

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

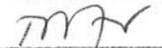
Pré-Formas Cerâmicas para Utilização em Compósitos de Matriz Metálica

Autor : **Elvio de Napole Gregolin**

Orientador : **Rezende Gomes dos Santos**

30/95

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Elvio de Napole
Gregolin E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 29/08/95.



ORIENTADOR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Pré-Formas Cerâmicas para Utilização em Compósitos de Matriz Metálica

Autor : **Elvio de Napole Gregolin**

Orientador : **Rezende Gomes dos Santos**

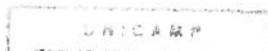
Curso : Engenharia Mecânica

Área de Concentração : Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de mestrado apresentado à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 1995

S.P.-Brasil



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	G861p
V.	✓
TÍTULO	25964
PAG.	433,95
C	<input type="checkbox"/>
B	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	21/10/95
N.º CPD	

CH-00078451-4

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

G861p

Gregolin, Elvio de Napole

Pré-formas cerâmicas para utilização em compósitos de matriz metálica. / Elvio de Napole Gregolin.-- Campinas, SP: [s.n.],1995.

Orientador: Rezende Gomes dos Santos.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Compostos fibrosos. 2.Fibras inorgânicas.
3. Metais. I. Santos, Rezende Gomes dos. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Mecânica. III. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Pré-Formas Cerâmicas para Utilização em Compósitos de Matriz Metálica

Autor : **Elvio de Napole Gregolin**

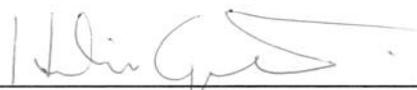
Orientador : **Rezende Gomes dos Santos**



Prof. Dr. Rezende Gomes dos Santos, Presidente
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP



Prof. Dr. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP



Prof. Dr. Hélio Goldenstein
Universidade de São Paulo - USP

Campinas, 29 de Agosto de 1995

Agradecimentos

Ao meu orientador, pela paciência infinita e apoio dedicado a este trabalho.

Ao Hélio Goldenstein e Roberto Martins, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, pela sua contribuição e empenho na realização dos ensaios finais de infiltração.

Dedicatória

À minha querida esposa, que com sua amizade e companheirismo tornou possível a realização deste trabalho.

Sumário

Lista de Figuras	1
Lista de Tabelas	3
Resumo	4
Abstract	5
Capítulo 1 Introdução	6
1.1 Breve histórico sobre as fibras cerâmicas	6
1.2 As primeiras aplicações refratárias	7
1.3 Novas aplicações - compósitos poliméricos e metálicos	7
1.4 Objetivos deste trabalho	8
Capítulo 2 Revisão Bibliográfica	10
2.1 Introdução	10
2.2 Processo de obtenção das fibras cerâmicas	11
2.3 Morfologia das fibras	12
2.4 Transformações cristalográficas	14
2.5 Ensaio de caracterização	16
2.6 Aplicações em polímeros	17
2.7 Aplicações em compósitos de matriz metálica (CMM)	19
2.8 Pré-formas para utilização em compósitos de matriz metálica	20
2.9 Aspectos econômicos	22
2.10 Aspectos relativos a saúde e segurança - toxicologia	26
Capítulo 3 Materiais e métodos de análise	28
3.1 - Caracterização das fibras	28
3.1.1 Análise química	28
3.1.2 Transformações térmicas na fibra AAS	29
3.1.3 Microscopia	29

3.1.4	Medições no diâmetro e em partículas não fibrilizadas	29
3.1.5	Comprimento	30
3.1.6	Beneficiamento	31
3.1.7	Quebra da ligação fibra/shot	31
3.1.8	Separação fibra/shot	31
3.1.9	Modelagem adotada na separação	33
3.1.10	Distribuição de tamanho das partículas de shot	34
	a) Análise via peneiramento	34
	b) Análise via sedígrafo	35
	c) Análise via Analisador de Imagens	35
3.2	Fabricação e caracterização das pré-formas	37
3.2.1	Formulação utilizada	37
3.2.2	Fluxograma do processo de fabricação	39
3.2.3	Caracterização das pré-formas utilizando Porosímetro de Mercúrio	41
3.2.4	Ensaio mecânicos nas pré-formas	42
3.3	Infiltração das pré-formas	44
3.3.1	Infiltração pelo processo <i>PIC</i>	44
3.3.2	Infiltração pelo processo <i>Squeeze Casting</i>	45
Capítulo 4	Resultados e Discussões	46
4.1	Caracterização das fibras	46
4.1.1	Análise química	46
4.1.2	Microscopia	47
4.1.3	Diâmetro das fibras	49
4.1.4	Visualização da quebra de ligação fibra/shot	50
4.1.5	Análise térmica diferencial (ATD) da fibra AAS	50
4.1.6	Comprimento das fibras após o beneficiamento	51
4.1.7	Razão comprimento/diâmetro da fibra AAS beneficiada	53
4.1.8	Porcentagem e tamanho de shot residual na fibra AAS após beneficiamento	54
4.1.9	Porcentagem de shot encontrada após a separação	56
4.1.10	Tamanho de shot via peneiramento	56
4.1.11	Análise morfológica do shot	58
4.1.12	Tamanho de shot via sedígrafo	60

4.1.13	Tamanho de shot via analisador de imagens	61
4.1.14-	Comentários finais com relação às fibras	62
4.2	Fabricação e caracterização das pré-formas	63
4.2.1	Ensaio de porosimetria nas pré-formas feitas com fibra AAS	63
a)	Porosidade	63
b)	Densidade aparente	63
c)	Densidade do esqueleto	64
d)	Diâmetro médio dos poros	64
e)	Área superficial	66
f)	Pressão de infiltração	67
4.2.2	Ensaio de porosimetria na pré-forma Carborundum	69
4.2.3	Ensaio de porosimetria na pré-forma Saffil	71
4.2.4	Resistência mecânica - ensaio de compressão	73
a)	Curva Tensão(σ) x Deformação(δ) antes da queima da pré-forma	73
b)	Curva Tensão(σ) x Deformação(δ) após a queima da pré-forma	74
4.2.5	Análise microscópica das pré-formas	75
4.2.6	Comentários finais com relação às pré-formas	79
4.3	Infiltração das pré-formas	81
4.3.1	Compósito de uso comercial retirado de pistão diesel	81
4.3.2	Infiltração pelo processo <i>Squeeze Casting</i>	83
4.3.3	Infiltração pelo processo <i>PIC</i>	84
4.3.4	Comentários finais com relação às infiltrações	89
Capítulo 5	Conclusões	91
	Sugestões para próximos trabalhos	94
Anexo I		96
Referências Bibliográficas		99

Lista de Figuras

2.1	processo de fibralização esquemático	11
2.2	aspecto esquemático do <i>shot</i> /fibra	12
2.3	formação de mulita e cristobalita em fibra cerâmica após 8 horas de exposição	14
2.4	perda de resistência na fibra em temperaturas elevadas	15
2.5	floculação	21
2.6	segmento de mercado japonês	22
2.7	evolução do consumo japonês de fibra cerâmica	23
2.8	consumo mundial	23
2.9	custo X processo	25
3.1	esquema do analisador de imagens	29
3.2	esquema do equipamento utilizado na separação	32
3.3	velocidade de arraste em água para fibra e <i>shot</i>	33
3.4	agitação homogênea das fibras	37
3.5	superfície da sílica coloidal	38
3.6	fluxograma	39
3.7	dispositivo de moldagem	40
3.8	processo <i>PIC</i> esquemático	44
3.9	processo <i>Squeeze Casting</i> esquemático	45
4.1 (a)	fibra AAS ampliada 1000X em MEV	47
4.1 (b)	fibra AAS ampliada 530X em MEV mostrando detalhes de <i>shot</i>	48
4.1 (c)	partículas de <i>shot</i> ampliadas 96X em estéreo-microscópio	48
4.2	diâmetro fibra AS (microns)	49
4.3	diâmetro fibra AAS (microns)	49
4.4	diâmetro fibra ASZ (microns)	49

4.5	análise térmica diferencial da fibra AAS	50
4.6	relação comprimento/tempo de mistura	52
4.7	distribuição de comprimento da fibra AAS 5 min	52
4.8	relação comprimento/diâmetro de fibra	53
4.9	<i>shot</i> residual	54
4.10	relação comprimento/espessura	55
4.11	tamanho de <i>shot</i> na fibra AS	57
4.12	tamanho de <i>shot</i> na fibra ASZ	57
4.13	tamanho de <i>shot</i> na fibra AAS	57
4.14	visualização dos diferentes tamanhos de <i>shot</i>	59
4.15	distribuição de tamanho de <i>shot</i> via sedígrafo	60
4.16	infiltração de mercúrio - fibra AAS	65
4.17	área superficial cumulativa - fibra AAS	66
4.18	área superficial incremental - fibra AAS	67
4.19	pressão de infiltração diferencial - fibra AAS	68
4.20	pressão de infiltração acumulada - fibra AAS	69
4.21	área superficial cumulativa - <i>Carborundum</i>	70
4.22	pressão de infiltração acumulada - <i>Carborundum</i>	70
4.23	área superficial cumulativa - <i>Saffil</i>	71
4.24	pressão de infiltração acumulada - <i>Saffil</i>	72
4.25	resistência da pré-forma com fibra AAS - seca	73
4.26	resistência da pré-forma com fibra AAS - queimada	74
4.27 (a)	pré-forma <i>Saffil</i> ampliada 500X MEV	76
4.27 (b)	pré-forma <i>Saffil</i> ampliada 1000X MEV	76
4.28 (a)	pré-forma <i>Carborundum</i> ampliada 500X MEV	77
4.28 (b)	pré-forma <i>Carborundum</i> ampliada 1000X MEV	77
4.29 (a)	pré-forma fabricada com fibras AAS ampliada 500X MEV	78
4.29 (b)	pré-forma fabricada com fibras AAS ampliada 1000X MEV	78
4.30	compósito comercial de pistão diesel, interface de infiltração aumento 390X	81
4.31	compósito comercial de pistão diesel, interface de infiltração aumento 780X	82
4.32	compósito comercial de pistão diesel, detalhe de <i>shot</i> , aumento 780X	82

4.33 compósito obtido em <i>squeeze casting</i> , aumento de 390X	83
4.34 compósito obtido em <i>squeeze casting</i> , aumento de 780X	84
4.35 ilustração da infiltração <i>PIC</i>	85
4.36 interface principal de infiltração, aumento de 195X	85
4.37 interface principal de infiltração, aumento de 390X	86
4.38 interface principal de infiltração, aumento de 780X	86
4.39 interface secundária de infiltração, aumento de 100X	87
4.40 falha na porosidade da pré-forma, aumento de 100X	87
4.41 ataque da estrutura fibrosa, aumento de 780X	88
4.42 ataque da estrutura fibrosa, aumento de 780X	88

Lista de Tabelas

2.1 ensaios em materiais cerâmicos	16
2.2 propriedades de compósito de matriz polimérica	19
2.3 custos de várias fibras	24
2.4 valores relativos	25
3.1 análise química típica das fibras utilizadas	28
3.2 peneiras ABNT utilizadas para classificação do <i>shot</i>	34
3.3 formulação adotada	39
3.4 constantes características do ensaio de porosidade	42
4.1 análise química das fibras utilizadas	46
4.2 resultados referentes aos diâmetros das 3 fibras analisadas	50
4.3 <i>aspect ratio</i> da fibra AAS	53
4.4 tamanho de <i>shot</i> residual	54
4.5 relação comprimento/espessura do <i>shot</i> residual	55
4.6 fração de <i>shot</i> nas amostras	56
4.7 distribuição de tamanho de <i>shot</i>	56
4.8 avaliação do <i>shot</i> via analisador de imagens	61
4.9 síntese dos resultados de porosimetria nas 3 pré-formas analisadas	72

Resumo

GREGOLIN, Elvio de Napole, *Pré-Formas Cerâmicas para Utilização em Compósitos de Matriz Metálica*, Universidade Estadual de Campinas, 1995. 117 p. Tese (Mestrado)

Neste trabalho almeja-se o desenvolvimento de uma metodologia que possibilite a transformação de fibras cerâmicas refratárias, com composição básica sílico-aluminosa ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) e há décadas sendo empregadas como revestimento isolante/refratário em processos industriais de queima ($>1000\text{ }^\circ\text{C}$), em preformados cerâmicos (arranjo compactado e orientado das fibras), apropriado ao uso como reforço microestrutural de ligas metálicas não ferrosas. Para tanto, foram beneficiadas e caracterizadas fibras cerâmicas produzidas no mercado nacional, além de idealizada e executada uma formulação e processo para obtenção da pré-forma. Realizaram-se ensaios de caracterização dos preformados obtidos, assim como de duas pré-formas comerciais de uso consagrado mundialmente, confrontando-se os resultados. Como ilustração final ao trabalho proposto, infiltraram-se as pré-formas produzidas com liga alumínio-silício em dois processos distintos produzindo-se assim os compósitos de matriz metálica de interesse.

Palavras Chave

- Compostos fibrosos, Fibras inorgânicas, Metais, Compósitos de matriz metálica

Abstract

GREGOLIN, Elvio de Napole, *Pré-Formas Cerâmicas para Utilização em Compósitos de Matriz Metálica*, Universidade Estadual de Campinas, 1995. 117 p. Tese (Mestrado)

This paper aspires the development of a methodology that allows the refractory fibers transformation, with alumino-silicate basic composition ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), which has been applied as refractory/insulating lining in industrial firing processes ($>1000\text{ }^\circ\text{C}$), as preformed ceramics (compact oriented arrangement of fibers), suitable to be used as microstructural reinforcement of non-ferrous metallic alloys. For such purpose, the ceramic fibers produced by local market were processed and characterized and a formulation was idealized and carried out in order to obtain the preform. The resulting preforms were characterized, as well as two other preforms world-wide recognized. All preforms results were analysed. As a final illustration of this paper, the obtained preforms were infiltrated by silicon-aluminum alloy in two different ways. This has produced the desired metallic matrix composite.

Key Words

- Fiber composite, Inorganic fibers, Metals, Metal Matrix Composite.

Capítulo 1

Introdução

1.1. Breve histórico sobre as fibras cerâmicas

No ano de 1942, John C. McMullen, pesquisador da companhia americana *The Carborundum Company*, inventou as primeiras fibras inorgânicas denominadas como fibras cerâmicas [STERN, 1991]. A concepção inicial referia-se a um tipo particular de material inorgânico fibroso, resultado da mistura de partes iguais de grãos de óxido de alumínio (Al_2O_3 - alumina) e óxido de silício (SiO_2 - sílica) de pureza industrial (> que 98%). A mistura dos grãos era fundida em temperaturas superiores a 2000 °C, sendo um filete do material fundido submetido a um forte jato de ar, resultando na sua fibralização e obtenção de uma fibra com microestrutura amorfa em função do rápido resfriamento envolvido.

A primeira denominação dada a este material foi de fibras cerâmicas (*ceramic fibers*). Posteriormente, com o advento de novas fibras inorgânicas no mercado mundial, o termo fibras cerâmicas passou a ter um significado mais generalizado, de forma que várias nomenclaturas podem ser encontrados na bibliografia a partir da década de 40 como meio de identificação destas fibras, como por exemplo : *ceramic fibers*, *alumino-silicate fiber*, *refractory ceramic fiber*, sendo esta ultima a denominação mais atual encontrada na bibliografia relativa ao material.

Atualmente as fibras cerâmicas abrangem formulações diferentes das originais, incluindo em seu grupo fibras de composição alumina-sílica com adição de zircônia, com adição de cromo, além de todas as variações estequiométricas possíveis da combinação alumina-sílica.

Em geral, todas as fibras que apresentam esta denominação mantêm como característica comum o mesmo processo de fabricação de fusão de óxidos e fibralização com obtenção de estrutura amorfa.

1.2 As primeiras aplicações refratárias/isolantes

As primeiras aplicações encontradas para estas fibras foram como revestimento isolantes para utilização em equipamentos industriais de funcionamento à altas temperaturas, como por exemplo fornos de forjaria, fornos de recozimento, fornos de queima de cerâmicas, etc., aplicações estas que necessitavam de temperaturas usualmente acima de 1000 °C.

Devido as características morfológicas das fibras como por exemplo, diâmetro inferior a 5 µm, baixa densidade com alta porosidade de empacotamento e facilidade no manuseio, além da própria refratariedade destas as quais fundem-se em temperaturas superiores a 1700 °C, boas características de isolamento foram conseguidas no uso em altas temperaturas, num mercado dominado a séculos pelo uso de tijolos isolantes de baixa densidade.

Desta forma, e por quase 40 anos, as fibras ficaram concentradas neste mercado específico, mas de grande vulto econômico. Em pouco tempo outros grupos iniciaram-se na produção desta nova família de produtos refratários fibrosos, destacando-se entre eles companhias como *Thermal Ceramics*, *Premier Refractories*, *Rath Refractory Technology*, *AP Green Refractories*, *Zircar Fibrous Ceramics*, entre outras.

1.3 Novas aplicações - compósitos poliméricos e metálicos

No início da década de 80, aproveitando-se de problemas de abastecimento do mercado de fibras de vidro, começaram a surgir as primeiras aplicações mais nobres destas fibras envolvendo reforço de compósitos poliméricos. Paralelamente, surgiram várias aplicações visando a substituição de amianto, considerado nocivo à saúde humana.

Também no início da década de 80 eram realizados os primeiros ensaios para obtenção de compósitos de matriz metálica (CMM) por processamento *squeeze casting*, a partir de pré-formas cerâmicas, infiltradas com liga alumínio-silício. O objetivo principal era o reforço localizado em regiões críticas de pistões diesel de alta performance. As fibras inicialmente utilizadas para estes ensaios possuíam elevado teor de alumina (95 % aproximadamente, com 5 % de sílica) além de fibras de pura alumina, destacando-se o uso das fibras *Saffil* (ICI) presentes em quase todos os estudos da época.

Neste período, as fibras cerâmicas sílico-aluminosas foram vagarosamente introduzidas nesta nova aplicação em compostos metálicos, aproveitando-se da grande diferença de preço entre estas e as fibras com maior teor de alumina como a *Saffil*. Sua morfologia aproximava-se bastante das fibras de alta alumina. Ambas apresentavam diâmetro médio de poucos microns (1 a 5 μm), eram cilíndricas com superfície lisa, proporcionando preformados com características similares quanto ao tamanho e distribuição de poros.

Atualmente em países como Japão e Estados Unidos as aplicações de fibras cerâmicas sílico-aluminosas como reforço de matrizes metálicas já se encontra consagrada e com domínio tecnológico, tanto no que se refere aos métodos de obtenção das pré-formas, quanto as técnicas de infiltração necessárias para os compósitos desejados.

1.4 Objetivos deste trabalho

No Brasil, os estudos necessários para obtenção de CMM ainda são incipientes, sendo poucas as pesquisas visando a obtenção de produtos industriais utilizando-se estes novos materiais. Mesmo as pesquisas acadêmicas surgidas nos últimos anos ainda encontram-se em fase embrionária perante a complexidade da tecnologia necessária.

Neste trabalho, procurou-se desenvolver uma metodologia simples mas capaz de fornecer pré-formas a partir de fibras cerâmicas sílico-aluminosas disponíveis no nosso mercado, a um custo relativamente baixo quando comparadas ao custo de materiais importados similares.

Para isto, uma formulação baseada na utilização das fibras nacionais e ligantes inorgânicos e orgânicos à base de sílica amorfa e amido, foi desenvolvida. Inicialmente as fibras foram caracterizadas quanto a aspectos relativos a sua composição química, morfologia e cristalografia, entre outros. As pré-formas fabricadas foram submetidas a ensaios que permitissem avaliação de sua porosidade e aspectos relacionados a morfologia da estrutura. Ensaiou-se paralelamente preformados comerciais com utilização mundial comprovada, para comparação dos resultados e características apresentadas.

Buscou-se também, como uma ilustração final a este trabalho, a utilização das pré-formas fabricadas em processos de infiltração aqui desenvolvidos, que permitissem no mínimo uma constatação prática da sua adequação ao uso proposto.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Introdução

As fibras cerâmicas sílico-aluminosas tem sido utilizadas por longo período como revestimento refratário/isolante em equipamentos térmicos de uso industrial. Sua composição química baseada em óxidos cerâmicos de elevado ponto de fusão, além da alta porosidade obtida nos produtos derivados, conferem as mesmas baixas condutibilidades térmicas justificando aplicações em temperaturas superiores a 1000° C. As fibras, tanto por sua composição química cerâmica, como pela grande maioria de aplicações refratárias a que este material se destina, encontrou nos meios de comunicação relativos a área de cerâmica e refratários sua melhor forma de divulgação.

Desta forma, a maior parte da bibliografia relacionada a esta fibras é encontrada em artigos, revistas e jornais específicos nesta área, visto serem estas, materiais típicos deste segmento. KERWIEN (1991) publicou um artigo de muito interesse para utilização em pesquisas bibliográficas, onde faz um levantamento da grande maioria de jornais, periódicos, livros e bancos de dados voltados a área cerâmica/refratária, onde são encontradas a maioria das referências citadas neste trabalho. Todas as referências são acompanhadas dos endereços e país de publicação, além de um breve resumo sobre seu objetivo e abrangência. São citados 7 guias de informações gerais (*Advanced Materials and Processes*, *The American Ceramic Society Bulletin*, etc.), 10 jornais de pesquisa (*Materials Science and Engineering*, *Ceramics International*, etc.), 9 periódicos voltados à indústria (*Ceramic Industry*, *Interceram*, *Industrial Ceramics*, etc.), além de vários livros, agências de informação e organizações de normalização.

2.2 Processo de obtenção das fibras cerâmicas

No processo básico de obtenção utilizado para a produção das fibras cerâmicas, as matérias primas na forma de grãos, normalmente apenas uma composição de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), é fundida em forno elétrico, sendo vazado pela ação da gravidade um filete do fundido na região inferior do forno (figura 2.1). Um forte jato de ar, direcionado diretamente contra o filete, é responsável pela transformação do fundido em fibras. Este processo clássico tem sido utilizado desde a descoberta das fibras na década de 40 [STERN, 1991] sendo descrito na bibliografia por *blowing*, ou sopro de ar. Uma variação do processo *blowing* utiliza rolos refrigerados que giram em alta rotação logo abaixo do filete. Desta forma ao cair sobre estes, o filete é transformado em fibras com auxílio da força centrífuga adquirida. Este processo é comumente referenciado como *spinning*.

Segundo GANZ (1982), métodos usuais de produção seriam os processos denominados de *blow* (sopro de ar) e *spinning* (rotação em cilindros). As matérias-primas são fundidas em forno elétrico a arco sob temperaturas entre 1850 e 1950°C. No método *blow*, um sopro de ar à baixa temperatura (ambiente) seria o responsável pela transformação instantânea do fundido

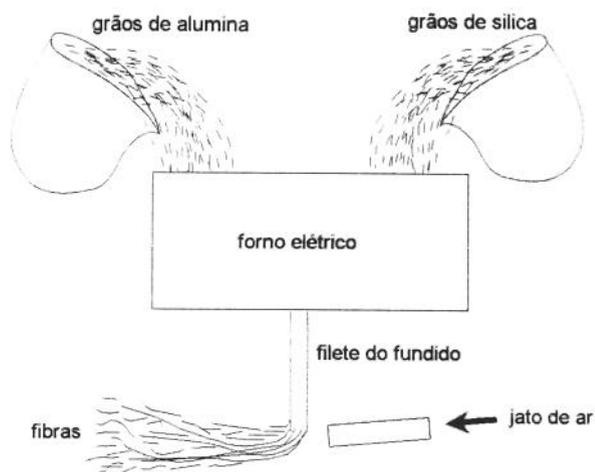


Figura 2.1 - processo de fibralização esquemático

em fibras. A utilização do método *spinning* produziria o mesmo efeito, fornecendo entretanto fibras mais longas que as obtidas pelo método *blow*.

PETERS (1985) faz as mesmas declarações, acrescentando o método denominado *drawing* utilizado na produção de fibras especiais sílico aluminosas à partir de uma solução líquida em baixa temperatura, normalmente empregado na produção de algumas fibras mais nobres, com estrutura policristalina num processo sol-gel.

SMITH (1990) acrescenta informações com relação às matérias-primas normalmente utilizadas para a fabricação das fibras. Segundo ele a fonte de origem para a alumina seria

tanto o caolin como grãos de alumina produzidas pelo processo Bayer. A fonte usual de sílica seriam grãos de quartzo com pureza industrial.

2.3 Morfologia das fibras

As fibras cerâmicas são cilíndricas e apresentam superfície isenta de defeitos além de não se verificarem bolhas ou falhas internas às fibras. Seu diâmetro médio está tipicamente no intervalo de 2 a 3 μm , com grande dispersão de valores em torno da média. Seu comprimento, normalmente muito superior ao diâmetro, pode variar conforme seja a formulação e processo de beneficiamento utilizado. Tipicamente são descritos valores entre 0,5 mm e alguns centímetros de comprimento.

Todas as fibras cerâmicas produzidas pelos processos *blowing* ou *spinning* apresentam em sua constituição, além das fibras propriamente ditas, grandes partículas denominadas *shot*. MILLER (1982) descreve o final do processo de fibralização que ocorre no método *blow* ou *spinning*, como sendo a formação indesejável destas partículas esféricas presas ao final de cada fibra formada (figura 2.2). A quantidade de *shot* presente nas fibras varia desde 25 até 55% em peso do material, conforme o tipo de processo e formulação adotado pelo fabricante. O artigo afirma que mais de 50% das partículas de *shot* possuem diâmetro inferior a 210 microns, e desta forma a separação e classificação dos mesmos não seria aconselhável utilizando-se

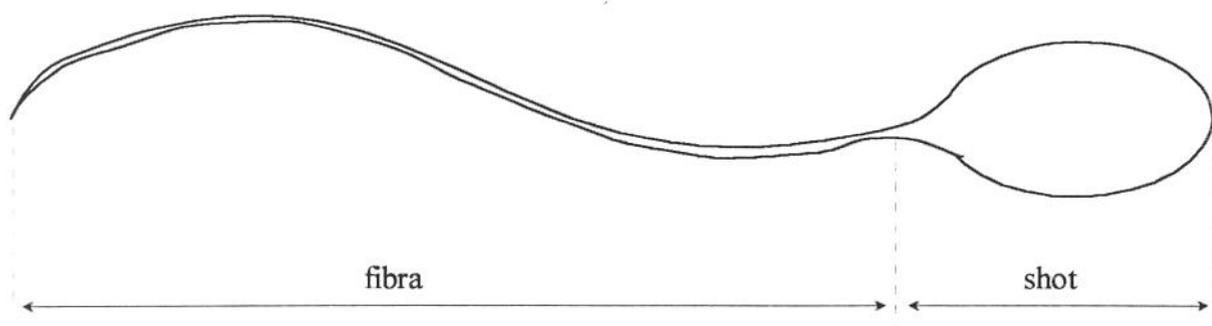


Figura 2.2 - aspecto esquemático do shot/fibra

metodologia via peneiramento. Fibras cerâmicas sílico-aluminosas disponíveis no mercado são analisadas e encontram-se percentagens de *shot* em peso variando entre 25 e 53%. É descrito um método simples e eficiente para separação das partículas de *shot* das fibras. Neste método, as fibras são submetidas à queima em temperatura de 834°C inicialmente. Entre 50 e 100

gramas do material queimado é vigorosamente agitado em 500 ml de água com auxílio de um liquidificador doméstico, por um tempo de 5 minutos. Isto possibilita a quebra da ligação existente entre fibra e *shot*, tornando-as independentes entre si. Ao final, a mistura é introduzida em um equipamento denominado *elutriator*, o qual com auxílio de 4 tubos consegue fazer a separação entre a fibra e o *shot*, que fica depositado nos tubos. Este método segundo o artigo, é eficiente para análise de partículas de *shot* com tamanho superior a 44 microns.

TOAZ (1989) declara que todo processo de fabricação *blowing* e *spinning* utilizado na fabricação de fibras sílico-aluminosas, fibras de alumina e fibras de zircônia, produzem uma alta percentagem de materiais com razão comprimento/diâmetro (*aspect ratio*) baixa, comumente chamados de *shot*. Métodos de produção tipo sol-gel, usualmente empregados na produção de algumas fibras de alumina a baixas temperaturas demonstram prover um material inicialmente limpo destas partículas. Ainda segundo Toaz, a maioria das fibras com aplicações voltadas ao reforço e elaboração de compósitos, requerem uma limpeza para remoção destes materiais estranhos.

FRYATT (1988) afirma que uma consequência do método de fabricação adotado para fibras do sistema sílico-aluminoso é a presença de materiais não fibralizados, conhecidos como *shot*. Estes representam cerca de 50 % do peso da fibra em seu estado não tratado (na forma de flocos). O formato e tamanho do *shot* varia consideravelmente. Tamanhos típicos de *shot* encontram-se no intervalo entre 100 e 300 μm . É possível a remoção parcial do *shot* da fibra utilizando-se processos de peneiramento e ciclonação. Declara ainda não haver diferença de densidade entre fibra e *shot*.

CHI (1986) afirma ser necessária a remoção das partículas de *shot*, as quais representam normalmente entre 40 e 50 % do peso da fibra, para o caso de aplicações de reforço em ligas metálicas, pois o *shot* não fornece reforço adequado à estrutura como é o caso das fibras.

DINWOODIE (1987) declara que alguns tipos de fibra de composição de alta alumina do tipo *Saffil (ICI)* são produzidas por método *spinning* específico, o qual produz uma quantidade restrita de partículas não fibralizadas (*shot*). Os valores encontrados de *shot* nestas fibras, sem receberem nenhum tratamento posterior de beneficiamento, são menores que 0,05

% em peso. Ainda segundo o artigo, a presença de partículas de *shot* de grande diâmetro, encontradas em fibras do sistema sílico-aluminoso, diminuem a vida à fadiga em compósitos de matriz metálica, além de agirem como pontos de inicialização de trincas na estrutura.

Informações semelhantes às descritas sobre a presença de partículas não fibralizadas, denominadas *shot* em fibras cerâmicas do sistema sílico-aluminoso, além de seus efeitos prejudiciais à utilização da fibra como reforço, são encontradas ainda em GANZ (1982) e ROBINSON (1990).

2.4 Transformações cristalográficas

As fibras cerâmicas sílico-aluminosas apresentam estrutura amorfa em temperatura ambiente, em função do rápido resfriamento a que é submetido o material fundido no processo de fabricação, não proporcionando tempo suficiente para que a estrutura possa arranjar-se numa cristalografia definida. A medida em que é elevada a temperatura da fibra, sua estrutura, inicialmente em desordem, tende a organizar-se, observando-se a formação de fases cristalinas em temperaturas bem definidas. A mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), fase estável do sistema sílico-aluminoso, é o primeiro cristal a formar-se, em temperaturas de cerca de $950\text{ }^\circ\text{C}$, abrangendo cerca de 20% das fibras após 8 horas de exposição a esta temperatura. A cristobalita (forma

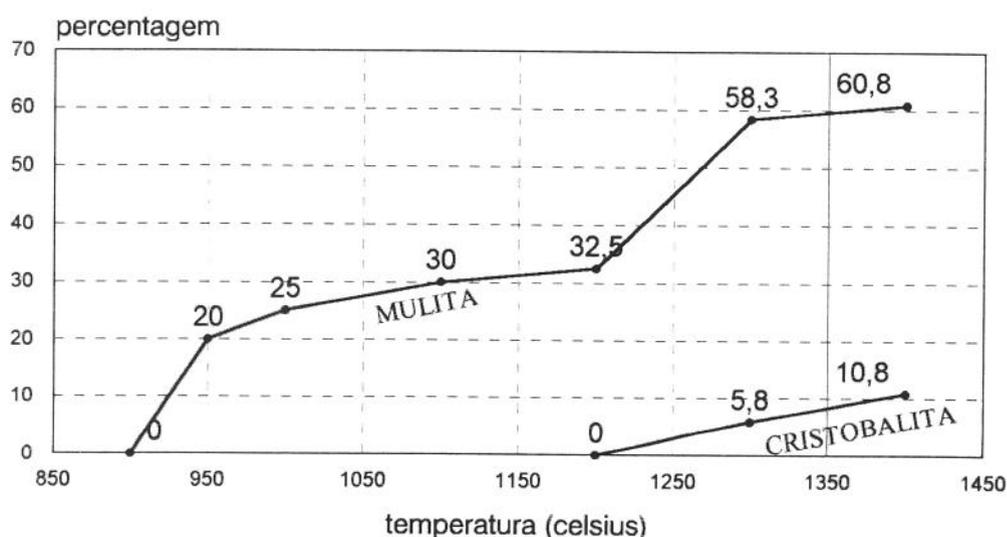


Figura 2.3 - formação de mulita e cristobalita após 8 horas de exposição [ZHEN, 1990]

polimórfica da sílica), fase estável apenas em altas temperaturas, começa a surgir na estrutura a

partir de 1200 °C, chegando a valores em torno de 10% após 8 horas de exposição da fibra a temperatura de 1400 °C [ZHEN, 1990], [KREBS, 1989], [GANZ, 1982]. Na figura 2.3, estas transformações podem ser vistas, notando-se o aumento significativo na formação de mulita, após o início da formação de cristobalita. A curva da figura 2.3 foi obtida após 8 horas de exposição de várias amostras da mesma fibra nas diversas temperaturas, para uma fibra sílico-aluminosa com 48,0 % de alumina e 50,9 % de sílica. Devido ao fenômeno de cristalização provocado pela exposição a temperaturas elevadas, observa-se também uma diminuição na densidade da fibra e um encolhimento na sua estrutura [OLDS, 1980], [LOPES, 1988], [GANZ, 1982], [OOTSUKA, 1993]. Após um longo tempo de exposição a temperaturas elevadas, toda a estrutura fibrosa transforma-se em cristais de mulita e cristobalita, chegando ao limite em que os cristais formados alcançam tamanhos de ordem similar ao do diâmetro das fibras, provocando uma total degradação morfológica nestas [SONG, 1990], [OHTSUKY, 1991], [OOTSUKA, 1993], [BENNISON, 1994].

O fenômeno de cristalização, com formação de cristais de mulita e cristobalita nas fibras, assim como os fenômenos associados de encolhimento e crescimento de cristais na sua superfície, estão intimamente relacionados com a atmosfera presente na queima. Estudo detalhado sobre efeito de diversas atmosferas nas fibras sílico-aluminosas, além de fibras de alta alumina *Saffil*, pode ser encontrada em estudo publicado por DIETRICH (1982).

Paralelamente à formação de cristais de mulita e cristobalita nas fibras, observa-se uma queda expressiva em sua resistência mecânica [ZHEN, 1990]. Na temperatura ambiente, as

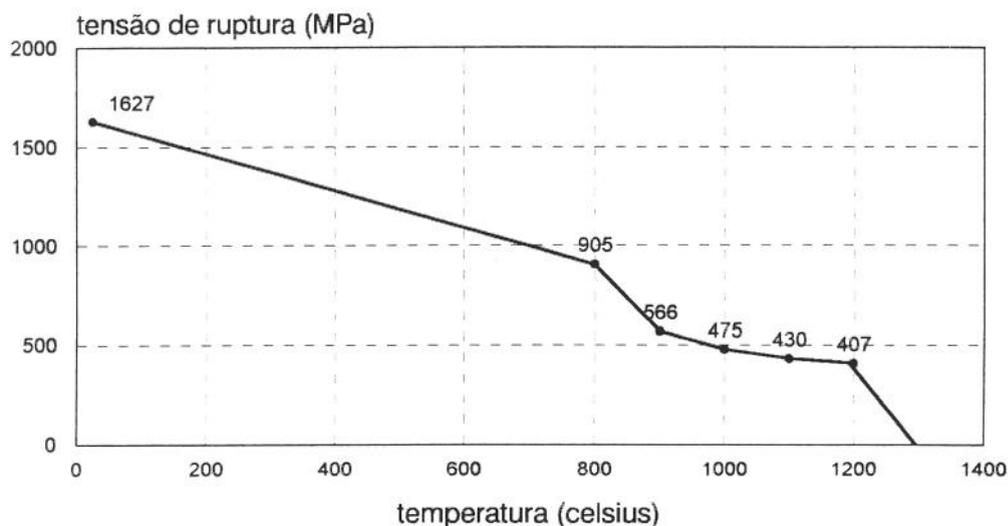


Figura 2.4 - perda de resistência na fibra em temperaturas elevadas [ZHEN, 1990]

fibras são amorfas e apresentam uma resistência à tração de 1627 MPa. Esta resistência diminui progressiva e linearmente até a temperatura de 800 °C, onde após longo tempo de exposição, alguns cristais começam a se formar. A queda é mais acentuada em temperaturas nas quais a formação de cristais de mulita e cristobalita é mais expressiva. Após 1200°C a estrutura fibrosa entra em colapso, transformando-se em cristais de tamanho equivalente ao diâmetro inicial da fibra, perdendo esta toda sua resistência (figura 2.4).

2.5 Ensaios de caracterização

Várias são as metodologias e equipamentos utilizados na caracterização de produtos cerâmicos, em particular para cerâmicos fibrosos. Alguns equipamentos de uso pouco conhecido como porosímetro de mercúrio (infiltração de mercúrio na amostra), utilizado para determinação de porosidade e sedígrafo (sedimentação gravimétrica de partículas em meio fluido com leitura por raios X), utilizado para medições no tamanho de partículas muito pequenas, são utilizados neste trabalho. MALGHAN (1991) faz uma descrição bastante detalhada sobre as mais diversas formas de ensaio aplicadas a materiais cerâmicos, para medição de tamanho de partículas, área superficial, porosidade, etc. Para a medição de tamanho de partículas, descreve os métodos de peneiramento, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), entre outras. Na tabela 2.1 encontramos as diversas formas de medição de tamanho de partícula normalmente utilizadas e sua correspondente faixa de atuação e teoria de medição empregada.

Método de ensaio	Abrangência (μm)	Método de medição
Peneiramento seco	>10	geométrico
Microscopia ótica	0,5-1000	imagem
Microscopia eletrônica	0,01-10	imagem
Sedimentação gravimétrica por raios X	0,1-130	stokes
Absorção de gás	0,005-50	diâmetro equivalente
Intrusão de mercúrio	0,01-200	diâmetro equivalente
Permeabilidade gasosa	0,1-40	diâmetro equivalente

Tabela 2.1 - ensaios em materiais cerâmicos [MALGHAN, 1991]

Segundo MILBURN (1993), métodos de porosimetria de mercúrio e absorção de gás (BET) podem ser utilizados para medição de áreas superficiais em elementos cerâmicos para determinadas faixas de análise. O ensaio de BET (iniciais de Brunauer, Emmett e Teller) é clássico para determinação da área superficial sendo de alta precisão, em particular para partículas de pequeno tamanho. O ensaio de porosimetria de mercúrio é utilizado basicamente para a determinação da porosidade e distribuição de tamanho de poros em compostos cerâmicos densificados, fornecendo como informação secundária a área superficial dos poros. O ensaio de BET é mais apropriado para medição de poros no intervalo entre 20 e 60 nm. Para poros no intervalo entre 20 nm e 2 μm a porosimetria de mercúrio é a mais indicada. No artigo é comprovada através de ensaios, a equivalência entre os dois ensaios para medições de área superficial entre 10 e 100 m^2/g .

SHIELDS (1991) detalha precisamente o método de porosimetria de mercúrio. O ensaio é separado nas etapas de intrusão e extrusão de mercúrio na amostra. Na intrusão, o mercúrio é infiltrado na amostra a partir do vácuo, fornecendo todas as principais características desejadas como porosidade, área superficial, tamanho de poros, etc. Na extrusão, retira-se o mercúrio da amostra e consegue-se informações sobre o formato típico dos poros.

Quando a massa de uma amostra submetida a um processo de queima sofre alteração como resultado de reações no seu interior (perda de água, CO_2 , oxidação, redução, etc.), a análise termogravimétrica diferencial é um instrumento útil para identificação de fases cristalográficas formadas ou estudo das reações envolvidas - SORREL (1991). Análise térmica diferencial (ATD) fornece informações sobre serem as reações ocorridas endotérmicas ou exotérmicas e a temperatura de ocorrência. Análise termogravimétrica (ATG) fornece informações sobre a perda de massa na mesma temperatura de transformação.

2.6 Aplicações em polímeros

Durante anos as fibras cerâmicas do sistema sílico-aluminoso têm sido utilizadas como materiais refratários/isolantes, valendo-se de sua baixa densidade e características de isolamento proporcionadas em alta temperatura. Vasta quantidade de aplicações industriais refratárias podem ser encontradas em artigos voltados especificamente para este objetivo em CAZOLI (1978), DELOBEL (1978), DEREN (1989), ELTZROTH (1989), KREBS (1989),

LONERO (1983) e OHISHI (1985). As fibras de vidro têm tido seu maior mercado de aplicação na indústria de plásticos como elementos de reforço para as mais diversas matrizes poliméricas. Nos últimos 20 anos tem-se notado a invasão do mercado plástico por outras fibras e partículas, propostas a acrescentar novas propriedades aos compósitos poliméricos. Várias aplicações foram desenvolvidas utilizando-se as fibras sílico-aluminosas e algumas são descritas a seguir, retiradas da bibliografia citada.

DURANT (1987) descreve desenvolvimentos feitos com adição de fibras sílico-aluminosas Fiberfrax[®] (*The Carborundum Company*) em diversos tipos de polímeros como elemento de reforço. Entre os polímeros termofixos são citadas as resinas fenólicas, resinas epoxy e resinas poliésteres. Entre os termoplásticos, o nylon 6.6, resina ABS, polipropileno, politetrafluoretileno (teflon) e policarbonato. Testes realizados em compósitos de matriz fenólica comprovaram ser a fibra citada superior em performance à fibra de vidro tipo E Glass.

FRYATT (1985) declara que fibras cerâmicas sílico-aluminosas no seu estado natural (flocos) podem ser utilizadas com sucesso em aplicações automobilísticas, como elemento de reforço de plásticos resistentes a altas temperaturas. Aplicações na área de fricção, como pastilhas de freio automotivas também são citadas.

CHEESEMAN (1988) apresenta um tipo de fibra cerâmica sílico-aluminosa com alta área superficial denominada HSA, com comprimento reduzido, pequeno diâmetro, distribuição de diâmetro menos dispersa e menor quantidade de partículas de *shot* que outras fibras do gênero. Todas as características são úteis de modo a melhorar fatores como tixotropia nas aplicações em resinas fenólicas e *coatings* de proteção.

PUGH (1991) declara serem as fibras parte importante na constituição de pastilhas de freio, devido a estruturação conferida ao material pelas fibras, fornecendo desta forma reforço, integridade e resistência estrutural. Típicos exemplos são descritos como sendo fibras poliaramida, fibras minerais, asbestos e fibras cerâmicas.

No artigo publicado pela companhia SOHIO (1985) declara-se serem as fibras cerâmicas sílico-aluminosas Fiberfrax[®] aplicadas usualmente em compósitos poliméricos de matriz

fenólica, de modo a melhorar a resistência à tração e resistência ao uso em temperaturas elevadas.

Segundo PETERS (1985) a utilização de fibras cerâmicas sílico-aluminosas em plásticos, mais especificamente em resinas termofixas, provê aumento da resistência à fratura, resistência ao impacto e resistência ao uso em altas temperaturas. Testes demonstram que o reforço de resina fenólica com fibras cerâmicas consegue reter mais de 95 % da resistência à flexão do compósito após 240 horas em exposição sob temperaturas de 218 °C. O mesmo material quando reforçado com fibras de vidro consegue reter apenas 70 % de sua resistência.

PETERS (1988) acrescenta informações adicionais sobre o uso de fibras cerâmicas sílico-aluminosas Fiberfrax[®] como elemento de reforço de polímeros, em particular de resinas fenólicas. Várias propriedades são apresentadas, com comparação entre as fibras Fiberfrax e fibras de vidro moída, conforme tabela 2.2. Na tabela, o termo RPS aplicado à fibra Fiberfrax refere-se ao recobrimento desta com agentes que facilitam sua adesão à matriz de resina.

Propriedades	Fiberfrax 6000 RPS	Fibra de vidro moída
Resistência à tração (PSI)	7.410	5.375
Módulo à tração ($\times 10^6$ PSI)	1,89	2,03
Resistência à flexão (PSI)	12.925	11.380
Módulo à flexão ($\times 10^6$ PSI)	2,14	1,90
Impacto Izod (ft.lb/in)	0,41	0,48

Tabela 2.2 - propriedades de compósito de matriz polimérica [PETERS, 1988]

2.7 Aplicações em compósitos de matriz metálica (CMM)

Apesar da maioria das aplicações das fibras cerâmicas voltarem-se para utilização refratária/isolante no segmento cerâmico, com as novas utilizações encontradas em reforço de matriz polimérica e crescente utilização de outras fibras em reforço de matriz metálica, estas fibras começaram a penetrar neste mercado, restrito a utilização de fibras consideradas mais nobres, com processo de fabricação complexo e custo elevado. Vários artigos tem sido

publicados a partir da década de 80 mencionando a aplicação das fibras cerâmicas sílico-aluminosas como reforço em ligas metálicas não ferrosas, em substituição à fibras de alto teor de alumina.

STACEY (1988) menciona o uso de fibras cerâmicas sílico-aluminosas *Fiberfrax* (*The Carborundum Company*), conjuntamente com fibras de carbetto de silício, carbono e *Saffil* (*ICI*), para utilização em reforço de matriz metálica. Apresenta as diferenças encontradas na suas constituições químicas, além de informações quanto à flexibilidade das fibras e custo comparativo.

MUNRO (1983) relata a utilização de fibras de alto teor de alumina, além de fibras sílico-aluminosas para reforço de regiões localizadas em pistão diesel. Declara existirem grandes melhorias na condutibilidade térmica do pistão com a utilização destas fibras, proporcionando uma melhor dissipação de calor em regiões críticas de aquecimento.

COOK (1988), faz referência ao uso de sílica coloidal como ligante inorgânico utilizado em pré-formas elaboradas a partir de fibras cerâmicas sílico-aluminosas para utilização em compósitos de matriz metálica. Declara existirem macro-falhas na estrutura fibrosa de pré-formas elaboradas a partir de fibra *Saffil*, prejudiciais à integridade do compósito metálico.

Informações similares às descritas, sobre utilização de fibras sílico-aluminosas como reforço de matriz metálica são ainda encontradas em TOAZ (1985), ARONSON (1985), VACCARI (1991), KIM (1993), DONOMOTO (1983) e SOAVE (1993).

2.8 Pré-formas para utilização em compósitos de matriz metálica

São poucas as informações encontradas na bibliografia sobre formulações e processos utilizados para obtenção de pré-formas para uso em compósitos de matriz metálica. Nesta secção, um apanhado geral de bibliografias pertinentes ao assunto, procura estabelecer uma justificativa à formulação adotada neste trabalho, elaborada a partir da unificação das diversas bibliografias citadas. Em MCHALE (1991) cita-se o amido e dextrina como ligantes usuais para compactação de elementos cerâmicos, com viscosidade entre baixa e média em

solução aquosa. A seleção do ligante apropriado para um material depende entre outros fatores, das propriedades viscoelásticas necessárias para o processo selecionado e da superfície (muito ou pouco porosa) desejada. A função do ligante orgânico é conferir suficiente resistência ao material além de propriedades elásticas que possibilitem seu manuseio e usinagem. Ainda segundo o artigo, na mistura cerâmica aquosa, envolvendo cargas e agentes surfactantes (modificadores de tensão superficial) pode-se induzir um fenômeno de floculação ou defloculação de forma reversível, através da alteração no balanço de cargas e de pH do meio. O fenômeno de floculação é entendido como uma agregação de macromoléculas unidas por forças de Van der Waals que combinam-se devido a uma oposição de cargas entre elas. Na figura 2.5 é vista uma ilustração do fenômeno de floculação onde as partículas presentes no meio aquoso passam do estado disperso para um aglutinado fornecendo como resultado uma água (solvente) límpida ao sistema.

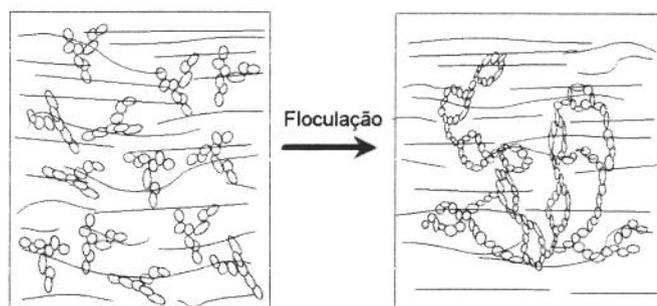


Figura 2.5 - floculação

No artigo publicado pela empresa JOHNS-MANVILLE (1980) encontra-se uma descrição detalhada de um processo denominado moldagem à vácuo para aglomeração de fibras cerâmicas. Peças rígidas são obtidas a partir das fibras, ligantes e cargas num processo de moldagem em meio aquoso. As peças obtidas são relativamente rígidas e resistentes à abrasão quando comparadas à fibra no seu estado natural (flocos). No processo descrito como *ceraform*, fibras, ligantes inorgânicos (sílica coloidal) líquidos e ligantes orgânicos (amidos) são misturados com água. Um molde com formato apropriado à peça desejada é introduzido nesta mistura. A superfície do molde contém inúmeros furos pequenos e com auxílio de vácuo, succiona-se a mistura pela introdução do molde na mesma. Devido ao tamanho dos furos, somente a água consegue atravessar, ficando depositadas as fibras e os ligantes em sua superfície, de forma homogênea e em camadas. Após, segue-se a desmoldagem e secagem das peças em temperaturas que não provoquem a queima do ligante orgânico. Densidades típicas

conseguidas com este processo de moldagem variam entre 0,16 e 0,32 g/cm³, chegando a 0,42 g/cm³ para peças que serão submetidas a esforços mecânicos mais elevados.

SIMÃO (1989) declara serem moldados à vácuo, peças monolíticas formadas a partir da sucção de uma mistura líquida de fibras do sistema sílico-aluminoso e ligantes, de tal forma que as fibras são depositadas sobre moldes especialmente projetados por meio de um sistema de vácuo aplicado ao molde, fornecendo assim a forma desejada ao produto. A densidade das peças conseguidas pode variar dentro do intervalo de 0,2 a 0,8 g/cm³ dependendo da composição da mistura e cargas adicionadas. Normalmente utilizam-se ligantes orgânicos e inorgânicos, separadamente ou combinados entre si. O processo de moldagem é descrito em detalhes e assemelha-se ao já declarado em JOHNS-MANVILLE (1980), com utilização de moldes perfurados e vácuo que succiona a mistura. Ainda segundo o artigo, deve existir um equilíbrio estequiométrico entre as várias matérias-primas que compõem a mistura. O ligante inorgânico utilizado (partículas de sílica amorfa) tem por finalidade gerar a coesão das fibras, a partir da sua reação com os agentes orgânicos, com a finalidade de provocar a floculação da mistura. Os ligantes orgânicos são necessários para a aglomeração, adesão e floculação da mistura, sendo empregados em baixos teores. O tamanho das partículas fibrosas, sua área superficial e pH da mistura são fatores determinantes da viscosidade final e definem as condições de moldagem e propriedades finais dos compostos fibrosos obtidos neste processo.

2.9 Aspectos econômicos

As fibras cerâmicas sílico-aluminosas, embora estabelecidas no mercado mundial desde meados da década de 40, não são um produto conhecido em todas as áreas de engenharia, em particular àquelas voltadas ao desenvolvimento de compósitos de matriz metálica. Sua produção mundial atinge hoje um volume expressivo, diferente do encontrado para fibras consideradas mais nobres, como fibras de Boro, fibras de carbetto de silício, etc.

Segundo FISHER (1988), no mercado japonês encontramos a produção de fibra cerâmica altamente concentrada na produção de

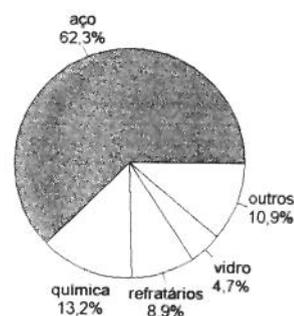


Figura 2.6 - mercado japonês [FISHER, 1988]

aço. Na figura 2.6 tem-se a divisão de mercado para o ano de 1984, quando foram produzidas 12.900 toneladas de fibras cerâmicas no Japão. Na figura 2.7 o gráfico mostra a evolução no consumo japonês desde 1981 até 1990 em números de toneladas/ano.

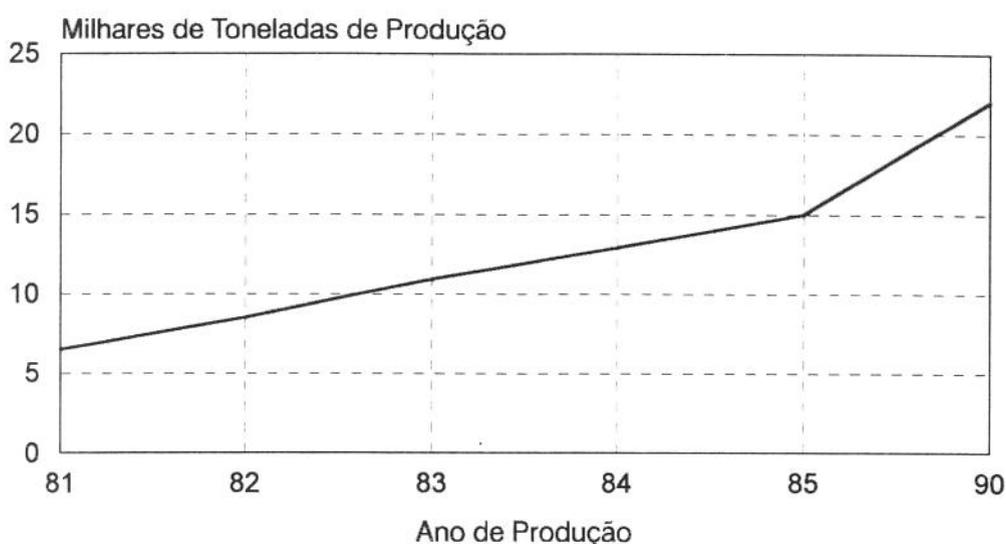


Figura 2.7 - evolução do consumo japonês de fibra cerâmica [FISHER, 1988]

Nos Estados Unidos a produção de fibra cerâmica é algo maior do que a encontrada no Japão. KRIETZ (1991) declara um total produzido de 32.000 toneladas, divididas entre 9 grandes empresas no ano de 1989. O aumento de produção no mercado americano foi grande, pois em 1987, 6 empresas produziram um total de 17.600 toneladas.

SCHUPP (1990) declara que a produção mundial de fibra cerâmica sílico-aluminosa prevista para 1990 é de 190.000 toneladas, estimando também um crescimento até 250.000 toneladas em 1995. Na figura 2.8 uma visualização do crescimento mundial de produção da fibra, desde 1966 até o ano de 1995.

Desde o início das primeiras aplicações de fibras cerâmicas sílico-aluminosas em compósitos de matriz metálica (CMM) na

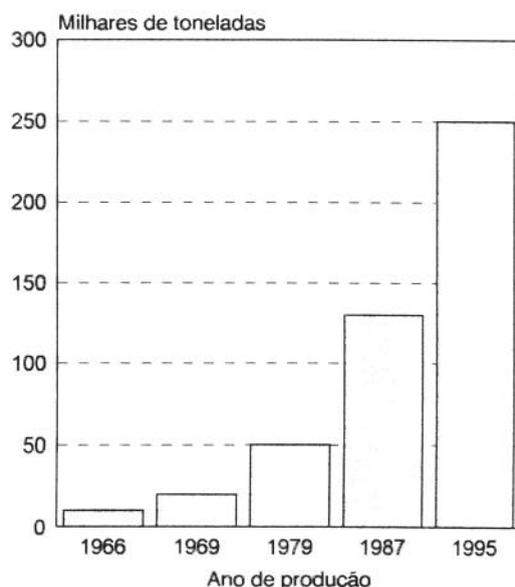


Figura 2.8 - consumo mundial [SCHUPP, 1990]

década de 80, grande apelo tem sido feito pelos fabricantes em relação à diminuição de custo proveniente de seu uso. Vários autores preocuparam-se em publicar em seus artigos, comparações de custo entre as diversas fibras utilizadas em matrizes metálicas, procurando argumentos econômicos que justificassem o uso de uma determinada fibra ou partícula de interesse. Na tabela 2.3 encontra-se um levantamento sintético de informações relativas a custos de fibras usualmente empregadas como reforço em CMM, extraídas das referências citadas.

Fibra	£/Kg	US/lb	Referência
SiO ₂		35	Mackenzie (1984)
Alumina		25/20	Mackenzie (1984), Aronson (1985)
Fiberglass		1	Mackenzie (1984)
Fiberfrax *		1	Rosenkrantz (1985), Gurganus (1990), Peters (1985)
Fibermax **		17	Rosenkrantz (1985), Peters (1985)
E Glass	2		Russel-Floyd (1994)
Saffil ***	75	23	Russel-Floyd (1994), Gurganus (1990)
FP Alumina	450	200	Russel-Floyd (1994), Aronson (1985), Peters (1985)
SiC	600/800		Russel-Floyd (1994), Gurganus (1990)
Boro		260/300	Gurganus (1990), Aronson (1985), Peters (1985)
C Pan		17 a 450	Aronson (1985), Peters (1985)
C Pitch		26 a 1250	Aronson (1985), Peters (1985)

* Fibra sílico-aluminosa amorfa (Carborundum)

** Fibra policristalina de mulita (Carborundum)

*** Fibra 95% alumina (ICI)

Tabela 2.3 - custos de várias fibras

SCHUPP (1990) apresenta uma relação extensa de preços praticados para fibra cerâmica sílico-aluminosa, abrangendo várias formas de apresentação do produto (flocos, mantas, módulos, placas moldadas à vácuo, etc.), num total de cerca de 20 subprodutos.

RASTETTER (1982) compara o custo de fibra de alumina com o custo de fibras sílico-aluminosas, fazendo uma separação por faixas de temperatura de uso das fibras, conforme visto na tabela 2.4, onde a fibra sílico-aluminosa foi tomada como referência com um valor de 1 unidade de custo.

<i>Fibra</i>	<i>Valor relativo</i>
Sílico-aluminosa	1,0
Alumina para 1200 °C	1,0
Alumina para 1280 °C	1,8
Alumina para 1350 °C	2,8
Alumina para 1450 °C	3,2
Alumina para 1600 °C	4,0

Tabela 2.4 - valores relativos [RASTETTER, 1982]

ROHATGI (1991) faz uma avaliação de custo relativa entre vários materiais utilizados para reforço e o processo de fabricação adotado (figura 2.9), no caso de aplicações automotivas, justificando assim o uso de fibras descontínuas com o processo de infiltração de metal líquido.

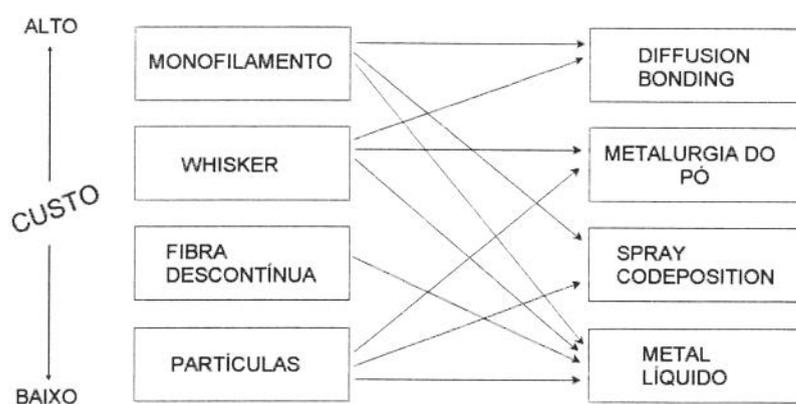


Figura 2.9 - custo X processo [ROHATGI, 1991]

ARONSON (1985) afirma que o custo de fabricação de compósitos de matriz metálica varia desde 50 a 150 US\$/lb (para fibra de carvão de silício e matriz de alumínio), até 1200 a 5000 US\$/lb (para fibra de carbono e matriz de alumínio). Desta forma, os custos finais dos compósitos são muito maiores que os custos individuais das matérias-primas utilizadas, de

modo que a adoção de fibras ou partículas com baixo custo não afeta de forma significativa o custo final do compósito.

STACEY (1988) fornece uma relação, na forma gráfica, entre o custo das fibras utilizadas em reforços de matriz metálica e sua produção mundial/ano. A fibra mais barata é também a mais produzida (fibra de vidro com 1 milhão de ton/ano), enquanto que a mais cara é a que apresenta menor produção (fibra de boro). Fibras com custo intermediário e razoável produção seriam tipicamente as de alto teor de alumina (100 Ton/ano).

2.10 Aspectos relativos a saúde e segurança - toxicologia

Na revista NATIONAL (1979) encontra-se referência à substituição de amianto por fibras sílico-aluminosas Fiberfrax® em aplicações refratárias. Os motivos alegados foram a tendência a indução de câncer no organismo humano pela aspiração ou contato com o amianto. As fibras citadas seriam uma boa opção alternativa, apresentando inclusive propriedades refratárias mais nobres.

KINSMAN (1988), analisando problemas de saúde relacionadas à manutenção em fornos de vidro, mencionou que fibras cerâmicas refratárias têm provocado problemas à saúde humana após exposição prolongada. Os problemas estariam relacionados com a transformação sofrida pela fibra de uma estrutura amorfa para cristalina (cristobalita). As fibras recebidas do fabricante são inicialmente amorfas, e somente após sua exposição a temperaturas elevadas num certo período é que dá-se a formação de fases cristalinas. Os problemas de saúde ocorrem justamente quando da necessidade de manutenção nos fornos aonde a fibra esta aplicada, devido a excessiva poeira formada no seu manuseio, quando muita cristobalita é liberada no ar. Afirma ainda que existem controvérsias quanto aos aspectos de saúde relacionados com o manuseio das fibras. O órgão denominado *Refractory Ceramic Fiber Institute* recomenda, na época, a concentração máxima de 2 fibras/cc no ar.

TOAZ (1989) declara que informações de segurança à saúde no manuseio de fibras descontínuas são recentes, não existindo ainda regulamentação específica nos órgãos de saúde. Recomenda práticas de trabalho que deveriam ser adotadas no manuseio destas fibras, como

por exemplo, a utilização de máscaras que diminuíssem a aspiração das fibras a um mínimo aceitável, proteção de olhos contra a abrasividade das fibras e ventilação adequada no local de trabalho. Alega ainda que estudos médicos estariam em andamento, e resultados preliminares seriam esperados para 1992.

Segundo WYCHERLEY (1992), as fibras silico-aluminosas, com composição típica de 50 % Al_2O_3 e 50 % de SiO_2 possuem estrutura amorfa, em função do rápido resfriamento utilizado no seu processo de fabricação. O surgimento recente na Inglaterra do órgão *Control Of Substances Hazardous to Health* (COSHH) tornou claras algumas dúvidas concernentes ao uso e manuseio destas fibras. Alertas têm sido incluídos em boletins de segurança emitidos pelos fabricantes quanto ao manuseio das fibras em temperaturas próximas a 900°C . Segundo o órgão *European Ceramic Fibres Industry Association* (ECFIA), fibras cerâmicas com percentagem de alumina inferior a 72 % irão se degradar, após prolongada exposição a temperaturas de 900°C , em cristobalita. Alega a existência de evidências de que longas exposições à fibra podem provocar problemas de saúde em humanos.

No artigo THE CARBORUNDUM (1993), assinado por 3 grandes produtores mundiais de fibras cerâmicas sílico-aluminosas (*The Carborundum Company, Premier Refractories e Thermal Ceramics*), é publicada uma síntese histórica das pesquisas de saúde realizadas com suas fibras desde 1989, quando estudos laboratoriais foram iniciados em animais. Vários resultados são apresentados, com detecção de *carcinoma* e *adenoma* em alguns casos.

Em BARROWS (1993) observa-se a criação de um grupo de trabalho formado pelos 3 concorrentes descritos no parágrafo anterior, proposto a esclarecer e divulgar informações referentes aos aspectos de saúde de seus materiais. O grupo de trabalho foi denominado *Refractory Ceramic Fiber Coalitions*.

Capítulo 3

Materiais e métodos de análise

3.1 Caracterização das fibras

Estavam disponíveis para este trabalho 3 diferentes tipos de fibras cerâmicas do sistema silico-aluminoso. Duas constituídas basicamente de alumina e sílica, diferenciando-se nos teores destas substâncias e uma terceira sendo resultado da combinação de alumina, sílica e zircônia. Todas foram cedidas por um mesmo fabricante e produzidas no Brasil pelo mesmo processo de sopro de ar descrito anteriormente. As fibras foram identificadas como amostras AS, AAS e ASZ e segundo bibliografia do fabricante diferenciam-se apenas em sua composição química, declaradas na tabela 3.1, onde verificam-se suas percentagens de alumina, sílica e zircônia, elementos básicos constituintes das fibras.

Fibra tipo	% Sílica	% Alumina	% Zircônia	Microestrutura
AS	51	49	-	amorfa
AAS	42	58	-	amorfa
ASZ	55	30	15	amorfa

Tabela 3.1 - Análise química típica das fibras utilizadas

3.1.1 Análise química

Foram efetuadas análises por fluorescência de raios X nas 3 amostras utilizadas. Segundo o fabricante, além dos elementos básicos como alumina, sílica e zircônia, são encontradas outras substâncias, a nível de impurezas, como: Ferro, Titânio, Cálcio, Magnésio, Potássio e Sódio; todos na forma de óxidos, sendo estes elementos tipicamente analisados e utilizados para caracterização química das fibras silico-aluminosas. Empregou-se metodologia ABNT para determinação de óxidos em ensaio de fluorescência de raios X, utilizando-se equipamento *Philips PW 1410*.

3.1.2 Transformações térmicas na fibra AAS

Utilizou-se ensaio de Análise Térmica Diferencial (ATD) para averiguação de possíveis transformações cristalográficas sofridas pelas fibras em altas temperaturas. Utilizou-se equipamento *Netzsch STA 409EP* na análise, a qual foi realizada apenas para as fibras do tipo AAS. O ensaio foi conduzido em atmosfera ambiente (ar) a uma velocidade de 10 °C/min, atingindo a temperatura final de 1100 °C.

3.1.3 Microscopia

Foram realizadas observações nas amostras fibrosas utilizando-se microscópio eletrônico de varredura (MEV) *Philips*. As amostras necessitaram preliminarmente de recobrimento em ouro para uso no equipamento. Observações óticas foram realizadas em microscópio Olympus modelo BHS-2 adaptado para uso com luz transmitida ou refletida. Para observação sob luz refletida foi necessário a utilização de um espelho como porta-amostra. Observações e fotografia de partículas não fibrosas encontradas nas amostras foram feitas utilizando-se um estéreo-microscópio *Olympus*.

3.1.4 Medições no diâmetro e em partículas não fibralizadas

Para medição do diâmetro das fibras utilizou-se um microscópio ótico *Olympus BHS-2* acoplado a um analisador de imagens, utilizando uma câmera de vídeo acoplada à saída fotográfica do microscópio (Figura 3.1). A calibração do conjunto foi feita utilizando-se uma régua graduada em intervalos de 10 microns.

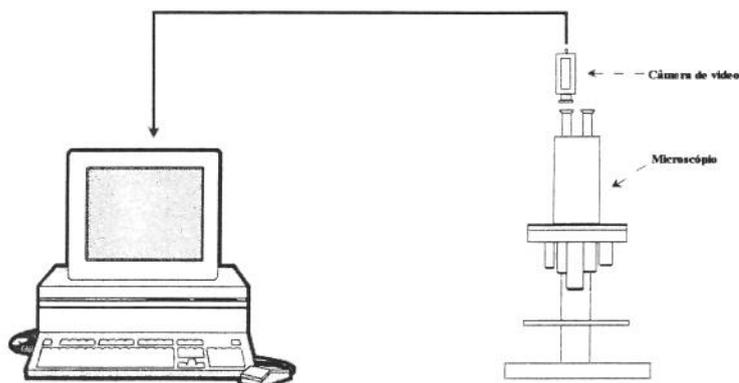


Figura 3.1 - esquema do analisador de imagens

Utilizou-se uma lente seca com aumento de 100 X de tal forma que na imagem final colhida no monitor, obteve-se 1 pixel (1 ponto de tela) representando a dimensão de 0,15 microns. Uma lâmina biológica foi preparada com amostras de fibra AS, AAS e ASZ de forma a evitar grande concentração de fibras numa mesma região da lâmina. Para isto, duas lâminas cortantes distanciadas entre si de aproximadamente 2 milímetros foram usadas para cortar as amostras. Cerca de 0,5 gramas do material obtido foi misturado a 20 ml de álcool isopropanol e vigorosamente agitado em um tubo de ensaio. Logo após a agitação e antes que as fibras iniciem sua sedimentação, um conta gotas foi utilizado para colher a amostra dentro do tubo de ensaio, sendo imediatamente depositadas 2 a 3 gotas na lâmina. Após a secagem de todo o álcool, a lâmina estava pronta para observação sob luz transmitida.

No microscópio, a lâmina foi varrida em toda sua extensão e toda fibra visível no campo do monitor foi medida individualmente, num total de 250 medições para uma mesma lâmina. Cinco diferentes lâminas foram preparadas para cada uma das 3 fibras obtendo-se a média em cada faixa como resultado final.

Para medição realizada em partículas não fibralizadas (*shot*) encontradas nas fibras, o mesmo aparato descrito acima foi utilizado, apenas modificando-se a lente para uma de menor ampliação. Foram utilizadas lentes de aumento de 5X e 10X dependendo do tamanho da partícula analisada. Para observação dos *shots*, não fez-se necessária uma preparação específica como a adotada para as fibras. A simples deposição das partículas na face de uma lâmina biológica e utilização de luz transmitida foi suficiente para obtenção de uma boa imagem.

3.1.5 Comprimento

O comprimento original das fibras não foi medido devido à inadequação dos instrumentos de medição disponíveis. No sistema de microscopia ótica não foi possível obter campo suficiente de visualização mesmo utilizando-se a objetiva de menor aumento (5X). Aproximadamente pode-se dizer que todas as fibras apresentam comprimento variando entre 10 e 50 mm. Pode ser observado que as fibras, em seu estado natural de recebimento (na forma de flocos empacotados), apresentam um comprimento instável, isto é, seu comprimento varia grandemente em função das solicitações mecânicas a que o material é submetido. Mesmo o

manuseio cuidadoso do material já é suficiente para quebrar as fibras mais longas. Entretanto, como regra geral, pode-se dizer que solicitações suaves (manuseio, compactação na embalagem, etc.), não conseguem reduzir o comprimento das fibras a menos que 5 mm.

3.1.6 Beneficiamento

Pelas observações feitas em microscópio ótico, constatou-se que o material fibroso é composto por fibras com diâmetro médio entre 2 e 3 microns e grandes partículas, denominadas *shot*. Estas partículas não estão presentes no material, isoladas das fibras. Ao contrário disto, fibras e *shots* formam um material único de tal forma que toda fibra possui um *shot* associado e vice-versa. Os *shots* são sempre encontrados nas extremidades das fibras, caracterizando estas partículas como resíduos de um processo ineficiente de fibralização. Para a separação fibra/*shot* é necessário então que inicialmente proceda-se a quebra desta ligação para posteriormente efetuar-se a separação propriamente dita.

3.1.7 Quebra da ligação fibra/*shot*

As fibras cerâmicas são materiais frágeis e susceptíveis à fratura sob ação de pequenas tensões de cisalhamento. Uma quantidade determinada de fibra (100 g) foi misturada em 500 ml de água. Esta mistura foi submetida a fortes tensões de cisalhamento utilizando-se um agitador de laboratório com rotação de 750 RPM por um tempo de 5 min. Este procedimento foi realizado para as 3 fibras disponíveis.

3.1.8 Separação fibra/*shot*

A separação entre partículas e fibras foi realizada valendo-se de uma pequena diferença na velocidade de arraste em meio fluido entre elas. Neste processo, uma vazão de água controlada flui verticalmente para cima, dentro de recipiente apropriado onde está depositada a mistura fibra+*shot*. O controle da velocidade do fluido (controle da vazão) permite, utilizando-se uma vazão apropriada, que o mesmo arraste as fibras presentes na mistura não conseguindo entretanto arrastar as partículas de *shot*. Conforme observado na figura 3.2, o equipamento de separação é constituído apenas por um recipiente cilíndrico com volume aproximado de 1 litro

e entrada de água na sua região inferior. A região inferior do recipiente é cônica de modo a garantir-se que partículas de shot ou fibras não fiquem presos em regiões onde não haja fluxo homogêneo. A vazão é controlada por um rotâmetro e a água utilizada provem de um reservatório próprio de modo a manter constante o fluxo, livre de oscilações de pressão na entrada do recipiente. Dentro do recipiente, são colocados os 100 gramas inicialmente preparados na etapa de quebra da ligação fibra/shot. Com o fluxo constante e vertical, e através da escolha adequada da vazão de modo a obter-se uma velocidade preestabelecida, as fibras são arrastadas até as bordas do recipiente, onde podem ser coletadas após um determinado tempo no qual todas as fibras já terão sido arrastadas. Todas as partículas de *shot* resultantes dos 100 gramas iniciais ficarão retidos no recipiente. Ao final do ensaio este *shot* é recolhido e secado, e seu peso confrontado com o peso inicial da amostra, fornecendo o que denominou-se de percentagem de *shot* em peso (PS). A fibra obtida ao final do ensaio (com baixo teor de *shot*) é submetida ao processo de preparação descrito em 3.1.4.

Submetendo-se a lâmina à observação via analisador de imagens, obtêm-se informações sobre a distribuição de diâmetro e percentagem de *shot* ainda presente na fibra final (*shot* residual). Da mesma forma como no ensaio de diâmetro de fibra, toda partícula (fibra ou *shot*) que atravesse o campo de visualização do monitor é contada. Apenas as partículas de *shot* são

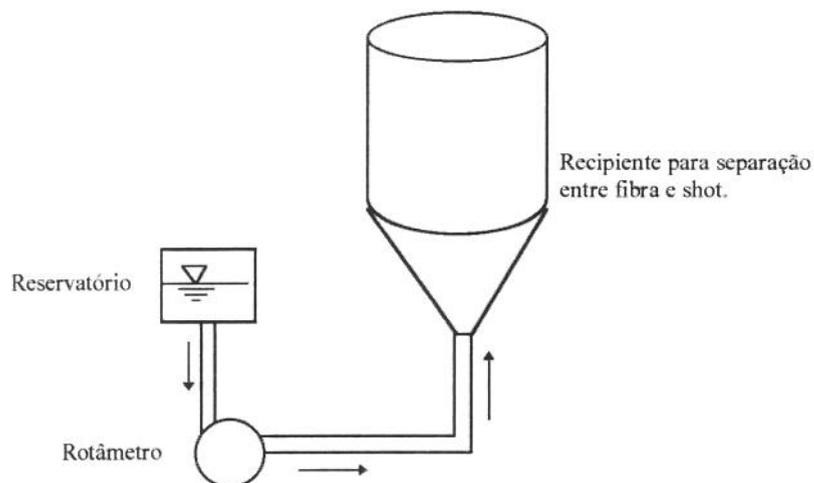


Figura 3.2 - Esquema do equipamento utilizado na separação

medidas, utilizando-se uma objetiva seca de aumento 50X, de tal forma que, 1 pixel representa 0,30 microns. Ao final da contagem de 500 partículas, e valendo-se das informações sobre diâmetro e comprimento médio das fibras, obtém-se a PS, assim como sua distribuição de

diâmetro na amostra. Estas informações sobre concentração e distribuição de tamanho de *shot* na amostra de fibra, quando confrontadas com medições similares realizadas diretamente no *shot* recolhido no recipiente é que validarão ou não o ensaio de separação, em função de uma precisão desejada.

3.1.9 Modelagem adotada na separação

Admitindo-se que as partículas de *shot* possam ser consideradas aproximadamente como esféricas e as fibras como cilindros perfeitos com seu eixo perpendicular a direção do escoamento, as equações (11) e (12), expressas no anexo I, serão aplicáveis e a velocidade crítica (v) será função apenas do diâmetro da esfera (*shot*) ou do cilindro (fibra).

ESFERA

$$v^{1,06} = 7.114,43 \cdot d^{1,94} \quad (3.1)$$

CILINDRO

$$v^{1,221} = 10.466,83 \cdot d^{1,779} \quad (3.2)$$

Como ambas as equações apresentam-se na forma exponencial, quando visualizadas graficamente em escala logarítmica, nos fornecerão retas, conforme visto no gráfico da figura 3.3, traçado para diâmetro de fibra menor que 10 microns e diâmetro de *shot* entre 10 e 500 microns.

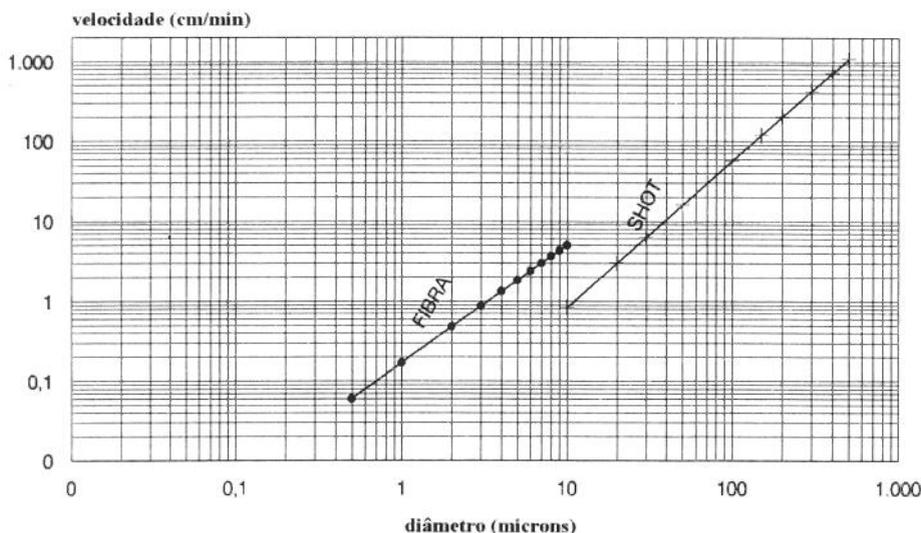


Figura 3.3 - Velocidade de arraste em água para fibra e *shot*

Pela análise gráfica, observa-se a diferença na velocidade crítica de separação entre fibra e *shot*. Nota-se uma pequena região de interferência nos dois gráficos, onde uma mesma velocidade do meio fluido é capaz de promover o arraste tanto de fibras de grande diâmetro como de *shots* de pequeno diâmetro. Pelas observações iniciais realizadas em microscópio ótico quanto ao tamanho do *shot*, o qual apresentou diâmetros iniciais a partir de 20 microns, conclui-se que esta região de interferência esta situada entre 2 e 6 cm/min. Adotou-se neste trabalho, em todos os beneficiamentos efetuados, a velocidade de 5 cm/min. Na modelagem considerou-se a igualdade de densidades entre *shot* e fibras. Deve-se considerar a possibilidade de uma diferença nas suas densidades, visto serem encontradas grandes bolhas internas à estrutura do *shot*, as quais tenderiam a diminuição de sua densidade.

3.1.10 Distribuição de tamanho das partículas de *shot*

Para a medição do tamanho de *shot* recolhido no recipiente , foram utilizados métodos de Peneiramento, Sedígrafo e Analisador de Imagens, para confrontação de resultados, os quais são descritos a seguir.

a) Análise via peneiramento

Neste método, o *shot* resultante de 5 diferentes ensaios de separação (ou seja, de um total de 5x100 gramas de amostra), após secagem para eliminação de toda água, foi submetido a uma classificação utilizando-se peneiras granulométricas norma ABNT, com as seguintes características:

PENEIRA ABNT	ABERTURA (microns)	Tamanho do material retido (microns)
# 60	250	>250
# 70	210	210 a 250
# 100	149	149 a 210
# 140	105	105 a 149
# 170	88	88 a 105
# 230	62	62 a 88
# 325	44	44 a 62
fundo	< 44	< 44

Tabela 3.2 - peneiras ABNT utilizadas para classificação do *shot*

O resultado obtido é expresso em termos da percentagem de material retido em cada peneira em relação ao peso inicial da amostra de *shot*.

b) Análise via sedígrafo

Neste método, o *shot* obtido em um único ensaio de separação (em 100 g de amostra de fibra) foi separado em grãos maiores e menores que 250 microns. Isto devido ao fato do equipamento utilizado não possibilitar medições fora do intervalo de 0,01 a 360 microns. A separação foi conduzida de tal forma a considerar a fração maior que 250 microns nos resultados finais obtida pelo sedígrafo. A fração menor que 250 foi submetida à análise utilizando etileno glicol grau PA como meio fluido e auxílio de uma gota de *Photo Flo* para quebra da tensão superficial, evitando-se bolhas indesejáveis ao ensaio.

c) Análise via Analisador de Imagens

Neste método, todo o *shot* recolhido em um ensaio de separação (em amostra de 100 gramas de fibra) é adicionado a um frasco com 1 litro de água. A mistura água+*shot* é submetida a agitação contínua pelo uso de um misturador de hélices com rotação suficiente para permitir a movimentação de todas as partículas sem haver deposição de material.

É adicionado ao frasco, sempre em agitação e vagarosamente, 6 gramas de HMC (hidroximetilcelulose). O HMC é um material em pó de fácil dispersão em água. É utilizado como agente espessante sendo capaz de aumentar progressivamente a viscosidade do meio, conforme a concentração de adição, até o limite em que ocorra a gelificação completa do sistema. A reação de hidrólise do HMC só ocorre quando há a elevação do pH do meio, de tal modo que adicionando-se ao frasco algumas gotas de um material básico (com o meio em agitação), consegue-se uma gelificação quase instantânea do fluido. Todas as partículas ficarão então em suspensão por longo período e de forma homogênea, propiciando a coleta de amostra representativa do material. A viscosidade final obtida na amostra *shot*/água para a concentração de 6g/litro de HMC foi de 1200 cps. Como agente básico para elevação de pH utiliza-se trietanolamina grau PA (para análise).

Uma gota do gel obtido é depositada em uma lâmina biológica sendo a seguir recoberta com uma lamínula . A lâmina final preparada é observada em microscópio ótico sob luz transmitida, utilizando-se objetiva de 10X seca.

O analisador de imagens é utilizado para as medições de tamanho de partícula, valendo-se de seus recursos automáticos. Estes recursos automáticos permitem que uma região da tela do monitor seja demarcada de forma que toda partícula existente nesta região é contada e medida conforme requisitos preestabelecidos.

Para o caso particular da medição em partículas de *shot*, de 20 a 30 partículas foram medidas simultaneamente em cada área demarcada. Solicitou-se ao equipamento a medição do diâmetro médio de cada partícula amostrada. O diâmetro médio é definido como sendo o diâmetro de um círculo com área igual a área real encontrada para a partícula, de tal forma que, o equipamento mede a área real da partícula, encontrando a seguir o diâmetro do círculo que apresenta esta mesma área. Este diâmetro é considerado como sendo o diâmetro da partícula e reportado pelo equipamento.

3.2 Fabricação e caracterização das pré-formas

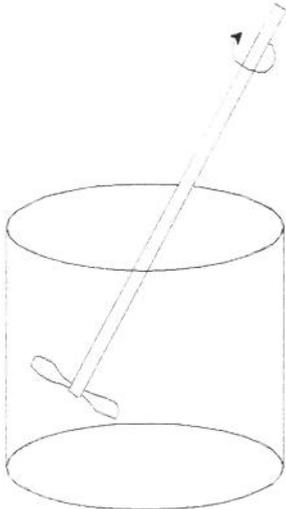


Figura 3.4 - Agitação homogênea das fibras

Adotou-se apenas a utilização da fibra AAS para fabricação das pré-formas as quais seriam submetidas posteriormente a ensaio de infiltração por liga de alumínio líquido. Os pontos fundamentais escolhidos para caracterização das mesmas foram os aspectos relativos à sua porosidade e resistência à compressão. Pré-formas de uso comercial foram utilizadas para comparação quanto aos aspectos de porosidade. Analisou-se material produzido pelos fabricantes *The Carborundum Company*, (utilizando fibra cerâmica sílico-aluminosa de sua fabricação e identificado como CARBORUNDUM) e produzido pela *ICI* (a partir de fibras *Saffil*[®] de sua fabricação, com 95 % de alumina e identificada como SAFFIL).

3.2.1 Formulação utilizada

Para a composição da formulação utilizada na elaboração das pré-formas, utilizou-se as fibras cerâmicas AAS descritas anteriormente, após serem submetidas ao processo de beneficiamento, eliminando assim quase todas as partículas de *shot* presentes.

Como agente inorgânico utilizou-se sílica coloidal *Ludox HS 40* (*E.I. du Pont Industrial Chemicals*) a qual apresenta uma concentração em água de partículas de sílica de 40 %. As sílicas coloidais existentes no mercado, em função do processo de fabricação utilizado, usualmente apresentam carga negativa na superfície das suas partículas conforme visto na figura 3.5. São obtidas pela dispersão em água de partículas negativamente carregadas de sílica amorfa. As partículas são aproximadamente esféricas apresentando grupos SiOH- e OH- na sua superfície. Deste modo, são partículas de sílica amorfas aniônicas, formando uma fase sol em meio aquoso. A denominação de coloidais deve-se ao reduzido tamanho de partículas existentes (entre 10 e 20 μ m). Como agente orgânico, foi utilizado amido de milho catiônico fabricado pela companhia *National Starch & Chemical*.

O amido catiônico, como o nome o diz, apresenta carga superficial positiva, provocada por um processo de cationização intencional, devido a necessidades específicas encontradas no

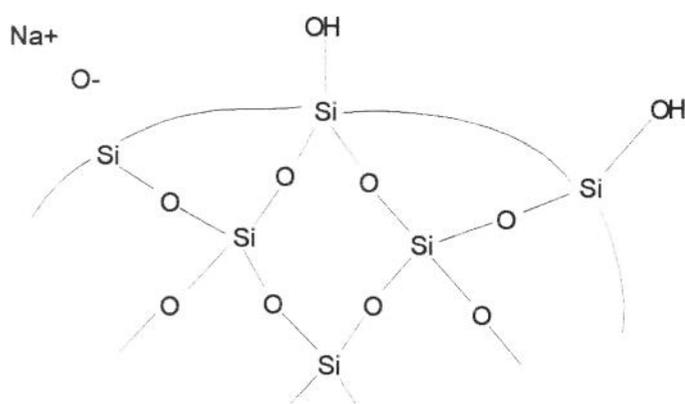


Figura 3.5 - superfície da sílica coloidal

mercado deste produto. Apresenta a forma de pó e é de fácil dispersão em água. Para este trabalho, e em função do amido utilizado ser destinado a aplicações industriais menos nobres, este foi peneirado de modo a garantir-se a inexistência de grumos no material. Utilizou-se uma peneira com abertura #400 ABNT e somente o material que a atravessou foi utilizado.

Quando se adiciona, em meio aquoso, sílica coloidal aniônica com o amido catiônico observasse uma rápida aglomeração de todas as partículas pertencentes aos dois materiais. Esta aglomeração é entendida como um fenômeno de floculação, onde são formados flocos com composição amido/sílica que podem ou não estarem balanceados estequiométricamente.

Quando adiciona-se a fibra conjuntamente aos dois ligantes, no momento da floculação, estas são aprisionadas pela estrutura formada entre o amido e a sílica. Isto se processa de forma homogênea, quando submetemos a mistura a uma razoável agitação no momento de ocorrência da floculação, de tal forma que, se analisarmos a estrutura final formada do floculado em água, veremos um equilíbrio de composição nos flocos formados (partes iguais de fibra, sílica e amido).

Após haver ocorrido a floculação por completo, a água, utilizada como solvente, tornar-se-á límpida, indicando assim que todos os materiais adicionados foram aproveitados na composição da mistura. Neste trabalho, para determinação da correta relação amido/sílica coloidal que fornecesse um equilíbrio estequiométrico à mistura, realizaram-se experimentos empíricos. Várias relações entre os dois componentes foram testadas, até que se chegasse à relação final, a qual forneceu a maior velocidade de floculação com o máximo de transparência na água resultante.

Após alguns ensaios, a formulação considerada ideal para a elaboração das pré-formas foi definida conforme tabela 3.3, onde as percentagens referem-se ao peso.

Componente da fórmula	Quantidade
Fibra AAS beneficiada	1,5 a 2,0 % em água
Sílica coloidal	5 % em relação à fibra
Amido	2,5 % em relação à fibra

Tabela 3.3 - formulação adotada

3.2.2 Fluxograma do processo de fabricação

Na figura 3.6 tem-se um fluxograma simplificado do processo adotado para a fabricação das pré-formas a partir da fibra AAS. Após a etapa inicial de quebra da ligação entre fibra e *shot* e beneficiamento das fibras, descrita no item 3.1.7, inicia-se a etapa de moldagem da pré-forma propriamente dita. Inicialmente uma quantidade pré determinada de fibra (escolhida de

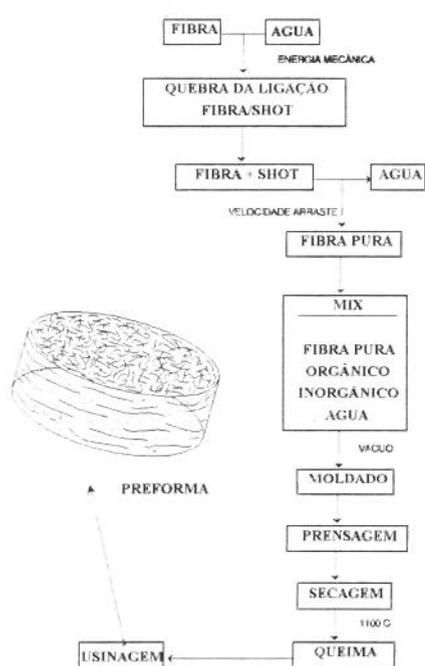


Figura 3.6 - fluxograma

acordo com o tamanho da pré-forma desejada), é adicionada a um tanque ou recipiente, junto com ligantes orgânicos e ligantes inorgânicos (figura 3.5). Inicialmente adiciona-se a fibra a um recipiente com água de modo que a concentração desta no meio não ultrapasse a 2% em peso. A partir desta concentração, a mistura perde muito de sua fluidez dificultando a homogeneização do material.

A próxima etapa é a mistura das fibras na água utilizando-se agitação por meio de hélices, ou então por borbulhamento de ar. Para este trabalho foram utilizados os dois métodos. O objetivo aqui é garantir

a completa dispersão das fibras no meio líquido, evitando-se completamente a permanência de grumos de fibra que proporcionariam características anisotrópicas à pré-forma final. Para um volume de água de 2 litros e uma agitação com 60 RPM, o tempo necessário para a completa dispersão é de aproximadamente 15 minutos.

Após a etapa de dispersão, adiciona-se o ligante orgânico, submetendo-se novamente o sistema a mais 5 minutos de agitação. A adição do agente orgânico é feita vagarosamente evitando-se a formação de grumos quando em contato com a água.

A última etapa no processo de formação da mistura de moldagem é a adição do ligante inorgânico, a qual deve ser feita com a mistura em movimento (sob agitação). A medida em que o agente inorgânico toma contato com a mistura, em função das cargas existentes no sistema (orgânico com carga superficial positiva e inorgânico com carga negativa), um processo de floculação passa a ocorrer, forçando uma agregação balanceada entre os 3 componentes da mistura e garantindo uma distribuição uniforme dos ligantes ao redor das fibras. A agitação neste ponto deve ser suave, de no máximo 20 RPM, de tal modo a não forçar a desagregação dos flocos formados.

Um cilíndrico metálico com diâmetro de 85 mm, altura de 100 mm e espessura de parede de 10 mm é utilizado como molde para obtenção da pré-forma. A parte inferior do molde é

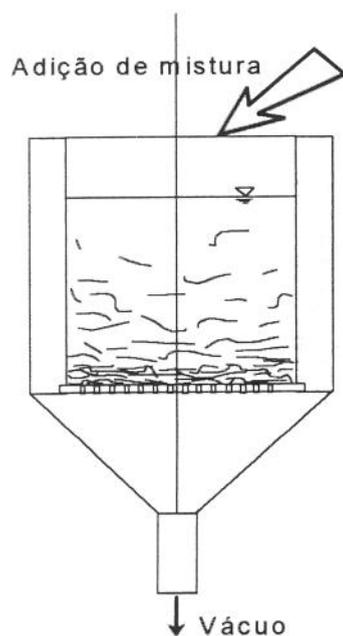


Figura 3.7 - dispositivo de moldagem

obstruída por uma tampa vazada de tal modo que não permita a passagem das fibras pelas suas aberturas, mas tão somente da água do processo. Com auxílio de vácuo (figura 3.7), e pela contínua alimentação do molde com a mistura fibra/orgânico/inorgânico, consegue-se a formação vagarosa da pré-forma. Este procedimento permite a obtenção de peças com as fibras distribuídas aleatoriamente no sentido radial do cilindro.

Após a moldagem, o cilindro é retirado do vácuo e um fundo e uma tampa são adicionados, de tal forma que a pré-forma, ainda úmida, possa ser submetida à compactação garantindo assim uma densidade homogênea ao material. Durante a compactação, o excesso de água é eliminado pelo fundo do molde o qual é vazado

para este fim. O controle da compactação é feito pelo curso do pistão ao invés da carga. Ensaaios nos quais estabeleceu-se uma compactação para uma carga fixa, demonstraram uma variação grande de densidade aparente das pré-formas obtidas. No método utilizado, uma pré carga de 1 Kg é adicionada de modo a garantir uma superfície plana à pré-forma a qual apresenta pouca resistência nesta etapa. A seguir a compactação é realizada para a taxa de deformação pré-definida.

Após a compactação a pré-forma é cuidadosamente desmoldada e levada à secagem na temperatura de 110°C até que toda a água tenha sido eliminada. Após a secagem, a resistência mecânica do moldado é fortalecida pela presença do agente aglutinante orgânico, permitindo desta forma um manuseio seguro.

Em seguida o material é submetido à queima de modo a garantir a eliminação por completo do agente orgânico introduzido. A temperatura de queima adotada foi de 1100 °C por um período de 3 horas. Nesta temperatura e período de exposição, garante-se a formação de alguma fase cristalina no material (mulita), sem entretanto provocar grandes retrações ou deformações no moldado. Temperaturas inferiores ao ponto de surgimento de mulita também foram utilizadas, proporcionando desta forma uma pré-forma final completamente amorfa. A utilização de pré-formas com alguma fase cristalina formada é justificada devido à necessidades interfaciais entre a fibra e uma liga de alumínio a ser utilizada na infiltração futura.

A última etapa no processo de fabricação da pré-forma é a sua usinagem até as medidas necessárias ao processo de infiltração. Nenhum dispositivo especial de usinagem mostrou-se necessário para este fim. A pré-forma final obtida apesar de íntegra em sua constituição fibrosa, apresentou resistência mecânica baixa no que se refere aos aspectos relativos à usinagem.

3.2.3 Caracterização das pré-formas utilizando Porosímetro de Mercúrio

Para a caracterização da porosidade e parâmetros associados, como por exemplo a área superficial de poros, assim como a distribuição de tamanho dos mesmos nas pré-formas elaboradas, utilizou-se um porosímetro de mercúrio *Poresizer 9320 Micromeritics*, capaz de avaliação de poros na faixa entre 0,005 a 360 μm . Foram ensaiadas amostras de pré-formas

produzidas com a fibra AAS, assim como analisados os materiais comercialmente em uso, Carborundum e Saffil descritos em 3.2. As amostras necessárias para o ensaio foram cortadas a partir de uma pré-forma inicial, em pequenos cubos com cerca de 5 mm de lado e peso tipicamente entre 1 e 2 gramas. Todo o pó depositado na superfície da amostra foi cuidadosamente retirado com o auxílio de um pincel macio e exaustão de ar. Os ensaios foram conduzidos até a pressão de máxima de 206 MPa sendo as constantes expressas na tabela 3.4 características específicas do equipamento utilizado :

Constante do penetrômetro	21,63 $\mu\text{L/pF}$
Volume da haste	1,1310 ml
Máxima pressão na cabeça	0,0307 MPa
Volume do penetrômetro (típico usado)	15 ml
Ângulo de avanço e retrocesso do Hg	130 graus
Tempo de equilíbrio	20 seg
Tabela 3.4 - constantes características do ensaio de porosidade	

3.2.4 Ensaios mecânicos nas pré-formas

As pré-formas fabricadas a partir de fibra cerâmica AAS, foram submetidas a ensaio de compressão numa máquina universal de ensaios *Instron 4200 Series* com célula de carga de 1000 Kg. Não utilizou-se metodologia normalizada para o ensaio. Foram ensaiados 10 corpos de prova com 45,5 mm de diâmetro e 25,5 mm de espessura, extraídos de pré-formas com 82,3 mm de diâmetro e mesma espessura. Das 10 amostras analisadas, 5 foram ensaiadas antes da etapa de queima a 1100°C enquanto que as outras 5 foram ensaiadas após esta etapa. Objetivou-se desta forma avaliar o efeito da temperatura de queima adotada na resistência mecânica final da pré-forma. Devido as características morfológicas apresentadas pelas pré-

formas (acabamento superficial e tolerância geométrica pouco precisas), utilizou-se uma pré-carga de 1 Kg antes do início do ensaio de modo a promover um perfeito contato entre o cutelo do equipamento e a pré-forma. Adotou-se uma velocidade de aplicação de carga de 1mm/min em todos os ensaios. Os resultados obtidos foram expressos e analisados em termos de curvas tensão X deformação para as amostras testadas. Não foi possível o ensaio em pré-formas comerciais disponíveis neste trabalho, para comparação de resultados com as pré-formas AAS, devido a insuficiência de amostras que possibilitassem a obtenção de ensaios confiáveis.

3.3 Infiltração das pré-formas

As pré-formas fabricadas a partir de fibra cerâmica sílico-aluminosa AAS foram submetidas à infiltração com liga alumínio silício, como uma etapa final a este trabalho. Procurou-se utilizar a infiltração tão somente como uma forma de ilustração da possibilidade de utilização destas pré-formas como reforço de matriz metálica. Para tanto, dois processos de infiltração foram utilizados; o processo conhecido por *Pressure Infiltration Casting (PIC)*, o qual necessita de baixas pressões de trabalho, e o processo *squeeze casting*, que usualmente exige pressões elevadas para a infiltração.

3.3.1 Infiltração pelo processo PIC

O processo *PIC* utiliza pressurização de um gás inerte para fazer com que o metal fundido penetre nos poros do elemento de reforço (pré-forma). Tanto o molde como o cadinho que comporta a pré-forma estão dentro de um vaso de pressão, sendo a pressão aplicada de maneira gradual ao vaso (MARTINS, 1994). Cavacos de alumínio são depositados no topo da pré-forma, sendo o vaso aquecido até que atinja-se a temperatura de fusão do metal. Após a fusão, inicia-se a pressurização, a qual é mantida até que todo o metal líquido haja infiltrado na

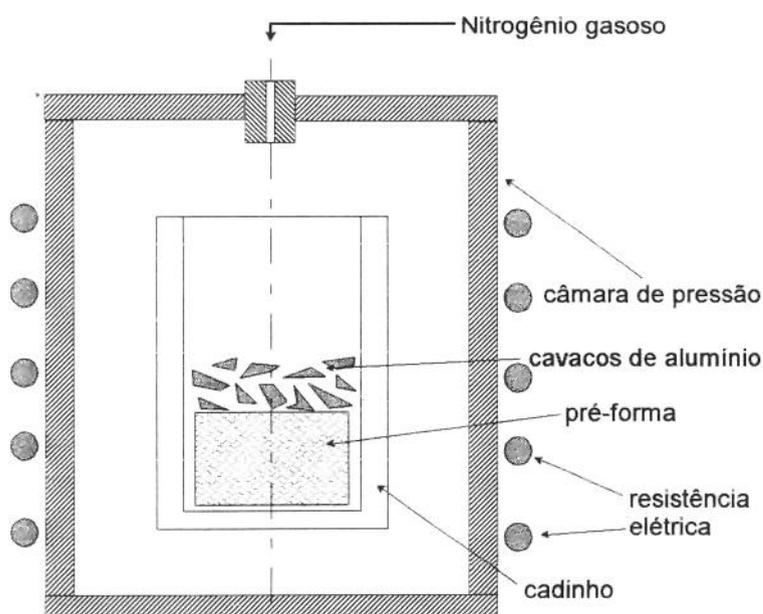


Figura 3.8 - processo PIC esquemático

pré-forma. Uma representação esquemática do processo *PIC* pode ser vista na figura 3.8.

Utilizou-se o equipamento de infiltração *PIC* cedido pelo Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). A pressão máxima atingida no ensaio foi de 7,0 MPa e utilizou-se nitrogênio gasoso como gás de pressurização.

3.3.2 Infiltração pelo processo *Squeeze Casting*

O processo de infiltração *Squeeze Casting* utiliza a pressão de um pistão sobre a liga fundida de modo a forçar sua penetração no preformado cerâmico. Na figura 3.9 pode ser vista uma representação esquemática deste processo. O molde é aquecido até a temperatura de fusão do metal, após o que o pistão entra em ação, comprimindo o metal até que toda a pré-forma seja preenchida. Neste trabalho utilizou-se o equipamento de infiltração *Squeeze* projetado pelo Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). A pressão máxima utilizada na infiltração foi de 100 MPa.

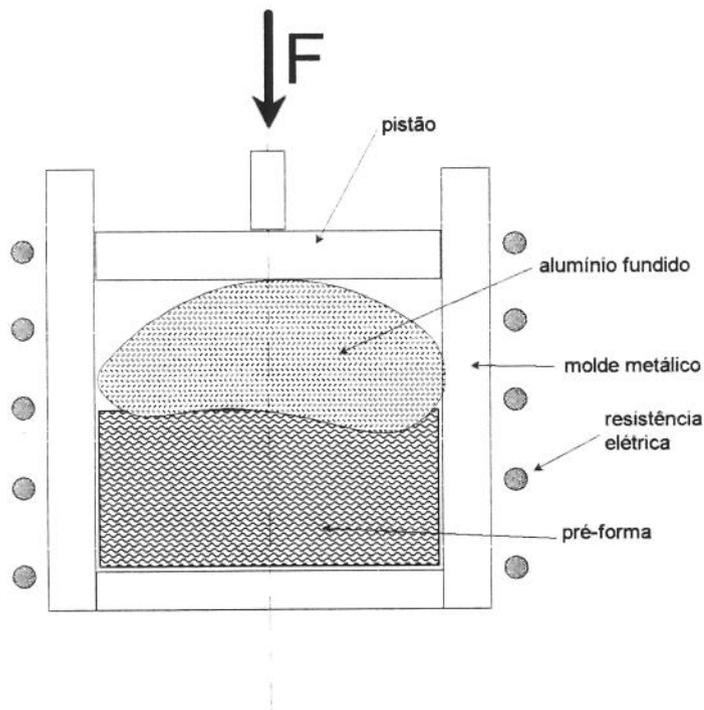


Figura 3.9 - processo squeeze casting esquemático

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Caracterização das fibras

4.1.1 Análise química

Na tabela 4.1, encontram-se as análises químicas obtidas nas amostras de fibras utilizadas neste trabalho, conforme método descrito em 3.1.1.

Óxido encontrado	Fibra AS (%)	Fibra AAS (%)	Fibra ASZ (%)
SiO ₂	52,30	42,12	53,13
Al ₂ O ₃	47,10	57,40	33,83
ZrO ₂	0,27	0,16	12,36
Fe ₂ O ₃	0,03	0,04	0,23
TiO ₂	0,02	0,01	<0,01
CaO	0,05	0,07	<0,01
MgO	<0,05	<0,05	0,05
K ₂ O	0,01	0,01	0,01
Na ₂ O	<0,05	<0,05	<0,05

Tabela 4.1 - Análise química das fibras utilizadas

Como observado nos resultados, a variação de composição química entre as fibras é grande. A fibra AS seria considerada como uma amostra tipicamente sílico-aluminosa. A fibra AAS uma amostra sílico-aluminosa com alto teor de alumina e a fibra ASZ uma amostra sílico-aluminosa com adição de zircônia. Todas as outras substâncias encontradas e suas correspondentes concentrações estão dentro dos limites aceitáveis e usuais para as aplicações convencionais deste material, conforme bibliografia analisada.

4.1.2 Microscopia

Conforme visto na figura 4.1(a), as fibras apresentam um formato cilíndrico, sendo seu comprimento bem maior que o diâmetro. Sua superfície apresenta-se lisa e isenta de defeitos em ampliações de até 1000X(MEV). Entre as fibras e de forma homogênea, encontram-se grandes partículas em formato de gota denominadas *shot* (figura 4.1(b)), descritas na bibliografia. Enquanto as fibras aparentam possuir um diâmetro de no máximo 10 microns, as partículas de *shot* possuem tamanho bastante superior, com valores típicos da ordem de 200 microns. Observações ao MEV visualizam uma partícula de *shot* lisa e isenta de defeitos de superfície. Observações no microscópio ótico demonstram que as partículas de *shot* apresentam grandes bolhas e defeitos internos à sua estrutura (figura 4.1(c)). Não observou-se nenhuma extensão destes defeitos até a superfície do mesmo.

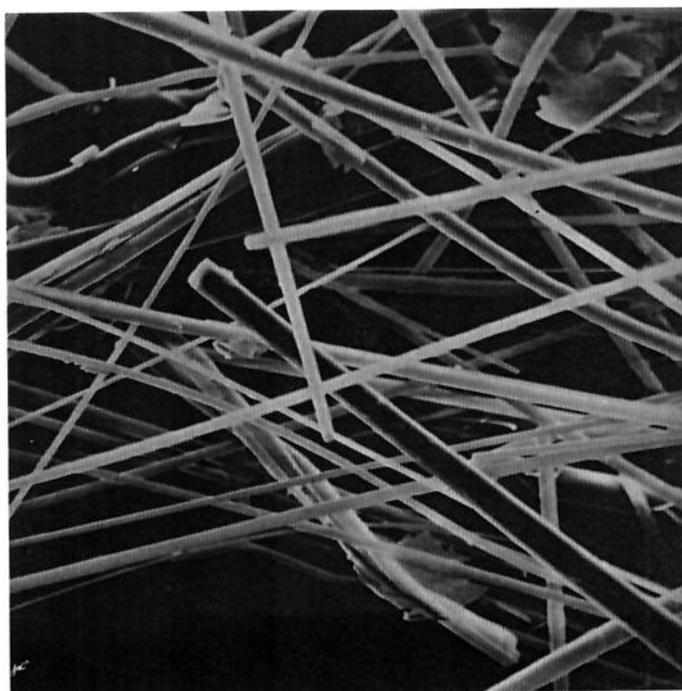


Figura 4.1 (a) - fibra AAS amplificada 1000X em microscópio eletrônico de varredura

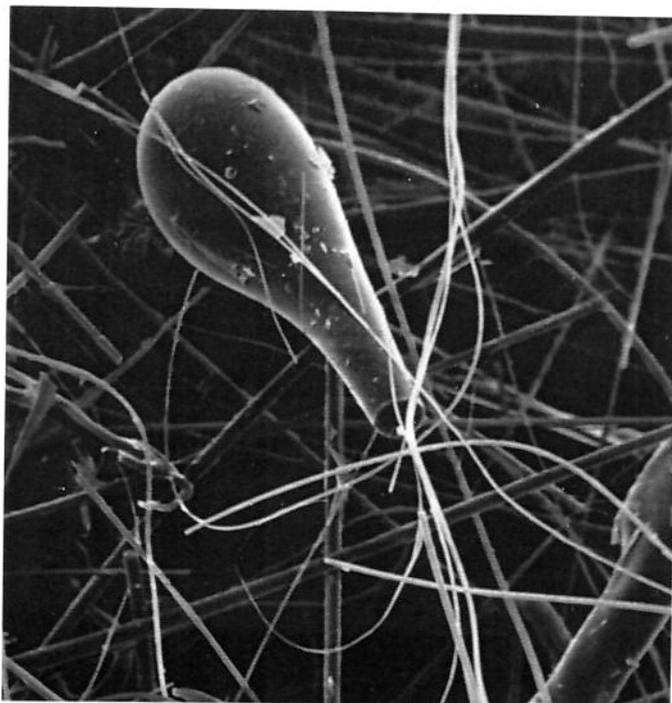


Figura 4.1 (b) - fibra AAS ampliada 530X em MEV, mostrando detalhe da presença de shot

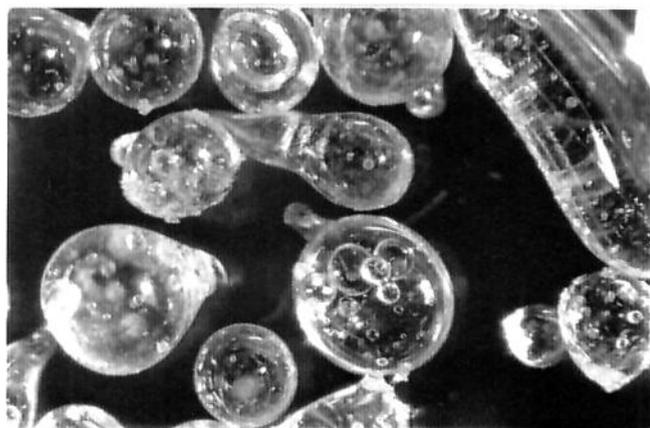


Figura 4.1 (c) - partículas de shot ampliadas 96X em estéreo-microscópio mostrando bolhas internas

4.1.3 Diâmetro das fibras

Conforme descrito em 3.1.4, os diâmetros das fibras AS, AAS e ASZ foram medidos utilizando-se o recurso da análise de imagens. O resultado final encontrado é expresso em forma de gráfico de barras nas figuras 4.2 (fibra AS); 4.3 (fibra AAS) e 4.4 (fibra ASZ).

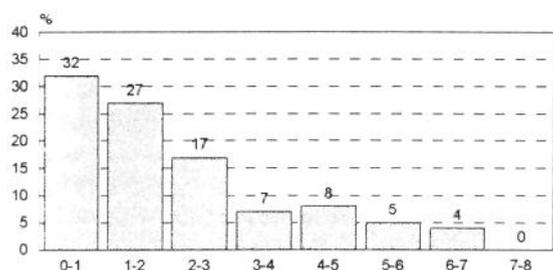


Figura 4.2 - diâmetro fibra AS (microns)

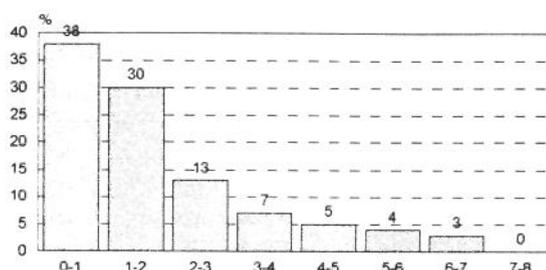


Figura 4.3 - diâmetro fibra AAS (microns)

A análise estatística dos dados demonstra que nenhuma das fibras analisadas possui uma distribuição normal para seus diâmetros. De uma forma geral, a maior concentração de fibras é encontrada à esquerda da média. As percentagens encontradas entre 0 e a média são vistas na tabela 4.2 para as 3 fibras em estudo.

A fibra AAS apresentou a menor média e menor desvio padrão, seguida da fibra AS e ASZ, conforme verificado na tabela 4.2. Em todos os ensaios realizados observou-se a grande dispersão de dados em torno da média, conforme visualizado nas figuras 4.2, 4.3 e 4.4, de tal forma que, o desvio padrão obtido sempre

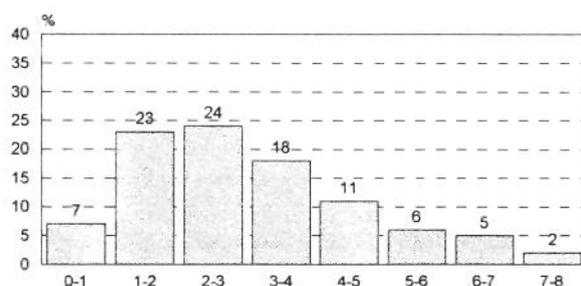


Figura 4.4 - diâmetro fibra ASZ (microns)

apresentou a mesma ordem de grandeza da média (mais particularmente um pouco abaixo desta). Assim sendo, os ensaios demonstram a impossibilidade de utilizarem-se fibras com rígido controle em seus diâmetros, sendo que a variação encontrada deve ser administrada na elaboração das pré-formas, independentemente da fibra utilizada para este fim.

Tipo de fibra	Média	Desvio Padrão	Porcentagem menor que a média
AAS	1,9	1,5	68 %
AS	2,2	1,7	60 %
ASZ	3,3	2,0	60 %

Tabela 4.2 - resultados referentes aos diâmetros das 3 fibras analisadas

4.1.4 Visualização da quebra de ligação fibra/*shot*

O material obtido após cisalhamento no agitador, quando observado ao microscópio ótico, demonstrou a quebra da fibra na região de transição entre esta e o *shot*, onde o seu diâmetro varia grandemente, desde o diâmetro da fibra até o diâmetro do *shot*. Não foram observadas fraturas nos *shots* devido ao processo adotado. O comprimento das fibras após este processamento é drasticamente reduzido, sendo que valores típicos observados situam-se na faixa de 100 a 300 microns.

4.1.5 Análise térmica diferencial (ATD) da fibra AAS

A fibra cerâmica AAS foi submetida a análise térmica diferencial conforme descrito em 3.1.2., de modo a conhecer-se as possíveis transformações cristalográficas ocorridas em sua estrutura, quando submetidas a exposições prolongadas em altas temperaturas. Na figura 4.5

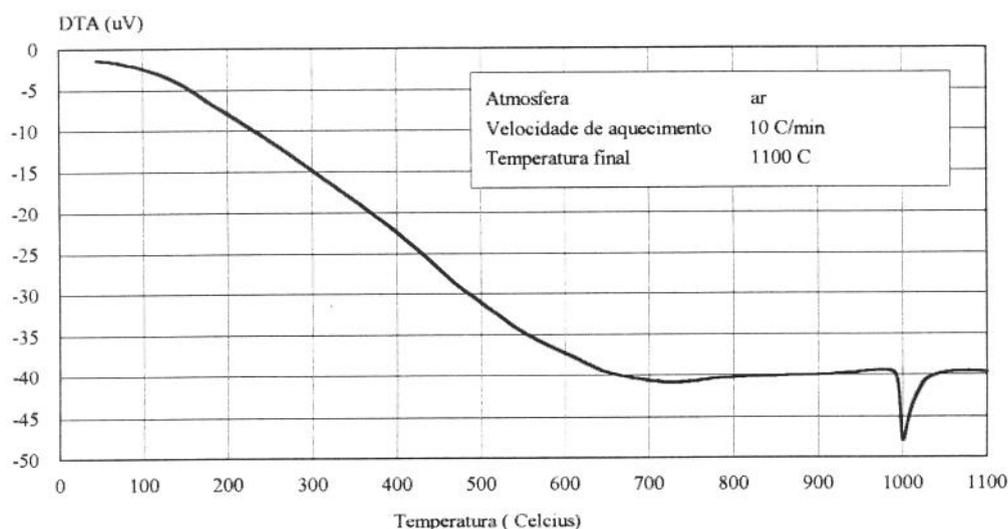


Figura 4.5 - Análise térmica diferencial da fibra AAS

tem-se o resultado da análise na forma gráfica típica para este ensaio. Segundo o gráfico, ocorre um pico exotérmico a exatos 1000 °C, indicando existir nesta temperatura uma transformação na cristalografia da fibra, inicialmente amorfa. A bibliografia sobre as fibras silico-aluminosas refere-se a temperaturas de 980 °C como início de formação de fase múltipla no material, para o caso em que estas apresentam composição química com partes iguais de alumina e sílica. No ensaio realizado na fibras AAS, o valor de 1000 °C, pouco superior ao valor de 980 °C descritos, deve-se provavelmente a maior quantidade de alumina desta (58 %). Assim sendo, pode-se afirmar que exposição das fibras a temperaturas inferiores a 1000 °C não provocará mudanças cristalográficas no material, permanecendo amorfas conforme fabricadas.

Baseando-se nestas informações, adotou-se a utilização de 1100 °C como temperatura de queima das pré-formas fabricadas a partir destas fibras. Propositalmente procura-se a formação de alguma fase cristalina no material de forma a possibilitar averiguações futuras sobre interações superficiais entre a fibra e o metal infiltrado na pré-forma assim preparada e comparação de resultados com pré-forma completamente amorfas (queimadas em temperaturas inferiores a 1100 °C).

4.1.6 Comprimento das fibras após o beneficiamento

As fibras obtidas após a etapa de separação fibra/*shot*, tiveram seu comprimento diminuído em função principalmente da agitação vigorosa a que foram submetidas no agitador de laboratório descrito em 3.1.7. Pelos resultados iniciais realizados no agitador, tempos de 2 minutos foram suficientes para promover uma eficiente quebra da ligação fibra/*shot* nas amostras, com uma determinada diminuição no seu comprimento. Tempos maiores submetem as fibras a uma diminuição maior em seu comprimento. Desta forma, com o objetivo de verificar a influência do tempo de agitação no comprimento das fibras, realizaram-se diversos ensaios com tempos de agitação variando entre 1 e 12 minutos. Após a separação e secagem da fibra obtida esta foi submetida a análise no microscópio acoplado ao analisador de imagens utilizando o método descrito em 3.1.4, e um tamanho médio foi determinado para cada ensaio, permitindo assim que se fizesse uma escolha apropriada e padronização do tempo de processamento no agitador.

Na figura 4.6 temos o gráfico que nos mostra, na curva central, a média de comprimento em microns obtida. A curva inferior e superior, representam respectivamente, a média obtida subtraída e adicionada de 1 desvio padrão obtido em cada análise. Pelos valores apresentados

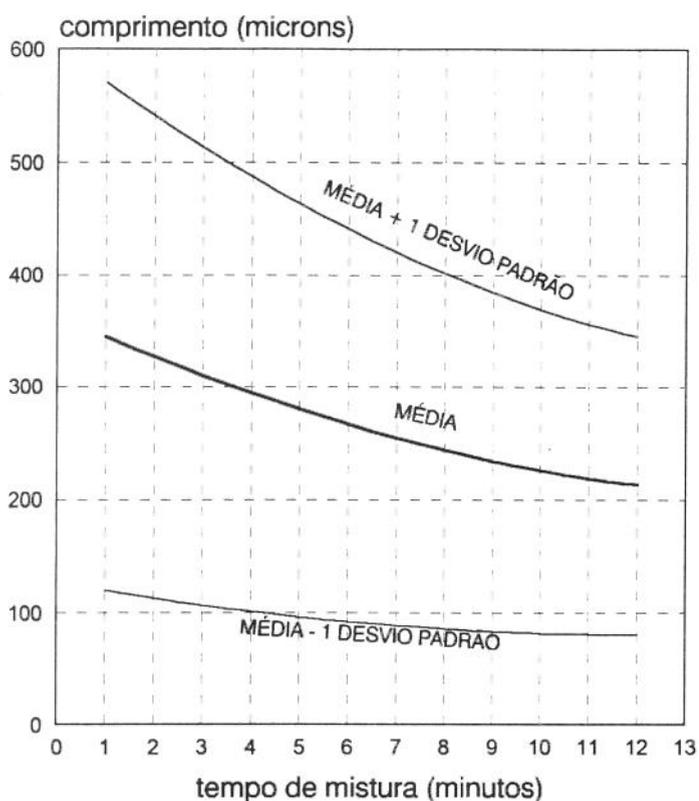


Figura 4.6 - relação comprimento/ tempo de mistura

agitação. A média de comprimento foi de 280 μm e o desvio padrão de 183 μm .

verifica-se a grande variação no comprimento encontrado em todas as faixas. À medida em que o tempo de agitação aumenta, temos uma diminuição no desvio apresentado (menor desvio padrão). Para este trabalho, escolheu-se padronizar como fibra beneficiada a amostra submetida a 5 minutos de agitação, a qual, pelos valores encontrados, apresenta valores intermediários para o comprimento médio e seu desvio padrão.

Na figura 4.7 visualiza-se mais especificamente a distribuição de comprimento determinada para a fibra AAS submetida a 5 minutos de

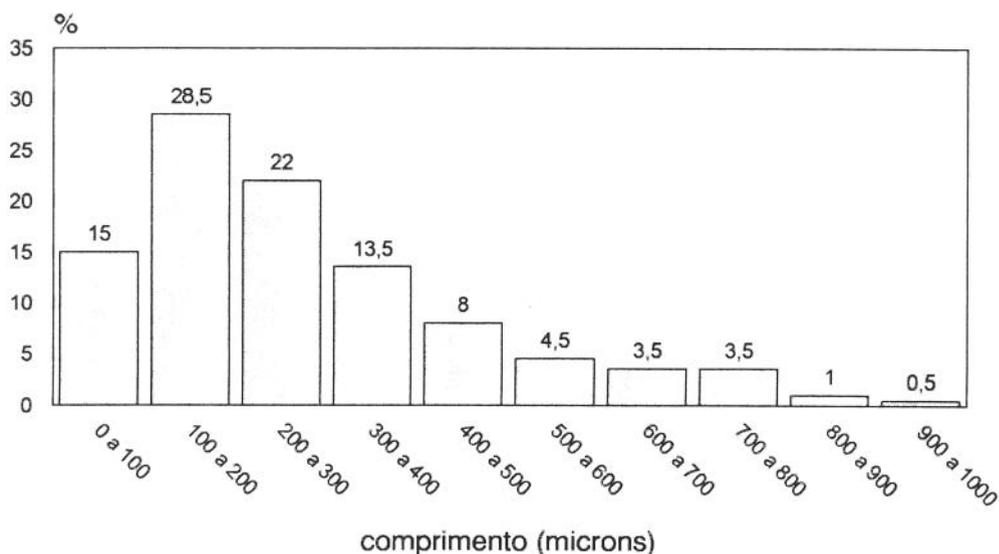


Figura 4.7 - distribuição de comprimento da fibra AAS 5 min

4.1.7 Razão comprimento/diâmetro da fibra AAS beneficiada

Um parâmetro de interesse para avaliação das fibras, além do seu diâmetro e comprimento, é a relação entre eles, usualmente denominada de *aspect ratio* (comprimento/ diâmetro). Para a fibra AAS beneficiada, realizou-se ensaio de medição de diâmetro, simultaneamente à medição de seu comprimento de modo a determinar-se esta relação. Na figura 4.8 temos o gráfico obtido que expressa a distribuição de valores encontrada. Foram analisadas 50

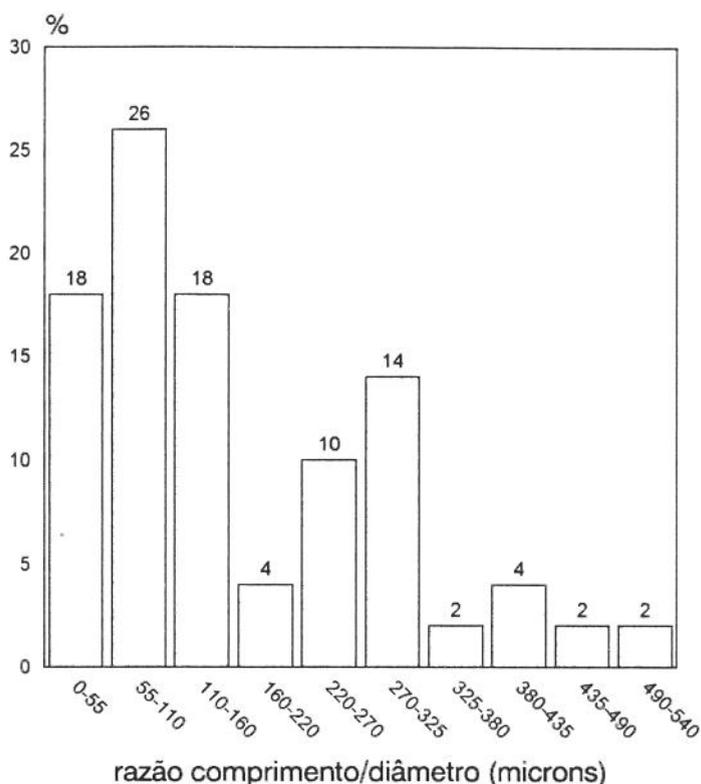


Figura 4.8 - relação comprimento/diâmetro de fibra AAS beneficiada

amostras para obtenção destes resultados, sendo que os valores estatísticos encontrados são listados na tabela 4.3. Apesar da quebra a que foram submetidas as fibras no processamento, observa-se que sua razão comprimento/diâmetro permaneceu bastante elevada. Os valores referentes ao diâmetro e comprimento médio das fibras declarados na tabela 4.3, são específicos a este ensaio, realizados em apenas 50 amostras, diferentes portanto dos valores encontrados nos ensaios próprios de comprimento (4.1.6) e diâmetro (4.1.3), realizados com uma maior amostragem.

Mínimo	16
Máximo	513
Média	166
Desvio padrão	128
Diâmetro médio das fibras	2,2 μm
Comprimento médio das fibras	345 μm
Tabela 4.3 - Aspect Ratio da fibra AAS	

4.1.8 Percentagem e tamanho de *shot* residual na fibra AAS após beneficiamento

Após terem sido beneficiadas para eliminação das partículas de *shot*, as fibras AAS foram submetidas a uma nova análise microscópica para checagem dos resultados obtidos. Verificou-se que algumas pequenas partículas de *shot* ainda estavam presentes no material fibroso.

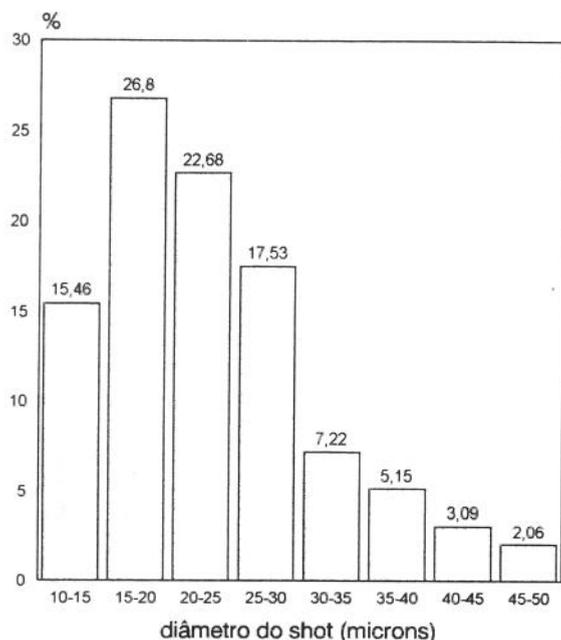


Figura 4.9 - Tamanho de *shot* residual

Conforme descrito em 3.1.8, esta fibra beneficiada foi analisada utilizando-se o recurso da análise de imagens com o objetivo de obterem-se informações sobre o tamanho das partículas de *shot* presentes (*shot* residual), assim como uma avaliação da sua concentração em peso na amostra. Na figura 4.9 observa-se a distribuição de tamanho de *shot* encontrada (diâmetro médio). Pelo gráfico, verificamos que apenas partículas com reduzido diâmetro (quando comparada aos *shots* existentes na fibra original), continuam presentes.

Os valores estatísticos encontrados na análise dos dados referentes ao tamanho de *shot* encontram-se declarados na tabela 4.4. As menores partículas de *shot* encontradas, com diâmetro de 10 a 15 microns possuíam uma morfologia que as aproximava mais de fibras com grande diâmetro do que de *shots* propriamente dito.

Mínimo	10,1 μm
Máximo	65,3 μm
Média	24,2 μm
Desvio padrão	10,3 μm
Tabela 4.4 - estatística do tamanho de <i>shot</i> residual	

Para melhor caracterização destas partículas residuais nas fibras beneficiadas, e em função das observações feitas em sua morfologia, a qual indicou não serem estes resíduos perfeitamente esféricos, determinou-se também a relação encontrada entre seu comprimento e espessura, de modo a identificar com maior exatidão aquelas partículas que apresentavam morfologia de *shot* e aquelas com morfologia fibrosa (razão comp./espessur. alta). Na figura 4.10 encontramos a distribuição de relação comprimento/espessura. Analisando o gráfico, verificamos que a quase totalidade das partículas apresenta uma morfologia de *shot*, com relação comprimento/espessura entre 1 e 3 (cerca de 80 %). Na tabela 4.5 são encontrados

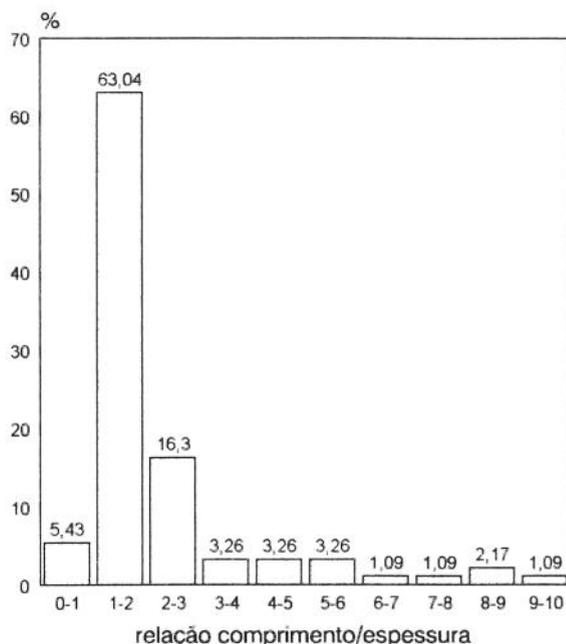


Figura 4.10 - relação comp./espessur. shot resid.

os resultados estatísticos obtidos nesta determinação. Observa-se uma grande dispersão dos resultados, com um desvio padrão superior a média obtida, resultando no deslocamento desta média para fora da região de maior concentração.

Mínimo	0,6 μm
Máximo	51,9 μm
Média	4,0 μm
Desvio padrão	6,9 μm
Tabela 4.5 - relação comp./espessur. shot residual	

A concentração em peso de partículas residuais de *shot* na fibra AAS beneficiada, foi avaliada estatisticamente. Paralelamente às medições no tamanho do *shot*, realizou-se uma contagem de partículas visíveis ao campo do microscópio. Utilizando-se o tamanho médio obtido para o *shot* residual, e considerando-se este como sendo partículas esféricas, além das informações sobre comprimento e diâmetro médios das fibras, pode-se avaliar a concentração destas partículas nas amostras fibrosas. Encontrou-se um valor próximo a 0,5 % em peso do material fibroso analisado, após contagem de 500 objetos (*shots* e fibras).

4.1.9 Percentagem de *shot* encontrada após a separação

Foram submetidas ao ensaio de separação amostras das fibras AS, AAS e ASZ, conforme descrito em 3.1.8. Os resultados encontrados indicam que estas fibras possuem um elevado teor de partículas não fibralizadas (*shot*), conforme

Fibra Tipo	PS (%)	PF (%)
AAS	56,9	43,1
AS	55,3	44,7
ASZ	54,2	45,8

Tabela 4.6 - fração de *shot* nas amostras

verificado na tabela 4.6, onde encontra-se a percentagem de *shot* em peso (PS) e percentagem de fibra em peso (PF= 100-PS). A alta concentração de *shot* presente nas amostras analisadas, apesar de ultrapassarem a fração fibrosa do material, condiz com as informações encontradas em MILLER (1982) e CHI (1985). Observa-se que embora a fração de *shot* em peso seja alta para todas as amostras analisadas, sua presença em relação ao volume das fibras é baixa, de tal forma que no manuseio das mesmas, pouco se percebe da sua presença.

4.1.10 Tamanho de *shot* via peneiramento

A separação granulométrica demonstrou ser um método rápido e satisfatório para classificação das partículas de *shot* colhidas no ensaio de separação. Na tabela 4.7, vê-se as percentagens retidas e acumuladas em cada malha ABNT utilizada. Nas figuras 4.11, 4.12 e 4.13 as frações retidas podem ser vistas na forma de gráfico de barras de modo a facilitar a interpretação dos resultados.

Peneira ABNT	Fibra AS		Fibra ASZ		Fibra AAS	
	retido	acumulado	retido	acumulado	retido	acumulado
# 60	13,2	13,2	19,2	19,2	3,1	3,1
# 70	6,2	19,4	7,9	27,1	3,8	6,9
# 100	25,6	45,0	20,7	47,8	21,6	28,5
# 140	22,9	67,9	17,1	64,9	28,7	57,2
# 170	11,8	79,7	8,3	73,2	16,7	73,9
# 230	13,0	92,7	14,5	87,7	18,0	91,9
# 325	6,4	99,1	9,5	97,2	6,8	98,7
<#325	0,9	100	2,8	100	1,3	100

Tabela 4.7 - distribuição de tamanho de *shot*

Conforme observado nos gráficos, das 3 amostras analisadas, a fibra AAS foi a que apresentou menor quantidade de partículas de grande diâmetro. Apenas 6,9 % das partículas de shot possuem tamanho superior ao retido na malha #100 ABNT ($> 149 \mu\text{m}$). As fibras AS e ASZ apresentam percentagens muito superiores, de 19,4 e 27,1 %, respectivamente.

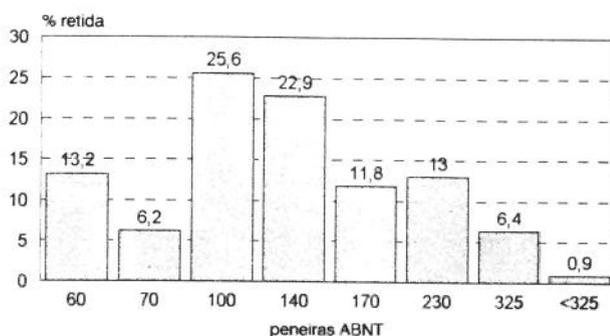


Figura 4.11 - shot na fibra AS

Sua utilização portanto para a elaboração de pré-formas fibrosas em compósitos de matriz metálica torna-se recomendável, visto diminuírem-se as chances de aparecimento de partículas grandes de shot no compósito final, as quais podem tornar-se pontos propícios ao início de trincas segundo DINWOODIE (1987). Admite-se para isto que

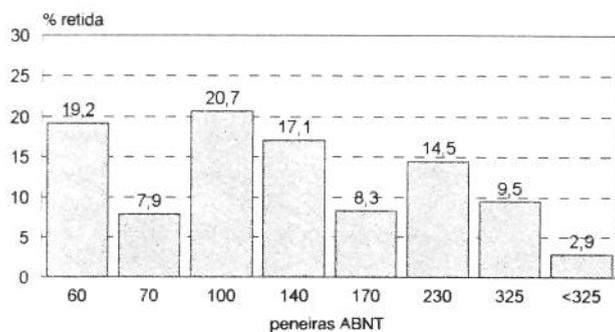


Figura 4.12 - shot na fibra ASZ

nenhum processo de beneficiamento possa ser considerado como totalmente infalível para eliminação do shot, de tal forma que, quanto menores forem as partículas existentes na fibra original não beneficiada, menores serão as possibilidades de obtenção de anisotropia nos preformados.

As distribuições de tamanho de shot encontradas na tabela 4.7 permitirão uma comparação proveitosa entre os valores obtidos nesta metodologia (fácil e rápida de ser realizada), com a metodologia empregando análise de imagens, a qual é muito mais demorada, tanto na preparação quanto na execução do ensaio, embora mais precisa e com possibilidade de informações mais abrangentes.

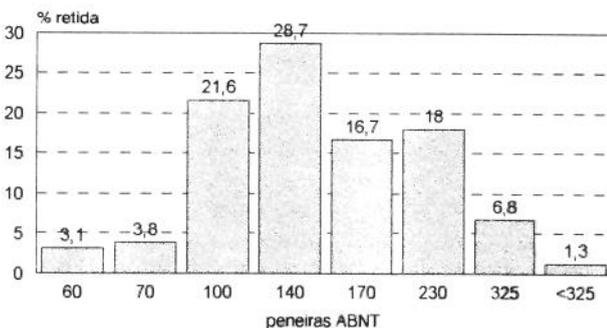


Figura 4.13 - shot na fibra AAS

4.1.11 Análise morfológica do *shot*

O *shot* obtido na fibra AS, após classificação granulométrica nas diversas peneiras descritas em 4.1.10, foi fotografado individualmente na fração recolhida em cada peneira, para melhor visualização da morfologia típica deste material. Desde a retenção da peneira #60 até a encontrada na peneira #325, constata-se a geometria típica em forma de gota, conforme visualizado nas fotos da figura 4.14, realizadas em estéreo-microscópio com ampliação de 60X. A fração residual obtida (<#325), correspondente ao fundo das peneiras, apresenta predominância de fibras de grande diâmetro, ao invés de *shots* típicos. Em todas as peneiras observadas, a presença de fibras é apenas ocasional e em quantidades muito pequenas, de tal forma que, os valores encontrados para PS no ensaio de separação fibra/*shot* descrito em 4.1.9 podem ser considerados confiáveis, estabelecendo um mínimo de material não fibroso nas amostras. O *shot* resultante das fibras AAS e ASZ, embora não fotografados, apresentaram as mesmas características acima descritas, diferenciando-se destes apenas nas quantidades encontradas em cada peneira.

Observa-se também nas diversas fotos da figura 4.14, que todas as partículas de *shot* apresentam bolhas internas à sua estrutura. Em observações feitas com microscopia eletrônica, onde as amostras de *shot* tiveram que ser recobertas com ouro para observação, não constatou-se qualquer imperfeição em sua superfície, não indicando assim que as bolhas internas possuam ligação com sua superfície.

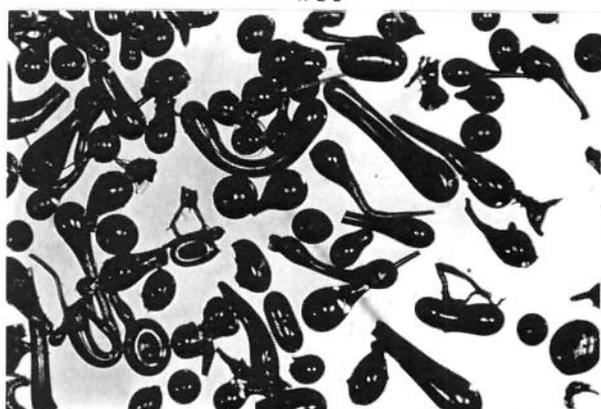
Espera-se desta forma, admitindo-se que a densidade real da mistura alumina-silica utilizada na formulação da fibra permaneça constante nas fibras e nos *shots*, que haja uma diferença entre a densidade aparente da fibra e do *shot*. Para a fibra, sua densidade real seria igual a aparente, visto não terem sido observadas quaisquer imperfeições internas a esta. Para o *shot*, em função das bolhas encontradas e de não terem sido encontradas ligações entre estas e a superfície, sua densidade real seria menor que a da fibra.



#60



#70



#100



#140



#170



#230



#325



<#325

Figura 4.14 - visualização dos diferentes tamanhos de *shot*

4.1.12 Tamanho de *shot* via sedígrafo

Foi submetido à análise no sedígrafo apenas amostra do *shot* obtido da fibra AS. O objetivo deste ensaio é verificar a possibilidade de utilização do equipamento para medições automatizadas em partículas de *shot*. Antes do ensaio eliminaram-se as partículas de *shot* com tamanho superior a 250 microns (utilizando-se uma peneira ABNT #60), devido às limitações do equipamento, o qual não possibilita a medição de partículas com tamanho superior a 360 μm . A percentagem de material eliminada da amostra via peneiramento foi de 13,04 %.

Foi solicitado ao equipamento o reporte dos resultados de forma a permitir a comparação dos mesmos com os resultados encontrados na classificação via peneiramento.

Desta forma, os intervalos de análise foram de 44, 62, 88, 105, 210 e 250 microns, representando respectivamente as peneiras 325, 230, 170, 140, 100, 70 e 60 ABNT. Na figura 4.15, é apresentada a distribuição obtida na amostra analisada pelo equipamento após a correção da fração de 13,04 % de partículas maiores que 250 microns eliminadas do ensaio.

Comparando-se o gráfico obtido neste ensaio com o encontrado na análise por peneiramento do *shot* da fibra AS na figura 4.11, observa-se um aumento na concentração de partículas com pequeno diâmetro. A análise via

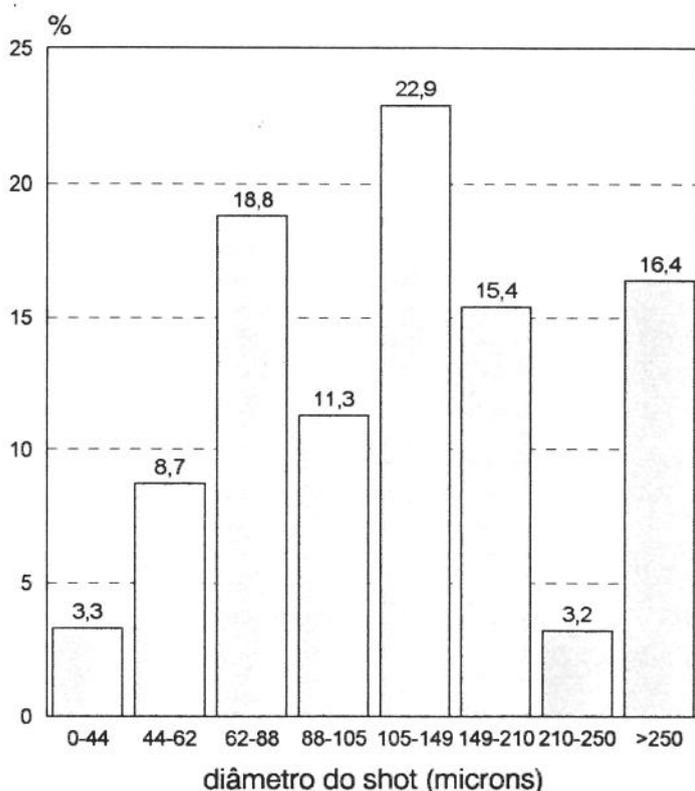


Figura 4.15 - distribuição de tamanho de *shot* via sedígrafo

sedígrafo, por ser realizada em meio fluido, utilizando teoria de Stokes para a sedimentação de partículas esféricas (MALGHAN - 1991), possibilita resultados muito precisos, principalmente em se tratando de partículas pequenas. Desta forma, os valores encontrados podem ser considerados como mais precisos do que os determinados pela metodologia de peneiramento, fornecendo-nos resultados melhores para análise das menores partículas existentes.

4.1.13 Tamanho de *shot* via analisador de imagens

As amostras de *shot* recolhidas nas peneiras ABNT 40, 60, 70, 100, 140, 170, 230, 325 e <325 descritas na seção anterior, foram submetidas individualmente à análise via analisador de imagens de forma a caracterizar a morfologia do material. Procurou-se obter informações concernentes a maior dimensão do *shot* (seu comprimento), o menor dimensão (sua espessura), ao diâmetro médio equivalente das partículas e a relação comprimento/espessura. Os resultados obtidos podem ser vistos na tabela 4.8. O diâmetro médio equivalente, representa o diâmetro de um círculo com área igual a área real medida para a partícula. Na tabela tem-se :

L	comprimento do shot (μm)
E	espessura do shot (μm)
L/E	razão comprimento/espessura
DE	diâmetro equivalente do shot (μm)
DP	desvio padrão (μm)

Peneiras ABNT										
	#40	#60	#70	#100	#140	#170	#230	#325	<#325	
L	mín	439	289	253	28	29	31	53	59	23
	máx	867	659	848	667	1120	916	794	432	498
	médio	562	411	397	289	276	209	165	136	89
	DP	104	96	140	119	219	142	115	75	82
E	mín	391	219	172	16	11	7	12	38	9
	máx	579	375	317	315	167	225	102	103	71
	médio	453	310	244	171	114	97	76	63	36
	DP	44	33	28	39	29	23	14	10	13
L/E	mín	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
	máx	2,2	2,4	4,9	14,2	24,1	24,7	7,8	8,1	46,9
	médio	1,2	1,3	1,7	1,8	3,1	2,7	2,2	2,2	2,6
	DP	0,2	0,3	0,8	1,3	3,9	3,6	1,5	1,3	3,8
DE	mín	428	258	233	21	22	21	21	54	20
	máx	668	493	457	392	303	240	258	155	160
	médio	506	355	303	212	159	130	101	87	50
	DP	62	49	51	55	48	36	32	20	25

Tabela 4.8 - avaliação do *shot* via analisador de imagens

Confrontando-se os valores obtidos, com o tamanho de partícula retida nas peneiras declarado na tabela 3.2 (item 3.1.10), verifica-se uma ligeira discrepância de resultados. As informações contidas na tabela 3.2 referem-se a abertura das malhas das peneiras utilizadas. Os valores encontrados com o auxílio do analisador de imagens, são mais precisos, fornecendo resultados mais valiosos sobre a morfologia das partículas de *shot*, sendo entretanto um ensaio bem mais demorado e complexo.

4.1.14 Comentários finais com relação às fibras

As fibras disponíveis para este trabalho apresentaram composição característica sílico-aluminosa, sendo a fibra AS a de composição mais clássica dentre elas. A presença de outros óxidos, além dos principais formadores das fibras, pode ser considerada baixa, em se tratando de fibras voltadas a aplicações industriais. As fibras são cilíndricas com diâmetros médios entre 1,5 e 2,5 μm , apresentando superfície lisa e isenta de defeitos. Entretanto, seu diâmetro e comprimento possuem uma variação muito elevada em torno da média, caracterizada por grandes desvios padrões.

Pela análise dos ensaios de medição no comprimento das fibras, nos quais variou-se o tempo de agitação do misturador de laboratório, descrito em 4.1.6, conclui-se que as fibras são frágeis, com relação comprimento/diâmetro elevada, e tendendo a um valor limite mesmo após exaustivas solicitações mecânicas a que estas são submetidas.

Existem, nas estruturas fibrosas analisadas, a presença de grandes partículas, denominadas de *shot*, as quais apresentam formato característico de gota, com tamanho superior a 20 μm , estendendo-se até tamanhos superiores a 250 μm . Estas partículas encontram-se ligadas às fibras, sendo resultado de uma fibralização ineficiente da mistura utilizada na fabricação. A eliminação total destas partículas da estrutura fibrosa não foi possível pela metodologia empregada, permanecendo no material beneficiado uma fração residual de pequeno tamanho, não superior a 50 μm em média, com teores de cerca de 0,5 % em peso. As observações em microscopia ótica indicaram a presença de grandes bolhas internas às partículas de *shot*, as quais tenderiam a diminuir sua densidade em relação a das fibras. Na análise de tamanho de *shot* via sedígrafo, utilizou-se uma densidade média, extraída de catálogo das fibras, comum para todas as partículas de *shot*. Deve-se considerar a possibilidade de algum erro nos resultados do ensaio em função desta hipótese, visto ser a densidade um parâmetro importante, relacionado à velocidade de deposição das partículas no meio fluido utilizado no sedígrafo.

A fibra cerâmica com formulação AAS é a que apresenta menor fração de partículas de *shot* de grande tamanho, diferenciando-se bastante das outras duas neste aspecto. Por este motivo, foi a escolhida para utilização na fabricação das pré-formas de interesse neste trabalho. Esta fibra possui estrutura amorfa, não sofrendo transformações em sua cristalografia antes de 1000 °C, temperatura na qual observa-se a cristalização de fase múltipla no material.

4.2 Fabricação e caracterização das pré-formas

As pré-formas fabricadas a partir da fibra AAS, foram submetidas à análise via porosímetro de mercúrio, conforme descrito no item 3.2.3. Foram submetidas à mesma análise, para efeito comparativo, as pré-formas comerciais Carborundum e Saffil. Nas figuras 4.16 até 4.24 encontram-se os principais resultados extraídos do equipamento para estes materiais. Na tabela 4.9 tem-se a síntese das propriedades encontradas. Para análise das propriedades mecânicas foi escolhido o ensaio clássico de compressão, o qual foi realizado nas amostras de pré-formas com fibra AAS, antes e após a etapa de queima a 1100°C. Os resultados do ensaio de compressão encontram-se nas figuras 4.25 e 4.26.

4.2.1 Ensaio de porosimetria nas pré-formas fabricadas a partir de fibra AAS

a) *Porosidade*

A pré-forma apresentou uma porosidade média de 84,4% em volume (que será preenchido com metal líquido posteriormente), o que significa uma fração volumétrica de 15,6% de reforço fibroso no compósito final. Dentro dos propósitos deste trabalho, a fração volumétrica de 15,6% pode ser considerada satisfatória. Valores inferiores a este, encontrados em pré-formas submetidas à menor compactação, foram obtidos. Entretanto as pré-formas apresentaram resistência mecânica baixa dificultando inclusive o seu manuseio com segurança. Valores superiores a 15,6% também puderam ser obtidos, provocando entretanto uma compactação excessiva na pré-forma, o que pode ser verificado pela grande deformação da peça ao sair do molde. Para a fibra utilizada, valores entre o intervalo de 83 a 87 % de porosidade foram considerados ideais em função do processo adotado para o beneficiamento das mesmas.

b) *Densidade aparente*

A densidade aparente (massa/volume externo) é um parâmetro útil para avaliação do grau de compactação da pré-forma, normalmente utilizado para controle deste tipo de processo, seja para grãos ou fibras compactadas. A pré-forma a partir de fibras AAS

apresentou densidade aparente de $0,38 \text{ g/cm}^3$. Pelo método de porosimetria utilizado, o valor encontrado para porosidade aparente é em geral mais preciso do que o obtido pelo cálculo simples baseado na massa e geometria do material.

c) *Densidade do esqueleto*

A densidade do esqueleto, é definida pela massa da pré-forma dividida pelo volume real do esqueleto da mesma. O esqueleto nada mais é que a estrutura formada pela união das fibras com o agente inorgânico utilizado na moldagem. A densidade do esqueleto é necessária e de fundamental importância para avaliação dos resultados possíveis de serem obtidos quando da utilização da pré-forma no compósito final. Densidade do esqueleto inferior à densidade do metal infiltrado proverão uma diminuição no peso final da peça, de interesse quando comparada com a mesma peça elaborada somente com o metal. A densidade encontrada para o esqueleto da pré-forma foi de $2,42 \text{ g/cm}^3$. É interessante observar que esta densidade está abaixo da densidade real declarada na bibliografia para a fibra pura que é de $2,70 \text{ g/cm}^3$, embora não tenham sido encontradas referências precisas para este valor, mas tão somente valores típicos extraídos de catálogo do fabricante. Um dos motivos para esta diminuição da densidade pode ter sido a incompleta infiltração da pré-forma no ensaio. Todos os diversos ensaios de porosimetria realizados demonstraram que, quanto melhor a infiltração (mais completo é o preenchimento de todos os poros), mais este valor se aproxima do valor de densidade real do material.

d) *Diâmetro médio dos poros*

O ensaio de porosidade permite uma avaliação precisa da distribuição de tamanho de poros encontrados no material. Na figura 4.16, temos o gráfico *log da intrusão diferencial versus diâmetro do poro infiltrado*. O eixo das abcissas representa a quantidade de mercúrio (mililitros/grama de amostra analisada) que infiltra no material no transcorrer do ensaio. Por ele podemos visualizar em quais tamanhos de poros ocorre a maior quantidade de infiltração de mercúrio. O gráfico nos mostra que quase toda a infiltração ocorre em poros com tamanho variando entre 1 e $10 \mu\text{m}$. Uma pequena fração de mercúrio infiltrada ocorre para poros muito pequenos, com tamanho da ordem de $0,01 \mu\text{m}$. Devido as limitações do equipamento em medir poros com tamanho máximo de $360 \mu\text{m}$, convém observar que a existência de macro-poros,

que em verdade seriam resultado de uma falha no processo de compactação das fibras, não são identificadas pelo equipamento, pois usualmente são maiores que este limite. O diâmetro médio dos poros foi de 7,24 μm .

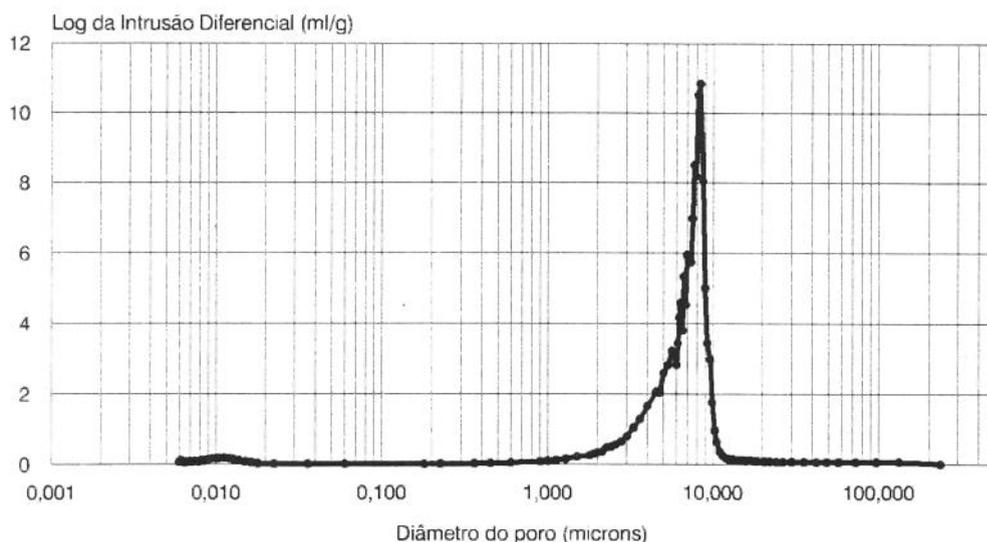


Figura 4.16 - Infiltração de mercúrio - fibra AAS

Embora o ensaio de porosimetria de mercúrio seja tradicionalmente utilizado para materiais cerâmicos não fibrosos, ou seja, formados por grãos compactados, adotou-se para este trabalho a denominação de diâmetro dos poros como uma forma de interpretação para o espaçamento entre fibras. As verificações visuais feitas nas pré-formas com auxílio de microscopia ótica e/ou eletrônica demonstram ser esta interpretação bastante realista com o material analisado. O espaçamento entre fibras visualmente pode ser identificado como sendo pertencente ao intervalo entre 1 e 10 μm na sua maioria, condizente desta forma com os resultados encontrados pelo equipamento. Não foram encontradas referências bibliográficas, nem mesmo na documentação do fabricante do porosímetro, que esclarecessem melhor a interpretação do fator diâmetro de poros para materiais predominantemente fibrosos.

e) *Área superficial*

A área superficial detectada pelo equipamento, refere-se àquela existente internamente ao material, como resultado dos inúmeros poros encontrados. Esta área superficial, similar a obtida por equipamentos de medição do tipo BET, é de extrema importância para a caracterização das pré-formas, visto estar intimamente relacionada com a interação interfacial entre as fibras e o metal no compósito final. Áreas superficiais insuficientes poderiam em alguns casos resultar num compósito com propriedades mecânicas fracas. Áreas superficiais acima de um certo valor poderiam provocar ou facilitar o aparecimento excessivo de reações indesejáveis entre o metal e a fibra. Como descrito anteriormente, não é objetivo deste trabalho o estudo entre a interação e propriedades conseguidas com a infiltração das pré-formas por uma liga metálica específica, mas tão somente produzir as pré-formas com características e propriedades conhecidas que possam ser posteriormente utilizadas no processo de infiltração.

A figura 4.17 mostra a área superficial encontrada para a pré-forma confeccionada a partir de fibra AAS e sua interrelação com os diâmetros de poros existentes no material. Pela sua análise, verificamos que os poros com diâmetros superiores a $0,02 \mu\text{m}$ são responsáveis por uma área superficial pequena, de cerca de $2 \text{ m}^2/\text{g}$ apenas. Poros de tamanho reduzido ($< 0,02 \mu\text{m}$) são os reais responsáveis pela quase totalidade da área superficial, a qual chega a um

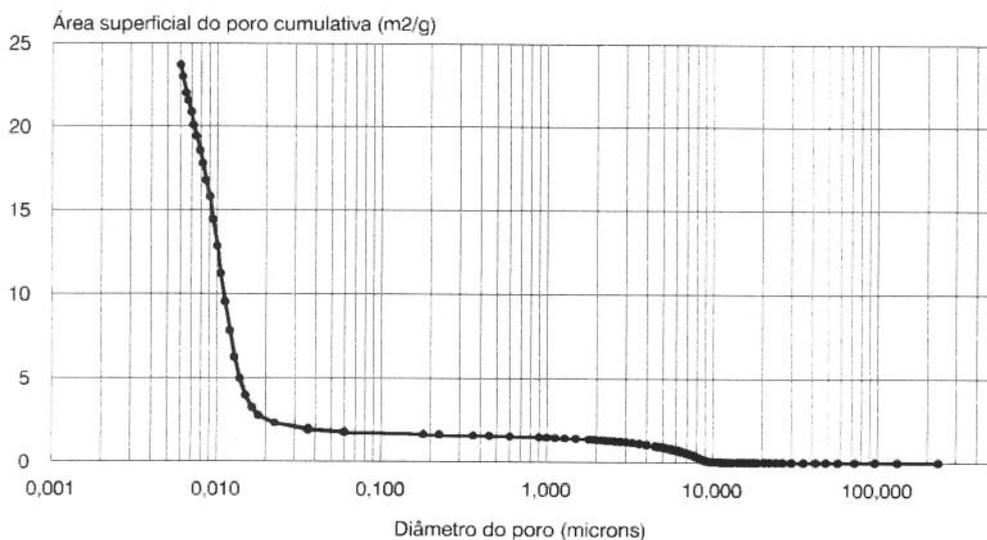


Figura 4.17 - Área superficial cumulativa - fibra AAS

máximo de $23,7 \text{ m}^2/\text{g}$. Conforme citado em MILBURN (1993), este intervalo de área superficial (superior a $10 \text{ m}^2/\text{g}$), permite uma avaliação confiável da área quando comparada aos resultados com equipamentos do tipo BET. Não encontraram-se informações específicas que indicassem ser este valor alto ou baixo para uma pré-forma a ser utilizada em processo de infiltração de metal líquido. O único parâmetro de comparação serão as pré-formas comerciais analisadas neste trabalho.

Na figura 4.18 tem-se a visualização do gráfico na figura 4.17, mas de uma forma não cumulativa (incremental), servindo apenas como registro mais específico dos dados extraídos do equipamento.

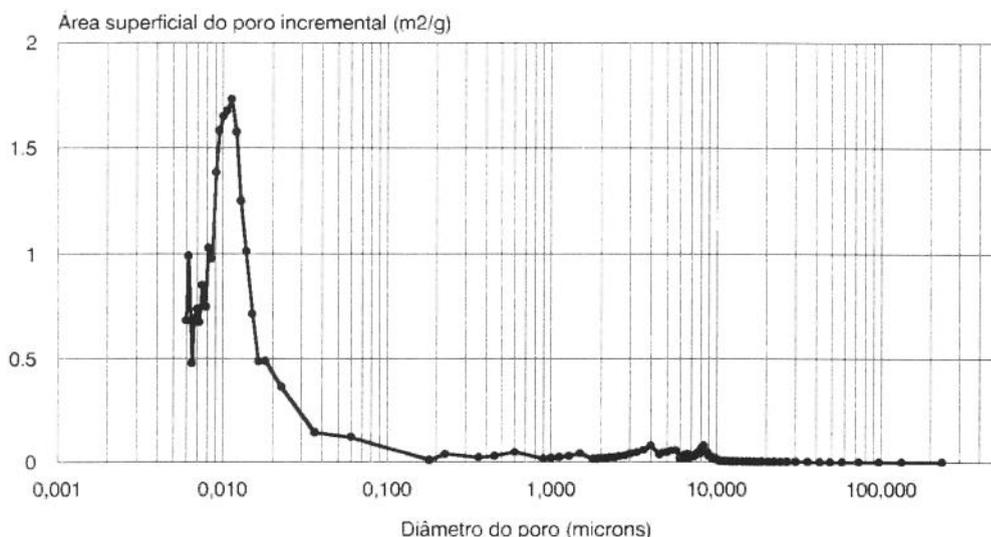


Figura 4.18 - Área superficial incremental - fibra AAS

f) *Pressão de infiltração*

A pressão de infiltração do mercúrio líquido na amostra da pré-forma, fornece informações valiosas sobre a menor ou maior dificuldade de infiltrar este tipo de material. A figura 4.19 mostra que a pré-forma pode ser infiltrada quase que completamente em pressões extremamente baixas (entre 0,1 e 1 MPa). Uma sobre-pressão considerada muito elevada (100 MPa) foi necessária para infiltrar completamente a amostra. Pelos valores determinados anteriormente, esta sobre-pressão foi necessária à infiltração de poros de tamanho reduzido.

Ensaio clássico de infiltração via *Squeeze Casting* referem-se à utilização de pressões elevadas para obtenção do compósito final, normalmente superiores a 50 MPa. A infiltração quase que total conseguida com o mercúrio à baixa pressão, com necessidade entretanto de pressões elevadas para preenchimento total dos poros, sugere que talvez possa ocorrer o mesmo fenômeno quando utiliza-se uma liga metálica para infiltração da pré-forma. Desta forma, pressões baixas seriam suficientes para infiltração de quase toda a pré-forma. As pressões elevadas, descritas na bibliografia, seriam necessárias especificamente para que fossem preenchidos os poros remanescentes de pequeno diâmetro, garantindo assim a integridade final ao compósito, o qual em situação convencional (liga pura sem reforço), não admitiria a presença de poros os quais seriam identificados como imperfeições na sua microestrutura.

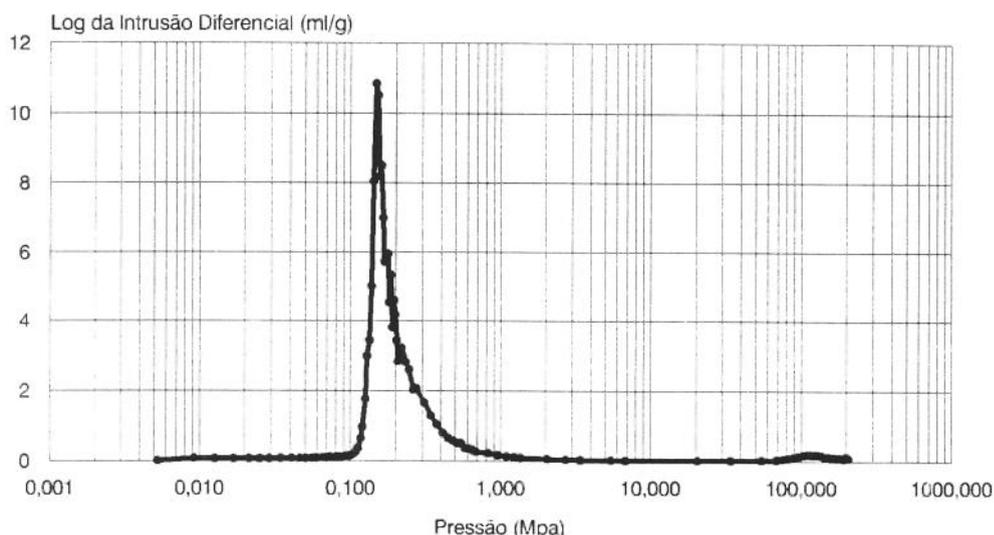


Figura 4.19 - Pressão de infiltração diferencial - fibra AAS

A figura 4.20 representa a variação da pressão de infiltração ao longo do ensaio, discutida na figura 4.19, porém expressa na forma cumulativa.

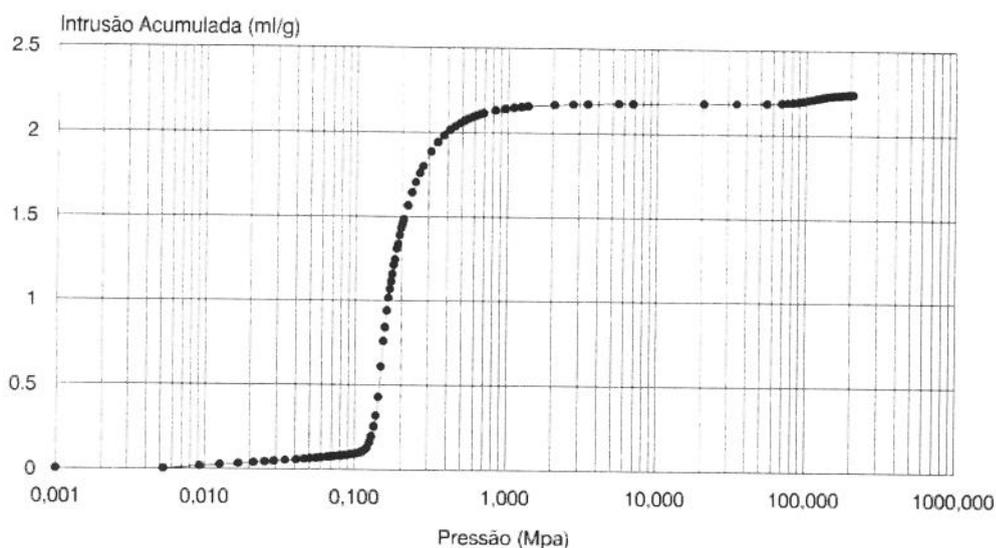


Figura 4.20 - Pressão de infiltração acumulada - fibra AAS

4.2.2 Ensaio de porosimetria na pré-forma Carborundum

A análise de porosimetria aplicada à pré-forma Carborundum detectou uma porosidade de 81,5 %, pouco inferior portanto à encontrada na pré-forma com fibra AAS. A densidade do esqueleto foi de 2,47 g/cm³, também similar aos 2,42 g/cm³ da fibra AAS.

Sua densidade aparente é um pouco mais elevada, atingindo o valor de 0,46 g/cm³, indicando talvez uma maior compactação sofrida ou utilização de fibras mais curtas. O diâmetro médio dos poros foi de 8,20 μm, pouco superior aos 7,24 μm encontrados na fibra AAS. Em termos de diâmetro médio, estes valores podem ser considerados como similares.

Sua área superficial de poros entretanto, foi bem menor que a encontrada na fibra AAS. Um valor máximo de 10 m²/g foi detectado, menos da metade encontrada na pré-forma anterior, o que pode ser visualizado na figura 4.21. Da mesma forma que a análise feita anteriormente para a fibra AAS, poros superiores a 0,02 μm são responsáveis por uma pequena área superficial (2 m²/g). Poros menores são responsáveis pela quase totalidade da área encontrada.

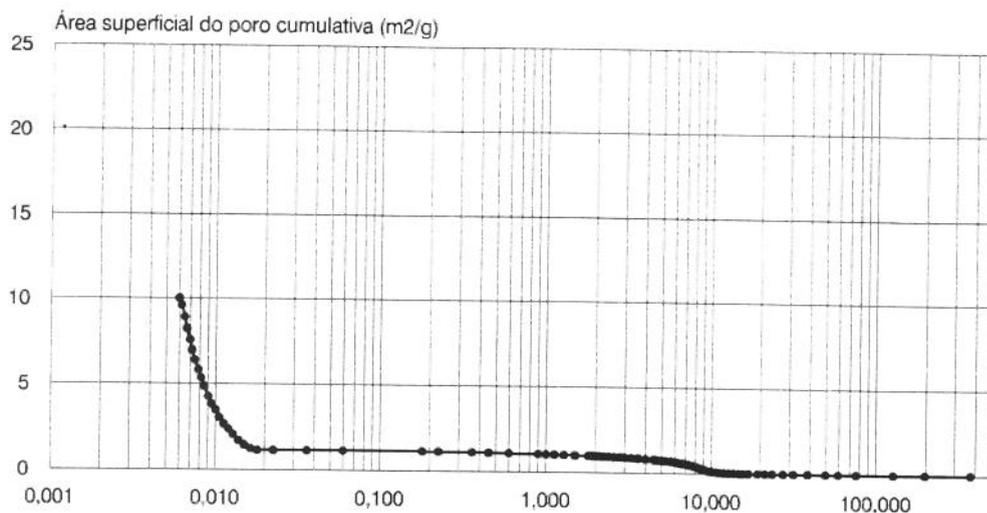


Figura 4.21 - Área superficial cumulativa - Carborundum

Na figura 4.22 verifica-se que a infiltração ocorre em pressões baixas (entre 0,1 e 1 MPa), similarmente ao observado para a pré-forma AAS. Uma pressão adicional de elevada grandeza (100 MPa) é necessária para o preenchimento total dos poros.

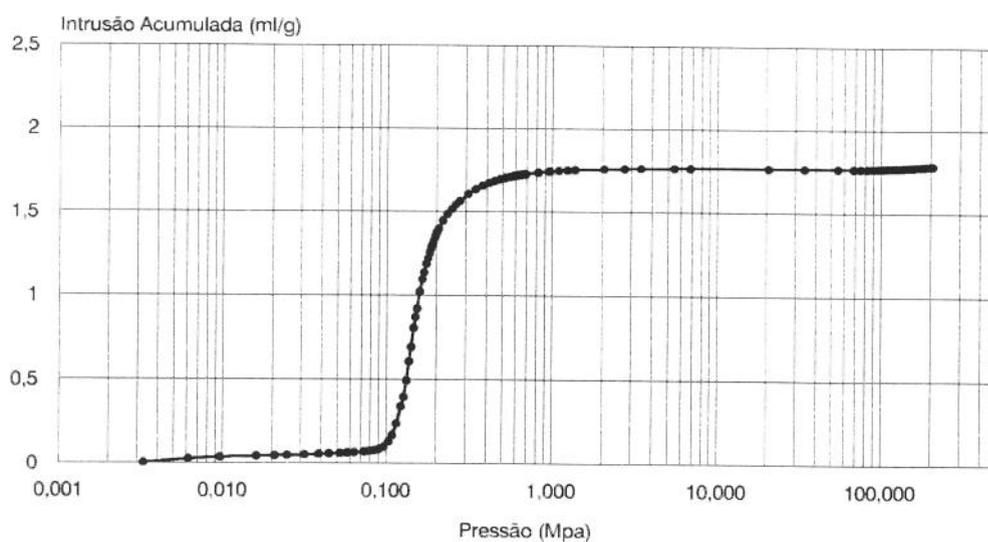


Figura 4.22 - Pressão de infiltração acumulada - Carborundum

4.2.3 Ensaio de porosimetria na pré-forma Saffil

A pré-forma identificada como Saffil apresentou a menor de todas as porosidades, com valor de 78,9 %, bastante inferior à encontrada para as fibras AAS (84,4%). Sua densidade de esqueleto foi a mais alta, atingindo 3,01 g/cm³. Um valor mais alto na densidade que o encontrado para as outras pré-formas já era esperado, visto ser esta fabricada a partir de fibras com alto teor de alumina, a qual possui densidade real bastante superior a das fibras silico-aluminosas, utilizadas nas pré-formas AAS e Carborundum. A densidade aparente é bastante elevada quando comparada com as outras duas. O valor de 0,64 g/cm³ é quase o dobro do encontrado para a fibra AAS. O diâmetro médio dos poros não diferenciou-se muito das anteriores, encontrando-se um valor de 8,48 μm como característico da pré-forma. Sua área superficial manteve-se baixa quando comparada à da pré-forma AAS, com valor detectado de 10,6 m²/g, similar ao valor da pré-forma Carborundum. Possivelmente as pré-formas Carborundum e Saffil são projetadas para atingir valores da ordem de 10 m²/g, em função de experiências em ensaios de infiltração já realizados pelos seus fabricantes. Nas figuras 4.23 e 4.24 são visualizados os gráficos relativos à área superficial cumulativa e pressão de infiltração de mercúrio para a pré-forma Saffil. Os resultados são bastante similares aos encontrados nas duas outras pré-formas e permitem conclusões semelhantes.

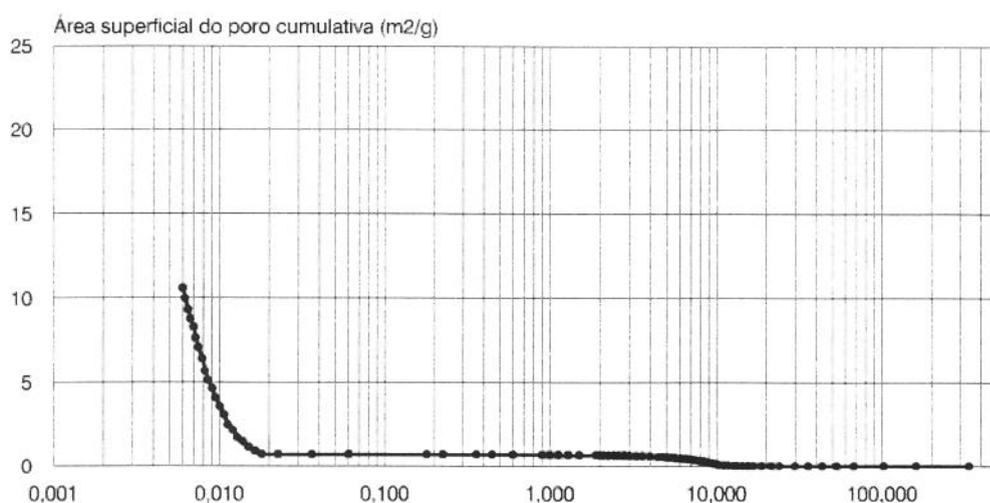


Figura 4.23 - Área superficial cumulativa - Saffil

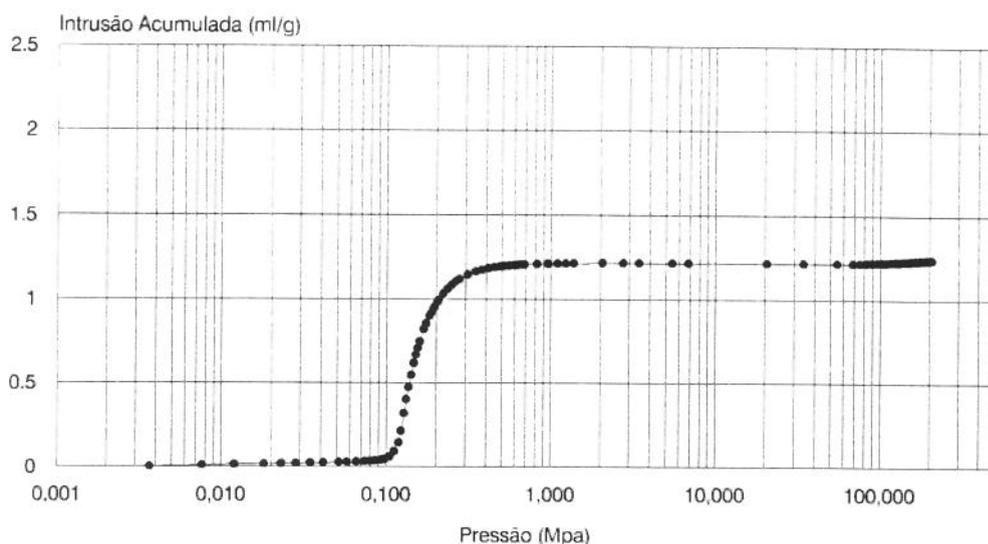


Figura 4.24 - Pressão de infiltração acumulada - Saffil

Na tabela 4.9 encontramos uma síntese das propriedades extraídas do ensaio de porosimetria de mercúrio realizado nas 3 amostras analisadas de pré-formas com fibras AAS, Carborundum e Saffil. Embora a maior diferença encontrada seja em relação à área superficial da pré-forma AAS, a qual apresentou um valor maior que o dobro encontrado nas outras duas (quando analisada em relação ao peso), considera-se que a melhor forma de análise da área superficial para este caso específico de pré-formas fibrosas, seja através da adoção da área superficial em relação ao volume de amostra ao invés de seu peso. Desta forma, considerando as diversas densidades aparentes encontradas, na última linha da tabela 4.9 tem-se os valores de área superficial por unidade de volume, o que nos mostra que os 3 valores não mais distanciam-se tanto entre si.

<i>PROPRIEDADE</i>	<i>Fibra AAS</i>	<i>Carborundum</i>	<i>Saffil</i>
Porosidade (%)	84,4	81,5	78,9
Densidade do esqueleto (g/cm ³)	2,42	2,47	3,01
Densidade aparente (g/cm ³)	0,38	0,46	0,64
Diâmetro médio dos poros (µm)	7,24	8,20	8,48
Área superficial (m ² /g)	23,7	10,0	10,6
Área superficial (m ² /cm ³)	8,9	4,6	6,7
Tabela 4.9 - síntese dos resultados de porosimetria nas 3 pré-formas analisadas			

4.2.4 Resistência mecânica - ensaio de compressão

Foram realizados ensaios de compressão em 10 amostras de pré-forma fabricada com fibras AAS. Metade das amostras foram ensaiadas antes do processo de queima a 1100 °C e a outra metade após este processo.

a) *Curva Tensão(σ) x Deformação(δ) antes da queima da pré-forma*

Na figura 4.25, os resultados das 5 amostras ensaiadas antes da queima são vistos simultaneamente para comparação da variação obtida. Este ensaio foi realizado de modo a permitir uma avaliação da influência do processo de queima adotado no aumento da resistência mecânica da pré-forma.

A separação entre a região elástica e de fratura da ligação fibra/fibra estabelecida pelo ligante inorgânico sílica coloidal, não pode ser definida com clareza. Aproximadamente pode-se deduzir que tensões máximas de 0,5 MPa com deformações de 3% podem ser atingidas sem dano à pré-forma no seu estado não queimado. Desta forma, até este limite de tensão, as partículas de sílica oriundas da sílica coloidal utilizada como ligante e que agora encontram-se ao redor da região de contato entre as fibras, são capazes de manterem a coesão da estrutura, fornecendo inclusive uma expressiva deformação elástica à estrutura.

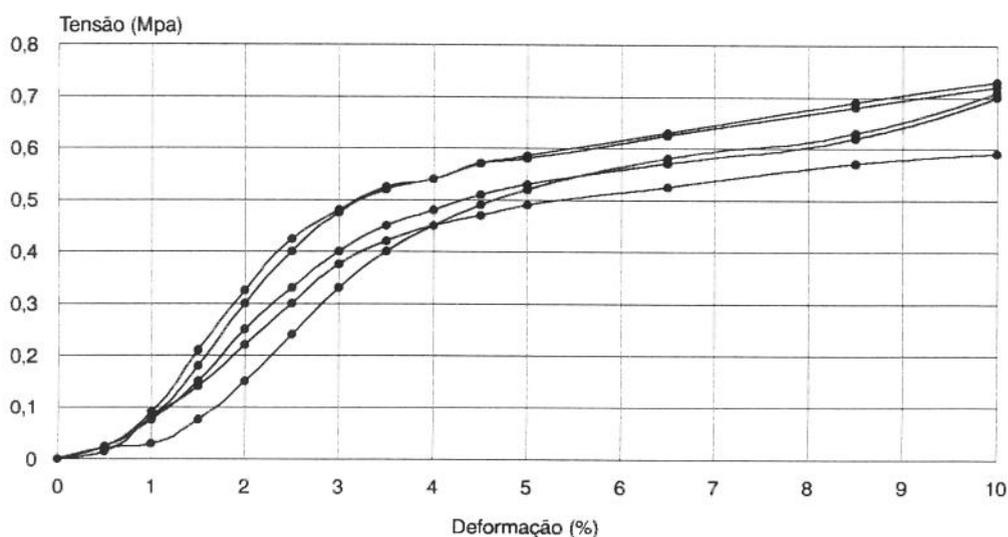


Figura 4.25 - Resistência da pré-forma com fibra AAS - seca

b) Curva Tensão(σ) x Deformação(δ) após a queima da pré-forma

Após a queima seria presumível que a resistência mecânica da pré-forma aumentasse significativamente devido a melhor acomodação das partículas de sílica ao redor das fibras e talvez até mesmo devido a uma interação entre as moléculas de sílica provenientes do ligante e as moléculas de sílica existentes na superfície da fibra. Entretanto, a figura 4.26 mostra uma diminuição na tensão máxima após a queima, permanecendo ainda uma alta taxa de deformação do material. A queda na resistência após a queima deve-se à retirada do agente orgânico utilizado como aglutinante na pré-forma. Sua concentração é maior na composição da mistura do que a concentração da sílica coloidal, conferindo uma boa rigidez à pré-forma, necessária inclusive ao seu manuseio seguro. Assim sendo, sua eliminação no processo de queima, naturalmente ocasiona uma diminuição na resistência do preformado.

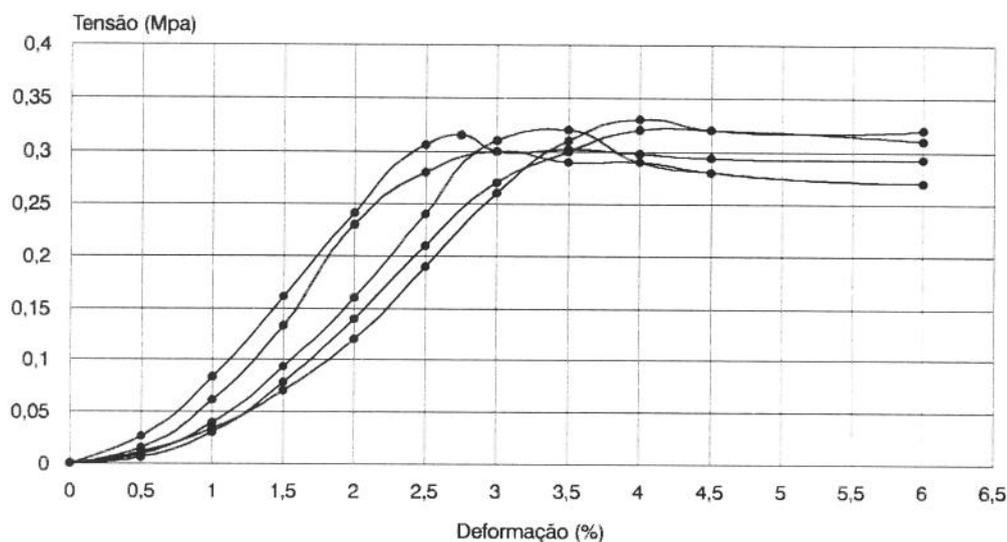


Figura 4.26 - Resistência da pré-forma com fibra AAS - queimada

A curva *tensão* versus *deformação* apresentada na figura 4.26 apresenta com maior clareza a separação entre as regiões elásticas e de ruptura da estrutura. Em todas as curvas o ponto de rompimento da microestrutura da pré-forma encontra-se razoavelmente bem definido, de tal forma que pode-se afirmar genericamente que este limite está situado em 0,25 MPa, para uma deformação máxima de 2,5 %.

Normalmente, em materiais cerâmicos submetidos a ensaios mecânicos, observa-se claramente a ocorrência de fratura frágil na estrutura, sem visualização das longas deformações vistas na figura 4.26 após a ruptura. Para o caso específico das pré-formas, observou-se que após atingida a tensão limite do material, passam a ocorrer rupturas nas camadas mais próximas aos pontos de aplicação de carga, permanecendo entretanto íntegra sua região central. A medida em que a carga é aumentada, ocorre uma propagação desta ruptura em camadas, até que se atinja o centro da pré-forma, quando toda a estrutura estará danificada.

Não foram encontradas referências bibliográficas que permitissem a comparação dos resultados encontrados no ensaio de compressão da pré-forma elaborada neste trabalho, com resultados referentes a outras pré-formas similares. As amostras disponíveis de pré-formas comerciais Carborundum e Saffil não foram suficientes para a realização de ensaios de compressão paralelos. Entretanto, de uma forma não quantitativa, pode-se afirmar que todas as pré-formas apresentam resistências similares não merecendo-se destaque de qualquer uma delas.

4.2.5 Análise microscópica das pré-formas

Foram realizados ensaios de observação em MEV de pré-formas fabricadas a partir de fibras AAS assim como das pré-formas comerciais *Saffil* e *Carborundum*. Objetivou-se aqui a observação da microestrutura do material, em particular, das regiões de contato fibra/fibra, onde deveriam estar localizadas as partículas de sílica utilizadas como ligante. Não foi possível a utilização de microscopia ótica para verificação macroscópica da estrutura fibrosa das pré-forma, permitindo assim uma avaliação da orientação sofrida pelas fibras no processamento.

Para a observação em MEV, uma pequena parte das pré-formas foi destacada e metalizada com ouro. As figuras 4.27, 4.28 e 4.29 representam respectivamente imagens obtidas das pré-formas *Saffil*, *Carborundum* e obtidas com fibra AAS.

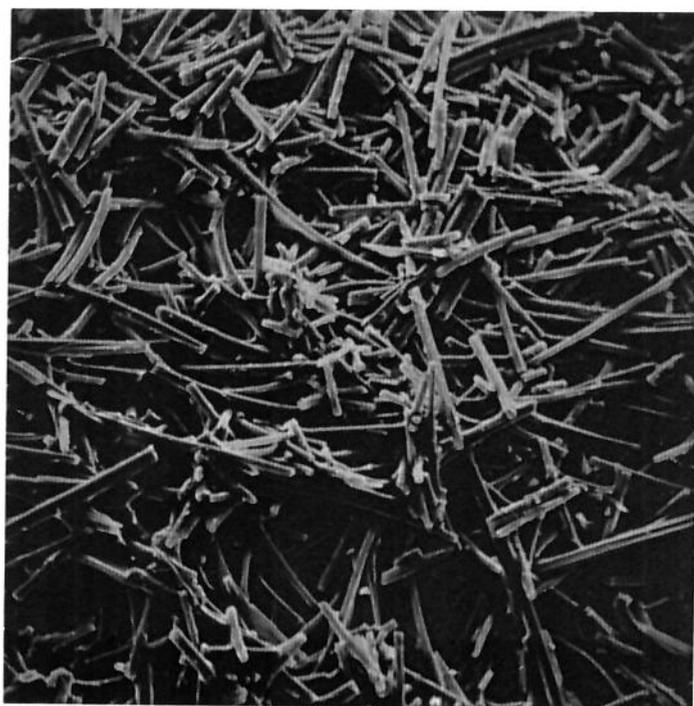


Figura 4.27 (a) - Pré-forma *Saffil* ampliada 500X MEV

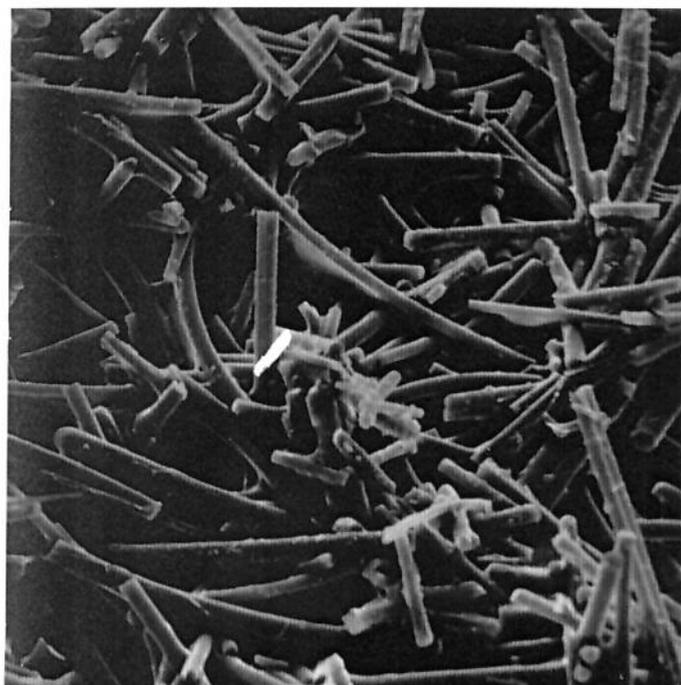


Figura 4.27 (b) - pré-forma *Saffil* ampliada 1000X MEV



Figura 4.28 (a) - pré-forma *Carborundum* ampliada 500X MEV



Figura 4.28 (b) - pré-forma *Carborundum* ampliada 1000X MEV

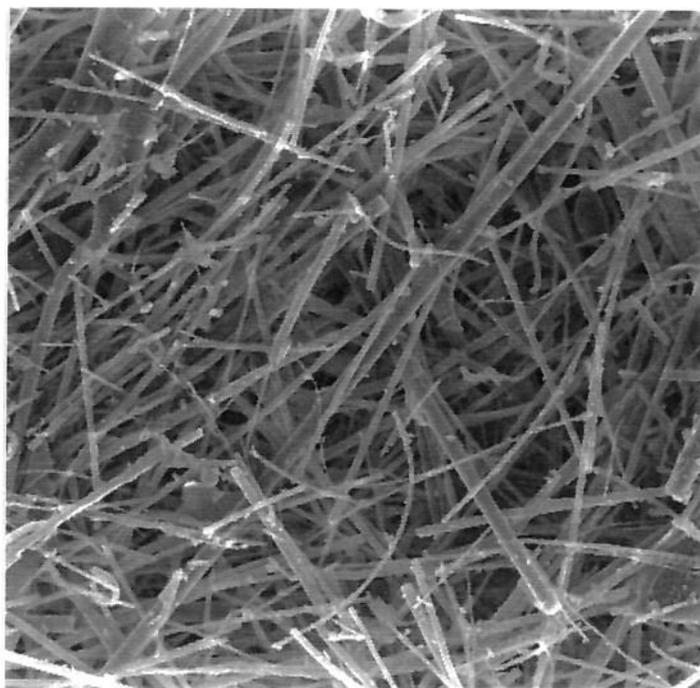
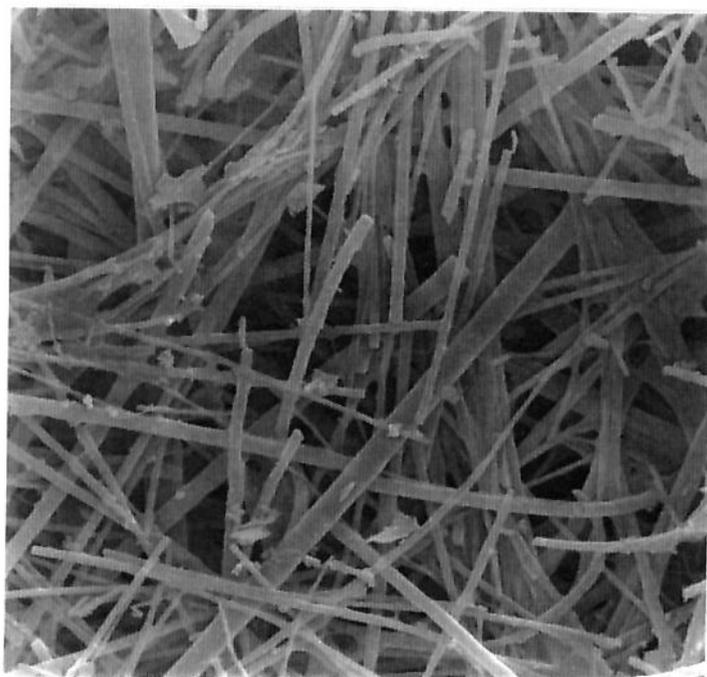


Figura 4.29 (a) - pré-forma fabricada com fibras AAS ampliada 500X MEV



• Figura 4.29 (b) - pré-forma fabricada com fibras AAS ampliada 1000X MEV

Conforme verificado nas fotos obtidas, a pré-forma feita com fibra AAS apresentou boa distribuição de fibras na sua estrutura, com aparência similar a encontrada nas outras duas pré-formas. Alguns pontos com aparência de pequenas escamas na superfície das fibras na figura 4.29 (b) aparentam ser depósitos de sílica provenientes da sílica coloidal. Idealmente estas partículas deveriam estar localizadas apenas na interface fibra/fibra. Não observou-se nas amostras da pré-forma fabricada, nenhuma orientação preferencial das fibras. Visualmente estas possuem orientação aleatória na estrutura formada.

Na pré-forma *Carborundum* foram encontradas algumas fibras com elevado diâmetro (superior a 8 μm), homoganeamente distribuídas na estrutura. Sua estrutura assemelha-se à obtida com as fibras AAS, embora sejam encontrados poucos vestígios de depósitos de sílica na superfície das fibras.

As observações feitas na pré-forma Saffil demonstraram ser esta formada por fibras de comprimento menor que as encontradas nas outras duas pré-formas. Observou-se também uma maior regularidade no diâmetro das fibras, com uma concentração localizada em torno de 3 μm . O ligante utilizado na sua fabricação é claramente visualizado nas fotos tomadas. Sua concentração deve ser superior as utilizadas nas pré-formas *Carborundum* e com fibra AAS

4.2.6 Comentários finais com relação às pré-formas

Na metodologia empregada para a fabricação das pré-formas, optou-se pela sua compactação, após a etapa de moldagem, para obtenção da porosidade final desejada. Dois métodos foram utilizados para controle deste ensaio. No primeiro método empregado, uma carga foi aplicada numa determinada velocidade até que fosse atingida uma carga final preestabelecida, após o que, esta era retirada e a pré-forma desmoldada. Utilizando-se este método para vários preformados obtidos a partir de uma mesma massa inicial, observou-se, após a secagem, uma variação significativa nas suas espessuras finais. Desta forma, as pré-formas obtidas apresentavam variação em suas densidades aparentes, com conseqüente variação de porosidade entre elas (da ordem de 10% aproximadamente).

A tentativa de utilização de cargas maiores para conseguir-se uma maior compactação e menor porosidade, também não apresentou bons resultados. Pelo observado, cargas superiores

a um certo limite provocariam deformações na estrutura da pré-forma, de tal modo que no momento da desmoldagem estas tenderiam a restabelecer sua espessura inicial.

No segundo método empregado, e adotado como padrão no transcorrer deste trabalho, uma pré-carga foi aplicada à pré-forma de modo a proporcionar um contato homogêneo entre esta e a tampa do molde, encarregado da transmissão da carga. A partir deste ponto, efetuou-se a compactação até que a pré-forma atingisse uma espessura final preestabelecida, após o que, a carga foi retirada. Várias espessuras finais foram testadas para uma mesma massa de material a ser compactada. A espessura final adotada foi aquela que propiciou um mínimo de variação dimensional nas pré-formas.

A utilização de equipamento de porosimetria de mercúrio mostrou-se bastante adequada para a caracterização das pré-formas, propiciando dados esclarecedores quanto a sua porosidade, tamanho e distribuição de poros na estrutura. Os valores encontrados para a pré-forma feita com fibras AAS e as comerciais *Saffil* e *Carborundum* indicaram uma grande similaridade morfológica entre elas. A diferença mais significativa encontrada foi a área superficial de poros da pré-forma fabricada, superior às demais. A análise das fotomicrografias da pré-forma com fibra AAS, onde verifica-se a presença de algumas pequenas escamas na sua superfície, sugere que a deposição da sílica coloidal na estrutura tenha ocorrido de forma dispersa, quando idealmente deveria estar concentrada nas interfaces fibra/fibra, ou talvez que a quantidade de sílica coloidal tenha sido demasiada.

As fotomicrografias da pré-forma *Saffil* demonstraram que esta utiliza teores ainda mais elevados de ligante inorgânico para sua aglomeração. Entretanto, são visíveis na estrutura da pré-forma excessos do ligante, o qual cobre por completo as regiões de contato entre as fibras, porém, não aparecendo na forma de escamas.

4.3 Infiltração das pré-formas

As pré-formas fabricadas a partir da fibra AAS, foram submetidas à infiltração utilizando-se processo *PIC* e *Squeeze Casting*, conforme descrito anteriormente em 3.3. Para permitir uma melhor interpretação dos resultados obtidos, foram incluídas algumas micrografias de compósito de utilização comercial consagrada em reforço de pistão diesel. O compósito comercial em questão, foi fabricado utilizando-se processo *squeeze* com infiltração de liga alumínio-silício em pré-forma elaborada a partir de fibras cerâmicas sílico-aluminosas. A amostra ensaiada é utilizada como reforço da região de contorno dos porta-anéis do pistão.

4.3.1 Compósito de uso comercial retirado de pistão diesel

As figura 4.30 e 4.31 apresentam ampliações da interface de infiltração do compósito comercial em diferentes aumentos. A figura 4.32 apresenta detalhe da presença de algumas partículas de *shot* remanescentes na sua estrutura.

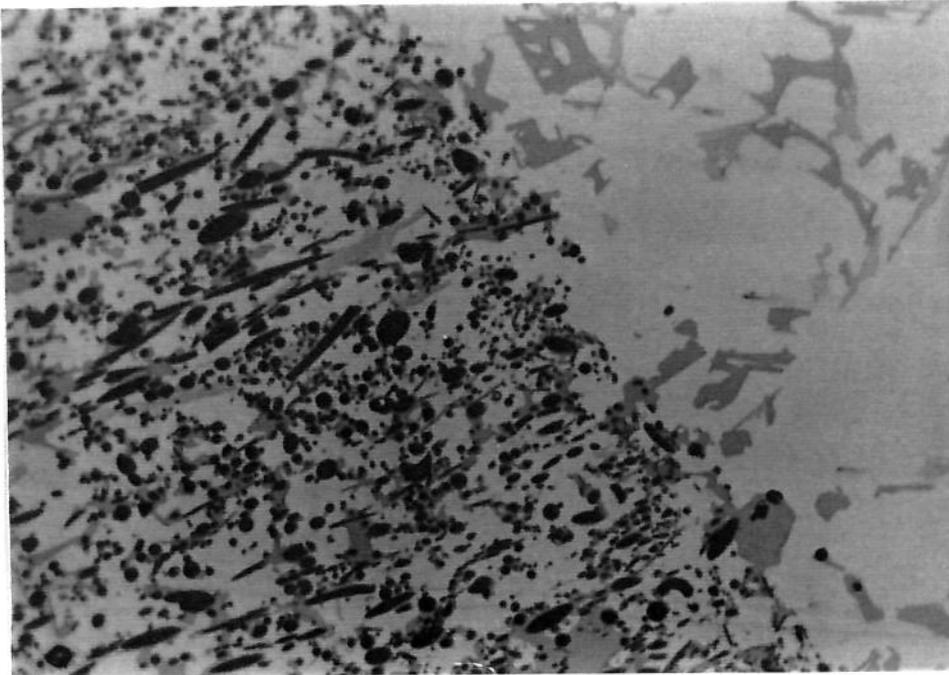


Figura 4.30 - compósito comercial de pistão diesel, interface de infiltração, aumento 390X

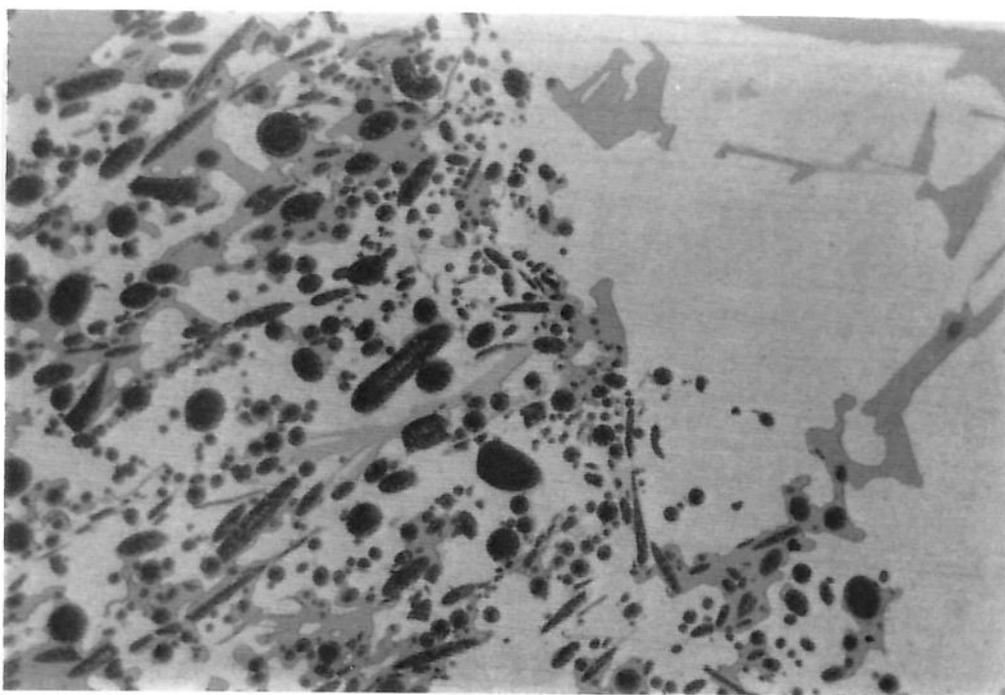


Figura 4.31 - compósito comercial de pistão diesel, interface de infiltração, aumento 780X

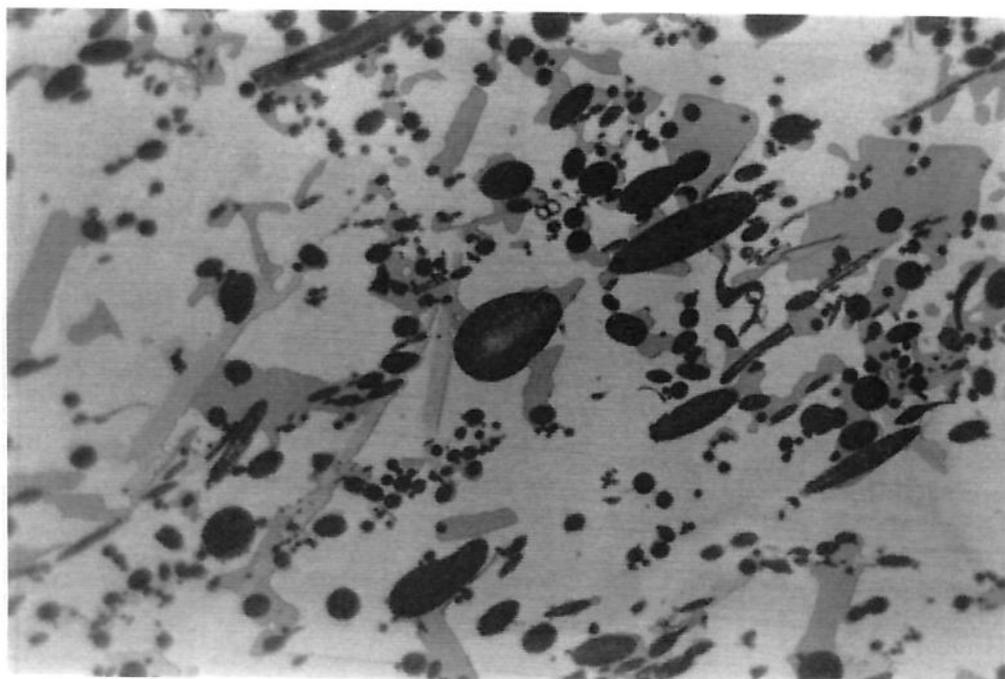


Figura 4.32 - compósito comercial de pistão diesel, detalhe de *shot* presente, aumento 780X

4.3.2 Infiltração pelo processo *Squeeze Casting*

A figura 4.33 apresenta uma ampliação de 390x feita no compósito obtido com infiltração *squeeze*. A pré-forma submetida ao processo de infiltração, foi elaborada com fibras não tratadas, ou seja, repletas de partículas de *shot*, mantendo-se inclusive o comprimento original das fibras. Estas pré-formas feitas a partir de fibras não beneficiadas objetivavam inicialmente apenas ensaios preliminares para regulagem do equipamento *squeeze*, não tendo sofrido grandes controles no processo de compactação que permitissem garantias quanto a sua porosidade e homogeneidade da estrutura. Na figura 4.33 observa-se a presença das grandes partículas de *shot* na estrutura do compósito. Pode-se observar também uma partícula de *shot*, no centro da foto, a qual foi infiltrada em seu interior pela liga metálica. Não foram detectadas porosidades na microestrutura, conforme visto na figura 4.34.

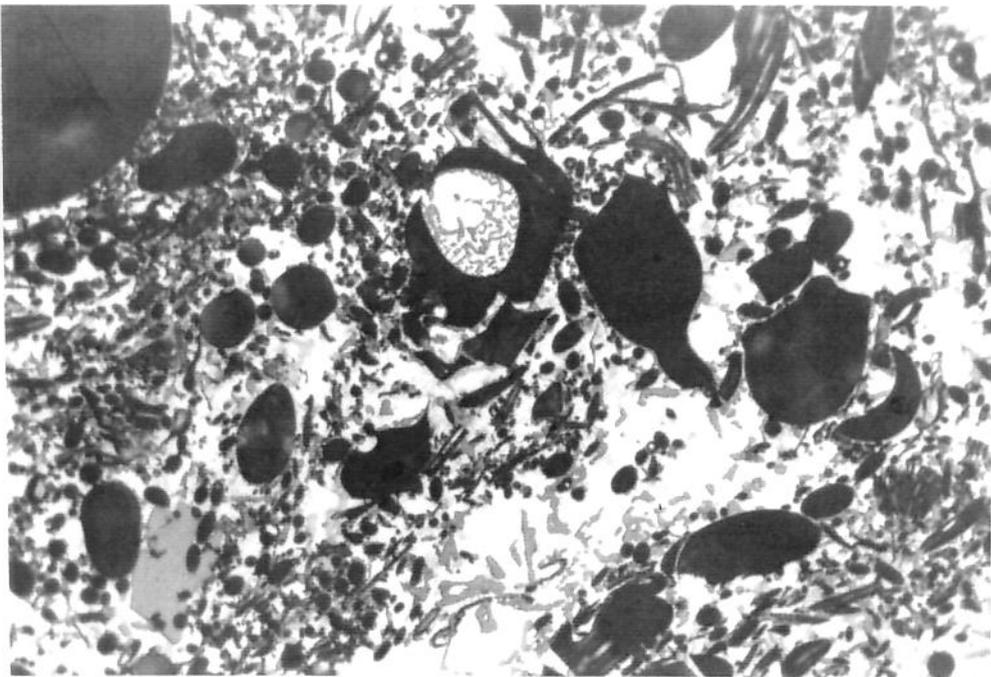


Figura 4.33 - compósito obtido em *squeeze casting*, aumento de 390X

Um problema grave encontrado na infiltração, foi a deformação significativa da interface de infiltração, por onde houve a penetração do metal líquido. Esta deformação pode ter sido provocada tanto pela excessiva pressão utilizada neste processo, como uma velocidade de aplicação de carga muito alta. Infelizmente, devido a problemas operacionais no equipamento utilizado, não foi possível a elaboração de compósitos a partir de fibras beneficiadas, conforme os objetivos deste trabalho.

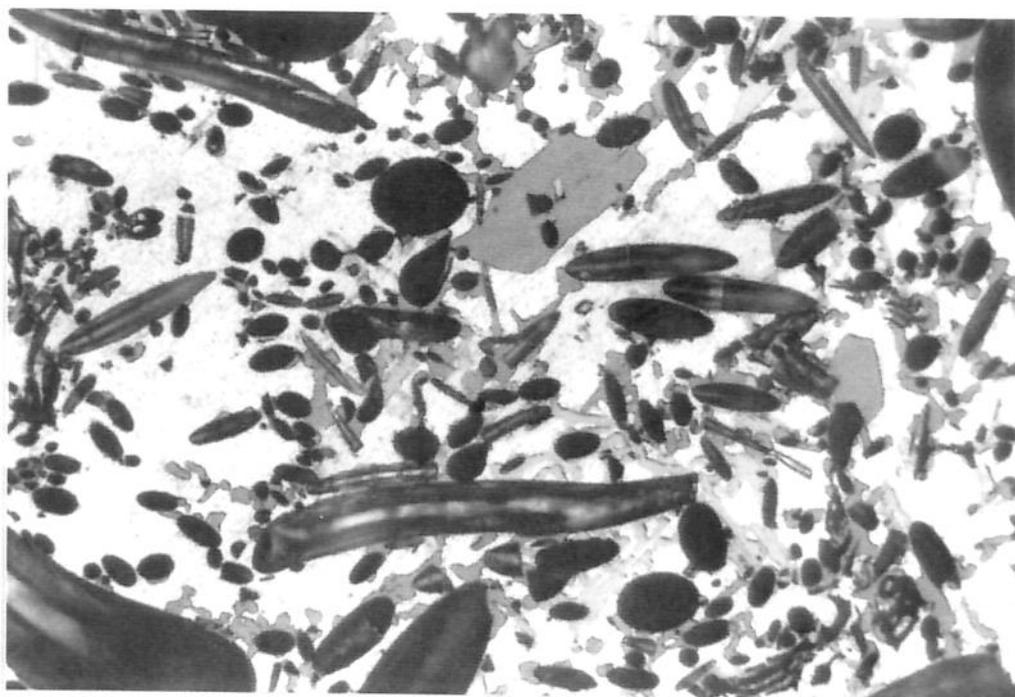


Figura 4.34 - compósito obtido por *squeeze casting*, aumento de 780X

4.3.3 Infiltração pelo processo *PIC*

A infiltração realizada em processo *PIC*, demonstrou a possibilidade de infiltração da pré-forma utilizando-se as baixas pressões do ensaio (5 MPa). Conforme o método utilizado descrito em 3.3.1, a liga de alumínio fundida foi forçada a penetrar na pré-forma com auxílio da pressão exercida na sua superfície pelo gás utilizado. A penetração realizou-se preferencialmente pela face superior da pré-forma, ocorrendo também, de forma menos intensa, pelas suas laterais (figura 4.35). As figuras 4.36 à 4.38 mostram a região de infiltração principal na interface pré-forma/alumínio, em diferentes ampliações. A figura 4.39 mostra a região de infiltração secundária, na lateral da pré-forma. A figura 4.40 constata a presença de falhas macroscópicas na porosidade da pré-forma, não detectadas pelo ensaio de porosimetria de mercúrio. Finalmente as figuras 4.41 e 4.42 mostram detalhes da região mais interna da pré-forma, distante das interfaces de infiltração.

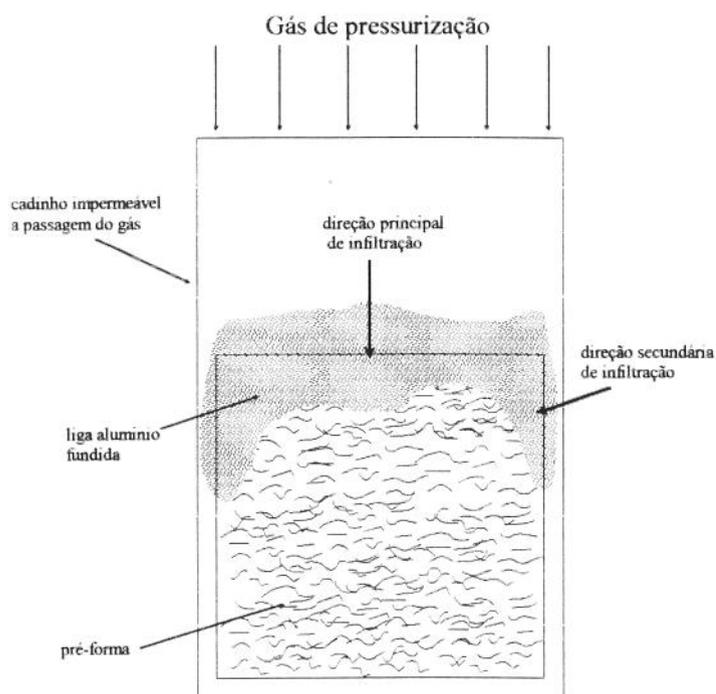


Figura 4.35 - ilustração da infiltração PIC

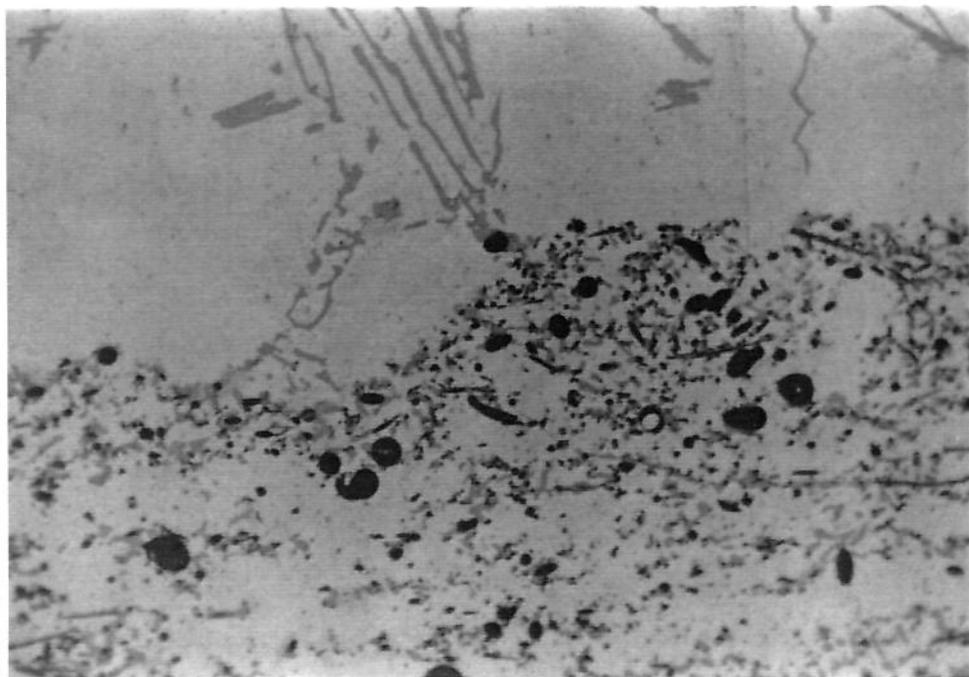


Figura 4.36 - interface principal de infiltração no processo PIC, aumento de 195X

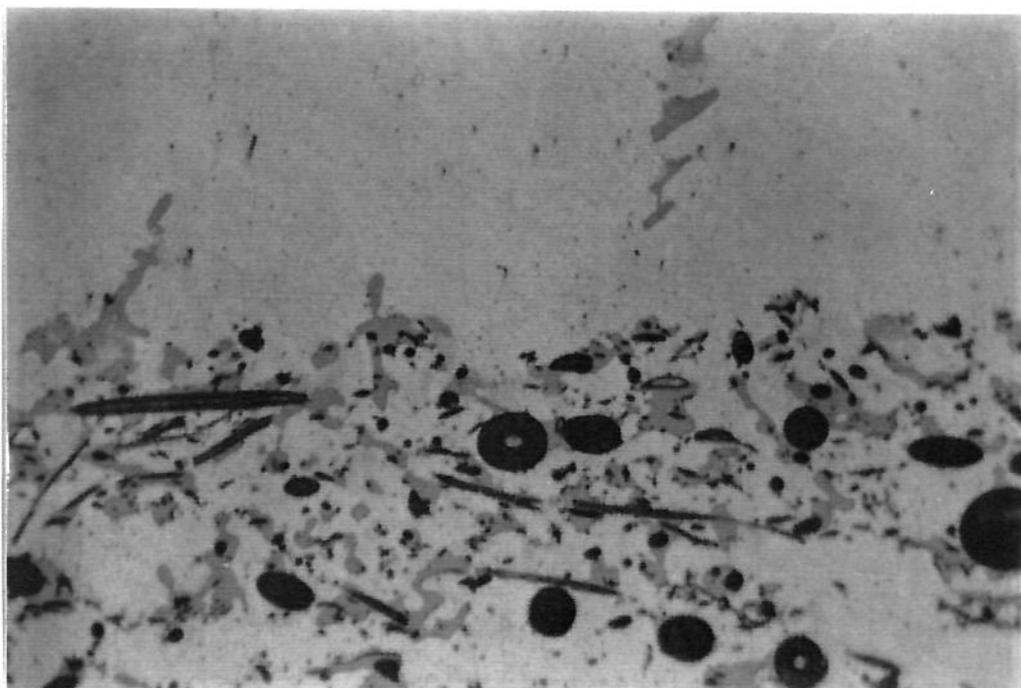


Figura 4.37 - interface principal de infiltração, aumento de 390X



Figura 4.38 - interface principal de infiltração, aumento de 780X

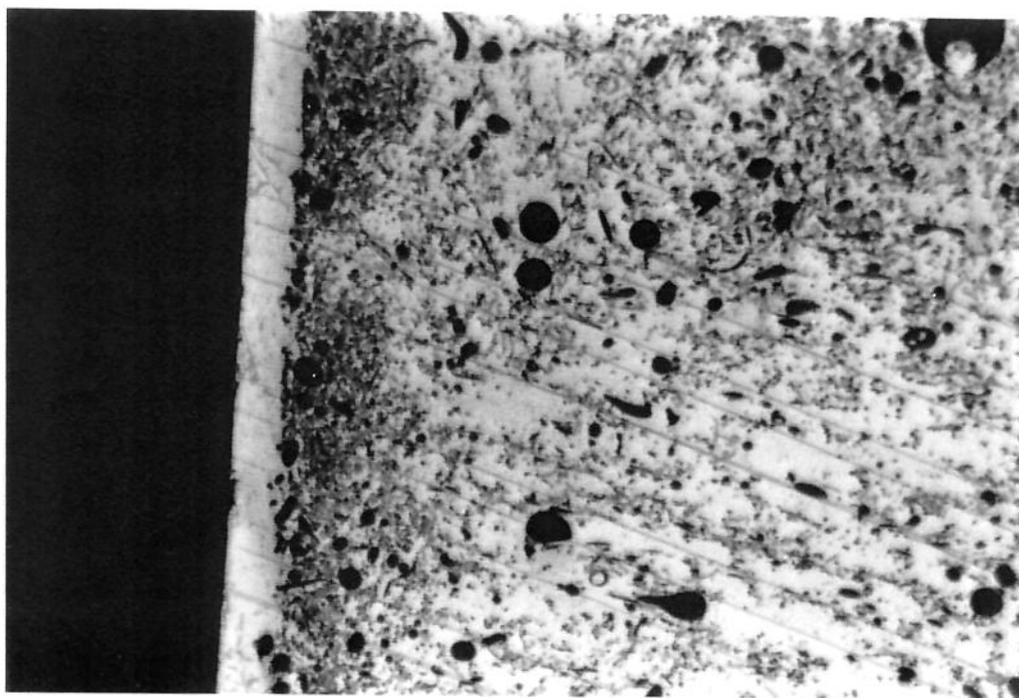


Figura 4.39 - interface secundária de infiltração, aumento de 100X

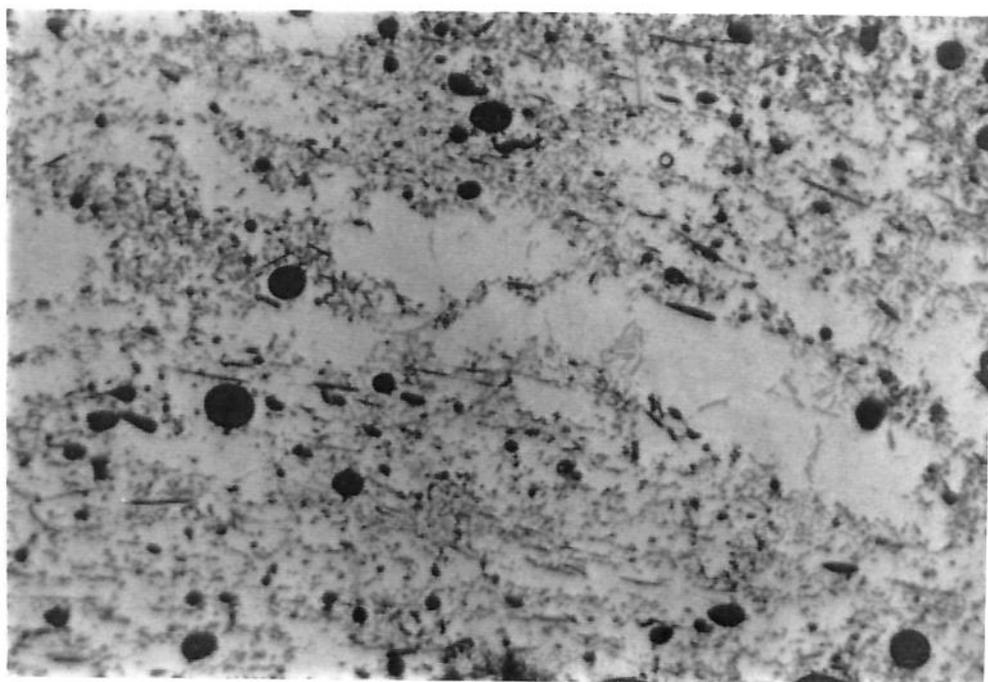


Figura 4.40 - falha na porosidade da pré-forma, aumento de 100X

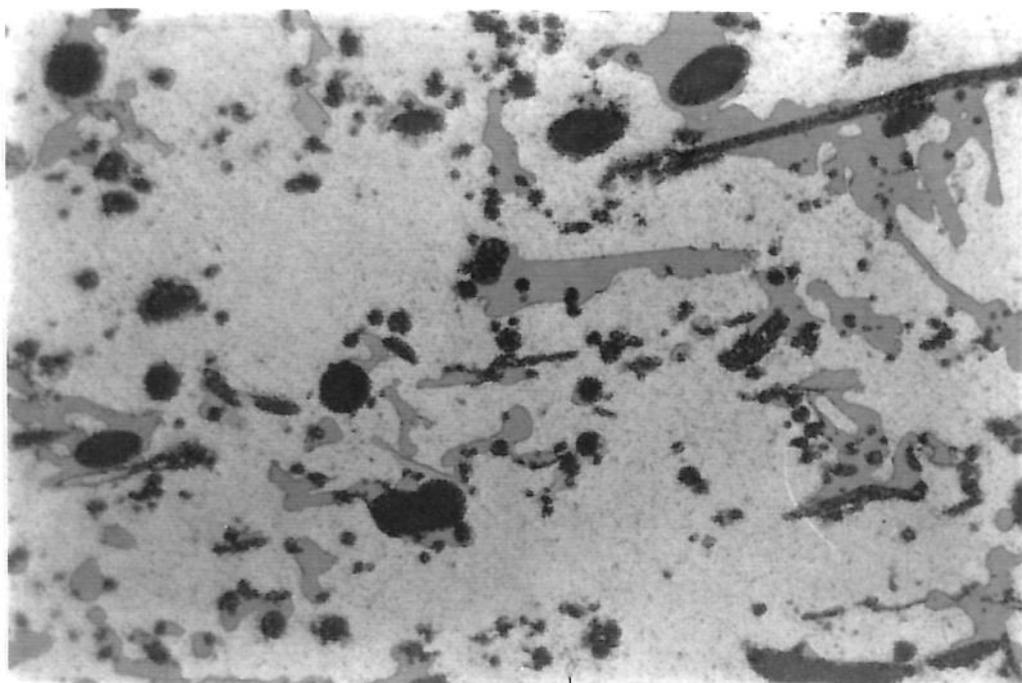


Figura 4.41 - ataque da estrutura fibrosa, aumento de 780X

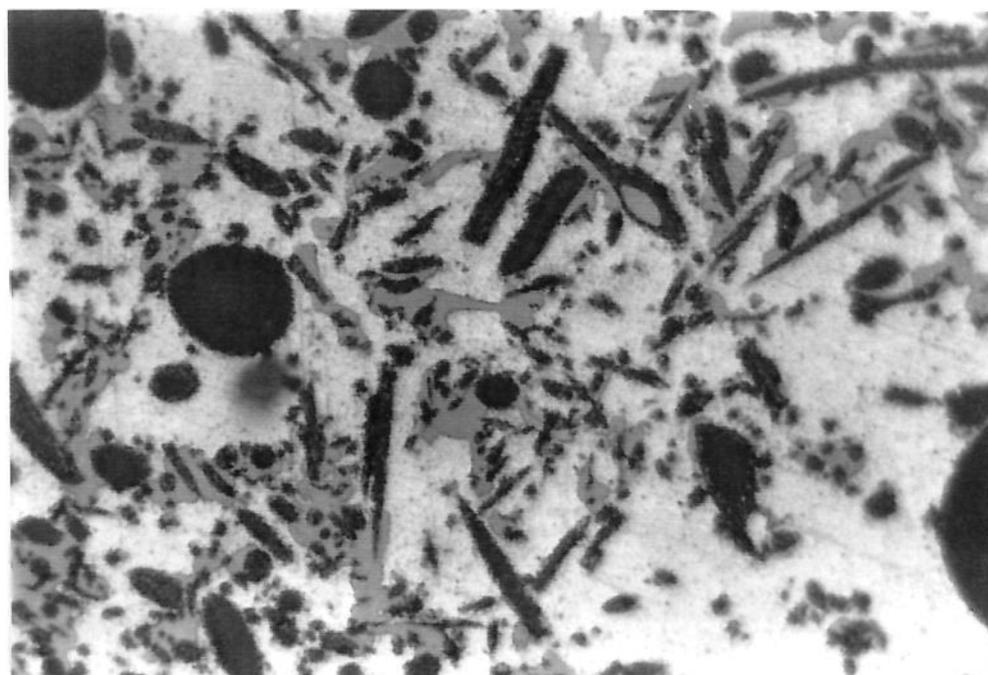


Figura 4.42 - ataque da estrutura fibrosa, aumento de 780X

4.3.4 Comentários finais com relação às infiltrações

Na análise da microestrutura do compósito comercial utilizado como reforço de pistão diesel, constata-se uma boa distribuição do arranjo fibroso na matriz metálica. Não são observadas falhas na distribuição das fibras, nem a existência de regiões com grande concentração destas. A interface de penetração do metal líquido apresenta-se ligeiramente indefinida, de tal forma não ser possível estabelecer uma separação clara entre as regiões. Não observa-se nenhuma deformação na região de interface da pré-forma. A figura 4.32 demonstra a existência de algumas partículas de *shot* na microestrutura, provavelmente resultantes de um beneficiamento incompleto da fibra utilizada. Estas partículas, entretanto, são encontradas em pequena concentração e bem dispersas na estrutura, com tamanho máximo de 20 μm .

O ensaio de infiltração via *Squeeze Casting*, realizado em pré-forma feita com fibras não beneficiadas, foi incluído apenas como registro complementar dos ensaios realizados. Observou-se uma deformação excessiva na interface de infiltração do fundido, com total amassamento da pré-forma nesta região. Não foram encontrados poros na estrutura. A figura 4.34 não revela que tenha havido qualquer espécie de ataque das fibras, ou danos sofridos à sua superfície, em função do processamento à alta pressão. Nas figuras 4.33 e 4.34 são observadas as grandes partículas de *shot* encontradas, devido ao não beneficiamento das fibras. A amostra utilizada para a infiltração *Squeeze* foi obtida utilizando-se dosagem menor de sílica coloidal na formulação da pré-forma (cerca de 2% da massa de fibra), do que a dosagem descrita na tabela 3.3. A resistência mecânica encontrada para esta dosagem foi baixa, conduzindo assim a adoção de uma maior quantidade de sílica, suficiente apenas para garantir uma resistência mínima ao manuseio e à usinagem necessária.

As fotomicrografias do compósito obtido no processo *PIC* mostram uma presença significativa de partículas de *shot* na estrutura, apesar do beneficiamento realizado nas fibras, o qual reduziu a quantidade de *shot* para cerca de 0,5 % em peso. O tamanho das partículas de *shot* foi coerente com os valores declarados em 4.1.8, não sendo encontrados tamanhos superiores a 50 μm . A presença de partículas de *shot* também pode ser constatada no compósito comercial analisado, o qual utiliza fibras cerâmicas como reforço em liga de alumínio, utilizado em pistão diesel. Considerando-se que este compósito possui aplicações de comprovada eficiência, sendo utilizado no mercado mundial automotivo, conclui-se ser

possível a convivência de alguma fração de partículas de *shot* presente nas pré-formas, com as nobres propriedades exigidas do compósito final. Estudos mais detalhados sobre a relação entre propriedades do compósito e fração residual de *shot* presente na estrutura, necessitam ser realizados de forma a solucionar esta questão.

Na figura 4.39, observa-se a infiltração ocorrida nas laterais da pré-forma, devido à passagem do alumínio fundido entre esta e as paredes do cadinho utilizado. A alta concentração de fibras próximas à superfície da pré-forma, deve-se à usinagem inadequada utilizada para ajuste de dimensão entre a pré-forma e o cadinho, a qual provocou uma deformação excessiva nesta região. Usinagens mais cuidadosas e específicas para este tipo de material devem ser realizadas de forma a sanar este problema em ensaios futuros.

Na figura 4.40 observa-se a presença de falhas na porosidade da pré-forma. Estas falhas são encontradas em alguns locais do preformado e seriam identificadas como poros macroscópicos, com tamanho superior ao nível de detecção do ensaio de porosimetria de mercúrio. Estas falhas são prejudiciais a integridade do compósito final, e são encontradas em regiões afastadas da superfície da pré-forma, indicando serem resultado de má acomodação das fibras na moldagem. Acredita-se que o principal responsável pela existência destas macroporosidades tenha sido a falta de controle no processo de moldagem adotado. Neste trabalho, utilizou-se adição manual da mistura fibra/ligantes no interior do molde conforme descrito em 3.2.2, de tal forma que foram necessários de 20 a 30 carregamentos até que a moldagem se completasse. Pequenos descuidos cometidos nesta adição, em particular a adição demasiadamente concentrada em regiões localizadas da pré-forma, provocaram o aparecimento de vazios na estrutura. Idealmente o processo de adição da mistura ao molde deveria ser realizado de forma contínua e homogênea, na mesma velocidade com que a água da mistura é succionada pelo vácuo utilizado. Um processo mecanizado de adição tornar-se-ia então, fator importante na garantia da qualidade final do preformado.

As figuras 4.41 e 4.42 indicam a possibilidade de que algum ataque tenha sido provocado às fibras da pré-forma. Observa-se uma possível degradação na superfície das fibras, provocada talvez por um tempo prolongado de exposição do compósito a altas temperaturas. Entretanto em função apenas da análise visual realizada em microscopia ótica, é prudente aguardar estudos mais aprofundados para averiguação desta hipótese.

Capítulo 5

Conclusões

As fibras cerâmicas sílico-aluminosas utilizadas neste trabalho possuem semelhanças morfológicas e de propriedades com fibras *Saffil* de alto teor de alumina, usualmente empregadas como elemento de reforço em compósitos de matriz metálica. Assim como as fibras *Saffil*, estas apresentam formato cilíndrico e superfície lisa e isenta de defeitos. Sua composição química, equilibrada entre teores semelhantes de alumina e sílica, pode ser considerada como um desafio à sua aplicação como reforço de ligas de alumínio, visto serem conhecidas as reações adversas existentes entre este metal e a sílica, problema este não encontrado na utilização de fibras *Saffil*, as quais apresentam reduzidos teores de sílica em sua composição. A utilização de sílica coloidal como ligante inorgânico das pré-formas, pode ser considerada como fator negativo para sua utilização em ligas de alumínio pelos mesmos motivos citados, embora várias referências citem a utilização de sílica como ligante de pré-formas similares à elaborada neste trabalho, para uso em matriz de alumínio, com boas propriedades finais no compósito obtido. Segundo a bibliografia consultada, estas semelhanças encontradas na pré-forma elaborada, com outras de uso comercial, possibilitam a obtenção de compósitos metálicos com propriedades similares, com vantagens relacionadas a diminuição de custo oferecida por estas fibras.

As fibras apresentam quantidades excessivas de partículas não fibriladas (*shot*) em sua estrutura, dificultando bastante sua utilização imediata e exigindo um beneficiamento prévio das fibras. Mais da metade do material fibroso fornecido pelo fabricante é composto por estas partículas, as quais podem apresentar tamanhos superiores a 300 μm . O processo de beneficiamento utilizado foi suficiente para a redução substancial destas partículas, sem entretanto conseguir eliminá-las por completo. Considerando-se que não foi realizada nenhuma

otimização no processo de beneficiamento proposto, considera-se que os resultados obtidos na eliminação das partículas foi satisfatório, quando cerca de 99% das partículas foi eliminada, em todas as fibras submetidas ao beneficiamento.

A metodologia empregada para a determinação da porosidade mostrou-se de grande utilidade para avaliação e comparação de resultados entre as diversas pré-formas analisadas. O equipamento de porosimetria de mercúrio, além de fornecer informações quanto a porosidade do material, analisa também a distribuição do tamanho dos poros e sua área superficial, fatores necessários para uma avaliação completa do preformado. Pelos resultados de porosimetria encontrados, as pré-formas elaboradas com fibra AAS apresentaram propriedades bastante similares às obtidas com pré-formas comerciais *Saffil* e *Carborundum*, com uso consagrado em reforço de ligas de alumínio, particularmente em pistão diesel.

As fibras cerâmicas sílico-aluminosas apresentam uma estrutura amorfa no estado natural de recebimento. Sua exposição à temperaturas elevadas possibilita a formação de cristais de mulita e cristobalita, os quais podem ser danosos a integridade morfológica das fibras quando presentes em grandes quantidades. Os ensaios de análise térmica diferencial (ATD) indicaram que as fibras podem ser submetidas com segurança à temperaturas inferiores a 1000 °C, sem risco de perda de sua estrutura amorfa.

A utilização de compactação como forma de controle da porosidade das pré-formas mostrou-se um método eficiente, mas limitado. Pelos valores encontrados, para cada distribuição de comprimento de fibras utilizada, existe uma densidade final ideal de empacotamento, não sendo possível variações expressivas em torno deste valor com variação apenas da carga aplicada na compactação. Desta forma, para que se possa obter uma porosidade desejada, é necessário um rígido controle no comprimento das fibras de modo a garantir o empacotamento apropriado da estrutura. A formulação utilizada para a fabricação das pré-formas possibilitou um meio relativamente fácil e eficiente de conseguir-se uma agregação homogênea entre fibras e ligantes, permitindo assim a utilização deste processo de forma reprodutível.

Os ensaios de infiltração das pré-formas, realizados com processo *Squeeze Casting* e *PIC*, demonstraram a possibilidade de utilização destas para este fim. Embora os compósitos

obtidos nos dois processos possam ainda ser otimizados, os resultados encontrados são considerados satisfatórios, em função dos objetivos propostos neste trabalho. Evidencia-se desta forma a possibilidade de utilização das pré-formas elaboradas com fibra AAS como elemento de reforço em compósitos de matriz metálica, obtidos por infiltração do metal fundido na estrutura da pré-forma.

Sugestões para próximos trabalhos

Algumas sugestões para a elaboração de futuros trabalhos foram levantadas no transcorrer desta tese, as quais acredita-se, permitirão a continuidade necessária ao completo desenvolvimento do tema abordado.

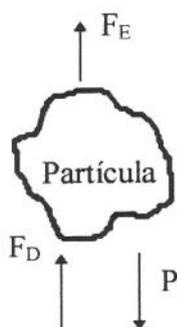
- **Beneficiamento das fibras** - Estudos sobre a otimização da energia envolvida no processo de cisalhamento adotado para quebra da ligação fibra/*shot* de forma a evitar a redução excessiva no comprimento das fibras. Pesquisa sobre novos métodos para a quebra da ligação fibra/*shot* que propiciem um mínimo de diminuição no comprimento das fibras, como por exemplo a utilização de ultrassom. Estudos mais detalhados sobre a cinemática de separação fibra/*shot* em meio aquoso valendo-se da diferença na velocidade de arraste entre eles. Estudos sobre a possibilidade de utilização deste processo cinemático para seleção de fibras com distribuição de diâmetro menos dispersa. Pesquisas sobre metodologias que permitam uma avaliação e medição em partículas de shot remanescentes na fibra beneficiada.
- **Porosidade** - Estudos sobre o comportamento da mistura fibras/ligantes quando submetida a processos de compactação para controle da porosidade. Relação existente entre o comprimento das fibras e a porosidade obtida na compactação da mistura. Pesquisas sobre técnicas e metodologias de ensaio que possibilitem uma averiguação da existência de macroporos (falhas) na estrutura fibrosa da pré-forma, como por exemplo o uso de tomografia computadorizada.
- **Ligante inorgânico** - Estudos sobre a mínima quantidade de sílica coloidal necessária para promover uma adequada resistência à pré-forma, suficiente para sua usinagem e para

resistência às pressões de infiltração. Pesquisas sobre a possibilidade de ligação entre as fibras utilizando-se outros ligantes inorgânicos não derivados de sílica, como por exemplo, alumina e zircônia coloidal, utilizados em processos similares de floculação em meio aquoso.

Anexo I

Modelagem utilizada na separação fibra/shot

Para uma partícula qualquer submersa num meio fluido e submetida a uma força de arraste F_D vertical para cima, temos da teoria geral para escoamento de fluidos ao redor de corpos submersos que :



$$F_D = 1/2 \cdot C_D \cdot d_f \cdot v^2 \cdot A \quad (1)$$

$$P = m \cdot g = d_p \cdot V_p \cdot g \quad (2)$$

$$F_E = d_f \cdot V_p \cdot g \quad (3)$$

Onde :

F_D = força de arraste atuando na partícula, paralela a direção de escoamento

P = peso da partícula

F_E = força de empuxo atuando na partícula

C_D = coeficiente de arraste ou resistência

d_f = densidade do meio fluido

v = velocidade do fluido

A = área da partícula submetida à força F_D

m = massa da partícula

g = aceleração da gravidade

d_p = densidade da partícula

V_p = volume da partícula

No equilíbrio cinemático temos $F_D + F_E = P$ e desta forma, pelas equações (1),(2),(3), a velocidade v para que a partícula permaneça em repouso seria :

$$v^2 = \frac{2.V_p.g.(d_p-d_f)}{C_D.A.d_f} \quad (\text{Equação geral da partícula}) \quad (4)$$

Considerando a partícula como uma esfera, temos :

$$V_p = \pi/6.d^3 \quad \text{e} \quad A_p = \pi.d^2/4 \quad \text{onde } d = \text{diâmetro da esfera}$$

Substituindo na equação geral da partícula (4), obteremos para a velocidade v :

$$v^2 = \frac{4.g.(d_p-d_f)d}{3.C_D.d_f} \quad (\text{Equação geral da esfera}) \quad (5)$$

Para o caso da partícula ser um cilindro, teremos :

$$V_p = \pi.d_2.L/4 \quad \text{e} \quad A_p = d.L \quad \text{onde ,}$$

d = diâmetro do cilindro

L = comprimento do cilindro

Então, ficaremos para a equação da velocidade v :

$$v^2 = \frac{2.g(d_p-d_f)\pi.d}{C_D.d_f.4} \quad (\text{Equação geral do cilindro}) \quad (6)$$

Admitindo-se que o número de Reynolds (Re) seja muito baixo (inferior a 1) para a situação em questão, podemos com boa aproximação admitir que C_D é linear nesta região. Dos dados encontrados na literatura para o coeficiente de resistência C_D em função de Re em esferas e cilindros podemos obter as equações parametrizadas abaixo :

$$C_D = 26,485.Re^{-0,94} = \frac{26,485.\mu^{0,94}}{(d_f.v.d_p)^{0,94}} \quad (\text{Esfera}) \quad (7)$$

$$C_D = 9,922 \cdot Re^{-0,779} = \frac{9,922 \cdot \mu^{0,779}}{(d_r \cdot v \cdot d_p)^{0,779}} \quad (\text{Cilindro}) \quad (8)$$

Onde μ = viscosidade dinâmica (ou absoluta) do meio fluido

Desta forma, substituindo (7) e (8) em (5) e (6) respectivamente, as equações para a esfera e cilindro ficarão :

$$\text{Esfera : } v^{1,06} = \frac{4 \cdot g \cdot (d_p - d_r)}{79,455 \cdot d_r^{0,06} \cdot \mu^{0,94}} \cdot d^{1,94} \quad (9)$$

$$\text{Cilindro : } v^{1,221} = \frac{2 \cdot \pi \cdot g \cdot (d_p - d_r)}{39,688 \cdot d_r^{0,221} \cdot \mu^{0,779}} \cdot d^{1,779} \quad (10)$$

Admitindo-se água como sendo o meio fluido e condições padrões a 25 °C , teremos :

$$g = 9,8066 \text{ m/seg}^2 = 980,66 \text{ cm/seg}^2$$

$$\mu (25 \text{ °C}) = 0,8904 \text{ centipoise} = 8,904 \cdot 10^{-3} \text{ g/seg.cm}$$

$$d_p = 2,7 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{informação de catálogo do fabricante})$$

$$d_r (25 \text{ °C}) = 0,9970 \text{ g/cm}^3$$

Substituindo estes valores em (9) e (10), as equações gerais para esfera e cilindro ficarão expressas na forma abaixo :

$$\text{ESFERA} \quad \boxed{v^{1,06} = 7114,43 \cdot d^{1,94}} \quad (11)$$

$$\text{CILINDRO} \quad \boxed{v^{1,221} = 10466,83 \cdot d^{1,779}} \quad (12)$$

Onde os diâmetros devem ser expressos em centímetros e a velocidade em cm/min .

Referências Bibliográficas

- AFONSO, A., FERRAN, G., CHI, F. Development of Fiber Reinforced Aluminum Alloy for Diesel Piston Applications. *SAE Technical papers series*, n.910632, 11 páginas, 1991.
- ARONSON, R.B. Metal - Matrix Composites - Materials of the Future. *Machine Design*, n.8, p.68-73, August 1985.
- BARROWS, G.L., CHEN, S.H., SHEMANSKI, L. Product Stewardship Program. *American Ceramic Society Bulletin*, v.72, n.7, pg.28-34, 1993.
- BAST, R. Organic Additives for Dry Pressing. *Interceram*, v.39, n.6, pg.13-14, 1990.
- BEECHER, S.C., DINWODDIE, R.B. Modeling the Thermal Conductivity of Fiber-Reinforced Ceramic Composites. In: CERAMIC ENGINEERING SCIENCE, 1993. *Proceedings...*, 1993, v.14, n.9-10, pg.1058-1065.
- BENNISON, S.J. Grain Growth. *Ceramics and Glasses of the Engineered Materials Handbook*, v.4, pg.304-311, 1991.
- BERNUTH, G.V. Sample Preparation and Particle Measurement. *Ceramic Technology International*, pg.151-154, 1992.
- BIKKER, A., KONERT, M. Analysis of BCR Samples Using Laser Diffraction Spectrometer. *Ceramic Technology International*, pg.165-168, 1993.
- BOUSFIELD, B. Ceramic Surface Preparation - Microscopy Analysis. *Ceramic Technology International*, pg.133-136, 1992.
- BROOKS, D.E. Ceramic Fibers Take on New Tasks. *Materials Engineering*, pg.35-37, november 1985.

- CARBORUNDUM. New High Temperature Ceramic Fiber Blanket Providing High Strength and Low Shrinkage in Kiln Operation. *Industrial Heating*, 1 página, november 1986.
- CAZOLI, J.C. As Vantagens da Fibra Cerâmica. *Revista do Frio*, pg.56-57, outubro 1978.
- CERDAN, J.M., BOYMEL, P.M., BAILEY, D.J. New Ceramic Fiber Insulating Composites for High Temperature Aerospace Applications. In: PACIFIC CONFERENCE FORUM ON AEROSPACE APPLICATIONS OF CERAMIC MATERIALS, 10, 1988. *Proceedings...*, American Ceramic Society, 1988. 23páginas.
- CHEESEMAN, K.A. The Use of Amorphous Ceramic Fibres in Coatings. *Paint & Resin*, 2 páginas, february 1988.
- CHI, F.K., ROSENKRANTZ, R. Piston Material Enhanced with Ceramic Fibers., *Diesel Progress North American*, p.69, june 1986.
- CHI, F.K., MAIER, R.D., KRUCEK, T.W., BOYMEL, P.M. Short Aluminosilicate Fiber Reinforced Aluminum Alloy. pg.2499-2457
- COOK, C.R., YUN, D.I., HUNT, W.H. System Optimization for Squeeze Cast Composites. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADVANCES IN CAST REINFORCED METAL COMPOSITES, 9, 1988. *Proceedings...*, Department of Materials, Science and Engineering. The University of Liverpool, 1988. pg.195-204.
- D.B.LEISER. *Alumina Chemicals : Science and Technology Handbook*. 1ed. Reading: The American Ceramic Society, Inc., 1990. Section IV: Space Vehicle Thermal Protection, pg.525-530.
- DAGANI, R. Ceramic Composites Emerging as Advanced Structural Materials. *C&EN*, n.1, pg.7-12, feb.1988.
- DAS, A.A., CLEGG, A.J., ZANTOUT, B. Enhancement in the properties of a squeeze-cast aluminum magnesium alloy containing delta-alumina fibre. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADVANCES IN CAST REINFORCED METAL COMPOSITES, 9, 1988. *Proceedings...*, Department of Materials, Science and Engineering. The University of Liverpool, 1988. pg.217-224.

- DELOBEL, J. Contributions des fibres ceramiques aux nouvelles technologies. *L'industrie Ceramique*, n.720, pg.569-571, setembro 1978.
- DEREN, G.W. Reheat Furnace for Superalloys and Titanium Alloys Redesigned with Ceramic Fiber Lining for More Efficient Processing. *Industrial Heating*, p.43-45, abril 1989.
- DIETRICH, P., KRÖNERT, W. The Effect of Different Gas Atmospheres on Ceramic Fibre Materials. *Interceram*, v.3, n.31, 1982.
- DINWOODIE, J. Automotive Applications for MMC's Based on Short Staple Alumina Fibres. *SAE Technical Paper Series*, n.870437, 11 páginas, 1987.
- DONOMOTO, T., FUNATANI, K., MIURA, N., MIYAKE, N. Ceramic Fiber Reinforced Piston for High Performance Diesel Engines. *Society of Automotive Engineers Paper*, n.830252, 11 páginas, 1983.
- DURANT, Y. Short Ceramic Reinforcing Fibres. *British Ceramic Review*, n.72, pg.41, december 1987.
- ELTZROTH, J.M. Fuel Savings with Ceramic Fiber Covers for Computerized Soaking Pits. *Industrial Heating*, pg.37-39, december 1989.
- FISHER, G. *Alumina Chemicals : Science and Technology Handbook*. 1ed. Reading: The American Ceramic Society, Inc., 1990. Section IV: Alumina as a Composite Material, pg.353-363.
- FISHER, R.E. The Application of Crystalline Ceramic Fiber to Steel Reheating Furnaces. In: INTERNATIONAL FORUM ON ADVANCES IN REFRACTORIES TECHNOLOGY, 5, 1988. *Proceedings...*, American Ceramic Society - Advances in Refractory Technology, 1988, v.4, p.149-171.
- FRYATT, J. Production, Properties and Applications for Ceramic Fibres. In: PIRA PAPER AND BOARD DIVISION SEMINAR ON HIGH PERFORMANCE FIBRES AND STRUCTURES, 2, 1988. *Proceedings...*, 9 páginas.
- FUKUNAGA, H. Squeeze Casting Processes for Fiber Reinforced Metals and Their Mechanical Properties. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADVANCES IN CAST

- REINFORCED METAL COMPOSITES, 9, 1988. *Proceedings...*, Department of Materials, Science and Engineering. The University of Liverpool, 1988. pg.101-107.
- GANZ, R., KRÖNERT, W. Crystallisation Behaviour of High Temperature Ceramic Fibres of the Al_2O_3 - SiO_2 System. *Interceram*, v.31, n.2, p.136-144, 1982.
- GREGOLIN, E.N., MELLO, M.C.A., SANTOS, R.G., MERKLE, J., MENDES, P.A. Pré-Formas de Fibras Cerâmicas para aplicação em compósitos de Matriz Metálica (CMM). Em: 37º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 5, 1993. *Anais...*, Associação Brasileira de Cerâmica, 1993. v.II, pg.972-979.
- GURGANUS, T.B., GILLILAND, R.G., HUNT, W.H. Composites Technology-Parameters Influencing Production, Properties and Use:I. *Industrial Heating*, p.46-50, february 1990.
- HENNING, W., MIELKE, S., MELZER, C. Promessa na fabricação de peças de motores de explosão. *Revista IPESI - Metal Mecânica*, pg.40-44, set/out 1992.
- HERMANSSON, L. Organics Removal. *Ceramic and Glasses of the Engineered Materials Handbook*, v.4, pg.135-139, 1991.
- HORSFALL, I., CUNDY, S.J. A Process for the Fabrication of Ceramic Fiber Reinforced Titanium Aluminide. In: 16th ANNUAL CONFERENCE ON COMPOSITES AND ADVANCED CERAMIC MATERIALS, 1992. *Proceedings...*, Ceramic Engineering & Science, 1992, v.13, n.(9-10), pg.605-613.
- HURLEY, P.W. XRF Analysis in Ceramics. *Ceramic Technology International*, pg.149-151, 1993.
- JOHNS-MANVILLE CORP. Production and Use of Wet Molded Refractory Fiber Products. *Industrial Heating*, pg.40-42, may 1980.
- KARNITZ, M.A., CRAIG, D.F., RICHLIN, S.L. Continuous Fiber Ceramic Composite Program. *Ceramic Bulletin*, v70, n.3, pg.430-435, 1991.
- KENDALL, K. Fundamentals of Ceramic Processing. *Ceramic Technology International*, pg.159-160, 1992.

- KERWIEN, S.C., PAPTREFON, G. Guide to Information Sources and Standards. *Ceramic and Glasses of the Engineered Materials Handbook*, v.4, pg.38-40, 1991.
- KIM, I., HENNICKE, H.W. Al₂O₃ Matrix Composites with Different Fillers by Melt Oxidation of the Al-Alloys. *Cfi/Ber. DKG*, v.70, n.8, pg.408-411, 1993.
- KINSMAN, B.Q., CHERIEL, J.L. Environmental and Health Aspects of Glass Furnace Repairs. In: CERAMIC ENGINEERING SCIENCE, 1988. *Proceedings...*, 1988. n.9, v.(3-4), pg.159-167.
- KO, F.K. Preform Fiber Architecture for Ceramic-Matrix Composites. *Ceramic Bulletin*, v.68, n.2, pg401-414, 1989.
- KREBS, R., KRÖNERT, W. Experiences with Ceramic Fibre Linings in Industrial Kilns. In: 32nd INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON REFRACTORIES, 10, 1989. *Proceedings...*, Special Issue of Interceram - Refractories in the Ceramic Industry, Aachen 1989, p.87-90.
- KRIETZ, L.P. Monolithic and Fibrous Refractories. *Ceramics and Glasses of the Engineered Materials Handbook*, v.4, pg.910-917, 1991.
- LASDAY, S.B. New High Purity Fiber Composite Systems Specially Processed to Provide Optimum Insulating Performance. *Industrial Heating*, pg.28-32, february 1990.
- LEWIS, C.F. The Exciting Promise of Metal-Matrix Composites. *Materials Engineering*, v.103, n.5, p.33-37, may 1986.
- LONERO, R.M. Recent Advances in Ceramic-Fiber Technology. *Ceramic Bulletin*, pg.1000-1009, 1983.
- LOPES, A.B., SIMÃO, L.C. Fibras Cerâmicas a base de Zircônia - Tecnologia e Aplicação. Em: 33^o CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 5, 1988. *Anais...*, Associação Brasileira de Cerâmica, 1988. v.2, pg.787-803.
- MACKENZIE, J.D. *Ultrastructure processing of ceramics, glasses, and composites*. 1 ed. Reading: A Wiley-Interscience publication. John Wiley & Sons, Inc, 1984. Chapter 3: Applications of Sol-Gel Methods for Glass and Ceramics Processing, pg.15-26.

- MAIER, R.D., SMALC, M.D., KRUCEK, T.W., BUDINGER, B.O., CHI, F.K. Fatigue Behavior of Squeeze Cast Metal Matrix Composites for Diesel Pistons. *SAE Technical Paper Series*, n. 920456, 8 páginas, 1992.
- MALGHAN, S.G., DRAGOO, A.L. Characterization of Ceramic Powders. *Ceramic and Glasses of the Engineered Materials Handbook*, v.4, pg.65-74, 1991.
- MARTINS, R., GOLDENSTEIN, H. Equipamento de Laboratório para Infiltração de Preformados Cerâmicos por Metais Líquidos Utilizando-se Médias Pressões. Em: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA METALÚRGIA E DE MATERIAIS, 10, 1994. *Anais...*, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1994.
- McENTIRE, B.J. Dry Pressing. *Ceramic and Glasses of the Engineered Materials Handbook*, v.4, pg.141-146, 1991.
- MCHALE, A.E. Processing Additives. *Ceramics and Glasses of the Engineered Materials Handbook*, v.4, pg.115-121, 1991.
- MELLO, M.C.A., GREGOLIN, E.N., SANTOS, R.G., MERKLE, J., MENDES, P.A.B. Uso de Fibras de $Al_2O_3-SiO_2$ na Aplicação em Pré-Formas para Compósitos de Matriz Metálica. Em: III CNNEM - CONGRESSO DE ENGENHARIA MECÂNICA NORTE-NORDESTE, BELÉM-PA, 6, 1994. *Anais...*, 1994, pg.610-614.
- MELLO, M.C.A., SANTOS, R.G., GREGOLIN, E.N. Preformados de Fibras do Sistema $Al_2O_3-SiO_2$ para obtenção de Compósitos de Matriz Metálica. Em: 11^o CBECIMAT-CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 12, 1994. *Anais...*, pg.1211-1214.
- MELLO, M.C.A., SANTOS, R.G., GREGOLIN, E.N. Análise Micro Estrutural de um Compósito obtido por Infiltração de alumínio em Preformado Fibrocerâmico. Em: 11^o CBECIMAT-CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 12, 1994. *Anais...*, pg.1207-1210.
- MELLO, M.C.A., GREGOLIN, E.N., SANTOS, R.G., MERKLE, J., MENDES, P.A.B. Pré-formas de Fibras de $Al_2O_3-SiO_2$ para o Reforço de Ligas Metálicas Não-ferrosas. Em: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA METALÚRGIA E DE MATERIAIS, 10, 1994. *Anais...*, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1994.

- MIILLER, W.C., SCRIPPS, T.A. Relating Apparente Thermal Conductivity to Physical Properties of Refractory Fiber. *American Ceramic Society*, v.61, n.7, p.711-724, 1982.
- MILBURN, D.R., DAVIS, B.H. Comparison of Surface Areas Calculated from Nitrogen Adsorption and Mercury Porosimetry. In: CERAMIC ENGINEERING SCIENCE, 1993. *Proceedings...*, 1993, n.14, v.(11-12), pg.130-134.
- MUNRO, R. Piston design plays major role in fuel economy. *Automotive Engineering*, v.91, n.12, p.48-52, 1983.
- NATIONAL. Modern Substitutes for Ancient Asbestos. *National Safety News*, pg.56-58, july 1979.
- OHISHI, I., NAKAMURA, T., TACHIBANA, M. Test Results of All Ceramic Fiber Lining on the Roof of Batch Furnace. *Taikabutsu Overseas*, v.5, n.4, pg.8-14, 1985.
- OHTSUKY, Y., NAKAHARA Y.,SUGIYAMA, N. New Mullite Fiber and Its Application in the Steel Industry . In: UNITECR'91 CONGRESS - GLOBAL ADVANCES IN REFRACTORIES, 1991. *Proceedings...*, 1991, p.557-565.
- OLDS, L.E., MIILLER, W.C., PALLO, J.M. High Temperature Alumina-Silicate Fibers Stabilized with Cr₂O₃. *Ceramic Bulletin*, v.59, n.7, pg.739-741, 1980.
- OOTSUKA, T., SONOBE, K., YAMANAKA, H.,KURANO. M. Long Term Heating of Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ Fiber and Al₂O₃-SiO₂-Cr₂O₃ Fiber. In: UNITECR'93 CONGRESS, 1993. *Proceedings...*, 1993, p.247-255.
- ORCUTT, J.W. Slot-Forge Furnace Design and its Evaluation in Production of Truck Axles. *Industrial Heating*, 2 páginas, november 1986.
- PARSONS, D.F. Computer Integrated Particle Size Analysis. *Ceramic Technology International*, pg.155-157, 1993.
- PELANNE, C.M. Engineering Information - Heat Flow Principles. *Jonns-Manville - Refractory Products Publication*, pg.2-20, 1979.
- PENNISI, L. The Firing Process. *Ceramics and Glasses of the Engineered Materials Handbook*, v.4, pg.255-259, 1991.

- PETERS, E.J. Ceramic Fibers as a Reinforcement and Thixotrope in Polymers. Em: 5^o CONGRESSO BRASILEIRO DO PLÁSTICO REFORÇADO , 5, 1988. *Anais...*, ASPLAR, 1988, p.397-416.
- PETERS, E.J., BOYMEL, P. Ceramic Fibers in Advanced Composites. In: FIBER DEVELOPMENTS CONFERENCE, IMPACT 85 INTERNATIONAL CONFERENCES, 3, 1985. *Proceedings...*, 1985, 6 páginas.
- RASTETTER, E., SYMES, W.R. Alumina Fibre - A Polycrystalline Refractory Fibre for use up to 1600°C. *Interceram*, n.3, pg.215-220, 1982.
- RAY, S.P., YUN, D.I. Squeeze-Cast Al₂O₃/Al Ceramic-Metal Composites. *Ceramic Bulletin*, v.70, n.2, pg.195-197, 1991.
- REDDY, S.N.S., BETRABET, H.S., PURUSHOTHAMAN, S.P., NARAYAN, C. Interface Mixing Between Metals and Ceramics : Classification, Thermochemistry and Processing. In: CERAMIC ENGINEERING SCIENCE, 1989. *Proceedings ...*, 1989, v.10, n.11-12, pg.1696-1707.
- ROBINSON, J.W., PACKARD, K.D., WIRTNER, M.J. Processing Discontinuous Ceramic Fibers in Plastic Composites. In: SPI COMPOSITES INSTITUTE MEETING, 1990. *Proceedings...*, 34 paginas, 1990.
- ROHATGI, P. Advances in Cast MMC's. *Advanced Materials & Processes*, n.2, p.39-44, 1990.
- ROHATGI, P. Cast Aluminum-Matrix Composites for Automotive Applications. *Journal of Materials*, pg.10-15, april 1991.
- ROMINE, J.C. Continuous Aluminum Oxide Fiber MMC's. *Engineered Materials Handbook - Composites*, v.1, pg.874-877, 1989.
- ROSENKRANTZ, R. Inexpensive Alumina/Silica Fiber for Metal Composite. *High-Tech Materials Alert*, published by Technical Insights, Inc., v.2, n.9, pg.1-2, 1985.
- ROUTSCHKA, G., MAJDIC, A. Energy saving application of ceramic fibres in reheating and heat-treatingt furnaces. *Metallurgical Plant and Technology*, n.1, pg.72-79, 1984.

- SCHMIDT, G.G. Kiln Lining Cuts Downtime At Associated Ceramics. *Ceramic Industry*, 1página, february 1987.
- SCHUPP, M.E. A Global View of the Refractory Ceramic Fiber Market. *Ceramic Bulletin*, v.69, n.1, pg.63-64, 1990.
- SELLIN A. Les fibres céramics: Visite à l'usine Kerlane de Lorette. *Verre*, v.1, n.6, pg.702-704, 1987.
- SHAW, H., CHERVENAK, J. New Developments in Thermal Property Measurements. *Ceramic Technology International*, pg.173-175, 1993.
- SHIELDS, J.E. Porosity, Density, and Surface Area Measurements. *Ceramic and Glasses of the Engineered Material Handbook*, v.4, pg.580-584, 1991.
- SIM, S.M., KERANS, R.J. Slurry Infiltration of 3-D Woven Composites. In: 16th ANNUAL CONFERENCE ON COMPOSITES AND ADVANCED CERAMIC MATERIALS, 1992. *Proceedings...*, Ceramic Engineering & Science, 1992, v.13, n.(9-10), pg.1001-1010.
- SIMÃO, L.C. A utilização da fibra cerâmica na fundição. *Revista Mundo Mecânico*, pg.26-29, maio 1989.
- SIMÃO, L.C., LOPES, A.B., GALVÃO, N.B., SOUZA, R.B. Fibras Cerâmicas pré-moldadas, uma nova opção de revestimento. Em: 33^o CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 5, 1989. *Anais...*, Associação Brasileira de Cerâmica, 1989, volume 2, pg.804-818.
- SMITH, R.D. *Alumina Chemicals : Science and Technology Handbook*. 1ed. Reading: The American Ceramic Society, Inc., 1990. Section IV: Refractory Ceramic Fiber, pg.385-391.
- SNYDER, J.E., PETIT, M.R. Refractory Fiber Lining Design for High Temperature Metal-Heating Furnaces. *American Ceramic Society*, v.61, n.7, p.715-724, 1982.
- SOAVE, R., FERRAN, G., JOAQUIM, A.C., SARABANDA, J.V.L. Aluminum Pistons Bowl Rim Reinforcement with Ceramic Fibers and Rapidly Solidified Alloys. *SAE Technical Paper Series*, n.930185, 10 páginas, 1993.

- SOHIO ENGINEERED MATERIALS COMPANY - CARBORUNDUM CENTER. Fibers Make Aluminum Stronger Than Steel at High Temperatures. *The Standard Oil Company (Ohio) Release...*, 2 páginas, July 1985.
- SORRELL, C.A. Phase Analysis. *Ceramics and Glasses of the Engineered Materials Handbook*, v.4, pg.557-563, 1991.
- STACEY, M.H. Production and Characterisation of Fibres for Metal Matrix Composites. *Materials Science and Technology*, v.4, p.227-230, 1988.
- STERN, M.E. *The Carborundum Company, The First 100 Years - A Commemorative History*. USA, New York : ME Stern Design & Communications, 1991. 140 p.
- THE CARBORUNDUM CO., PREMIER REFRACTORIES & CHEMICALS, THERMAL CERAMICS INC. RCF Research Update. *Ceramic Industry*, pg.84-85, may 1993.
- TOAZ, M.W. Discontinuous Ceramic Fiber MMC's. *Engineered Materials Handbook - Composites*, v.1, pg.903-910, 1989.
- TOAZ, M.W., SMALC, M.D. Clevite's Advanced Technology For The Diesel Piston. *Diesel Progress North American*, 4 páginas, june 1985.
- TOOLEY, F.V. Fiberglass. *Ceramic and Glasses of the Engineered Materials Handbook*, v.4, pg.402-408, 1991.
- VACCARI, J.A. Já chegaram os compósitos com matriz de alumínio fundido. *Máquinas e Metais*, pg.28-35, dezembro 1991.
- VERMA, S.K., DORCIC, J.L. Manufacturing of Composites by Squeeze Casting. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADVANCES IN CAST REINFORCED METAL COMPOSITES, 9, 1988. *Proceedings...*, Department of Materials, Science and Engineering. The University of Liverpool, 1988. pg.115-126.
- WATSON, S.B., SHARP, J. Ceramic fibres. *Ceramic Technology International*, pg.66-69, 1994.
- WOOD, B.C. Particle Sizing. *Ceramic and Glasses of the Engineered Materials Handbook*, v.4, pg.83-89, 1991.

- WYCHERLEY, B. Ceramic fibre-aspects of use under COSHH. *Ceramic Technology International*, pg.45-46, 1992.
- YANG, J., CHUNG, D.D.L. Casting particulate and fibrous metal-matrix composites by vacuum infiltration of a liquid metal under an inert gas pressure. *Journal of Materials Science*, n.24, pg.3605-3612, 1989.
- YOSHINAGA, M., TAKASHIMA, H., SUZUKI, Y., YABUKI, K., WADA, Y. The Reduction of Unit Fuel Consumption of High Temperature Batch Furnaces by Sticking Ceramic Fiber Layers on the Inside Surfaces of Refractories. *Interceram*, n.5, pg.509-511, 1981.
- ZANDER, H.P. Better Use of Energy and More Efficiency in the Ceramic Industry via Ceramic Fibers. *World Ceramics*, v.2, pg.28-31, 1985.
- ZHEN, A., SONG, S. Study of Thermal Degradation of Ceramic Fibres of $Al_2O_3-SiO_2$ System. *Interceram*, v.39, n.4/5, p.19-22, 1990.
- ZHU, Z. A Literature Survey on Fabrication Methods of Cast Reinforced Metal Composites. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADVANCES IN CAST REINFORCED METAL COMPOSITES, 9, 1988. *Proceedings...*, Department of Materials, Science and Engineering. The University of Liverpool, 1988. pg.93-99.
- ZOK, F., LANGE, F.F. Packing Density of Composite Powder Mixtures. *Journal of American Ceramic Society*, n.74, pg.1880-1885, 1991.