos a diferentes temperaturas de sinterização e a quantidade de fase líquida formada, conforme análise por DSC, aumentou com a temperatura, como mostra a Tabela 4. A Figura 21b mostra a relação entre a densidade sinterizada, a quantidade de fase líquida persistente, com as respectivas temperaturas, e porosidade. Em ambos os casos, um comportamento de densificação semelhante é observado, com a densidade máxima alcançada a 560 °C/60 min e com a presença de 15% de conteúdo líquido durante a sinterização da Alumix-231.

Tabela 4 - Quantidade de fase líquida formada em diferentes temperaturas de sinterização para a Alumix-231 [26].

Fase líquida (%)	Temperatura de sinterização (°C)
0	500
5	547
10	555
15	560
20	563
25	566

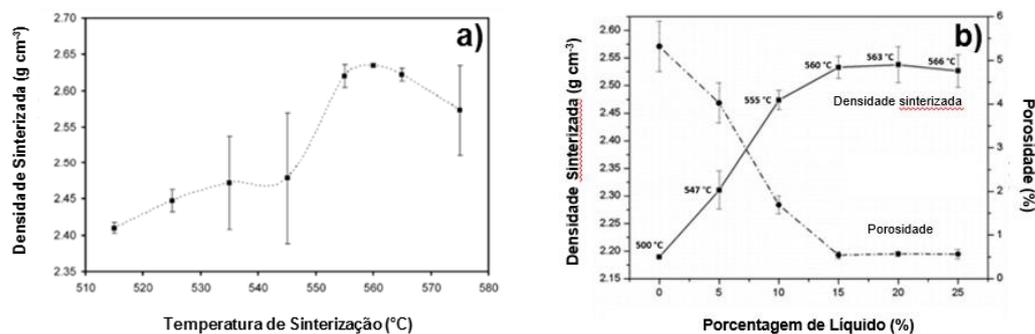


Figura 21 - Efeito da temperatura de sinterização e da porcentagem de líquido na densidade sinterizada da Alumix-231 pura, conforme relatado por (a) Heard et al. [6] e (b) Su et al. [26].

No estudo conduzido por Su et al. [26], foram reportados os efeitos de três atmosferas distintas (vácuo, nitrogênio e nitrogênio com 3% de hidrogênio) na densificação da liga Alumix-231, durante o processo de sinterização, na faixa de temperatura de 500 a 566 $^{\circ}\text{C}$. Claramente, nota-se, Figura 22, que a atmosfera de nitrogênio foi a mais eficaz, alcançando alta densificação (2,53 g cm^{-3}) após sinterização a 560 $^{\circ}\text{C}$, ao passo que os efeitos da atmosfera de nitrogênio com 3% de hidrogênio foram prejudiciais à densificação da liga.

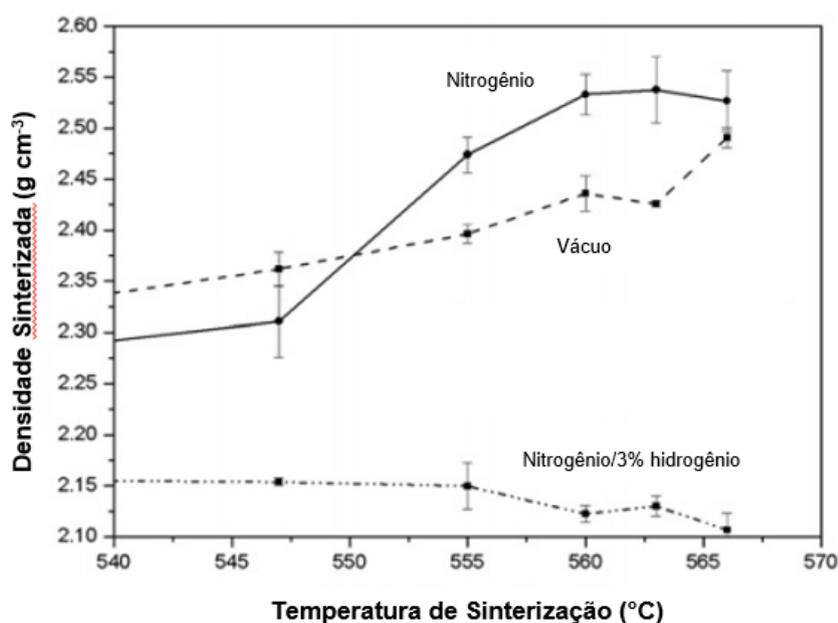


Figura 22 - Curva de sinterização da Alumix-231 pura com três atmosferas distintas [26].

O efeito da temperatura de sinterização na dureza e nas propriedades de tração da Alumix-231 é mostrado nas Figuras 23a e 23b [6]. Os resultados de dureza e de tração parecem indicar que a influência da temperatura de sinterização nas propriedades mecânicas tem relação direta com a densidade sinterizada, como observado na Figura 21a. A microestrutura grosseira, também, pode desempenhar um papel na diminuição da resistência da liga após a sinterização em temperaturas mais altas, como observado nas Figuras 23a e 23b.

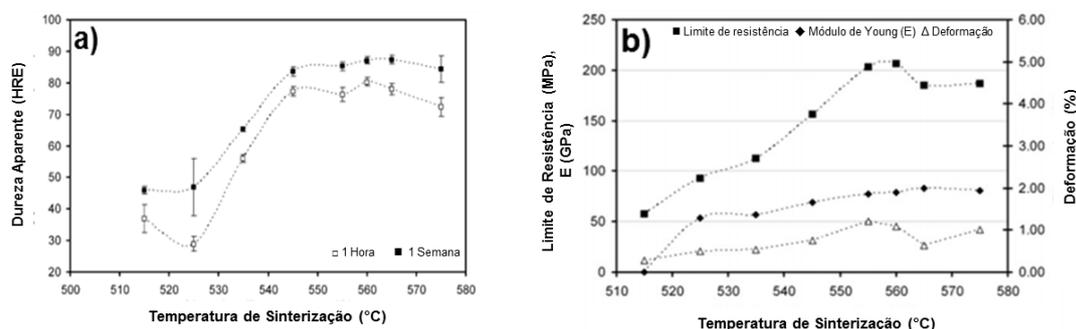


Figura 23 - Propriedades mecânicas da Alumix-231, (a) Dureza aparente e (b) Propriedades de tração, ambas em função da temperatura de sinterização [6].

Nota-se que a partir de 525 °C, como mostra a Figura 23a, um aumento foi observado na dureza também, quando realizada uma semana após a sinterização. Esse aumento da dureza foi associado a uma resposta de envelhecimento natural após sinterização, comumente observada em ligas de alumínio M/P [6]. A resistência mecânica da liga inicialmente aumentou com o aumento da temperatura e isto continuou até a temperatura de 560 °C. A partir desta, houve um decréscimo das propriedades de tração, mantendo a tendência constatada anteriormente com os dados de dureza e de densidade. Acredita-se que esse fato tenha ocorrido pelo excesso de fase líquida e microestrutura mais grosseira. As propriedades melhores de tração foram em amostras sinterizadas a 560 °C, durante 60 min (estado T1) [6]:

Resistência à tração = ~206 MPa,

Módulo de Young = ~83 GPa e

Deformação total = ~1%.

3.1.5 Tratamento térmico da Alumix-231

Heard et al. [6] otimizaram o tratamento térmico de envelhecimento da liga Alumix 231, que consistiu de uma solubilização a 520 °C por 1 h, seguido de uma têmpera em água e o endurecimento por precipitação via envelhecimento artificial (T6) a 160 °C. Foi possível perceber o efeito do envelhecimento artificial nas propriedades de tração da liga, pois impactou em uma ligeira diminuição do módulo de Young e da ductilidade, equilibrada por um aumento considerável na resistência à tração, de ~206 MPa (estado T1-sinterizado), para ~ 350 MPa (estado T6-envelhecido), como mostra a Figura 24.

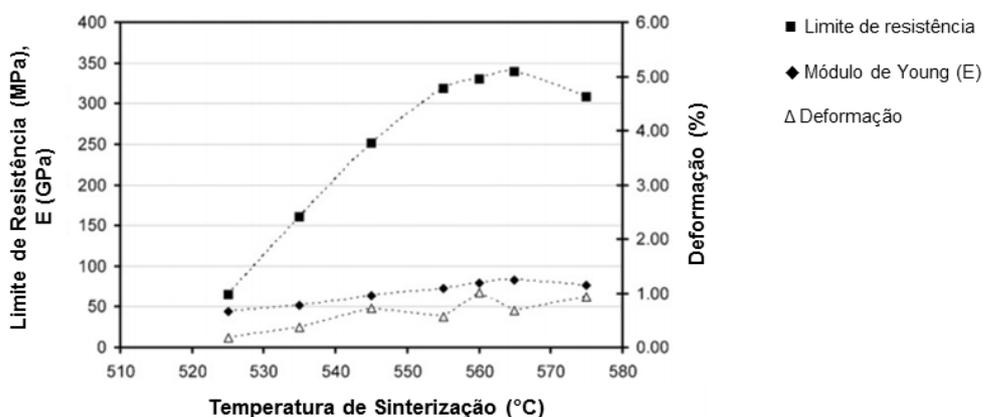


Figura 24 - Propriedades de tração em função da temperatura de sinterização para Alumix-231 envelhecida artificialmente (T6) [6].

A microestrutura da liga Alumix-231 após o envelhecimento artificial a 160 °C/8h (Figura 25) apresentou fase cinza escura, relacionada ao Al puro (ponto 1), fases com contraste claro no sinal de elétrons retroespalhados (ponto 3), possivelmente, referentes aos precipitados intermetálicos (θ -CuAl₂) e fase Q (Cu₂Mg₈Si₆Al₅). Idealmente esses precipitados foram homoganeamente dispersos dentro dos grãos do alumínio e são os responsáveis pelo aumento da resistência à tração da liga. A fase de cor cinza clara foi determinada como silício (ponto 2) e estes cristais foram originalmente formados durante a sinterização, e pareciam não ter sido afetados pelo tratamento térmico de envelhecimento artificial [6]. A Tabela

5 mostra composição química da Alumix-231 envelhecida artificialmente, obtida através de EDS [6].

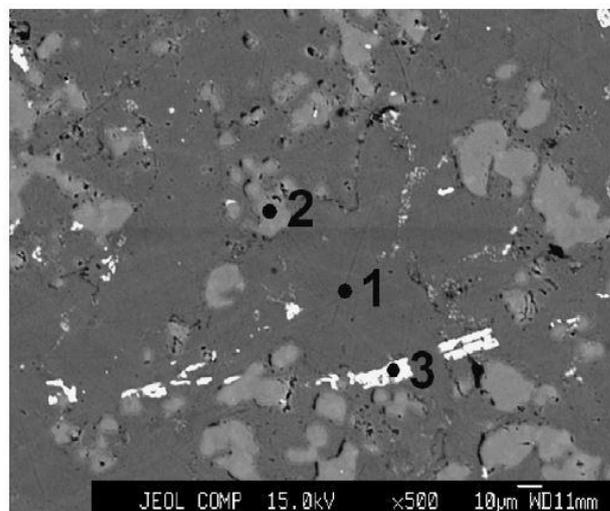


Figura 25 - Micrografia da Alumix-231 envelhecida artificialmente a 160 °C/8h [6].

Tabela 5 - Composição química em porcentagem nos pontos identificados na micrografia da Alumix-231 envelhecida artificialmente [6].

Ponto	Al	Si	Cu	Mg	Fe
1	95,43	1,21	2,78	0,57	0,01
2	1,93	97,69	0,33	0,02	0,03
3	95,18	1,37	2,92	0,49	0,04

A Figura 26 mostra a curva de envelhecimento realizada a partir de vários tempos a 160 °C. A prática recomendada pela Ecka Granules para envelhecer artificialmente a Alumix-231 é a 160 °C por 10 h. Um estudo do comportamento da dureza após o envelhecimento artificial da liga em 160 °C, mostrou que após o envelhecimento por 24 h foi obtida uma dureza máxima de ~ 83HRB, porém o envelhecimento artificial por ~8 h produziu uma amostra com aumento significativo da dureza (~80HRB), que foi considerado ótimo, por ser mais econômico, para envelhecer a liga Alumix-231 [6].

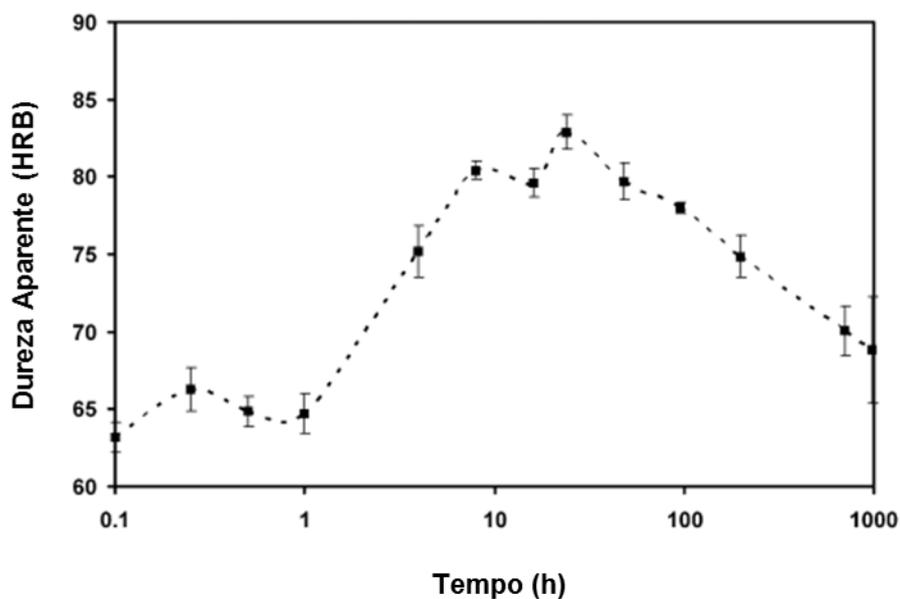


Figura 26 - Curva do envelhecimento artificial (dureza vs. tempo) da Alumix-231 a 160 °C [6].

As propriedades mecânicas da liga (dureza e tração) aumentaram, principalmente, devido à formação de precipitados do tipo θ (CuAl_2) e a uma segunda fase que permaneceu desconhecida [6], que mais tarde foi desvendada por Arribas et al. [36] como fase Q ($\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6\text{Al}_5$).

3.2 Compósitos de Matriz Metálica à Base de Alumix-231

Callioglu et al. [38] investigaram os efeitos da prensagem a frio e da extrusão na densidade e nas propriedades mecânicas dos CMMs à base de Alumix-231, reforçados com partículas de SiC e B_4C (5%, 10% e 20%p). Foi feita uma comparação entre amostras prensadas a frio (CP), sob uma pressão de 600 MPa, e entre amostras extrudadas a quente (EXTR), sob uma temperatura de 565 °C via M/P. A Figura 27 ilustra a evolução da porosidade dos compósitos em função da fração volumétrica.

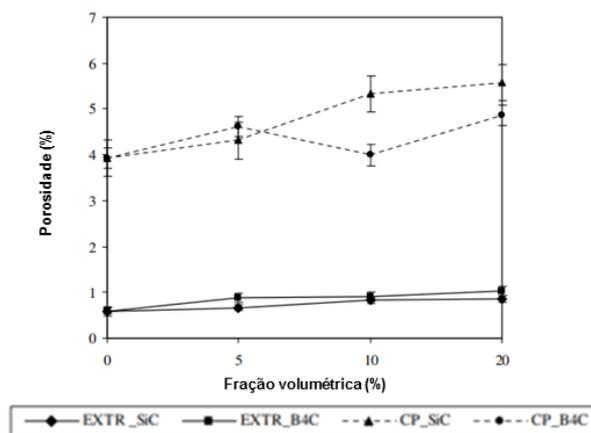


Figura 27 - Relação entre fração volumétrica e porosidade [38].

Como visto, a porosidade é maior para as amostras dos compósitos prensados a frio (CP), em relação às amostras extrudadas a quente (EXTR). O B₄C demonstrou ser o reforço cerâmico mais eficiente, com relação à densificação das amostras do CMM extrudado, indicando que a extrusão melhora a densidade das amostras [38].

A Figura 28 mostra os efeitos da adição de SiC e de B₄C na dureza dos compósitos e o que pôde ser observado é que houve a mesma tendência constatada na Figura 27, na qual amostras extrudadas exibiram menores porosidades, e, deste modo, proporcionaram aumentos significativos na dureza dos compósitos, com o aumento da fração volumétrica das partículas de SiC e B₄C, em relação às amostras prensadas a frio (CP) [38].

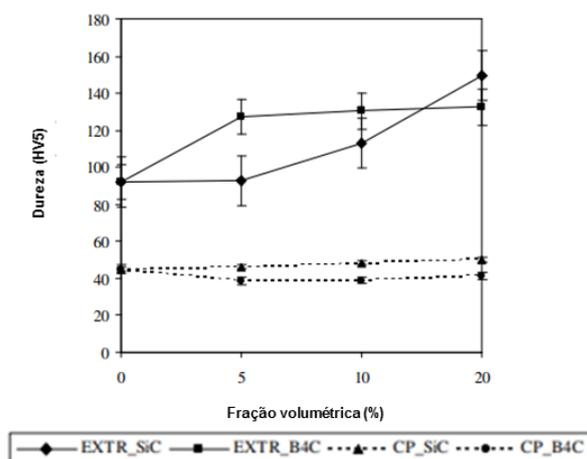


Figura 28 - Variações de dureza versus fração volumétrica de SiC e B₄C dos CMMs extrudados e prensados a frio [38].

A Figura 29 mostra que a resistência à tração dos corpos de prova extrudados (EXTR) da Alumix-231 aumentou cerca de 90%, em relação aos corpos de prova prensados a frio (CP). Já o efeito da adição de 5, 10 e 20 vol.% de SiC e B₄C de partículas cerâmicas foi prejudicial ao limite de resistência à tração das amostras dos CMMs extrudados (EXTR) e prensados a frio (CP), em relação à resistência da Alumix-231 [38]. Segundo os autores, essa redução teria ocorrido por conta de ambas as cerâmicas serem mais frágeis do que a matriz, o que provocou a fratura das partículas de SiC e B₄C durante a extrusão e a prensagem a frio.

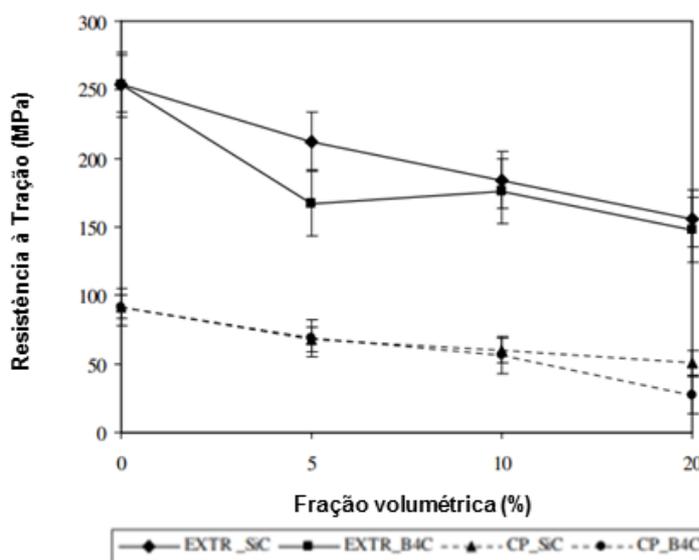


Figura 29 - Fração volumétrica versus resistência à tração dos CMMs [38].

Rudianto et al. [39] estudaram o comportamento de sinterização para a otimização da densidade e das propriedades mecânicas do CMM composto de A359 (Al-9Si-0.5Mg-0.2Cu-0.2Fe-0.2Ti) e 20 vol.% de partículas de SiC de 12µm. Além disso, avaliaram o efeito da adição de 25%, 50% e 75%p de Alumix-231 substituindo a liga A359/20 vol.% de SiC, após o tratamento térmico de envelhecimento artificial (estado T6). A Figura 30 mostra o efeito da adição de Alumix-231 na densidade verde dos compósitos (A359/20 vol.% de SiC + 25%, 50% e 75%p de Alumix-231) após a prensagem a 700 MPa.

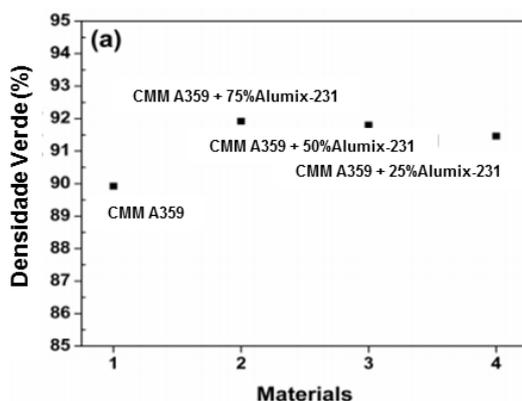


Figura 30 - Densidade do corpo verde da matriz (A359/20 vol.% de SiC) e dos CMMs (A359/20 vol.% de SiC + 25%, 50% e 75%p de Alumix-231) [39].

O CMM de A359 com adição de 75% de Alumix-231 na matriz teve a maior densidade verde relativa (92% da densidade teórica). Isso pode indicar que a Alumix-231 melhorou a compressibilidade da liga, já que sua composição química contém 1,5%p de cera, o que melhora a fluidez do pó [39].

Em seguida, os corpos verdes foram sujeitos, primeiramente, a um pré-aquecimento a 400°C por 30 min para deslubrificação e depois sinterizados em forno tubular sob fluxo de gás nitrogênio de altíssima pureza na faixa de temperatura de 550-565°C por 1 hora. A densidade sinterizada foi medida pelo Princípio de Archimedes (Figura 31a) e as propriedades mecânicas obtidas através de ensaio de Dureza Rockwell (HRB), conforme mostrado na Figura 31b [39].

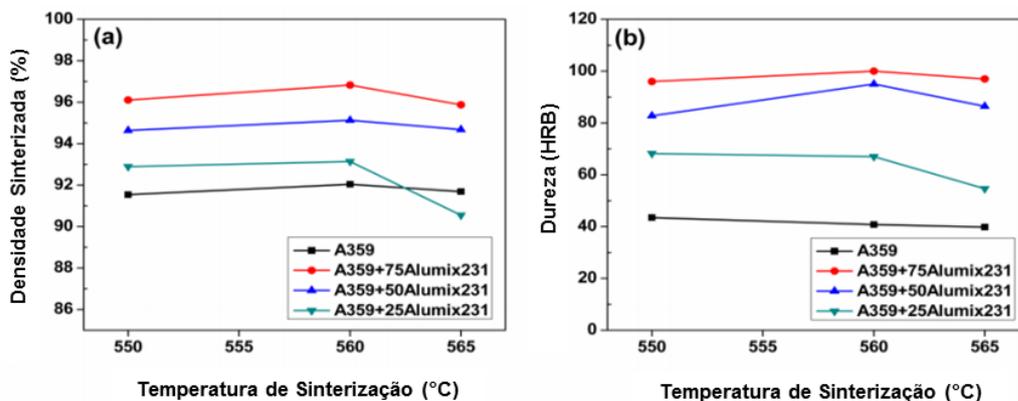


Figura 31 - (a) Densidade sinterizada e (b) Dureza dos CMMs (A359/20 vol.% de SiC + 25%, 50% e 75%p de Alumix-231) em função da temperatura de sinterização [39].

As condições de sinterização do CMM A359 foram aprimoradas com aumento da quantidade de Alumix-231 (75%), sob uma temperatura de 560 °C por 1 hora. Nestas condições, houve uma melhor densificação (96,83%) e a resposta ao ensaio de dureza dessa composição também foi a mais alta, cerca de 100 HRB, o que significa que a quantidade de SiC no compósito, também, melhora as propriedades mecânicas.

Após o envelhecimento artificial dos CMMs reforçados com 75% de Alumix 231, um aumento significativo da dureza foi observado, 50 HRD, como mostra a Figura 32a. A Figura 32b mostra uma comparação entre os picos detectados na Difração de Raios-X das amostras sinterizadas (T1) e envelhecidas artificialmente (T6). Foram detectadas as fases Al, Si, SiC e CuAl_2 , em ambas as condições de processamento (T1 e T6), porém, segundo os autores, após o envelhecimento, a fase dominante detectada foi relacionada ao precipitado de endurecimento (CuAl_2) da liga [39].

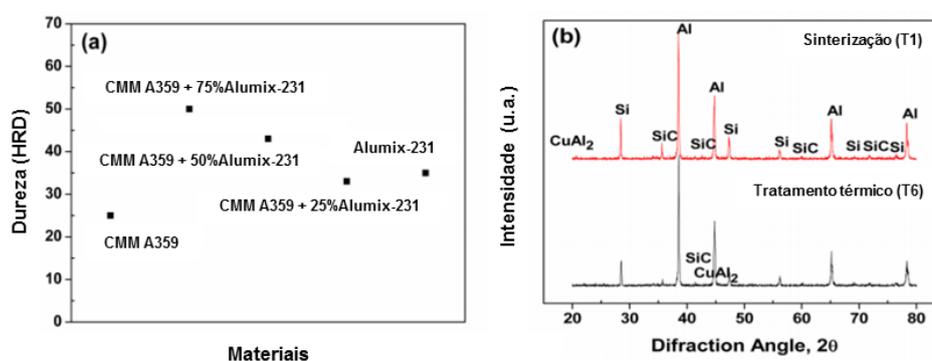


Figura 32 - (a) Dureza e (b) DRX da matriz (A359/20 vol.% de SiC) e dos CMMs (A359/20 vol.% de SiC + 25%, 50% e 75%p de Alumix-231) [39].

Ates et al. [40] desenvolveram compósitos de Alumix-231 reforçados com 5, 10 e 15% em peso dos reforços, Al_2O_3 e B_4C , pela rota da metalurgia do pó (pós foram prensados uniaxialmente a 600 MPa e sinterizados 640 °C sob uma atmosfera de argônio). O objetivo deste estudo foi avaliar a soldabilidade de tais compósitos por soldagem Tungsten Inert Gas (TIG).

Bang et al. [37] estudaram as microestruturas e as propriedades mecânicas, focando no comportamento de desgaste, de um compósito (Al-9Si/20%p SiC + Alumix-231) processado pela M/P, sinterizado por prensagem a quente no vácuo (3×10^{-6} torr) a 70 MPa e temperaturas de 480-600 °C. A Figura 33 mostrou que com o aumento da temperatura de sinterização, a densidade relativa também aumentou rapidamente até 560 °C quase atingindo a densidade teórica.

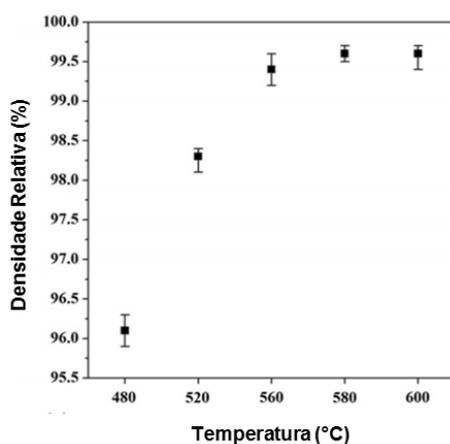


Figura 33 - Temperatura versus densidade relativa [37].

A figura 34 ilustra o comportamento mecânico em relação à faixa de temperatura de sinterização (480-600 °C). Na temperatura ideal de sinterização (580 °C/1h), a resistência à tração máxima (UTS) atingiu o valor mais elevado de 230 MPa, enquanto a deformação aumentou para 5,24% [37].

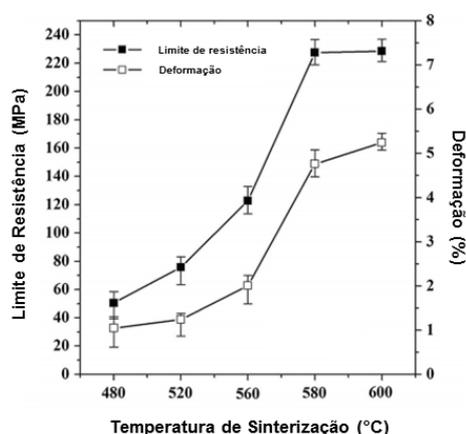


Figura 34 - Temperatura de sinterização versus resistência à tração [37].

3.3

Compósitos de Matriz Metálica com reforço de Sílica Fundida

O CMM à base de Al-12%Si, com composição nominal apresentada na Tabela 6, desenvolvido por fundição sob agitação, é amplamente utilizado para aplicações automotivas [4].

Tabela 6 - Composição química nominal da liga Al-Si [4].

Elementos	Zn	Mg	Si	Cu	Fe	Ni	Mn	Al
Composição (p%)	0,01	1,0	12,0	0,8	0,2	1,0	0,04	84,95

A liga Al-12%Si foi reforçada com 3, 6, 9 e 12 p.% Quartzo (SiO_2) com o intuito de investigar as propriedades mecânicas e o coeficiente de expansão térmica. O efeito da adição do Quartzo nas propriedades mecânicas dos CMMs é mostrado na Tabela 7 [4]:

Tabela 7 - Propriedades mecânicas da liga matriz e dos CMMs [4].

Material	Dureza (HV)	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Deformação (%)
Matriz	80	172	68	2,3
3 vol.% de SiO_2	109	192	82	2,1
6 vol.% de SiO_2	117	241	84	1,8
9 vol.% de SiO_2	125	257	89	1,4
12 vol.% de SiO_2	119	243	86	1,4

Na medida que foi aumentando a incorporação de partículas duras da cerâmica na matriz, o aumento das propriedades mecânicas (dureza e resistência à tração) dos compósitos (3, 6, 9 e 12 vol.% de SiO_2) foi observado [4]. No entanto, foi concluído que as propriedades mecânicas foram maiores para o compósito Al-Si/9 vol.% SiO_2 , em relação à liga pura e aos outros CMMs, exceto a deformação.

O Coeficiente de Expansão Térmica (CET) é um dos principais parâmetros que influenciam a estabilidade dimensional do compósito. A variação do CET nos

CMMs é uma função do conteúdo de reforço. A incompatibilidade entre a matriz e o reforço de diferentes tamanhos, formas e orientações também leva a variações no CET. A Tabela 8 mostra os CETs obtidos em diferentes temperaturas para os CMMs fundidos com diferentes volumes (%) de conteúdo de reforço [4].

Tabela 8 - Coeficiente de expansão térmica dos CMMs [4].

CMMs	Temperatura (°C)	Coeficiente de Expansão Térmica ($\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$)
Al-12%Si + 3%p Quartz	100 / 250	21,78 / 36,28
Al-12%Si + 6%p Quartz	100 / 250	20,34 / 35,17
Al-12%Si + 9%p Quartz	100 / 250	19,78 / 34,82
Al-12%Si + 12%p Quartz	100 / 250	17,77 / 33,84

Concluiu-se que a resistência e a dureza aumentaram com o aumento do conteúdo de quartzo (SiO_2) e o CET do compósito diminuiu linearmente com o aumento do teor de quartzo, até ~ 37 % com relação ao CET da matriz. Foi observado também que os valores mais baixos de CET dos CMMs desenvolvidos na presente investigação os tornam adequados para aplicações automotivas [4].

Num outro estudo recente [41] foram desenvolvidos CMMs à base de liga de alumínio LM13, constituída pela composição química, como mostra a Tabela 9, reforçados com 9%, 12% e 15%p sílica fundida, utilizando o método de fundição sob agitação. Foi concluído que na microestrutura desses compósitos ocorreu uma distribuição uniforme de partículas de sílica na matriz e que houve um aumento do valor de dureza de 86,2 HV (matriz) para 97,7 HV (15 p.%).

Tabela 9 - Composição química nominal da liga LM 13 [41].

Elementos	Si	Cu	Mg	Mn	Fe	Ni	Zn	Pb	Ti	Al
Composição (p%)	11,76	0,92	0,27	0,02	0,17	0,03	0,05	0,04	0,007	Restante

3.4 Cerâmicas utilizadas para reforçar ligas de alumínio

Yang et al. [42] utilizou 10 vol.% de $\text{ZrMgMo}_3\text{O}_{12}$ (uma fase com expansão térmica próxima a zero) para desenvolver um compósito de matriz metálica à base de 2024Al (3.852% Cu, 1.62% Mg, 0.042% Mn, 0.183% Fe, 0.087% Si, 0.2% Zn e restante de Al). Amostras do CMM foram então sinterizadas de 500 a 530 °C por 1h. Em seguida, as amostras sinterizadas foram finalmente solubilizadas por 2 h a 495 °C, temperadas em água e envelhecidas a 190 °C por 8 h. Os autores investigaram o efeito da temperatura de sinterização na densidade, na dureza e na expansão térmica dos compósitos 2024Al / $\text{ZrMgMo}_3\text{O}_{12}$ p. Os resultados experimentais mostraram um aumento da densidade e da dureza do compósito, à medida que foi aumentada a temperatura de sinterização até ter sido alcançada a temperatura de 520 °C. Os valores máximos atingidos para a densidade e para a dureza foram, respectivamente, de $\sim 2,92 \text{ g cm}^{-3}$ (Figura 35a) e de $\sim 150 \text{ HV}$, aumento de 23% em relação à liga pura, como mostra a Figura 35b. O estudo mostrou também que com o aumento da temperatura de sinterização, os CETs dos compósitos diminuíram continuamente para a faixa de temperaturas entre 40 e 150 °C ($15,4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) e de 150 a 300 °C ($20,1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), de acordo com a Figura 35a. Esses valores diminuíram, respectivamente, em 32% e 17%, em relação ao CET da liga pura.

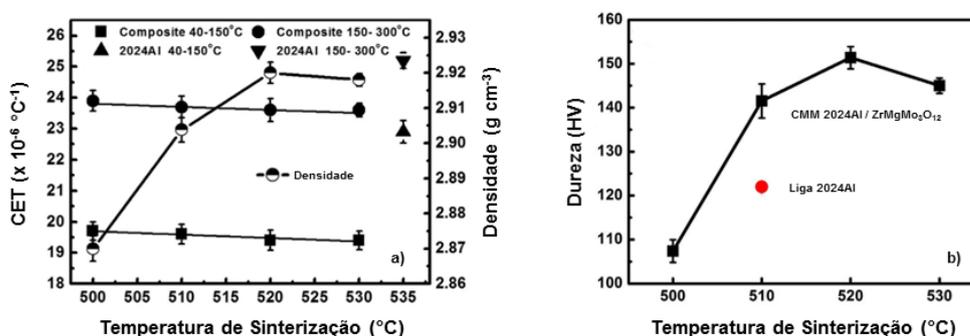


Figura 35 - Efeito da temperatura de sinterização, em (a) Densidade e CETs, e (b) Dureza, do compósito 2024Al/ZrMgMo₃O₁₂p [42].

Zhang et al. [43] desenvolveu compósitos à base de uma liga Al-Si (4032Al) cuja composição nominal está listada na Tabela 10. Os compósitos 4032Al/SiCp foram reforçados com altos conteúdos de SiC até 50, 60 e 70 vol.% e foram fabricados por tecnologia de fundição.

Tabela 10 - Composição química nominal da liga 4032Al [43].

Elementos	Si	Cu	Mg	Fe	Ni	Zn	Al
Composição (p%)	11,99	0,5-1,3	0,8-1,3	1,0	0,5-1,3	0,25	Restante

A dureza Brinell dos compósitos aumentou com o aumento da fração volumétrica de SiC, de 188,8 HB para 258,0 HB, respectivamente, para os CMMs com adição de 50 e 70 vol.% SiC. Com relação à expansão térmica, o CET linear foi quantificado na faixa de temperatura de 20-100 °C, e os valores obtidos variaram de 8,3 a 10,8 x 10⁻⁶ °C⁻¹, respectivamente, para os CMMs com adição de 70 e 50 vol.% de SiC, respectivamente [43].

Lei et al. [44] desenvolveu um compósito à base de alumínio puro com adição de partículas de 3 µm e 50 nm de Al₂O₃ nas proporções volumétricas conforme indicando na Tabela 11.

Tabela 11 - Composição química nominal do compósito [44].

Materiais	Composição (vol.%)			Densidade relativa (%)	Dureza (GPa)
	Al	50 nm Al ₂ O ₃	3 µm Al ₂ O ₃		
AA-1	90	5	5	98,8	1,8
AA-2	85	5	10	98,6	1,9
AA-3	85	10	5	98,7	2,5
AA-4	80	10	10	98,3	2,3

A Figura 36 mostra uma comparação entre os CETs dos quatro compósitos desenvolvidos à base de Al, com adição de 10, 15 e 20 vol.% de Al_2O_3 . Observa-se que o compósito AA-4 exibe um menor CET, em relação ao CMM AA-1, uma redução de 20,75 para $17,80 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, equivalentes, respectivamente, a 13,54 % e 25,83 %, em relação à matriz pura [44].

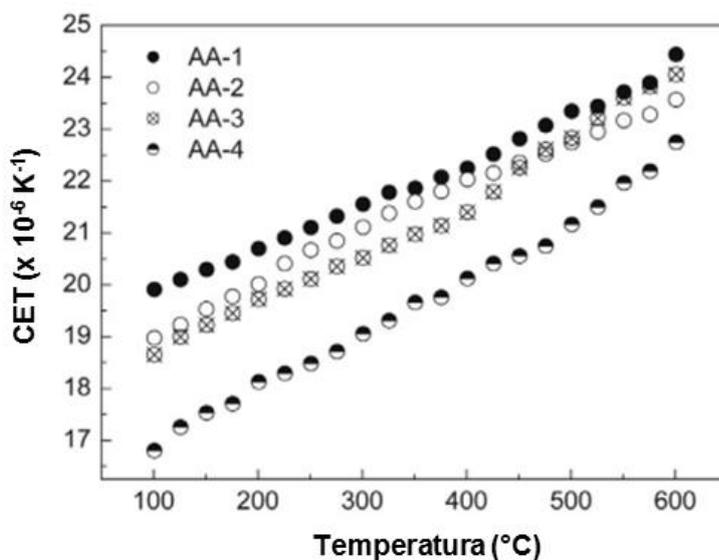


Figura 36 - CET versus temperatura de diferentes compósitos [44].

Chen et al. [45] desenvolveu compósitos à base da liga 2024Al (Al-4.79% Cu-1.49% Mg-0.611% Mn-0.245% Fe-0.168% Si-0.068% Zn-0.049% Cr-0.046% Ti-0.013% Ni) reforçados com 45 vol.% de partículas de Si_3N_4 . Essa cerâmica se caracteriza por uma boa resistência térmica e estabilidade química, alta resistência mecânica e dureza, boa resistência ao desgaste, fluência e corrosão. As condições de envelhecimento dos compósitos foram investigadas para avaliar o efeito nas propriedades mecânicas e na expansão térmica. As amostras foram solubilizadas a $495 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h e então temperadas em água. Em seguida, foram envelhecidas a 130, 160, 190 e $220 \text{ }^\circ\text{C}$ por períodos de até 100 h, respectivamente. A Figura 37a mostra que a dureza diminui com o aumento da temperatura de envelhecimento, tanto para a liga 2024Al, como para o compósito 2024Al/ Si_3N_4 p. A dureza máxima alcançada foi de 133 HB e 450 HB, respectivamente, para a matriz e para o compósito na condição T6, quando envelhecido a $130 \text{ }^\circ\text{C}$. Já a resistência à tração atinge o

máximo de 360 MPa na temperatura de envelhecimento de 160 °C, como mostra a Figura 37b. Em temperaturas mais altas do tratamento de envelhecimento (190 e 220 °C), uma redução das propriedades mecânicas (dureza e tração) do compósito 2024Al/Si₃N₄p foi observada.

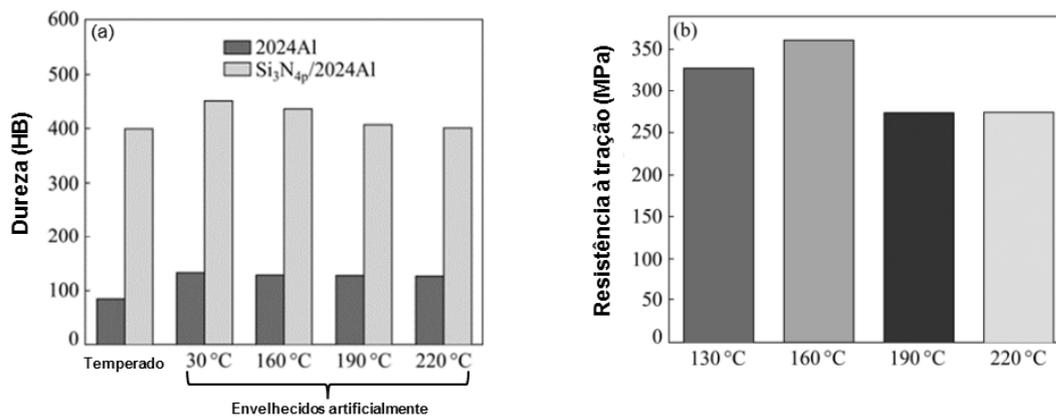


Figura 37 - Propriedades mecânicas da matriz e do compósito: (a) Dureza Brinell e (b) Resistência à tração [45].

A Figura 38 mostra o comportamento da expansão térmica de três materiais: a liga pura 2024Al envelhecida e o compósito 2024Al/Si₃N₄p na condição fundida e envelhecida. O menor CET alcançado, quantificado na faixa de temperatura entre 20 °C e 100 °C, foi de $10,4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para o compósito envelhecido. Em suma, o compósito 2024Al/Si₃N₄p envelhecido artificialmente apresentou boas propriedades mecânicas, CET compatível com aço e alta estabilidade dimensional, devido a uma baixa tensão interna [45].

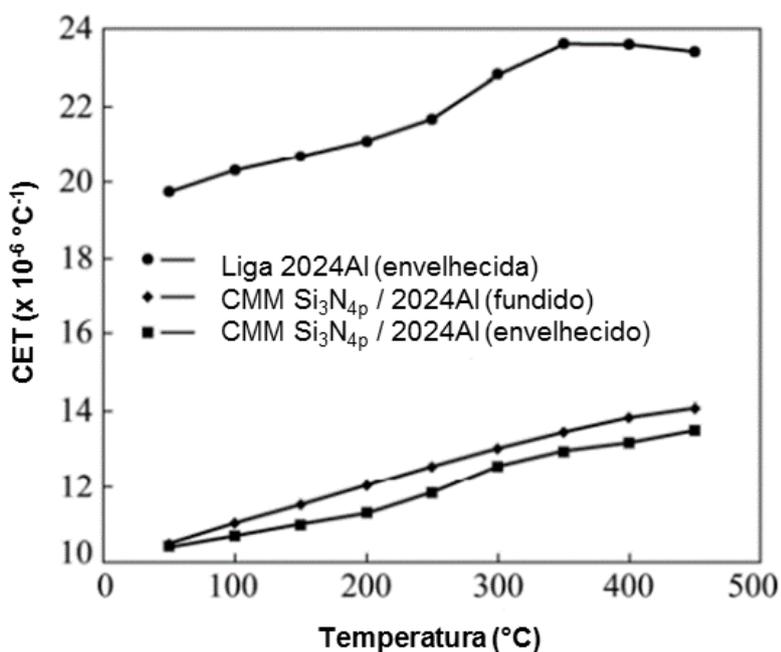


Figura 38 - Comportamento de expansão térmica do compósito 2024Al/Si₃N₄p e liga 2024Al [45].

4 Objetivos

4.1 Objetivo geral e específico

O objetivo geral deste estudo é desenvolver, através da metalurgia do pó, CMM à base de uma liga de Al-Si (Alumix-231) e uma cerâmica (sílica fundida) no intuito de reduzir o Coeficiente de Expansão Térmica (CET) com relação ao da matriz, mantendo o compósito com as propriedades (densidade e dureza), ao menos no nível da matriz.

Mais especificamente, nosso objetivo é controlar o CET linear do compósito de modo que seja menor ou igual a $13 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (CET do ferro fundido), visando sua aplicação potencial como um substituto para componentes de ferro fundido utilizados na indústria automotiva.

5

Efeitos da adição de sílica fundida na expansão térmica, densidade e dureza de compósitos à base da Alumix-231

5.1

Introdução

Ao longo das décadas, a transição de ligas mais densas à base de ferro para ligas mais leves continuou a ganhar mais atenção especialmente nas indústrias automotiva e aeroespacial, devido à crescente demanda por redução de peso, maior economia de combustível e, portanto, veículos menos poluentes. Para serem consideradas para esses fins, as ligas leves devem ter propriedades mecânicas suficientemente altas (tais como, dureza e resistência à tração) e, em alguns casos, coeficientes de expansão térmica bem controlados [1–3,26,34,48]. A necessidade de novos materiais capazes de atender requisitos cada vez mais rigorosos levou ao desenvolvimento, nas últimas duas décadas, de compósitos de matriz metálica (CMMs) de baixo peso. O alumínio e suas ligas estão entre as principais matrizes em tais CMMs, pois são materiais leves e de alto desempenho com aplicações potenciais e eficazes nas indústrias automotiva, aeroespacial, eletrônica e militar [5,24,49,50]. A metalurgia do pó (M/P) é considerada uma técnica adequada na produção desses compósitos, principalmente devido às temperaturas de processamento mais baixas, em comparação com as técnicas de fundição, e devido à distribuição mais uniforme das partículas de reforço dentro da matriz [51].

Uma das ligas leves de Al recentemente lançada no mercado, com densidade tão baixa quanto $2,634 \text{ g cm}^{-3}$ [6], é Alumix-231 com composição química nominal de Al-15Si-2,5Cu-0,5Mg. Esta liga consiste em uma mistura de pó de alumínio puro e uma liga mestre hipereutética (Al-28Si-5Cu-1Mg %p). Quando comparado a outros sistemas de ligas de Al, a família Al-Si é um excelente concorrente, pois oferece menores densidades e coeficientes de expansão térmica (CET) [52], tornando-o potencialmente adequado para diferentes tipos de componentes de precisão na indústria automotiva [53]. Embora o Alumix-231 tenha sido o primeiro sistema comercial baseado em Al-Si a sofrer processamento M/P, a quantidade de dados disponíveis na literatura sobre esta liga ainda é limitada [5,9,12,15–18].

Como o M/P é uma técnica promissora capaz de produzir novos componentes leves, ligas à base de Al-Si processadas dessa forma são consideradas potenciais candidatas para substituir componentes convencionais fundidos e forjados, devido ao baixo desperdício de material, menores temperaturas de processamento e custos, capacidade de produção de formas com geometria complexa e em alta escala de produção, próximo a corpos líquidos, como rodas dentadas, camisas de cilindros, bielas, pistões, etc. [5,9,12,13,15–18]. No entanto, a maioria dessas aplicações, se não todas, requer uma expansão térmica menor do que a normalmente apresentada pelas ligas de Al e Al puro. Nas ligas de Al-Si o valor do CET é geralmente controlado pelo teor de Si, pois seu incremento reduz, proporcionalmente, o CET linear. Odone et al. [52] relataram que o alto teor de silício (~ 14 p.%) em Alumix-231 reduz o CET linear para aproximadamente $18,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, de cerca de $23 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, como geralmente relatado para alumínio puro.

Na tentativa de aumentar o portfólio de Alumix-231, cerâmicas rígidas foram adicionadas para reforçar a liga, principalmente para aumentar suas propriedades mecânicas (dureza, tração e resistência ao desgaste). Callioglu et al. [38] investigaram os efeitos da prensagem uniaxial a frio (600 MPa) e extrusão a quente (565 °C, via M/P) nas microestruturas e propriedades mecânicas (dureza e resistência à tração) do CMM à base de Alumix-231, reforçado com partículas de SiC e B₄C (5, 10 e 20 p.%). Concluiu-se que a adição de SiC e B₄C juntamente com o processo de extrusão foram benéficos para a densificação (< 1% de porosidade) e dureza dos compósitos. Por exemplo, o compósito reforçado com 20% em peso de SiC, apresentou a maior dureza, próxima a 150 HV5.

Na pesquisa realizada por Rudianto et al. [39] foram estudadas as condições de sinterização do A359 (Al-9Si-0,5Mg-0,2Cu-0,2Fe-0,2Ti) com 20% em peso de SiC, e o efeito da adição de 25%, 50% e 75% em peso de Alumix-231, substituindo parcialmente o A359, para propriedades mecânicas foi avaliado adicionalmente. As amostras foram compactadas a 700 MPa e os corpos verdes sinterizados a 560 °C por 1 h. O CMM com adição de 75% em peso de Alumix-231 apresentou a maior densidade relativa verde (92%) e também apresentou a maior densidade (96,8%) após a sinterização. A resposta ao teste de dureza deste compósito foi próxima de 100 HRB, na condição T1, e de 50 HRD na condição envelhecida (T6), superior aos demais CMMs.

Bang et al. [37] desenvolveu um CMM à base de Alumix-231, reforçado com o pó composto de Al-9Si/20 vol% de SiC, pela rota de processamento M/P. Os autores investigaram a microestrutura e as propriedades mecânicas dos corpos de prova de CMM, quando sinterizados a 580 °C/1h, e encontraram uma alta densidade (~ 99 %), alta resistência à tração (230 MPa) e um aumento de 5,24% no alongamento.

A sílica fundida é um sólido amorfo de baixo custo, caracterizado por expansão térmica próxima de zero ($0,54 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$, 0-800 °C) [55], baixa condutividade térmica, baixa densidade (~ 2,25 g cm⁻³) e uma alta resistência ao choque térmico [56]. No entanto, a resistência mecânica relativamente baixa desta cerâmica é insuficiente para atender alguns requisitos, principalmente para aplicação em aviões hipersônicos [55]. A sílica fundida também é caracterizada por um módulo de Young relativamente baixo (72 GPa) [41]. Embora a sílica fundida tenha algumas limitações, no que diz respeito às propriedades mecânicas, ela tem sido usada para reforçar ligas à base de Al-Si, e tem dado bons resultados em termos de aumento de dureza e microestruturas uniformes [41,57]. O estudo conduzido por Magesh et al. [41] relataram o desenvolvimento de CMMs à base da liga de alumínio LM13 (Al-12Si), reforçada com 9, 12 e 15 p.% de sílica fundida, pelo método de fundição. Como consequência, foi medido um aumento na dureza de 86,2 HV (matriz) para 97,7 HV (15 p.% de sílica fundida).

Hemanth [57] usou liga de Al A356 (Al-7Si-0,4Mg-0,2Cu-0,2Fe-0,1Zn-0,1Mn) e 3, 6, 9 e 12 p.% de sílica fundida para desenvolver um CMM por fundição do material da matriz. Partículas de sílica fundida, pré-aquecidas a 500 °C, foram introduzidas uniformemente no metal fundido. A microestrutura, dureza e comportamento ao desgaste dos compósitos fundidos resultantes foram estudados e um aumento de dureza foi confirmado com a adição de sílica fundida em comparação com a liga pura.

No entanto, nem Magesh et al. [41] nem Hemanth [57] investigaram o efeito da sílica fundida sobre o CET das matrizes à base de Al-Si estudadas.

Portanto, o objetivo principal deste estudo foi preparar, por meio de M/P, pastilhas do tipo T1 dos CMMs à base da Alumix-231 com adição de diferentes porcentagens volumétricas de sílica fundida (5, 10, 15 e 20 vol.%) a fim de reduzir seu CET linear, sem comprometer densidade baixa e a dureza, inerentes à Alumix-231.

5.2 Materiais e métodos

5.2.1 Materiais

O pó de Alumix-231 foi adquirido da Kymera International (Alemanha). As partículas de pó têm formato irregular com tamanhos de 90 μm (D50). De acordo com o fabricante, a densidade teórica da liga é de 2,677 g cm^{-3} com ponto de fusão de 570 $^{\circ}\text{C}$. A composição química nominal de Alumix-231 é apresentada na Tabela 12.

Tabela 12 - Composição química nominal da Alumix-231, de acordo com o fabricante.

Elemento Químico	Al	Si	Cu	Mg	Licowax C P (Lubrificante em pó)
Peso (%)	80,16	15,10	2,80	0,50	1,44

O pó de sílica fundida foi adquirido da Dupré Minerals (Reino Unido), com pureza > 99,8%. As partículas de pó têm forma poligonal com tamanhos de 14-18 μm (D50). De acordo com o fabricante, a densidade teórica da sílica fundida é de 2,250 g cm^{-3} e seu ponto de fusão é superior a 1094 $^{\circ}\text{C}$.

A Tabela 13 mostra as propriedades termomecânicas da Alumix-231 e da sílica fundida.

Tabela 13 - Propriedades termomecânicas da Alumix-231 e da sílica fundida.

Material	Módulo de Young (GPa)	Módulo de Cisalhamento (GPa)	Módulo Volumétrico (GPa)	Coefficiente de Poisson	Coefficiente de Expansão Térmica ($\times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$)	Densidade (g cm^{-3})
Alumix-231	83 [6]	31,13 ^a	83,00 ^b	0,33	18,50 [52]	2,668 [39] / 2,634 [6]
Sílica fundida	72 [41]	31,00 ^a	41,00 ^b	0,17	0,54 [55]	2,250 [56]

a,b - cálculos usando as relações entre constants elásticas.

As amostras dos CMMs Alumix-231/5 a 20 vol.% de sílica fundida foram preparadas através da M/P e caracterizadas, conforme o fluxograma (Figura 39).

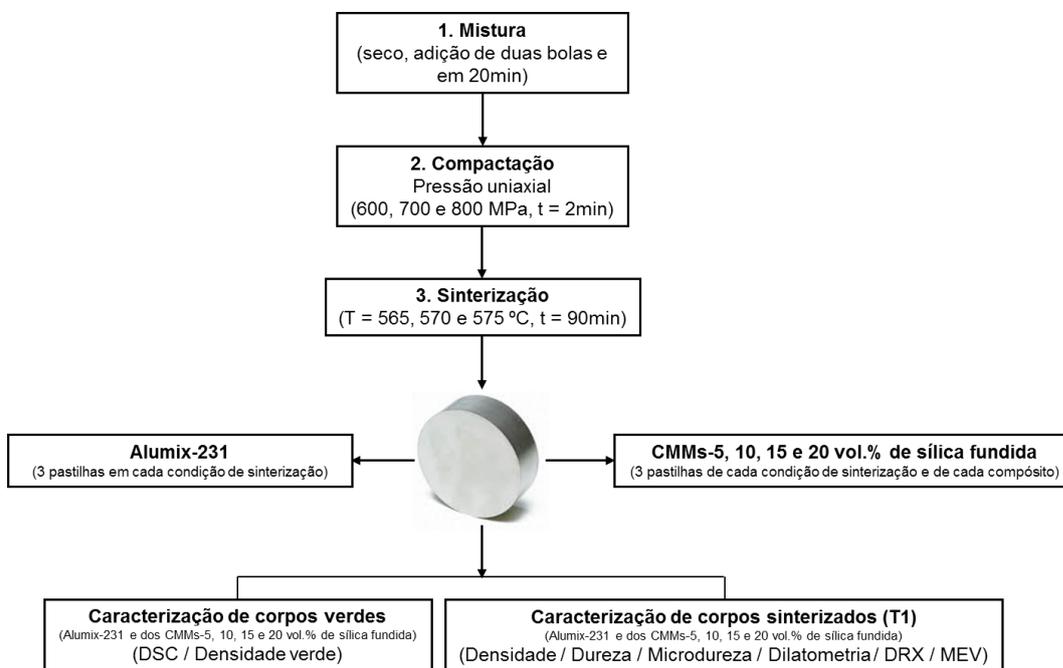


Figura 39 - Processo da M/P e caracterização dos materiais.

5.2.2

Mistura dos pós da Alumix-231 e da sílica fundida

Os pós foram primeiramente pesados em uma balança analítica digital M214Ai da BEL Engineering (com resolução de 0,0001 g e capacidade máxima de 210 g), como mostrado na Tabela 14.

Em seguida, o Alumix-231 e os pós de sílica fundida foram pré-misturados manualmente, por 5 min, em um almofariz de agata. As pré-misturas foram então colocadas em um recipiente de zircônia com capacidade de 5-15 g. Foram adicionadas duas bolas de zircônia com diâmetro de 10 mm e massa de 6,04 g, cada uma, mantendo a relação bola / pó de 2:1. A moagem de bolas foi realizada em um moinho de bolas SPEX 8000M Mixer / Mill por 20 min, a uma velocidade de rotação de 1425 rpm, como mostrado na Figura 40.

Tabela 14 - Preparação dos pós para produção dos CMMs.

Compósito de Matriz Metálica	Fração de Sílica fundida		Massa (g)		
	V_r	W_r	Alumix-231	Sílica fundida	Total
	(Volume)	(Peso)			
Alumix-231 + 5 vol.% Sílica fundida	0,05	0,04	6,0000	0,2663	6,2663
Alumix-231 + 10 vol.% Sílica fundida	0,10	0,09	6,0000	0,5624	6,5624
Alumix-231 + 15 vol.% Sílica fundida	0,15	0,13	6,0000	0,8934	6,8934
Alumix-231 + 20 vol.% Sílica fundida	0,20	0,17	6,0000	1,2648	7,2648

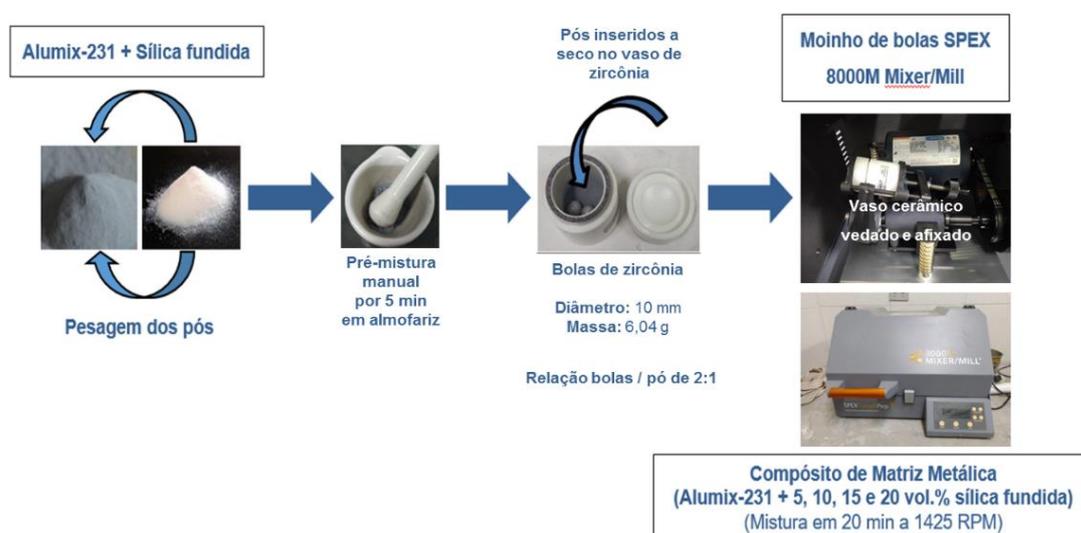


Figura 40 - Representação esquemática do processo de mistura a seco dos CMMs-5 a 20 vol.% de sílica fundida através da moagem com bolas.

5.2.3 Preparação de corpos verdes e sinterizados do CMM

Os pós misturados, identificados como Alumix-231/5, 10, 15 ou 20 vol.% de sílica fundida, foram prensados uniaxialmente a 600, 700 e 800 MPa (Tabela 15), utilizando uma prensa hidráulica uniaxial MARCON MPH-60 (60 Ton), por um tempo estimado de, aproximadamente, 2 minutos, em pastilhas de 16 mm de diâmetro e 4 mm de altura (Figura 41). Foram preparadas 3 pastilhas de cada compósito para cada pressão de compactação.

Tabela 15 - Dados para compactação dos corpos verdes cilíndricos.

Diâmetro (mm)	Raio (mm)	Área (mm²)	Pressão (MPa)	Carga de Compactação (KN)
16,00	8,00	200,96	600	120,58
			700	140,67
			800	160,77

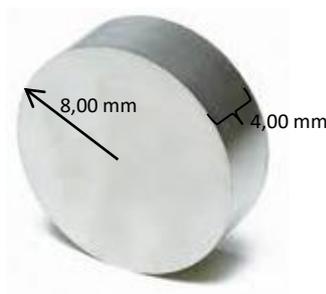


Figura 41 - Corpo verde cilíndrico

Os corpos verdes preparados foram sinterizados em forno tubular da Fortelab para obtenção de compósitos de matriz metálica (CMMs). Primeiramente, corpos verdes foram pré-aquecidos a 410 °C por 30 min para deslubrificação, com fluxo de 2 L min⁻¹ de N₂. Foi aplicada a taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Em seguida, as amostras foram aquecidas, na mesma taxa, e mantidas a 565, 570 ou 575 °C por 90 min em atmosfera de N₂ para a preparação de pastilhas sinterizadas T1. Em seguida, as pastilhas foram resfriadas dentro do forno, de forma controlada, com o mesmo fluxo de N₂ e sob a taxa de resfriamento de 10 °C min⁻¹, até temperatura ambiente.

5.2.4

Caracterização de amostras verdes e sinterizadas do CMM

A análise de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) foi realizada em 12 mg de fragmentos de corpos verdes para definir a temperatura de sinterização. A análise DSC foi realizada em triplicata para garantir a reprodutibilidade dos testes, utilizando-se um Analisador Térmico Simultâneo (STA 6000, Perkin-Elmer) com fluxo de 20 ml min⁻¹ de N₂ na faixa de temperatura entre 25 e 800 °C, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

As amostras de pó para DRX da Alumix-231 pura e CMMs com diferentes porcentagens volumétricas de sílica fundida (5, 10, 15 e 20 vol.%) foram obtidas por trituração, com auxílio de pilão de agata, e moídas manualmente em almofariz de agata até a formação de pós finos. As amostras preparadas foram então montadas em um suporte de amostra de fundo zero. A difração de raios-X (DRX) de pó foi realizada usando um difratômetro de raios-X da Bruker, modelo D8-Advance, com uma voltagem de 40 kV e uma corrente de 30 mA, na faixa de 20 a 45 ° (2θ), com o tempo de aquisição de 5 s com passo de 0,02.

A microestrutura da Alumix-231 pura e CMMs sinterizados foram analisadas em amostras revestidas de carbono por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), usando um equipamento Hitachi TM3000 (Hitachi High-Technologies, Tóquio, Japão), operando no modo de retroespalhamento de elétrons. As amostras dedicadas ao MEV foram lixadas com politriz com lixas (220, 400, 600 e 1000) por 3 minutos, e polidas com pasta de diamante de 9 μm, 6 μm, 1 μm e 1/4 μm por 2 minutos.

As densidades verdes e sinterizada dos pellets foram mensuradas em triplicata e determinadas pelo Princípio de Arquimedes, utilizando uma balança analítica digital M214Ai da BEL Engineering, de acordo com ASTM B962-13 [46].

A dureza Rockwell foi medida usando um Durômetro Pantec RASN-RS nas escalas "B" e "E", usando um penetrador de esfera de aço temperado de 1/16" com uma carga aplicada de 100 Kgf. Cinco medidas foram feitas em cada amostra sinterizada de CMMs, para obter o valor médio e o desvio padrão.

A microdureza Vickers foi medida usando um durômetro Shimadzu HMV-2000, com um indentador na forma de pirâmide de diamante e de base quadrada com um ângulo de 136 ° entre as faces, com um tempo de indentação de 15 s tendo

uma carga aplicada de 2,94 N. Quinze medições foram feitas nas amostras sinterizadas a 565 °C de Alumix-231 e MMCs-5 a 20 vol.% de sílica fundida.

A dilatométrica dos corpos sinterizados de MMC (com as seguintes dimensões: $C = 8 \text{ mm}$ x $E = 4 \text{ mm}$ x $L = 4 \text{ mm}$), cortados usando uma Isomet Buehler 100 com disco de diamante (Figura 42), foi realizada em triplicata usando um dilatômetro Netzsch Dil 402C Pushrod. Primeiramente, o equipamento foi calibrado com um padrão de alumina, fornecido pela Netzsch, com a mesma geometria das amostras sinterizadas. O aquecimento ocorreu a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, com ar atmosférico, na faixa de temperatura de 25 a 500 °C, seguido de resfriamento na mesma taxa até a temperatura ambiente. Os CETs dos corpos de MMC sinterizados foram calculados entre a temperatura ambiente e 400 °C, de acordo com ASTM E228-11 [47].

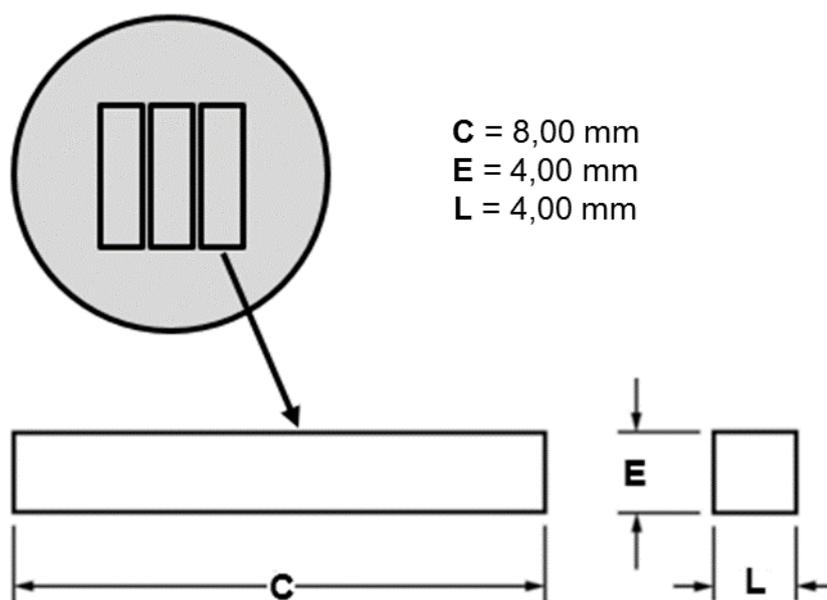


Figura 42 - Representação esquemática para corte da pastilha em amostras para dilatométrica.

5.3 Resultados e discussões

5.3.1 Caracterização por DSC de corpos verdes da Alumix-231 e dos CMMs

A Figura 43 mostra a curva de DSC do corpo verde da Alumix-231 pura, evidenciando a presença de três picos endotérmicos situados em 509, 523 e 580 °C.

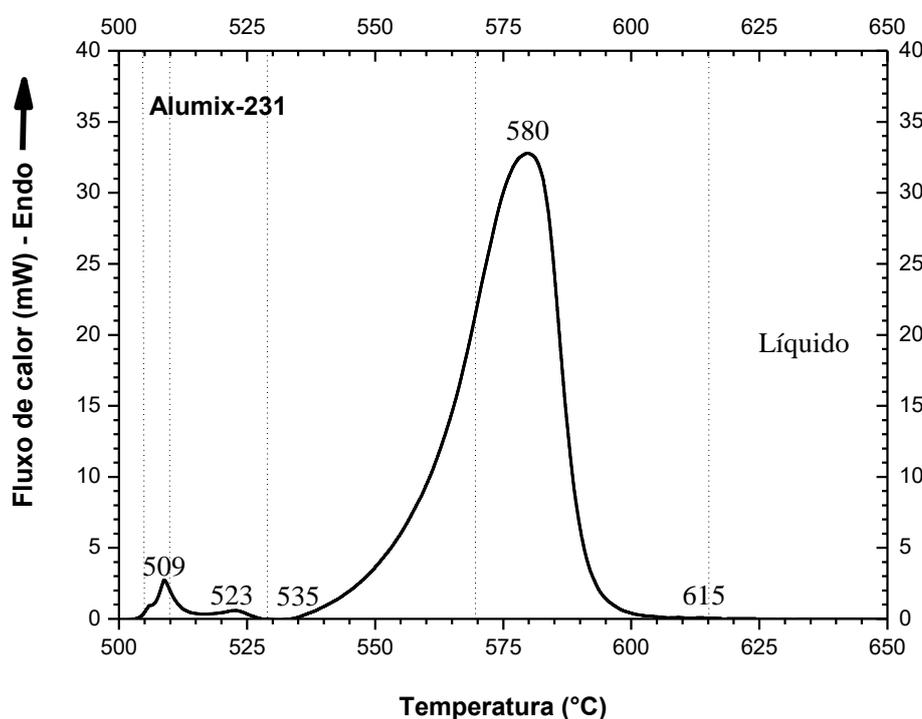


Figura 43 - Curva de DSC do corpo verde da Alumix-231 pura.

Arribas et al. [36] sugeriram que os dois eventos endotérmicos de menor intensidade, localizados a 509 °C e 523 °C, respectivamente (Figura 43), estavam associados à fusão dos compostos intermetálicos, como θ -CuAl₂ e a fase Q (Cu₂Mg₈Si₆Al₅) [37]. Além disso, segundo Arribas et al. [36] o pico endotérmico mais intenso e amplo, com início em ~ 535 °C (Figura 43), seria um indicativo do início da fusão eutética da solução sólida de Al e Si e, concomitantemente, representa o início da sinterização em fase líquida. De acordo com esses autores, as partículas de silício continuaram a fundir até ~ 615 °C, acima do qual a Alumix-

231 é completamente líquido [36], sendo isso confirmado por nossos resultados (Figura 43).

As Figuras 44a e 44b mostram as curvas de DSC dos corpos verdes do CMM com 5 e 10 vol.%, e com 15 e 20 vol.% de sílica fundida, respectivamente.

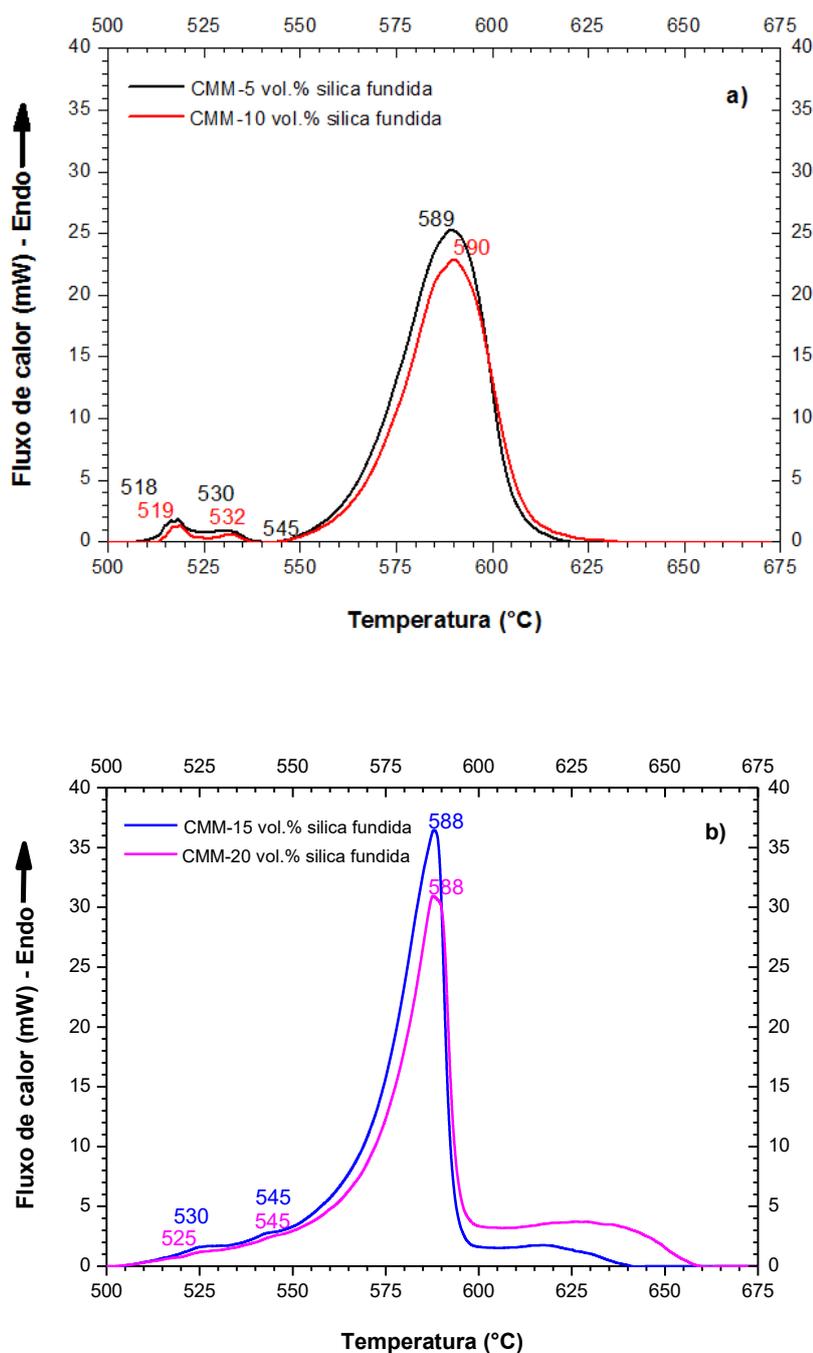


Figura 44 - Curvas de DSC dos corpos verdes do (a) CMM-5 e 10 vol.% de sílica fundida e (b) CMM-15 e 20 vol.% de sílica fundida.

Os picos endotérmicos de CMM-5 e 10 vol.% (Figura 44a) são muito semelhantes entre si e com os picos da curva de DSC da Alumix-231 pura (Figura 43). Por outro lado, os dois primeiros picos endotérmicos observados na Figura 44b foram quase imperceptíveis para o CMM-15 e 20 vol.%. O pico endotérmico mais intenso para CMMs-5 e 10 vol.% (Figura 43a) e para CMMs-15 e 20 vol.% (Figura 44b), situados, respectivamente, a 589 e 590 °C, e a 588 °C, sofreu uma pequena alteração em relação ao pico endotérmico da matriz pura, localizada a 580 °C (Figura 43). Por outro lado, foi observada a extensão da temperatura de fusão principal para as temperaturas mais altas, especialmente para CMM-20 vol.% (aproximando-se de 660 °C), possivelmente devido ao efeito da sílica fundida na fusão dos cristais de silício.

5.3.2 **Efeitos da pressão de compactação na densidade verde da Alumix-231 e CMMs**

Heard et al. [6] demonstraram que a pressão ideal de compactação da Alumix-231 pura era de 600 MPa, com uma densidade verde tão alta quanto ~ 92% da teórica. A fim de otimizar a pressão de compactação para a preparação de corpos verdes altamente densos de CMMs (Alumix-231/sílica fundida), a prensagem uniaxial foi realizada em diferentes pressões, como 600, 700 e 800 MPa. A Figura 45 apresenta a variação das densidades verdes em função da pressão de compactação, de acordo com dados da Tabela 16, para Alumix-231 pura e CMMs com diferentes quantidades de sílica fundida.

Tabela 16 - Densidades verdes em diferentes pressões de compactação para Alumix-231 pura e CMMs de 5 a 20 vol.% de sílica fundida.

(ρ_v = Densidade verde e ρ_t = Densidade teórica)

Corpo Verde	Pressão (MPa)									
	ρ_t (g cm ⁻³)	600			700			800		
		ρ_v (g cm ⁻³)	ρ_t (%)	Desvio Padrão para ρ_t	ρ_v (g cm ⁻³)	ρ_t (%)	Desvio Padrão para ρ_t	ρ_v (g cm ⁻³)	ρ_t (%)	Desvio Padrão para ρ_t
Alumix-231	2,668	2,462	92,28	0,040	2,483	93,07	0,031	2,469	92,54	0,030
CMM-5 vol.% Sílica fundida	2,647	2,352	88,86	0,070	2,397	90,56	0,620	2,402	90,74	0,468
CMM-10 vol.% Sílica fundida	2,626	2,311	88,00	0,699	2,337	88,99	0,688	2,363	89,98	0,140
CMM-15 vol.% Sílica fundida	2,605	2,245	86,18	0,639	2,252	86,45	0,269	2,278	87,45	0,154
CMM-20 vol.% Sílica fundida	2,584	2,180	84,37	0,330	2,202	85,22	0,270	2,221	85,95	0,348

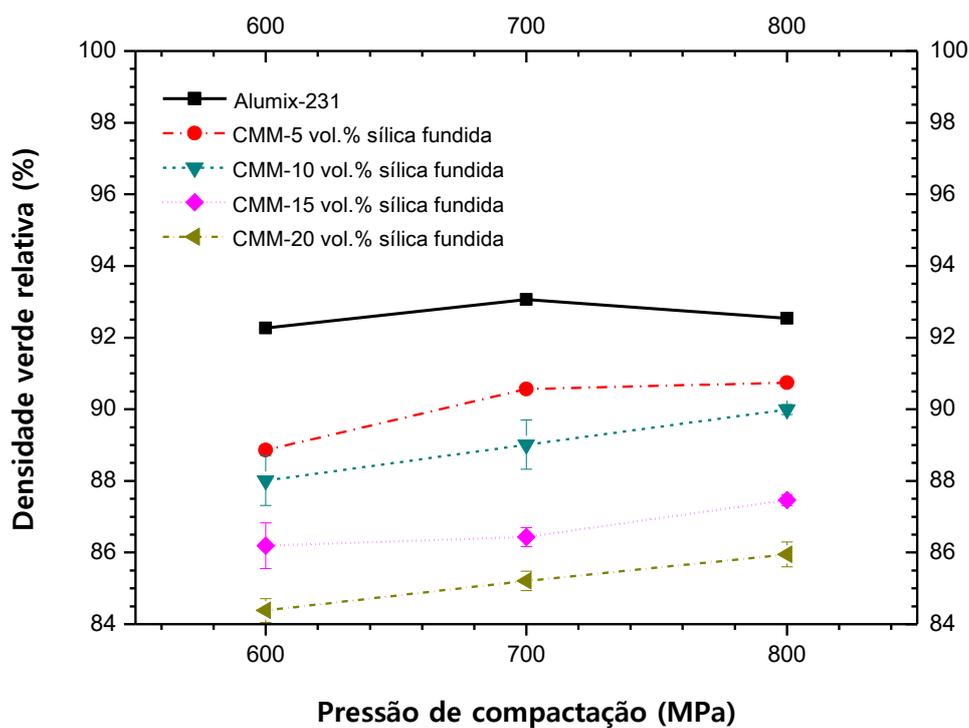


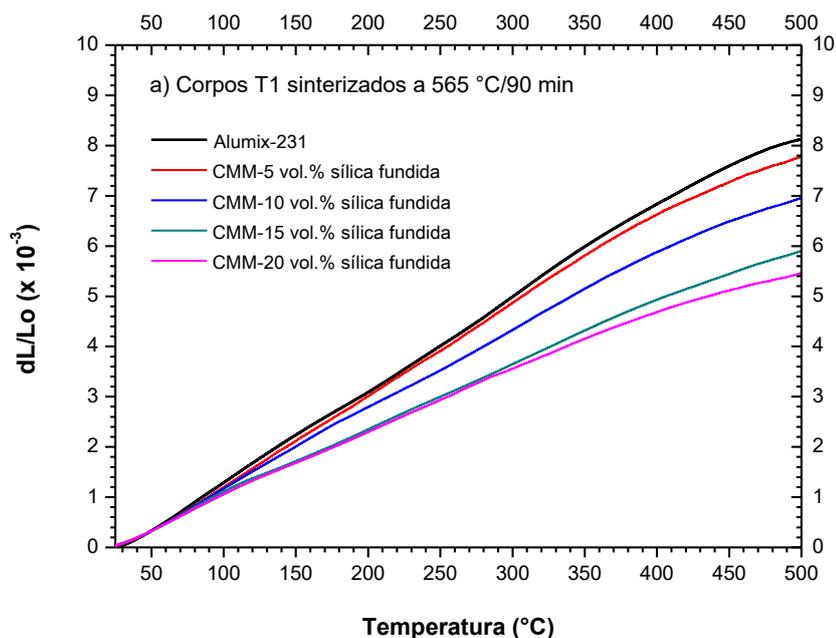
Figura 45 - Densidades verdes para Alumix-231 pura e CMMs em função da pressão de compactação uniaxial. As barras de erro da Alumix-231 e do CMM-5 vol.% de sílica fundida são menores do que os símbolos.

As densidades verdes dos CMMs foram menores do que as da Alumix-231 pura, devido à menor compressibilidade da fração cerâmica, e aumentaram ligeiramente com o aumento da pressão de compactação. Maiores quantidades de sílica fundida causaram diminuição da densidade verde em comparação com a liga pura, no entanto, a redução na densidade foi inferior a 10% mesmo para o CMM-20 vol.%. Geralmente não é prático, ou recomendado, compactar a uma pressão tão alta quanto 800 MPa, por questões de segurança e desgaste excessivo e acelerado do ferramental do equipamento. Além disso, o ganho de densidade, quando aplicado 800 MPa, foi pequeno em comparação com 700 MPa. Assim, 700 MPa foi considerada como a pressão otimizada para compactação de CMMs, pois reúne alta densidade verde com requisitos de segurança.

5.3.3

Efeitos da adição de sílica fundida e temperaturas de sinterização na expansão térmica dos CMMs

As Figuras 46 a-c mostram expansões térmicas (ou seja, deformação térmica) da Alumix-231 pura e CMMs, sinterizados a 565, 570 e 575 °C por 90 min, respectivamente.



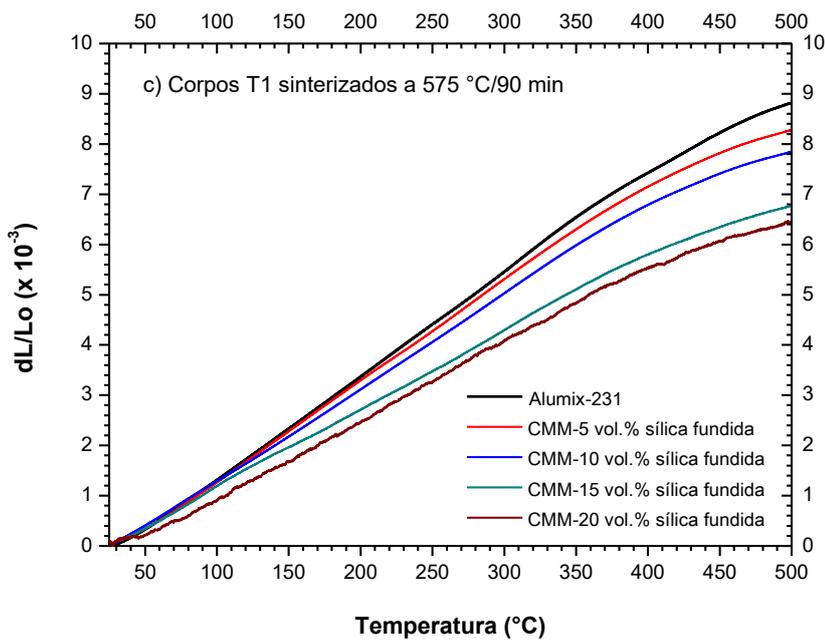
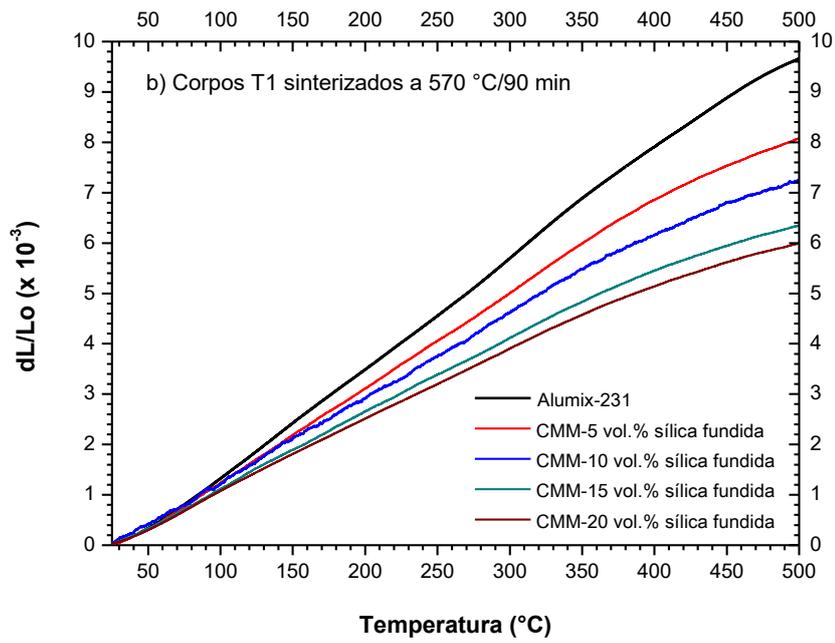


Figura 46 - Expansão térmica da Alumix-231 pura e CMMs sinterizados a: (a) 565 °C/90 min, (b) 570 °C/90 min e (c) 575 °C/90 min.

Um forte efeito da sílica fundida na redução da expansão térmica dos CMMs, em relação à expansão térmica da Alumix-231 pura foi observado (Figura 46) e quantificado para a faixa de temperatura tecnologicamente importante, entre 25 e 400 °C (Figura 47). Vale ressaltar que nas temperaturas aproximadamente superiores a 400 °C é evidente a redução dos CETs na liga pura e, assim como, nos CMMs em relação às temperaturas mais baixas (Figura 46), verificada através da redução das inclinações das curvas dilatométricas. Esta característica peculiar foi previamente relatada e explicada por Hahn e Armstrong [58] para ligas eutéticas Al-Si e confirmada, posteriormente, para outras ligas Al-Si, como AlSi20 [59]. A redução do CET nas ligas Al-Si nas temperaturas aproximadamente > 400 °C, e, portanto, na Alumix-231 e nos compósitos, deve-se ao aumento da solubilidade do Si dentro da estrutura cúbica de face centrada do Al com o aumento da temperatura, causando a redução da célula unitária, uma vez que o Al está se tornando mais rico em soluto substitucional de Si. Portanto, este fenômeno neutraliza parcialmente a expansão térmica positiva causada pela assimetria do poço da energia potencial e, de acordo com Hahn e Armstrong [58], pode ser tão alto quanto $-2.2 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ a 450 °C. A Tabela 17 mostra os dados quantificados do CET na faixa de temperatura de 25 a 400 °C.

Tabela 17 - Comparação entre CET da Alumix-231 e dos CMMs.

Corpo T1 (Sinterizado a 565 °C/90 min)	Faixa de temperatura (°C)		
	25-400		
	Média do CET ($\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	Desvio Padrão	Redução do CET comparado à Alumix-231 (%)
Alumix-231	19,53	2,08	-----
CMM-5 vol.% Sílica fundida	17,05	0,21	-12,70
CMM-10 vol.% Sílica fundida	16,07	0,65	-17,72
CMM-15 vol.% Sílica fundida	13,70	1,06	-29,85
CMM-20 vol.% Sílica fundida	12,73	0,68	-34,82

A Figura 47 apresenta a comparação entre os CETs da Alumix-231 pura e os CMMs. É evidenciada uma redução significativa dos CETs dos CMMs em comparação com o CET da liga Alumix-231 pura. Isto é especialmente evidente para os CMMs com 15 e 20 vol.% de sílica fundida, sinterizados a 565 °C.

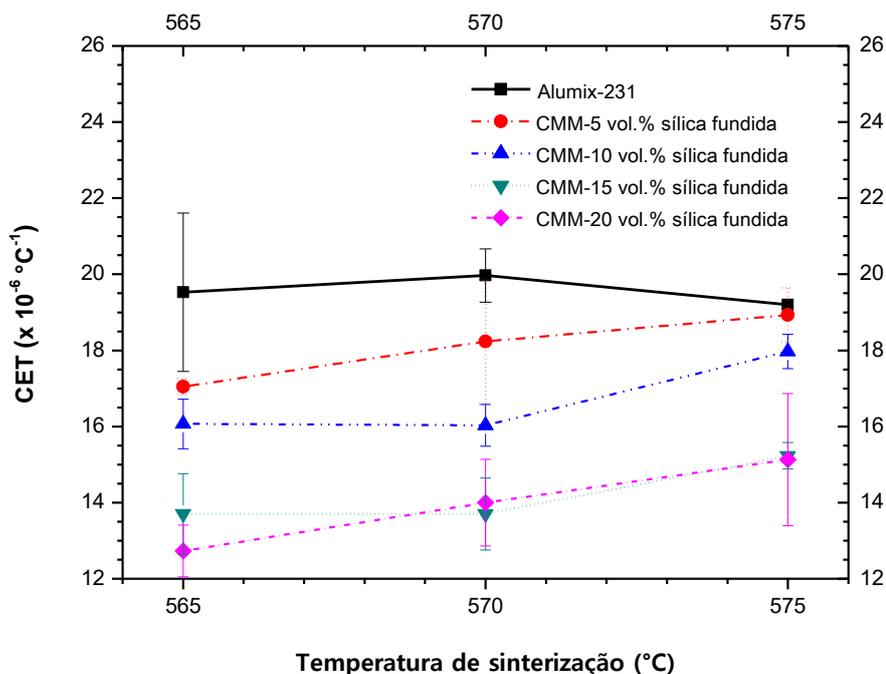


Figura 47 - CETs da Alumix-231 pura e CMMs *versus* temperaturas de sinterização.

Conforme mostrado na Figura 46, a adição de 5 e 10 vol.% de sílica fundida proporcionou, respectivamente, uma redução no CET de ~ 12,7% e ~ 17,7% para a temperatura de sinterização de 565 °C, em relação ao CET da Alumix-231 pura. Além disso, os CMMs com 15 e 20 vol.% de sílica fundida, sinterizados a 565 °C, exibiram CETs de 13,70 e 12,73 x 10⁻⁶ °C⁻¹, respectivamente, uma redução de CETs tão alta quanto 29,9% e 34,8%. A diminuição de CET em nossos CMMs está de acordo com o geralmente observado para esta classe de materiais com o aumento do volume da fase cerâmica [60,61] e os valores alcançados de CET são bastante baixos para um CMM baseado em Al-Si. Isso é especialmente válido para os CMMs com 15 e 20 vol.% de sílica fundida, e os valores de CET são consistentes com o CET desejado para aplicações automotivas, que consideram a substituição de

componentes de alta densidade, ou seja, o ferro fundido (CET de $13 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [71]).

Com o aumento da temperatura de sinterização, de 565 para 575 $^\circ\text{C}$, observou-se um leve incremento nos CETs dos CMMs. Deve-se notar que embora o incremento do CET com as temperaturas de sinterização seja verificado para todas os quatro CMMs, os valores ainda estão dentro do desvio padrão. No entanto, uma possível explicação para esta característica do CET pode estar relacionada a um maior teor de intermetálico $\theta\text{-CuAl}_2$ nas amostras sinterizadas a 565 $^\circ\text{C}$, em comparação com os CMMs sinterizados em temperaturas mais altas, conforme confirmado por DRX das amostras sinterizadas a 565 $^\circ\text{C}$ e 575 $^\circ\text{C}$ do CMM-5 vol.% de sílica fundida, uma vez que esta fase intermetálica tem CET menor do que o Al puro [62]. A Alumix-231 já é um compósito contendo duas fases intermetálicas e silício embutido na matriz de Al. Portanto, a ausência de duas fases intermetálicas mais rígidas e com CETs mais baixos em temperaturas de sinterização mais altas afetaria o CET geral dos CMMs e o aumentaria, como mostrado nas Figuras 48a e 48b.

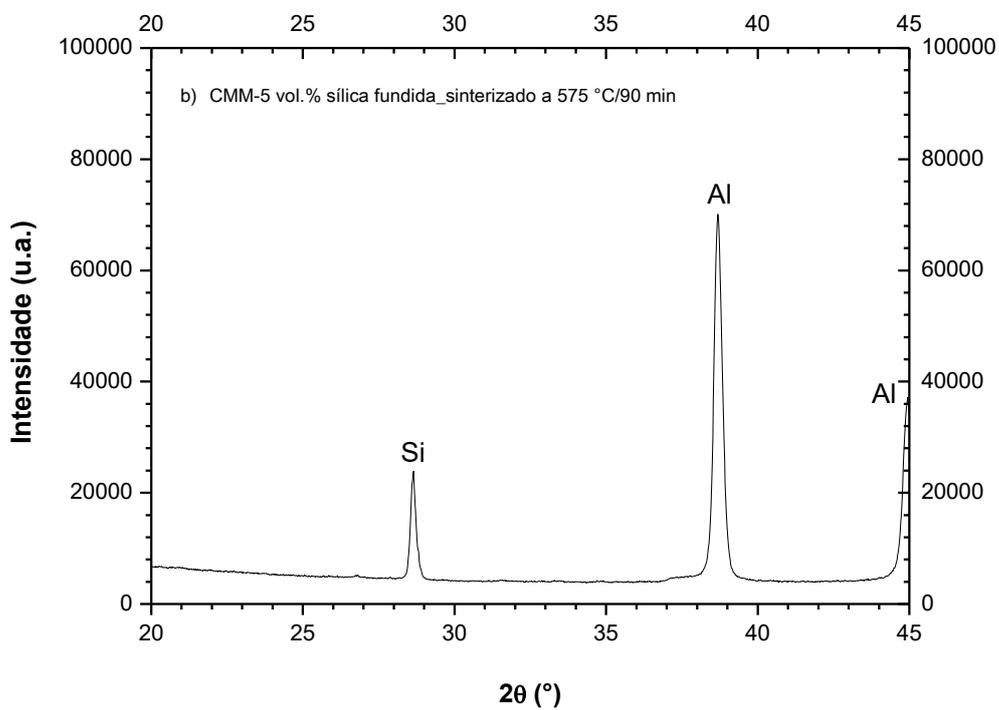
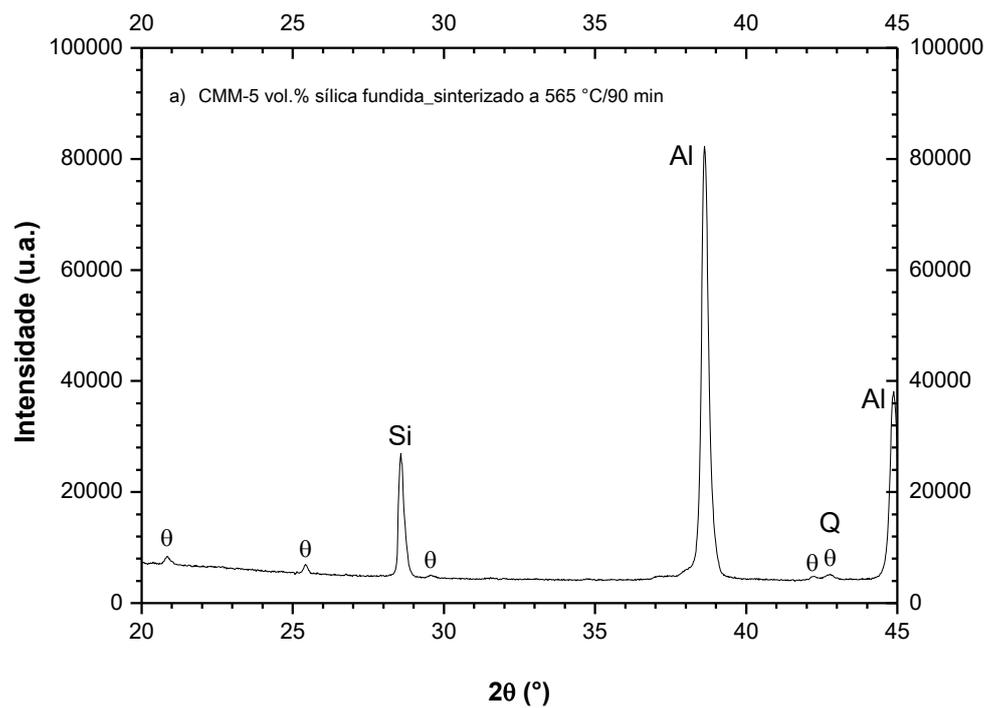


Figura 48 - Padrões de DRX de amostras dos pós do CMM-5 vol.% de sílica fundida. (a) Sinterizada a 565 °C/90 min e (b) Sinterizada a 575 °C/90 min.

Para entender melhor o efeito da tensão residual no CET, devido à incompatibilidade entre Alumix-231 e sílica fundida, a tensão residual gerada dentro de um compósito, foi calculada a partir da equação 1 [63]:

$$P_{CTE} = \Delta\alpha_l \Delta T \left[\frac{1 + \nu_m}{2Y_m} + \frac{1 - 2\nu_f}{Y_f} \right]^{-1} \quad (1)$$

onde $\Delta\alpha_l$ é a diferença entre o CET linear da matriz $\alpha_l(m)$ (Figura 47) e do reforço cerâmico $\alpha_l(f) = 0,54 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [55] e ΔT é a diferença entre a temperatura do processamento e temperatura ambiente, enquanto $Y_m = 83 \text{ GPa}$ [6], $Y_f = 72 \text{ GPa}$ [41], $\nu_m = 0.33$ e $\nu_f = 0.17$ são os módulos de Young e os coeficientes Poisson da matriz e do reforço, respectivamente.

Portanto, a tensão residual calculada para o CMMs Alumix-231/sílica fundida, sinterizado a $565 \text{ } ^\circ\text{C}$, foi de 597 MPa . Esta tensão excedeu, em muito, a tensão de escoamento da matriz Alumix-231 ($\sim 210 \text{ MPa}$ [35]) e, portanto, pode-se deduzir que a matriz deve ter sido plasticamente deformada à temperatura ambiente. De fato, a Figura 49 confirma um endurecimento significativo da matriz Alumix-231 dentro dos CMMs para a maioria dos CMMs, com exceção do CMM com 5% de sílica fundida, consequência da formação de discordâncias e suas interações, causadas por tensão residual.

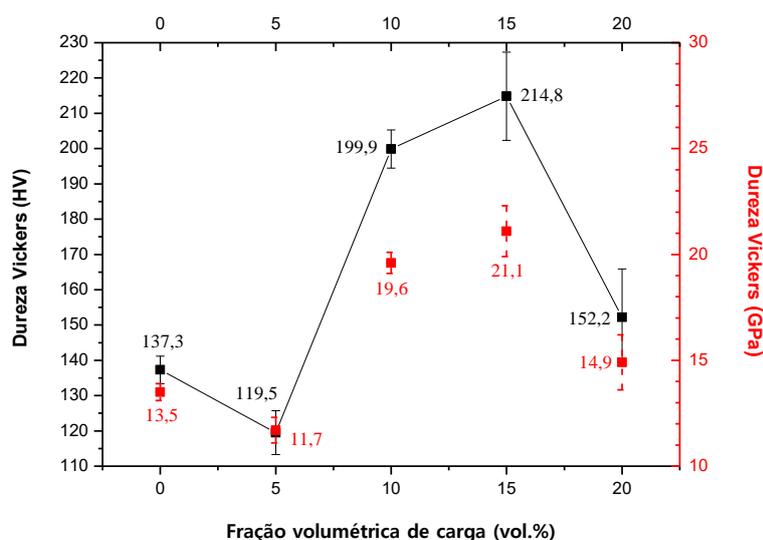


Figura 49 - Dureza Vickers da Alumix-231 pura e CMMs sinterizados a $565 \text{ } ^\circ\text{C}/90 \text{ min}$ versus fração volumétrica de carga cerâmica.

Os modelos micromecânicos, como Regra da Mistura, Turner e Schapery, foram aplicados para prever CETs de nossos CMMs, sinterizados a 565 °C (a temperatura mais promissora em nosso estudo), em função da fração volumétrica das partículas de sílica fundida (Figura 50). As propriedades dos materiais usados para o cálculo dos modelos micromecânicos estão listadas na Tabela 12. Curiosamente, os CETs medidos foram inferiores aos calculados pelos modelos propostos. Esta característica foi relatada anteriormente para CMMs Al/SiC e foi atribuída ao endurecimento da matriz por tensão residual e ao fato de que os modelos micromecânicos considerados não levavam em consideração o encruamento [64]. Considerando o significativo endurecimento dentro da matriz metálica (Figura 49) parece que a discrepância entre os valores calculados e medidos dos CETs pode ter a mesma origem que no Al/SiC.

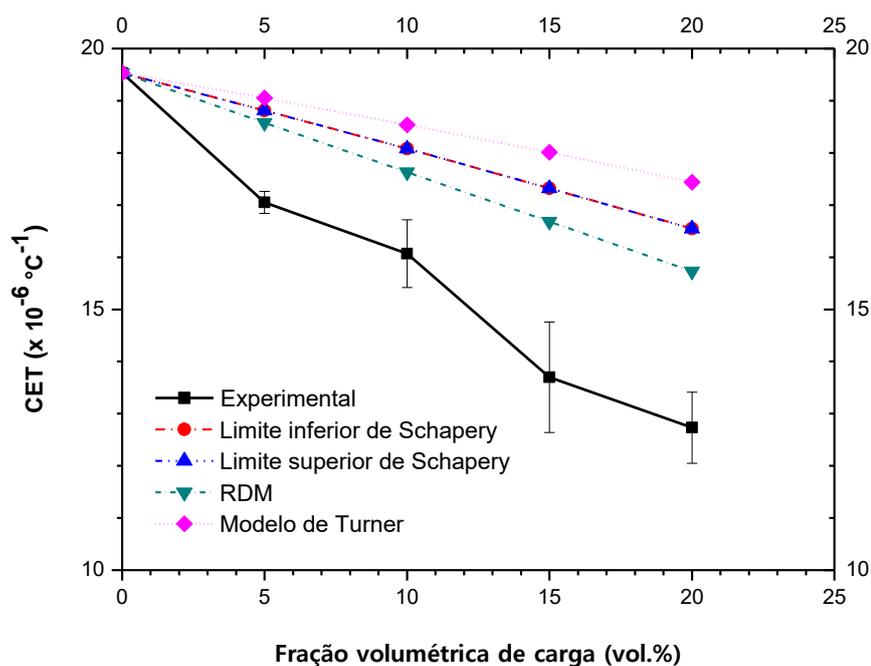


Figura 50 - CETs experimentais (entre 25 e 400 °C) de CMM (Alumix-231/sílica fundida) sinterizados a 565 °C e CETs previstos por diferentes modelos micromecânicos.

Um fator de eficiência foi proposto por Yang et al. [42] com o objetivo de avaliar a eficiência de uma carga cerâmica para redução de CET de um CMM. Em nosso estudo, no entanto, usamos um fator de eficiência modificado (R), equação 2, em consonância com o usado para avaliação do efeito de reforço de cargas cerâmicas sobre a resistência ao escoamento de CMMs [65,66]:

$$R = \left| \frac{\alpha_c - \alpha_m}{V_p \alpha_m} \right| \quad (2)$$

onde α_c é o coeficiente de expansão térmica nos CMMs, α_m é o coeficiente de expansão térmica na matriz metálica e V_p é a fração volumétrica da fase cerâmica dentro dos CMMs.

As Tabelas 18 e 19 mostram, respectivamente, os fatores de eficiência R dos CMMs-Alumix-231/5 a 20 vol.% de sílica fundida e de outros CMMs à base de Al encontrados na literatura.

Tabela 18 - Fator de eficiência R dos CMMs baseados em Alumix-231 e sílica fundida.

CMM	α_m ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	α_c ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	V_p	R
CMM-5 vol.% Sílica fundida	19,53	17,05	0,05	+2,54
CMM-10 vol.% Sílica fundida	19,53	16,07	0,10	+1,77
CMM-15 vol.% Sílica fundida	19,53	13,70	0,15	+1,99
CMM-20 vol.% Sílica fundida	19,53	12,73	0,20	+1,74

Tabela 19 - Fator de eficiência R de outros CMMs à base de Al (literatura).

Autores	CMM	α_m ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	α_c ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	V_p	R
Yang et al. [42]	2024 Al / 10 vol.% ZrMgMo ₃ O ₁₂	22,65	15,40	0,10	+3,20
	4032 Al / 50 vol.% SiC	20,80	10,80	0,50	+0,96
Zhang et al. [43]	4032 Al / 60 vol.% SiC	20,80	9,70	0,60	+0,89
	4032 Al / 70 vol.% SiC	20,80	8,30	0,70	+0,86
Lei et al. [44]	Al puro / 10 vol.% Al ₂ O ₃	24,00	20,75	0,10	+1,35
	Al puro / 15 vol.% Al ₂ O ₃	24,00	19,50	0,15	+1,25
	Al puro / 20 vol.% Al ₂ O ₃	24,00	17,80	0,20	+1,29
Chen et al. [45]	2024 Al / 45 vol.% Si ₃ N ₄	22,00	10,40	0,45	+1,17

A Figura 51 ilustra fatores de eficiência muito altos para todas as frações de volume testadas de sílica fundida dentro da matriz Alumix-231. Os valores dos fatores de eficiência de sílica fundida são significativamente maiores do que os relatados para algumas outras cerâmicas tradicionais, tais como Al_2O_3 [44], SiC [43] e Si_3N_4 [45]. Apenas uma nova fase, de expansão térmica próxima de zero, como $\text{ZrMgMo}_3\text{O}_{12}$ [42], incorporada em matriz de Al, apresentou um valor superior de fator de eficiência em comparação com a sílica fundida.

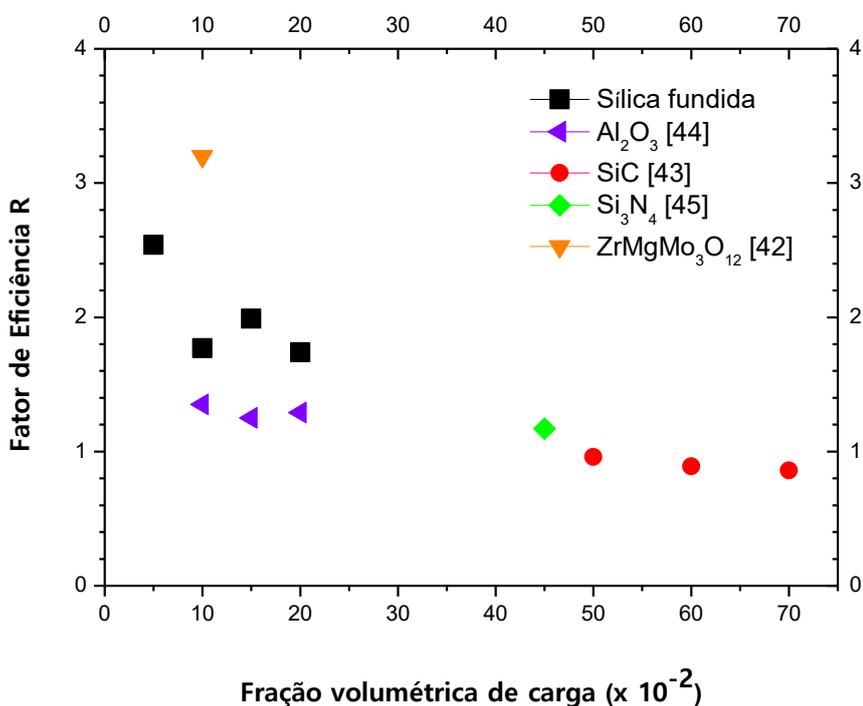


Figura 51 - Fatores de eficiência de cargas cerâmicas na redução de CET versus frações volumétricas cerâmicas. Os fatores de eficiência de cargas de sílica fundida dentro da matriz Alumix-231, sinterizada a 565 °C, foram plotados. Fatores de eficiência para $\text{ZrMgMo}_3\text{O}_{12}$, SiC , Al_2O_3 e Si_3N_4 estão disponíveis na literatura [42-45].

5.3.4

Efeitos da adição de sílica fundida e da temperatura de sinterização sobre densidade e dureza

Heard et al. [6] otimizou as condições de sinterização da Alumix-231 (560 °C/60 min), alcançando uma densidade relativa de 98% e uma dureza Rockwell de ~ 87,0 HRE. Em nosso estudo, amostras de CMMs foram sinterizadas a 565, 570 e 575 °C, por 90 min.

As Figuras 52a e 52b mostram, respectivamente, a variação da densidade relativa e dureza Rockwell (escala E) de CMMs reforçados com 5, 10, 15 e 20 vol.% de sílica fundida em relação às temperaturas de sinterização e em comparação com a densidade e valores de dureza previamente medidos para Alumix-231 [6]. Para a temperatura de sinterização mais promissora, a de 565 °C, os CMMs com 5 e 10 vol.% de sílica fundida apresentaram densidades ligeiramente maiores (~ 1%) do que para a Alumix-231 pura (Figura 52a). No entanto, o aumento adicional do teor de sílica fundida para 15 e 20 vol.% reduziu a densidade relativa de mais de 98% da teórica para 95% e 93%, respectivamente. Essa redução é relativamente baixa, inferior a 6%, e é consequência dos vazios fechados formados pela aglomeração das partículas de sílica fundida que impedem a sinterização dessas regiões em fase líquida [67]. Temperaturas de sinterização mais altas, como 575 °C, aparentemente aproximaram os valores de densidade de CMMs e Alumix-231 pura. No entanto, a temperatura de sinterização de 565 °C tem prioridade sobre outras temperaturas, pois contribui para os CETs mais baixos.

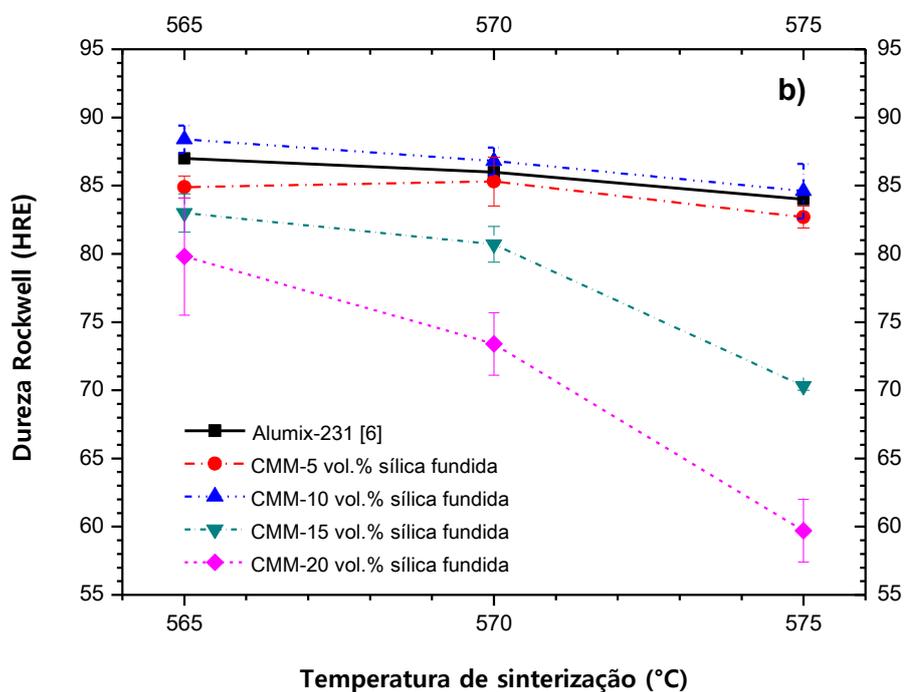
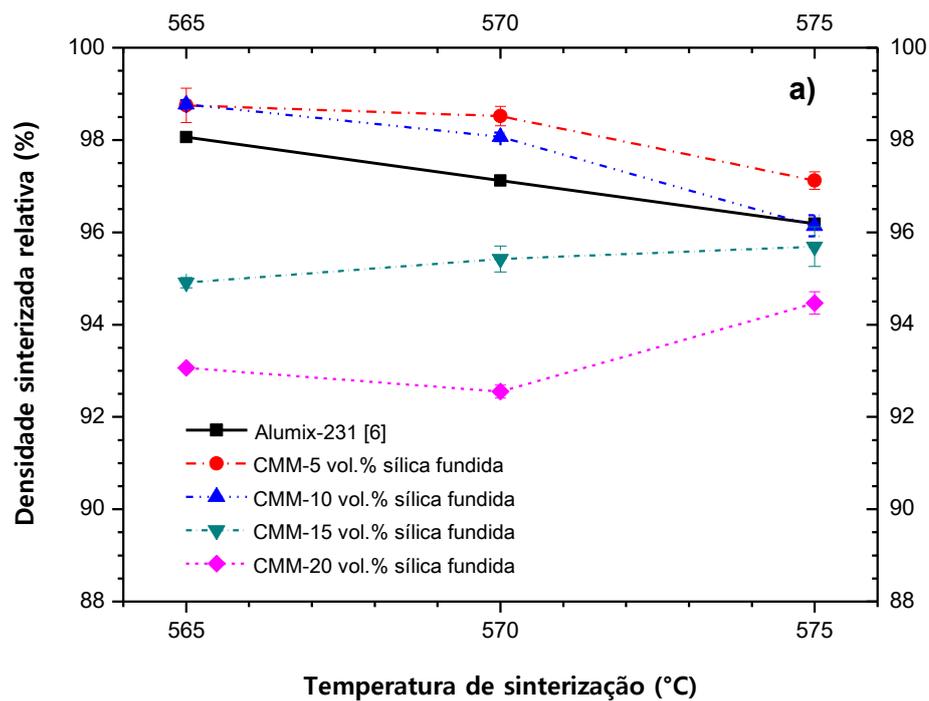


Figura 52 - Variação da densidade e dureza dos CMMs, em relação à temperatura de sinterização, (a) densidade relativa de sinterização e (b) dureza Rockwell, versus temperatura de sinterização.

Em relação à dureza dos CMMs existem vários aspectos, evidenciados na Figura 52b, a serem discutidos. Além disso, atenção especial deve ser dada aos CMMs sinterizados a 565 °C, pois, conforme já foi reiterado, apresentaram os menores CETs, quando comparados aos CMMs sinterizados a temperaturas mais elevadas e, portanto, atenderam a um dos principais objetivos deste estudo. Além disso, as partículas de sílica fundida dentro desses CMMs apresentaram um dos maiores fatores de eficiência entre outras cargas cerâmicas, conforme demonstrado anteriormente (Figura 51).

Pode-se esperar que a adição de sílica fundida diminua ligeiramente a dureza, uma vez que o módulo de Young da sílica fundida é menor do que para Alumix-231 (72 e 83 GPa, respectivamente). Quantidades menores de sílica fundida (5 e 10 vol.%) mantiveram a dureza muito próxima à medida para Alumix-231 [6]. No entanto, a menor rigidez da sílica fundida pode ser uma das origens da redução da dureza para CMMs com 15 e 20 vol.%, embora não superior a 3 e 5% quando sinterizado a 565 °C, em comparação à Alumix-231 pura. Outra razão, ainda mais significativa, para redução da dureza para este conjunto de CMMs (15 e 20 vol.%) é a redução da densidade (e conseqüente aumento da porosidade) conforme observado anteriormente (Figura 53a), uma característica que não foi verificada para os compósitos com 5 e 10 vol.% de sílica fundida.

O aumento da porosidade com o aumento do teor de sílica fundida foi verificado, também, por meio de análise por MEV (Figura 53). Porosidade em Alumix-231 puro e em CMMs com teor de sílica fundida ≤ 10 vol.% é baixo e os poros são menores em tamanho (Figura 53 a,b). No entanto, com o aumento do teor de sílica fundida para 15 e 20 vol.%, aumentou a porosidade em porcentagem e o tamanho dos poros, o que geralmente está associado a aglomerados de partículas de sílica fundida (Figura 53 c,d). Outra fonte de poros podem ser as interfaces entre as partículas de Si e a matriz de Al pura (Figura 53 c), provavelmente devido à tensão residual entre essas duas fases do Alumix-231.

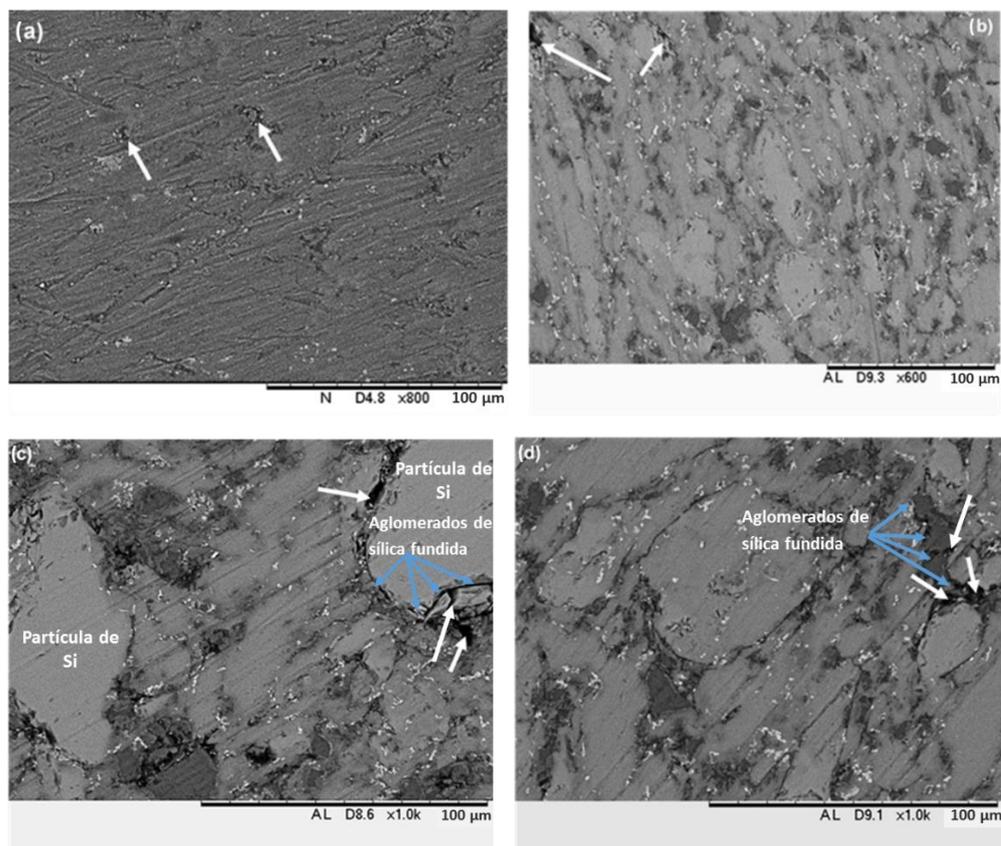


Figura 53 - Porosidade em (a) Alumix-231 pura, (b) CMM-10 vol.%, (c) CMM-15 vol.% e (d) CMM-20 vol.%. As setas brancas mostram os poros; setas azuis apontam para aglomerados de sílica fundida.

Vale ressaltar que o endurecimento da matriz Alumix-231, conforme documentado na Figura 49, não levou ao aumento da dureza global do CMM com maior teor de sílica fundida.

Embora os CMMs obtidos a 570 e 575 °C não sejam tão promissoras em termos de CET, vale ressaltar que a dureza dos CMMs com 15 e 20 vol.% de sílica fundida diminuiu substancialmente para 570 °C e principalmente para a temperatura de sinterização de 575 °C. Uma diminuição semelhante das propriedades mecânicas foi relatada para a Alumix-231 pura a temperaturas superiores a 560 °C e foi atribuída à microestrutura grosseira da matriz [6]. Além disso, uma redução de dureza semelhante foi observada para $ZrMgMo_3O_{12}/2024Al$ para a maior temperatura de sinterização e foi atribuída, também, ao crescimento do grão, de acordo com a relação de Hall-Petch [42]. Assim, este mecanismo, também, pode ser responsável pela redução das propriedades mecânicas dos CMMs

sinterizados a 570 e 575 °C. Adicionalmente, a redução da dureza na temperatura superior a 565 °C pode ser parcialmente causada pelo desaparecimento da fase θ - CuAl_2 de intermetálica dura, conforme documentado por DRX (Figura 48b).

5.4 Conclusões

Este estudo demonstrou que compósitos à base de Alumix-231, sinterizados a 565 °C, com adição de 15 e 20 vol.% de sílica fundida e desenvolvidos através de M/P com auxílio da sinterização em fase líquida, podem atingir CETs, tão baixos quanto $13,70$ e $12,73 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (entre 25 and 400 °C), respectivamente. Esses valores de CETs são atrativos para que os CMMs leves sejam usados como substitutos de componentes pesados de ferro fundido para aplicações automotivas. Além disso, a sílica fundida mostrou ser uma carga cerâmica tradicional muito eficiente e de baixo custo, em comparação com Al_2O_3 , SiC and Si_3N_4 , para redução do CET de ligas à base de Al.

Os valores medidos de CETs (entre 25 e 400 °C) para os CMMs à base de Alumix-231 preparados (5 a 20 vol.% de sílica fundida) a 565 °C são menores do que o previsto por vários modelos micromecânicos, possivelmente devido ao encruamento de matriz, um efeito não considerado nestes modelos.

É importante ressaltar que os CMMs baseados em Alumix-231, com a adição de 15 e 20% em volume de sílica fundida, exibiram apenas uma ligeira redução na densidade e dureza Rockwell em comparação com a liga pura, tão baixa quanto 6% e 5%, respectivamente. Assim, os CMMs desenvolvidos à base de Alumix-231, com adição de 15 e 20% vol. de sílica fundida, não tiveram sua densidade e dureza comprometidas em comparação com a matriz pura, enquanto apresentaram forte redução nos CETs (29,9% e 34,8 %, respectivamente).

6

Efeitos da adição de sílica fundida na expansão térmica e na dureza de compósitos envelhecidos artificialmente à base da Alumix-231

6.1

Introdução

Compósitos de Matriz Metálica (CMM) têm recebido a atenção considerável, devido às inúmeras aplicações potenciais em diferentes campos, particularmente, nas aplicações da indústria automotiva e aeroespacial, que vem aumentando dia a dia. Com o rápido avanço tecnológico dessas indústrias, os principais requisitos necessários para que os materiais atendam às demandas são, alto módulo de elasticidade, baixo peso e baixo Coeficiente de Expansão Térmica (CET), para que forneçam boa estabilidade dimensional. Geralmente, os metais são reforçados a fim de melhorar suas propriedades (como resistência, rigidez, condutividade etc). Os CMMs têm algumas propriedades únicas, tais como leveza e resistência mecânica excepcional, que os tornam superiores aos metais puros. Esses materiais podem ser fabricados a baixo custo, pelo processamento pela metalurgia do pó (M/P), que oferece, inclusive, outras vantagens, como microestruturas refinadas, menos desperdícios de materiais e incorporação de mais matéria prima no produto final, quando comparado com a fundição convencional [6,26,38,39,42,68].

Nas últimas décadas foi feito um esforço considerável para produção de ligas hipereutéticas de alumínio-silício M/P, que vem atraindo a atenção pelas propriedades mecânicas superiores e pelo excelente desempenho de processamento, em comparação com as ligas de alumínio fundido. Uma dessas ligas atrativas Al-Si, é a Alumix-231 (Al-15Si-2.5Cu-0.5Mg), que tem baixa densidade ($2,67 \text{ g cm}^{-3}$ [69]), quando comparadas com ligas ferrosas, e baixa expansão térmica ($18,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ [52]). É uma liga nova, porém seu portfolio vem crescendo constantemente a partir das otimizações de seu processamento via M/P e de seu tratamento térmico após a sinterização (envelhecimento artificial “T6”), que foram focados nos estudos [6,26,36,39,69].

Geralmente, os pós para processamento via M/P, com a sinterização em fase líquida, são fornecidos como misturas de partículas de liga mestre, contendo Al, Si, Cu e Mg com Al puro. Mg e Cu são os elementos típicos de liga, que permitem e fazem com que as propriedades mecânicas de amostras sinterizadas de ligas de Al possam ser incrementadas, possivelmente, pela formação de precipitados de reforço, tais como $\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6\text{Al}_5$ (fase Q) e CuAl_2 (tipo- θ), encontrados, por exemplo, na Alumix-231 após a sinterização (T1) e ao envelhecimento artificial (T6). Devido à baixa concentração de Mg nas ligas de alumínio, o CuAl_2 é um precipitado de fortalecimento ainda dominante durante o endurecimento por precipitação [36,39,69]. Heard et al. [6] otimizou o processo de envelhecimento artificial (T6) a fim de melhorar as propriedades mecânicas da Alumix-231, através do endurecimento por precipitação. Esse tratamento térmico consistiu de uma solubilização a 520 °C por 60 min, seguido por uma têmpera em água e envelhecimento artificial a 160 °C por ~ 8 horas. Essas condições foram otimizadas para envelhecer artificialmente a liga, para um intervalo de tempo mais econômico, produzindo uma amostra com uma dureza de ~ 80 HRB.

No estudo conduzido por Rudianto et al. [69], amostras da Alumix-231 foram compactadas a 620 MPa, sinterizadas e envelhecidas artificialmente (T6), através da solubilização a 512 °C por 50 minutos, têmpera em água e depois envelhecimento artificial a 173 °C por 24 h. A partir daí, foi feita a caracterização estrutural por DRX, através da qual foi constatada a presença significativa dos precipitados de reforço (tipo- θ), um aumento da dureza de 63 HRB para 80 HRB e uma resistência à tração de 280 MPa.

Recentemente, Chen et al. [45] estudou as condições de envelhecimento do 2024Al (Al-4.79% Cu-1.49% Mg-0.611% Mn-0.245% Fe-0.168% Si-0.068% Zn-0.049% Cr-0.046% Ti-0.013% Ni) com reforço de 45 vol.% de Si_3N_4 . O objetivo da pesquisa foi avaliar o efeito do reforço cerâmico na microestrutura, dureza e na expansão térmica do CMM 2024Al/45 vol.% de Si_3N_4 . As amostras foram solubilizadas a 495 °C por 1 h e então temperadas em água. Em seguida, foram envelhecidas a 130, 160, 190 e 220 °C por períodos de até 100 h, respectivamente. A maior dureza alcançada, tanto para a matriz, como para o compósito foi de ~ 133 HB e 450 HB, respectivamente, quando envelhecidos a 130 °C. O CET do compósito foi de $10,4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, na faixa de temperatura quantificada entre 20 °C e 100 °C. Em suma, o compósito 2024Al/ Si_3N_4 p envelhecido artificialmente

apresentou boas propriedades mecânicas, CET compatível com o de aço e alta estabilidade dimensional, devido a uma baixa tensão interna.

O baixo CET é importante no que se refere a aplicações automobilísticas, a fim de se evitar problemas como, incompatibilidades e estresse térmicos graves, que poderiam levar o material a um desempenho inadequado ou mesmo levar à uma falha catastrófica [42,70]. Para tais aplicações, deve-se adaptar o CET linear do compósito para ser menor ou igual ao do ferro (de 10 a 13 x 10⁻⁶ °C⁻¹ [71]), visando-se sua aplicação como um substituto para componentes de ferro fundido utilizados na indústria automotiva.

Como o CET linear da Alumix-231 é inadequado para aplicações automotivas, quando comparado com a expansão térmica de uma liga à base de Fe [6,26,37,69], a sílica fundida, caracterizada por expansão térmica extremamente baixa e positiva (0,54 x 10⁻⁶ C⁻¹, 0-800 °C [55]) e por uma baixa densidade (~ 2,25 g cm⁻³) [56], já demonstrou ser uma carga cerâmica efetiva para reforçar a liga, pois proporcionou uma redução do CET em ~ 35%, com um reforço de 20 vol.% de sílica fundida, conforme demonstrado no capítulo 6.2.3.

Portanto, o objetivo principal deste estudo foi desenvolver, através de M/P, amostras sinterizadas a 565 °C/90 min (T1) e envelhecidas artificialmente a 160 °C/8 h (T6) do CMM, à base de Alumix-231, com adição de partículas de sílica fundida em diferentes percentagens (5, 10, 15 e 20 vol.%). Em seguida, avaliou-se o efeito da adição da cerâmica na expansão térmica, na microestrutura e na dureza de amostras envelhecidas artificialmente dos compósitos.

Em suma, na literatura não há estudos que versem sobre o comportamento da expansão térmica de amostras envelhecidas artificialmente de compósitos Alumix-231/sílica fundida e de suas propriedades mecânicas. Os compósitos (T6) desenvolvidos foram caracterizados quanto à microestrutura por Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios-X, pelo ensaio mecânico de dureza e dilatométrica térmica para medição de CET.

6.2

Materiais e métodos

Corpos verdes preparados a 700 MPa foram, primeiramente, pré-aquecidos a 410 °C por 30 min para deslubrificação. Em seguida, as amostras foram aquecidas e mantidas a 565 °C por 90 min para a obtenção de pastilhas sinterizadas T1 da Alumix-231 e dos compósitos de matriz metálica (CMMs). Por último, as pastilhas foram resfriadas dentro do forno, de forma controlada, até temperatura ambiente. Todo o processo de sinterização foi realizado, utilizando um forno tubular da Fortelab, com fluxo de 2 L min⁻¹ de N₂, e com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C min⁻¹. As amostras T1 foram então submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento artificial (T6), primeiramente, através de uma solubilização a 520 °C/60 min, seguido por uma têmpera em água e o envelhecimento artificial a 160 °C/ 8h, utilizando um forno mufla (Quimis Q-318S25T). O resfriamento das amostras ocorreu dentro do próprio forno até temperatura ambiente.

6.3

Resultados e discussões

6.3.1

Efeitos da adição de sílica fundida na dureza dos CMMs envelhecidos artificialmente

Heard et al. [6] otimizou as condições do envelhecimento artificial da Alumix-231 (sinterização a 560 °C/60 min, solubilização a 520 °C/60 min, têmpera em água e envelhecimento a 160 °C/8 h), alcançando uma dureza Rockwell de ~ 80,0 HRB, aumento de 60% em relação à condição T1. Em nosso estudo, amostras de CMMs foram sinterizadas a 565 °C, por 90 min, e depois envelhecidas artificialmente a 160 °C por 8 h, de acordo com o procedimento reportado por Heard et al. [6].

A Tabela 20 mostra os dados de dureza Rockwell relacionados à liga pura e aos CMMs-5 a 20 vol.% de sílica fundida sinterizados a 565 °C (T1) e envelhecidos a 160 °C (T6).

Tabela 20 - Comparação entre dureza Rockwell da Alumix-231 e dos CMMs em condições T1 e T6.

Corpo T1 (Sinterizado a 565 °C/90 min)	Dureza Rockwell B		
	HRB / Desvio Padrão		Aumento da dureza na condição T6 em relação à condição T1 (%)
	T1	T6	
Corpo T6 (Envelhecimento artificial a 160 °C/8h)			
Alumix-231	46 / 3	77 / 2	67,39
CMM-5 vol.% Sílica fundida	46 / 2	60 / 1	30,43
CMM-10 vol.% Sílica fundida	51 / 3	69 / 1	35,29
CMM-15 vol.% Sílica fundida	34 / 4	66 / 1	94,12
CMM-20 vol.% Sílica fundida	34 / 2	56 / 2	64,71

A Figura 54 mostra a variação da dureza Rockwell (escala B), em relação às frações de 5, 10, 15 e 20 vol.% de sílica fundida de CMMs sinterizados e envelhecidos, em comparação com os valores de dureza, obtidos em nosso estudo, previamente medidos para Alumix-231. Nota-se que após o envelhecimento artificial (Figura 53 - dados acima da linha tracejada), a Alumix-231 exibiu um aumento significativo da dureza, de 46 para 77 HRB ($\sim 67\%$), em relação à dureza da liga sinterizada a 565 °C (Figura 53 - dados abaixo da linha tracejada). Os CMMs-5 a 20 vol.% de sílica fundida envelhecidos (condição T6) também exibiram aumentos da dureza significativos, em torno de 30, 35, 94 e 65 %, em relação à dureza dos compósitos sinterizados (condição T1). Esse ganho na dureza foi previamente reportado e explicado por Heard et al. [6], quando otimizou o tratamento térmico de envelhecimento artificial (T6) para a Alumix-231. Segundo os autores, o aumento da dureza é consequência, principalmente, da evolução de precipitados dentro da microestrutura. O primeiro precipitado surge, a partir da segregação de átomos de cobre, dentro da Solução Sólida Super saturada (SSSS) para formação das Zonas Guinier-Preston (ZGP), que induzem uma tensão dentro da matriz [10]. Heard et al. [6] mostraram, através de MEV/EDS, que a amostra T6 da Alumix-231 apresentou um teor de cobre aumentado, de $\sim 1,80\%$ para T1 para $\sim 2,78\%$ no caso da “T6”. Esse fato foi devido ao aumento da homogeneização química, que ocorreu durante a solubilização. Segundo os autores, isso proporcionou a formação em maior quantidade de outros precipitados, fase θ

(CuAl_2) e fase Q ($\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6\text{Al}_5$), detectados por DRX, que dificultaram o movimento das discordâncias e foram responsáveis pelo aumento, tanto na dureza, como na resistência à tração das amostras envelhecidas da liga pura [6,36].

Nossos resultados de dureza estiveram de acordo com a análise de difração de Raios-X (Figura 58), na qual a ausência dos picos, relacionados à fase θ (CuAl_2) e fase Q ($\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6\text{Al}_5$), foi observada nos pós da amostra T6 CMM-5 vol.%, em relação à amostra T1 do CMM. Assim os resultados mostram que o aumento na dureza dos CMMs-5 a 20 vol.% envelhecidos artificialmente pode ser consequência da evolução dos precipitados, relacionados às fases metaestáveis de θ (ZGP, θ'' e θ'), que aparecem como fases nanométricas e que, dificilmente, poderiam ser detectadas por DRX.

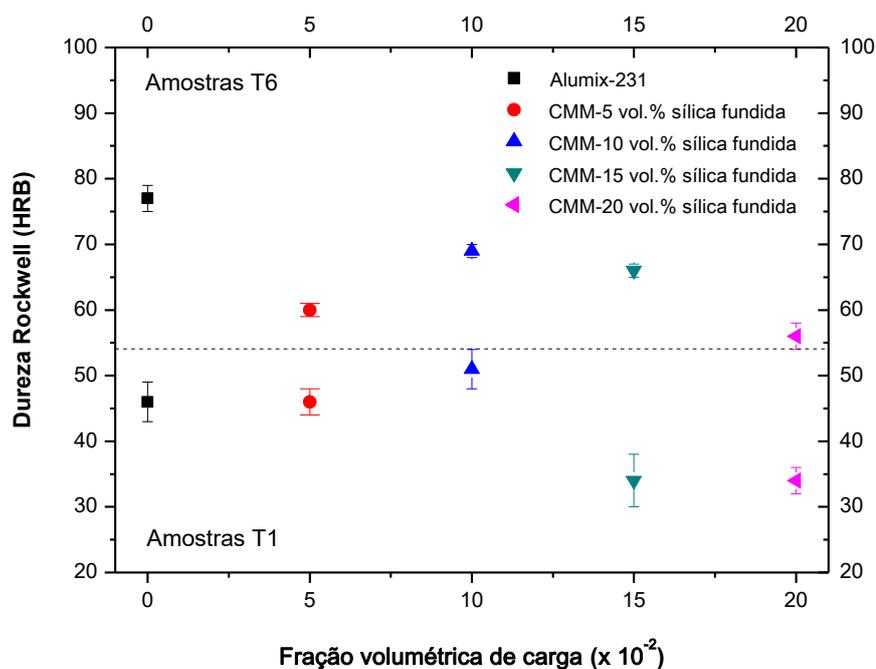


Figura 54 - Dureza Rockwell da Alumix-231 pura e CMMs sinterizados a 565 °C/90 min (T1) e depois envelhecidos a 160 °C/8h (T6).

6.3.2

Efeitos da adição de sílica fundida na expansão térmica dos CMMs envelhecidos artificialmente

As Figuras 55a e 55b mostram expansões térmicas (ou seja, deformação térmica) da Alumix-231 pura e CMMs, sinterizados a 565 °C/90 min (T1), e sinterizados a 565 °C/90 min, solubilizados a 520 °C/60 min, temperados em água e depois envelhecidos artificialmente a 160 °C/8h, respectivamente.

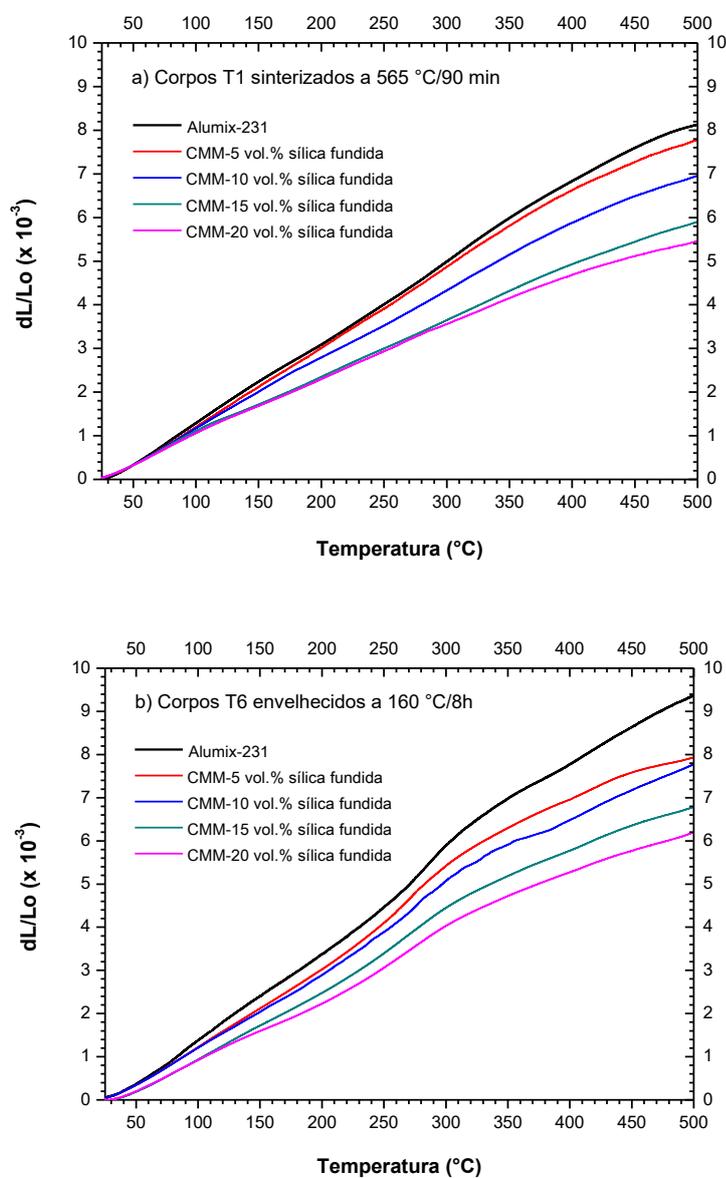


Figura 55 - Expansão térmica da Alumix-231 pura e CMMs (a) sinterizados a 565 °C/90 min e (b) envelhecidos a 160 °C/8h.

Um forte efeito do envelhecimento artificial no aumento da expansão térmica da Alumix-231 pura e dos CMMs envelhecidos foi observado (Figura 55b), em relação à expansão térmica das amostras sinterizadas (Figura 55a). Vale ressaltar que os CETs da liga pura e dos CMMs envelhecidos variaram com o aumento da temperatura e mostraram um valor máximo a 250 °C para os CMMs-5, 15 e 20 vol.% de sílica fundida, e a 300 °C para a matriz pura e para o compósito Alumix-231/10 vol.% de sílica fundida (Figura 55). Além disso, fica evidente que nas temperaturas aproximadamente > 350 °C uma redução dos CETs na liga pura e, assim como, nos CMMs é observada, em relação às temperaturas mais baixas, como mostra a Figura 56.

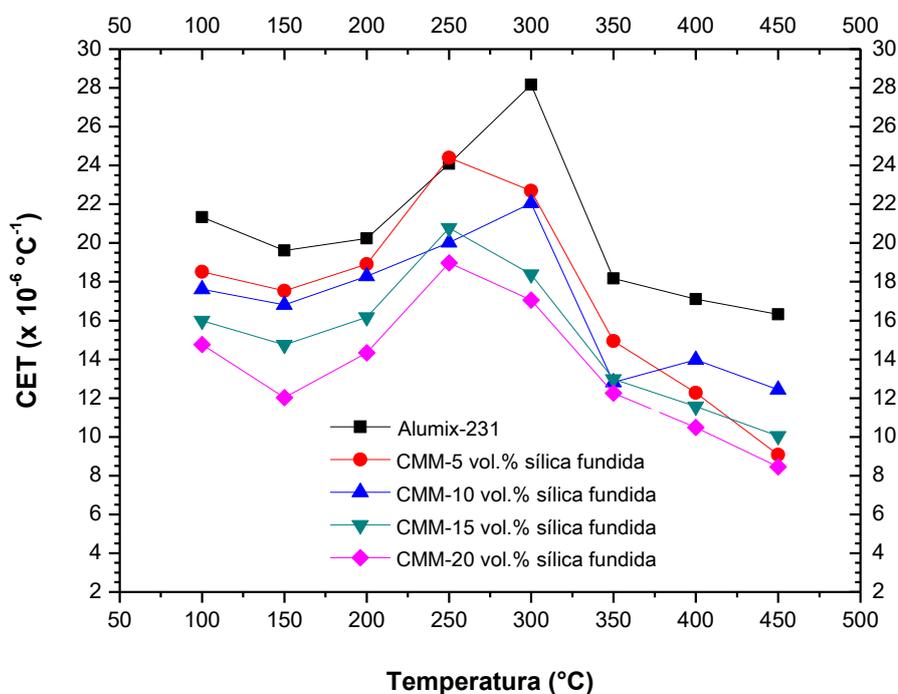
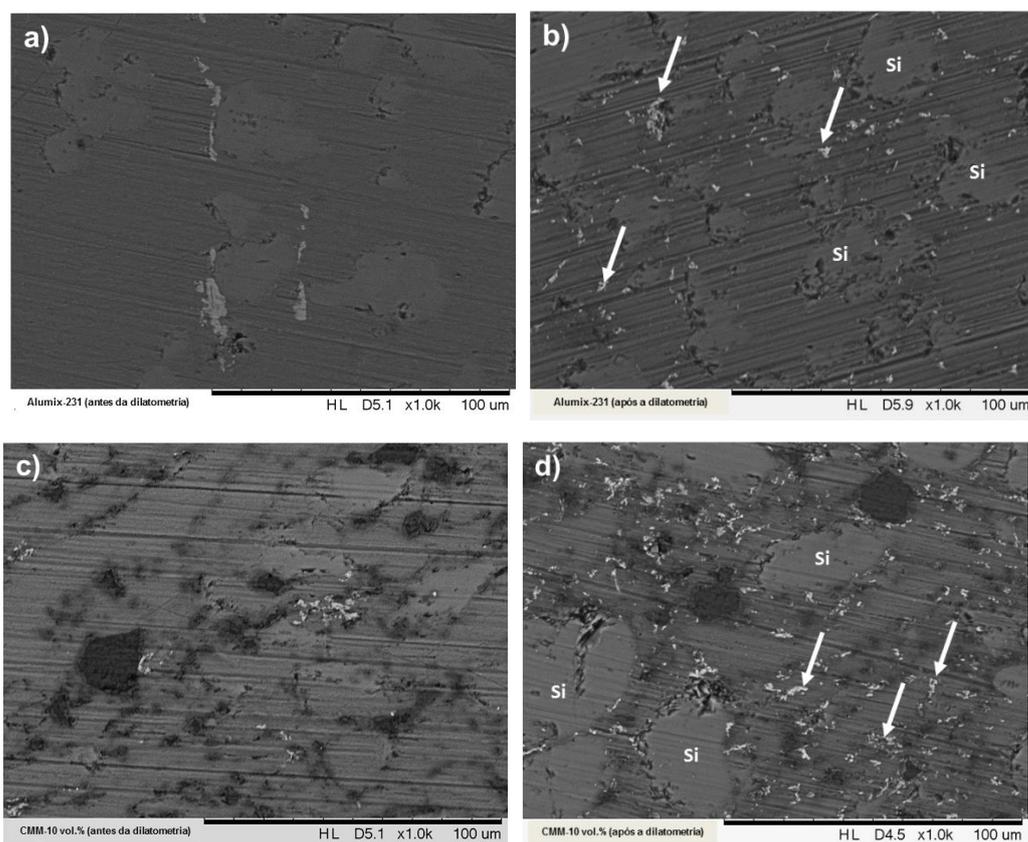


Figura 56 - CETs da Alumix-231 pura e CMMs-5 a 20 vol.% de sílica fundida envelhecidos a 160 °C/8h.

Esse fenômeno típico, observado na Figura 56, de ligas Al-Si tratadas termicamente, foi reportado e explicado por Lasagni et al. [72] ao estudar o CET de amostras temperadas e envelhecidas natural e artificialmente da liga AlSi1,7. Os autores observaram, primeiramente, a formação de uma expansão adicional, na faixa de temperatura (~300–420 °C), que estaria relacionada à nucleação e

crescimento simultâneo de precipitados θ' , θ e silício. Em seguida, com o aumento da temperatura, em torno de 450 °C, a expansão térmica positiva seria comprometida, provocando uma redução do CET, devido à dissolução do silício no Al puro e dos precipitados θ' [72].

A análise por MEV (Figura 57) da Alumix-231 pura envelhecida e dos CMMs-10 e 15 vol.% de sílica fundida envelhecidos mostra a microestrutura dos materiais antes e após a dilatométrica (25-500 °C). A evolução de precipitados intermetálicos θ e Q na microestrutura (identificados com setas brancas) foi observada nas Figuras 57b,d,f (após a dilatométrica). As microestruturas se apresentam com partículas de Si e regiões brilhantes dispersas dentro da matriz, relacionadas aos precipitados dos intermetálicos da fase θ e Q.



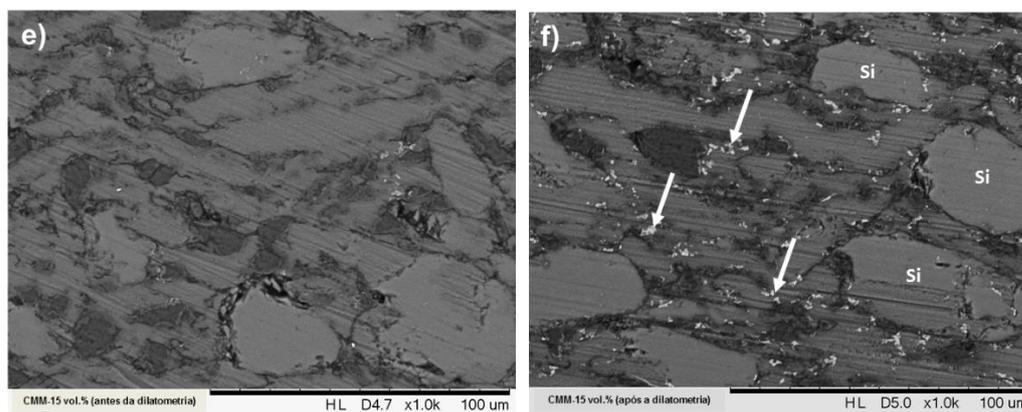


Figura 57 - Micrografias da Alumix-231 pura envelhecida (a) antes dilatometria e (b) após a dilatometria, CMM-10% envelhecido (c) antes dilatometria e (d) após a dilatometria, CMM-15% envelhecido (e) antes dilatometria e (f) após a dilatometria. As setas brancas mostram os precipitados, relacionados aos intermetálicos da fase θ e fase Q.

A Tabela 21 mostra os dados de dilatometria, quantificados na faixa de temperatura de 25 a 240 °C, relacionados à liga pura e aos CMMs-5 a 20 vol.% de sílica fundida sinterizados e envelhecidos.

Tabela 21 - Comparação entre os resultados de dilatometria da Alumix-231 e dos CMMs (T1 e T6).

Corpo T1 Sinterizado a 565 °C/90 min)	Faixa de temperatura (°C)		
	25-240		
	Média do CET ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) / Desvio Padrão		Redução do CET comparado com ao da Alumix-231 (%)
	T1	T6	
Alumix-231	18,87 / 1,95	18,60 / 0,87	-----
CMM-5 vol.% Sílica fundida	16,45 / 0,21	17,75 / 0,21	-12,82 (T1) / -4,57 (T6)
CMM-10 vol.% Sílica fundida	15,95 / 0,92	16,55 / 0,21	-15,47 (T1) / -11,02 (T6)
CMM-15 vol.% Sílica fundida	13,77 / 0,93	15,15 / 1,20	-27,04 (T1) / -18,55 (T6)
CMM-20 vol.% Sílica fundida	12,97 / 0,55	13,85 / 1,48	-31,28 (T1) / -25,54 (T6)

A Figura 58 apresenta a comparação entre os CETs (quantificados para a faixa de temperatura entre 25 e 240 °C) da Alumix-231 pura e dos CMMs (T1 e T6). Uma redução dos CETs dos CMMs com o aumento da fração de 5 a 20 vol.% de sílica fundida, claramente, é observada em comparação com o CET da liga pura Alumix-231. No entanto, após o envelhecimento artificial a 160 °C/8h, um aumento do CET dos CMMs é registrado, em relação ao CET dos compósitos na condição T1. Já o CET da liga pura envelhecida (T6) se manteve dentro do desvio padrão, quando comparado com a condição T1. A adição de 5 e 10 vol.% de sílica fundida proporcionou, respectivamente, uma redução no CET dos compósitos envelhecidos (T6) de ~ 4,57% e ~ 11,02%, em relação ao CET da Alumix-231 pura. Além disso, essa redução é mais evidente para os CMMs com 15 e 20 vol.% de sílica fundida, que exibiram após o envelhecimento artificial (condição T6) CETs de 15,15 e 13,85 $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, respectivamente, uma redução de ~ 18,55% e 25,54%, em relação ao CET da liga pura, porém com aumento, em torno de 10,02% e 6,78%, respectivamente, para os CMMs-15 e 20 vol.%, em relação aos CETs dos compósitos sinterizados a 565 °C.

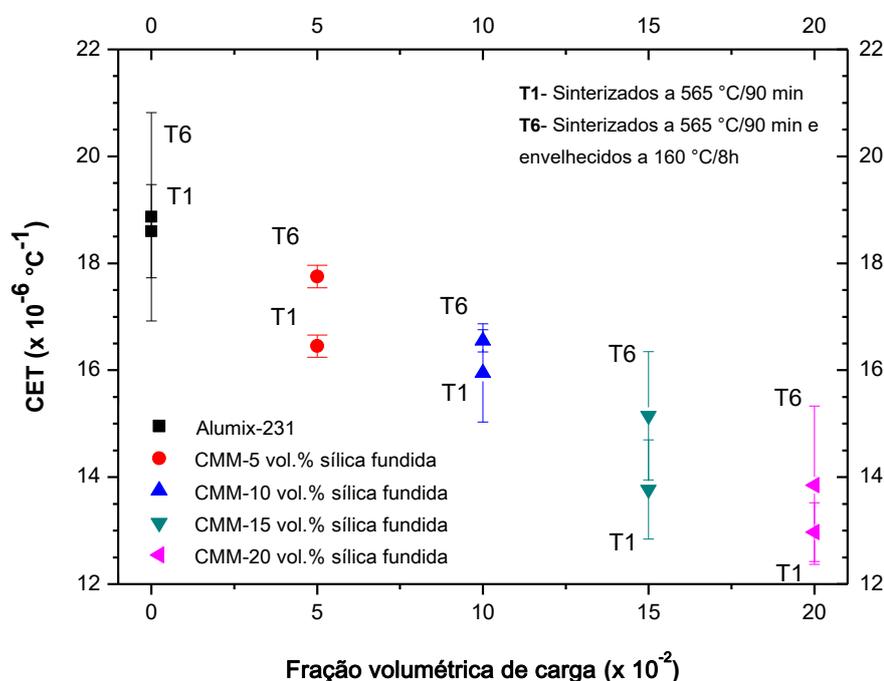


Figura 58 - CET da Alumix-231 pura e CMMs (a) sinterizados a 565 °C/90 min e (b) envelhecidos a 160 °C/8h.

Portanto, como observado na Figura 58, o CET geral dos CMMs envelhecidos a 160 °C/8h com a adição de 5 a 20 vol.% de sílica fundida sofreu um aumento, em relação ao CET dos CMMs sinterizados a 565 °C. Uma possível explicação para este fato, pode estar relacionado à ausência de duas fases intermetálicas mais rígidas (θ -CuAl₂ e fase Q) com CETs mais baixos em amostras envelhecidas (Figura 59). O DRX dos pós da amostra T6 CMM-5 vol.% (Figura 59) confirma o desaparecimento dos picos relacionados às fases θ e Q, em relação aos picos detectados em amostras dos CMMs sinterizados a 565 °C/90 min [62].

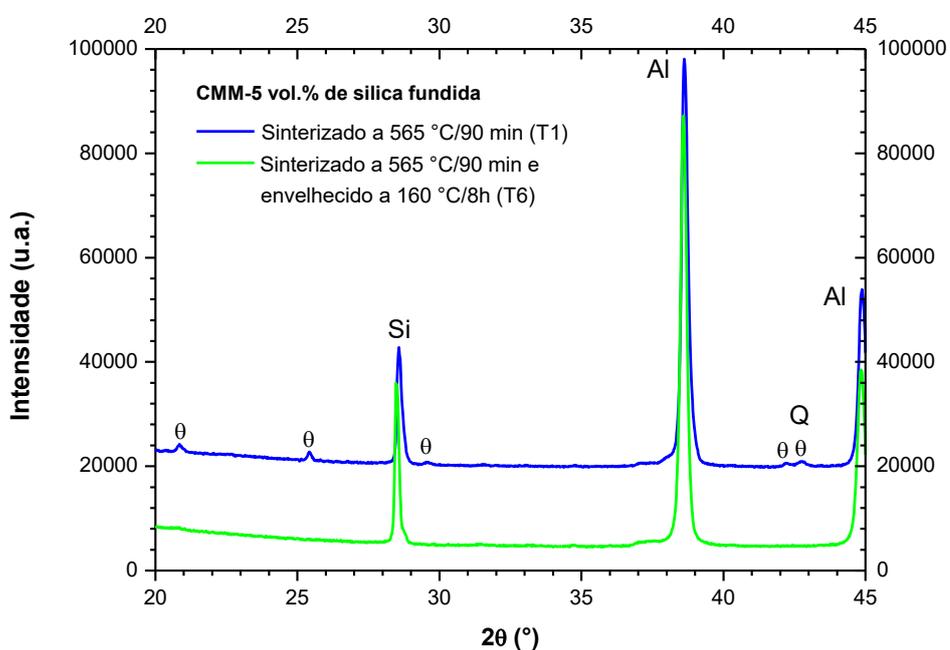


Figura 59 - Padrões de DRX dos pós de amostras T1 e T6 do CMM-5 vol.% de sílica fundida.

6.4 Conclusões

Este estudo demonstrou que compósitos à base de Alumix-231 com adição de 15 e 20 vol.% de sílica fundida, envelhecidos artificialmente a 160 °C/8h e desenvolvidos através de M/P, podem atingir CETs, tão baixos quanto 15,55 e 14,45 x 10⁻⁶ °C⁻¹ (entre a faixa de temperatura tecnologicamente importante 25-400 °C), respectivamente. Esses CMMs leves com baixos CETs se tornam atraentes para aplicações automotivas, nas quais requerem um maior controle dimensional.

É importante ressaltar que os CMMs envelhecidos artificialmente, baseados na Alumix-231, com a adição de 15 e 20 vol.% de sílica fundida, exibiram um aumento na dureza Rockwell em comparação com a dureza dos CMMs sinterizados, de 94 e 65%, respectivamente. Portanto, os CMMs-15 e 20 vol.% de sílica fundida tiveram sua dureza melhorada, e ainda apresentaram uma redução nos CETs (23,02% e 28,47%, respectivamente), em relação ao CET da liga pura, com o envelhecimento artificial.

7 Conclusões gerais e trabalhos futuros

Este estudo demonstrou que compósitos à base de Alumix-231 com adição de 15 e 20 vol.% de sílica fundida, desenvolvidos através de M/P (sinterizados em fase líquida a 565 °C), podem atingir CETs, tão baixos quanto 13,70 e 12,73 x 10⁻⁶ °C⁻¹ (entre 25 e 400 °C), respectivamente. Essa forte redução observada nos CETs (29,9% e 34,8 %, respectivamente), é atrativa para que os CMMs leves sejam usados como substitutos de componentes de alta densidade de ferro fundido para aplicações automotivas. Já os CMMs 15 e 20 vol.% de sílica fundida envelhecidos artificialmente a 160 °C/8h exibiram CETs de 15,55 e 14,45 x 10⁻⁶ °C⁻¹, uma redução em torno de 23,02% e 28,47%, respectivamente, em relação ao CET da liga Alumix-231 pura. Esses CMMs leves envelhecidos também se tornam atraentes para aplicações automotivas, tanto por causa de uma redução significativa da dilatação térmica, mas também pelo aumento de dureza.

Os valores medidos de CETs (entre 25 e 400 °C) para os CMMs à base de Alumix-231 preparados (5 a 20 vol.% de sílica fundida) a 565 °C são menores do que o previsto por vários modelos micromecânicos, possivelmente devido ao encruamento de matriz, um efeito não considerado nestes modelos.

É importante ressaltar que os CMMs Alumix-231/15 e 20 vol.% de sílica fundida, sinterizados a 565 °C/90 min não tiveram suas densidade e dureza comprometidas em comparação com a Alumix-231 pura, apenas uma ligeira redução na densidade e dureza Rockwell, tão baixa quanto 6% e 5%, respectivamente. Já os CMMs Alumix-231/15 e 20 vol.% de sílica fundida envelhecidos artificialmente a 160 °C/8h exibiram um substantivo aumento na dureza Rockwell, em comparação com a dureza dos CMMs sinterizados a 565 °C, 94 e 65%, respectivamente.

Portanto, o objetivo principal do estudo foi atingido que é redução do CET sem comprometer a baixa densidade e dureza da Alumix-231), e com isso a sílica fundida, uma cerâmica tradicional e de baixo custo, demonstrou ser uma carga muito eficiente, em comparação com outras cerâmicas tradicionais tais como Al₂O₃, SiC e Si₃N₄, para redução do CET de ligas à base de Al.

Futuros estudos de microscopia eletrônica devem contribuir ainda mais para um completo entendimento dos mecanismos que são responsáveis por uma ligeira

diminuição da densidade e dureza em CMMs à base de Alumix-231 sinterizados a 565 °C, com a adição de 15 e 20 vol.% de sílica fundida.

Além disso, deverão ser aprofundados estudos de microscopia, desta vez por microscopia eletrônica de transmissão em CMMs envelhecidos a 160 °C para um melhor entendimento dos mecanismos responsáveis pelo aumento da dureza e da redução de CET.

Um futuro trabalho de pesquisa deveria avaliar profundamente outros parâmetros mecânicos, tais como resistência à tração e fadiga dos CMMs-5 a 20 vol.% de sílica fundida, sinterizados e envelhecidos.

Uma outra possível linha de pesquisa futura, seria substituir sílica fundida micrométrica, usada neste estudo, pela nanométrica no intuito de se estudar seu efeito, em porcentagens volumétricas menores, sobre as propriedades físicas tais como CTE, densidade e dureza dos CMM usando matriz à base da liga Alumix-231.

8 Referências bibliográficas

[1] SU, S. S.; CHANG, I. T. H. Development of hypereutectic Al-Si based P/M alloy. **Proceedings of the World Powder Metallurgy Congress and Exhibition, World PM 2010**, 2010a. v. 4, p. 1–6.

[2] DUNNETT, K. S.; MUELLER, R. M.; BISHOP, D. P. Development of Al-Ni-Mg-(Cu) aluminum P/M alloys. **Journal of Materials Processing Technology**, 2008. v. 198, n. 1–3, p. 31–40.

[3] SCHUBERT, T.; WEIßGÄRBER, T.; KIEBACK, B. Aluminium PM “is a challenge that industry can overcome”. **Metal Powder Report**, 2005. v. 60, n. 3, p. 32–34.

[4] HEMANTH, J. Quartz (SiO₂p) reinforced chilled metal matrix composite (CMMC) for automotive applications. **Materials and Design**, 2009. v. 30, n. 2, p. 323–329.

[5] SARAVANAN, C.; SUBRAMANIAN, K.; SIVAKUMAR, D. B.; SATHYANANDHAN, M.; NARAYANAN, R. S. Fabrication of aluminium metal matrix composite-A review. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences**, 2015. v. 7, n. 7, p. 82–87.

[6] HEARD, D. W.; DONALDSON, I. W.; BISHOP, D. P. Metallurgical assessment of a hypereutectic aluminum-silicon P/M alloy. **Journal of Materials Processing Technology**, 2009. v. 209, n. 18–19, p. 5902–5911.

[7] RUDINSKY, S.; AGUIRRE, J.; SWEET, G. Spark plasma sintering of an Al-based powder blend. **Materials Science and Engineering A**, 2015. v. 621, p. 18–27.

[8] SCHUBERT, T.; KIEBACK, B. Sintering and properties of new P/M aluminium alloys and composites. **Proc. Euro PM 2005 Powder Metallurgy Congress & Exhibition**, 2005. v. 2, p. 293–298.

[9] GIGAN, G. LE. On improvement of cast iron brake discs for heavy vehicles. Thesis for the degree of doctor of philosophy in solid and structural mechanics, Department of Applied Mechanics, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, 2015.

[10] HEARD, D. W. Methods to improve density and mechanical properties of a commercial hypereutectic aluminum-silicon powder metallurgy alloy. MSc Thesis [s.l.] Dalhousie University, 2008.

[11] HERNANDEZ, F. C. R.; RAMÍREZ, J. M. H.; MACKAY, R. **Al-Si Alloys, Minor, Major, and Impurity Elements**. 1.ed. Switzerland: Springer International Publishing, 2017. p. 1–15.

[12] WARMUZEK, M. **Introduction to Aluminum-Silicon Casting Alloys: Aluminum-Silicon Alloys**_Atlas of Microfractographs. ASM International, 2004. p. 1–9.

[13] HATCH, J. E. **Constitution of Alloys**. 1.ed. Materials Park, Ohio, ASM International. Aluminum: Properties and Physical Metallurgy, 1984. p. 25–57.

[14] OKAMOTO, H.; SCHLESINGER, M. E.; MUELLER, E. M. **Al (Aluminum) Binary Alloy Phase Diagrams: Alloy Phase Diagrams**. ASM International, 2016. p. 113–139.

[15] KIM, N. J. **Designing with Aluminum Alloys**. 1.ed. Boca Raton, CRC Press: Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys, 2019. p. 674–701.

[16] SU, S. S. Development of hypereutectic Al-Si based P/M alloy. PhD Thesis [s.l.] University of Birmingham, 2012.

[17] SMITH, L. The development and processing of novel aluminum powder metallurgy alloys for heat sink applications. Master of Applied Science, Dalhousie University Halifax, Nova Scotia, 2013.

[18] GHEORGHE, I.; RACK, H. J. Powder Processing of Metal Matrix Composites. **Comprehensive Composite Materials**, 2000. n. iii, p. 679–700.

[19] JAMES, W. B. Powder Metallurgy Methods and Applications. **Powder Metallurgy**, 2018. v. 7, p. 9–19.

[20] ASTM B925-08; Standard Practices for Production and Preparation of Powder Metallurgy (PM) Test Specimens. **ASTM International**: West Conshohocken, PA, USA, 2008. pp. 1–15.

[21] MANN, R. E. D. Hot deformation of aluminum-copper-magnesium powder metallurgy alloys. Master of Applied Science, Dalhousie University, Halifax - Nova Scotia, 2010.

[22] BRITO, F. I. G. DE; MEDEIROS, K. F.; LOURENÇO, J. M. Um Estudo Teórico Sobre a Sinterização Na Metalurgia Do Pó. **Holos**, 2008. v. 3, p. 204–211.

[23] CARTER, C. B. NORTON M. G., *Ceramic Materials / Science and Engineering*, (2007).

[24] LALL, C.; BISHOP, D. P. Conventional Powder Metallurgy Aluminum Alloys. In: **Powder Metallurgy**, 2018. v. 7, p. 581–590.

[25] JUDGE, W.; KIPOUROS, G. Powder Metallurgy Aluminum Alloys: Structure and Porosity. **Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys**, 2019.

[26] SU, S. S.; CHANG, I. T. H.; KUO, W. C. H. Effects of processing conditions on the sintering response of hypereutectic Al-Si-Cu-Mg P/M alloys. **Materials Chemistry and Physics**, 2013. v. 139, p. 775–782.

[27] SJÖLANDER, E.; SEIFEDDINE, S. The heat treatment of Al-Si-Cu-Mg casting alloys. **Journal of Materials Processing Technology**, 2010. v. 210, n. 10, p. 1249–1259.

[28] CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Composites**. 7.ed. New York, John Wiley & Sons: Material Science and Engineering, An Introduction, 2006. p. 577–620.

[29] CAMPBELL, F. C. **Phase Diagrams**. 1.ed. Materials Park, Ohio, ASM International. Elements of Metallurgy and Engineering Alloys, 2008. p. 75–93.

[30] MARTIN, J. **The microstructure of precipitation-hardened alloys**. 2.ed. Elsevier: Precipitation Hardening, 1998. p. 1–78.

[31] MILLER, W. et al. Negative thermal expansion: A review. **Journal of Materials Science**, 2009. v. 44, n. 20, p. 5441–5451.

[32] CHU, X.; HUANG, R.; YANG, H.; WU, Z.; LU, J.; ZHOU, Y.; LI, L. The cryogenic thermal expansion and mechanical properties of plasma modified ZrW₂O₈ reinforced epoxy. **Materials Science and Engineering A**, 2011. v. 528, n. 9, p. 3367–3374.

[33] PRISCO, L. P.; MARINKOVIC, B. A.; PONT, P. I. Effects of Low Contents of A₂M₃O₁₂ Submicronic Thermomiototic-like Fillers on Thermal Expansion and Mechanical Properties of HDPE-Based Composites. **Polymer Composites**, 2018. p. E1821-E1833.

[34] SCHUBERT, T.; WEIßGÄRBER, T.; KIEBACK, B.; BALZER, H.; NEUBING, H.C.; BAUM, U.; BRAUN, R. P/M aluminium structural parts for automotive application. **Euro PM 2004**, 2004. p. 627–632.

[35] WEISSGAERBER, T.; BOEHM, A.; SCHUBERT, T.; KIEBACK, B. Composites based on Metals and Intermetallics-recent developments at FhG- IFAM Dresden, 2003.

[36] ARRIBAS, I.; MARTÍN, J. M.; CASTRO, F. The initial stage of liquid phase sintering for an Al-14Si-2.5Cu-0.5Mg (wt%) P/M alloy. **Materials Science and Engineering A**, 2010. v. 527, n. 16–17, p. 3949–3966.

[37] BANG, J.; OAK, J. J.; PARK, Y. H. Fabrication and Analysis of the Wear Properties of Hot-Pressed Al-Si/SiCp + Al-Si-Cu-Mg Metal Matrix Composite. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 2016. v. 25, n. 1, p. 102–115.

[38] CALLIOGLU, H.; OZDEMIR, I.; GODE, C. Effects of cold pressing and extrusion on the microstructures and mechanical properties of SiC and B₄C reinforced alumix-231 alloys. **Scientific Research and Essays**, 2011. v. 6, n. 6, p. 1371–1379.

[39] RUDIANTO, H.; SUN, Y.; JIN, K. Sintering Behavior of Hypereutectic Aluminum-Silicon Metal Matrix Composites Powder. **International Journal of Modern Physics: Conference Series**, 2012. v. 06, p. 628–633.

[40] ATEŞ, H.; GOKMEN, U.; CINICI, H. Joinability of Particulate Reinforced Alumix 231 Based Composite Materials Produced by Powder Metallurgy Route, 2014. p. 1313–1325.

[41] MAGESH, M.; STUDENT, M.; ENGG, M. Microstructure and Hardness of Aluminium Alloy- Fused Silica Particulate Composite, 2014. v. 1, n. 5, p. 199–204.

[42] YANG, J.; WANG, L.; TAN, X. Effect of sintering temperature on the thermal expansion behavior of ZrMgMo₃O₁₂p/2024Al composite. **Ceramics International**, 2018. v. 44, n. 9, p. 10744–10752.

[43] ZHANG, Q.; WU, G.; CHEN, G. The thermal expansion and mechanical properties of high reinforcement content SiCp/Al composites fabricated by squeeze casting technology. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 2003a. v. 34, n. 11, p. 1023–1027.

[44] LEI, Z.; ZHAO, K.; WANG, Y. Thermal Expansion of Al Matrix Composites Reinforced with Hybrid Micro-/nano-sized Al₂O₃ Particles. **Journal of Materials Science and Technology**, 2014. v. 30, n. 1, p. 61–64.

[45] CHEN, G.; YANG, W.; MA, K. Aging and thermal expansion behavior of Si₃N₄p/2024Al composite fabricated by pressure infiltration method. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, 2011. v. 21, n. SUPPL. 2, p. s262–s273.

[46] ASTM B962-13; Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2013. pp. 1–7.

[47] ASTM E228-06; Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials With a Push-Rod dilatometer. Annu. B. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2006. pp. 1–9.

[48] KIEBACK, B.; STEPHANI, G.; WEIBGARBER, T. Powder Metallurgy for Light Weight and Ultra-Light Weight Materials. **Journal of Korean Powder Metallurgy Institute**, 2003. v. 10, n. 6, p. 383–389.

[49] HESABI, Z. R.; SIMCHI, A.; REIHANI, S. M. S. Structural evolution during mechanical milling of nanometric and micrometric Al₂O₃ reinforced Al matrix composites. **Materials Science and Engineering A**, 2006. v. 428, p. 159–168.

[50] VANI, V. V.; CHAK, S. K. The effect of process parameters in Aluminum Metal Matrix Composites with Powder Metallurgy. **Manufacturing Review**, 2018. v. 5, p. 1–13.

[51] RAHIMIAN, M.; EHSANI, N.; PARVIN, N.; BAHARVANDI, H. R. The effect of sintering temperature and the amount of reinforcement on the properties of Al-Al₂O₃ composite. **Materials and Design**, 2009. v. 30, n. 8, p. 3333–3337.

[52] ODDONE, V.; SEGL, J.; PRAKASAM, M. Isotropic thermal expansion in anisotropic thermal management composites filled with carbon fibres and graphite. **Journal of Materials Science**, 2018. v. 53, n. 15, p. 10910–10919.

[53] MOSHER, W.; KIPOUROS, G.; CALEY, W. On development of hypoeutectic aluminium-silicon powder metallurgy alloy. **Powder Metallurgy**, 2011. v. 54, n. 3, p. 432–439.

[54] STEEDMAN, G.; BISHOP, D.; CALEY, W. Surface porosity investigation of aluminum-silicon PM alloys. **Powder Technology**, 2012. v. 226, p. 225–230.

[55] WAN, W.; FENG, Y.; YANG, J. Microstructure, mechanical and high-temperature dielectric properties of zirconia-reinforced fused silica ceramics. **Ceramics International**, 2016. p. 1-8.

[56] Dupré Minerals. 2022. Disponível em: <https://www.dupreminerals.com/portfolio/fused-silica/> (acessado em 12 de Abril de 2022).

[57] HEMANTH, J. Abrasive and slurry wear behavior of chilled aluminum alloy (A356) reinforced with fused silica (SiO_2) metal matrix composites. **Composites Part B: Engineering**, 2011. v. 42, n. 7, p. 1826–1833.

[58] HAHN, T. A.; ARMSTRONG, R. W. Internal stress and solid solubility effects on the thermal expansivity of Al-Si eutectic alloys. **International Journal of Thermophysics**, 1988. v. 9, n. 2, p. 179–193.

[59] ZHANG, Q.; WU, G.; JIANG, L. Thermal expansion and dimensional stability of Al-Si matrix composite reinforced with high content SiC. **Materials Chemistry and Physics**, 2003b. v. 82, n. 3, p. 780–785.

[60] WU, S. Q.; WEI, Z. S.; TJONG, S. C. The mechanical and thermal expansion behavior of an Al-Si alloy composite reinforced with potassium titanate whisker. **Composites Science and Technology**, 2000. v. 60, n. 15, p. 2873–2880.

[61] SHARMA, S. C. Effect of albite particles on the coefficient of thermal expansion behavior of the Al6061 alloy composites. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, 2000. v. 31, n. 3, p. 773–780.

[62] WHITE, G. K.; RAYNE, J. A. Low temperature thermal expansion of CuAl_2 . **Cryogenics**, 1992. v. 32, n. 4, p. 412–413.

[63] MARINKOVIC, B. A.; PONTÓN, P. I.; ROMAO, C. P.; MOREIRA, T.; WHITE, M. A. Negative and Near-Zero Thermal Expansion in $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ and Related Ceramic Families: A Review. **Frontiers in Materials**, 2021.

[64] ARPÓN, R.; MOLINA, J.; SARAVANAN, R. Thermal expansion behaviour of aluminium/SiC composites with bimodal particle distributions. **Acta Materialia**, 2003. v. 51, n. 11, p. 3145–3156.

[65] WANG, L.; CUI, Y.; LI, B. High apparent strengthening efficiency for reduced graphene oxide in copper matrix composites produced by molecule-level mixing and high-shear mixing. **RSC Advances**, 2015. v. 5, p. 51193–51200.

[66] ABUSHANAB, W.; MOUSTAFA, E.; GHANDOURAH, E. Effect of graphene nanoparticles on the physical and mechanical properties of the Al2024-graphene nanocomposites fabricated by powder metallurgy. **Results in Physics**, 2020. v. 19, p. 1-12.

[67] LIU, J.; ZHOU, B.; XU, L. Fabrication of SiC reinforced aluminium metal matrix composites through microwave sintering. **Materials Research Express**, 2020. v. 7, n. 12, p. 1-9.

[68] VIJAYA, B; PARSWAJINAN, C.; DHARMASEELAN, R.; THILEEPAN, K.; NITHIN, K. Aluminium metal matrix composites - a review. **Materials Today: Proceedings**, 2014. v. 46, p. 4341–4343.

[69] RUDIANTO, H.; YANG, S.; NAM, K.; KIM, Y. Mechanical properties of Al-14Si-2.5Cu-0.5Mg aluminum-silicon P/M alloy. **Rev. Adv. Mater. Sci.**, 2011. v. 28, p. 145–149.

[70] PERRAS, A.; WERNER-ZWANZIGER, U.; LUSSIER, J. A. Zero Thermal Expansion in $ZrMgMo_3O_{12}$: NMR Crystallography Reveals Origins of Thermoelastic Properties. **Chemistry of Materials**, 2015. v. 27, p. 2633–2646.

[71] TOULOUKIAN, Y. S.; KIRBY, R. K.; TAYLOR, R. E. Thermal Expansion-Metallic Elements and Alloys. Boston, MA, Springer US, 1975.

[72] LASAGNI, F.; MINGLER, B.; DUMONT, M.; DEGISCHER, H. P. Precipitation kinetics of Si in aluminium alloys. **Materials Science and Engineering A**, 2008. v. 480, n. 1–2, p. 383–391.