Ref.: P-249

DESCRIÇÃO

DA

PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 96.470

REQUERENTE: LANXIDE TECHNOLOGY COMPANY, L.P., norte-americana, com sede em Tralee Industrial Park, Newark, Delaware 19711, Estados Unidos da América

EPÍGRAFE: "Processo para a fabricação de corpos compósitos de cerâmica e corpos fabricados por esse processo"

INVENTORES: Birol Sonuparlak,
Kenneth Scott Hatton,
Dennis James Landini,
Sylvia Josefina Canino,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

U.S.A., 12 de Janeiro de 1990, sob o Nº.: 07/464,171

LANXIDE TECHNOLOGY, L. P.

"PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE CORPOS COMPÓSITOS DE CERÂMICA E CORPOS FABRICADOS POR ESSE PROCESSO"

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a processos para a produção de corpos autossuportados de cerâmica e a corpos compósitos de cerâmica autossuportados que possuem uma zona superficial protectora em pelo menos uma parte da superfície dos corpos formados, e aos corpos produzidos pelos referidos processos.

FUNDAMENTO DA INVENÇÃO E DISCUSSÃO DE PATENTES E PEDIDOS DE PATENTE DE INVENÇÃO DA MESMA REQUERENTE

Nos últimos anos, tem havido um interesse crescente pela utilização de cerâmicas em aplicações estruturais historicamente reservadas aos metais. O ímpeto para este interesse tem sido a superioridade das cerâmicas relativamente a certas propriedades, tais como a resistência à corrosão, a dureza, o módulo de elasticidade e as capacidades de refractaridade, quando comparadas com os metais.

Os esforços correntes para a produção de produtos de cerâmica de maior resistência, mais fiáveis e mais resistentes à fractura são focados grandemente 1) no desenvolvimento de métodos de processamento aperfeiçoados para cerâmica monolítica e 2) no desenvolvimento de novas composições de materiais, nomeadamente compósitos com matriz de cerâmica. Uma estrutura compósita é uma estrutura que compreende um material, um corpo ou um produto heterogéneo feitos de dois ou mais materiais diferentes, que estão combinados intimamente para obter as propriedades desejadas do compósito. Por exemplo, dois materiais diferentes podem ser combinados intimamente embebendo um deles numa matriz do outro. Uma estrutura compósita com matriz de cerâmica compreende tipicamente uma matriz de cerâmica que incorpora um ou mais tipos diversos de material de enchimento, tais como materiais em partículas, fibras, barras e similares.

Há várias limitações ou dificuldades conhecidas na substituição dos metais pelas cerâmicas, tais como a versatilidade de escala, a capacidade de produção de formas complexas, a satisfação de propriedades exigidas pela aplicação final e os custos. Vários pedidos de patente de invenção copendentes e várias patentes de invenção publicadas, cedidas à requerente do presente pedido de patente de invenção (de aqui em diante por vezes referidas como "pedidos de patente de invenção e patentes de invenção da mesma requerente") vencem essas limitações ou dificuldades e proporcionam novos processos para a produção, de maneira fiável, de

produtos de cerâmica, incluindo os compósitos. O processo está descrito genericamente na patente de invenção da mesma requerente US 4 713 360, publicada em 15 de Dezembro de 1987, em nome de Marc S. Newkirk e outros, e intitulada "Novel Ceramic Materials and Methods for Making Same". Esta patente de invenção apresenta um processo para a produção de corpos autossuportados de cerâmica que crescem como produto da reacção de oxidação de um metal original percursor fundido, que se faz reagir com um oxidante em fase de vapor para formar um produto da reacção de oxidação. O metal fundido migra através do produto da reacção de oxidação formado, para reagir com o oxidante, de modo que se desenvolve continuamente um corpo cerâmico policristalino que, se se desejar, pode incluir um componente metálico interligado. O processo pode ser reforçado pela utilização de um ou mais contaminantes que formam ligas com o metal original. Por exemplo, no caso da oxidação de alumínio ao ar, é desejável formar uma liga de magnésio e silício com o alumínio para produzir estruturas cerâmicas de alfa-alumina. Este processo foi melhorado pela aplicação de materiais contaminantes na superfície do metal original, como se descreve na patente de invenção da mesma requerente US 4 853 352, publicada em 1 de Agosto de 1989, em nome de Marc S. Newkirk e outros e intitulada "Method of Making Self-Supporting Ceramic Materials and Materials Made Thereby", que resultou do pedido de patente de invenção US 220 935, depositado em 23 de Junho de 1988, que é uma continuação-em-parte do pedido de patente de invenção US 822 999, depositado em 27 de Janeiro de 1986

(e agora abandonado), que é uma continuação-em-parte do pedido de patente de invenção US 776 965, depositado em 17 de Setembro de 1985 (e agora abandonado), que é uma continuação-em-parte do pedido de patente de invenção US 747 788, depositado em 25 de Junho de 1985 (e agora abandonado), que é uma continuação-em--parte do pedido de patente de invenção US 632 636, depositado em 20 de Julho de 1984 (e agora abandonado), todos em nome de Marc S. Newkirk e outros e intitulados "Methods of Making Self--Supporting Ceramic Materials ".

Foi utilizado um fenómeno de oxidação semelhante para obter o crescimento de um produto da reacção de oxidação para o interior de um material de enchimento para produzir corpos compósitos de cerâmica, como se descreve no pedido de patente de invenção da mesma requerente US 265 835, depositado em 1 de Novembro de 1988, que é uma continuação do pedido de patente de invenção US 819 397 (agora patente de invenção US 4 851 735), que era uma continuação-em-parte do pedido de patente de invenção US 697 876, depositado em 4 de Fevereiro de 1985 (e agora abandonado), todos em nome de Marc S. Newkirk e outros e intitulado "Composite Ceramic Articles and Methods of Making Same". Especificamente, estes pedidos de patente de invenção e patentes de invenção descrevem processos novos para produzir um compósito de cerâmica autossuportado, por crescimento de um produto da reacção de oxidação a partir de um metal original para o interior de uma massa ou material de enchimento permeável (por exemplo, um

material de enchimento em partículas de carboneto de silício), infiltrando-se assim o material de enchimento com uma matriz de cerâmica. Mas o compósito resultante não tem geometria forma ou configuração definida ou pré-determinada.

Um processo para a produção de corpos compósitos de cerâmica com uma geometria ou forma pré-determinadas está descrito no pedido de patente de invenção da mesma requerente e copendente US 368 484, depositado em 19 de Junho de 1989, que é uma continuação do pedido de patente de invenção US 861 025, depositado em 8 de Maio de 1986, e agora abandonado, ambos em nome de Marc S. Newkirk e outros, e intitulado "Shapd Ceramic Composites and Methods of Making The Same" (foi publicado um pedido EPO correspondente no EPO em 11 de Novembro de 1987, como publicação EPO Nº 0 245 192). De acordo com o processo deste pedido de patente de invenção norte-americano, o produto da reacção de oxidação que se desenvolve infiltra-se num pré-molde permeável de material de enchimento (por exemplo um material de pré-molde de carboneto de silício) num sentido dirigido para uma superfície limite definida.

Descobriu-se que se pode obter mais facilmente uma elevada fidelidade de forma dotando o prémolde com um meio de barreira, como se descreve no pedido de patente de invenção da mesma requerente US 295 488, depositado em 10 de Janeiro de 1989, que é uma continuação do pedido de patente de invenção US 861 024, depositado em 8 de Maio de 1986, e agora concedido, ambos em nome

de Marc S. Newkirk e outros (foi publicado um pedido EPO correspondente no EPO em 11 de Novembro de 1987, como publicação EPO Nº 0 245 193). Este processo produz corpos de cerâmica autossuportados modelados, incluindo compósitos de cerâmica modelados, pelo crescimento do produto da reacção de um metal original até um meio de barreira afastado do metal para estabelecer uma fronteira ou superfície. No pedido de patente de invenção da mesma requerente US 329 794, depositado em 28 de Março de 1989, que é uma divisão da patente de invenção US 4 828 785, que foi publicada em 9 de Maio de 1989, ambos em nome de Marc S. Newkirk e outros e no pedido de patente de invenção da mesma requerente US 896 157, depositado em 13 de Agosto de 1986, em nome de Marc S. Newkirk, estão descritos compósitos de cerâmica que têm uma cavidade com uma geometria interior que reproduz inversamente a forma de um molde ou padrão positivo.

A alimentação de metal original fundido adicional, a partir de um reservatório tem sido usada com êxito para produzir estruturas compósitas espessas com matriz de cerâmica. Em particular, como se descreve no pedido de patente de invenção copendente, da mesma requerente US 168 358, depositado em 15 de Março de 1988 (e agora concedido), que é uma continuação-em-parte do pedido de patente de invenção US 908 067, depositado em 16 de Setembro de 1986, e agora concedido, ambos em nome de Marc S. Newkirk e outros, e intitulados "Reservoir Feed Method of Making Ceramic Composite Structures and Structures Made Thereby" (foi publicado um pedido

EPO correspondente no EPO em 30 de Março de 1988, como publicação EPO Nº 0 262 075), o processo de alimentação a partir de um reservatório foi aplicado com êxito para formar estruturas compósitas com matriz de cerâmica. De acordo com o processo desta invenção de Newkirk e outros, o corpo compósito autossuportado de cerâmica que é produzido compreende uma estrutura compósita autossuportada de cerâmica que inclui uma matriz de cerâmica obtida pela reacção de oxidação de um metal original com um oxidante para formar um material policristalino. Na condução do processo, um corpo do metal original e um material de enchimento permeável são orientados um em relação ao outro de modo que a formação do produto da reacção de oxidação se verificará numa direcção dirigida para o material de enchimento e para o interior do mesmo. O metal original é descrito como estando presente sob a forma de uma primeira fonte e como um reservatório, comunicando o reservatório de metal com a primeira fonte devido, por exemplo, a um escoamento por gravidade. A primeira fonte de metal original fundido reage com o oxidante para começar a formação do produto da reacção de oxidação. À medida que a primeira fonte de metal original fundido é consumida, ela é reposta, de preferência por um meio contínuo, a partir do reservatório de metal original, enquanto o produto da reacção de oxidação continua a ser produzido e a infiltrar-se no material de enchimento. Assim, o reservatório assegura que haja disponível bastante metal para continuar o processo até que o produto da reacção de oxidação tenha crescido na medida desejada.

Além disso, o pedido de patente de invenção US 269 152, depositado em 9 de Novembro de 1988, em nome de Robert C. Kantner e outros, e intitulado "Method for in situ Tailoring the Matallic Component of Ceramic Articles and Articles Made Thereby", que é uma continuação do pedido de patente de invenção da mesma requerente US 152 518, depositado em 5 de Fevereiro de 1988, nos mesmos nomes e com o mesmo título; que foi uma continuação-em-parte do pedido de patente de invenção US 908 454, depositado em 17 de Setembro de 1986, em nome de Marc S. Newkirk e outros e tendo o mesmo título. O pedido de patente de invenção US 152 518, publicado em 4 de Abril de 1989, como patente de invenção US 4 818 734, em nome de Robert C. Kantner e outros. Cada um destes pedidos de patente de invenção e patente de invenção descreve um processo para pré-determinar a constituição do componente metálico (quer isolado, quer interligado) de corpos compósitos de cerâmica e com matriz de cerâmica durante a sua formação para comunicar uma ou mais características desejáveis ao corpo resultante. Assim, conseguem-se obter características de comportamento desejadas para o corpo de cerâmica ou compósito de cerâmica de maneira vantajosa incorporando o componente metálico desejado "in situ", em vez de a partir de uma fonte extrínseca, ou por técnicas de pós-moldação.

Como foi discutido nestes pedidos de patente de invenção e patentes de invenção da mesma requerente, produzem-se novos materiais cerâmicos policristalinos ou materiais compósitos de cerâ-

mica policristalinos pela reacção de oxidação entre um metal original e um oxidante (por exemplo um sólido, um líquido e/ou um gás). De acordo com o processo genérico apresentado nestes pedidos de patente de invenção e patentes de invenção da mesma requerente, um material original (por exemplo o alumínio) é aquecido até uma temperatura elevada superior ao seu ponto de fusão, mas inferior ao ponto de fusão do produto da reacção de oxidação para formar um corpo de metal original fundido que reage em contacto com um oxidante para formar o produto da reacção de oxidação. A esta temperatura, o produto da reacção de oxidação, ou pelo menos uma parte do mesmo, está em contacto com e estende-se entre o corpo de metal original fundido e o oxidante, sendo arrastado ou transportado metal fundido através do produto da reacção de oxidação formado e no sentido do oxidante. O metal fundido transportado forma produto da reacção de oxidação fresco adicional ao contactar com o oxidante, na superfície do produto da reacção de oxidação anteriormente formado. À medida que o processo continua, é transportado metal adicional através desta formação de produto da reacção de oxidação policristalino, "crescendo" deste modo continuamente uma estrutura cerâmica de cristalitos interligados. O corpo de cerâmica resultante pode conter constituintes metálicos, tais como constituintes não oxidados do metal original, e/ou espaços vazios. O termo oxidação é usado no seu sentido lato, em todos os pedidos de patente de invenção e patentes de invenção do mesmo proprietário discutidos no presente pedido de patente de invenção, e refere-se à perda ou partilha de electrões por um

metal para um oxidante que pode ser um ou mais elementos e/ou compostos. Por conseguinte, podem servir de oxidantes outros elementos diferentes do oxigénio.

Em certos casos, o metal original pode exigir a presença de um ou mais contaminantes para influenciar favoravelmente ou facilitar o crescimento do produto da reacção de oxidação. Tais contaminantes podem, pelo menos parcialmente, formar ligas com o metal original em determinado instante, durante ou antes do crescimento do produto da reacção de oxidação. Por exemplo, no caso do alumínio como metal original e ar como oxidante, contaminantes tais como o magnésio e o silício, para citar apenas dois de uma maior classe de materiais contaminantes, podem formar ligas com o alumínio, sendo a liga de crescimento criada utilizada como metal original. O produto da reacção de oxidação resultante de uma tal liga de crescimento compreende alumina, tipicamente alfa-alumina.

Em alguns dos pedidos de patente de invenção e patentes de invenção da mesma requerente atrás referidos, apresentam-se estruturas de compósitos de cerâmica novas e processos para a fabricação das mesmas, que utilizam a reacção de oxidação para produzir estruturas de compósitos de cerâmica que compreendem um material de enchimento substancialmente inerte (nota: em alguns casos pode ser desejável usar um material de enchimento reactivo, por exemplo um material de enchimento que seja, pelo menos parcialmente, reactivo com o produto da reacção de oxidação que avança

e/ou o metal original) infiltrado pela matriz de cerâmica policristalina. Como primeira fase, coloca-se um metal original junto de uma massa de material de enchimento (ou de um pré-molde) permeável, que possa ser modelado e/ou tratado para ser autossuportado. O metal original é depois aquecido para formar um corpo de metal original fundido, que se faz reagir com um oxidante, como atrás se descreveu, para formar um produto da reacção de oxidação. À medida que o produto da reacção de oxidação cresce e se infiltra no material de enchimento adjacente, é arrastado metal original fundido através do produto da reacção de oxidação anteriormente formado no interior da massa de material de enchimento e reage com o oxidante para formar produto da reacção de oxidação fresco adicional na superfície do produto da reacção de oxidação formado anteriormente, como atrás se descreveu. O crescimento resultante de produto da reacção de oxidação infiltra-se no ou embebe o material de enchimento, dando como resultado a formação de uma estrutura de compósito de cerâmica que compreende uma matriz de cerâmica policristalina embebendo a matriz. Como também já foi descrito mais atrás, o material de enchimento (ou o pré-molde) pode utilizar um meio de barreira para estabelecer um limite ou superfície para a estrutura compósita de cerâmica.

Além disso, em vários outros dos pedidos de patente de invenção e patentes de invenção da mesma requerente foram descritos processos para a formação de novas estruturas de compósitos de cerâmica e estruturas de cerâmica com superfícies modifi-

cadas. O pedido de patente de invenção US 308 889, depositado em 9 de Fevereiro de 1989, que é uma continuação do pedido de patente de invenção US 908 117 (agora patente de invenção US 4 837 232, publicada em 6 de Junho de 1989), ambos em nome de Stanley Luszcz e outros, e intitulados "Dense Skin Ceramic Structure and Method of Making the Same", apresenta processos para a produção de estruturas de cerâmica autossuportadas que compreendem um material policristalino que tem uma primeira zona e uma zona terminal, diferindo a zona terminal da primeira zona pelo menos na composição e/ou na microestrutura, devido ao processo reivindicado. Em particular, o processo de formação da primeira zona de produto da reacção de oxidação é realizado como atrás se descreveu nos pedidos de patente de invenção e patentes de invenção da mesma requerente. A zona terminal de produto da reacção de oxidação é formada atenuando, ou interrompendo, o transporte de metal original fundido a partir do corpo formado, e retomando depois a reacção dentro do intervalo de temperaturas e durante um tempo suficiente para transportar pelo menos uma parte do metal original interligado fundido da referida primeira zona para uma superfície, formando desse modo produto da reacção adicional na superfície da primeira zona, como zona terminal formada de novo. Numa forma de realização específica da invenção reivindicada, uma estrutura de cerâmica ou de compósito de cerâmica autossuportada formada pelo processo reivindicado compreende um material policristalino que tem uma primeira zona e uma zona terminal que é integral com a primeira zona. Num outro aspecto da invenção reivindicada, a zona

terminal compreende uma película exterior e a primeira zona compreende um substrato sobrepujado pela zona terminal, tendo a zona terminal uma microestrutura mais fina do que a primeira zona. Num outro aspecto da invenção reivindicada, a primeira zona ou uma parte da mesma pode ser modelada antes de se realizar o segundo estádio reagindo com a mesma, podendo utilizar-se um meio de barreira para limitar e definir a extensão da formação da primeira zona e/ou da zona terminal.

Além disso, no pedido de patente de invenção US 414 183, depositado em 28 de Setembro de 1989, que é um pedido divisional do pedido de patente de invenção US 908 119, depositado em 16 de Setembro de 1986 (e agora concedido), ambos em nome de Ratnesh K. Dwivedi, e intitulados "Porous Ceramic Composite with Dense Surface" (foi publicado um pedido EPO correspondente no EPO em 23 de Março de 1988, como publicação EPO Nº 0 261 050) foi apresentado um processo para a formação de uma estrutura de cerâmica ou de compósito de cerâmica que compreende um núcleo poroso com uma camada de superfície densa. A invenção reivindicada refere-se à formação de um produto compósito de cerâmica autossuportado por incorporação de metal original em partículas no interior de um pré-molde poroso, sendo a percentagem do volume de material original suficiente para formar um volume de produto da reacção de oxidação que exceda o volume espacial total disponível no interior do pré-molde. O metal original em partículas é fundido e depois faz-se reagir com um oxidante para formar produto da

reacção de oxidação, como atráz se descreveu. O produto da reacção de oxidação cresce para o interior e através do pré-molde, transportando assim metal original fundido no sentido do oxidante até pelo menos uma superfície do pré-molde, formando-se assim uma camada de superfície densa de produto da reacção de oxidação na ou nas referidas superfícies. Devido à oxidação do metal original e ao transporte subsequente de metal original fundido no interior do produto da reacção de oxidação formado, criam-se poros no interior do pré-molde, donde resulta um núcleo poroso envolvido por uma película densa.

No pedido de patente de invenção US 272 514, depositado em 16 de Novembro de 1988, que é uma continuação do pedido de patente de invenção US 908 458, depositado em 17 de Setembro de 1986 (agora publicado como patente de invenção US 4 806 508), ambos em nome de Ratnesh K. Dwivedi e outros, e intitulados "Modified Ceramic Structures and Methods of Making the Same", é apresentado um processo de pós-tratamento de corpos modelados de cerâmica e de compósitos de cerâmica para produzir corpos cerâmicos autossuportados contendo ou tendo nele contido um segundo componente cerâmico policristalino. Especificamente, o segundo componente cerâmico formado pelo processo segundo esta invenção é suficiente para alterar, modificar ou contribuir para as propriedades do corpo cerâmico formado originalmente. De acordo com o processo da invenção, o corpo cerâmico original é obtido por crescimento a partir de uma reacção de oxidação de um metal original com um oxidante, no qual se transporta metal original fundido continua-

mente através do produto da reacção de oxidação formado anteriormente, como atrás se discutiu nos pedidos de patente de invenção e patentes de invenção da mesma requerente. O corpo cerâmico pode incluir poros interligados, devido, por exemplo, à reacção completa (isto é, até à exaustão) de metal interligado que foi transportado durante o crescimento do produto da reacção de oxidação. Se essa fase de metal original interligado formada durante o crescimento do produto da reacção de oxidação não for completamente oxidada para formar poros no interior do corpo, esse metal original pode ser removido por um tratamento de pós-oxidação, tal como por lixiviação com ácido. Além disso, os poros no corpo formado são, pelo menos parcialmente, abertos ou acessíveis ou tornados acessíveis a partir de pelo menos uma superfície exterior do corpo. Põe-se depois um segundo material cerâmico, ou um precursor do mesmo, em contacto com o corpo cerâmico na ou nas superfícies acessíveis do corpo formado, de modo a infiltrar ou inpregnar pelo menos uma parte dos poros interligados no corpo formado.

Os corpos compósitos cerâmicos autossuportados formados pela oxidação dirigida de um material original para o interior de uma massa permeável de material de enchimento podem ser sujeitos a uma fase de aquecimento de pós-formação para remover ou oxidar constituintes metálicos residuais não oxidados dos compósitos formados. Especificamente, o pedido de patente de invenção US 414 198, depositado em 28 de Setembro de 1989, que é um pedido

divisional do pedido de patente de invenção US 002 048, depositado em 12 de Janeiro de 1987 (e agora publicado como patente de invenção US 4 874 569), ambos em nome de Jack A. Kuszyk e outros, e intitulados "Ceramic Composites and Methods of Making the Same" apresenta corpos de cerâmica ou de compósitos de cerâmica obtidos pela oxidação de um metal original fundido que compreende uma liga de alumínio para produzir um material policristalino que compreende o produto da reacção de oxidação do metal original com pelo menos um oxidante que embebe pelo menos um material de enchimento, formando assim o corpo compósito cerâmico, numa fase subsequente, aquece-se o corpo compósito formado, em pelo menos um ambiente escolhido do grupo formado por uma atmosfera contendo oxigénio, uma atmosfera inerte e o vazio, até uma segunda temperatura superior à temperatura à qual se formou o produto da reacção de oxidação, mas inferior ao ponto de fusão do produto da reacção de oxidação, para remover ou oxidar pelo menos uma parte substancial dos constituintes metálicos residuais não oxidados do metal original, sem formação substancial de produto da reacção para além do limite superficial definido, produzindo desse modo um compósito de cerâmica autossuportado.

O pedido de patente de invenção da mesma requerente US 415 090, depositado em 29 de Setembro de 1989, que é um pedido de patente de invenção divisional do pedido de patente de invenção US 157 342, depositado em 18 de Fevereiro de 1988 (e agora concedido), ambos em nome Virgil Irick, Jr. e outros, e intitulado

"A Method for Producing a Protective Layer on a Ceramic Body and A Method of Using A Ceramic Body", descreve um processo para a produção de uma camada de protecção num corpo de cerâmica ou de compósito de cerâmica e um processo para a utilização do corpo de cerâmica ou de compósito de cerâmica formado num ambiente que faz com que o corpo reaja com espécies gasosas para formar uma camada de protecção. Especificamente, expõem-se os corpos de cerâmica e de compósitos de cerâmica, formados pelos processos dos pedidos de patente de invenção e de patente de invenção da mesma requerente discutidos imediatamente atrás, a um ambiente que faz com que se forme uma camada protectora em pelo menos uma parte de uma superfície exterior do corpo de compósito de cerâmica. Numa forma de realização preferida, pode modificar-se o crescimento do corpo compósito de cerâmica atrás referido modificando o oxidante a que se expõe o metal original. Especificamente, o oxidante, quer seja sólido, líquido ou em fase de vapor, ou qualquer combinação dos mesmos, pode ser modificado para conduzir à formação da camada de protecção atrás referida. Em alternativa, numa segunda forma de realização, pode formar-se completamente o corpo de cerâmica ou de compósito de cerâmica atrás descrito e, numa fase subsequente, sujeitar-se a um oxidante diferente (por exemplo, diferente do oxidante usado para formar o corpo de cerâmica ou de compósito de cerâmica).

Assim, os pedidos de patente de invenção e patentes de invenção da mesma requerente referidos atrás descrevem a produção

de produtos da reacção de oxidação que crescem facilmente até às dimensões desejadas e às espessuras desejadas e que podem ser modificados para produzir corpos de cerâmica até aqui considerados difíceis, se não impossíveis, de conseguir com as técnicas convencionais de processamento da cerâmica.

As descrições completas de todos os pedidos de patente de invenção e patentes de invenção da mesma requerente referentes a matrizes de cerâmica são aqui incorporadas expressamente por referência.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Segundo a presente invenção, proporciona-se um processo para a produção de estruturas de cerâmica ou de compósitos de cerâmica autossuportadas, que compreendem: 1) uma matriz de cerâmica obtida por oxidação de um metal original para formar um material policristalino, optativamente embebendo um material de enchimento e 2) uma zona superficial de protecção em pelo menos uma parte da superfície da estrutura de cerâmica ou de compósito de cerâmica, que é formada por reacção de pelo menos dois componentes da estrutura de cerâmica ou de compósito de cerâmica e que tem um constituinte químico primário diferente do constituinte químico primário da estrutura de cerâmica ou de compósito de cerâmica.

Genericamente, a presente invenção baseia-se na descoberta de que os corpos de cerâmica e de compósitos de cerâmica resultantes da oxidação de um metal (de aqui em diante designado por "metal original" e definido mais adiante) como se descreveu nas patentes de invenção e nos pedidos de patente de invenção da mesma requerente referentes a matrizes de cerâmica, podem ser modificados numa fase de pós-formação para formar uma zona de superfície de protecção em pelo menos uma parte do corpo de cerâmica ou de compósito de cerâmica. Por uma questão de brevidade, referir-se-ão aqui primariamente corpos de compósitos de cerâmica. Porém, deve entender-se que os corpos de cerâmica (isto é, corpos que não incluem um material de enchimento) podem ser formados com uma zona de superfície de protecção nos mesmos.

A estrutura única dos corpos compósitos de cerâmica formados como se descreveu nas patentes de invenção e pedidos de patente de invenção da mesma requerente atrás referenciados (isto é metal e cerâmica interligados tridimensionalmente) permite a formação de uma camada superficial nos corpos de compósitos de matriz de cerâmica por reacção de pelo menos dois constituintes do compósito formado. Especificamente, a uma temperatura superior ao ponto de fusão de pelo menos um componente do corpo do substrato de cerâmica, pelo menos dois constituintes do substrato de cerâmica (por exemplo constituintes metálicos, materiais de enchimento, a matriz de cerâmica, etc., diferentes) podem ser transportados para fora (por exemplo, através dos canais de metal interligado) do

substrato de compósito e podem reagir (por exemplo um com o outro, com pelo menos um componente da atmosfera, com um componente adicional proporcionado ao sistema e/ou qualquer combinação destes componentes) para formar uma camada superficial que isola a estrutura interna do compósito da atmosfera exterior. A camada superficial que é formada é de preferência compatível (por exemplo quimicamente e/ou fisicamente) com o substrato original compósito de cerâmica.

Segundo a presente invenção, os corpos compósitos de cerâmica são produzidos pela formação de um produto da reacção de oxidação de um metal original fundido (por exemplo alumínio) com um oxidante que embebe um material de enchimento, tendo o material de enchimento configuração quer de uma massa indefinida ou de um pré-molde. Subsequentemente, aquece-se o corpo compósito de cerâmica a uma temperatura superior ao ponto de fusão de pelo menos um componente do substrato de cerâmica. A esta temperatura superior, pelo menos dois componentes do corpo compósito de cerâmica reagem para formar pelo menos uma zona superficial de protecção em pelo menos uma parte da superfície do corpo compósito de cerâmica. Esta zona superficial de protecção, que tem um primeiro constituinte químico diferente do constituinte químico primário do substrato cerâmico, compreende constituintes oxidados do substrato de compósito cerâmico formado. Especificamente, aquece-se o corpo compósito cerâmico formado até uma temperatura suficiente para permitir que os componentes não oxidados do corpo compósito

cerâmico (por exemplo o metal, o material de enchimento, etc.) reajam com pelo menos um oxidante para formar pelo menos uma zona de protecção em pelo menos uma parte da superfície do corpo compósito de cerâmica.

Numa forma de realização preferida, aquece-se um corpo compósito cerâmico até uma temperatura superior ao ponto de fusão de pelo menos um componente do substrato cerâmico. À temperatura mais elevada, pelo menos dois componentes do corpo compósito de cerâmica (por exemplo o metal não oxidado, o material de enchimento, etc.) podem reagir, por exemplo um com o outro, com pelo menos um componente da atmosfera, com algum material exterior proporcionado ao sistema e/ou combinações dos anteriores, para formar pelo menos uma zona de protecção em pelo menos uma parte da superfície do corpo compósito de cerâmica.

Numa outra forma de realização preferida, antes de aquecer o substrato do compósito cerâmico a uma temperatura mais elevada, para formar uma camada protectora, o substrato de compósito de cerâmica pode ser sujeito a um tratamento (por exemplo, de ataque térmico ou de ataque químico) para remover pelo menos uma parte do constituinte metálico do substrato compósito cerâmico na superfície do substrato. Subsequentemente, aquece-se o substrato compósito cerâmico à temperatura mais elevada para permitir a formação de uma zona superficial de protecção na ou/e até uma profundidade no interior da superfície do substrato compósito

cerâmico. A profundidade de formação da zona superficial de protecção no interior do substrato compósito cerâmico pode ser controlada variando, por exemplo, a extensão em que o constituinte metálico foi removido da superfície do substrato compósito, o tempo que está à temperatura, etc.

A zona superficial de protecção no corpo formado pode servir para proteger o substrato compósito cerâmico subjacente, por exposição do corpo formado a ambientes que são perigosos ou prejudiciais (por exemplo, corrosivos, temperaturas elevadas, etc.) para o substrato cerâmico. Por exemplo, pela exposição de corpos compósitos de cerâmica que não possuem uma zona superficial protectora a temperaturas elevadas, às quais pelo menos um constituinte metálico do compósito cerâmico funde, o compósito cerâmico pode apresentar drenagem do constituinte metálico fundido no interior do compósito cerâmico, enfraquecendo assim a estrutura do compósito cerâmico. Além disso, pela exposição do constituinte metálico fundido de um compósito cerâmico a um ambiente oxidante, como se exemplifica nas fig. 1a e 1b, o constituinte metálico pode oxidar-se para formar produto da reacção de oxidação do constituinte metálico fundido na superfície do compósito cerâmico, o que pode enfraquecer a estrutura do compósito cerâmico, bem como afectar negativamente a integridade dimensional do compósito cerâmico. Proporcionando-se uma zona superficial de protecção no substrato compósito de cerâmica, a zona superficial de protecção pode actuar de modo que não só se retém qualquer constituinte

metálico fundido no interior do substrato compósito cerâmico, reduzindo assim o problema da drenagem de metal fundido, como também pode actuar para isolar o constituinte metálico fundido do substrato compósito cerâmico de um ambiente oxidante, inibindo assim a formação de produto da reacção de oxidação para além da superfície do corpo compósito de cerâmica.

Além disso, no que respeita à resistência à corrosão, proporcionando-se uma zona superficial de protecção em pelo menos uma parte de um substrato compósito cerâmico, ao expor-se o compósito cerâmico a um ambiente que pode ter uma acção corrosiva no constituinte metálico do substrato compósito cerâmico, a zona superficial de protecção pode actuar para isolar o constituinte metálico do compósito cerâmico do ambiente corrosivo, inibindo assim a corrosão do substrato compósito cerâmico.

DEFINIÇÕES

Tal como são usados na presente memória descritiva e nas reivindicações anexas, os termos e expressões adiante indicados são definidos da seguinte maneira :

"lado da liga", como é aqui usado, refere-se ao lado do compósito com matriz de cerâmica que está inicialmente em contacto com o metal fundido antes de o produto da reacção de oxidação desse metal fundido com um oxidante se infiltrar no pré-molde ou

na massa de material de enchimento.

"alumínio", etc., tal como é aqui usado, significa e inclui o metal essencialmente puro (por exemplo um alumínio sem liga, relativamente puro, existente no mercado) ou outros graus do metal e ligas metálicas, tais como os metais existentes no mercado com impurezas e/ou elementos de liga, tais como ferro, silício, cobre, magnésio, manganês, crómio, zinco, etc., neles contidas. Uma liga de alumínio é para os fins da presente invenção, uma liga ou composto intermetálico nos quais o alumínio é o constituinte principal.

"barreira" ou "meios de barreira", como aqui é usado pode ser qualquer material, composto, elemento, composição, ou similar, que, nas condições do processo, mantém uma certa integridade, não é substancialmente volátil (isto é, o material de barreira não se volatiliza numa medida tal que se torne não funcional como barreira) e é de preferência permeável a um oxidante em fase de vapor (se for utilizado), ao mesmo tempo que é susceptível de localmente inibir, contaminar, interromper, interferir com, impedir, ou similar, a continuação do crescimento do produto da reacção de oxidação.

"carcaça" ou "carcaça de metal original", como aqui é usado, refere-se a qualquer parte do corpo original de metal original que fica, a qual não foi consumida durante a formação do corpo de

cerâmica ou de compósito de cerâmica e que tipicamente fica em contacto pelo menos parcial com o corpo formado. Deve entender-se que a carcaça pode também incluir tipicamente alguns constituintes oxidados do metal original ou metal da matriz e/ou um segundo metal ou metal estranho.

"Cerâmica", como é aqui usado não deve indevidamente ser considerado como sendo limitado a um corpo cerâmico no sentido clássico, isto é, no sentido de que consiste inteiramente em materiais não metálicos e inorgânicos, referindo-se antes a um corpo que é predominantemente cerâmico no que respeita quer à composição, quer às propriedades dominantes, embora o corpo possa conter quantidades mínimas ou substanciais de um ou mais constituintes metálicos (isolados e/ou interligados, conforme as condições do processamento usadas para formar o corpo) provenientes do metal original, ou reduzidos a partir do oxidante ou um contaminante, o mais tipicamente dentro do intervalo que vai de cerca de 1% a 40%, em volume, podendo no entanto incluir ainda mais metal.

"Corpo compósito de cerâmica" ou "compósito com matriz de cerâmica", como é aqui usado, significa qualquer matriz de cerâmica que embebe um material de enchimento.

Um constituinte químico "diferente" do constituinte químico primário do corpo compósito significa um constituinte químico que não compreende nem contém, como constituinte primário, o mesmo

constituinte químico primário que o corpo compósito (por exemplo, se o constituinte químico primário do corpo compósito for alumina, o constituinte químico "diferente" poderia ser, por exemplo, sílica).

"Contaminantes", como aqui é usado, significa materiais (componentes de liga ou constituintes combinados com e/ou incluidos em e/ou no interior de ou sobre um material de enchimento) que, quando usados em combinação com o metal original, influenciam favoravelmente ou promovem o processo da reacção de oxidação e/ou modificam o processo de crescimento para alterar a microestrutura e/ou propriedades do produto. Embora não se pretenda ficar ligado a qualquer teoria particular ou qualquer explicação particular da função dos contaminantes, parece que alguns contaminantes podem ser utilizados para promover a formação do produto da reacção de oxidação nos casos em que não existam intrínsecamente relações apropriadas de energia superficial entre o metal original e o seu produto da reacção de oxidação, de modo a promover tal formação. Os contaminantes podem :

1) criar relações de energia superficial favoráveis que reforçam ou induzem o molhamento do produto da reacção de oxidação pelo metal original fundido,

2) formar uma "camada precursora" na superfície de crescimento por reacção com a liga, o oxidante e/ou o material de

enchimento, que: a) minimiza a formação de uma ou mais camadas de produto da reacção de oxidação protectoras e coerentes, b) podem reforçar a solubilidade do oxidante (e portanto a permeabilidade) no metal fundido, e/ou c) permite o transporte de oxidante da atmosfera oxidante através de qualquer camada de óxido percursora para se combinar subsequentemente com o metal fundido para formar um outro produto da reacção de oxidação;

3) provocar modificações microestruturais do produto da reacção de oxidação, enquanto é formado ou subsequentemente, alternar a composição e as propriedades dos constituintes metálicos de tal produto da reacção de oxidação; e/ou

4) reforçar a nucleacção de crescimento e a uniformidade do crescimento do produto da reacção de oxidação.

"Material de enchimento", como é aqui usado, pretende incluir quer constituintes individuais, quer misturas de constituintes substancialmente não reactivos com e/ou de solubilidade limitada no metal (por exemplo o metal original) e/ou no produto da reacção de oxidação, podendo ser materiais de enchimento mono- ou multifásicos. Os materiais de enchimento podem ser proporcionados numa larga variedade de formas, tais como pós, flocos, plaquetas, microsferas, filamentos emaranhados, pérolas, etc., e podem ser densos ou porosos. "Material de enchimento" pode também incluir materiais de enchimento de cerâmica, tais como alumina ou

carboneto de silício como fibras, fibras cortadas em pedaços, material em partículas, filamentos emaranhados, pérolas esferas, esteiras de fibras ou similares, e materiais de enchimento revestidos de cerâmica, tais como fibras de carbono revestidas com alumina ou carboneto de silício para proteger o carbono do ataque, por exemplo, por um metal original de alumínio fundido. Os materiais de enchimento podem também incluir metais.

"Liga de crescimento", como é aqui usado, significa qualquer liga que: 1) contém inicialmente, ou 2) adequir em qualquer altura durante o processamento, uma quantidade de constituintes necessária e suficiente para conduzir, a partir deles, ao crescimento de produto da reacção de oxidação.

"Oxidante em fase líquida" ou "oxidante líquido", como é aqui usado significa um oxidante no qual o líquido identificado é o oxidante único, predominante ou pelo menos significativo do metal original ou percursor nas condições do processo.

A referência a um oxidante líquido significa um oxidante que é um líquido nas condições da reacção de oxidação. Por conseguinte, um oxidante líquido pode ter um percursor sólido, tal como um sal, que funde nas condições da reacção de oxidação. Em alternativa, o oxidante líquido pode ter um percursor líquido (por exemplo uma solução de um material) que é usado para impregnar uma parte ou todo o material de enchimento e que funde ou se decompõe nas

condições da reacção de oxidação para proporcionar uma parte oxidante apropriada. Os exemplos dos oxidantes líquidos como aqui se definem incluem os vidros com ponto de fusão baixo.

Se se utilizar um oxidante líquido em ligação com o metal original e um material de enchimento tipicamente todo o leito de material de enchimento, ou a parte que compreende o corpo cerâmico desejado, é impregnado com o oxidante (por exemplo por revestimento ou imersão no oxidante).

"Oxidante gasoso contendo azoto", como aqui é usado, significa um gás ou vapor particular no qual o azoto é o oxidante único, predominante ou pelo menos significativo do metal original ou precursor nas condições existentes no ambiente oxidante utilizado.

"Oxidante", como aqui é usado significa um ou mais aceitadores ou partilhadores de electrões, podendo ser um sólido, um líquido ou um gás, ou qualquer combinação dos mesmos (por exemplo um sólido e um gás) nas condições da reacção de oxidação. Os oxidantes típicos incluem, sem limitação, o oxigénio, o azoto, um halogéneo, o enxofre, o fósforo, o arsénio, o carbono, o boro, o selénio, o telúrio e/ou compostos e combinações dos mesmos, por exemplo sílica ou silicatos (como fonte de oxigénio), o metano, o etano, o propano, o acetileno, o etileno, o propileno (o hidrocarboneto como fonte de carbono), e misturas tais como ar, H_2/H_2O e CO/CO_2 (fonte de oxigénio), sendo as duas últimas (isto é,

H_2/H_2O e CO/CO_2) utilizáveis na redução da actividade do oxigénio do ambiente.

"Produto da reacção de oxidação", como é aqui usado, significa um ou mais metais em qualquer estado oxidado no qual o metal ou os metais forneceram electrões ou compartilharam electrões com um outro elemento, composto ou sua combinação. Por conseguinte, um "produto da reacção de oxidação" segundo esta definição inclui o produto da reacção de um ou mais metais com um ou mais oxidantes.

"Oxidante gasoso contendo oxigénio", como é aqui usado, significa um gás ou vapor particular no qual o oxigénio é o oxidante único, predominante ou pelo menos significativo do metal original ou precursor nas condições existentes no ambiente oxidante utilizado.

"Metal original", como aqui é usado, significa o metal ou os metais (por exemplo o alumínio, o sílicio, o titânio, o estanho e/ou o zircónio) que é, ou são, os percursores de um produto da reacção de oxidação policristalino e incluem o metal ou os metais sob a forma de metal essencialmente puro, um metal existente no mercado tendo impurezas e/ou elementos de liga nele contidos, ou uma liga na qual esse percursor do metal seja o elemento principal. Quando um metal especificado for mencionado como metal original ou precursor (por exemplo o alumínio, etc.), o metal identificado deve ser entendido tendo esta definição em mente, a menos que se indique de outro modo pelo contexto.

Um metal "diferente" do metal original significa um metal que não contém, como constituinte principal o mesmo metal que o metal original (por exemplo, se o constituinte primário do metal original for o alumínio, o metal "diferente" pode ter um constituinte primário de, por exemplo, níquel).

"Pré-molde" ou "Pré-molde permeável", como aqui é usado, significa uma massa purosa de material de enchimento ou um material de enchimento que é fabricada com pelo menos um limite superficial que define substancialmente um limite para o crescimento do produto da reacção de oxidação, retendo essa massa uma integridade de forma e uma resistência em verde suficientes para proporcionar fidelidade de dimensões antes de ser infiltrada pela matriz de cerâmica em crescimento. Esta massa é: 1) suficientemente porosa para permitir que o oxidante em fase de vapor (se se usar um oxidante em fase de vapor) atravesse os poros do pré-molde e contacte com o metal original, e 2) suficientemente permeável para aceitar o desenvolvimento ou crescimento do produto da reacção de oxidação. Um pré-molde compreende tipicamente um agregado ou dispositivo ligado de material de enchimento, homogéneo ou heterogéneo, podendo compreender qualquer material apropriado (por exemplo partículas, pós, fibras, filamentos emaranhados, etc., ou quaisquer combinações dos mesmos, de cerâmica e/ou metal). Um pré-molde pode existir quer isoladamente, quer num conjunto.

"Material de enchimento reactivo", significa que o material de enchimento interactua com o metal original fundido (por exemplo, é reduzido pelo metal original e/ou pelo produto da reacção de oxidação e modifica assim a composição do metal original e/ou proporciona um oxidante para a formação do produto da reacção de oxidação).

"Reservatório", como aqui é usado, significa uma massa separada de metal original posicionada relativamente à massa do material de enchimento ou ao pré-molde de modo que, quando o metal funde, ele pode escoar-se para refazer ou, em certos casos, para proporcionar inicialmente e depois refazer, a parte, segmento ou fonte de metal original que está em contacto com o material de enchimento ou pré-molde e se infiltra ou reage para formar o produto da reacção de oxidação.

"Segundo metal ou metal estranho" significa qualquer metal, combinação de metais, ligas, compostos intermetálicos ou fontes de qualquer deles apropriados que estão ou que se deseja que estejam incorporados no componente metálico de um corpo cerâmico formado, em vez de, ou além de, ou em combinação com constituintes não oxidados do metal original. Esta definição inclui compostos intermetálicos, ligas, soluções sólidas ou similares formados entre o metal original e um segundo metal.

"Oxidante em fase sólida" ou "oxidante sólido", como aqui é usado significa um oxidante no qual o sólido identificado é o oxidante único, predominante ou pelo menos significativo do metal original ou precursor nas condições do processo.

Quando um oxidante sólido for usado em ligação com o metal original e um material de enchimento, ele está usualmente disperso por todo o leito de material de enchimento ou pela parte do leito para cujo interior cresce o produto da reacção de oxidação, sendo o oxidante sólido, por exemplo, um material em particulas misturado com o material de enchimento ou revestindo particulas do material de enchimento. Pode utilizar-se assim qualquer oxidante sólido apropriado incluindo elementos tais como boro e carbono, ou compostos redutíveis, tais como dioxido de silício ou certos boretos de estabilidade termodinâmica mais baixa do que a do boreto do produto da reacção do metal original. Por exemplo, quando se usar boro ou um boreto redutível como oxidante sólido para um metal original de alumínio, o produto da reacção de oxidação resultante compreende boreto de alumínio.

Em alguns casos, a reacção de oxidação do metal original pode prosseguir tão rapidamente, com um oxidante sólido, que o produto da reacção de oxidação tende a fundir devido à natureza exotérmica do processo. Esta ocorrência pode degradar a uniformidade microestrutural do corpo cerâmico. Esta reacção exotérmica rápida pode ser melhorada misturando na composição materiais de

enchimento relativamente inertes que absorvam o excesso de calor. Um exemplo de um tal material de enchimento inerte apropriado é um material de enchimento que seja idêntico, ou substancialmente idêntico, ao produto da reacção de oxidação pretendido.

"Oxidante em fase de vapor", como é aqui usado, significa que o oxidante contém ou é constituido por um gás ou vapor particular e significa ainda um oxidante no qual o gás ou o vapor identificado é o oxidante único, predominante ou pelo menos significativo do metal original ou precursor nas condições obtidas no ambiente oxidante utilizado. Por exemplo, embora o constituinte principal do ar seja o azoto, o teor do oxigénio no ar é o oxidante único para o metal original visto que o oxigénio é um oxidante significativamente mais forte do que o azoto. Portanto, o ar cai dentro da definição de um "oxidante gasoso contendo oxigénio" mas não dentro da definição de um "oxidante gasoso contendo azoto" (um exemplo de um oxidante "gasoso contendo azoto" é o gás de formação, que tipicamente contém cerca de 96%, em volume, de azoto e cerca de 4%, em volume, de hidrogénio).

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

As figuras dos desenhos anexos representam :

A fig. 1, uma disposição em corte do conjunto para a formação de corpos compósitos com matriz de cerâmica segundo o processo da presente invenção;

As fig. 1a e 1b, fotografias de um corpo compósito com matriz de cerâmica sem uma zona superficial de protecção, que foi aquecido a cerca de 1 000°C durante cerca de 24 horas;

A fig. 2, uma microfotografia óptica com a ampliação de cerca de 200 X do compósito com matriz de cerâmica formado como Amostra A no Exemplo 1;

A fig. 3a, uma microfotografia óptica com a ampliação de cerca de 400 X do compósito com matriz de cerâmica reforçado com SiC formado como Amostra C no Exemplo 2;

A fig. 3b, uma microfotografia electrónica por retrodispersão com a ampliação de cerca de 400 X da Amostra C do Exemplo 2;

A fig. 4a, uma microfotografia óptica com a ampliação de cerca de 400 X do compósito com matriz cerâmica reforçada com SiC formado como amostra D no Exemplo 2;

A fig. 4b, uma microfotografia electrónica por varrimento com a ampliação de cerca de 2000 X da zona superficial da Amostra D do Exemplo 2;

A fig. 5, uma microfotografia óptica com a ampliação de cerca de 1000 X do compósito com matriz de cerâmica formado como Amostra B no Exemplo 5;

A fig. 5a, uma microfotografia óptica com ampliação de cerca de 400 X do corpo compósito com matriz de cerâmica formado como Amostra C no Exemplo 2;

A fig. 6, uma microfotografia óptica com a ampliação de cerca de 400 X do compósito com matriz de cerâmica formado como Amostra R no Exemplo 4;

A fig. 7, uma microfotografia óptica com a ampliação de cerca de 400 X do compósito com matriz de cerâmica formado como Amostra L no Exemplo 4;

A fig. 8, um gráfico referente às amostras X e Y do Exemplo 7;

As fig. 9a e 9b, fotografias do corpo compósito com matriz de cerâmica tendo um revestimento superficial de protecção, que foi aquecido a cerca de 1 490°C, durante cerca de 100 horas, de acordo com o Exemplo 9.

DESCRIÇÃO PORMENORIZADA DA INVENÇÃO E FORMAS DE REALIZAÇÃO PREFERIDAS

A presente invenção refere-se a corpos compósitos de cerâmica que contêm uma zona superficial de protecção que tem um constituinte químico diferente do constituinte químico primário

do corpo compósito de cerâmica em pelo menos uma parte da superfície do corpo compósito de cerâmica. Os corpos compósitos de cerâmica segundo a presente invenção são produzidos fazendo reagir um corpo de metal original fundido com um oxidante para formar um produto da reacção de oxidação que pelo menos parcialmente embebe (isto é, cresce para o seu interior) pelo menos um material de enchimento. Numa fase subsequente de tratamento térmico, forma-se uma zona superficial de protecção no corpo compósito de cerâmica por oxidação de pelo menos um dos constituintes do corpo formado.

De acordo com a presente invenção, produzem-se corpos compósitos de cerâmica pela formação de um produto da reacção de oxidação de um metal original fundido (por exemplo alumínio) com um oxidante, que embebe um material de enchimento, tendo o material de enchimento a configuração ou de uma massa indefinida ou de um pré-molde. Subsequentemente, "in situ" ou numa fase de pós-processamento, aquece-se o corpo compósito de cerâmica até uma temperatura superior à temperatura de processamento do produto da reacção de oxidação. A esta temperatura, pelo menos dois componentes do corpo compósito de cerâmica reagem para formar pelo menos uma zona superficial de protecção em pelo menos uma parte da superfície do corpo compósito de cerâmica. Esta zona superficial de protecção, que tem um constituinte químico primário diferente do constituinte químico primário do substrato de cerâmica, compreende constituintes oxidados, ou que reagiram, do substrato do compósito formado. Especificamente, o corpo compósito de cerâmica

formado é aquecido até uma temperatura que é suficiente para permitir que os componentes não oxidados ou que não reagiram do corpo compósito de cerâmica (por exemplo o metal, o material de enchimento, etc.) reagam com pelo menos com um outro material (por exemplo um oxidante) para formar pelo menos uma zona de protecção em pelo menos uma parte da superfície do corpo compósito cerâmico.

Numa forma de realização preferida, aquece-se um corpo compósito de cerâmica formado até uma temperatura superior ao ponto de fusão de pelo menos um componente do corpo compósito cerâmico formado. À temperatura mais elevada, pelo menos dois componentes do corpo compósito de cerâmica (por exemplo metal não oxidado ou que não reagiu, material de enchimento, etc.) podem reagir, por exemplo um com o outro, com pelo menos um componente da atmosfera, com qualquer material exterior proporcionado ao sistema e/ou uma combinação dos modos anteriores, para formar pelo menos uma zona de protecção em pelo menos uma parte da superfície do corpo compósito de cerâmica. Por exemplo, um corpo compósito de cerâmica que compreende alumína reforçada com carboneto de silício, formado pela oxidação dirigida de uma liga de alumínio fundida que embebe um material de enchimento de carboneto de silício, pode ser aquecido até uma temperatura mais elevada do que o ponto de fusão de pelo menos um componente de composito formado. A esta temperatura mais elevada, pelo menos dois constituintes, por exemplo, da liga de alumínio (por exemplo alumínio, silício, etc.), que podem

estar presentes nos canais interligados do compósito, podem ser arrastados para fora do substrato do compósito para reagir por exemplo com ar na atmosfera para formar alumína, sílica, aluminossilicatos complexos, etc., conforme as condições de processamento, a termodinâmica, etc.. Os produtos de oxidação resultantes da reacção do silício e do alumínio com o ar podem formar pelo menos uma camada de protecção em pelo menos uma parte da superfície do substrato do compósito. Em alternativa, pelo menos algum do material de enchimento de carboneto de silício pode reagir com a atmosfera e/ou um componente da fase metálica e/ou a matriz, etc., para formar pelo menos um produto da reacção (por exemplo sílica, aluminossilicatos complexos, etc.) que forma uma zona superficial de protecção em pelo menos uma parte do substrato do compósito.

Numa outra forma de realização preferida, antes de aquecer o substrato do compósito de cerâmica até uma temperatura superior à temperatura de processamento do produto da reacção de oxidação para formar uma camada de protecção, o substrato do compósito de cerâmica pode ser submetido a um tratamento (por exemplo ataque térmico ou ataque químico) para remover pelo menos uma parte do constituinte metálico do substrato do compósito de cerâmica na superfície do substrato. Subsequentemente, o substrato do compósito cerâmico é aquecido até uma temperatura mais elevada para permitir a formação de uma zona superficial de protecção sobre e/ou até uma certa profundidade no interior da superfície do substrato do compósito de cerâmica. A profundidade de formação da

zona de protecção no interior do substrato de compósito de cerâmica pode ser controlada variando, por exemplo, a extensão em que o constituinte metálico foi removido da superfície do substrato compósito, tempo de permanência à temperatura, etc.. Podem ser usadas várias técnicas para remover pelo menos parte do constituinte metálico do compósito formado.

Um primeiro processo ou meio para remover metal interligado é colocar o primeiro corpo cerâmico num leito inerte que está contido no interior de um cadinho ou outro recipiente refractário. O recipiente e o seu conteúdo são depois colocados num forno que tem uma atmosfera inerte (por exemplo árgon ou qualquer outro gás não reactivo) e aquecido até temperaturas para as quais o constituinte metálico terá uma pressão de vapor elevada. Esta temperatura ou gama preferida de temperaturas pode variar de acordo com factores tais como a composição do primeiro metal original, o tempo de aquecimento e a composição final do constituinte metálico no primeiro corpo cerâmico. À temperatura apropriada, vaporizar-se-á metal interligado do corpo cerâmico mas não se formará qualquer produto da reacção adicional devido à atmosfera inerte. Mantendo estas temperaturas, o metal interligado continuará a evaporar-se e a ser transportado para fora do forno, por exemplo por meios de ventilação apropriados dentro do forno.

Um segundo processo ou meio de remoção de metal interligado consiste em imergir o primeiro corpo cerâmico num lixiviante

apropriado para dissolver ou dispersar o metal interligado. O lixiviante pode ser qualquer líquido ou gás ácido ou cáustico, que dependerá de factores tais como a composição do metal, o tempo de imersão, etc.. No caso de se utilizar alumínio como primeiro metal original, e portanto tendo alumínio no metal interligado, verificou-se ser o HCl um meio ácido apropriado. Se o corpo cerâmico contiver silício, soluções de NaOH e/ou KOH são um meio cáustico aceitável. O tempo de imersão do corpo cerâmico no lixiviante dependerá da quantidade e do tipo do componente metálico e de onde se situa o metal interligado relativamente à superfície ou às superfícies. Quando mais profundamente estiver o metal interligado no primeiro corpo cerâmico, mais tempo levará para que esse metal seja lixiviado ou eliminado por ataque químico, e mais tempo terá de deixar-se ficar o corpo cerâmico no lixiviante. Esta fase de extracção pode ser facilitada aquecendo o lixiviante ou agitando o banho de lixiviante. Depois de o primeiro corpo de cerâmica ter sido removido do lexiviante, ele deve ser lavado com água para remover qualquer lixiviante residual.

Pela remoção de pelo menos uma parte do constituinte metálico do corpo compósito antes da formação da camada de superfície protectora, podem obter-se melhores propriedades do corpo compósito cerâmico com uma camada de superfície protectora. Por exemplo, a remoção de pelo menos uma parte do constituinte metálico do compósito formado antes da formação da camada protectora pode ter como resultado uma ligação mais forte (por exemplo uma

ligação química, física, mecânica, etc.) entre o substrato do compósito e a camada superficial. A remoção do constituinte metálico pode tender a expor à atmosfera uma área de superfície maior da fase de cerâmica no substrato do compósito, proporcionando assim uma maior área da superfície a que a camada protectora pode ligar-se quimicamente ao substrato de cerâmica. Além disso, removendo-se uma parte do constituinte metálico do substrato do compósito, fica disponível um maior volume no interior da superfície do compósito para permitir a formação da camada de superfície protectora no interior do compósito, criando assim uma ligação mecânica entre o substrato e a camada protectora. Além disso, conforme a profundidade até à qual se remove o constituinte metálico a partir da superfície do compósito, pode ser possível formar uma camada de protecção no substrato cerâmico que é, em certa medida, reforçada pela fase ou pelas fases cerâmicas do substrato de cerâmica, reforçando assim, por exemplo, a resistência ao desgaste da camada de protecção. Além disso, atacando pelo menos uma parte do constituinte metálico do compósito formado, pode manter-se a integridade dimensional da superfície do compósito. Especificamente,por reacção de pelo menos dois constituintes do substrato compósito para formar a camada de superfície protectora, a camada protectora tenderá a formar-se no interior e, num menor grau que sem o ataque químico, para além da superfície do compósito formado para manter a integridade dimensional do compósito formado.

Numa forma de realização particularmente preferida, um corpo compósito de cerâmica formado, que compreende uma alumina reforçada com carboneto de silício, pode ser atacado químicamente, por exemplo numa solução aquosa que compreende cerca de 20%, em volume, de ácido fluorídrico e cerca de 20%, em volume, de ácido nítrico, para remover a maior parte do constituinte metálico da superfície do compósito num grau desejado. Subsequentemente, o substrato atacado quimicamente pode ser aquecido até uma temperatura mais elevada do que a temperatura de formação do substrato compósito para permitir a formação de uma zona superficial de protecção em pelo menos uma parte da superfície do substrato compósito.

A zona superficial de protecção no corpo formado pode servir para proteger o substrato subjacente do compósito de cerâmica por exposição do corpo formado a ambientes que são perigosos ou prejudiciais (por exemplo corrosivos, temperaturas elevadas, etc.) para o substrato de cerâmica. Por exemplo, por exposição de corpos compósitos de cerâmica que não têm uma zona superficial protectora a temperaturas elevadas, para as quais pelo menos um constituinte metálico do compósito cerâmico funde, o compósito cerâmico pode apresentar derrames do constituinte metálico fundido no interior do compósito cerâmico, enfraquecendo assim potencialmente a estrutura do compósito de cerâmica. Além disso, por exposição do constituinte metálico fundido de um compósito cerâmico a um ambiente oxidante, o constituinte metálico pode

oxidar-se para formar produto da reacção de oxidação do constituinte metálico fundido na superfície do compósito de cerâmica, o que pode enfraquecer a estrutura do compósito cerâmico bem como potencialmente afectar negativamente a integridade dimensional do compósito cerâmico. Proporcionando-se uma zona superficial de protecção no substrato de um compósito de cerâmica, a zona superficial de protecção pode actuar não só para reter algum constituinte metálico no interior do substrato de compósito de cerâmica, aliviando assim o problema do derrame de metal fundido, como também pode actuar para isolar o constituinte metálico fundido do substrato do compósito de cerâmica de um ambiente oxidante, inibindo assim a formação de produto da reacção de oxidação para além da superfície do corpo compósito de cerâmica.

Além disso, no que respeita à resistência à corrosão, proporcionando-se uma zona superficial protectora em pelo menos uma parte de substrato de um compósito de cerâmica, por exposição do compósito de cerâmica a um ambiente que pode ter efeitos corrosivos no constituinte metálico do substrato do compósito de cerâmica, a zona superficial protectora pode actuar para isolar o constituinte metálico do compósito de cerâmica do ambiente corrosivo, inibindo assim a corrosão do substrato do compósito de cerâmica.

Na fig. 1 está representado um dispositivo de fabricação ou experimental tipico para a formação de um corpo compósito de cerâ-

mica. Um ligote de metal original (10) (que pode ser contaminado, como adiante se explica com mais pormenor) está colocado junto de uma massa indefinida ou de um pré-molde de material de enchimento (14), permeável, tendo uma camada de material contaminante (12) ensanduichada entre o lingote de metal original e o pré-molde. O conjunto do pré-molde e do lingote está envolvido por um leito (16) de material de suporte substancialmente não reactivo, contido no interior de uma barquinha refractária (18), que actua como barreira para o crescimento do produto da reacção de oxidação. O sistema é mantido na presença de um oxidante (por exemplo um oxidante em fase de vapor) a uma temperatura, ou numa gama de temperaturas, suficiente para permitir a formação do produto da reacção de oxidação que embebe o material de enchimento permeável.

Pode utilizar-se um oxidante sólido, líquido ou em fase de vapor, ou uma combinação de tais oxidantes. Por exemplo, os oxidantes típicos incluem, sem limitação, oxigénio, azoto, um halogéneo, enxofre, fósforo, arsénio, carbono, boro, selénio, telúrio e/ou compostos e combinações dos mesmos, por exemplo sílica (como fonte de oxigénio), metano, etano, propano, acetileno, etileno e propileno (como fontes de carbono) e misturas tais como ar, H_2/H_2O e CO/CO_2, sendo as duas últimas (isto é H_2/H_2O e CO/CO_2) utilizáveis na redução da actividade do oxigénio do ambiente. Por conseguinte, a estrutura de cerâmica segundo a presente invenção pode compreender um produto da reacção de oxidação que compreende um ou mais de entre os óxidos, os nitretos, os carbonetos, os

boretos e os oxinitretos. Mais especificamente, o produto da reacção de oxidação pode, por exemplo, ser um ou mais de entre o óxido de alumínio, o nitreto de alumínio, o carboneto de alumínio, o boreto de silício, o boreto de alumínio, o nitreto de titânio, o nitreto de zircónio, o boreto de titânio, o boreto de zircónio, o carboneto de titânio, o carboneto de zircónio, o nitreto de silício, o boreto de háfnio e o óxido de estanho. Embora a reacção de oxidação seja usualmente descrita como utilizando um oxidante em fase de vapor, só ou em ligação com um oxidante que é um sólido ou um líquido nas condições do processo, deve entender-se que a utilização de um oxidante em fase de vapor não é necessária para produzir o corpo compósito com matriz de cerâmica. Quando não se utilizar um oxidante em fase de vapor e se usar um oxidante que é um sólido ou um líquido nas condições do processo, o pré-molde não precisa de ser permeável à atmosfera circundante. No entanto, o pré-molde deve ainda ser suficientemente permeável para suportar o desenvolvimento ou crescimento do produto da reacção de oxidação como uma matriz no interior do pré-molde, sem substancialmente perturbar, desorganizar ou alterar de outro modo a configuração ou a geometria do pré-molde.

A utilização de oxidantes sólidos ou líquidos pode criar um ambiente no interior do pré-molde mais favorável para a cinética da oxidação do metal original do que o ambiente exterior ao pré-molde. Este ambiente melhorado é benéfico para promover o desenvolvimento da matriz no interior do pré-molde até ao limite



e minimizar o crescimento em excesso. Quando se usa um oxidante sólido, ele pode estar disperso por todo o pré-molde ou por uma parte do pré-molde adjacente ao metal original, tal como sob a forma de um material em partículas e misturado com o pré-molde, ou pode ser utilizado como revestimento nas partículas que constituem o pré-molde. Os oxidantes sólidos apropriados podem incluir elementos apropriados, tais como o boro e o carbono, ou compostos redutores apropriados, tais como o dióxido de silício (como fonte de oxigénio) ou certos boretos de estabilidade termodinâmica inferior à do boreto que é o produto da reacção do metal original.

Se se usar um oxidante líquido, o oxidante líquido pode ser disperso por todo o pré-molde ou por uma porção do mesmo adjacente ao metal original fundido. A referência a um oxidante líquido significa um oxidante que é líquido nas condições da reacção de oxidação e assim um oxidante líquido pode ter um percursor sólido, por exemplo um sal, que funde ou que é líquido nas condições da reacção de oxidação. Em alternativa, o oxidante líquido pode ser um percursor líquido, por exemplo uma solução de um material, que é usado para revestir uma parte ou todas as superfícies porosas do pré-molde e que é fundido ou decomposto nas condições do processo para proporcionar uma parte oxidante apropriada. Os exemplos de oxidantes líquidos como aqui se definem incluem os vidros de ponto de fusão baixo.

Como se explica nos pedidos de patente de invenção e patentes de invenção da mesma requerente, a adição de materiais contaminantes, em ligação com, por exemplo, o metal original de alumínio, pode influenciar de maneira favorável o processo da reacção de oxidação. A função ou as funções do material contaminante podem depender de um certo número de factores que não o próprio material contaminante. Estes factores incluem, por exemplo, o produto final desejado, a combinação particular de contaminantes, quando se utilizarem dois ou mais contaminantes, a utilização de contaminantes aplicados exteriormente em combinação com um contaminante usado como elemento de liga, a concentração do contaminante ou dos contaminantes, o ambiente oxidante e as condições do processo.

O contaminante ou os contaminantes usados em ligação com o metal original: 1) podem ser proporcionados como elementos de liga do metal original, 2) podem ser aplicados a pelo menos uma parte da superfície do metal original, 3) podem ser adicionados ao material de enchimento, ou usar-se qualquer combinação das técnicas 1), 2) e 3). Por exemplo, um contaminante numa liga pode ser usado em combinação com um contamiante aplicado exteriormente. Uma fonte do contaminante pode ser proporcionada colocando um pó do contaminante ou um corpo rígido de contaminante em contacto com pelo menos uma parte da superfície do metal original. Por exemplo, pode colocar-se uma folha fina de vidro contendo silício numa superfície de um metal original de alumínio. Quando o metal

original de alumínio (que pode estar contaminado internamente com Mg), sobrepujado pelo material contendo silício, for aquecido num ambiente oxidante (por exemplo, no caso de alumínio, no ar, entre cerca de 850°C a cerca de 1 450°C, de preferência entre cerca de 900°C e cerca de 1 350°C), verifica-se o crescimento do material de cerâmica policristalino. No caso de se aplicar o contaminante exteriormente a pelo menos uma parte da superfície do metal original de alumínio a estrutura policristalina de óxido de alumínio cresce em geral substancialmente para além da camada de contaminante (isto é, para além da profundidade da camada de contaminante aplicada). Em qualquer dos casos, podem aplicar-se um ou mais contaminantes externamente na superfície do metal original. Adicionalmente, quaisquer deficiências de concentração dos contaminantes da liga no interior do metal original pode ser corrigida pela concentração adicional do contaminante ou dos contaminantes respectivos aplicados externamente ao metal original.

Os contaminantes utilizáveis para um metal original de alumínio, em particular com ar como oxidante, incluem, por exemplo, o magnésio, o zinco e o silício, em combinação de uns com os outros ou em combinação com outros contaminantes descritos mais adiante. Estes metais, ou uma fonte apropriada dos metais, pode formar liga com o metal original à base de alumínio, com concentrações, para cada um deles, compreendidas entre cerca de 0,1 e 10%, em peso, com base no peso total do metal contaminado resultante. Verifica-se que concentrações dentro desta gama

iniciam o crescimento da cerâmica, favorecem o transporte do metal e influenciam favoravelmente a morfologia de crescimento do produto da reacção de oxidação resultante. A gama de concentrações para qualquer dos contaminantes depende de factores tais como a combinação de contaminantes e a temperatura do processo.

Outros contaminantes que são eficientes para promover o crescimento do produto da reacção de oxidação policristalino, a partir de sistemas de metal original de alumínio são, por exemplo, o germânio, o estanho e o chumbo, especialmente quando usados em combinação com o magnésio. Um ou mais destes outros contaminantes, ou uma fonte apropriada dos mesmos, formam liga com o sistema do metal original de alumínio, com concentrações, para cada um, de entre cerca de 0,5 a cerca de 15%, em peso, da liga total; no entanto, obtêm-se cinéticas de crescimento e morfologias de crescimento mais desejáveis com concentrações dos contamiantes na gama de 1 a 10%, em peso, da liga total de metal original. O chumbo como contaminante forma em geral liga com o metal original à base de alumínio a uma temperatura de pelo menos 1 000°C, de modo a compensar a sua baixa solubilidade em alumínio; porém, a adição de outros componentes de liga, tais como o estanho, aumentarão em geral a solubilidade do chumbo e permitem adicionar os materiais de liga a uma temperatura mais baixa.

No caso de um metal original de alumínio e com o ar como oxidante, as combinações de contaminantes particularmente utili-

záveis incluem: a) magnésio e silício ou b) magnésio, zinco e silício. Nestes exemplos, uma concentração preferida de magnésio cai na gama de cerca de 0,1 a cerca de 3%, em peso, para o zinco, na gama de cerca de 1 a cerca de 20%, em peso, e para o silício na gama de cerca de 1 a cerca de 10%, em peso.

Outros exemplos de materiais contaminantes, utilizáveis com um metal original de alumínio, incluem o sódio e o lítio, que podem ser usados individualmente ou em combinação com um ou mais contaminantes, conforme as condições do processo. O sódio e o lítio podem ser usados em quantidades muito pequenas (na gama das partes por milhão, tipicamente cerca de 100 - 200 partes por milhão), podendo cada um deles ser usado só ou em conjunto, ou em combinação com outro ou outros contaminantes. O cálcio, o boro, o fósforo, o ítrio e elementos das terras raras, tais como o cério, o lantânio, o praseodímio, o neodímio e o samário, são também utilizáveis como contaminantes, mais uma vez aqui em especial quando usados em combinação com outros contaminantes.

Os materiais contaminantes, quando usados externamente, são usualmente aplicados numa parte de uma superfície do metal original como revestimento uniforme na mesma. A quantidade de contaminante é eficiente numa larga gama relativamente à quantidade de metal original a que se aplica e, no caso do alumínio, falharam experiências feitas para identificar limites operáveis, quer superiores, quer inferiores. Por exemplo, quando se utiliza

o silício sob a forma de dióxido de silício, exteriormente aplicado como contaminante para um metal original à base de alumínio, usando ar ou oxigénio como oxidante, quantidades tão baixas como 0,00003 grama de silício por grama de metal original, ou cerca de 0,0001 grama de silício por centímetro quadrado de superfície exposta do metal original, juntamente com uma segunda fonte de contaminante de magnésio, foram usados para produzir o fenómeno de crescimento policristalino. Verificou-se também que pode obter-se uma estrutura cerâmica a partir de um metal original de liga de alumínio-silício usando ar ou oxigénio como oxidante, utilizando MgO como contaminante, em uma quantidade maior do que cerca de 0,0008 grama de Mg por grama de metal original a oxidar, e maior do que 0,003 grama de Mg por centímetro quadrado da superfície do metal original na qual se aplica o MgO.

Quando o metal original for alumínio, contaminado internamente com magnésio, e o meio oxidante for ar ou oxigénio, observou-se que o magnésio é pelo menos parcialmente oxidado para formar a liga à temperaturas de cerca de 820°C a 950°C. Nesses casos de sistemas contaminados com magnésio, o magnésio forma um óxido de magnésio e/ou uma fase de espinela de aluminato de magnésio na superfície da liga de alumínio fundida e durante o processo de crescimento tais compostos de magnésio mantêm-se primariamente na superfície de óxido original da liga de metal original (por exemplo a "superfície de iniciação") na estrutura cerâmica desenvolvida. Assim, em tais sistemas contaminados com magnésio, produz-se uma

estrutura à base de óxido de alumínio, separada da camada relativamente fina da espinela de aluminato de magnésio, na superfície de iniciação. Quando se desejar, esta superfície de iniciação pode ser facilmente removida por rectificação, maquinagem, polimento ou jacto de areia, antes de utilizar o produto cerâmico policristalino.

Numa outra forma de realização da presente invenção, durante o crescimento do produto da reacção de oxidação policristalino, pode introduzir-se um oxidante em fase de vapor diferente. Neste contexto, "diferente" deve ser entendido como significando que tem uma composição que é quimicamente diferente da composição de um oxidante inicial em fase de vapor (ou sólido). Assim, o segundo produto da reacção de oxidação formado com o oxidante em fase de vapor "diferente" dará origem à formação de dois corpos cerâmicos ou fases ligados integralmente um ao outro, tendo propriedades escalonadas (por exemplo, uma camada pode ser formada num primeiro corpo compósito cerâmico formado).

Ainda numa outra forma de realização da presente invenção, o constituinte metálico no corpo compósito cerâmico pode ser pré-determinado alterando a composição do mesmo. Especificamente, por exemplo, um segundo metal pode formar liga com ou ser difundido no metal original, durante, por exemplo, o crescimento do produto da reacção de oxidação, para alterar favoravelmente a composição e portanto as propriedades mecânicas, eléctricas e/ou químicas do metal original.

Para facilitar a formação de um corpo compósito cerâmico modelado, pode usar-se um meio de barreira, em ligação com um material de enchimento ou um pré-molde. Especificamente, um meio de barreira que é apropriado para usar com a presente invenção pode ser qualquer meio apropriado que interfira, iniba ou interrompa o crescimento ou desenvolvimento do produto da reacção de oxidação. Um meio de barreira apropriado pode ser qualquer material, composto, elemento, composição ou similar que, nas condições do processo da presente invenção, mantenha alguma integridade, não seja volátil e de preferência seja permeável a um oxidante em fase de vapor, se for usado um oxidante em fase de vapor, enquanto é susceptível de inibir, envenenar, interromper, interferir com, impedir, ou similar, localmente o crescimento continuado do produto da reacção de oxidação.

Parece que uma categoria de meios de barreira é a classe de materiais que podem ser substancialmente não molháveis pelo metal original fundido transportado. Uma barreira deste tipo parece apresentar substancialmente pouca ou nenhuma afinidade para o metal fundido, sendo o crescimento interrompido ou inibido pelos meios de barreira. Outras barreiras tendem a reagir com o metal original fundido transportado para inibir o crescimento ulterior, dissolvendo-se ou diluindo-se no metal transportado em excesso ou formando produtos da reacção sólidos (por exemplo compostos intermetálicos, que obstruem o processo de transporte do metal fundido). Uma barreira deste tipo pode ser um metal ou uma liga metálica,

incluindo qualquer precursor apropriado para o mesmo tal como um óxido ou um composto metálico redutível, ou um material cerâmico denso. Devido à natureza do processo de inibição ou obstrução do crescimento com este tipo de barreira, o crescimento pode estender-se para o interior da barreira, ou um pouco para além da mesma, antes de terminar o crescimento. Não obstante, a barreira reduz qualquer maquinagem ou rectificação final que pode ser necessária do produto da reacção de oxidação formado. Como atrás se mencionou, a barreira deve, de preferência, ser permeável ou porosa e, portanto, quando se usar uma parede maciça impermeável, a barreira deve ser aberta em pelo menos uma zona ou numa ou nas duas extremidades para permitir que o oxidante em fase de vapor contacte com o metal original fundido.

Barreiras apropriadas particularmente utilizáveis na presente invenção, no caso de se usarem metais originais de alumínio e de se empregar o ar como oxidante, são o sulfato de cálcio, o silicato de cálcio e o fosfato tricálcico. Estas barreiras parece que reagem localmente com o produto da reacção de oxidação para formar uma camada de aluminato de cálcio impermeável que interrompe localmente o crescimento ulterior do produto da reacção de oxidação. Tais barreiras podem tipicamente ser aplicadas como pasta fluida ou outra às superfícies de um leito de material de enchimento que, de preferência, é pré-modelado como um pré-molde.Os meios de barreira podem também incluir um material combustível ou volátil apropriado que é eliminado pelo

calor, ou um material que se decompõe sob a acção do calor, para aumentar a porosidade e a permeabilidade dos meios de barreira. Mais ainda, os meios de barreira podem incluir um material em partículas refractário apropriado para reduzir qualquer contracção ou fendilhamento possíveis, que de outro modo poderiam ocorrer durante o processo. Um tal material em partículas que tem substancialmente o mesmo coeficiente de dilatação que o leito de material de enchimento é especialmente desejável. Por exemplo, se o pré-molde compreender alumina e a cerâmica resultante compreender alumina, a barreira pode ser misturada com alumína em partículas, desejavelmente com dimensões de cerca de 20 a 1 000 mesh. A alumina em partículas pode ser misturada com o sulfato de cálcio, por exemplo numa relação que vai de 10:1 a 1:10, sendo preferida a relação de cerca de 1:1. Numa forma de realização da presente invenção, os meios de barreira incluem uma mistura de sulfato de cálcio, (isto é, gesso de Paris e cimento portland). O cimento portland pode ser misturado com o gesso de Paris numa relação de 10:1 a 1:10, sendo a relação do cimento portland para o gesso de Paris de cerca de 1:3. Se se desejar, o cimento portland pode também ser usado sozinho como material de barreira.

Uma outra forma de realização, quando se usa alumínio como metal original e ar como oxidante, compreende a utilização de uma barreira de gesso de Paris misturado com sílica numa quantidade estequiométrica, podendo no entanto haver um excesso de gesso de Paris. Durante o processamento, o gesso de Paris e a sílica reagem

para formar silicato de cálcio, donde resulta uma barreira particularmente benéfica pelo facto de ser substancialmente isenta de fissuras. Ainda numa outra forma de realização, o gesso de Paris é misturado com cerca de 25-40%, em peso, de carbonato de cálcio. Aquecendo, o carbonato de cálcio decompõe-se, emitindo dióxido de carbono, aumentando assim a porosidade dos meios de barreira.

Outras barreiras particularmente utilizáveis para os sistemas de metal original à base de alumínio incluem materiais ferrosos (por exemplo um recipiente de aço inoxidável), óxido de crómio e outros óxidos refractários, que podem ser utilizados como uma parede sobreposta ou um recipiente sobreposto ao leito de material de enchimento, ou como uma camada na superfície de um leito de material de enchimento. Outras barreiras incluem cerâmicas, tais como alumina, densas, siterizadas ou fundidas. Estas barreiras são usualmente impermeáveis, sendo portanto ou fabricadas especialmente para permitir a porosidade ou necessitam de uma secção aberta, por exemplo uma extremidade aberta. Os meios de barreira podem formar um produto friável nas condições da reacção e podem ser removidos por exemplo por abrasão, para recuperar o corpo cerâmico.

Os meios de barreira podem ser fabricados ou produzidos com quaisquer forma, dimensões e formato apropriados, sendo de preferência permeáveis ao oxidante em fase de vapor. Os meios de barreira podem ser aplicados ou utilizados como uma película, uma

pasta fluida, uma massa, uma folha ou uma placa permeável ou impermeável, ou um manto reticulado ou poroso, por exemplo um crivo ou tecido de metal ou de cerâmica, ou uma combinação dos mesmos. Os meios de barreira podem também compreender qualquer material de enchimento e/ou aglutinante.

As dimensões e a forma dos meios de barreira dependem da forma desejada para o produto cerâmico. Apenas a título de exemplo, se os meios de barreira forem colocados ou situados a uma distância pré-determinada do metal original, o crescimento da matriz de cerâmica seria interrompido localmente ou inibido onde encontrasse os meios de barreira. Genericamente, a forma do produto de cerâmica é inversa da forma dos meios de barreira. Por exemplo, se uma barreira côncava estiver pelo menos parcialmente afastada de um metal original, o crescimento policristalino verifica-se no interior do espaço volumétrico definido pelo limite da barreira côncava e a área superficial do metal original. O crescimento é interrompido substancialmente na barreira côncava. Depois de os meios de barreira serem removidos, fica um corpo cerâmico que tem pelo menos uma parte convexa definida pela concavidade dos meios de barreira. Deve notar-se que, no que respeita aos meios de barreira com porosidade, pode haver algum crescimento excessivo de material policristalino através dos interstícios, embora tal crescimento excessivo seja severamente limitado ou eliminado pelos materiais de barreira mais eficientes. Num tal caso, depois de removidos os meios de barreira do corpo

cerâmico policristalino desenvolvido, pode remover-se do corpo cerâmico qualquer corpo policristalino e excesso, por rectificação, jacto de areia ou similar, para produzir a peça cerâmica desejada, sem qualquer material policristalino em excesso residual. Como outra ilustração, um meio de barreira afastado de um metal original e tendo uma protuberância cilíndrica no sentido do metal, produzirá um corpo cerâmico com uma cavidade cilindrica que reproduz inversamente o mesmo diâmetro e a mesma profundidade da protuberância cilíndrica.

Para conseguir o crescimento mínimo de material policristalino em excesso ou anular esse excesso de crescimento na formação de compósitos de cerâmica, os meios de barreira podem ser colocados ou posicionados na proximidade imediata do limite de superfície definidos de qualquer leito de material de enchimento ou pré-molde. A colocação dos meios de barreira no limite da superfície definido do leito de material de enchimento ou do pré-molde pode ser feita por quaisquer meios apropriados, por exemplo formando camadas no limite da superfície com os meios de barreira. Uma tal camada dos meios de barreira pode ser aplicada por pintura, imersão, serigrafia, evaporação ou outro processo qualquer de aplicação dos meios de barreira na forma líquida, de pasta fluida ou de massa ou por deposição de meios de barreira vaporizáveis, ou simplesmente depositando uma camada de um material de barreira em partículas sólido, ou por aplicação de uma folha ou película fina sólida de meios de barreira sobre o

limite de superfície definido. Com os meios de barreira no seu lugar, o crescimento do produto da reacção de oxidação policristalino é interrompido ao atingir-se o limite de superfície definido do pré-molde e ao se entrar em contacto com os meios de barreira.

Numa forma de realização preferida para a fabricação de um corpo compósito com matriz de cerâmica, forma-se um pré-molde modelado permeável de um material de enchimento (descrito mais adiante com mais pormenor) tendo pelo menos um limite de superfície definido, tendo pelo menos uma parte do limite de superfície definido um meio de barreira ou um meio de barreira nela sobreposto. Deve entender-se que o termo "pré-molde" pode incluir um conjunto de pré-moldes separados, finalmente ligados formando um compósito integrado. O pré-molde é colocado adjacente ou em contacto com uma ou mais superfícies do metal original ou com uma parte do limite de superfície definido que tem ou à qual está sobreposto um meio de barreira que fica genericamente posicionado a distância ou fora da superfície de metal, verificando-se a formação do produto da reacção de oxidação para o interior do pré-molde e no sentido dirigido para o limite de superfície definido com os meios de barreira. O pré-molde permeável faz parte do conjunto de montagem e, depois de um aquecimento num forno, o metal original e o pré-molde ficam expostos a ou são envolvidos pelo oxidante em fase de vapor, que pode ser usado em combinação com um oxidante sólido ou líquido. O metal e o oxidante reagem e

o processo da reacção é continuado até que o produto da reacção de oxidação se tenha infiltrado no pré-molde e entre em contacto com o limite de superfície definido com o meio de barreira ou ao qual o meio de barreira foi sobreposto. O mais tipicamente, os limites do pré-molde e da matriz policristalina coincidem substancialmente; mas constituintes individuais nas superfícies do pré-molde podem ficar expostos e salientes da matriz, podendo portanto a infiltração e o embebimento não ser completos, em termos de envolver ou encapsular completamente o pré-molde pela matriz. Os meios de barreira impedem, inibem ou interrompem o crescimento ao contacto com os meios de barreira, não se verificando substancialmente qualquer crescimento em excesso do material policristalino. O produto compósito cerâmico resultante inclui um pré-molde infiltrado ou embebido até aos seus limites por uma matriz de cerâmica que, compreende um material policristalino que consiste essencialmente num produto da reacção de oxidação do metal original com o oxidante e, optativamente, um ou mais constituintes metálicos, tais como constituintes não oxidados do metal original ou constituintes reduzidos de um oxidante.

Os exemplos de materiais de enchimento utilizáveis na presente invenção, conforme o metal original e os sistemas de oxidação escolhidos, incluem um ou mais materiais do grupo formado pelo oxido de alumínio, o carboneto de silício, o oxinitreto de silício e alumínio, o oxido de zircónio, o boreto de zircónio, o nitreto de titânio, o titanato de bário, o nitreto de boro, o

nitrito de silício, ligas de ferro, por exemplo liga de ferro--crómio-alumínio, o carbono, o alumínio e as suas misturas. Porém, pode usar-se qualquer material de enchimento apropriado, podendo identificar-se três classes específicas de materiais de enchimento utilizáveis.

A primeira classe de materiais de enchimento contém os produtos químicos que, nas condições de temperatura e oxidação do processo, são não voláteis, termodinamicamente estáveis e não reagem nem se dissolvem excessivamente no metal original fundido. São conhecidos dos especialistas na matéria numerosos materiais que satisfazem estes critérios, no caso em que se utilizam o alumínio como metal original e o ar ou o oxigénio como oxidante. Tais materiais incluem os oxidos de um só metal de: alumínio, Al_2O_3; cério, CeO_2; háfnio, HFO_2; lantânio, La_2O_3; neudímio, Nd_2O_3; praseodímio, vários óxidos; samário, Sm_2O_3; escândio, Sc_2O_3; tório, ThO_2; urânio, UO_2; ítrio, Y_2O_3 e zircónio, ZrO_2. Além disso, está contido nesta classe de compostos refractários um grande número de compostos binários, ternários e de ordem superior metálicos, tais como a espinela de aluminato de magnésio, $MgOAl_2O_3$.

A segunda classe de materiais de enchimento apropriados são os que não são intrísecamente estáveis no ambiente oxidante e de altas temperaturas do processo mas que, devido à cinética relativamente lenta das reacções de degradação, podem ser incorporados como fase de material de enchimento no interior do corpo cerâmico

em crescimento. Um exemplo, no caso de uma matriz cerâmica de alumina, é o carboneto de silício. Este material oxidar-se-ía completamente nas condições necessárias para oxidar o alumínio com oxigénio ou ar segundo a presente invenção se não houvesse uma camada protectora de óxido de silício formando e cobrindo as partículas de carboneto de silício para limitar a continuação da oxidação do carboneto de silício.

Uma terceira classe de materiais de enchimento apropriados são os que, por razões de termodinâmica ou de cinética, é de esperar que sobrevivam ao ambiente oxidante ou à exposição ao metal fundido necessários na prática da presente invenção. Tais misturas de materiais de enchimento podem tornar-se compatíveis com o processo da presente invenção: 1) se se tornar menos activo o ambiente oxidante, ou 2) mediante a aplicação aos mesmos de um revestimento que torna o produto cineticamente não reactivo no ambiente oxidante. Um exemplo de uma tal classe de materiais de enchimento seriam as fibras de carbono de várias dimensões usadas em conjunção com um metal original de alumínio fundido. Se o alumínio deve ser oxidado com ar ou oxigénio a, por exemplo, 1 250°C, para gerar uma matriz que incorpora as fibras, as fibras de carbono tenderão a reagir quer com o alumínio (para formar carboneto de alumínio) quer com o ambiente oxidante (para formar CO ou CO_2). Estas reacções não desejadas podem ser evitadas revestindo as fibras de carbono (por exemplo com alumina) para impedir a reacção com o metal original e/ou com o oxidante e

optativamente utilizar uma atmosfera de CO/CO_2 como oxidante, que tende a ser oxidante para o alumínio mas não para as fibras de carbono.

Embora a pré-cozedura do material de enchimento possa ser benéfica, ela não é essencial para a formação dos corpos compósitos de cerâmica pelo processo da presente invenção. Especificamente, material de enchimento não pré-cozido, pode ser embebido por produto da reacção de oxidação para dar origem à formação de um corpo compósito de cerâmica. Quando a composição do material de enchimento for mais dura do que a matriz envolvente de produto da reacção de oxidação, o corpo compósito de cerâmica altamente carregado pode apresentar uma dureza, uma resistência à erosão, etc., mais elevadas. Além disso, este processo pode exigir a adição de um ou mais materiais contaminantes à liga em crescimento (por exemplo, numa forma de realização preferida, um contaminante contendo silício) para permitir a formação do produto da reacção de oxidação. Uma dificuldade potencial com o material de enchimento não pré-cozido é a formação de carboneto de alumínio por reacção de metal original de alumínio com o material de enchimento não pré-cozido de carboneto de silício. A temperatura a que se efectua a reacção de oxidação e o tempo de reacção podem ser usados para controlar a formação de carboneto de alumínio realizando a reacção de oxidação a temperaturas inferiores a cerca de $950^{o}C$.

Numa outra forma de realização, pode ser possível formar um corpo compósito com matriz de cerâmica com propriedades graduadas variando, por exemplo, as dimensões das partículas, as suas composições, etc., das zonas da massa ou do pré-molde de material de enchimento de modo a obter um resultado desejado. Especificamente, pode ser possível formar um corpo compósito de matriz de cerâmica que tenha, em pelo menos uma porção, propriedades características de um corpo compósito de cerâmica formado embebendo uma massa substancialmente uniforme de material de enchimento e em pelo menos uma ou outra porção propriedades que são características de um corpo compósito de cerâmica embebendo uma massa de material de enchimento que compreende um material de enchimento com dimensões e/ou forma diferentes. deste modo, pode talhar-se um corpo de cerâmica para possuir propriedades melhoradas para satisfazer uma necessidade específica.

EXEMPLO 1

Amostra A

Formou-se um corpo compósito com matriz de cerâmica, no qual há uma superfície protectora, de acordo com o processo da presente invenção.

Especificamente, carregou-se carboneto de silício em partículas de 500 mesh (17 micrómetros) (39 Crystolon, da Norton Co., Worcester, Massachusetts) num cadinho refractário medindo aproximadamente 356 x 279 x 152 mm (14" x 11" x 6") que foi forrado com

papel de fibras de cerâmica (Fiberfrax®, SOHIO/Carborundum Co., Niagara Falls, NY) até uma profundidade de aproximadamente 75 mm (3"). Colocou-se o cadinho num forno eléctrico de atmosfera de ar aquecido por resistência, até cerca de 1 325°C em cerca de 15 h, manteve-se a cerca de 1 325°C durante cerca de 24 h e deixou-se depois arrefecer até à temperatura ambiente. Pelo aquecimento, parte do carboneto de silício foi oxidada para formar sílica (SiO_2). O teor de sílica do pó oxidado estava compreendido entre cerca de 15 e 25% do peso total do pó. Fez-se a trituração do pó parcialmente oxidado, por meio de um triturador de maxilas, seguida por crivação até triturar os aglumerados até cerca de -200 mesh (80 micrómetros), altura em que o pó fica pronto para a moldação por sedimentação.

Preparou-se uma pasta fluida com a composição, em peso, de cerca de 74% de carboneto de silício, cerca de 22% de água desionizada, cerca de 2% de cola Elmer, cerca de 2% de alumina coloidal Wesolok® (Wesbond Corporation, Wilmington, DE), e cerca de 0,05% de antiespumante Colloids 581B (R. T. Vanderbilt Co., Norwalk, CT). Especificamente, colocou-se o pó de carboneto de silício pré-cozido num misturador Hobart (Modelo A200, Troy, OH) e adicionaram-se depois os líquidos, lentamente, ao misturador, deixando misturar a pasta durante cerca de 5 minutos.

Preparou-se um molde de borracha silicónica pintando a superfície interior do molde com uma fina camada de etanol e

carboneto de silício de 1 000 mesh (7,6 micrómetros) (39 Crystolon, Norton Co., Worcester, MA) misturados em partes iguais, em peso. Colocou-se o molde de borracha numa placa de suporte que se colocou numa mesa vibratória.

Vazou-se depois lentamente a pasta no molde e nivelou-se a superfície da pasta com uma aresta rectilínea. Após cerca de 1 h, removeu-se com uma esponja ou uma toalha de papel o excesso de água que aparece na superfície superior da massa moldada de pasta. Após essa operação de revestimento, continuou-se a vibração durante mais 45 minutos. Colocou-se o pré-molde com o seu molde e a sua placa de suporte num congelador à temperatura de aproximadamente -12,22°C (10°F) e deixou-se congelar durante pelo menos 8 h, altura em que se retiraram o pré-molde e o molde do congelador e se separou o pré-molde do molde.

Colocou-se o pré-molde congelado imediatamente num leito de alumina de 90 mesh (160 micrómetros) (38 Alundum, Norton Co., Worcester, Mass.). Colocaram-se depois o pré-molde e o leito num secador de ar forçado que funciona entre cerca de 15°C e 21°C e deixou-se secar durante um mínimo de 24 h.

Preparou-se um cadinho refractário, preparando primeiramente uma mistura modelável de pó susceptível de ser moldado (Castable 3000, C-E Refractories, Valley Forge, PA) e água num misturador Hobart (Modelo A200). Comprimiu-se manualmente esta massa modelável

no interior da cavidade de um molde de aço inoxidável com as dimensões de cerca de 121,92 x 91,44 x 15,2 cm (48" x 36" x 6"). Comprimiu-se no interior da cavidade material suficiente para que o cadinho pronto tivesse uma espessura de parede de cerca de 2,54 cm (1").

Secou-se o cadinho ao ar, à temperatura ambiente durante pelo menos 16 h, retirou-se depois o molde de aço inoxidável e colocou-se o cadinho refractário seco num forno de atmosfera de ar, aquecido por resistência. Aqueceu-se gradualmente o forno até cerca de 200°C em cerca de 2 h, manteve-se a cerca de 200°C durante cerca de 2 h e aqueceu-se depois gradualmente até cerca de 1 325°C em cerca de 10 h e manteve-se a cerca de 1 325°C durante cerca de 100 h. Deixou-se depois o forno arrefecer até à temperatura ambiente e retirou-se o cadinho refractário.

A fig. 1 ilustra o conjunto de montagem, em corte transversal, usado no presente exemplo. O conjunto foi montado pintando primeiramente um revestimento (12) de pasta Leecot LX-60 WPS (Acme Resin Corp., Madison, OH) na superfície do lingote (10) de liga original 380M (U. S. Reduction Co., Munster, IN). A composição da liga 380M é nominalmente a mesma da liga 380.1 da aluminium Association, excepto que o teor de Mg é de cerca de 0,17 a 0,18%. As outras superfícies do lingote de liga (20) foram revestidas com uma pasta constituinda por, em peso, cerca de 50% de água, cerca de 25% de gesso de Paris (Bondex, Bondex

International Inc. St. Louis, MP) e cerca de 25% de alumina (A17, Alcoa Co., Pittsburgh, PA). Deixaram-se secar ambos os revestimentos. A seguir, colocou-se um leito de wollastonite grosseira (16) (Coarse fiber-Nyad SP, Nyco Inc., Willsboro, NY) no cadinho refractário (18) até uma profundidade de cerca de 1" (25 mm). Colocou-se depois o lingote de liga do metal original no topo do leito de modo que a superfície que contém o revestimento Leecot (12) ficou exposto e colocou-se depois o pré-molde (14) no topo do lingote de liga (20) de modo que fique em contacto com o revestimento de Leecot (12). Encheu-se depois o cadinho (18) com mais leito de wollastonite grosseira até que todo o pré-molde (14) ficasse coberto, excepto a superfície superior.

Colocaram-se o cadinho e o seu conteúdo num forno de atmosfera de ar, aquecido por resistência, e aqueceu-se gradualmente até cerca de 980°C durante um período de cerca de 24 horas. Manteve-se a temperatura a cerca de 980°C durante cerca de 300 h, após o que se arrefeceu o forno até cerca de 750°C e se manteve a essa temperatura. Abriu-se o forno e deixou-se drenar a liga de metal original em excesso do conjunto de montagem. Depois de fechar o forno, deixou-se este e o seu conteúdo arrefecer até uma temperatura de cerca de 45°C, ou menos.

Retirou-se o compósito modelado (isto é o pré-molde infiltrado com o produto da reacção de oxidação) do forno e sujeitou-se a um jacto de areia para remover qualquer wollastonite residual aderente e/ou liga do metal original.

Formou-se então uma camada protectora na superfície exterior do compósito por um processo de tratamento térmico.

Especificamente, colocaram-se barras de suporte de alumina densa (McDanel Refractory Co., Beaver Falls, PA) no fundo de um cadinho de alumina densa (McDanel Refractory Co.) e colocou-se o compósito nas barras de suporte. Colocou-se depois o cadinho num forno de atmosfera de ar, aquecido por resistência, e aqueceu-se o forno até cerca de 1 700°C, com uma velocidade de cerca de 500°C por hora. Manteve-se o forno a cerca de 1 700°C durante 1 hora, depois arrefeceu-se até à temperatura ambiente com uma velocidade de cerca de 500°C por hora. Retirou-se o cadinho do forno e depois retirou-se o compósito tratado do cadinho.

A camada superficial que se formou no compósito tratado termicamente, identificada como Amostra A no Quadro 1, foi caracterizada por microscopia óptica e difracção de raio X (XRD).

QUADRO 1

TEMPERATURAS DE TRATAMENTO TÉRMICO E COMPOSIÇÃO DAS CAMADAS SUPERFICIAIS PRODUZIDAS

Amostra	Compósito	Liga de cimento	Cáustico	Tratamento térmico			Constituintes Primários da Camada Superficial
				Tempo (h)	Temperatura (°C)	Atmosfera	
A	500# SiC/Al_3O_3/Al[1]	380M	--	1	1700	ar estático	$Al_6Si_2O_{13}$
B	500# b1 SiC/Al_2O_3//Al[2]	Al-6Zn-10Si	--	0,5	1400	ar estático	Al_2SiO_5, $Al_6Si_2O_{13}$
C	500# SiC/Al_2O_3/Al	380M	--	4	1300	78% N_2 22% O_2	$ZnAl_2O_4$, Al_2SiO_5
D	500# SiC/Al_2O_3/Al	380M	--	100	1300	ar estático	$MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$
T	500# b1 SiC/Al_2O_3/Al[2]	380M	20 horas @ 900°C no vazio	50	1100	ar estático	$MgAl_2O_4$

---

[1] Compósito de Al_2O_3 reforçado com SiC (SiC 500 mesh)

[2] Compósito de Al_2O_3 reforçado com SiC (mistura de SiC 500 mesh: 5%, em peso, de SiC 500, 75%, em peso de SiC 1000, 20%, em peso de SiC 100GL)

[2] Caudal de gás 0,4 litro/minuto

Na fig. 2 está representada uma microfotografia de um corte transversal do compósito tratado pelo calor, com a ampliação de 200X. A microestrutura revela uma zona policristalina porosa (22) que se estende aproximadamente 225 a 300 micrómetros para além de uma linha imaginária que define o bordo das partículas de reforço de carboneto de silício. No topo desta camada há uma camada densa (24) com a espessura de cerca de 20 a 30 micrómetros. Ambas estas camadas são exteriores à parte do compósito que contém carboneto de silício (26).

Analisou-se por difracção de raios X uma parte da camada superficial. Esta amostra foi preparada raspando ou arrancando aparas de uma parte da camada superficial e moendo para se obter um pó fino num almofariz e com a mão do almofariz. Colocou-se a amostra de pó na câmara de amostras de um difractómetro (Modelo D500, Siemens AG, Munich, RFA) e fez-se a sua exploração com radiação X Cu_K com uma energia de 40 KeV. O tempo de contagem foi de cerca de 2 segundos por cada intervalo de 0,030 grau de 2 teta. Verificou-se ser a mollite ($Al_6Si_2O_{13}$) a fase principal presente. Verificou-se existirem também, mas em menores quantidades, alfa--alumina, carboneto de silício, alumínio e silício.

Foram também feitas análises semiquantitativas nas duas fases identificadas por microscopia óptica da camada superficial. Esta análise foi realizada usando a característica de análise por raios X por dispersão de energia (EDAX) (Modelo VZ15, Princeton

Gamma Tech, Inc. Princeton, NJ) num microscópio electrónico de varrimento (Modelo 500, Philips Gloeilampenfabriek, N. V., Eindhoven, NL) acoplado a um analisador de espectros (Tracor Northern, Inc., Middleton, WI). A microamostra electrónica detectou alumínio e silício numa proporção atómica na fase maioritária (28) na camada mais espessa e porosa, sugerindo mullite. Detectou-se silício na fase minoritária (30), sugerindo sílica. A forma cristalográfica da sílica foi identificada como a forma cristobalite, embora não se exclua a presença de sílica amorfa.

Na camada de revestimento densa e fina, a microscopia óptica mostrou que as fases maioritária e minoritária estavam invertidas.

EXEMPLO 2

Para demonstrar que podem formar-se camadas superficiais com composições variadas nos compósitos reforçados com carboneto de silício, efectuaram-se vários tratamentos térmicos adicionais.

Amostra C

Colocou-se um compósito de matriz de cerâmica reforçado com carboneto de silício, substancialmente feito pelo mesmo processo descrito no Exemplo 1, num cadinho de alumina de elevada densidade, substancialmente da mesma maneira descrita no Exemplo 1. Colocou-se

depois o cadinho num forno de atmosfera de ar aquecido por resistência e elevou-se gradualmente a temperatura até cerca de 1 300°C a uma taxa de cerca de 600° por hora. Manteve-se o forno a cerca de 1 300°C durante cerca de 4 horas, depois arrefeceu-se até à temperatura ambiente, com uma taxa de cerca de 1 200°C por hora. Retiraram-se o cadinho e o seu conjunto de montagem do forno e retirou-se o compósito tratado pelo calor do forno, sendo o referido compósito identificado no Quadro 1 como Amostra C.

A camada superficial formada no compósito tratado pelo calor foi caracterizada por microscopia óptica, por microscopia electrónica de varrimento (SEM) e por difracção de raios X.

Na fig. 3a está representada uma microfotografia óptica com a ampliação de 400X de um corte transversal do compósito tratado termicamente. A microestrutura revela uma camada escura irregular (32) na superfície do compósito original, sugerida pela linha limite de partículas de carboneto de silício (34). A espessura da camada está compreendida entre cerca de 25 e 50 micrómetros.

A microfotografia com a ampliação de 400X da fig. 3b foi tirada com um microscópio electrónico de varrimento que utiliza emissão electrónica de retrodispersão. A fig. 3b revela que a camada superficial compreende efectivamente duas camadas, ambas com forma irregular. A camada exterior (36) vai de cerca de 5 a cerca de 12 micrómetros de espessura, enquanto a espessura da

camada interior (38) vai de cerca de 12 a 38 micrómetros.

Por inspecção mais apertada, pode ver-se a natureza dupla da camada na fig. 3a, que também mostra que a camada interior contém algum metal (40) e poros (42), enquanto a camada exterior aparece sem metal e densa.

A análise electrónica de micro-amostras revelou que pelo menos alumínio e zinco estavam presentes nesta camada dupla, com o zinco concentrado na superfície exterior. Utilizou-se também uma análise de difracção por raios X sobre a superfície da Amostra C. Colocou-se o compósito monolítico na câmara das amostras do difractómetro e efectuou-se a colheita de dados substancialmente da mesma maneira que se descreveu para a Amostra A. Mas, no caso da Amostra C, o tempo de colheita por raios X foi de cerca de 4 segundos em cada ângulo.

A análise de difracção de raios X indicou a presença de pelo menos aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$), sillimanite (Al_2SiO_5), alfa-alumina e silício. Devido ao facto de o aluminato de magnésio e o aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) terem picos de difracção de raios X quase idênticos, e como foram identificados por análise electrónica de micro-amostras o zinco e não o magnésio, concluiu-se que a fase efectivamente presente era aluminato de zinco, e não aluminato de magnésio. O zinco para o revestimento de aluminato de zinco é originado no constituinte metálico do compósito.

4

Amostra D

Um compósito de matriz de alumina reforçado com carboneto de silício feito substancialmente pelo mesmo processo descrito no Exemplo 1, depois tratado termicamente substancialmente da mesma maneira descrita no Exemplo 1, excepto que o forno de atmosfera de ar aquecido por resistência foi aquecido até uma temperatura de cerca de 1 300°C a uma taxa de cerca de 200°C por hora. O forno foi mantido a cerca de 1 300°C durante cerca de 100 horas, após o que foi arrefecido até à temperatura ambiente, com uma taxa de cerca de 200°C por hora.

Na fig. 4a está representada em corte transversal uma amostra, identificada no Quadro 1 como Amostra D, numa microfotografia com a ampliação de 400X. A microfotografia revela a presença de várias fases (50), (52) e (54) exteriores ao limite definido pela linha limite das partículas de carboneto de silício. A camada exterior (54), com a espessura de cerca de 3 a 6,5 micrómetros, aparece contínua. Podem ver-se algumas zonas isoladas (56) com poros nas camadas de revestimento.

Preparou-se um mapa de distribuição de raios X no material da camada superficial usando a característica EDAX do microscópio electrónico de varrimento. Na fig. 4b está representada uma imagem electrónica secundária. Uma análise de distribuição de raios X indicou a presença de magnésio e alumínio na camada

superficial sobrepondo-se um ao outro. O mapa de análise de distribuição também revelou a presença de cálcio e zinco. A fonte do magnésio e do zinco é o constituinte metálico no compósito, e supõe-se que o cálcio provém do material de barreira usado para limitar o processo de crescimento até aos limites do pré-molde.

Amostra B

Fez-se um compósito com matriz de cerâmica reforçado com carboneto de silício misturado, preparando primeiramente uma pasta fluida de carboneto de silício com 72%, em peso, de sólidos. Colocou-se num recipiente de 3,78 litros (1 galão) de Nalgene® (Nalge Co., Rochester, NY) cerca de 1 400 gramas de água desionizada, cerca de 1 grama de Darvan 821A (R.T. Vanderbilt Co., Norwalk, CT), cerca de 2 000 gramas de meios cilíndricos de moedura de Burundum® (U.S. Stoneware, Mahwah, NJ) com 13 mm (1/2") de diâmetro por 13 mm (1/2") de altura, cerca de 720 gramas de carboneto de silício 100 GL (0,6 micrómetros) (Grade 059), Superior Graphite Co., Chicago, IL), cerca de 180 gramas de carboneto de silício pré-cozido de 500 mesh (17 micrómetros) (39 Crystolon, Norton Co., Worcester, MA) e cerca de 2 700 gramas de carboneto de silício pré-cozido de 1 000 mesh (6 micrómetros) (Exolon-ESK, Tona wanda, NY).

Moeu-se a pasta durante cerca de 48 horas, após o que se retiraram os meios de trituração, e moeu-se a pasta durante mais

24 horas. [O pó de 500 mesh (17 micrómetros) de pó carboneto de silício foi pré-cozido substancialmente de acordo com a técnica descrita no Exemplo 1 e o carboneto de silício de 1 000 mesh (6 micrómetros) foi pré-cozido substancialmente da mesma maneira, excepto que se modificou o ciclo de funcionamento do forno, de modo que a cozedura consistiu em um período de temperatura constante de aproximadamente 3 1/2 horas, a uma temperatura de cerca de 1 250°C, para produzir um teor de sílica de cerca de 18%, em peso].

Molhou-se ligeiramente com água, montou-se e manteve-se unido por meio de fitas de borracha um molde de gesso de duas peças com uma cavidade interior medindo aproximadamente 79 x 79 x 10 mm (3 1/8" x 3 1/8" x 3/8").

Retirou-se o ar da pasta até um vazio de 760 mm (30") numa câmara de vácuo (Super VacMac Modelo 160-015 Swest, Dallas, TX) durante cerca de 5 minutos e mediu-se a viscosidade da pasta usando um viscosímetro Modelo RVT Brookfield (Brookfield Engineering Laboratories, Inc. Stoughton, MA) com um fuso número 4. A viscosidade aceitável estava compreendida entre cerca de 50 e 100 cP.

Vazou-se depois a pasta na cavidade do molde, vazando-se lentamente no lado do molde para impedir a retenção de ar na pasta. Foram necessários cerca de 30 minutos para que a pasta vazada preenchesse toda a cavidade do molde.

Depois do vazamento, retirou-se o pré-molde do molde e deixou-se secar num cavalete secador durante pelo menos 12 horas, nas condições ambientes e colocou-se depois num forno de secagem a cerca de 40°C, pelo menos durante 6 horas.

Lixou-se com papel de lixa o pré-molde vazado e seco para proporcionar superfícies limpas, lisas e sem linhas do molde de vazamento, colocou-se depois no topo de tijolos refractários e carregou-se num forno de atmosfera de ar, aquecido por resistência, à temperatura ambiente. Aqueceu-se o forno até cerca de 1 025°C durante aproximadamente um período de 8 horas, manteve-se a cerca de 1 025°C, durante cerca de 24 horas e depois arrefeceu-se até à temperatura ambiente, com desligação da energia.

Revestiu-se depois o pré-molde pré-cozido com uma pasta fluida que compreende cerca de 50%, em peso, de wollastonite fina (Nyco Corp. , Willsboro, NY) e 50%, em peso, de espessador YN (ZYP Coatings, Oak Ridge, TN) que foi misturado com rolos durante cerca de 2 h e que, quando seco, serviu de barreira durante o processo de crescimento.

Revestiu-se o lado do pré-molde não revestido com uma pasta fluida constituída por cerca de 90%, em peso, de pó de silício metálico de -325 mesh (menor do que 45 micrómetros) (Atlantic Equipment Engineers, Bergenfield, NJ) em etanol. Secaram-se os revestimentos durante pelo menos 6 horas num forno de secagem de ar forçado, a uma temperatura de cerca de 40°C.

4.

Poliu-se o metal original ou a liga de crescimento (a composição está listada nos Quadros) para remover qualquer óxido na superfície do lingote. Para o crescimento de pré-molde de 79 x 79 x 10 mm (3 1/8" x 3 1/8" x 2/8"), as dimensões do lingote de liga de metal original eram de cerca de 229 x 229 x 25 mm (9" x 9" x 1"), formando-se quatro pré-moldes a partir de um lingote. (Para simplicidade, na discussão do processo refere-se um único pré-molde).

O conjunto de montagem para o forno foi preparado colocando em primeiro lugar material de leito de wollastonite grosseira (coarse fiber-Nyad SP, Nyco Corp., Willsboro, NY) num cadinho refractário, até uma profundidade de cerca de 25 mm (1"). O lingote de liga foi depois colocado sobre o leito de wollastonite com a superfície polida voltada para cima. Colocou-se o pré-molde seco no topo do lingote de liga com o revestimento de metal de silício voltado para baixo. Colocou-se então mais wollastonite grosseira no cadinho refractário até um nível alinhado com o topo do pré-molde. Colocou-se depois o conjunto de montagem num forno de atmosfera de ar, aquecido por resistência, à temperatura ambiente.

Aqueceu-se o forno até uma temperatura de cerca de 940°C durante um período de cerca de 8 horas. Manteve-se a cerca de 940°C durante cerca de 100 horas, arrefeceu-se depois o forno até cerca de 750°C durante um período de cerca de 2 horas. Abriu-se a

porta do forno e retirou-se o compósito formado a partir da massa de metal original e foi posto de lado sobre o leito de wollastonite grosseira. Fechou-se a porta do forno e deixou-se arrefecer o forno até à temperatura ambiente. Tratou-se depois o compósito formado com um jacto de areia para remover qualquer metal ou material de barreira residuais aderentes ao seu exterior.

Colocou-se o compósito formado horizontalmente sobre uma barra de alumina reticulada (Hi-Tech Ceramics, Alfred, N.Y.) e colocou-se este conjunto num forno de atmosfera de ar, aquecido por resistência. Aqueceu-se progressivamente o forno até uma temperatura de cerca de 1 400°C durante um período de cerca de 4 horas, manteve-se depois durante cerca de 30 minutos a cerca de 1 400°C e depois desligou-se a energia e deixou-se o forno arrefecer até à temperatura ambiente. Retirou-se o compósito tratado termicamente, para análise.

Montou-se e poliu-se uma secção transversal do compósito tratado termicamente, identificado no Quadro 1 como Amostra B. A fig. 5 mostra uma microfotografia óptica com a ampliação de 400X da secção polida. A microfotografia revela uma camada superficial densa (60) que se estende até cerca de 5 a 12 micrómetros para além da linha de bordo de partículas de carboneto de silício.

Retirou-se uma amostra do compósito tratado termicamente que contém uma porção de material da camada superficial, para análise por difracção de raios X. A amostra foi colocada na câmara de amostras da unidade XRD e foi explorada com radiação X, substancialmente de acordo com a técnica descrita no Exemplo 1. A análise revelou a presença de mullite, sillimanite (Al_2SiO_5), alfa-alumina, alumínio, silício e carboneto de silício. Devido à natureza não coerente desta camada superficial particular, alguns dos materiais originais do compósito, designadamente a alfa-alumina, o carboneto de silício, o alumínio e o silício, ficaram ainda expostos depois da formação da camada superficial e foram, portanto, detectados pelo difractómetro de raios X.

As operações atrás mencionadas ilustram que podem formar-se várias superfícies nos compósitos cerâmicos e que a composição das superfícies assim formadas depende quer do tempo, quer da temperatura de tratamento térmico.

Amostra CC

Formou-se um corpo compósito com matriz de cerâmica reforçado com carboneto de silício misturado, de uma maneira substancialmente idêntica ao processo da Amostra B, atrás descrito. Colocou-se depois o compósito formado horizontalmente sobre uma barra de alumina reticulada (Hi-Tech Ceramics, Alfred, NY) e colocou-se este conjunto num forno de atmosfera de ar aquecido

por resistência. Elevou-se progressivamente a temperatura do forno até uma temperatura de cerca de 1 400°C em cerca de 6 horas, manteve-se depois durante cerca de 50 horas a cerca de 1 400°C, desligou-se depois a energia e deixou-se arrefecer o forno até à temperatura ambiente. Retirou-se o compósito tratado termicamente para análise.

Montou-se e poliu-se uma secção transversal do compósito tratado termicamente, identificada no Quadro 2 como amostra CC. A fig. 5a mostra uma microfotografia electrónica de varrimento aproximadamente com a ampliação de 1 000X da secção polida. A microfotografia revela uma camada superficial densa que se estende por cerca de 85 a 120 micrómetros para além do bordo da linha de partículas de carboneto de silício.

QUADRO 2

TEMPOS DE TRATAMENTO PELO CALOR PARA PRODUZIR A SUPERFÍCIE DE PROTECÇÃO

Amostra	Compósito	Liga de crescimento	Cáustico	Tratamento térmico			Espessura da camada superficial de protecção (μm)	
				Tempo (h)	Temperatura (°C)	Atmosfera	Reforço exterior de SiC	Reforço interior de SiC
E	500# b1 $SiC/Al_2O_3/Al$ [2]	Al-6Zn-10Si	2 horas em solvente de 20% HF/20% HNO_3	0,5	1400	ar estático	< 10	75
F	500# b1 $SiC/Al_2O_3/Al$ [2]	380M	30 minutos no solvente anterior	2	1400	ar estático	13	12-32
G	500# b1 $SiC/Al_2O_3/Al$ [2]	380M	30 minutos no solvente anterior	10	1400	ar estático	13	36
H	500# b1 $SiC/Al_2O_3/Al$ [2]	380M	30 minutos no solvente anterior	20	1400	ar estático	20	30
I	500# b1 $SiC/Al_2O_3/Al$ [2]	Al-6Zn-20Si	--	100	1500	ar estático	20-60	0-40
CC	500# b1 $SiC/Al_2O_3/Al$ [2]	Al-6Zn-10Si	--	100	1000°C	ar estático	85-120	--

[2] Compósito de Al_2O_3 reforçado com SiC (mistura SiC 500 mesh)

EXEMPLO 3

Amostras E, F, G, H e I

Fizeram-se, de maneira substancialmente idêntica à descrita no Exemplo 2 para a Amostra B, corpos compósitos com matriz de cerâmica reforçados com 2 compósitos de Al_2O_3 reforçado com SiC (mistura SiC 500 mesh) carboneto de silício, identificadas como Amostras F, G, H e I, excepto que a liga de metal original usada para fazer as amostras F, G e H compreendia 380M e a liga usada para a Amostra I compreendida Al-6Zn-20Si. A Amostra E foi feita substancialmente pela mesma técnica usada para fazer a Amostra B.

Com a excepção da Amostra I, que não foi atacada pelo cáustico, os compósitos com matriz de cerâmica reforçada com carboneto de silício formam depois atacados com ácido, antes do tratamento térmico. O tratamento de ataque químico compreendeu um período de cerca de 30 minutos, à temperatura constante ambiente, numa solução aquosa de cerca de 20%, em volume, de ácido clorídrico e cerca de 20% de ácido nítrico.

Em todos os casos, excepto na Amostra I, os compósitos foram aquecidos progressivamente até à temperatura de processamento num forno de atmosfera de ar estático, aquecido por resistência, em cerca de 4 horas. Para a Amostra I, o tempo de subida progressiva da temperatura foi de 8 horas. Os tempos de tratamento

térmico e as temperaturas estão listados no Quadro 2. Depois do tratamento térmico de cada amostra, desliga-se a energia do forno e deixa-se o forno arrefecer até à temperatura ambiente.

Devido ao facto de o tratamento de ataque químico ter removido uma porção do constituinte metálico junto da superfície do compósito, algum do revestimento produzido subsequentemente estende-se para o interior do compósito (isto é, para além do bordo exterior da fase de reforço de partículas de carboneto de silício). Por conseguinte, a espessura, quer da camada que se estende para o interior da fase de carboneto de silício, quer a camada que é exterior à fase de carboneto de silício, estão registadas nos Quadros 2 e 4.

As amostras F, G e H indicam o efeito do aumento do tempo de tratamento térmico sobre a espessura da camada superficial de protecção. A espessura da camada superficial fora da zona de reforço de carboneto de silício media cerca de 13, 13 e 20 micrómetros para os tempos de tratamento térmico de cerca de 2, 10 e 20 horas, correspondentes às amostras F, G e H, respectivamente.

Este exemplo demonstra que as camadas superficiais de protecção para os compósitos com matriz de cerâmica podem ser formadas por um processo de tratamento térmico, com vários tempos de tratamento térmico.

EXEMPLO 4

O Quadro 3 ilustra que uma certa variedade de compósitos com matriz de cerâmica reforçada com carboneto de silício pode ser tratada térmicamente numa atmosfera oxidante para produzir uma zona superficial de protecção no compósito.

Amostra K

Preparou-se uma amostra K de uma maneira substancialmente idêntica ao processo usado para formar o corpo compósito com matriz de cerâmica da Amostra A do Exemplo 1.

Amostras J2 e M

Prepararam-se os corpos compósitos com matriz de cerâmica J2 e M, de uma maneira substancialmente idêntica ao processo usado para formar o corpo compósito com matriz de cerâmica da Amostra B no Exemplo 2. Antes do tratamento térmico para formar uma camada superficial de protecção, a Amostra M foi primeiramente tratada para modificar a composição do constituinte metálico do compósito formado.

Encheu-se um cadinho refractário, feito de uma mistura refractária susceptível de ser moldada (Castable 3 000) substancialmente da mesma maneira usada para fazer o cadinho no Exemplo

1, midindo cerca de 711 x 343 x 152 mm (28" x 13 1/2" x 6"), com partículas grosseiras de wollastonite até uma profundidade de cerca de 25 mm (1"). Um segundo cadinho refractário, feito de uma mistura refractária diferente susceptível de ser moldada (Castolast A-L) mas substancialmente pela mesma técnica usada para fazer o cadinho do Exemplo 4, medindo cerca de 152 x 152 x 102 mm (6" x 6" x 4") foi colocado no primeiro cadinho mas aberto numa extremidade. Colocou-se uma folha de papel de cerâmica (Filberfrax®) medindo cerca de 305 x 305 mm (12" x 12") no topo das partículas de wollastonite, na extremidade oposta do cadinho refractário grande. O compósito formado, Amostra M, foi colocado sobre o topo da folha de papel de cerâmica. Colocou-se uma segunda folha de papel de cerâmica de 305 x 305 mm (12" x 12") sobre o compósito formado. Colocou-se este conjunto, constituído pelo cadinho grande e o seu conteúdo num forno com atmosfera de ar, aquecido por resistência, e aqueceu-se o forno até cerca de 800°C em cerca de 5 horas. Uma vez que o forno tenha atingido cerca de 800°C, abriu-se o forno e vazaram-se cerca de 2,5 kg de liga fundida, que compreende cerca de 71%, em peso, de níquel (Hickman Williams, Bluebell, PA) e 29%, em peso, de silício (Elkem Metals, Marietta, OH) no cadinho mais pequeno. Retirou-se a folha de papel de cerâmica superior e colocou-se depois o compósito em cima da massa de liga fundida. Deitou-se pó de grafite (grade ATJ, Graphite Engineering and Sales, Greenville, MI) sobre o compósito e a liga, cobrindo cada um deles até uma profundidade de cerca de 13 mm (1/2"). Fechou-se o forno e aqueceu-se até cerca

de 1 100°C em cerca de 2 h. Manteve-se o forno a cerca de 1 100°C durante cerca de 48 horas, arrefeceu-se depois até cerca de 1 000°C em cerca de meia hora. A cerca de 1 000°C, abriu-se o forno e recuperou-se o compósito modificado a partir do cadinho pequeno que contém a massa líquida da liga e pó de grafite. Colocou-se de novo o compósito modificado sobre a folha inferior de papel de cerâmica e colocou-se a folha superior sobre o compósito. Fechou-se o forno e, com a energia desligada, deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente. Depois de recuperada a Amostra M do forno, sujeitou-se o compósito tratado a um jacto de areia para remover qualquer liga modificada ou grafite aderentes.

Amostra R

Preparou-se um material de enchimento misturado, compreendendo cerca de 55%, em peso, de carboneto de silício de 220 mesh (75 micrómetros) (39 Crystolon, Norton Co., Worcester, MA) de cerca de 5%, em peso, de carboneto de silício de 280 mesh (51 micrómetros) (Exolon-ESK, Tonawanda, NY) e cerca de 40%, em peso, de carboneto de silício de 800 mesh (10 micrómetros) (Exolon-ESK, Tonawanda, NY), moendo primeiramente com rolos os pós de carboneto de silício constituintes durante cerca de 5 ou 10 minutos, num vaso de Nalgene®. Colocaram-se depois os pós misturados na câmara misturadora de um misturador Muller (Modelo 02, Cincinnati Muller Div., National Engineering Co., Chicago, IL), e mistura-

ram-se os pós durante cerca de 1 minuto. Adicionou-se depois uma solução aquosa, que compreende cerca de 40%, em peso, do ligante experimental DOW XUS 40303.00 (DOW chemical Co., Midland, IL) ao pó na câmara misturadora para formar uma mistura compacta, que foi depois misturada durante mais 20 a 30 minutos.

Secou-se depois essa mistura compacta até um teor de humidade final de cerca de 0,4%, em peso, e passou-se depois a mistura seca compacta através de um crivo de 20 mesh para partir os aglomerados maiores.

Carregou-se a mistura compacta numa matriz de prensagem com as dimensões interiores de cerca de 102 x 102 x 19 mm (4" x 4" x 3/4"), que foi depois colocada sobre a placa inferior de uma prensa hidráulica de 100 toneladas (Fred S. Carver, Inc., Menomenee Fall, WI) num dispositivo de matriz flutuante. Aumentou-se a pressão de maneira uniforme até cerca de 703,07 kg/cm^2 (10 000 psi) e manteve-se a essa pressão durante cerca de 20 segundos. Aliviou-se a pressão lentamente e de maneira uniforme, e fez-se a ejecção do pré-molde. A densidade em verde do pré-molde comprimido era de cerca de 2,08 g/cm^3.

Pintaram-se depois a face superior e as quatro faces laterais com uma pasta constituída por cerca de 35%, em peso, de pó de wollastonite fina em etanol. Pintou-se a face inferior do pré-molde com uma pasta constituída por cerca de 90%, em peso, de

metal silício em etanol. Colocou-se depois o componente comprimido num leito de areia de fundição que foi colocado numa placa de alumínio com cerca de 6 mm (1/4") de espessura. Colocou-se o conjunto num forno de secagem com ar forçado e secou-se durante pelo menos 16 horas, a uma temperatura de cerca de 50°C.

Processou-se o pré-molde comprimido e revestido para formar um corpo compósito de cerâmica substancialmente pelo mesmo processo descrito para as Amostras produzidas no Exemplo 3, com a excepção de que o forno foi aquecido progressivamente com uma velocidade de cerca de 50°C/hora até cerca de 350°C, elevando-se imediatamente de maneira progressiva até cerca de 500°C, com uma velocidade de cerca de 20°C/hora, depois imediatamente e de maneira progressiva, até cerca de 1 000°C, com uma velocidade de cerca de 100°C/hora, e manteve-se a cerca de 1 000°C durante cerca de 187 horas. O metal original usado foi uma liga 380M contendo metal silício adicional aproximadamente na quantidade de 5% em peso.

Aplicou-se um jacto de areia ao compósito formado para remover qualquer metal e/ou material de barreira aderentes, e cortou-se depois em espécimes de forma rectangular, pesando cada um cerca de 3 a 7 gramas.

Atacaram-se quimicamente as amostras durante cerca de 40 minutos numa solução aquosa, à temperatura ambiente, contendo

cerca de 20%, em volume, de ácido fluorídrico e 20%, em volume, de ácido nítrico, para remover a maior parte do constituinte metálico da superfície da amostra, até uma profundidade de cerca de 30 micrómetros no interior do compósito.

Colocaram-se as amostras atacadas quimicamente em cima de monolitos de espuma de mullite (Hi-Tech Ceramics, Alfred, NY) medindo cerca de 254 x 127 x 25 mm (10" x 5" x 1") e colocou-se o conjunto de montagem num forno com atmosfera de ar estático, aquecido por resistência. Aqueceu-se progressivamente o forno até uma temperatura de cerca de 1 300°C durante um período de 4 horas, manteve-se a cerca de 1 300°C durante cerca de 20 horas e depois arrefeceu-se até à temperatura ambiente, com a energia desligada.

QUADRO 3

SUBSTRATOS DO COMPÓSITO USADOS NA PRODUÇÃO DE CAMADAS DE PROTECÇÃO

Amostra	Compósito	Liga de crescimento	Cáustico	Tratamento Térmico		
				Tempo (h)	Temperatura (°C)	Atmosfera
J2	500# b1 $SiC/Al_2O_3/Al$ [2]	Al-6Zn-20Si	30 minutos numa solução de 20% HF/ /20% HNO_3	0,5	1400	ar estático
K	500# $SiC/Al_2O_3/Al$ [1]	380M	Nenhum	1	1550	ar estático
L	500# $SiC/Al_2O_3/Al$ [4]	Al-6Zn-10Si	Gás de formação (N_2-4% H_2)	0,5	1400	ar estático
M	500# b1 $SiC/Al_2O_3/Al$ [2,5]	380M	Nenhum	2	1350	ar estático
R	220# $SiC/Al_2O_3/Al$ [6]	380M + 5Si	40 minutos numa solução de 20% HF/ 20% HNO_3	20	1300	ar estático

[1] Compósito de Al_2O_3 reforçado com SiC (SiC de 500 mesh)

[2] Compósito de Al_2O_3 reforçado com SiC (mistura de SiC de 500 mesh: 5%, em peso, de SiC 500#, 75%, em peso, de SiC 1000#, 20%, em peso, de SiC 100GL)

[4] Tratado após o crescimento em N_2-4% H_2 (gás de formação)

[5] Tratado após o crescimento em liga de 71 Ni-29 Si

[6] Compósito de Al_2O_3 reforçado com SiC (mistura de SiC de 220 mesh: 55%, em peso, de SiC 220#, 5%, em peso, de SiC 280#, 40%, em peso, de SiC 800#)

Na fig. 6 está representada uma microfotografia com a ampliação de 400X da secção transversal deste compósito tratado, identificado no Quadro 3 como Amostra R. Esta figura mostra que se tinha formado uma camada (62) com uma espessura de cerca de 10-15 micrómetros, no limite exterior do material compósito original (64). Além disso, não são observáveis substancialmente quaisquer canais ou bolsas de metal dentro aproximadamente de 40 micrómetros a partir do bordo do compósito.

Amostra L

Expôs-se o compósito de matriz de cerâmica da Amostra L, feita de uma maneira idêntica substancialmente à técnica descrita para a Amostra A do Exemplo 1, a uma atmosfera de gás de formação antes do tratamento térmico.

Especificamente, prepararam-se um cadinho refractário e a sua tampa de uma maneira substancialmente idêntica ao processo usado para fabricar o cadinho refractário do Exemplo 1, excepto que a matéria prima para o fabrico do cadinho e da tampa era constituída por Castolast® A-L (Harbison-Walker Refractories Group, Dresser Industries, Inc., Pittsburg, PA), um material refractário susceptível de ser moldado, misturado com água, e cozeram-se o cadinho e a tampa refractários num forno com atmosfera de ar, aquecido por resistência, que foi aquecido progressivamente até cerca de 121°C em cerca de 8 horas, mante-

ve-se depois a cerca de 121°C durante cerca de 24 horas, aqueceu-se progressivamente de cerca de 121°C até cerca de 260°C em cerca de 8 horas, manteve-se a cerca de 260°C durante cerca de 5 horas, depois aqueceu-se progressivamente de cerca de 260°C até cerca de 540°C em cerca de 20 horas, manteve-se a cerca de 540°C durante cerca de 10 horas, depois aqueceu-se progressivamente desde cerca de 540°C até cerca de 900°C em cerca de 21 horas, manteve-se a cerca de 900°C durante cerca de 5 horas, depois aqueceu-se progressivamente desde cerca de 900°C durante cerca de 1 100°C durante cerca de 16 horas, manteve-se a cerca de 1 100°C durante cerca de 6 horas, e depois, progressivamente, arrefeceu-se até à temperatura ambiente durante cerca de 10 horas.

Colocou-se o compósito formado, que media cerca de 25 mm (1") em cada lado e pesava cerca de 17 gramas, no cadinho refractário atrás descrito. Colocou-se a tampa superior, que tinha sido forrada com uma junta de vedação de Fiberfrax ® (Sohio, McNeil Refractories, Easton, PA), na parte superior do cadinho e colocou-se o cadinho num forno com atmosfera de ar, aquecido por resistência. Introduziu-se um tubo refractário (McDanel Refractory Co., Beaver Falls, PA) através da tampa superior do cadinho e estendeu-se para fora através da parte superior do forno para proporcionar uma atmosfera de gás de formação no interior do cadinho refractário. Fez-se passar o gás de formação, constituído por uma mistura de cerca de 4% de

hidrogénio e o restante de azoto, no interior do forno, com um caudal de cerca de 0,5 litro/minuto.

Fechou-se a porta do forno e elevou-se progressivamente a temperatura do forno até cerca de 1 100°C num período de cerca de 16 horas. Após cerca de 1 hora a cerca de 1 100°C, desligou-se a energia do forno e deixou-se arrefecer o forno até à temperatura ambiente. Removendo o compósito do forno, verificou-se visualmente que a maior parte do constituinte metálico na superfície do compósito tinha sido removida.

Colocou-se depois o compósito sobre um material de espuma de alumina (Hi-Tech Ceramics, Alfred, NY) medindo cerca de 254 x 127 x 25 mm (10" x 5" x 1"), que foi, por sua vez, colocado num forno com atmosfera de ar estático, aquecido por resistência. Elevou-se a temperatura do forno progressivamente até cerca de 1 400°C em cerca de 4 horas, manteve-se a cerca de 1 400°C durante cerca de 30 minutos, desligou-se depois a energia e deixou-se arrefecer o forno até à temperatura ambiente. Este compósito tratado está identificado no Quadro 3 como Amostra L.

Na fig. 7 está representada uma microfotografia tirada com a ampliação de 400X da amostra do compósito tratado, num corte transversal. A microestrutura indica a formação de uma camada (66) com a espessura aproximada de 5 a 15 micrómetros na superfície do compósito (68).

Este exemplo demonstra que pode produzir-se uma camada na superfície numa certa variedade de compósitos reforçados.

EXEMPLO 5

Para demonstrar que pode depositar-se uma camada de protecção no interior dos limites de um compósito formado, além de se depositar a camada de protecção exterior aos limites originais, efectuou-se uma série de preparações utilizando vários produtos cáusticos para remover pelo menos uma parte do constituinte metálico do compósito em zonas adjacentes à superfície do compósito.

O Quadro 4 apresenta as técnicas de ataque com produtos cáusticos usadas para atacar quimicamente os compósitos entre a fase de formação e a fase de tratamento térmico para remover pelo menos uma parte do constituinte metálico.

Amostras P, Q e S

Fabricaram-se Amostras P, Q e S de uma maneira substancialmente idêntica à descrita para a Amostra R no Exemplo 4, excepto que o metal original foi uma liga de alumínio designada por 380 M, como atrás se descreveu, com um metal de silício adicional de cerca de 5%, em peso. Também variou a duração do ataque químico

para cada compósito, como se mostra no Quadro 4.

A seguir ao processo de ataque químico, aqueceu-se cada amostra tratada até uma temperatura de cerca de 1 300°C durante cerca de 20 horas num forno com atmosfera de ar estático, aquecido por resistência para formar uma camada superficial de protecção. O conjunto de montagem e o plano de temperaturas do forno foram substancialmente idênticos aos descritos para a Amostra R no Exemplo 4.

A seguir ao tratamento térmico para formar uma camada de protecção nos compósitos, as amostras foram seccionadas, montadas e polidas para o exame microscópico. As superfícies dos compósitos formados tinham uma camada densa estendendo-se para além do limite das partículas de carboneto de silício. Estas camadas apresentavam-se substancialmente sem metal, bem ligadas ao compósito de cerâmica subjacente e pelo menos parcialmente cristalinas.

Estendendo-se para baixo, para o interior da parte do compósito reforçada com carboneto de silício havia uma camada interior densa, substancialmente sem metal. Esta camada interior tinha uma espessura variável em função da duração do tratamento de ataque químico, como se mostra no Quadro 4.

QUADRO 4

EFEITO DO ATAQUE QUÍMICO NA ESPESSURA E NA SITUAÇÃO DA CAMADA DE PROTECÇÃO

Amostra	Compósito	Liga de crescimento	Cáustico	Tratamento Térmico: Tempo (h)	Tratamento Térmico: Temperatura (°C)	Tratamento Térmico: Atmosfera	Espessura da camada protectora (μm): Reforço exterior de SiC	Espessura da camada protectora (μm): Reforço interior de SiC
B	500# b1 $SiC/Al_2O_3/Al$[2]	Al-6Zn-10Si	Nenhum	0,5	1400	ar estático	5-12	0
O	500# b1 $SiC/Al_2O_3/AL$[2]	380M	10 minutos numa solução de 5% HF/5% HNO_3	1	1200	ar estático	< 5	22-30
P	220# $SiC/Al_2O_3/Al$[6]	380M + 5Si	10 minutos numa solução de 20% HF/20% HNO_3	20	1300	ar estático	7,5-10	5-10
Q	220# $SiC/Al_2O_3/Al$[6]	380M + 5Si	20 minutos na solução anterior	20	1300	ar estático	6-14	10-17
R	220# $SiC/Al_2O_3/Al$[6]	380M + 5Si	40 minutos na solução anterior	20	1300	ar estático	7,5-12	10-20
S	220# $SiC/Al_2O_3/Al$[6]	380M + 5Si	60 minutos na solução anterior	20	1300	ar estático	7,5-10	20-32
T	500# b1 $SiC/Al_2O_3/Al$[2]	380M	20 horas a 900°C sob vazio	50	1100	ar estático	6-10[7]	0
U	500# b1 $SiC/Al_2O_3/Al$[2]	Al-6Zn-20Si	96% N_2-4% H_2 (gás de formação)	0,5	1400	ar estático	5-15	0
E	500# b1 $SiC/Al_2O_3/Al$[2]	Al-6Zn-10Si	120 minutos numa solução de 20% HF/20% HNO_3	0,5	1400	ar estático	< 10	75

2 Compósito de Al_2O_3 reforçado com SiC (mistura de SiC de 500 mesh: 5%, em peso, de SiC 500#, 75%, em peso de SiC 1 000#, 20%, em peso de SiC 100GL)

6 Compósito de Al_2O_3 reforçado com SiC (mistura de SiC de 220 mesh: 55%, em peso, de SiC 220#, 5%, em peso, de SiC 280#, 40%, em peso de SiC 800#)

7 Revestimento constituído por $MgAl_2O_4$ e $CaAl_2O_4$

Amostra U

Formou-se um compósito com matriz de cerâmica reforçado com carboneto de silício de uma maneira substancialmente idêntica à técnica usada para formar a Amostra I no Exemplo 3.

Expôs-se então o compósito, designado por Amostra U, a uma atmosfera de gás de formação para remover uma parte do constituinte metálico do compósito. O processo de ataque pelo gás de formação foi substancialmente igual ao usado para a Amostra L no Exemplo 4.

Depois do ataque químico, a Amostra U foi tratada termicamente, seguindo um procedimento substancialmente idêntico ao da Amostra B do Exemplo 2, para formar a camada superficial de protecção. A microscopia óptica de um corte transversal polido mostrou a presença de um revestimento na superfície do compósito com a espessura de cerca de 5 a 15 micrómetros, mas que não se estendia para baixo para o interior da parte do compósito reforçado com carboneto de silício.

Amostra T

Formou-se um compósito com matriz de cerâmica reforçado com carboneto de silício, essencialmente pela mesma técnica usada para formar a Amostra F do Exemplo 3. Aplicou-se então ao compósito,

designado por Amostra T, um tratamento de ataque térmico sob vazio para remover uma parte do constituinte metálico do compósito antes da formação da camada de protecção superficial.

Preparou-se um conjunto experimental para um tratamento térmico vazando primeiro grafite em pó (Grade KS10, Lonza, Inc., Fair Lawn, NJ) num cadinho de alumina densa (McDanel Refractory Co.), medindo cerca de 102 x 51 x 38 mm (4" x 2" x 1 1/2"), até uma profundidade de cerca de 13 mm (1/2"). Colocou-se o compósito sobre o pó de grafite e cobriu-se até uma profundidade de cerca de 13 mm (1/2") com mais pó de grafite.

Colocou-se depois este conjunto numa retorta de mullite, que se estendia a partir do interior de um forno de atmosfera de ar, aquecido por resistência. Ligou-se depois a extremidade aberta da retorta a uma bomba rotativa (Duoseal Vacuum Pump, Sargent Welch Inc., Skokie, IL) e bombou-se a retorta até uma pressão de cerca de 40 militorr. Ligou-se o forno e aqueceu-se até uma temperatura de cerca de 900°C durante cerca de 9 horas. Manteve-se o forno a cerca de 900°C durante cerca de 20 horas, após o que se arrefeceu até à temperatura ambiente em cerca de 24 horas. Levou-se de novo a retorta à pressão atmosférica e recuperou-se o compósito do cadinho. Registou-se a perda de peso do compósito e, com base na perda de peso e em considerações termodinâmicas e cinéticas, estimou-se que se tinham removido por volatilização cerca de 91% do zinco e cerca de 23% do magnésio no constituinte metálico do compósito.

Tratou-se depois termicamente a Amostra T no ar, para formar uma camada superficial de protecção. O processo de tratamento térmico foi substancialmente o mesmo que na Amostra B do Exemplo 2, excepto que se manteve a amostra a cerca de 1 100°C durante cerca de 50 horas, em vez de a cerca de 1 400°C durante cerca de meia hora. Depois de o forno ter sido arrefecido até à temperatura ambiente, recuperou-se a amostra do forno e cortou-se com uma serra de diamante, depois montou-se e poliu-se para microscopia óptica e electrónica de varrimento.

A microscopia óptica revelou um revestimento com a espessura de cerca de 6 a 10 micrómetros na superfície do compósito. A análise EDAX revelou a presença de magnésio, cálcio e alumínio no revestimento. Com base nos resultados da EDAX e por considerações termodinâmicas, determinou-se que a camada superficial compreendia aluminato de magnésio e aluminato de cálcio.

Amostra O

Fez-se um compósito de cerâmica reforçado com carboneto de silício substancialmente pela mesma técnica apresentada para a Amostra T. Atacou-se quimicamente o compósito formado, designado por Amostra O, durante cerca de 10 minutos, à temperatura ambiente, numa solução aquosa que compreende cerca de 5%, em volume, de ácido fluorídrico e 5%, em volume, de ácido nítrico. A Amostra O foi então tratada termicamente ao ar para formar uma

camada superficial. O processo do tratamento térmico foi substancialmente o mesmo que para a Amostra B, com a excepção de que o ciclo de funcionamento do forno incluiu o aquecimento da Amostra O até cerca de 1 200°C em cerca de 7,5 horas, a manutenção a cerca de 1 200°C durante cerca de 1 hora e o arrefecimento até à temperatura ambiente com o forno desligado.

Este exemplo ilustra que os compósitos de matriz de cerâmica reforçados com carboneto de silício podem ser atacados quimicamente utilizando vários processos antes da formação da camada superficial protectora no substrato do compósito.

EXEMPLO 6

Para demonstrar a utilidade de uma camada superficial de protecção, fizeram-se medidas de resistência à flexão em amostras de materiais compósitos antes e depois de um tratamento a temperatura elevada.

Amostras V e W

Fez-se um compósito com matriz de cerâmica reforçado com carboneto de silício com cerca de 79 x 79 x 10 mm (3 1/8" x x 3 1/8" x 3/8") substancialmente pelo mesmo processo descrito para a Amostra B no Exemplo 2. Cortaram-se barras para medição da

resistência à flexão com cerca de 3 x 5 x 51 mm (0,1" x 0,24" x 2") do compósito usando uma serra de diamante (Modelo 107555, Buehler Company, Lake Bluff, IL). As barras do espécime cortadas foram então rectificadas de maneira fina, usando uma roda de esmerilar de diamante de 320 grit (Fantastic Tool, Inc., Livingston, NJ). Rectificaram-se as barras de ensaio de modo que as marcas da rectificação fossem paralelas à dimensão do comprimento da barra.

A resistência mecânica das barras de ensaio das amostras foi medida com uma carga de flexão em quatro pontos, à temperatura ambiente numa máquina de ensaios universal (Syntech, Stoughton, MA). A velocidade da cabeça foi de aproximadamente 0,5 mm (0,02") por minuto. O ensaio foi feito no ar atmosférico, à pressão atmosférica ambiente.

Verificou-se que a resistência do material do compósito sem camada protectora, identificado no Quadro 5 como Amostra V, era de 477 MPa.

QUADRO 5

EFEITO DA CAMADA SUPERFICIAL NA MANUTENÇÃO DA RESISTÊNCIA

Amostra	Compósito	Liga de crescimento	Cáustico	Tratamento Térmico		Parâmetros dos Ensaios de Estabilidade Térmica		Resistência MPA
				Tempo (h)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Temperatura (°C)	
J1	500# b1 $SiC/Al_2O_3/Al$ [2]	Al-6Zn-10Si	Nenhum	Nenhum	N/A	Nenhum	N/A	485
J2	500# b1 $SiC/Al_2O_3/Al$ [2]	Al-6Zn-10Si	30 minutos em solução de 20% HF/ 20% HNO_3	0,5	1400	Nenhum	N/A	331
J3	500# b1 $SiC/Al_2O_3/Al$ [2]	Al-6Zn-10Si	30 minutos em solução de 20% HF/ 20% HNO_3	0,5	1400	100	1490	272
V	500# b1 $SiC/Al_2O_3/Al$ [2]	380M	Nenhum	Nenhum	N/A	Nenhum	N/A	477
W	500# b1 $SiC/Al_2O_3/Al$ [2]	380M	Nenhum	Nenhum	N/A	100	1500	187

---

2 Compósito de Al_2O_3 reforçado com SiC (mistura de SiC 500 mesh: 5%, em peso, de SiC 500# , 75%, em peso, de SiC 1000# , 20%, em peso de SiC 100GL)

Aqueceu-se depois o restante material compósito que não tinha sido cortado em barras dimensionadas para o ensaio de flexão durante cerca de 100 horas a uma temperatura de cerca de 1 500°C. Depois desta fase de tratamento térmico para formar uma camada de protecção no compósito, maquinaram-se outras barras para ensaio de flexão, a partir do compósito, e ensaiaram-se. Estas barras estão identificadas no Quadro 5 colectivamente como Amostra W. A resistência à flexão era de cerca de 187 MPa.

Amostras J1, J2 e J3

Preparam-se compósitos reforçados com carboneto de silício, com cerca de 79 x 79 x 10 mm (3 1/8" x 3 1/8" x 3/8") de uma maneira substancialmente igual à descrita para a Amostra B do Exemplo 2, excepto que a liga de metal original usada para formar os compósitos incluia cerca de 6% de zinco, cerca de 10% de silício e o restante de alumínio.

Maquinaram-se barras para ensaios de flexão a partir de um dos compósitos (sem uma camada de protecção) e fizeram-se ensaios de resistência substancialmente da mesma maneira que se descreveu para a amostra V. Estas amostras estão identificadas colectivamente no Quadro 5 como Amostra J1. A resistência média à flexão em 4 pontos media cerca de 484 MPa.

Cortaram-se do compósito outras barras para ensaios de flexão e atacaram-se quimicamente durante 30 minutos numa solução de ácido que compreende cerca de 20% de ácido fluorídrico e 20% de ácido nítrico em água. Este processo de ataque químico removeu uma parte substancial do constituinte metálico do material compósito junto da superfície exterior das barras ensaiadas. Colocaram-se as barras de ensaio de flexão numa peça de suporte rectangular com as dimensões de cerca de 254 x 127 x 25 mm (10 " x 5" x 1") e formada por espuma de mullite reticulada (Hi-Tech Ceramics, Alfred, NY). Introduziram-se então a peça de suporte de mullite reticulada e as barras para ensaio de resistência à flexão num forno com atmosfera de ar e aquecido por resistência e aqueceram-se até cerca de 1 400°C durante um período de cerca de 6 horas. Após cerca de meia hora a cerca de 1 400°C, desligou-se a energia do forno e deixou-se arrefecer este último até à temperatura ambiente. Observou-se então uma camada densa no exterior das barras de ensaio tratadas termicamente. Estas barras de ensaio estão identificadas no Quadro 5 colectivamente como Amostra J2. Ensaiaram-se mecanicamente as barras de ensaio com carga em 4 pontos, e registou-se uma resistência à flexão média de cerca de 331 MPa.

Aqueceram-se depois as barras restantes ensaiadas à flexão, que tinham sido submetidas ao primeiro tratamento térmico para a Amostra J2, durante cerca de 100 horas a uma temperatura de cerca de 1 500°C. Estas barras estão identificadas no Quadro 5 colecti-

vamente como Amostra J3. A seguir a este segundo tratamento térmico ensaiaram-se então as barras de ensaio e verificou-se que tinham uma resistência média à flexão em 4 pontos de cerca de 272 MPa.

Este Exemplo demonstra que os compósitos com matriz de cerâmica que são tratados termicamente para formar uma camada de protecção retêm uma maior fracção da sua resistência à temperatura ambiente após uma longa exposição a temperaturas elevadas.

EXEMPLO 7

Para demonstrar a protecção contra a corrosão proporcionada pela camada de protecção, fizeram-se medidas electroquímicas nas amostras do material compósito com matriz de cerâmica reforçado com carboneto de silício, quer com, quer sem camada de protecção.

Fizeram-se compósitos com matriz de cerâmica reforçados com carboneto de silício de 500 mesh (25 micrómetros), de uma maneira substancialmente idêntica à técnica descrita para a Amostra A no Exemplo 1. Um compósito, designado por Amostra X, não foi submetido ao tratamento térmico e não tem camada de protecção. O outro compósito, designado por Amostra Y, foi sujeito a um tratamento térmico de uma maneira substancialmente idêntica à técnica descrita para a Amostra B do Exemplo 2.

Maquinaram-se espécimes cúbicos de ensaio com as dimensões de cerca de 16 mm (5/8") de lado, a partir de cada um dos compósitos das Amostras X e Y. Rectificou-se ligeiramente a face de cada espécime cúbico a ensaiar, com um acabamento de cerca de 30 micrómetros, usando uma roda metalográfica impregnada de diamante (Buehler Company, Lake Bluff, IL). Tomou-se o cuidado de rectificar a camada superficial da Amostra Y. Limparam-se então por ultrassons os espécimes cortados e rectificados, em metanol, à temperatura ambiente, durante cerca de 15 minutos. Colocaram-se depois as amostras num forno de secagem com ar forçado, a uma temperatura de cerca de 150°C durante cerca de 30 minutos para os secar completamente, e colocaram-se imediatamente num exsicador à temperatura ambiente durante cerca de 15 minutos para os deixar arrefecer.

Colocou-se a amostra a ser ensaiada relativamente à corrosão numa célula electroquímica (Flat Cell do Modelo 273 Potenciostat/Galvanostat, EG&G Princeton Applied Research, Princeton, NJ). O produto para o ensaio de corrosão compreendendo ácido sulfúrico (pH de cerca de 2) foi preparado enchendo primeiramente uma proveta de 1 000 ml, de Nalgene®, com cerca de 600 ml de água destilada. Fizeram-se depois descer os eléctrodos de um medidor de pH (Modelo 220, Corning Medical and Scientific Company, Palo Alto, CA) para o interior da proveta. Ligou-se depois o medidor, que tinha sido previamente calibrado com uma solução tampão de pH=1, e adicionou-se lentamente ácido sulfúrico concentrado na

proveta, agitando-se entretanto a solução. Seguiu-se continuamente a leitura do medidor de pH durante a adição de ácido, de modo que se possa interromper a adição logo que o pH caia para cerca de 2. Nesta altura, a concentração desta solução de trabalho era de cerca de 0,1%, em volume, de ácido sulfúrico. Encheu-se então a célula electroquímica, com a sua amostra, com esta solução diluída de ácido.

Introduziu-se um eléctrodo de referência de calomelanos saturado na parte superior da célula. Ligaram-se os condutores eléctricos do potenciostato (Modelo 273) aos eléctrodos de trabalho, do contador e de referência da célula.

Utilizou-se um computador pessoal (DeskPro 286, Compaq Corporation, Houston, TX) e os programas que o acompanham (Modelo 342 C, Softcorr Corrosion Software, EG&G, Princeton Repplied Research) para controlar o potenciostato durante o ensaio. Programaram-se o computador e o potenciostato para fazer variar o potencial aplicado entre a amostra e o eléctrodo de referência de cerca de -100 mV até +250 mV, relativamente ao potencial em circuito aberto, por incrementos de cerca de 1 mV, com uma taxa de cerca de 1 mV por segundo. Mediu-se a corrente pelo potenciostato para cada um dos potenciais aplicados.

Na fig. 8 está representado um gráfico da corrente em função do potencial aplicado, para as Amostras X e Y.

Num ensaio de corrosão electroquímica, a taxa de corrosão é directamente proporcional à corrente. O gráfico para a Amostra Y mostrava uma corrente de corrosão com aproximadamente uma ordem de grandeza menor do que a representada para a Amostra X. Portanto, a Amostra Y corroeu-se com uma taxa muito menor do que a Amostra X, indicando assim que a camada de protecção aumenta a resistência do compósito à corrosão.

EXEMPLO 8

Atacou-se quimicamente um compósito com substancialmente as mesmas dimensões e o mesmo formato substancialmente pelo mesmo processo usado para fazer a Amostra I do Exemplo 3 e depois tratou-se termicamente ao ar, para produzir uma camada superficial de protecção. O tratamento de ataque químico foi substancialmente idêntico ao da Amostra E no Exemplo 3. Tratou-se depois o compósito de maneira substancialmente idêntica à do tratamento térmico da Amostra B no Exemplo 2. Depois do ataque químico e do tratamento térmico, aqueceu-se a amostra a cerca de 1 490°C durante cerca de 160 horas. As fig. 9a e 9b são fotografias da amostra depois da exposição à temperatura elevada. Embora algumas zonas apresentem uma ligeira descoloração, suprimiu-se substancialmente a formação de crescimento excessivo na superfície do compósito pela camada superficial de protecção formada no tratamento térmico prévio. Manteve-se assim a integridade dimensional da amostra.

O Exemplo 8 demonstra que os compósitos com camadas superficiais de protecção são resistentes ao crescimento excessivo do produto da reacção a partir das superfícies do compósito expostas às atmosferas oxidantes a temperaturas elevadas. A formação de uma camada superficial de protecção melhora assim a integridade dimensional dos compósitos formados, pela exposição a ambientes de temperaturas elevadas.

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1.- Processo para a produção de uma estrutura autossuportada de cerâmica que compreende: (I) um substrato de cerâmica obtido por oxidação de um metal original para formar um material policristalino, e (II) uma zona superficial de protecção em pelo menos uma parte da superfície do substrato de cerâmica, tendo a referida zona superficial de protecção um constituinte químico primário diferente do constituinte químico primário do substrato de cerâmica, caracterizado por compreender as fases de:

a) aquecer um metal original na presença de um oxidante até uma temperatura superior ao ponto de fusão do referido metal original mas inferior ao ponto de fusão do referido produto da reacção de oxidação para formar um corpo de metal original fundido;

b) fazer reagir o referido corpo de metal original fundido com o referido oxidante, à referida temperatura, para permitir que se forme o referido produto da reacção de oxidação;

c) manter pelo menos uma parte do referido produto da reacção de oxidação em contacto com o referido metal original fundido e o referido oxidante e estendendo-se entre os mesmos e, à temperatura referida, transportar progressivamente metal original fundido através do referido produto da reacção de oxidação no sentido do referido oxidante para permitir que continue a formar-se produto da reacção de oxidação fresco numa interface entre o referido oxidante e o produto da reacção de oxidação anteriormente formado, formando-se desse modo o referido substrato de cerâmica; e

d) aquecer o referido substrato de cerâmica até uma segunda temperatura, sendo essa segunda temperatura suficiente para induzir pelo menos dois constituintes do referido substrato de cerâmica a reagir para formar pelo menos uma zona superficial de protecção em pelo menos uma parte da superfície do substrato de cerâmica para formar a referida estrutura de cerâmica.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os referidos pelo menos dois constituintes do referido substrato de cerâmica estarem predominantemente situados num metal original residual contido no substrato de cerâmica.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os referidos pelo menos dois constituintes do referido substrato de cerâmica reagirem com pelo menos um material proporcionado exteriormente ao referido substrato de cerâmica.

4.- Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o referido material proporcionado exteriormente compreender um vapor.

5.- Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por o referido vapor compreender ar.

6.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o referido metal original compreender uma liga de alumínio contendo silício e a referida superfície de protecção compreender um alumino-silicato.

7.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o referido metal original compreender uma liga de alumínio contendo magnésio e a referida superfície de protecção

compreender espinela de aluminato de magnésio.

8.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o referido aquecimento do referido substrato de cerâmica até uma segunda temperatura se verificar substancialmente logo a seguir à formação do referido substrato de cerâmica.

9.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o referido aquecimento do referido substrato de cerâmica até uma segunda temperatura se verificar depois de o referido substrato de cerâmica ter arrefecido até cerca da temperatura ambiente e ser depois disso sujeito a um tratamento por aquecimento até à referida segunda temperatura.

10.- Processo para a produção de uma estrutura autossuportada de compósito de cerâmica que compreende: I) um substrato de compósito de cerâmica que compreende pelo menos um material de enchimento pelo menos parcialmente embebido por uma matriz de cerâmica obtida por oxidação de um metal original para formar um material policristalino, e II) uma zona superficial de protecção em pelo menos uma parte de uma superfície do substrato de compósito de cerâmica, tendo a referida zona superficial de protecção um constituinte químico primário diferente do constituinte químico primário do substrato cerâmico, caracterizado por compreender as fases de:

a) aquecer um metal original na presença de um oxidante até uma temperatura superior ao ponto de fusão do referido metal original mas inferior ao ponto de fusão do referido produto da reacção de oxidação para formar um corpo de material original fundido;

b) proporcionar um material de enchimento em contacto com o referido metal original;

c) fazer reagir o referido corpo de metal original fundido com o referido oxidante à referida temperatura para permitir que o referido produto da reacção de oxidação se forme e embeba o referido material de enchimento;

d) manter pelo menos uma parte do referido produto da reacção de oxidação em contacto com o referido metal original fundido e o referido oxidante e estendendo-se entre os mesmos e, à referida temperatura, transportar progressivamente metal original fundido através do referido produto da reacção de oxidação no sentido do referido oxidante para permitir que continue a formar-se produto da reacção de oxidação fresco numa interface entre o referido oxidante e produto da reacção formado anteriormente, formando-se desse modo o referido substrato de compósito de cerâmica; e

e) aquecer o referido substrato de compósito de cerâmica até uma segunda temperatura, sendo a referida segunda temperatura suficiente para induzir pelo menos dois constituintes do referido substrato de compósito de cerâmica a reagir para formar pelo menos uma zona superficial de protecção em pelo menos uma

parte da superfície do substrato de compósito de cerâmica para formar a referida estrutura de compósito de cerâmica.

11.- Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por os referidos pelo menos dois constituintes do referido substrato de compósito de cerâmica estarem predominantemente situados num metal original residual contido no substrato de compósito de cerâmica.

12.- Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por os referidos pelo menos dois constituintes compreenderem pelo menos dois materiais escolhidos do grupo formado por constituintes contidos em metal original residual no referido substrato de compósito de cerâmica, o referido material de enchimento, pelo menos um material proporcionado exteriormente e o referido produto da reacção da oxidação.

13.- Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por o referido material proporcionado externamente compreender um vapor.

14.- Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por o referido ar compreender ar.

15.- Processo de acordo com a reivindicação 14, carac-

terizado por o referido metal original compreender uma liga de alumínio contendo silício e a referida superfície de protecção compreender um alumino-silicato.

16.- Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por o referido metal original compreender uma liga de alumínio contendo magnésio e a referida superfície de protecção compreender espinela de aluminato de magnésio.

17.- Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por o referido metal original compreender um metal de alumínio contendo zinco e a referida superfície de protecção compreender aluminato de zinco.

18.- Processo de acordo com qualquer das reivindicações 15, 16 ou 17, caracterizado por o referido material de enchimento compreender carboneto de silício.

19.- Processo de acordo com qualquer das reivindicações 15, 16 ou 17, caracterizado por o referido material de enchimento compreender pelo menos um material escolhido do grupo formado por óxido de alumínio, carboneto de silício, oxinitreto de alumínio e silício, óxido de zircónio, boreto de zircónio, nitreto de titânio, titanato de bário, nitreto de boro, nitreto de silício e as suas misturas.

20.- Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por antes do referido aquecimento até à referida segunda temperatura do referido substrato de compósito de cerâmica, o referido substrato de compósito de cerâmica ser exposto pelo menos a um elemento corrosivo.

21.- Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado por o referido metal original compreender alumínio e o ou os referidos elementos corrosivos compreender(em) pelo menos um material ácido e um material básico.

22.- Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado por o referido material ácido compreender pelo menos um material escolhido no grupo formado pelo ácido fluorídrico e o ácido nítrico.

23.- Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado por o referido substrato cerâmico ser exposto ao referido elemento corrosivo durante um tempo suficiente para remover uma quantidade pré-determinada de metal original residual.

24.- Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por a referida zona superficial de protecção estar localizada exclusivamente fora do referido substrato compósito de cerâmica.

25.- Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por a referida superfície de protecção estar localizada quer exteriormente ao referido substrato compósito de cerâmica quer no interior do referido substrato do compósito de cerâmica.

26.- Processo de acordo com a reivindicação 25, caracterizado por a referida superfície de protecção localizada exteriormente ter uma espessura compreendida entre 5 e 120 micrómetros e a referida superfície de protecção localizada no interior ter uma espessura compreendida entre 0 e 75 micrómetros.

27.- Estrutura compósita de cerâmica autossuportada, caracterizada por compreender:

1) um substrato compósito de cerâmica que compreende:

I) uma matriz de cerâmica de a) cristalitos interligados, de um produto da reacção de oxidação policristalina substancialmente com uma só fase, de um metal original com um oxidante em fase de vapor, e uma porção menor de b) um constituinte metálico que consiste em um ou mais constituintes não oxidados do referido metal original e, optativamente,

II) espaços vazios, e

2) um ou mais materiais de enchimento embebidos na referida matriz, e em que o referido constituinte metálico está disperso na referida matriz sob a forma de canais metálicos planos

que estão interligados e, optativamente, também sob a forma de inclusões de metal substancialmente não interligadas, e em que o referido produto da reacção de oxidação é caracterizado por desalinhamentos da rede cristalina nos limites dos grãos do cristalito, que são menores do que os desalinhamentos da rede entre cristalitos vizinhos entre os quais se dispõem canais de metal planos ou espaços vazios planos; e

3) uma zona superficial de protecção em pelo menos uma parte do referido compósito de cerâmica, sendo a referida zona superficial de protecção formada a partir de uma reacção de pelo menos dois constituintes do referido substrato de cerâmica.

Lisboa, 11 de Janeiro de 1991

R E S U M O

"PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE CORPOS COMPÓSITOS DE CERÂMICA E CORPOS FABRICADOS POR ESSE PROCESSO"

A presente invenção refere-se a processos para a produção de corpos autossuportados de cerâmica e corpos compósitos de cerâmica que têm uma zona superficial de protecção em pelo menos uma parte da superfície dos corpos formados, e aos corpos formados por este processo.

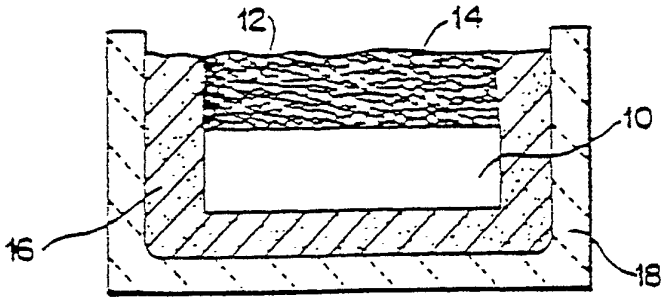

Fig. 1

Lisboa, 11 de Janeiro de 1991



Fig- 1a

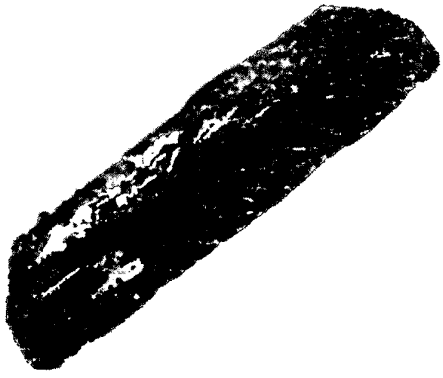

Fig- 1b

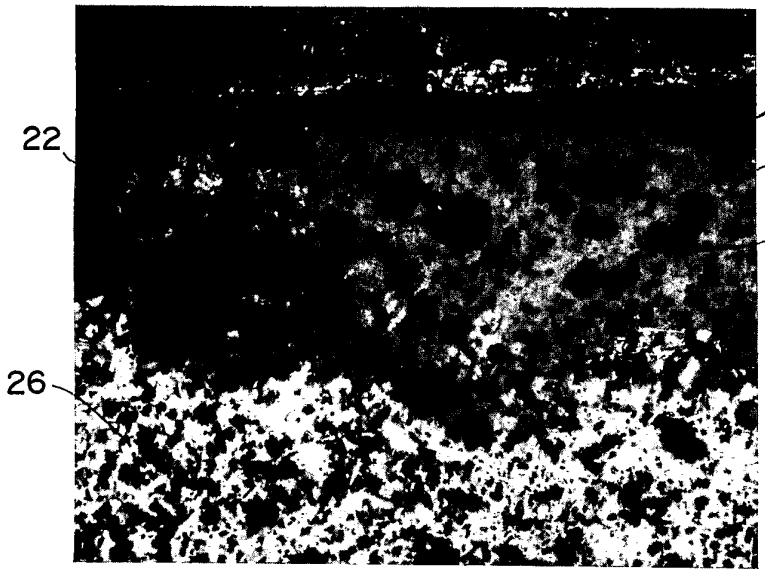

Fig- 2

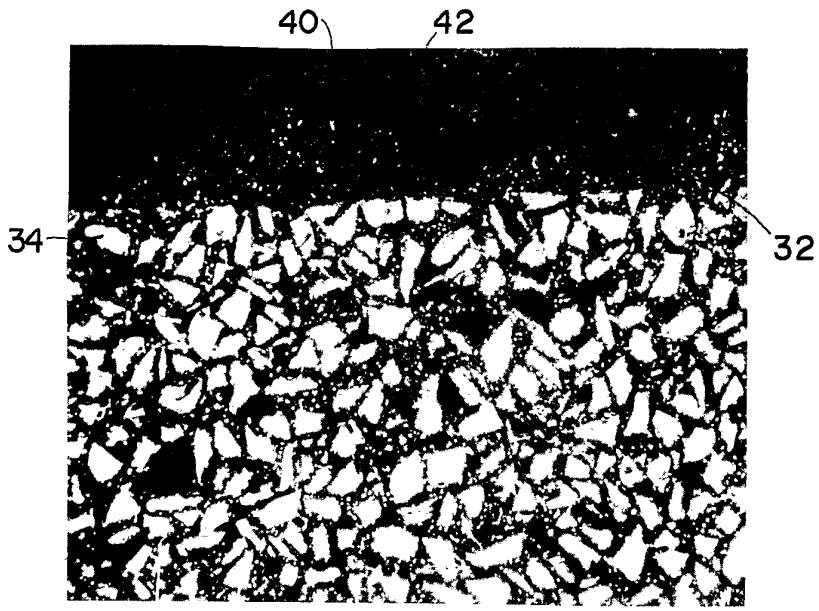

Fig- 3a

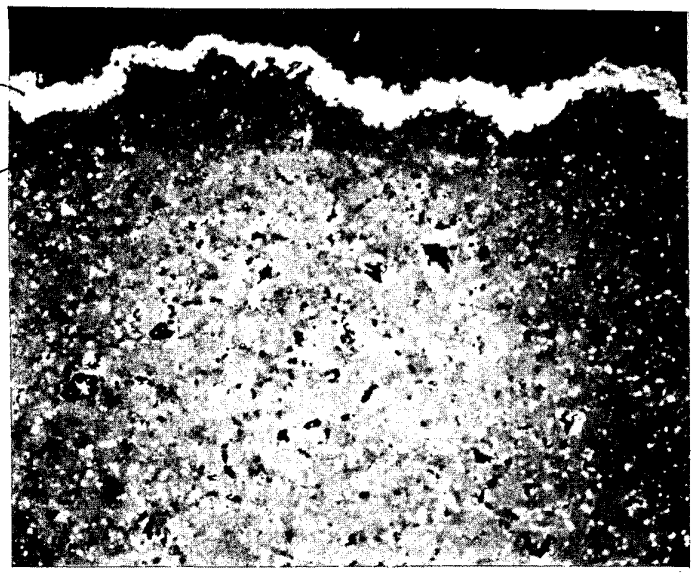

Fig- 3b

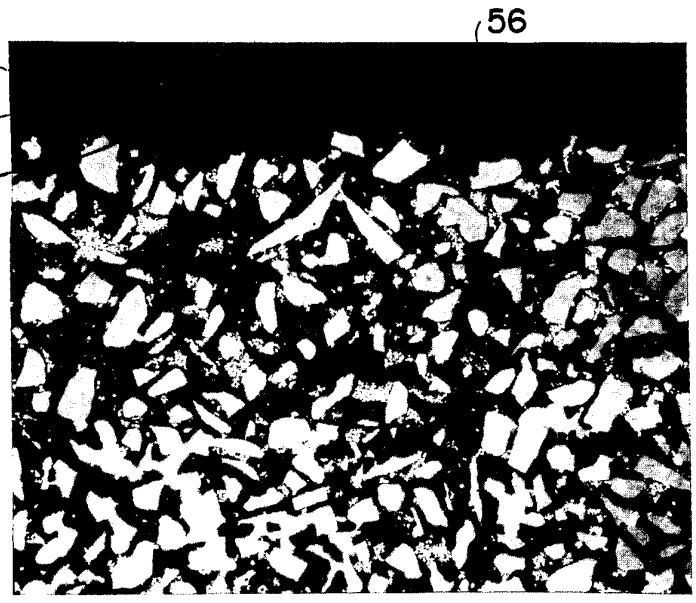

Fig- 4a

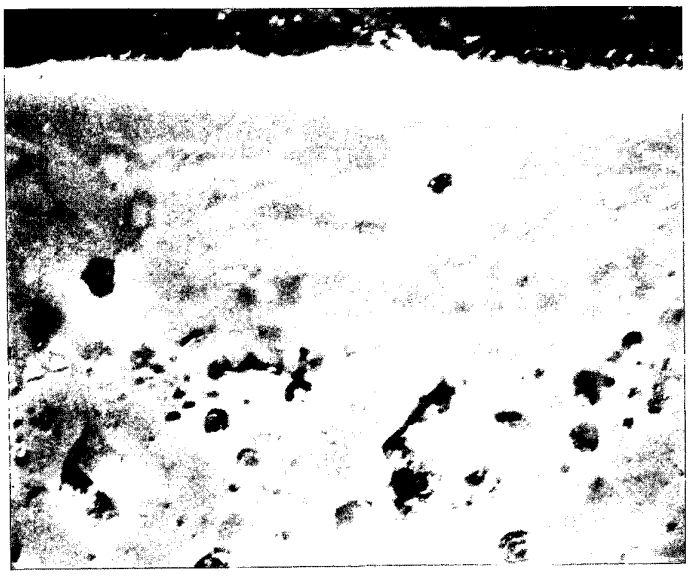

Fig- 4b

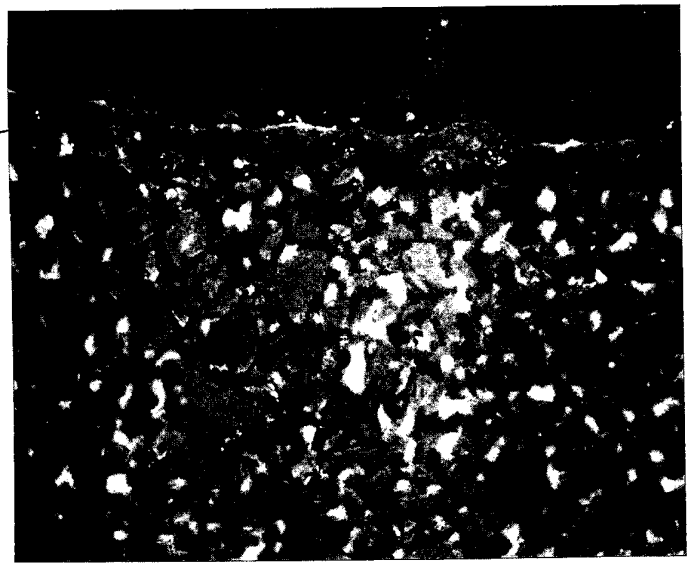

Fig - 5



Fig - 5a



Fig- 6



Fig- 7

Fig- 1

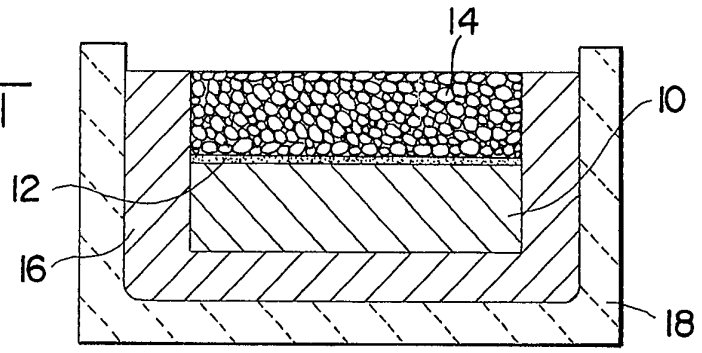
14
10
12
16
18

Fig- 8

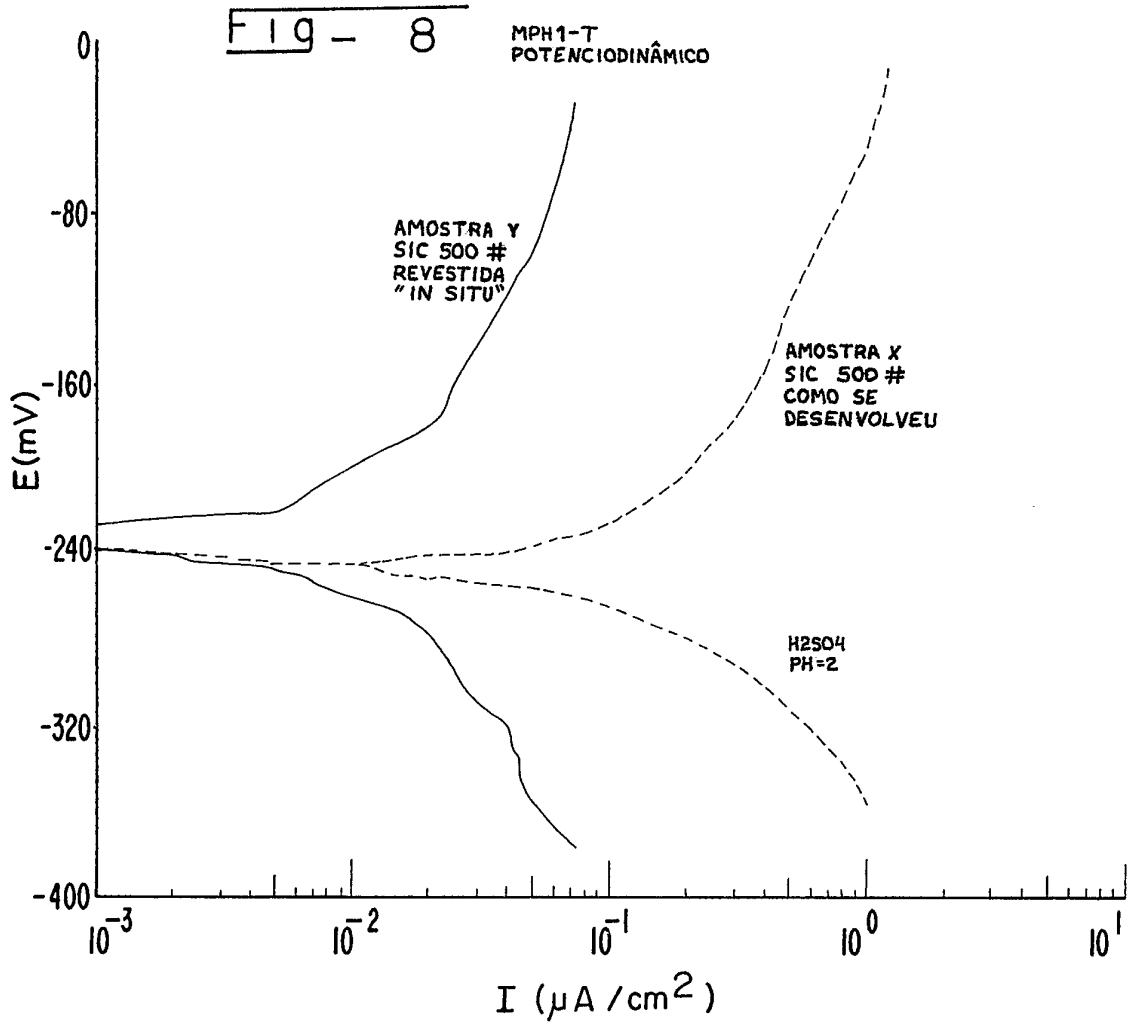
MPH1-T
POTENCIODINÂMICO
AMOSTRA Y
SIC 500 #
REVESTIDA
"IN SITU"
AMOSTRA X
SIC 500 #
COMO SE
DESENVOLVEU
H2SO4
PH=2
E(mV)
0
-80
-160
-240
-320
-400
10^{-3}
10^{-2}
10^{-1}
10^{0}
10^{1}
I (μA /cm²)



Fig- 9a

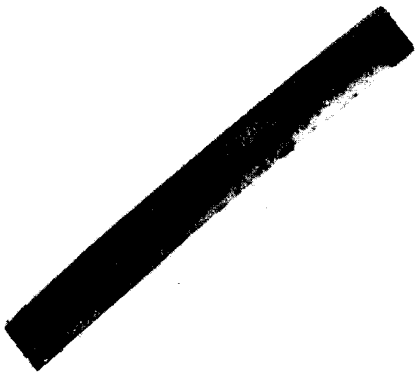

Fig- 9b