

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR Elvio de Napole  
Gregolin E APROVADA PELA  
COMISSÃO JULGADORA EM 21 / 02 / 2000

mm  
ORIENTADOR

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

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

**Estudo de um compósito de matriz de alumínio  
reforçado com fibras de Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtido pela  
reação entre o alumínio e fibras silicosas**

Autor : **Elvio de Napole Gregolin**  
Orientador : **Rezende Gomes dos Santos**



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

**Estudo de um compósito de matriz de alumínio  
reforçado com fibras de Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtido pela  
reação entre o alumínio e fibras silicosas**

**Autor : Elvio de Napole Gregolin**

**Orientador : Rezende Gomes dos Santos**

**Curso : Engenharia Mecânica**

**Área de concentração : Materiais e Processos de Fabricação**

**Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.**

Campinas, 2000  
SP – Brasil



888 91 000

UNIDADE	30
N.º CHAMADA:	T/Unicamp
	G861e
V.	Ex.
TOMBO BC/	42946
PROC.	16-278100
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREC@	R\$ 11,00
DATA	25/10/00
N.º CPD	

CM-00147055-6

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

G861e Gregolin, Elvio de Napole  
Estudo de um compósito de matriz de alumínio reforçado com fibras de Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtido pela reação entre o alumínio e fibras silicosas / Elvio de Napole Gregolin.-  
-Campinas, SP: [s.n.], 2000.

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

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

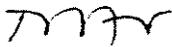
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**TESE DE DOUTORADO**

**Estudo de um compósito de matriz de alumínio  
reforçado com fibras de Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtido pela  
reação entre o alumínio e fibras silicosas**

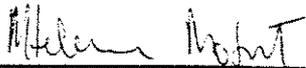
Autor : Elvio de Napole Gregolin

Orientador : Rezende Gomes dos Santos



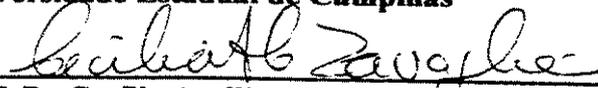
---

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



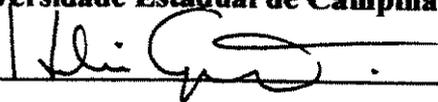
---

**Prof. Dr. Maria Helena Robert  
Universidade Estadual de Campinas**



---

**Prof. Dr. Cecília Amélia Carvalho Zavaglia  
Universidade Estadual de Campinas**



---

**Prof. Dr. Hélio Goldenstein  
Universidade de São Paulo**



---

**Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini  
Universidade Federal de São Carlos**

Campinas, 21 de Fevereiro de 2000



**Dedicatória :**

*À minha querida esposa que segurou a barra nas horas difíceis  
Ao Victor pela sua infantil paciência*



## **Agradecimentos :**

Agradeço a todos os que ajudaram no desenvolvimento do trabalho, os quais não caberiam nesta única página, mas em especial ...

As empresas *Cepali* e *Carborundum* que gentilmente cederam as fibras *Silexil* e *Fiberfrax* utilizadas neste trabalho e as empresas *Belgo Brasileira* e *Alcoa* pelo pó de alumínio fornecido.

A Rita do laboratório que sempre esteve presente em todos os ensaios participando e opinando, sem se importar com horários

Ao pessoal do Departamento de Metalurgia do IPT pela utilização de sua extrusora

A todos os professores da faculdade que foram em algum momento “incomodados” com extensivas discussões técnicas envolvendo este trabalho

A professora Maria do Carmo da Química que gentilmente cedeu seu tempo para auxiliar nos ensaios de utilização do microscópio de emissão de campo

Ao Rezende pelo apoio no transcorrer da tese, principalmente quanto as publicações que esta gerou

Ao Hélio Goldenstein pela participação marcante nos caminhos tomados pelo trabalho

A tia Inês, tia Márcia, vovó Lisete e vovô Waldir que ajudaram muito cuidando do Victor nos últimos 6 meses, nos momentos mais difíceis do trabalho

Ao Victor que gentilmente emprestou “seu computador” para que este trabalho pudesse ser realizado a contento

*Aos nossos amigos ocultos mas que se fazem sempre presentes...*



## Resumo

GREGOLIN, Elvio de Napole. *Estudo de um compósito de matriz de alumínio reforçado com fibras de Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtido pela reação entre o alumínio e fibras silicosas*, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2000. Tese (Doutorado)

Neste trabalho investigou-se um processo de obtenção de um compósito de matriz de alumínio reforçado com fibras de sílica ou sílico-aluminosas, utilizando-se uma variação na técnica conhecida como *Infiltração Reativa*. As fibras foram incorporadas à matriz de alumínio pela utilização de processos de *compactação uniaxial a frio* ou *extrusão à quente* de uma mistura de partículas de alumínio e fibras. Após a fabricação dos compósitos a técnica de infiltração reativa foi aplicada pelo tratamento térmico (para as amostras obtidas por extrusão à quente) ou sinterização (para as amostras obtidas por compactação uniaxial a frio) na temperatura de 600 °C. Pela utilização desta técnica, a sílica presente nas composições fibrosas é forçada a reagir com o alumínio da matriz provocando uma transformação na morfologia das fibras. Suas composições cerâmicas densas originais são substituídas por uma estrutura de alumina porosa, infiltrada por uma composição líquida Al-Si formada pelo alumínio da matriz e o silício liberado pela reação entre a sílica e o alumínio. Com isto, elimina-se a interface discreta metal/cerâmica original e cria-se uma interface contínua entre os materiais pela continuidade existente entre o metal infiltrado nas fibras e a própria matriz. Análises de fratura e ensaios mecânicos nos corpos de prova obtidos por extrusão à quente e tratados termicamente demonstraram a existência de uma alta energia de ligação entre reforço e matriz, com um aumento significativo no Limite de Resistência em relação aos ensaios em amostras não tratadas. Os resultados demonstraram que o método empregado é inovador, promissor e de fácil aplicação quando comparado a vários outros já conhecidos e empregados para a obtenção de compósitos de matriz metálica, propiciando um controle efetivo na interface entre o alumínio e reforços que apresentem sílica em sua composição. Em particular, este trabalho apresenta uma contribuição à área de compósitos metálicos pelo emprego inédito de reforços de sílica fibrosa não industrializada em matriz de alumínio e de investigações preliminares dos fenômenos interfaciais existentes entre os dois materiais.

### **Palavras Chave :**

- fibras cerâmicas, fibras inorgânicas, sílica, alumina, compósitos de matriz metálica, alumínio



## Abstract

GREGOLIN, Elvio de Napole, *Study of an aluminum matrix composite reinforced by Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers obtained through the matrix's reaction with SiO<sub>2</sub> fibers*. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2000. Tese (Doutorado)

This investigation describes the research for obtaining metallic composites with fibrous ceramic reinforcement into an aluminum matrix, through the variation of the technique known as *Reactive Infiltration*. The fibers were incorporated into the aluminum matrix by using *cold uniaxial pressing* or *hot extruding processes* of a mixture of aluminum particles and fibers. After producing the composites, the reactive infiltration technique was applied through thermal treatment (for the samples obtained by hot extruding) or sintering (for the samples obtained by cold uniaxial pressing) at 600 °C. By using this technique, the silica present into the fibrous compositions is forced to react with the aluminum of the matrix, causing a transformation on the fibers morphology. Their original ceramic dense compositions are replaced by a porous alumina structure, infiltrated by a liquid Al-Si composition, formed by the aluminum of the matrix and the silicon liberated by the reaction between silica and aluminum. Due to this, the original discrete interface metal/ceramic is eliminated and a continuous interface is generated between the materials through the existing continuity of the infiltrated metal and the matrix itself. Fracture and mechanical tests of the samples obtained by hot extruding and thermal treated show the existence of a high interfacial bonding energy between the reinforcement and the matrix, with a significant increase on the Ultimate Tensile Strength comparing with the tests on non-treated samples. The results have shown that the method used is innovative, promising, and easy to be applied when comparing to various other known and used methods for the production of metal matrix composites, providing an effective control at the interface between aluminum and the reinforcements presenting silica in their compositions. This study, in particular, presents a contribution to the area of metallic composites through the unpublished use of non-industrialized fibrous silica reinforcements into an aluminum matrix and of preliminary investigations of the interfacial phenomenon existing between both materials.

### *Keywords*

- metal matrix composite, ceramic fiber, silica, alumina, inorganic fiber, aluminum



## Índice

---

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	vii
<b>Capítulo 1 - Introdução</b>	<b>01</b>
Definição de Infiltração Reativa	04
1.1 Fibras sílico-aluminosas	04
1.2 Fibras de sílica	05
1.3 Objetivos do trabalho	06
<b>Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica</b>	<b>07</b>
2.1 Fibras Cerâmicas Sílico-Aluminosas	07
2.2 Fibras Cerâmicas de Sílica	10
2.3 A Técnica de Infiltração Reativa	11
<b>Capítulo 3 – Materiais e Métodos</b>	<b>52</b>
3.1 Pó de alumínio	52
3.2 Fibras de sílica	54
3.3 Fibras sílico-aluminosas	55
3.4 Compactação uniaxial a frio	56
3.5 Processo de extrusão à quente	59
3.6 Densidade dos compósitos	60
3.7 Ensaio de resistência à tração	61
3.8 Metalografia	62
3.9 Macro e microdurezas	62
3.10 Análise de fratura	64

<b>Capítulo 4 – Resultados e Discussões</b>	65
4.1 Caracterização dos materiais de partida	65
4.1.1 Pó de alumínio	65
4.1.2 Fibras de sílica <i>Silexil</i>	67
4.1.3 Fibras sílico-aluminosas	71
4.1.4 Resumo da caracterização física dos materiais de partida	76
4.2 Processo de extrusão à quente	77
4.2.1 Aspectos referentes ao processamento	77
4.2.2 Microestrutura das barras extrudadas	81
4.2.3 Tratamento térmico das barras extrudadas	87
4.3 Processo de compactação uniaxial a frio	101
4.3.1 Aspectos referentes ao processamento	101
4.3.2 Microestrutura após sinterização	102
4.3.3 Microdureza na região <i>co-continuous</i>	106
4.4 Aspectos referentes a morfologia <i>co-continuous</i>	109
4.5 Comentários finais sobre a técnica de infiltração reativa empregada	116
4.6 Ensaio mecânicos	117
4.6.1 Dureza brinell no extrudado	117
4.6.2 Ensaio de tração	118
4.6.3 Macrografias da fratura	127
4.6.4 Fractografias obtidas em MEV	131
<b>Capítulo 5 – Conclusões e sugestões para Trabalhos Futuros</b>	141
<b>Referências Bibliográficas</b>	146

## Lista de Figuras

---

2.1	Ilustração do processo de recobrimento das fibras de sílica pelo alumínio	13
2.2	Diminuição no LR em função da temperatura de ensaio para os compósitos feitos com fibras contínuas de sílica	13
2.3	Tempo para ocorrência de falência	14
2.4	Limite de Resistência das fibras de sílica em função do tempo de exposição em diversas temperaturas	15
2.5	Crescimento da espessura reagida em função do tempo de reação	16
2.6	Imagem obtida por MEV mostrando as duas fases entrelaçadas obtidas no compósito C <sup>4</sup> A fase escura representa o alumínio e a fase clara a alumina	17
2.7	Imagem obtida em MEV do compósito C <sup>4</sup> após o alumínio ter sido removido por ataque químico	18
2.8	Variação da espessura reagida com a temperatura de processamento	17
2.9	Picos característicos encontrados por EDS realizado nas fases alumínio (a) e alumina (b)	19
2.10	Espessura reagida no corpo de sílica em função da temperatura de reação (a) e em função do tempo para várias temperaturas (b).	20
2.11	Ilustração esquemática do processo de formação da microestrutura co-continuous no compósito C <sup>4</sup>	21
2.12	Rotor de turbocompressor fabricado por Breslin em material C <sup>4</sup> como exemplificação da possibilidade de fabricação de peças near-net-shape	22
2.13	Variação da resistência a compressão com a temperatura para o compósito C <sup>4</sup>	23
2.14	Energia livre <i>versus</i> volume específico para a temperatura de 1000 °C	25
2.15	Dependência da espessura da camada de alumina com o tempo de reação para 1100 °C	26
2.16	Imagem ótica obtida no compósito C <sup>4</sup> parcialmente transformado, mostrando a presença da frente reativa	27

2.17	Expansão térmica do compósito C <sup>4</sup> em função da temperatura de trabalho	27
2.18	Condutividade elétrica do compósito C <sup>4</sup> em função da temperatura de trabalho	28
2.19	Ilustração esquemática do crescimento da camada de alumina no compósito C <sup>4</sup> .	29
2.20	Alteração volumétrica em função da quantidade de Al	31
2.21	Presença de eutético Al-Si detectada no experimento SiO <sub>2</sub> /Al	32
2.22	Frente reativa formada pela reação da sílica com o magnésio	33
2.23	Microestrutura do compósito obtido a partir do par SiO <sub>2</sub> /Al <sub>60</sub> Mg <sub>40</sub> .	34
2.24	Dependência linear do crescimento da camada reagida com o tempo	34
2.25	Espessura reagida em função da temperatura de processamento	35
2.26	Dureza vickers em função da temperatura de processamento	36
2.27	Resistência a fratura em ensaio de compressão em função da temperatura de processamento	36
2.28	Dureza vickers em função do tempo de envelhecimento para o compósito formado a partir da reação com a liga Al-Cu	37
2.29	Ilustração do experimento idealizado para obtenção da infiltração espontânea	39
2.30	Resultados obtidos com a variação do teor de silício e tamanho de SiC na infiltração espontânea	39
2.31	Microestrutura obtida após a infiltração do Mg.	40
2.32	Temperaturas atingidas pela frente reativa.	41
2.33	Perfil de microdureza obtido por Ceschini	43
2.34	Resultados de desgaste obtidos para o compósito C <sup>4</sup>	43
2.35	Espessura reagida <i>versus</i> temperatura	44
2.36	Espessura reagida em função do tempo	44
2.37	Microestrutura <i>co-continuous</i> obtida por Saiz (1999) na reação Al/mulita densa	45
2.38	Microestrutura obtida com o uso de substrato poroso de mulita	45
2.39	Ilustração da transição entre as regiões elástica e elásto-plástica	47
2.40	Módulo E em função da densidade do compósito	48
3.1	Ilustração esquemática do dispositivo de compactação utilizado	57
3.2	Fluxograma do processo de extrusão à quente	60
3.3	Corpo de prova utilizado no ensaio de tração	61
4.1	Imagem em MEV do pó de alumínio <i>Atomex MG 300</i>	62
4.2	Diâmetro equivalente das partículas de <i>Atomex MG-300</i>	66
4.3	Diâmetro equivalente das partículas de <i>PO 101P</i>	67

4.4	Imagem em MEV das fibras de sílica <i>Silexil</i> utilizadas no trabalho	68
4.5	Detalhe obtido em MEV das fibras <i>Silexil</i> utilizadas no trabalho	68
4.6	Distribuição de diâmetro das fibras <i>Silexil</i> utilizadas no trabalho	69
4.7	Distribuição de comprimento das fibras <i>Silexil</i>	69
4.8	Relação entre o comprimento e o diâmetro (L/D) encontrado para as fibras de sílica <i>Silexil</i> utilizadas neste trabalho	70
4.9	Detalhe de partícula de <i>shot</i> presente nas fibras sílico-aluminosas	72
4.10	Morfologia típica das fibras sílico-aluminosas utilizadas neste trabalho	72
4.11	Distribuição de comprimento das fibras sílico-aluminosas após o beneficiamento final de peneiramento	74
4.12	Distribuição de diâmetro das fibras sílico-aluminosas utilizadas neste trabalho	75
4.13	Distribuição de tamanho de <i>shot</i> residual nas fibras sílico-aluminosas	75
4.14	Detalhe do fim da secção de extrusão e material não extrudado	77
4.15	Detalhe da espessura do alumínio 6063 recobrindo o compósito	78
4.16	Detalhe da rugosidade apresentada pelas barras extrudadas	79
4.17	Falhas ou pseudo-vazios encontrados na microestrutura do extrudado	80
4.18	Seção transversal (a) e longitudinal (b) do extrudado	82
4.19	Seção transversal (a) e longitudinal (b) do extrudado	82
4.20	Detalhe da seção longitudinal da barra extrudada mostrando a fratura das fibras	83
4.21	Detalhe de fibra fraturada (superior) e intacta (inferior)	83
4.22	Distribuição de comprimento das fibras após extrusão	84
4.23	Comparação da distribuição de comprimento das fibras de sílica antes e depois da extrusão	85
4.24	Seção transversal do compósito extrudado	86
4.25	Detalhe da alta concentração de fibras próximas ao vazio existente na microestrutura transversal do compósito extrudado	86
4.26	Seção transversal do compósito extrudado após tratamento por 1 hora a 600 °C	88
4.27	Detalhe da presença de composição eutética próxima aos vazios encontrados na microestrutura do extrudado tratado a 600 oC por 1 hora	89
4.28	Mesma região da figura 4.27 em imagem por MEV	90
4.29	Detalhe da composição eutética Al-Si encontrada próximo aos vazios na microestrutura, mostrando (circulo mais claro) região para microanálise por EDS	90
4.30	Ampliação em MEV da região demarcada da figura 4.29 e utilizada para microanálises	91
4.31	Detalhe da presença da composição eutética Al-Si e aumento da camada reagida das fibras imersas neste eutético	93

4.32	Imagem óptica da microestrutura transversal do compósito extrudado tratado por 4 horas a 600 °C	94
4.33	Contorno de grão no tratamento por 21 horas	95
4.34	Detalhe do eutético segregado para o contorno de grão	96
4.35	Detalhe de composição eutética com agulhas de ferro encontradas dentro dos contornos de grão e circundando as fibras de sílica	96
4.36	Imagem óptica mostrando o rearranjo das fibras	97
4.37	Imagem óptica mostrando detalhes do aglomerado de fibras e Al-Fe-Si	97
4.38	Seção longitudinal do compósito tratado por 48 horas a 600 °C e utilizado para um mapeamento da composição das fibras, eutético, intermetálico e matriz	98
4.39	Microestrutura obtida nos compactados uniaxialmente. Com 5% de fibras sílico-aluminosas (esquerda) e com 5% de fibras de sílica (direita)	103
4.40	Detalhes referentes à figura 4.39. Com 5% de fibras sílico-aluminosas (esquerda) e com 5% de fibras de sílica (direita)	103
4.41	Detalhe de partícula de shot com microestrutura totalmente transformada em morfologia co-continuous e presença de intermetálico Al-Fe-Si (fase cinza)	104
4.42	Compósito feito com fibras sílico-aluminosas e indicações de regiões para microanálises	105
4.43	Compósito feito com fibras de sílica e sinterizado por 12 horas a 600 °C	106
4.44	Análise por EDS na região reagida e não reagida de fibra de sílica	106
4.45	Detalhe de partícula de <i>shot</i> e marcas de microdureza efetuadas	108
4.46	Resultado de microdureza Vickers nas regiões regidas do <i>shot</i> ( curva superior) e na matriz de alumínio (curva inferior)	108
4.47	Morfologia da fibra de sílica completamente reagida	110
4.48	Variação na porosidade superficial das fibras de sílica completamente reagidas	111
4.49	Detalhe referente a figura 4.48 (direita)	112
4.50	Seção transversal do compósito extrudado tratado por 48 horas a 600 °C	113
4.51	Fibra de sílica parcialmente reagida no compósito obtido por compactação uniaxial	114
4.52	Detalhe da fibra reagida mostrando eutético Al-Si infiltrado nos poros da alumina	115
4.53	Macro dureza Brinell (HB) no extrudado tratado por diferentes tempos a 600 °C	117
4.54	Curva tensão X deformação do extrudado não tratado termicamente	118
4.55	Ensaio cíclico para determinação da transição elástica-plástica	119
4.56	Curva tensão-deslocamento dos corpos de prova encruados	120
4.57	Curva tensão-deformação após tratamento térmico das barras extrudadas	122
4.58	Curva tensão-deslocamento dos corpos de prova após tratamento térmico	123

4.59	Curva tensão-deformação global comparativa a outros autores	125
4.60	Curva tensão-deslocamento global comparativa a outros autores	127
4.61	Visão lateral da fratura dos corpos de prova ensaiados em tração	128
4.62	Macro e micro-fotografia da fratura do extrudado	129
4.63	Macro e micro-fotografia da fratura do corpo de prova tratado 4 horas	130
4.64	Macro e micro-fotografia da fratura do corpo de prova tratado 16 horas	131
4.65	Macro e micro-fotografia da fratura do corpo de prova tratado 48 horas	131
4.66	Superfície de fratura do compósito encruado	133
4.67	Detalhe da região indicada na figura 4.66	133
4.68	Superfície de fratura do compósito encruado	134
4.69	Detalhe da superfície de fratura do compósito encruado	135
4.70	Superfície de fratura do compósito tratado por 4 horas	136
4.71	Superfície de fratura do compósito tratado por 48 horas	136
4.72	Detalhe da região indicada na figura 4.71	137
4.73	Detalhe de aglomerado de fibras formando grande alvéolo na fratura do compósito tratado por 48 horas	137
4.74	Superfície de fratura do compósito tratado por 4 horas mostrando a fratura do Al-Fe-Si indicado pela seta	139
4.75	Superfície de fratura do compósito tratado por 48 horas mostrando 4 fibras no interior de um mesmo alvéolo	139
4.76	Detalhe da fratura no compósito tratado por 4 horas mostrando a adesão da fibra com a matriz e a presença de duas fases reagidas na fibra	140
4.77	Detalhe da fratura no compósito tratado por 48 horas mostrando a adesão da fibra com a matriz	140



## Lista de Tabelas

---

2.1	Composição química dos espículos retidos em diferentes peneiras granulométricas (%)	11
2.2	Algumas propriedades encontradas por Breslin para o compósito C <sup>4</sup> desenvolvido	22
2.3	Propriedades do compósito C <sup>4</sup> obtidas por Liu	28
2.4	Volume de alumina e alumínio obtidos no compósito final em função da composição do corpo de sacrificio utilizado e respectivas densidades	31
2.5	Ensaio realizado por Liu	32
2.6	Relação dos 30 experimentos realizados por Kaneda	38
2.7	Composição obtida nos compósitos para as duas temperaturas estudadas (%)	50
3.1	Especificação de composição química (%) do pó de alumínio <i>ATOMEX MG 300</i> segundo o fabricante	52
3.2	Especificação granulométrica ASTM (%) do pó de alumínio <i>ATOMEX MG 300</i> segundo o fabricante	53
3.3	Especificação e valores medidos de composição química (%) do pó de alumínio PÓ 101-P pelo fabricante	53
3.4	Especificação granulométrica ASTM B214 (%) e valores medidos pelo fabricante do pó de alumínio PÓ 101-P	53
3.5	Propriedades físico-químicas das fibras de sílica <i>Silexil</i>	54
3.6	Parâmetros relativos ao processo de extrusão á quente	59
4.1	Composição química dos pós de alumínio determinada por EDS (%)	65
4.2	Composição química pontual das fibras de sílica determinadas por EDS	71
4.3	Resultado do peneiramento das fibras sílico-aluminosas após moagem	73
4.4	Composição química obtida para as fibras sílico-aluminosas	73
4.5	Principais propriedades físicas obtidas para as fibras de sílica, sílico-aluminosas e pós de alumínio utilizados neste trabalho	76

4.6	Resultados de EDS nos pontos demarcados na figura 4.30 (%)	91
4.7	Mapeamento por EDS na amostra tratada 8 hs a 600 °C	99
4.8	Mapeamento por EDS na amostra tratada 48 hs a 600 °C	99
4.9	Ensaio realizado em compactação uniaxial a frio	102
4.10	Alongamento e estrição obtidos no compósito Sílica/Alumínio extrudado no estado encruado	121
4.11	Resultados médios obtidos no ensaio universal de tração para os tempos de tratamento de 0, 4, 16 e 48 horas	124

# Capítulo 1

## Introdução

Breslin (1993, 1995) recentemente propôs um método para a preparação de um compósito metálico composto de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$  no qual um corpo maciço de  $\text{SiO}_2$  puro é imerso em alumínio fundido em temperaturas entre 700 e 1300 °C. Neste método, o corpo de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) sofre um processo de redução química pelo alumínio líquido, transformando-se num material composto de alumínio e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de tal forma que estas fases se interpenetram produzindo um compósito íntegro com ambas as fases contínuas em sua extensão, daí surgindo o termo amplamente utilizado de material *co-continuous*. O processo de formação deste novo compósito tem recebido várias denominações desde sua invenção como por exemplo; *Reactive Infiltration*, *Displacement Reaction* ou *Reactive Liquid Infiltration*, não havendo ainda um consenso entre as várias publicações sobre o assunto. Neste trabalho denominaremos este processo como *Infiltração Reativa* como forma de padronização da nomenclatura.

Neste processo de oxidação da sílica pelo alumínio, Breslin observou a seguinte reação envolvendo os elementos constituintes:



sendo que o compósito final obtido, após um tempo suficiente para que toda a reação de redução ocorra, apresenta uma fração volumétrica (% em volume) de alumina de aproximadamente 65 %.

Em processos convencionais de produção de compósitos de matriz metálica particulados ou fibrosos, a microestrutura destes apresenta fases dispersas e isoladas do elemento de reforço, envolvidas pelo material constituinte da matriz. Como exemplo podem ser citados o processo Squeeze Casting, onde o metal líquido é forçado a penetrar num preformado cerâmico poroso formado por partículas ou fibras, ou ainda processos envolvendo Metalurgia do Pó, onde usualmente partículas cerâmicas são adicionadas ao pó metálico antes da compactação (Feest 1991). Tradicionalmente, um processo de Metalurgia do Pó envolve a utilização de etapas sequenciais de mistura, compactação e sinterização dos materiais constituintes. Para a produção de compósitos de matriz metálica baseados em matriz de alumínio, esta seqüência típica não é suficiente para garantir uma perfeita coesão entre os materiais, devido a existência de uma fina camada de óxido que recobre as partículas de alumínio. A compactação conferida às partículas não é suficiente para garantir uma quebra nesta camada de óxido, não permitindo assim, um perfeito contato entre as partículas. A presença desta camada impossibilita o processo de difusão tanto na sinterização em estado sólido quanto na sinterização com fase líquida. Para solucionar este problema, um processo de extrusão adicional é utilizado no material compactado, em substituição à etapa de sinterização, como forma a permitir uma perfeita quebra e contato entre as partículas do metal (Mourisco 1991).

Estes processos convencionais com reforço disperso na matriz exigem grande atenção e cuidado com relação a qualidade da ligação metalúrgica entre matriz e reforço, de forma a garantir uma transmissão de esforços apropriada entre eles. Reações indesejáveis na interface do compósito, que degradam o elemento de reforço, precisam ser evitadas nas condições de processamento utilizadas. Reações que melhorem a adesão entre estes dois constituintes, sem entretanto causar dano ao reforço, são consideradas ideais e propositadamente induzidas quando possível, na busca de um compósito com propriedades otimizadas (Rajan 1998, Perepezko 1995).

Segundo Liu (*Journal of Materials Science Letters*, 1996) no processo de Infiltração Reativa desenvolvido por Breslin, tem-se primeiramente a formação de  $Al_2O_3$  na superfície do corpo de sílica imerso no alumínio líquido. Em seguida observa-se o crescimento desta fase cerâmica para o interior do corpo de sílica com o auxílio de fendas ou canais que são originados pela alteração volumétrica na transformação  $SiO_2(2,20 \text{ g/cm}^3) \rightarrow Al_2O_3(3,97 \text{ g/cm}^3)$ , provocando

uma redução no volume de 25 a 37 % . Por estes mesmos canais é liberado o silício que caminha em direção ao banho de alumínio, onde se dissolve e posteriormente precipita-se. Ensaios realizados por Liu (*Materials Science and Engineering*, 1996) constata a presença de uma frente reativa na microestrutura dos compósitos obtidos. Esta frente reativa caminha na direção do corpo de sílica, deixando após sua passagem, a microestrutura *co-continuous* entre alumina e alumínio.

Uma das características importantes neste novo processo é a possibilidade de produção de compósitos *near-net-shape*. Os corpos cerâmicos de sílica imersos no alumínio líquido, quando retirados ao final da reação de redução da sílica, apresentam menos de 1% de alteração nas suas dimensões lineares originais.

Em função das características morfológicas de entrelaçamento das fases no compósito alumina/alumínio, suas propriedades mecânicas atingem valores elevados muito superiores ao obtido no alumínio puro. Yoshikawa (1997) encontrou valores médios entre 400 e 550 MPa para a resistência à fratura de compressão em compósitos alumina/alumínio obtidos pela técnica de Breslin, processados em temperaturas entre 777 e 1277 °C.

Estudos envolvendo a obtenção de compósitos com a presença de duas ou mais fases contínuas e interconectadas (*co-continuous*) tem sido de forma mais abrangente realizados pela utilização da técnica de infiltração de metais líquidos em corpos porosos cerâmicos previamente sinterizados. Exemplos são a infiltração de ligas de Si-Al e Si-Cu em preformados de carbono para a obtenção de compósitos de SiC-Si, SiC-Al ou SiC-Cu (Hozer 1995; Hozer 1996), infiltração de alumínio em preformas porosas de MoSi<sub>2</sub> (Ramasesha 1998) ou ainda infiltração de puro alumínio em corpos porosos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hoffman 1999). Compósitos em geral com microestrutura *co-continuous* tem sido estudados mais intensamente a partir de 1990, usualmente empregando infiltração mecânica do metal (Clarke 1992) ou em compósitos plásticos envolvendo alumina e resina epóxi (Craig 1998). Outros trabalhos para obtenção de uma estrutura *co-continuous* baseiam-se na produção *in situ* como por exemplo a infiltração de Al-Si-Mg em preformas de Si não sinterizado. Parte do silício presente na liga dissolve-se e precipita-se entre

as partículas de Si da preforma, promovendo uma soldagem perfeita entre elas e garantindo a continuidade do corpo de silício, que no caso age como elemento de reforço (Chen 1994).

Devido às poucas informações ainda existentes na literatura sobre a técnica de Infiltração Reativa (em função do pequeno número de publicações) e ainda por ser esta uma técnica nova com nomenclatura ainda não perfeitamente definida, é conveniente apresentarmos uma definição para o método de forma a facilitar o entendimento deste e de futuros trabalhos sobre o assunto.

## **Definição**

*A técnica de Infiltração Reativa envolve a imersão de um óxido de sacrifício denso em um metal no estado líquido em temperaturas usualmente muito acima do ponto de fusão do metal. O método objetiva forçar a ocorrência de uma reação de redução química entre o óxido e o metal, consumindo total ou parcialmente o óxido de sacrifício e produzindo um novo óxido mais estável, poroso e infiltrado pelo metal. O resultado final é a obtenção de uma microestrutura multifásica, onde estas fases são contínuas e interconectadas (co-continuous) no espaço antes ocupado pelo óxido de sacrifício.*

### **1.1 Fibras Sílico-Aluminosas**

As fibras cerâmicas sílico-aluminosas são obtidas pela mistura de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) de pureza industrial em proporções aproximadas de 50 % cada uma, existindo no mercado mundial desde 1942 quando foram descobertas (Gregolin, 1993). A mistura das matérias primas é fundida em temperaturas superiores a  $2200\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo um filete do fundido submetido a um forte jato de ar, resultando na sua fibralização e obtenção de uma fibra com microestrutura amorfa, com composição química típica de 49-51%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 49-51%  $\text{SiO}_2$ .

As fibras apresentam uma fração elevada (40-60 % em peso) de partículas não fibrosas conhecidas por *shot*, resultado da ineficiência do processo de fibralização, com tamanho variando entre  $20\text{ }\mu\text{m}$  e alguns milímetros (Gregolin, 1995). Sua superfície usualmente lisa e isenta de

defeitos, pode sofrer variação em função do tipo e teor de lubrificante utilizado no processo de fibralização (Mitchell 1998).

As aplicações típicas destas fibras envolvem seu uso como revestimento refratário/isolante em equipamentos industriais em temperaturas de até 1200 °C, como fornos de forjaria e de tratamento térmico. Devido as suas características morfológicas como diâmetro inferior a 5 µm, baixa densidade com alta porosidade nos produtos derivados, além da própria refratariedade da composição, excelentes características de isolamento têm sido conseguidas nas aplicações em altas temperaturas (Gregolin, 1995). A característica fibrosa conferida aos seus produtos derivados não permite que estes sejam utilizados em ambientes submetidos a excessiva abrasão (Heuer 1999) diferenciando bastante suas aplicações práticas daquelas envolvendo refratários densos convencionais.

A partir do início da década de 80, começaram a surgir novas aplicações destas fibras envolvendo reforço de compósitos poliméricos e metálicos . Neste período foram realizados os primeiros ensaios para obtenção de compósitos de matriz metálica por processamento *squeeze casting*, a partir de preformados cerâmicos confeccionados com as fibras sílico-aluminosas e infiltrados com liga alumínio-silício. Estes ensaios iniciais visavam fundamentalmente a substituição de fibras de pura alumina de maior custo como as fibras *Saffil (ICI)* devido a similaridade morfológica entre elas.

Vários estudos têm sido publicados nos últimos 20 anos mencionando a aplicação destas fibras como reforço em ligas metálicas não ferrosas, normalmente comparativos com a utilização de fibras com mais alto teor de alumina (Gregolin 1998 (*ABM*); Gregolin 1998 (*Cbecimat*); Vaccari 1991; Soave 1993; Gregolin 1993; Mello 1994 nos 4 artigos citados).

## 1.2 Fibras de Sílica

As fibras de sílica utilizadas neste trabalho apresentam-se morfologicamente como agulhas cilíndricas, tubulares, transparentes e com ambas as extremidades afinadas. Segundo Machado (1998) são constituídas predominantemente por SiO<sub>2</sub> (>99%) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~0,5%) e apresentam estrutura mista entre amorfa e cristalina. Apresentam diâmetro médio de 15 µm e comprimento de

200  $\mu\text{m}$  , portanto com baixa relação L/D. Seu uso tem sido restrito nos últimos anos a aplicações menos nobres como carga ou matéria prima secundária na fabricação de cerâmica vermelha. Oriundas de grandes jazidas geológicas disponíveis no Brasil, só recentemente tem sido estudadas em maior profundidade. Não existem registros anteriores a este trabalho sobre a utilização destas fibras em processamentos metalúrgicos.

### 1.3 Objetivos do Trabalho

O objetivo deste trabalho é a obtenção de um compósito metálico utilizando matriz de alumínio e reforçado com fibras que apresentem expressiva quantidade de  $\text{SiO}_2$  em sua composição. Para vencer as dificuldades usualmente existentes na incorporação de fibras à matrizes metálicas em processos de metalurgia líquida (Genma 1997), adotou-se a utilização de técnicas associadas a *Metalurgia do Pó*, onde as partículas do metal são misturadas mecanicamente às fibras. Mais especificamente, foram escolhidos os processos de *extrusão à quente de pós metálicos e compactação uniaxial a frio com sinterização*. Para o metal da matriz utilizou-se pó de alumínio grau comercial do tipo A1100. Para o reforço fibroso foram escolhidas dois diferentes tipos de fibras. Uma com composição predominantemente a base de  $\text{SiO}_2$  e com origem natural geológica. A outra com composição  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , industrializada e com aplicações consagradas na área de isolamento térmico e também com algumas aplicações desenvolvidas como reforço em compósitos de matriz metálica. Serão estudadas as possíveis interações interfaciais entre a matriz de alumínio e os reforços fibrosos de sílica e sílico-aluminosos pela utilização de análises de fratura, ensaios mecânicos e observações ópticas e eletrônicas na microestrutura obtida. Tentar-se-á provar que os fenômenos interfaciais ocorridos entre a matriz e seus reforços baseiam-se numa variação da técnica de *Infiltração Reativa* descrita anteriormente, pela transformação total ou parcial da microestrutura cerâmica densa das fibras em uma microestrutura *co-continuous* formada por alumina e metal infiltrado em seus poros, conseguida após os compósitos serem submetidos a temperaturas elevadas.

## Capítulo 2

### Revisão Bibliográfica

#### 2.1 Fibras Cerâmicas Sílico-Aluminosas

As fibras sílico-aluminosas utilizadas neste trabalho foram durante um longo período utilizadas apenas como revestimento refratário/isolante em equipamentos térmicos industriais. Sua composição química baseia-se em óxidos cerâmicos de elevado ponto de fusão, e os produtos finais usualmente apresentam alta porosidade, conferindo aos mesmos baixa condutibilidade térmica, justificando aplicações em temperaturas de até 1200 °C. Somente nos últimos 20 anos a produção destas fibras tem sido direcionada para aplicações em compósitos de matriz metálica.

No processo de obtenção utilizado para a produção das fibras, as matérias-primas na forma de grãos de sílica (quartzo -  $\text{SiO}_2$ ) e alumina (corundum -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), são fundidas em forno elétrico. O material fundido é vazado por gravidade na região inferior do forno, onde um forte jato de ar direcionado contra o líquido é responsável pela sua transformação em fibras. Este processo tem sido utilizado desde a descoberta das fibras na década de 40 (Stern, 1991) sendo denominado de *blowing*, ou sopro de ar. Além deste processo é possível a produção das fibras através de rolos refrigerados que giram em alta rotação logo abaixo do fundido vazado. Ao cair sobre estes, o fundido é transformado em fibras com auxílio da força centrífuga adquirida, sendo o processo chamado de *spinning*.

As fibras cerâmicas são perfeitamente cilíndricas e apresentam uma superfície isenta de defeitos de formação, além de não se verificarem falhas internas. Seu diâmetro médio está no intervalo de 2 a 3  $\mu\text{m}$ , com grande desvio padrão. Seu comprimento é muito superior ao diâmetro, podendo variar com a formulação empregada e também caso haja algum processo de beneficiamento posterior. São encontrados na literatura valores entre 0,5 mm e alguns centímetros para o seu comprimento (Gregolin, 1995).

As fibras cerâmicas apresentam em sua constituição, além das fibras, grandes partículas denominadas *shot*. O final do processo de fibralização no método *blow* ou *spinning* é a formação indesejável destas partículas aproximadamente esféricas (com um lado alongado na forma de gota) presas ao final de cada fibra formada (Miiller, 1982). Segundo Miiller, a quantidade de *shot* pode variar de 25 a 55% em peso do material, conforme o processo adotado.

Nas aplicações destas fibras em compósitos de matriz metálica, é necessária a remoção das partículas de *shot*, pois estas não fornecem reforço adequado à estrutura como é o caso das fibras, além de servir como uma região de nucleação de micro-trincas (Chi, 1986). Esta remoção aumenta bastante o custo das fibras beneficiadas devido a alta fração de *shot* presente.

O rápido resfriamento a que é submetido o material fundido no processo de fabricação confere as fibras uma estrutura completamente amorfa na temperatura ambiente. Com o aumento da temperatura da fibra, surgem fases cristalinas em temperaturas bem definidas. A mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ ), fase estável do sistema sílica-alumina, é o primeiro cristal a formar-se em temperaturas de cerca de 950 °C. A cristobalita (forma polimórfica da sílica), começa a surgir a partir de 1200 °C (Zhen, 1990). Se submetida por longos períodos a temperaturas elevadas, toda a sua estrutura fibrosa é transformada em cristais de mulita e cristobalita. [Ootsuka, 1993].

A utilização destas fibras como reforço de compósitos de matriz metálica tem sido restrito quase que totalmente a matrizes de alumínio e suas ligas. A presença de cerca de 50 % de  $\text{SiO}_2$  em sua composição, além do fato de que os preformados porosos confeccionados para processamento *squeeze casting* utilizam ligantes de sílica amorfa, tem fornecido evidências ao longo dos anos da ocorrência de reações de redução da sílica pelo alumínio líquido infiltrado nestes preformados. Muitos esforços têm sido feitos pelo autores de vários trabalhos no sentido

de evitar a reação da sílica com o alumínio, sendo que esta reação tem sido tratada como uma ocorrência degenerativa das propriedades das fibras, embora não tenham sido encontrados trabalhos específicos que comprovem esta teoria. Vários trabalhos tem sido publicados com a utilização destas fibras em compósitos metálicos, particularmente envolvendo análise nas reações de interface (Yaomin 1994; Nath 1999; Bar 1998; Prakasan 1997; Muthukumarasamy 1995; Wang 1996; Kavecky 1996; Mogilevsky 1995)

Kavecky (1996) estudou a fabricação de compósitos com a utilização de reforços fibrosos sílico-aluminosos conhecidos como Sibral (45 a 48 % alumina e 51 a 54 % sílica) imersos em matriz de alumínio (99,8 %) obtidos por técnica de infiltração sob pressão na temperatura de 700 °C. O autor detectou forte interação química entre as fibras e a matriz de alumínio, identificando a reação de redução da sílica (presente nas fibras) pelo alumínio como principal responsável pela existência de uma alta energia de ligação interfacial do compósito. As fibras apresentaram superfícies parcialmente reagidas com o alumínio e o autor identificou o resultado desta reação (utilizando microscopia de transmissão) como sendo  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e alumínio, além de algum silício, apesar da temperatura utilizada nos seus experimentos (700 °C) ser bastante inferior a temperatura utilizada por outros autores na produção de compósitos baseados na reação de redução da sílica (tipicamente 1100 °C para a obtenção de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na técnica de infiltração reativa). Como o autor utilizou preformas confeccionadas com as fibras sílico-aluminosas, que tendem a fornecer às fibras uma orientação aleatória segundo um determinado plano, e ainda por ter ensaiado em tração com aplicação da carga perpendicular a este plano de orientação, suas superfícies de fratura mostraram grande quantidade de fibras fraturadas longitudinalmente, sem a ocorrência de descolamento interfacial destas com a matriz, sendo que esta ocorrência foi justificada pelo autor devido a forte ligação interfacial provocada pela reação na interface.

De forma mais abrangente, a ocorrência de reação entre o alumínio e a sílica tem sido observada nos últimos 10 anos em estudos envolvendo a utilização de sílica como ligante inorgânico na elaboração de preformados fibrosos ou particulados, sendo que a reação de redução da sílica pelo alumínio usualmente é citada, ou ainda como elemento participante nas reações interfaciais envolvendo ligas de alumínio ou magnésio (Kobashi 1997 (*JIM*); Kobashi 1997 (*Journal of Materials Science*)). A ocorrência da reação em relação a sílica presente na composição das fibras, ao contrário, ainda foi pouco estudada. A presença da sílica tem sido mais

profundamente estudada com relação a reforços de SiC que apresentam uma fina camada de sílica em sua superfície a qual participa dos fenômenos interfaciais ocorridos entre as partículas e ligas de alumínio (Guo 1998; Laurent 1996; Zhong 1996; Dudek 1996; Ma 1996, Dhandapani 1994). Ou ainda na interação entre ligantes sílico-aluminosos utilizados para a confecção de preformas de fibras de alumina e ligas infiltradas de Al-Cu-Mg-Ag (Rourke 1996).

## **2.2 Fibras Cerâmicas de Sílica**

As fibras de sílica utilizadas neste trabalho são corpos minerais oriundos de depósitos geológicos existentes em abundância no Brasil. São denominadas de espongilitos ou espículos de sílica. São o resultado de precipitações biogenéticas realizadas por esponjas de água doce que utilizam os espículos como uma forma de suporte em sua estrutura. Estas esponjas são os animais mais primitivos dentre os pluricelulares conhecidos. Existem aproximadamente 5000 espécies de esponjas conhecidas com cerca de 150 de água doce. No Brasil os índios já utilizavam misturas de argila e espículos na produção de cerâmica vermelha. Mais vulgarmente, sedimentos ricos em espículos são conhecidos no Brasil como “pó de mico” sendo utilizados com frequência na produção de tijolos como elemento de reforço. A avaliação geológica dos depósitos estima uma reserva de 5 milhões de toneladas em todo o país o que incentiva o desenvolvimento de aplicações para este material (Machado 1998).

As fibras ou espículos não se encontram na natureza na forma de sílica pura, possuindo igualmente pequenas quantidades de alumina, ferro e metais alcalinos, alguma matéria orgânica e resíduos de areia, argila e diatomáceas. Sua utilização na forma de fibras de sílica necessita portanto de um beneficiamento. A parte com maior teor de sílica nos espículos, corresponde às frações granulométricas retidas em peneiras de 38 a 150  $\mu\text{m}$ . A análise química da tabela 2.1 representa estas frações analisadas (Machado 1998).

A análise por difração de raios-x da fração retida em 150  $\mu\text{m}$  demonstra a presença de 44 % de material cristalino na forma de quartzo, caulinita e anatásio. Análise por microsonda demonstrou a presença de carbono nas espículas que podem ser restos de matéria orgânica depositado em sua superfície, ou fazer parte da sua composição (Machado 1998).

Tabela 2.1 – composição química dos espículos retidos em diferentes peneiras granulométricas (% em peso)			
	38 $\mu\text{m}$	75 $\mu\text{m}$	150 $\mu\text{m}$
Perda ao fogo	5.93	6.13	6.86
SiO <sub>2</sub>	97.22	98.50	98.57
TiO <sub>2</sub>	0.39	0.12	0.06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.72	0.95	1.14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.35	0.31	0.14
MnO	0.01	0	0
CaO	0.12	0.04	0.05
MgO	0.04	0	0
Na <sub>2</sub> O	0	0	0
K <sub>2</sub> O	0.14	0.08	0.04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0	0

Mais recentemente a utilização destas fibras como reforço cerâmico em matriz de alumínio foi explorada pelo presente autor nos 3 artigos citados de 1999 (Gregolin 1999 3 artigos). Não foram encontradas outras referências ao uso destas fibras na área metalúrgica indicando ser esta uma área de grande potencialidade devido às grandes quantidades disponíveis do material em nosso país.

### 2.3 A Técnica de Infiltração Reativa

Brondyke (1953) foi um dos primeiros autores a publicar trabalho sobre as possíveis interações químicas entre sílica e alumínio ocorridas em altas temperaturas. Seus estudos investigaram a utilização de refratários sílico-aluminosos para condução de alumínio líquido na indústria metalúrgica. Eram conhecidas na época as interações entre os dois materiais, causando deterioração nas peças refratárias através de uma penetração gradual do alumínio no refratário. O resultado desta interação seria a produção de alumina (corundum) e silício. O silício seria liberado para o banho de alumínio sendo transportado, segundo a reação  $4\text{Al} + 3\text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esta liberação seria prejudicial ao processo, já que em muitos casos o silício seria considerado como impureza, particularmente no processamento de ligas de alumínio com baixo

teor deste elemento. O autor, pela descrição da reação de redução da sílica acima, identifica a sílica presente nos refratários como principal responsável pela ocorrência deste fenômeno. A sílica estaria presente na formulação dos refratários sílico-aluminosos em diferentes concentrações, sendo que a ausência desta impediria o fenômeno de penetração do alumínio. O autor simulou o processo pelo contato direto entre o alumínio líquido e as peças refratárias, utilizando várias concentrações de sílica nas composições. Mesmo refratários com teor reduzido de sílica (< 1%) na sua composição apresentaram este comportamento. O autor ensaiou também peças refratárias feitas de pura mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ ), cerâmica de propriedades nobres da família sílico-aluminosa, obtendo resultados idênticos de penetração do alumínio. Análises químicas da região atacada (reagida) nos refratários utilizados demonstraram a presença de 5 % de alumínio e 6 % de silício metálico. O restante encontrado nesta região foi identificado como sendo essencialmente alumina (corundum). Outras conclusões do autor foram o aumento na velocidade de penetração do alumínio com o aumento da temperatura de contato, sendo que a 704 °C a interação é mínima e acima de 760 °C esta velocidade aumenta de forma considerável.

No início da década de 50, foi desenvolvida uma técnica de obtenção de compósitos de matriz metálica com a utilização de fibras contínuas como elemento de reforço, baseado no recobrimento ou proteção superficial destas fibras com o metal da matriz. As fibras assim obtidas eram posteriormente orientadas em feixes e prensadas a quente formando um compósito com reforços contínuos e excelente distribuição espacial das fibras. O par sílica/alumínio foi uma das muitas combinações testadas neste tipo de processamento, ao ponto da empresa *Rolls Royce* (Grayson 1983) ter encomendado um estudo sobre as reais potencialidades de utilização deste novo compósito em rotores de turbo-compressores para a indústria aero-espacial. Arridge (1967), estudou em detalhes as variáveis envolvidas neste processo de recobrimento e prensagem a quente para o par fibras de sílica/alumínio, apresentando os primeiros modelos para simulação do processo de solidificação da fina camada de alumínio formada ao redor das fibras. Altíssimos Limites de Resistência foram reportados neste período para o par alumínio/sílica (793 MPa), sendo que mesmo em temperaturas da ordem de 400 °C, apenas metade deste limite era perdido. Entretanto, constatou-se que em temperaturas acima de 300 °C, ocorria um fenômeno degenerativo na estrutura da sílica provocado pela sua reação com o alumínio, ao ponto de serem afetadas as propriedades mecânicas das fibras utilizadas, de forma que este par de materiais

nunca foi utilizado em aplicações envolvendo altas temperaturas como é o caso dos rotores de turbo-compressores desejada.

Baker (1968) publicou um trabalho sobre a utilização de fibras de sílica como reforço de alumínio baseado no recobrimento das fibras com uma camada do metal e posterior prensagem a quente de um feixe de fibras, conforme descrito anteriormente por Arridge. Na figura 2.1, reproduzida do trabalho original do autor observa-se a técnica empregada. O artigo não informa a temperatura do banho de alumínio, mas refere-se a este como sendo apenas alguns graus acima do seu ponto de fusão. Não faz referência também sobre a pureza do alumínio e da sílica utilizados. A fibra de sílica ao final do processo, apresenta-se recoberta com uma camada de alumínio representando uma fração em volume de sílica de 50%. Em seguida os feixes fibrosos recobertos são alinhados e este conjunto prensado a quente na temperatura de 500 °C a 76 MPa, sendo a pressão mantida durante um período de uma hora. Segundo o autor, estas condições de processamento foram suficientes para garantir uma perfeita ligação metalúrgica alumínio/alumínio. Sobre condições normais de processamento, incluindo a possibilidade de quebra de algumas fibras por força das tensões de compressão envolvidas no processo de prensagem, Limites de Resistência da ordem de 760 MPa puderam ser obtidas para o compósito final.

Segundo o autor, a resistência a tração do compósito é diretamente influenciada pela temperatura do ensaio, mas preservando propriedades não obtidas numa liga de alumínio puro ensaiada em alta temperatura. Na figura 2.2 vemos o Limite de Resistência obtido para o compósito ensaiado em temperaturas de até 500 °C. Embora a queda na resistência

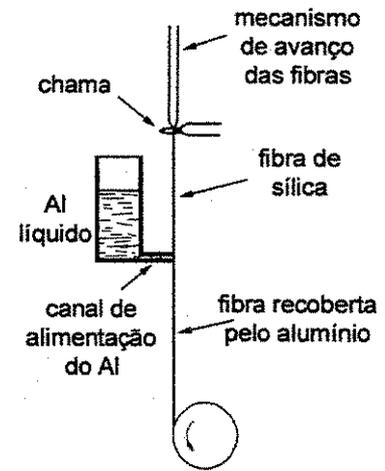


Figura 2.1 – Ilustração do processo de recobrimento das fibras de sílica pelo alumínio. Baker (1968)

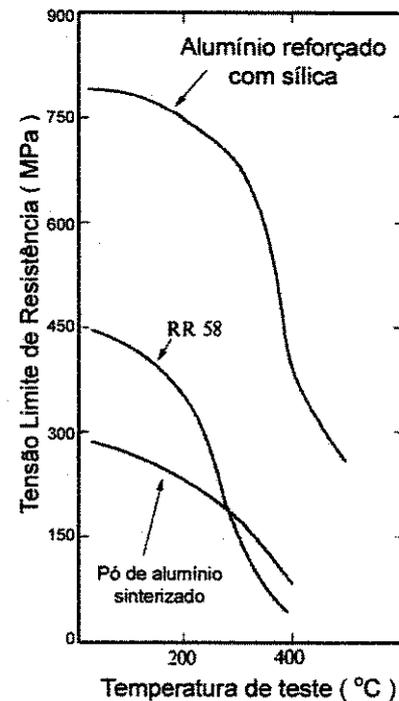


Figura 2.2 – Diminuição no LR em função da temperatura de ensaio para os compósitos feitos com fibras contínuas de sílica. Baker (1968)

mecânica seja significativa a medida em que a temperatura se eleva, os valores obtidos para temperaturas altas (acima de 400 °C) são muito superiores aos possíveis de serem obtidos numa matriz de alumínio sem reforço. Pelo gráfico, observa-se uma aceleração na queda da resistência em temperaturas acima de 300 °C. Esta queda brusca na resistência seria devido ainda apenas a perda de resistência da matriz dúctil, pois tratamentos a 400 °C durante um período de 500 horas não provocaram alterações expressivas na resistência mecânica das fibras ensaiadas a temperatura ambiente.

Tratamentos entre 400 e 565 °C resultaram numa queda mais expressiva no LR, que passou a ser dependente do tempo e temperatura de tratamento. Tratamentos por períodos muito curtos (~1 min) em temperaturas entre 565 e 643 °C provocaram uma perda de até 20% no LR original do compósito. Tratamentos em temperaturas de 643 °C resultaram numa violenta reação exotérmica justificada pela ocorrência da reação de redução da sílica pelo alumínio ( $4Al+3SiO_2 \rightarrow 3Si+2Al_2O_3$ ). Segundo o autor, o processo de difusão entre alumínio e sílica em temperaturas abaixo de 400 °C é muito lento, não possibilitando a ocorrência da reação de redução de forma expressiva mesmo após 500 horas de tratamento nesta temperatura. Entre 400 e 565 °C durante 500 horas alguma reação ocorre, sendo responsável pela degradação de cerca de 5 % no diâmetro das fibras. Acima de 565 °C, é observado um aumento abrupto na velocidade desta reação, provavelmente devido a formação de composição eutética Al-Si líquida na interface das fibras.

Desta forma, o trabalho conclui a possibilidade de utilização da sílica como elemento de reforço em alumínio em temperaturas de até 400 °C. Até este limite de temperatura, a resistência do compósito parece não ter dependência com o tempo de exposição nesta temperatura. Na figura 2.3 vemos no gráfico obtido pelo autor o tempo necessário para que ocorra falência do compósito submetido a uma tensão constante. Temperaturas de 200, 300 e 400 °C foram ensaiadas e apesar de uma pequena inclinação observada nas retas, é conclusivo pelo autor que até o limite de 400 °C o compósito não apresenta tendência a falência. Tempos superiores a 1000 horas também

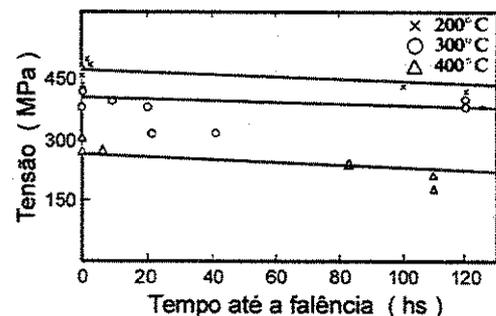


Figura 2.3 – Tempo para ocorrência de falência. Baker (1968)

confirmaram esta conclusão. Finalmente verifica-se que Baker não entrou em considerações sobre as características microestruturais encontradas na superfície da fibra de sílica onde ocorreu reação, limitando-se a tratá-la como uma ocorrência degenerativa na estrutura fibrosa. O trabalho de Baker aparentemente foi baseado nos estudos iniciais de Cratchley (1964) que possibilitaram a obtenção de resultados detalhados com relação as propriedades mecânicas do mesmo compósito. As fibras de sílica possuem alto Limite de Resistência, mesmo após serem submetidas a períodos prolongados em altas temperaturas. A figura 2.4 extraída do trabalho de Cratchley, ilustra este Limite de Resistência até temperaturas de 700 °C.

Segundo o autor, a maior parte desta alta resistência das fibras de sílica deve-se ao fato de que estas não apresentam trincas ou defeitos superficiais, de forma que sua superfície deveria ser protegida contra qualquer dano como forma a preservar suas propriedades mecânicas. As reações químicas ocorridas entre as fibras e o alumínio seriam desta forma consideradas como danosas, pois degeneram o corpo fibroso.

Standage (1967) estudou de forma mais detalhada os fenômenos físico-químicos envolvidos na reação em alta temperatura entre sílica e alumínio nas aplicações envolvendo o recobrimento de fibras de sílica com o metal descritas anteriormente. Em seus experimentos, utilizou alumínio com pureza 99,99 % e cilindros de sílica com 4 mm de diâmetro. Após terem sido limpos com tetracloreto de carbono e pré aquecidos por 15 min, os cilindros foram imersos no alumínio em temperaturas variando desde 685 até 802 °C de forma a avaliar as diferentes velocidades de reação obtidas na equação sugerida pelo autor como  $4Al + 3SiO_2 \rightarrow 3Si + 2Al_2O_3$ . Análise de difração de raios-x mostraram a presença de 4 fases na alumina ( $Al_2O_3$ ) como resultado da reação de redução da sílica. Estas fases foram a  $\eta-Al_2O_3$ ,  $\theta-Al_2O_3$ ,  $\alpha-Al_2O_3$  (corundum) e Si metálico. O crescimento destas fases (espessura da camada reagida), dentro do intervalo de temperaturas em estudo, foi sempre linear com o tempo de contato com o banho de alumínio líquido, conforme pode ser observado na figura 2.5.

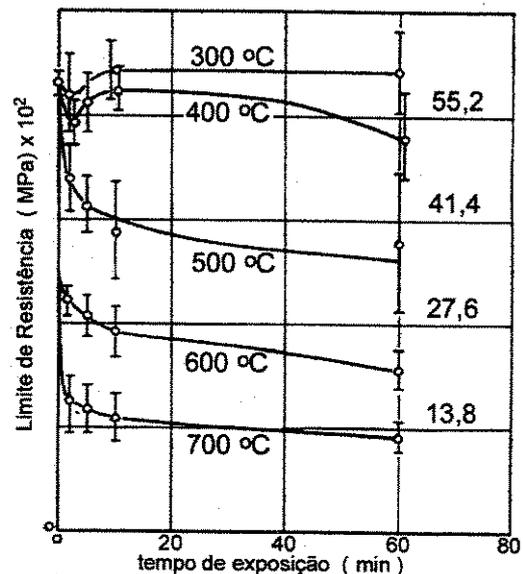


Figura 2.4 – Limite de Resistência das fibras de sílica em função do tempo de exposição em diversas temperaturas. Cratchley (1964)

Desta forma, as velocidades de crescimento da camada reagida na superfície das fibras de sílica atingiu valores típicos entre 0,05 e 1,0 mm/h. O gráfico mostra ainda que em temperaturas inferiores a 735 °C, as retas não passam pela origem, indicando que nestas baixas temperaturas a reação não se inicia imediatamente após ter sido estabelecido o contato entre os dois materiais, sendo

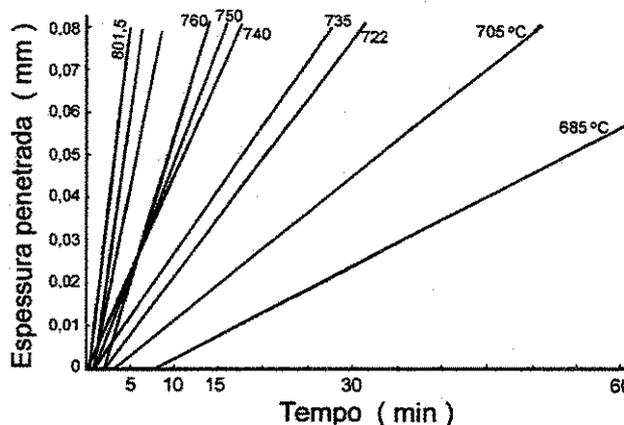


Figura 2.5 – Crescimento da espessura reagida em função do tempo de reação. Standage (1967)

necessário o que o autor denominou de *tempo de indução* para o início da reação. Segundo o autor, a reação pode ser dividida em 3 partes: A primeira, durante o período de indução, onde nenhuma interação mensurável existe. A Segunda produz  $\eta$ -alumina e a terceira etapa é a formação de  $\theta$ -alumina. A presença de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  seria devido a transformação de fase da  $\theta$ -alumina e não como resultado direto da reação de redução

Breslin (1994) foi o primeiro autor a publicar um trabalho sobre a obtenção de um compósito formado a partir da reação entre alumínio líquido e um corpo de sílica, obtendo neste processo um corpo integro formado por duas fases (alumínio e alumina) entrelaçadas e contínuas. Este primeiro trabalho precedeu a patente do mesmo autor requerida no ano anterior (Breslin, 1993). Nesta patente, o autor faz referência à possibilidade de utilização de outros óxidos de sacrifício e metais para obtenção de uma microestrutura *co-continuous*, além do par alumínio/sílica. Descreve a possibilidade de utilização de mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ ), titânia ( $\text{TiO}_2$ ), carbetos de titânio ( $\text{TiC}$ ), zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ), carbetos de zircônio ( $\text{ZrC}$ ), nitreto de zircônio ( $\text{ZrN}$ ), nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), carbetos de silício ( $\text{SiC}$ ), óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) e carbetos de titânio ( $\text{TiC}$ ) como precursores geométricos a serem reduzidos pelo metal. Para os metais que no estado líquido provocariam a redução dos corpos óxidos descreveu a possibilidade de utilização de ferro, níquel, cobalto, magnésio, titânio, tantalum, tungstênio, yttrium e nióbio, além do alumínio já mencionado.

Breslin (1994, 1995) utilizou em seus experimentos corpos de sílica maciços obtidos a partir de sílica vítrea de pureza óptica ou então de sílica fundida de alta pureza. Os ensaios foram realizados em temperaturas variando entre 700 e 1300 °C. No ensaio, os corpos de sílica foram submersos no alumínio líquido e iniciava-se entre estes uma reação de redução, sendo a sílica consumida ao longo do tempo e dando lugar a uma nova fase identificada como sendo alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) obtida segundo a equação:  $3\text{SiO}_2(\text{s})+4\text{Al}(\text{l})\rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})+3\text{Si}$

Desta forma, o corpo de sílica é consumido pela reação até atingir-se seu esgotamento completo. No lugar do corpo de sílica, surge uma fase de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (corundum) entrelaçada com alumínio de forma que ambas as fases se interconectam, formando uma rede espacial que ocupa o lugar do corpo de sílica original. Na figura 2.6, reproduzida do trabalho original de Breslin, são vistas as duas fases entrelaçadas e contínuas no compósito obtido. Na figura 2.7, também extraída de Breslin, vemos a microestrutura final de alumina, após o metal alumínio ter sido removido por ataque químico. A continuidade da alumina é evidente.



Figura 2.6 - Imagem obtida por MEV mostrando as duas fases entrelaçadas obtidas no compósito C<sup>4</sup>. A fase escura representa o alumínio e a fase clara a alumina. Breslin (1995)

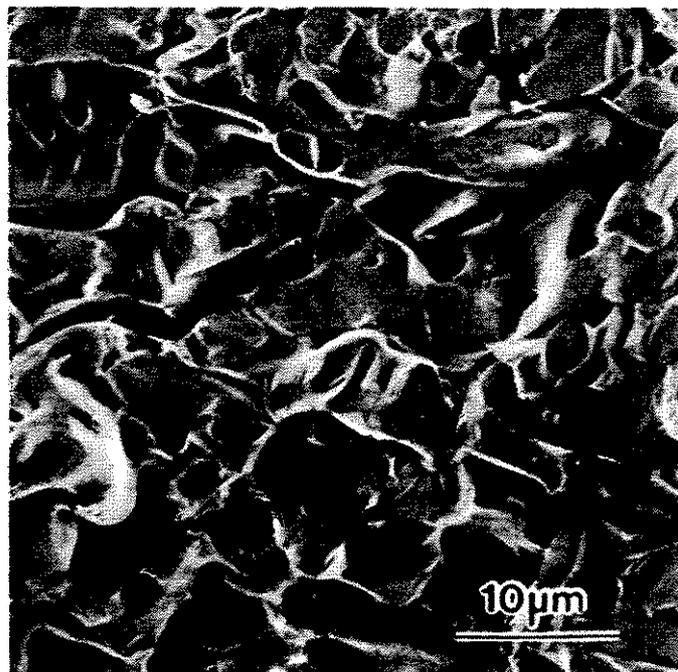


Figura 2.7 – Imagem obtida em MEV do compósito C<sup>4</sup> após o alumínio ter sido removido por ataque químico. Breslin (1995)

Como as duas fases são espacialmente contínuas e interconectadas, este tipo de compósito foi identificado por Breslin como *co-continuous*. Breslin denominou o compósito obtido de  $C^4$  fazendo referência a *Co-Continuous Ceramic Composite*. O corpo de sílica serve tanto como precursor geométrico, definindo o formato do compósito final, já que o novo compósito formado reproduz a geometria original do corpo de sílica, como fonte de oxigênio necessário para a formação de alumina. Segundo Breslin, a temperatura ideal para o processamento deve ser acima de 1000 °C, quando se consegue os melhores propriedades mecânicas em função da fase alfa alumina formada. Abaixo desta temperatura não se consegue a obtenção de  $\alpha$ -alumina, mas sim de  $\theta$ -alumina a qual apresentaria propriedades mecânicas bastante inferiores ao corundum de forma que o compósito final obtido teria propriedades também inferiores. Segundo Breslin, as razões para que houvesse a formação de  $\alpha$  ou  $\theta$ -alumina acima ou abaixo deste intervalo de temperatura de 1000 °C ainda não seriam conhecidas.

Ainda em Breslin (1994) foram estudadas as influências da temperatura de processamento, dentro do intervalo 700 a 1300 °C no processo de formação da fase alumina. Foram identificadas 3 faixas de temperatura (figura 2.8), nas quais observou-se distinta variação na composição das fases formadas, além de variações significativas na velocidade da reação.

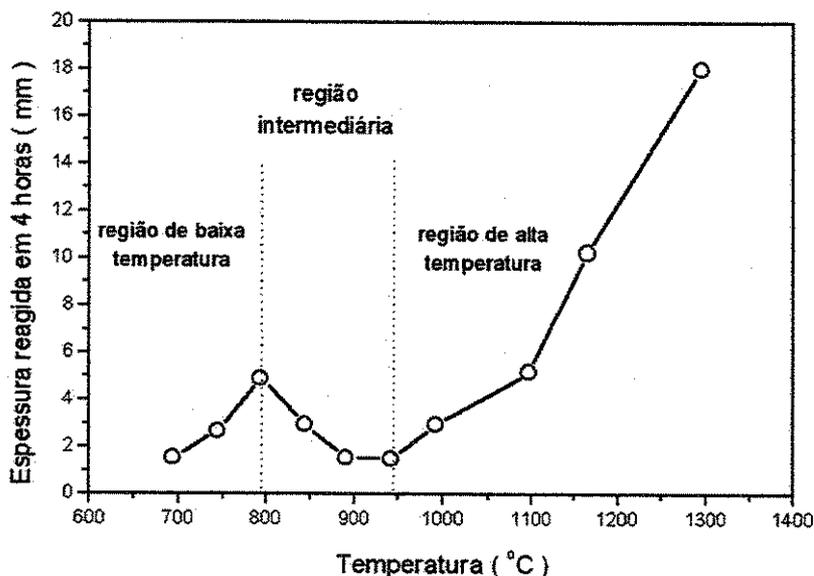


Figura 2.8 – Variação da espessura reagida com a temperatura de processamento. Breslin (1994)

Pelo gráfico, observa-se que Breslin classificou as regiões de estudo em regiões de baixa, intermediária e alta temperatura. Na região de baixa temperatura de processamento ( $< 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) foi observado o surgimento de uma microestrutura *co-continuous* entre alumínio e alumina sendo que apenas foi detectada a presença de  $\theta$ -alumina na fase cerâmica do compósito. Constatou-se ainda que a dependência da espessura da camada reagida com a temperatura não é expressiva nesta região. Na região classificada como de temperatura intermediária ( $800\text{ a }940\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), igualmente obteve-se microestrutura *co-continuous* entre Al e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sendo que na fase cerâmica formada, foi encontrada a fase  $\theta$ -alumina com a presença de colônias de fase  $\alpha$ -alumina dispersas em seu interior. Já para a região de alta temperatura (acima de  $940\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) obteve-se apenas fase  $\alpha$ -alumina *co-continuous* com o alumínio. Nesta região de alta temperatura, observa-se uma forte dependência da espessura da camada reagida com o aumento da temperatura de processamento, a qual aumenta progressivamente até o limite de  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  abrangido no estudo.

A microestrutura do compósito foi analisada por EDS de forma a obter um espectro característico nas duas fases visualizadas anteriormente. Conforme observado na figura 2.9, os picos demonstram a presença predominante de alumínio com algum silício em solução na fase metálica do compósito (figura 2.9-a), e na fase cerâmica a presença balanceada de alumínio e oxigênio indica a existência de alumina cerâmica (figura 2.9-b). A interface entre as duas fases foi considerada muito coesa, de tal forma que na preparação de lâminas para microscopia eletrônica de transmissão observou-se uma mínima tendência ao descolamento entre as fases permitindo a preparação de lâminas com cerca de  $100\text{ nm}$  de espessura.

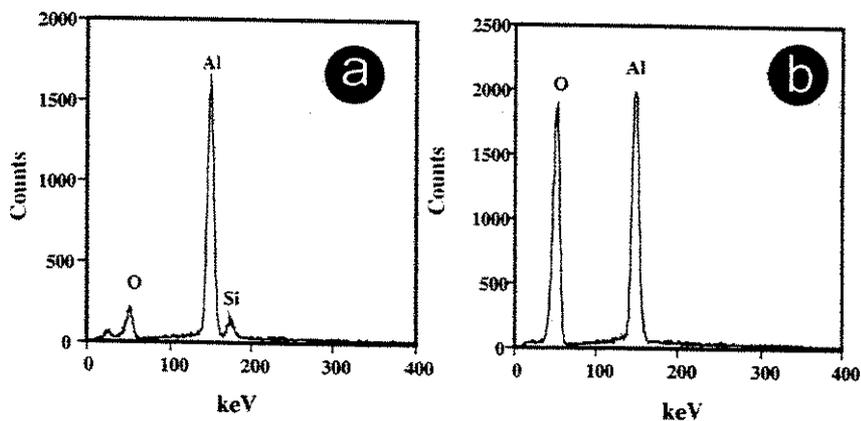


Figura 2.9 – Picos característicos encontrados por EDS realizado nas fases alumínio (a) e alumina (b). Breslin (1995)

Breslin analisou a cinética de ocorrência da reação interrompendo o processo reativo e medindo a espessura da camada reagida, constatando a baixa velocidade em que esta ocorre. Na figura 2.10 (a), tem-se o gráfico da espessura reativa formada em um período de 4 horas de contato do corpo de sílica com o alumínio líquido, para temperaturas de processamento entre 1000 e 1300 °C. Observa-se que espessura aumenta significativamente com o aumento da temperatura, de tal forma que a velocidade da reação varia de 0,75 até 10 mm/h. O gráfico à direita (b) representa a espessura da camada reagida em função do tempo de reação para diferentes temperaturas de processamento no intervalo entre 1000 a 1300 °C. Verifica-se que a velocidade de reação é claramente linear para todas as temperaturas ensaiadas permitindo uma previsão do tempo necessário para finalizar a obtenção do compósito, em função de seu diâmetro (para o caso de um corpo de sílica cilíndrico como o utilizado por Breslin).

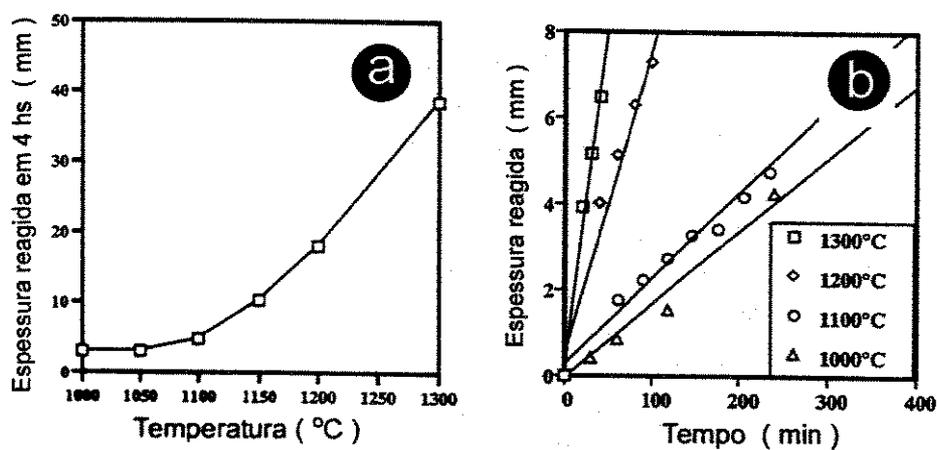


Figura 2.10 - Espessura reagida no corpo de sílica em função da temperatura de reação (a) e em função do tempo para várias temperaturas (b). Breslin (1995)

Analisando os gráficos obtidos para a velocidade de reação, Breslin pode determinar uma energia de ativação envolvida no fenômeno reativo da ordem de 160 KJ/mol. Esta energia foi considerada muito alta, não podendo ser interpretada como sendo proveniente do processo de difusão de nenhuma das fases envolvidas, como por exemplo o silício liberado no alumínio, que tipicamente atingiria valores da ordem de 20 KJ/mol. Breslin interpretou este alto valor de energia de ativação como sendo a energia envolvida no trincamento ou ruptura de uma das fases presentes o que permitiria a penetração da outra fase nestas trincas e gerando o entrelaçamento observado na microestrutura.

Desta forma, Breslin apresenta seu modelo para a formação do compósito *co-continuous* da seguinte forma: com a imersão do corpo de sílica no alumínio líquido inicia-se o processo reativo entre sílica e alumínio e uma fina camada de alumina, resultado desta reação, é formada na superfície do corpo submerso, ocupando o lugar geométrico onde anteriormente existia a sílica. Esta transformação deve ser acompanhada de uma redução do volume desta região reagida de cerca de 35%, pois a alumina é mais densa que a sílica. O resultado desta redução volumétrica é o trincamento ou ruptura desta nova camada superficial formada permitindo assim que o alumínio líquido penetre mais profundamente no material através das trincas. Novamente então a reação se processa de tal forma que um fenômeno de alto propagação tem início, até que todo o corpo de sílica tenha sido consumido dando lugar as duas fases alumínio/alumina entrelaçadas/interconectadas e contínuas. A figura 2.11 ilustra este processo mostrando as modificações na microestrutura do compósito até ser obtida a estrutura *co-continuous*.

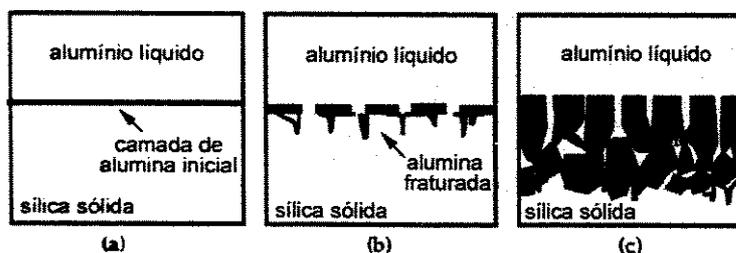


Figura 2.11 – Ilustração esquemática do processo de formação da microestrutura *co-continuous* no compósito  $C^4$ . Breslin (1995)

Segundo Breslin, o processo desenvolvido permitiria a obtenção de peças *near-net-shape*, pois quando o corpo sólido de sílica é transformado em um compósito  $C^4$ , este compósito reteria as mesmas dimensões originais do corpo de sílica utilizado de forma que haveria apenas uma variação mínima de menos de 1 % no volume original do corpo.

Para ilustrar esta possibilidade de fabricação de peças com elevada precisão geométrica, Breslin executou o método de infiltração reativa em um corpo de sílica moldado no formato de um rotor de turbo-compressor. O rotor final obtido, com estrutura  $C^4$  pode ser visto na figura 2.12. O autor não forneceu entretanto, detalhes sobre o processamento para obtenção deste rotor, especialmente quanto a eliminação de algum alumínio solidificado ao redor da peça após sua retirada do banho líquido.

Em função da microestrutura entrelaçada e íntegra entre as fases metálica e cerâmica obtida no compósito C<sup>4</sup> desenvolvido por Breslin e ainda devido as excelentes propriedades interfaciais observadas entre estas fases, elevadas propriedades mecânicas são obtidas no compósito final. Na tabela 2.2 são descritas algumas destas propriedades determinadas pelo autor. O compósito apresenta uma densidade considerada atrativa já que não é tão elevada como a da alumina pura. A condutibilidade térmica obtida é cerca de 2 vezes superior a do aço, material que viria a ser substituído pelo C<sup>4</sup> em muitas aplicações. O coeficiente de expansão térmica encontrado foi bastante baixo, cerca de metade do obtido em um aço, o que viabilizaria a utilização em peças com geometria de precisão para trabalho em temperaturas elevadas.

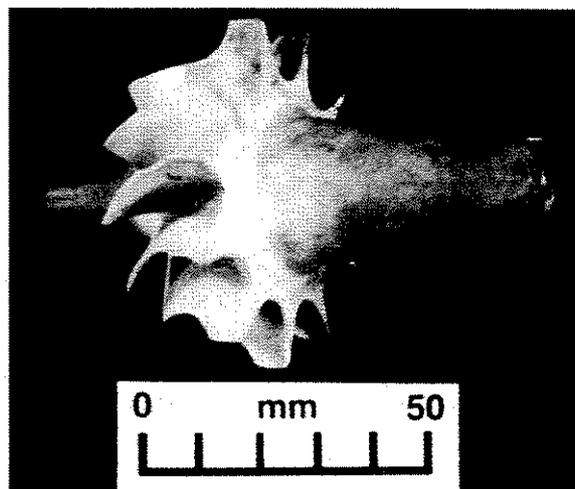


Figura 2.12 – Rotor de turbocompressor fabricado por Breslin em material C<sup>4</sup> como exemplificação da possibilidade de fabricação de peças *near-net-shape*. Breslin (1995)

Condutibilidade térmica	80 W/m °C
Densidade	3,5 a 3,7 g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de Expansão Térmica	10 x 10 <sup>-6</sup> / °C
Módulo de Young	215 GPa
Módulo de ruptura em ensaio de 3 pontas	470 MPa

Na figura 2.13 pode ser visto o gráfico para a variação da resistência a fratura na compressão do compósito C<sup>4</sup> em função da temperatura de ensaio. A resistência inicial de cerca de 750 MPa a temperatura ambiente é bastante elevada e embora esta tenha uma diminuição

expressiva com o aumento da temperatura, observa-se que em torno de 800 °C (quando a fase alumínio deverá estar completamente líquida) o compósito ainda apresenta uma resistência de 200 MPa, bastante elevada para temperaturas desta ordem.

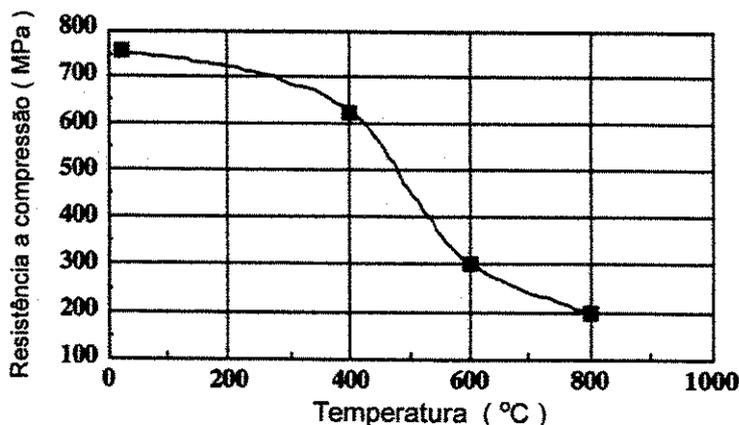
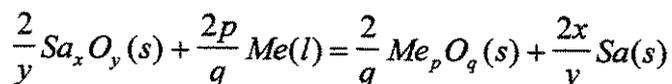


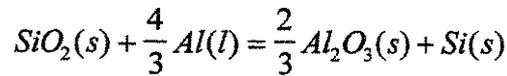
Figura 2.13 – Variação da resistência a compressão com a temperatura para o compósito C<sup>4</sup>. Breslin (1995)

Seguindo os passos delineados por Breslin, vários outros autores publicaram a partir de 1996, trabalhos envolvendo a utilização de um óxido de sacrifício como precursor para a obtenção de um compósito *co-continuous* a partir da técnica de infiltração reativa descrita.

Liu (*Scripta Materialia* 1996) publicou uma interessante abordagem sobre os critérios necessários para a obtenção de compósitos com morfologia *co-continuous* a partir da imersão de corpos óxidos em metais líquidos. Segundo o autor, a reação de troca química (equação de redução) envolvendo um corpo óxido em contato com um metal líquido poderia ser escrita de forma generalizada como :



onde  $Sa_x O_y$  representa o óxido de sacrifício,  $Me_p O_q$  o novo óxido que irá se formar,  $Me$  o metal redutor e  $Sa$  o metal produzido pela reação. Desta forma, quando aplicada ao par sílica/alumínio, onde  $Sa_x O_y = SiO_2$  e  $Me=Al$ , a reação assumiria a forma já conhecida :



No caso acima, a existência de canais interconectados de alumínio seria um pré-requisito não somente para a ocorrência contínua da reação de redução mas também para a formação de uma fase interconectada do metal solidificado nos vazios da fase cerâmica propiciando assim a obtenção da microestrutura *co-continuous* desejada. Desta forma, obrigatoriamente deverá ocorrer uma diminuição de volume na transformação do óxido de sacrifício para o novo óxido formado, de tal forma a permitir o surgimento de canais, originados por esta diminuição de volume, por onde o mecanismo de troca se processaria eficientemente, permitindo a interconectividade entre as novas fases formadas.

Abaixo são descritos os 3 critérios apresentados pelo autor para que esta diminuição no volume propicie a interconectividade no compósito  $Me_pO_q/Me$  :

- (1) O óxido  $(2/q)Me_pO_q$  produzido tem que ocupar um volume menor do que o utilizado pelo óxido de sacrifício  $(2/y)Sa_xO_y$ .
- (2) O óxido  $(2/q)Me_pO_q$  deve ser mais estável termodinamicamente do que o óxido de sacrifício  $(2/y)Sa_xO_y$ , o que significa dizer que a *energia livre de formação* ( $\Delta G^\circ$ ) do óxido produzido  $(2/q)Me_pO_q$  deve ser negativa e de maior valor absoluto que a do óxido de sacrifício  $(2/y)Sa_xO_y$ .
- (3) A temperatura de processamento deve ser maior que o ponto de fusão do metal redutor ( $Me$ ) mas menor que o ponto de fusão do óxido de sacrifício.

Para uma visualização mais fácil dos dois primeiros critérios o autor sugere uma forma gráfica onde os eixos representando o volume específico dos diversos óxidos de interesse e as correspondentes energias de formação fornecem uma maneira apropriada de avaliar as possíveis combinações entre estes óxidos e os metais redutores. Esta forma gráfica pode ser vista na figura 2.14, para a temperatura de 1000 °C, onde temos no eixo x o volume específico ocupado pelo óxido e no eixo y o valor de  $\Delta G^\circ$  .

Assim sendo, de forma a satisfazer os dois primeiros critérios, para que haja a formação de um novo óxido, este deve estar situado a esquerda (menor volume) e abaixo (menor energia de formação) do óxido utilizado como sacrifício (a ser reduzido pelo metal). Apesar dos 18 metais presentes no gráfico, apenas o Al, Mg e Ca podem apresentar-se líquidos na temperatura de 1000 °C e poderiam ser utilizados como metais

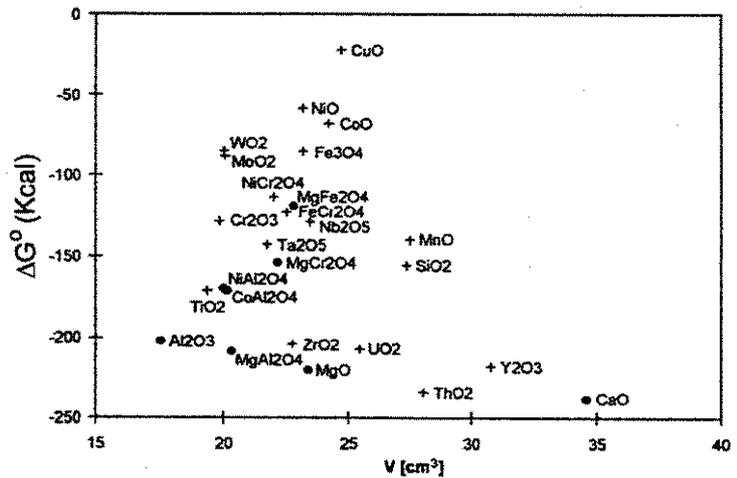


Figura 2.14 – Energia livre *versus* volume específico para a temperatura de 1000 °C. Liu (1996)

redutores. Seus óxidos correspondentes:  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $CoAl_2O_4$ ,  $NiAl_2O_4$ ,  $MgCr_2O_4$  e  $MgFe_2O_4$  podem ser considerados como candidatos a óxidos  $(2/y)Me_pO_q$  produzidos pela reação de redução. Outros metais presentes no diagrama não podem ser fundidos na temperatura de 1000 °C sendo que seus óxidos podem apenas serem candidatos a utilização como óxidos de sacrifício  $(2/y)Sa_xO_y$ . Por exemplo,  $Al_2O_3$  e  $MgO$  aparecem a esquerda e abaixo do  $SiO_2$  de forma que Al e Mg poderiam ser utilizados como metais redutores de um corpo de sacrifício de  $SiO_2$ , produzindo uma microestrutura *co-continuous*  $Al_2O_3/Al$  ou  $MgO/Mg$  no compósito obtido pela reação de redução. Por outro lado,  $CaO$  aparece no gráfico a direita e abaixo do  $SiO_2$ . Uma tentativa de produzir uma estrutura *co-continuous*  $CaO/Ca$  a partir da imersão de um corpo de  $SiO_2$  em Ca líquido não seria bem sucedida pois o aumento de volume no óxido formado ( $2CaO$ ) originaria uma densa camada deste óxido na superfície do  $SiO_2$ , a qual agiria como uma barreira contra a penetração do metal líquido.

Liu (*Materials Science and Engineering* 1996) estudou as características e propriedades do mesmo compósito feito a partir de corpos sólidos de sílica de diferentes formatos obtidos a partir de técnicas convencionais de moldagem de vidro. Utilizou em seus experimentos cilindros com dimensões de  $\phi$  6 mm e altura variando de 5 a 17 mm para a realização de ensaios de expansão térmica, condutividade elétrica, testes de compressão e determinação do módulo de elasticidade. Utilizou ainda alumínio com pureza 99,9 % adotando a temperatura de processamento de 1100 °C obtida em forno elétrico e sem controle de atmosfera.

Segundo Liu, compósitos obtidos pela técnica de infiltração reativa, que proporcionem uma microestrutura tipicamente do tipo *co-continuous*, com as fases presentes entrelaçadas e interconectadas, devem apresentar propriedades mecânicas muito superiores as obtidas com compósitos utilizando reforços discretos. Num compósito com reforço discreto, as propriedades finais dependem predominantemente das características da matriz utilizada enquanto que em um compósito *co-continuous* cada fase constituinte contribui de forma expressiva com as macro propriedades do compósito final. Num compósito do tipo C<sup>4</sup> desenvolvido por Breslin, a fase cerâmica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> propiciará um alto módulo de elasticidade e alta resistência mecânica ao compósito, enquanto que o alumínio metálico presente nos vazios deixados pela alumina contribuirá com uma baixa densidade, boas propriedades de dureza e bons valores para condutividade térmica e elétrica.

Liu concordou com a reação de redução descrita anteriormente por Breslin, onde a alumina e o silício são obtidos a partir da reação entre alumínio e sílica, acrescentando que esta reação é exotérmica e apresenta uma energia livre de  $\Delta G^{\circ} = - 114,7$  kcal quando processada na temperatura de 1100 °C. Liu concordou com Breslin no que se refere ao início do processo reativo, de forma que a alumina inicialmente é formada na superfície do corpo de sílica imerso no alumínio líquido e crescendo posteriormente para o interior do corpo devido a formação de canais em sua morfologia que propiciam um caminho para que o alumínio atinja camadas mais profundas no corpo de sílica, até que todo o corpo tenha se transformado.

Similarmente ao obtido por Breslin, Liu procedeu estudo na cinética da reação de redução, interrompendo o processo em tempos variando de 5 min a 2 horas para um corpo cilíndrico de 6 milímetros de diâmetro, e concluiu que a velocidade de reação é linear para uma dada temperatura de tal forma que  $X = k.t$ , onde  $X$  denota a espessura da camada reagida,  $t$  o tempo e  $k$  é uma constante característica do material, função apenas da temperatura utilizada. Como resultado final, encontrou uma constante  $k$  de 1,6 mm/hora para a temperatura de 1100 °C. Na figura 2.15 pode ser visto o gráfico obtido por Liu com seus estudos da cinética da reação.

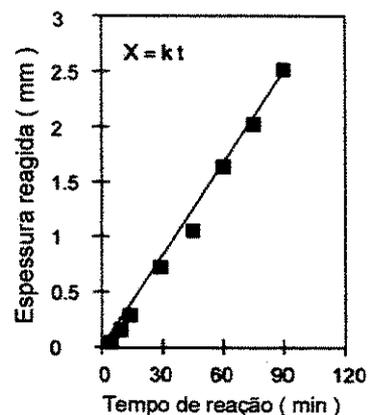
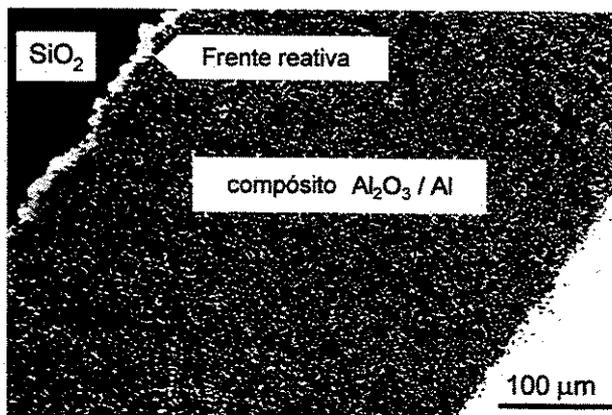


Figura 2.15 – Espessura da camada de alumina versus tempo de reação para 1100 °C. Liu (1996)

As avaliações na microestrutura do compósito obtido demonstraram que esta é muito homogênea e composta por duas fases :  $\alpha$ -alumina e alumínio, com morfologia típica de um material *co-continuous*. A fase alumina apresentou um tamanho típico de formação (espessura ou largura dos braços observados numa amostra polida) de cerca de 2,5  $\mu\text{m}$  sendo que o alumínio presente entre duas camadas de alumina adjacentes apresentou tamanho típico de 1,5  $\mu\text{m}$ . Constatou ainda a presença de partículas de silício nos canais de alumínio, precipitadas a partir do alumínio líquido durante a solidificação, com tamanho típico de 0,5  $\mu\text{m}$ . A análise das amostras nas quais o processo reativo foi interrompido antes que toda a sílica fosse consumida, demonstrou a presença de uma frente reativa com espessura típica de 10  $\mu\text{m}$ , situada na interface formada entre o corpo original de sílica e a nova fase  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ .



A figura 2.16 ilustra a presença desta frente que caminha em direção ao corpo de sílica a medida em que a reação se processa. Estudando esta frente reativa com o auxílio de microscopia de transmissão, Liu determinou que esta apresenta uma microestrutura extremamente fina formada por silício e alumínio que só podem ser vistos em altíssimas ampliações. Nesta região não foi detectada a presença de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , o que segundo Liu, indica a possibilidade de que o oxigênio presente nesta frente reativa exista numa forma metaestável do tipo  $\text{Al}_x\text{O}_y$  ou então esteja dissolvido no alumínio podendo ser rapidamente transportado para promover o crescimento da fase  $\alpha$ -alumina no compósito.

Na figura 2.17 é mostrado o gráfico do coeficiente de expansão térmica expresso na forma percentual,

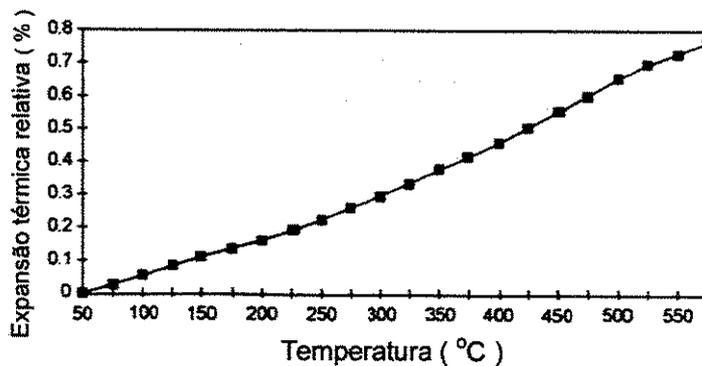


Figura 2.17 – Expansão térmica do compósito  $\text{C}^4$  em função da temperatura de trabalho. Extraído de Liu (1996)

determinado por Liu para temperaturas entre 50 e 550 °C. A figura 2.18 fornece informações sobre a diminuição da condutividade elétrica do compósito C<sup>4</sup> com o aumento da temperatura de trabalho. Na tabela 2.3 são compilados os dados relativos as propriedades do compósito C<sup>4</sup> medidos por Liu, juntamente com dados bibliográficos relativos as duas fases isoladas, alumina e alumínio. Podemos observar, no que se refere as propriedades mecânicas, que tanto o módulo de elasticidade como a resistência a compressão, a microdureza e a resistência a fratura, tiveram um aumento expressivo, raramente encontrado em compósitos elaborados a partir de reforços descontínuos.

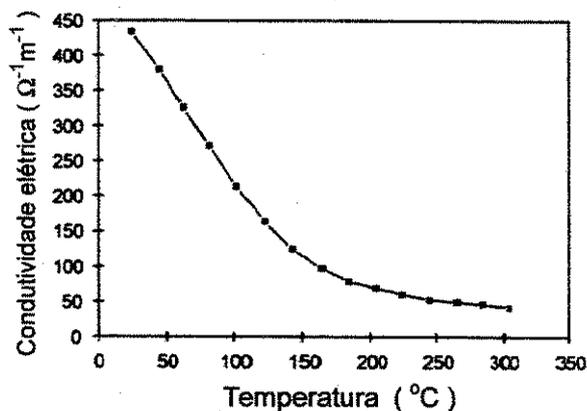


Figura 2.18 – Condutividade elétrica do compósito C<sup>4</sup> em função da temperatura de trabalho. Liu (1996)

Tabela 2.3 – Propriedades do compósito C <sup>4</sup> obtidas por Liu (1996)			
	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	C <sup>4</sup>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	3,97	2,698	<b>3,515</b>
E (GPa)	380	69	<b>226</b>
Coefficiente de expansão térmica (x 10 <sup>-6</sup> /K)	8	25	<b>11</b>
Condutividade térmica (W/m.K)	30	240	<b>80</b>
Condutividade elétrica (1/Ω.m)	1.10 <sup>-14</sup>	3,77.10 <sup>7</sup>	<b>435</b>
Resistência a compressão (MPa)	2940	-	<b>1160</b>
Microdureza (Hv)	2000	<200	<b>620</b>
K <sub>1C</sub> (MPa m <sup>1/2</sup> )	4,5	>40	<b>10</b>

Liu apresenta ainda sua versão para o mecanismo de formação do compósito C<sup>4</sup>. A transformação da sílica (2,2 g/cm<sup>3</sup>) em alumina (3,97 g/cm<sup>3</sup>) é obtida através de uma diminuição no volume de cerca de 37,3 %. Esta contração da fase  $\alpha$ -alumina formada é limitada pela

geometria da sílica não transformada de forma que a nova fase alfa-alumina não poderá existir com uma estrutura densa mas sim porosa onde o volume destes poros deve corresponder aos 37,3 % de contração no volume.

Desde que o silício liberado pela reação de redução pode se dissolver completamente no alumínio líquido nas altas temperaturas de processamento adotadas, e ambos, Al e Si, estão interligados com o alumínio fornecido externamente, a fração volumétrica final do compósito é controlada apenas pela alteração volumétrica entre a sílica e a  $\alpha$ -alumina. Desta forma, levando em conta as densidades das fases envolvidas, pode-se prever a fração volumétrica de alumina como sendo de 64,7 % sendo que Liu determinou em seus experimentos valores médios de 64,2 %. Na figura 2.19 vemos uma ilustração esquemática do processo de infiltração reativa descrito por Liu, onde verifica-se a existência da anteriormente mencionada frente de reação que caminha para a esquerda até que toda a sílica tenha se transformado.

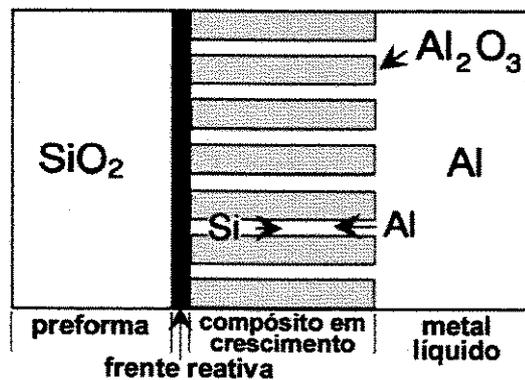


Figura 2.19 – Ilustração esquemática do crescimento da camada de alumina no compósito  
C<sup>4</sup>. Liu (1996)

Fahrenholtz (1996) utilizou em seus experimentos corpos sólidos cerâmicos obtidos a partir de mulita ou uma combinação de mulita e vidro como precursores geométricos para utilização no processo de infiltração reativa em contato com alumínio líquido. A mulita é uma fase cerâmica estável e com excelentes propriedades mecânicas em altas temperaturas, sendo formada pela combinação de alumina e sílica e com fórmula química expressa como  $3Al_2O_3-2SiO_2$  ou ainda como  $Al_6Si_2O_{13}$  sendo portanto uma fonte de sílica que poderia ser utilizada no processamento de interesse. O corpo de mulita puro utilizado apresentava composição superior a

99 % e o corpo de mulita/vidro apresentou composição aproximada de 85 % mulita e 15 % de sílica vítrea ou amorfa. O alumínio utilizado apresentou pureza de 99,9 %. A temperatura adotada para proceder a reação de redução foi de 1200 °C durante um período de 12 horas para corpos tubulares com diâmetro externo de 10 mm. Ao contrário dos outros autores já citados, Fahrenholtz preferiu utilizar atmosfera controlada por argônio numa vazão de 1 litro/min.

Medições realizadas nos corpos de sílica antes e após a transformação demonstraram a possibilidade de obtenção de peças *near-net-shape*, pois foram observadas alterações no volume do corpo de apenas  $0,32 \pm 0,97$  % e  $1,42 \pm 0,42$  % para os compósitos obtidos com o corpo de mulita pura e para o de mulita com vidro respectivamente. No caso de utilização do corpo de mulita ou mulita-vidro no processo de infiltração reativa, a reação de redução entre estes e o alumínio líquido sofre pequenas alterações em relação a utilização de corpos de sílica puros, satisfazendo entretanto o critério de formação de alumina e liberação de silício e também de liberação de alumínio, conforme as seguintes reações :

Mulita 100%	$3 \text{ Al}_6\text{SiO}_{13} + (8+x)\text{Al} \rightarrow 13 \text{ Al}_2\text{O}_3 + (6-y)\text{Si} + (x)\text{Al} + (y)\text{Si}$
Mulita 85 %, vidro 15 %	$9 \text{ Al}_6\text{SiO}_{13} + (40+3x)\text{Al} + 12 \text{ SiO}_2 \rightarrow 47 \text{ Al}_2\text{O}_3 + (30-y)\text{Si} + (3x)\text{Al} + (y)\text{Si}$

As equações descritas acima, são evidentemente mais complexas do que as obtidas no processo de redução de um corpo de sílica pura, fornecendo entretanto do mesmo modo, uma microestrutura *co-continuous*, com entrelaçamento de fases alumina e alumínio, similar a previamente mencionada.

Segundo o autor, em função da formação de um esqueleto de alumina no lugar anteriormente ocupado pela mulita, e ainda devido a liberação tanto de alumínio, como de silício regidas pelas reações descritas, 4 eventos poderiam ocorrer em função das equações descritas : (1) O volume do corpo de sacrificio utilizado decresceria em 19 % (2) O volume dos poros formados no esqueleto de alumina aumentaria em 19 % (3) O alumínio preencheria os espaços deixados pelo silício, eliminado pelas reações ou (4) qualquer combinação de (1), (2) ou (3) poderia ocorrer.

Os resultados experimentais demonstraram uma diminuição no volume da amostra e aumento no volume dos poros com o transcorrer da reação de redução, indicando que o alumínio, constantemente fornecido, deveria ocupar os espaços deixados pelo silício. Este alumínio usualmente apresentava teor de silício de cerca de 1% em peso, ocupando os vazios no esqueleto de alumina de forma a compensar a diminuição de volume associada com a conversão do corpo de mulita em alumina.

Na tabela 2.4 , em função de cálculos estequiométricos , o autor apresenta as relações obtidas nos compósitos em função da utilização de mulita ou mulita-vidro como corpo de sacrifício. Baseado em cálculos estequiométricos, o autor prevê a variação volumétrica do corpo de mulita puro, dependendo do excesso de alumínio na reação de redução apresentada. Esta relação pode ser visualizada na figura 2.20 para valores de silício de 0 e 6 moles.

Tabela 2.4 – Volume de alumina e alumínio obtidos no compósito final em função da composição do corpo de sacrifício utilizado e respectivas densidades. Dados extraídos de Fahrenholtz (1996)			
Composição do corpo	Volume de $Al_2O_3$	Volume de Al	Densidade
Mulita 100%	85 %	15 %	3,7 g/cm <sup>3</sup>
Mulita 85 % , vidro 15 %	74 %	26 %	3,6 g/cm <sup>3</sup>

Liu (*Journal of Materials Science Letters* 1996) complementa seus estudos anteriores de utilização de corpos de sílica em contato com alumínio líquido e experimenta a utilização de magnésio puro e liga de magnésio para promover a reação com a sílica de sacrifício, obtendo com isso compósitos baseados nos pares MgO/Mg e  $MgAl_2O_4/Al$  e com microestrutura tipicamente *co-continuous*.

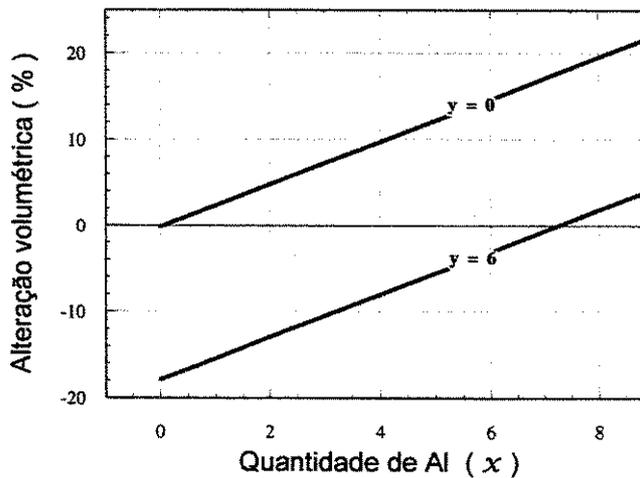


Figura 2.20 – Alteração volumétrica em função da quantidade de Al. Fahrenholtz (1996)

Desta forma, comprova que a obtenção de microestruturas *co-continuous* não estaria relacionada de forma específica a utilização apenas do par sílica/alumínio, estendendo assim o universo de aplicações possíveis para o método desenvolvido por Breslin. Na tabela 2.5 podem ser vistos os 3 experimentos realizados por Liu :

Tabela 2.5 – Ensaio realizados por Liu					
Óxido	Metal	Temperatura	Atmosfera	$\Delta G^\circ$ (kcal/mol)	Reações de redução ocorridas
SiO <sub>2</sub>	Al	1100 °C	Ar	-45,4	3SiO <sub>2</sub> +4Al→2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3Si
SiO <sub>2</sub>	Mg	950 °C	Argônio	-65,5	SiO <sub>2</sub> +2Mg→2MgO+Si
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>60</sub> Mg <sub>40</sub>	1050 °C	Argônio	-54,7	2SiO <sub>2</sub> +2Al+Mg→MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +Si

O primeiro dos ensaios, envolvendo o par já conhecido SiO<sub>2</sub>/Al, serviu apenas para a comparação com os outros dois, confirmando os resultados já obtidos anteriormente por outros autores.

Em adição aos fenômenos conhecidos para o par SiO<sub>2</sub>/Al, Liu observou a presença de eutético Al-Si formado pelo Si liberado pelos canais na alumina formada e o alumínio fornecido para a reação. Este eutético foi encontrado em uma fina camada próxima a interface do óxido de sacrificio e do alumínio líquido, conforme visualizado na figura 2.21.

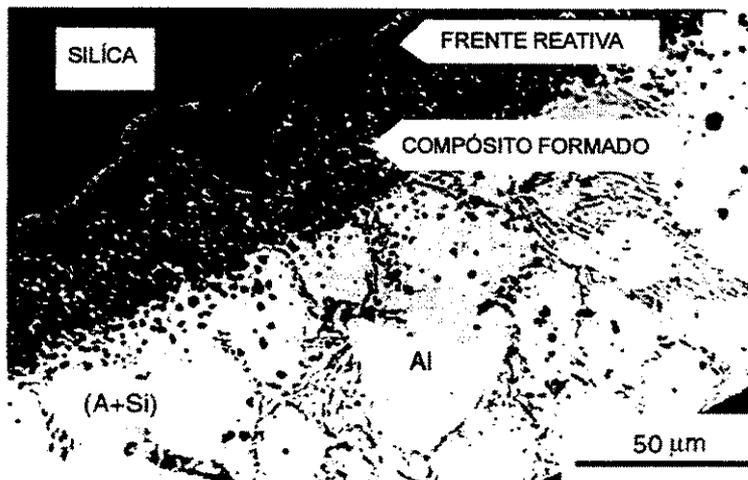


Figura 2.21 – Presença de eutético Al-Si detectada no experimento SiO<sub>2</sub>/Al. Liu (1996)

Na figura 2.22 vemos a microestrutura formada pela reação da sílica com o magnésio puro. O resultado desta reação é a obtenção de uma microestrutura extremamente fina e homogênea formada pelo óxido MgO entrelaçado com Mg metálico e ainda uma pequena presença de Si e Mg<sub>2</sub>Si dispersos no Mg. Similar ao observado com a utilização de alumínio líquido, a maior parte do Si deixa a preforma de sílica sendo transportado pelos canais de Mg interpenetrados com o MgO formado, de forma que este silício tem a possibilidade de reagir com o Mg formando a fase Mg<sub>2</sub>Si detectada e que fica parcialmente retida nos canais após a solidificação.

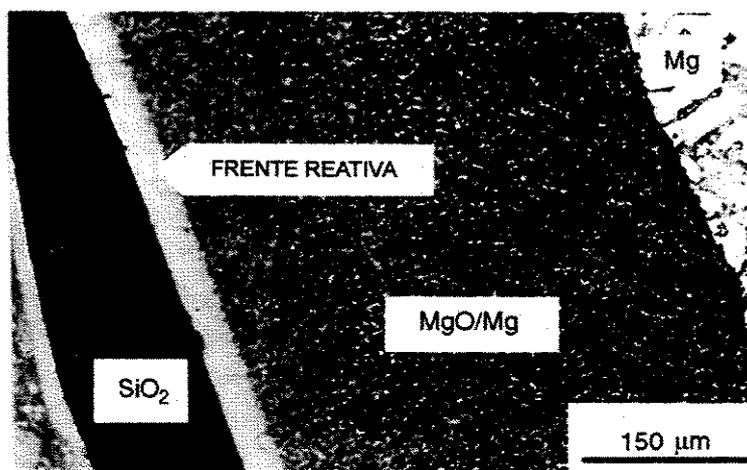


Figura 2.22 – Frente reativa formada pela reação da sílica com o magnésio. Liu (1996)

No experimento que utilizou a liga alumínio-magnésio para reagir com o corpo de sílica ocorreu uma situação um pouco mais complexa. Enquanto que na utilização de um metal puro como o alumínio ou o magnésio existe a possibilidade de formação de apenas uma fase cerâmica (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou MgO), neste caso existe a possibilidade de formação de duas fases cerâmicas, identificadas nos ensaios como MgO e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

O resultado microestrutural é a formação de duas camadas conforme visualizado na figura 2.23. A primeira camada composta por MgO/Al forma-se na interface com a liga fundida. A segunda camada, formada por MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al permanece em contato com o corpo de sílica ainda não transformado.

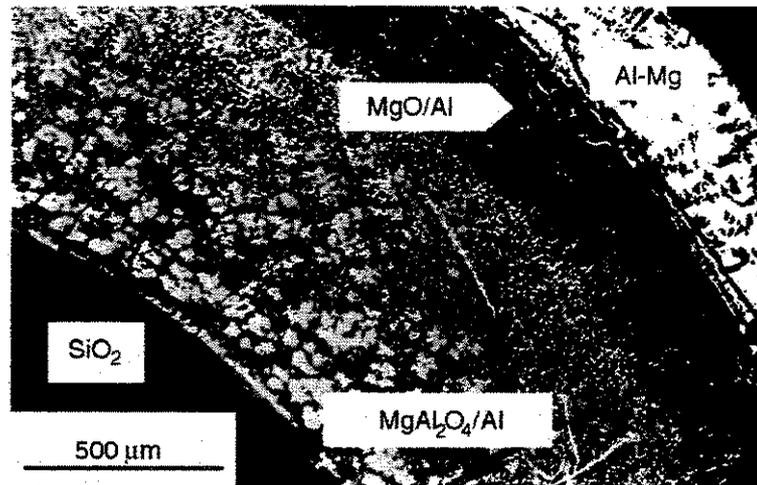


Figura 2.23 - Microestrutura do composto obtido a partir do par  $\text{SiO}_2/\text{Al}_{60}\text{Mg}_{40}$ . Liu (1996)

Na figura 2.24 vemos o resultado encontrado por Liu no estudo da cinética da reação dos 3 sistemas estudados. A dependência do crescimento da camada reagida com o tempo é claramente linear para os 3 casos. O crescimento do composto  $\text{MgO}/\text{Mg}$  em  $\text{Mg}$  líquido (10 mm/h) é muito superior ao obtido no composto  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  (1,6 mm/h). O composto formado por duas camadas  $\text{MgO}/\text{Al}$  e  $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Al}$  apresentou crescimento da camada reagida intermediário, de 4 mm/h.

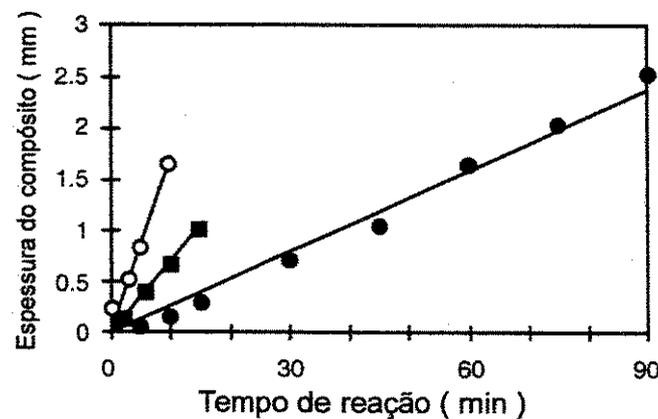


Figura 2.24 – Dependência linear do crescimento da camada reagida com o tempo. (O)  $\text{SiO}_2/\text{Mg}$  (■)  $\text{SiO}_2/\text{Al}_{60}\text{Mg}_{40}$  (●)  $\text{SiO}_2/\text{Al}$ . Liu (1996)

Yoshikawa (1997) estudou as propriedades mecânicas em um compósito obtido pela técnica de infiltração reativa, trabalhando com corpos sólidos de sílica obtidos por fundição e imersos em alumínio líquido de alta pureza (99,99 %) ao ar. Foram estudados e correlacionados com as propriedades mecânicas, os efeitos causados com a utilização de temperaturas de processamento diversas entre 800 e 1300 °C. Ao mesmo tempo, o autor estudou os efeitos da utilização de uma liga Al-Cu como metal reativo no lugar do alumínio. Confirmando os trabalhos anteriormente publicados, o autor obteve uma microestrutura *co-continuous*, com a presença das fases  $Al_2O_3/Al$  entrelaçadas espacialmente.

O teor de silício presente nos canais de alumínio e detectado por difração de raios-x foi menor que 5 %. Dependendo da temperatura de processamento utilizada dentro do intervalo já mencionada, várias diferentes fases foram detectadas no compósito final, além da fase mais nobre  $\alpha$ -alumina (corundum), obtida em altas temperaturas. Do mesmo modo, foram observadas alterações na taxa de crescimento da camada reagida em função da temperatura utilizada. Temperaturas mais altas forneceram taxas reativas superiores.

Na figura 2.25 podem ser vistas as espessuras reagidas obtidas para um tempo fixo de reação de 1 hora para as diferentes temperaturas estudadas no compósito Al/SiO<sub>2</sub>. Observando o gráfico nota-se uma redução na espessura reagida (ou redução na velocidade ou taxa reativa) em temperaturas intermediárias de tal forma que a menor velocidade de crescimento foi obtida na temperatura de 1000 °C. O autor explica que o motivo para esta queda foi a troca entre a produção de  $\gamma$ - $Al_2O_3$  (comum na temperatura de 800 °C) para  $\alpha$ - $Al_2O_3$  a partir de 1000 °C.

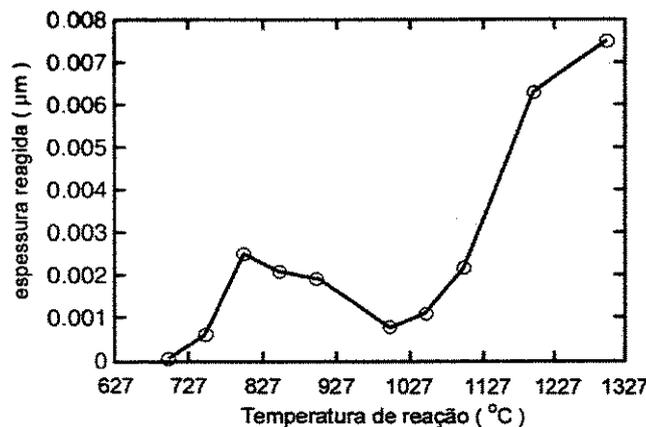


Figura 2.25 – Espessura reagida em função da temperatura de processamento . Yoshikawa (1997)

O autor ensaiou também a dureza vickers para o compósito, encontrando uma máxima dureza correspondente a temperaturas mais baixas que 1000 °C (figura 2.26) quando espera-se a formação apenas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Esta diferença, aparentemente incoerente já que espera-se que a fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  possua propriedades mecânicas superiores a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , não foi atribuída a fase de alumina formada, mas a outros fatores ainda pouco conhecidos e associados ao tamanho dos canais de alumínio formados no compósito.

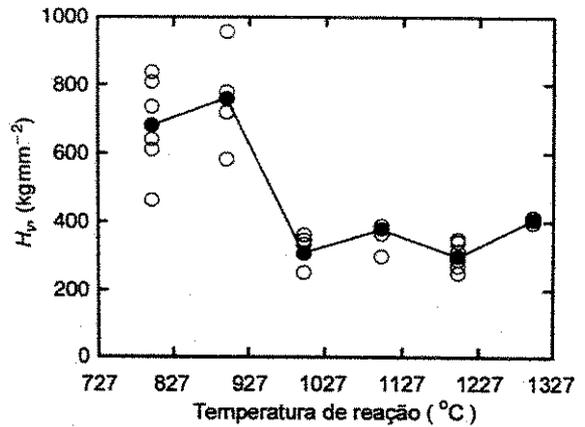


Figura 2.26 – Dureza vickers em função da temperatura de processamento. Yoshikawa (1997)

Ensaio adicionais de resistência a compressão mostraram que compósitos obtidos na temperatura de 900 °C apresentaram os melhores resultados em relação a resistência à fratura. Entretanto, resultados obtidos para temperaturas inferiores a 1000 °C tenderam a apresentar uma dispersão estatística muito acentuada conforme visualizado na figura 2.27. A grande diminuição na resistência apresentada pelos compósitos processados em alta temperatura (1300 °C) é justificada devido a presença de grandes vazios na microestrutura formados como defeitos no processo de solidificação dos canais de alumínio.

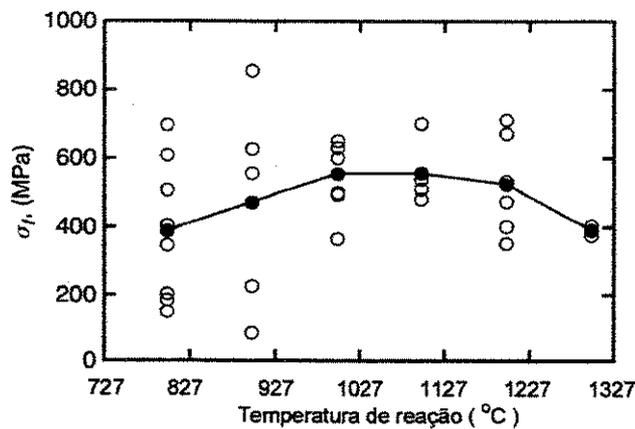


Figura 2.27 – Resistência a fratura em ensaio de compressão em função da temperatura de processamento. Yoshikawa (1997)

Os resultados mostrados até agora referem-se a utilização de alumínio puro como metal reativo. Para modificar a dureza do compósito final, Cu foi adicionado por Yoshikawa ao alumínio líquido e então procedeu-se a reação com a sílica até o esgotamento completo de um corpo com 5 mm de diâmetro. O compósito obtido foi solubilizado na temperatura de 400 °C por 1 hora seguido de resfriamento em água. As peças obtidas foram então envelhecidas entre 100 e 200 °C for um período de 4 horas. Na figura 2.28 observa-se o aumento da dureza do material com o respectivo aumento na temperatura de envelhecimento.

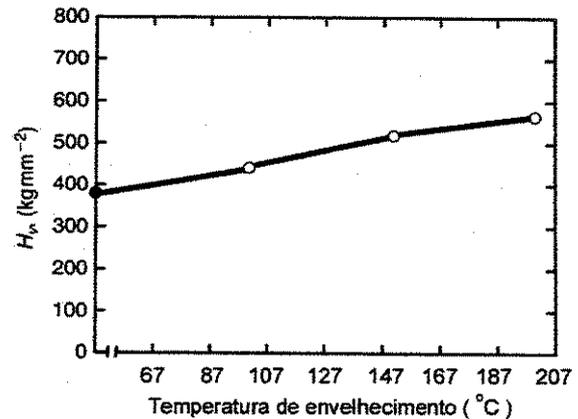


Figura 2.28 – Dureza vickers em função da temperatura de envelhecimento para o compósito formado a partir da reação com a liga Al-Cu. Yoshikawa (1997)

A composição final do compósito obtido a partir da utilização da liga Al-Cu foi obtida por microanálise de raios-x tomando-se uma grande área de análise. Os resultados obtidos mostraram a composição em peso de : Al 62 %; O 31 %; Si 4 % e Cu 3 %. A análise da microestrutura *co-continuous* obtida verificou uma distribuição de cobre similar a do alumínio concluindo que o Cu existe no Al e não na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formada. O Cu é um elemento considerado mais nobre que o Al e supõe-se que não tenha havido uma reação de substituição do Si pelo Cu. Desta forma, o cobre adicionado foi precipitado na fase alumínio presente nos canais de alumina. O tratamento de envelhecimento proporcionou a precipitação do Cu no alumínio e teria contribuído para o endurecimento por precipitação. Os resultados obtidos com o aumento de dureza são similares aos divulgados na literatura relativos ao endurecimento por precipitação em ligas Al-Cu obtidas por metalurgia líquida.

Kaneda (1997) muito provavelmente influenciado pelas técnicas de infiltração reativa publicadas na literatura aberta, desenvolveu um novo método para obtenção de um compósito utilizando matriz de magnésio (99,97 % de pureza) e reforço com partículas de SiC (SiC<sub>p</sub> com 1, 2, 3, 4 e 8 μm).

Neste método, denominado pelo autor de infiltração espontânea, mas que pode ser considerado como uma variação inteligente da técnica desenvolvida para a infiltração reativa, partículas de sílica cristalina (quartzo- $\alpha$ ) com diâmetro médio de 2  $\mu\text{m}$ , são misturadas as partículas de SiC e esta mistura é posta em contato com o magnésio líquido a 700 °C em uma atmosfera de argônio. Kaneda não utilizou nenhum tipo de compactação para a mistura, sendo esta simplesmente acomodada no interior de um tubo de alumina e recoberta pelo magnésio. O resultado obtido pelo autor foi a ocorrência da infiltração espontânea, sem o auxílio de nenhuma pressão externa, do magnésio líquido para o interior do corpo poroso, sendo todos os poros preenchidos pelo metal e ocorrendo reação entre o magnésio e as partículas de sílica conforme já descrito nos experimentos realizados anteriormente por Liu.

A presença das partículas de SiO<sub>2</sub> neste experimento é fundamental para que ocorra o fenômeno de infiltração espontânea, sendo que sem a presença destas partículas foi constatado que nenhuma infiltração ocorre. O autor realizou uma série de experimentos variando o tamanho das partículas de SiC e a concentração das partículas de SiO<sub>2</sub> de forma a determinar as condições ideais para a ocorrência da infiltração. Na tabela 2.6 são indicados os diversos experimentos realizados por Kaneda.

Tabela 2.6 – Relação dos 30 experimentos realizados por Kaneda							
Diâmetro do SiC ( $\mu\text{m}$ )	Percentagem em massa de SiO <sub>2</sub> adicionado ao SiC						
1,2	0			7	15	23	31
2	0			7	15	23	31
3	0		3,5	7	15	23	31
4	0	2,1	3,5	7	15	23	31
8	0	2,1	3,5	7	15	23	31

A figura 2.29 ilustra a construção experimental idealizada por Kaneda para efetuar a infiltração do magnésio na mistura SiC/SiO<sub>2</sub>. A figura 2.30 mostra o resultado obtido nos experimentos descritos na tabela 2.6. As marcas indicadas por X denotam a não ocorrência de infiltração. As marcas indicadas por  $\Delta$  correspondem a ocorrência de uma infiltração apenas

parcial, com a presença de muitos vazios não preenchidos e finalmente as marcas de  $\bigcirc$  representam a ocorrência de uma infiltração perfeita de forma que todos os poros existentes na mistura SiC/SiO<sub>2</sub> foram preenchidos pelo magnésio, não sendo detectadas falhas ou microporosidades na microestrutura. Neste gráfico pode ser visualizado uma linha tracejada que divide as regiões onde há infiltração e onde esta não ocorre.

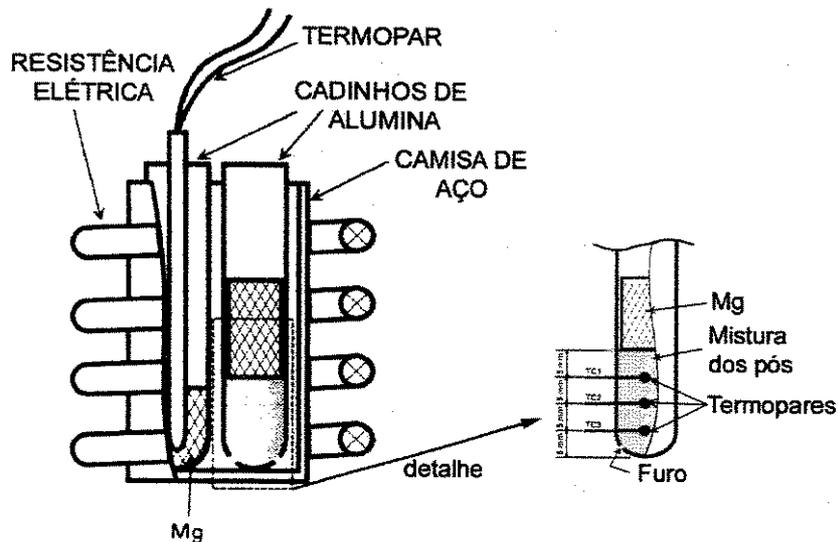


Figura 2.29 – Ilustração do experimento idealizado para obtenção da infiltração espontânea. Kaneda (1997)

A análise do gráfico permite algumas importantes considerações. Primeiro é conclusivo o fato de que a inexistência de sílica misturada as partículas de SiC impossibilita a infiltração, de forma que esta é necessária para que o fenômeno ocorra. Outra é que a concentração de SiO<sub>2</sub> necessário para que ocorra a completa infiltração modifica-se conforme seja o tamanho das partículas de SiC utilizadas. Uma outra conclusão possível é que partículas de SiC menores exigem concentrações de sílica maiores para uma

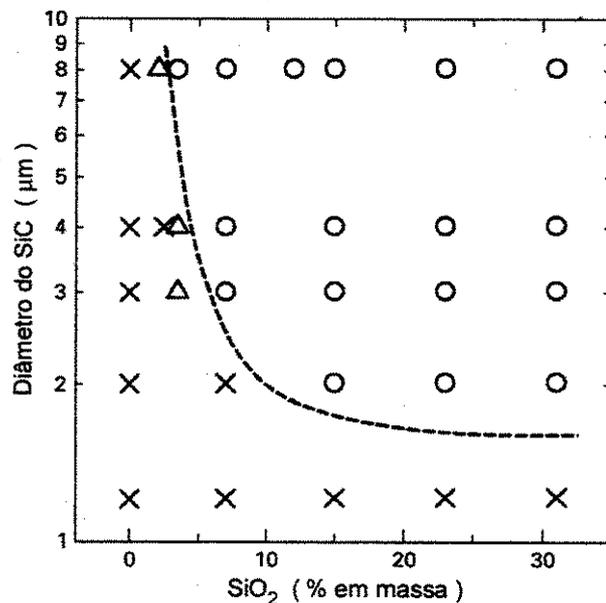
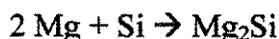
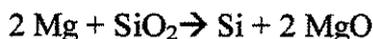


Figura 2.30 – Resultados obtidos com a variação do teor de sílica e tamanho de SiC na infiltração espontânea. Kaneda (1997)

infiltração eficiente. Partículas de SiC com 8  $\mu\text{m}$  necessitam de apenas 3,5 % de SiO<sub>2</sub> para que o fenômeno ocorra.

A figura 2.31 ilustra a microestrutura obtida para o experimento com SiC 3  $\mu\text{m}$  e 31 % de SiO<sub>2</sub>. A análise da microestrutura demonstrou a presença de MgO e Mg<sub>2</sub>Si formados a partir das reações :



A primeira equação concorda com os experimentos realizados anteriormente por Liu (1996) na infiltração reativa de SiO<sub>2</sub> com magnésio. A Segunda reação não foi detectada por Liu e refere-se a transformação sofrida pelo silício liberado pela redução da sílica na primeira equação. Inicialmente tem-se a ocorrência da primeira reação havendo liberação do silício para o Mg líquido até que seja atingido o limite de solubilidade do Si no Mg. Após ser atingido e ultrapassado este limite, o Si excedente passa a reagir com o Mg de forma que as duas reações passam a ocorrer simultaneamente. O resultado final é a presença das duas fases (MgO e Mg<sub>2</sub>Si) na microestrutura do compósito, juntamente com Mg e as partículas de SiC. A sílica presente originalmente entre as partículas de carbetto deixa de existir após todo o corpo ter sido infiltrado. O autor verifica que a fase MgO apresenta uma morfologia formada por um aglomerado de partículas muito finas.

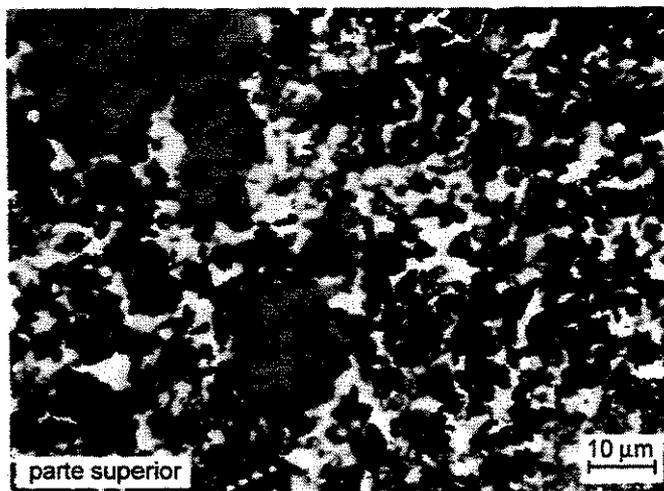


Figura 2.31 – Microestrutura obtida após a infiltração do Mg. Kaneda (1997)

Kaneda não entra em considerações detalhadas sobre este aspecto “aglomerado de partículas” e nem supõe que estes aspectos estejam relacionados com o fenômeno de infiltração reativa estudados por Liu (1996) entre sílica e magnésio, entretanto, pode-se concluir que a fase MgO detectada esteja presente na forma de uma estrutura espacial entrelaçada com o magnésio e com morfologia *co-continuous* .

Um importante aspecto é observado e experimentado por Kaneda em relação à frente reativa que caminha para o interior do corpo de  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . O autor determina que apesar de ter sido utilizada a temperatura de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  para a infiltração do Mg, a frente reativa, que delimita as regiões com e ainda sem reação no corpo, atinge temperaturas superiores aos  $700\text{ }^\circ\text{C}$  utilizados. Isto se justifica se considerarmos que as duas reações descritas anteriormente são exotérmicas de tal forma que o fenômeno de infiltração espontânea observado pode estar em parte associado com esta alta temperatura na frente reativa.

Na figura 2.32 pode-se visualizar as medições de temperatura realizadas em 3 pontos ao longo da região a ser infiltrada (obviamente, a frente reativa deverá atingir estes pontos em tempos diferentes), onde verificamos que picos aproximados de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  chegam a ser atingidos.

Han (1997) publicou um trabalho similar ao de Kaneda (1997) onde um corpo cerâmico poroso é imerso em alumínio líquido em temperaturas da ordem de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , propiciando uma infiltração espontânea do alumínio no corpo poroso cerâmico. Nos seus experimentos o preformado cerâmico poroso foi obtido pela utilização de uma barbotina composta de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{MgO}$ , que após secagem foi sinterizada a  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas de forma a propiciar a obtenção de um corpo cerâmico íntegro com porosidade interconectada. Inicialmente o corpo cerâmico era submerso em alumínio na temperatura de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  sendo a seguir elevada esta temperatura até o limite de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . O autor verificou que em temperaturas abaixo de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  não era possível obter-se a infiltração espontânea do alumínio no corpo cerâmico poroso. A explicação dada para o fenômeno de infiltração espontânea foi que a existência de reação entre o alumínio e os materiais constituintes do corpo cerâmico propiciava uma diminuição na tensão superficial entre estes de forma a aumentar o molhamento da cerâmica pelo alumínio. Foram obtidas velocidades de infiltração de  $1,5\text{ mm/h}$  na temperatura de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Com este processamento, o composto final obtido apresentava uma morfologia *co-continuous* entre o

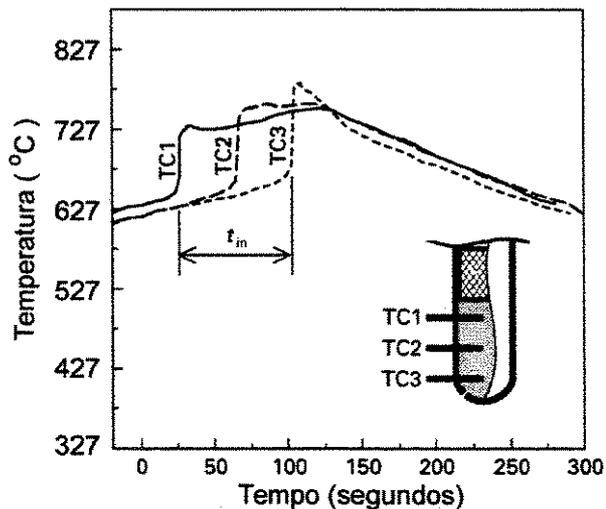


Figura 2.32 – Temperaturas atingidas pela frente reativa. Kaneda (1997)

UNICAMP

BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

alumínio espontaneamente infiltrado e o corpo cerâmico formado pelos 3 óxidos utilizados na barbotina.

Embora tenha sido reconhecida a existência da reação  $3\text{SiO}_2(\text{s})+4\text{Al}(\text{l})\rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})+3\text{Si}$  como umas das que mais favoreceram o processo de infiltração espontânea, o autor não entrou em considerações a respeito da provável microestrutura *co-continuous* obtida no preformado cerâmico em regiões de localização do  $\text{SiO}_2$  restringindo-se a averiguação apenas da macroestrutura *co-continuous* obtida. Desta forma, o autor concentra suas conclusões nas questões envolvendo a capilaridade entre os materiais que seria melhorada em função principalmente de reações químicas envolvidas. Um ponto importante ressaltado no artigo é a possibilidade de indução da reação de redução da sílica pelo alumínio na superfície do corpo cerâmico (reforço) com o objetivo de melhorar a ligação entre alumínio e a fase cerâmica além de acelerar o processo de infiltração. Esta foi uma das poucas afirmações encontradas na literatura, clara e objetiva de que, a reação de redução da sílica pelo alumínio possibilitaria uma forte ligação na interface entre alumínio e sílica ao invés de provocar diminuição na coesão entre estes materiais. Adicionalmente ao trabalho apresentado, Han utilizou ainda Al-3%Si e Al-3%Si-7,5%Mg como metal de infiltração, obtendo a infiltração espontânea desejada, conseguindo com isto uma diminuição na temperatura necessária para ocorrência deste fenômeno.

Ceschini (1998) estudou a resistência ao desgaste do compósito  $\text{C}^4$  formado a partir da reação entre alumínio e sílica com cerca de 70% de fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presente, comparando os resultados com um compósito de matriz de alumínio e reforço com 20 % de partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtido por métodos convencionais de mistura mecânica entre as fases (metalurgia do pó mais sinterização). Os ensaios de desgaste foram realizados a seco pelo atrito dos corpos de prova contra uma superfície de aço carbono, com cargas de contato variando de 5 a 30 N, velocidades entre 0,3 e 1,8 m/s e percursos totais de teste chegando a até 10.000 metros. Para a obtenção no compósito  $\text{C}^4$  de propriedades de resistência ao desgaste, o autor sugere modificações na temperatura de processamento. Segundo ele, a utilização de temperaturas constantes para ocorrência da reação entre o par Al/ $\text{SiO}_2$  possibilita a obtenção de uma microestrutura *co-continuous* homogênea, onde a espessura da camada de alumínio formada (tamanho dos poros na alumina ou tamanho das células) é da ordem de 5  $\mu\text{m}$  para uma temperatura de processamento de 1100 °C. A utilização de uma temperatura de processamento iniciando-se em 800 °C e com

aquecimento de 10°C/min até atingir-se 1100 °C possibilita a obtenção de um compósito C<sup>4</sup> com maior dureza na sua superfície. Nesta superfície seria formada uma fase, igualmente *co-continuous*, com células menores que as obtidas no interior do compósito.

O autor não informa o tamanho das novas células formadas na superfície do compósito. A dureza na superfície do material poderia desta forma chegar a duas vezes a obtida em seu interior. A figura 2.33 ilustra esta diminuição da microdureza no interior do compósito obtida nos ensaios do autor. A figura 2.34 ilustra os resultados de desgaste obtidos pelo autor de forma comparativa. São mostrados os resultados obtidos para o compósito C<sup>4</sup> e para duas ligas de alumínio reforçadas com 17 e 20 % de partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente. A pouca perda de material de desgaste no compósito C<sup>4</sup> é evidente no gráfico, além de permanecer praticamente constante durante todos os 10.000 metros de ensaio. É importante observar que a carga utilizada para o compósito C<sup>4</sup> retratada no gráfico foi de 30 N enquanto que as outras duas amostras utilizaram cargas de 20 N, além da velocidade de 1,8 m/s ser a mais agressiva utilizada.

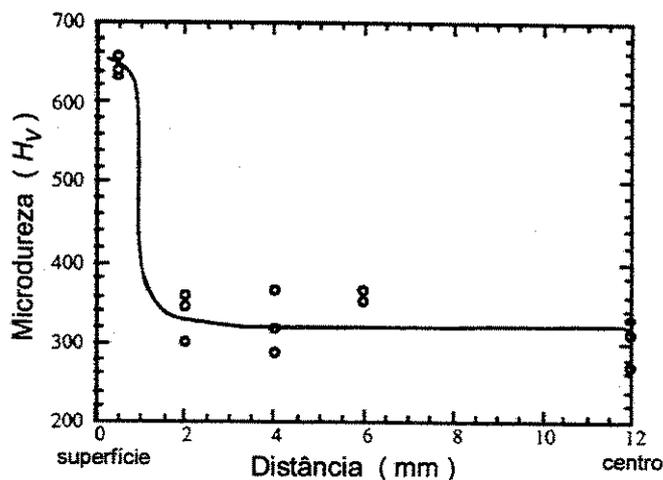


Figura 2.33 – Perfil de microdureza obtido por Ceschini (1998)

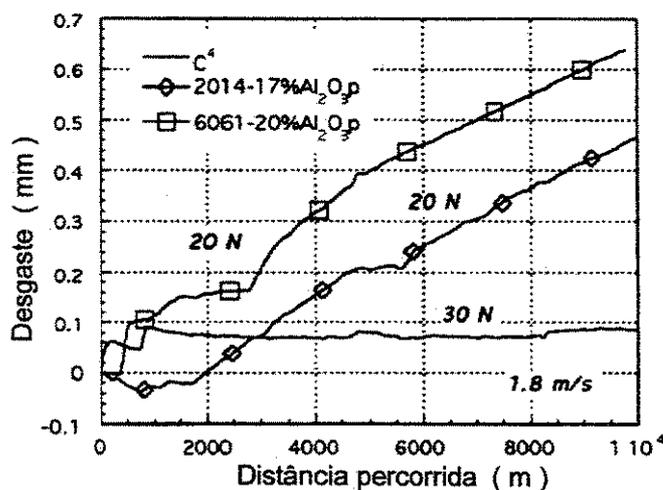


Figura 2.34 – Resultados de desgaste obtidos para o compósito C4. Ceschini (1998)

Saiz (1999) mais recentemente, aplica as técnicas de infiltração reativa ao par alumínio/silica e alumínio/mulita onde os corpos cerâmicos são imersos em alumínio líquido em temperaturas variando entre 950 e 1400 °C ao ar. Os substratos cerâmicos são obtidos a partir de pós compactados e sinterizados com densidades variando entre 50 e 98 % da sua densidade

teórica de forma a permitir uma avaliação também do fenômeno de infiltração espontânea do alumínio nos poros abertos dos substratos. Na penetração de substratos densos (98% da densidade teórica), o autor encontra uma variação no comportamento da espessura da camada reagida dependendo da utilização de mulita ou sílica como óxido precursor. Conforme visualizado na figura 2.35, representando um período de uma hora de contato entre os materiais, na utilização de mulita tem-se um máximo de espessura reagida na temperatura de 1100 °C. A figura 2.36 mostra a espessura da camada reagida em função do tempo de imersão da sílica em alumínio nas temperaturas de 1300 e 1400 °C.

No caso da sílica, o aumento da espessura reagida é progressivo com o aumento da temperatura. A baixa velocidade de reação observada em temperaturas abaixo de 1000 °C seria devido a presença de uma fina camada de alumina na superfície do alumínio metálico que dificultaria o contato e a ocorrência da reação entre este e o substrato cerâmico.

Em ambos os experimentos, o resultado microestrutural tem a forma *co-continuous* já descrita em trabalhos anteriores, formada por um esqueleto de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  preenchido por alumínio com alguns cristais de silício presentes (figura 2.37). Na interface reativa, localizada entre o alumínio e o corpo de mulita, a concentração de alumina formada atinge valores entre 85 e 90 % em peso. Em temperaturas acima de 1200 °C, os canais de alumínio formados nesta interface com a mulita seriam interrompidos pela alta concentração de alumina com a conseqüente diminuição na velocidade da reação. Já na interface entre o alumínio e o substrato de sílica a concentração de alumínio nos canais é superior sendo possível manter a fase interconectada metálica com maior eficiência, de forma que mesmo em altas temperaturas a reação se processaria eficientemente.

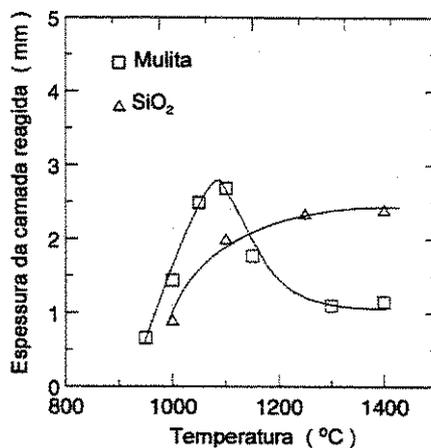


Figura 2.35 – Espessura reagida versus temperatura. Saiz (1999)

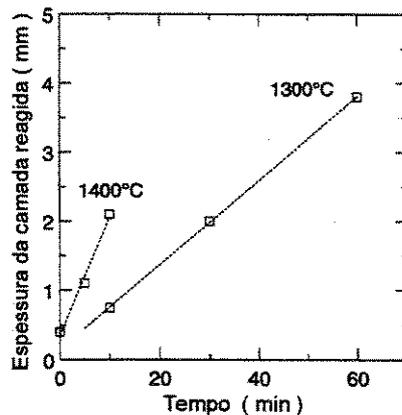


Figura 2.36 – Espessura reagida em função do tempo. Saiz (1999)

Nos experimentos envolvendo os substratos porosos o autor observou o fenômeno de infiltração espontânea com o alumínio penetrando nos poros existentes nos substratos e reagindo com o mesmo, sem que fosse observada uma camada reativa na interface entre o substrato cerâmico e o alumínio. Esta infiltração seria dependente da temperatura, existindo uma temperatura crítica a partir da qual o fenômeno ocorreria. A temperatura crítica para a infiltração espontânea dos substratos de mulita seria de 1200 °C sendo que a partir desta temperatura a espessura reagida aumentaria linearmente com o tempo de contato.

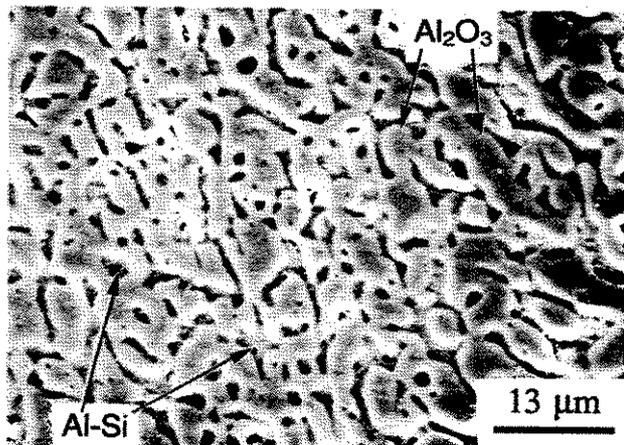


Figura 2.37 – Microestrutura co-contínua obtida por Saiz (1999) na reação Al/mulita densa

Segundo o autor, o resultado desta infiltração seria a reação do alumínio com o substrato de mulita de forma a promover a obtenção de uma microestrutura formada por alumínio, silício e alumina. Desta forma, os grãos de mulita utilizados para a confecção dos substratos porosos não se transformariam em um *co-continuous* de alumina e alumínio, conforme o observado em substratos densos. A microestrutura obtida seria formada por partículas de alumina de grande tamanho (~10 μm) dispersas numa matriz de Al-Si além de finas partículas de alumina (~1 μm), estas sim, interconectadas e infiltradas pela fase metálica, conforme pode ser observado na figura 2.38.

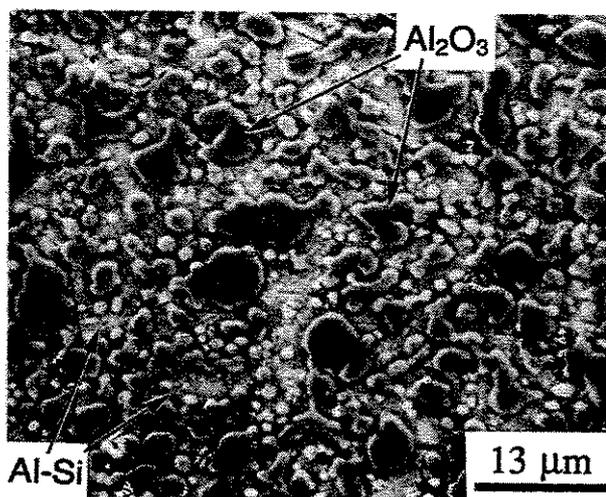
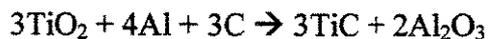


Figura 2.38 – Microestrutura obtida com uso de substrato poroso de mulita. Saiz (1999)

Keshavaram (1990) estudando os mecanismos de solidificação de compósitos de matriz de alumínio reforçados com esferas de vidro (53,5 a 65 % de SiO<sub>2</sub>) dispersas no metal líquido por

hélices em rotação constante, verificou a existência de uma fina camada (4 a 17  $\mu\text{m}$ ) reagida na superfície das esferas classificando-as como zonas de interação entre o metal e o corpo cerâmico.

Kevorkijan (1999) estudou a dinâmica envolvida em processos de infiltração reativa, onde corpos compactados de partículas de SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> foram imersos em alumínio (7% Si- 0,3% Mg) em temperaturas variando entre 827 e 1127 °C. O autor mediu a espessura infiltrada espontaneamente pelo metal líquido nas amostras dos diferentes precursores empregados, identificando as reações responsáveis pela infiltração espontânea como :



Segundo o autor a reação de redução da sílica pelo alumínio é termodinamicamente favorável a partir de 927 °C, com energia de ativação de 160 +/- 30 KJ/mol. A distância infiltrada pelo metal é dependente parabolicamente com o tempo de exposição numa determinada temperatura sendo que o gráfico (reta quase perfeita no experimento) da raiz quadrada do tempo de exposição *versus* a distância infiltrada no corpo poroso de SiO<sub>2</sub> forneceu uma inclinação aproximada de 4,28 mm/min. O autor conclui ainda com o comentário de que as altas energias de ativação envolvidas regem o processo de infiltração espontânea, ao contrário da viscosidade do metal líquido que não teria relevância no fenômeno, pois processos físicos envolvendo a fluidez por capilaridade de líquidos viscosos requerem energias usualmente menores que 80 KJ/mol.

Hanabe (1997) utilizou partículas de SiO<sub>2</sub> cristalino (quartzo 100-125  $\mu\text{m}$ ) para a confecção de compactados porosos. Estes compactados foram imersos em alumínio líquido na temperaturas de 1075 °C por 15 minutos. O autor observou a reação parcial das partículas de sílica com o alumínio ( $4\text{Al} + 3\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Si}$ ) com a formação de um micro compósito formado por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al na camada reagida das partículas. O silício liberado pela reação foi encontrado entre as partículas (na matriz de alumínio que se formou pela infiltração). Com a elevação do tempo de imersão para 1 hora, as partículas foram totalmente reagidas e a maior parte do silício liberado foi eliminado do compósito, sendo encontrado no banho de alumínio no

qual o corpo cerâmico foi imerso, de tal forma que o silício residual encontrado no compósito foi de 2 a 5 %. O autor verificou em microscopia eletrônica a formação de uma microestrutura *co-continuous* nas partículas de sílica reagidas. Estas partículas passaram a ser formadas por alumina e alumínio, contínuos e interconectados, sendo que o compósito apresentou resistência à flexão de cerca de 170 MPa.

Daehn (1996) estudou as características elasto-plásticas dos compósitos  $C^4$  desenvolvidos por Breslin (1993). Embora os compósitos do tipo  $C^4$  possuam uma fase metálica contínua em toda sua extensão, seu comportamento macroscópico não pode ser considerado como típico de metais dúcteis, devido a presença igualmente contínua da fase cerâmica que não pode sofrer extensiva deformação plástica. A figura 2.39 mostra o trecho inicial de uma curva tensão-deformação típica encontrada pelo autor para o compósito em estudo, incluindo um ciclo de descarregamento/carregamento. No início da curva até pouco antes de se iniciar o descarregamento, vemos uma típica região elástica com módulo de elasticidade de 207 GPa. Após o recarregamento observamos o surgimento de uma região plástica linear no material correspondente a um módulo de 108 GPa (definido como módulo de plasticidade em referência a linearidade observada). O compósito apresentaria desta forma uma típica característica bilinear em referência a linearidade nas regiões elásticas e plásticas do ensaio, sendo que a região plástica foi denominada pelo autor de elásto-plástica, pois o metal sofre deformação plástica e o cerâmico elástica.

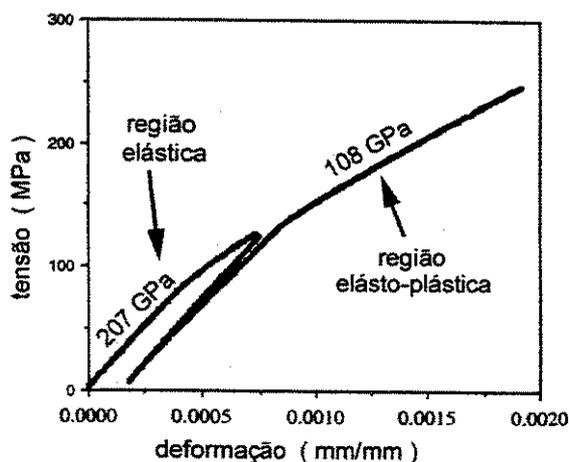


Figura 2.39 – Ilustração da transição entre as regiões elástica e elásto-plástica. Daehn (1996)

A figura 2.40 mostra os resultados experimentais para o módulo de elasticidade em função da densidade (que é função da fração volumétrica de alumina formada), assim como uma curva teórica baseada na regra das misturas aplicada a um compósito formado por duas fases homogêneas e isotrópicas, além de alguns pontos determinados por elementos finitos. Esta análise é justificada em função das observações feitas pelo autor de que a fração volumétrica de alumina formada não é constante, variando conforme as características do processamento adotado influenciando desta forma o módulo de elasticidade do material.

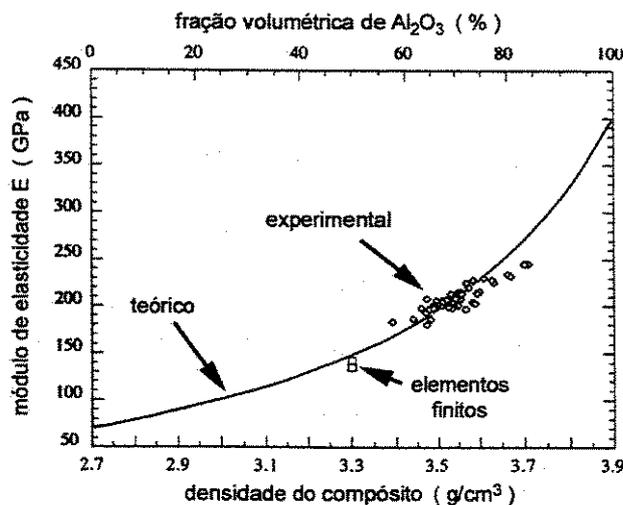


Figura 2.40 – Módulo E em função da densidade do compósito. Daehn (1996)

Devido a concordância entre os modelos por elementos finitos desenvolvidos pelo autor para a simulação da curva tensão-deformação na região elásto-plástica (o modelo considera apenas a deformação plástica do metal e elástica do cerâmico) e seus dados experimentais, este conclui que o compósito C<sup>4</sup> apresenta o comportamento pseudo-plástico (na região elásto-plástica) devido apenas a deformação plástica do metal e não devido a micro-trincas na fase cerâmica que não foram observadas no compósito. A energia de deformação do compósito seria então absorvida por uma deformação plástica no metal e uma acomodação elástica do cerâmico, sem que haja o surgimento de micro-trincas. O metal, impossibilitado de se deformar livremente e perfeitamente ligado à alumina (Knechtel 1994), com o aumento da tensão no compósito, passa a apresentar um acúmulo muito grande de discordâncias em sua estrutura (confirmado por TEM) como forma a eliminar a energia transmitida pela alumina, sem que haja a indução de micro-trincas na cerâmica provocadas por estas discordâncias que são localizadas em maior número perto da interface metal-cerâmica.

Lu (1999) estudou a imersão de compactados de mulita perfeitamente densos em alumínio líquido com teor de Mg de até 1%. Seus experimentos foram realizados entre 900 e 1300 °C e contrariaram os estudos anteriores que provaram a possibilidade de obtenção de uma reação progressiva consumindo completamente o corpo de mulita e transformando-o em um compósito *co-continuous* de Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Em seus experimentos, uma fina camada (200 nm) formou-se na superfície do corpo de mulita. Esta camada apresentava morfologia típica *co-continuous* e indicava o início da transformação da mulita em Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Entretanto, a presença de Mg no alumínio, mesmo em baixos teores, provocou o surgimento na superfície da mulita de uma alta densidade de partículas de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Estas partículas de óxido, imediatamente após sua formação, interrompem o processo reativo, impedindo tanto a penetração do alumínio no interior da mulita, como a liberação de Si pela reação.

Kobashi (1997) utilizou a técnica de infiltração reativa para a produção de um compósito formado a partir de óxido de níquel (NiO) e alumínio, fornecendo após a reação uma composição de alumina reforçada. No processo adotado o autor utilizou partículas de NiO compactadas com partículas de TiB<sub>2</sub> (que não participam da reação tendo sido utilizadas apenas como forma de absorver o excesso de energia liberada pela reação exotérmica). Este compactado foi imerso em alumínio líquido na temperatura de 1400 °C por 1 hora.. A reação ocorrida pode ser escrita como:



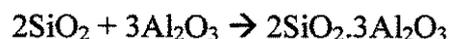
No experimento, a infiltração ocorreu espontaneamente. O alumínio líquido reagiu com o NiO, produzindo alumina e liberando Ni metálico. Este níquel rapidamente reage com o alumínio formando Al<sub>3</sub>Ni e o resultado final é a obtenção de um compósito de alumina com partículas de Al<sub>3</sub>Ni formadas *in situ*, além das partículas de TiB<sub>2</sub>. O alumínio no caso é totalmente transformado não sendo mais encontrado na microestrutura do compósito. Excesso de níquel liberado pela reação e que não reagiu por falta de alumínio na microestrutura do compósito, foi segregado para o banho de alumínio.

Kim (1998) aplicou a técnica de infiltração reativa pela imersão de corpos fibrosos sílico-aluminosos de alta porosidade em alumínio líquido. O autor utilizou placas comerciais

confeccionadas com fibras sílico-aluminosas usualmente empregadas na indústria refratária como isolamento térmico até 1200 °C. Utilizou liga de alumínio (2,9% Mg, 6,1% Zn, 2%Cu) na temperatura de 1000 e 1200 °C e a infiltração dos corpos porosos ocorreu espontaneamente. No experimento, as fibras reagiram com o alumínio e foram decompostas em  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Si. O autor não relaciona seu trabalho com as publicações citadas anteriormente e não faz referência à morfologia obtida nas fibras após o processamento. O resultado final é a obtenção de um compósito metálico poroso (1,8 a 7,9%) dependendo da temperatura utilizada. A microestrutura do compósito é formada por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o metal alumínio que apresenta precipitados de Si resultante da decomposição das fibras. Na tabela 2.7 podem ser vistos as composições dos compósitos obtidos em função da temperatura empregada.

Tabela 2.7-Composição obtida nos compósitos para as duas temperaturas estudadas (%)		
	1000 °C	1200 °C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78,1	78,3
Metal	20,1	13,8
Poros	1,8	7,9

Romero (1998) utilizou partículas de SiO<sub>2</sub> amorfo (99,5 %) para confeccionar compactados que foram infiltrados por alumínio (99,8 %) a 800 °C com auxílio de pressão externa (N<sub>2</sub>) de 4 MPa. Análise por DTA das amostras obtidas mostrou um pico exotérmico associado pelo autor a reação ocorrida entre o alumínio e o SiO<sub>2</sub>, segundo a reação de redução da sílica mencionada anteriormente. Foi detectada a presença de alguma mulita originada pela reação de sílica residual (que não reagiu com o alumínio) e a alumina formada pela reação de redução segundo a reação :



Outras referências relacionando sílica com alumínio, em alguns casos envolvendo a produção *in situ* de alumina podem ser encontradas em Yamaguchi 1987, Kuszyk 1989, Lesher 1989, Newkirk 1986, Newkirk 1990 e Strange 1998.

Dentre os métodos já conhecidos para a fabricação de compósitos de matriz metálica, a utilização de processamentos envolvendo a produção *in situ* tem recebido cada vez mais atenção nos últimos anos. A técnica de Infiltração Reativa mencionada até aqui é claramente um método *in situ* de produção de compósitos, apresentando entretanto a característica peculiar de possibilitar a obtenção de microestruturas morfologicamente *co-continuous*. Dentre as diversas formas de processamento *in situ*, a que mais se assemelha a Infiltração Reativa seria o processo SHS.

A síntese por auto-propagação em alta temperatura, ou processo SHS (*self-propagating high-temperature synthesis*) envolve a utilização de reações exotérmicas que elevam a temperatura do sistema até atingir-se a sua temperatura de combustão, onde a reação passa a ser auto sustentável, ocorrendo espontaneamente sem a necessidade de fornecimento de energia externa. Este processo é caracterizado pelo surgimento de uma frente de reação que caminha progressivamente até que todo o sistema tenha reagido, quando a reação auto propagante se encerra naturalmente. Normalmente sua utilização visa a obtenção de compostos finais intermetálicos, sendo que as reações necessitam obrigatoriamente ser exotérmicas (o que é caracterizado por uma energia de ativação negativa). Dentre os sistemas de maior interesse, tem se destacado os processos de obtenção de NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, FeAl, Fe<sub>3</sub>Al, TiAl, CoAl, CuAl e TiNi entre outros (Gomes 1996, Plazanet 1998).

O processo SHS tem sido amplamente utilizado para a produção de compósitos de matriz metálica pela incorporação de partículas ou fibras ao sistema reativo que não participam das reações envolvidas, ou pela produção *in situ* dos reforços como no caso de Zhou (1998) onde obtém-se alumina (corundum) pela reação entre óxido de titânio e alumínio ( $3\text{TiO}_2 + 4\text{Al} + 3\text{C} \rightarrow 3\text{TiC} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) em temperatura relativamente baixa (750 °C).

Outras referências de trabalhos aplicados a utilização de processo SHS na produção de compósitos partindo de alumínio puro podem ser encontradas em Chen 1992 e 1996, Dunand 1993, Inoue 1998 e Marchi 1998 ( $3\text{Al} + \text{Ni} \rightarrow \text{NiAl}_3$ ), Kobashi 1997 ( $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{AlN} + 3\text{Mg}$ ) e Daniel 1998 ( $\text{Ni}_2\text{Al}_3 + \text{Al} \rightarrow 2\text{Ni} + 3\text{Al}$ )



## Capítulo 3

### Materiais e Métodos

#### 3.1 Pó de alumínio

Os experimentos envolvendo extrusão a quente utilizaram pó de alumínio atomizado não recoberto com denominação comercial *ATOMEX MG 300* fabricado pela empresa *Belgo Brasileira*. Nas tabelas 3.1 e 3.2 temos as especificações química e granulométrica cedida pelo fabricante para o tipo de pó fornecido.

<i>Elemento</i>	<i>Norma</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>
Alumínio	ASTM E 1024-84	99,000	
Ferro	ASTM E 1024-84		0,800
Silício	ASTM E 34-88		0,200
Cobre	ASTM E 1024-84		0,100
Zinco	ASTM E 1024-84		0,100
Magnésio	ASTM E 1024-84		0,100
Manganês	ASTM E 1024-84		0,100
Níquel	ASTM E 1024-84		0,100
Chumbo	ASTM E 1024-84		0,100

Tabela 3.2 - Especificação granulométrica do pó de alumínio <i>ATOMEX MG 300</i> segundo o fabricante (%)			
<i>Intervalo</i>	<i>Norma</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>
+ 200	ASTM B 214-92		5
-200 + 325	ASTM B 214-92	10	30
-325	ASTM B 214-92	70	85

Os experimentos envolvendo o processo de compactação uniaxial a frio utilizaram pó de alumínio atomizado do tipo recoberto com denominação comercial *PO 101-P* fabricado pela empresa *Alcoa Alumínio*. O termo recoberto refere-se a incorporação pelo fabricante de um agente orgânico de recobrimento ao pó, adicionado durante o processo de atomização, de forma a minimizar a oxidação das partículas no manuseio e também como proteção na sua utilização em meios de excessiva umidade. Estes pós recobertos mostraram-se mais adequados para utilização em processo de compactação uniaxial já que a película orgânica de cobertura funcionou como um lubrificante entre as partículas facilitando o escorregamento entre estas e a desmoldagem dos compactados. Na tabela 3.3 e 3.4 temos a especificação química e granulométrica fornecida pelo fabricante para o lote 20537 recebido.

Tabela 3.3 - Especificação e valores medidos de composição química (%) do pó de alumínio <i>PO 101-P</i> pelo fabricante				
	<i>Medido pelo fabricante no lote 20537</i>		<i>Especificação do fabricante</i>	
<i>Elemento</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>
Alumínio	99,700	99,900	99,700	
Silício	0,040	0,080		0,150
Ferro	0,070	0,220		0,250
Outros	0,010	0,050		0,150

Tabela 3.4 - Especificação granulométrica ASTM B214 (%) e valores medidos pelo fabricante do pó de alumínio <i>PO 101-P</i>				
	<i>Medido pelo fabricante no lote 20537</i>		<i>Especificação do fabricante</i>	
<i>Intervalo</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>
+100	0	0		0,2
+200	0,7	0,7		
+325	19,6	19,6		
-325	79,6	79,6	75,0	90,0

Os pós fornecidos pelas empresas Belgo Brasileira e Alcoa foram analisados quanto a sua composição química e tamanho de partícula. A análise química foi realizada por EDS em partículas isoladas aleatoriamente selecionadas nos seus respectivos teores de Al, Si e Fe. A análise de tamanho de partícula foi realizada com o auxílio de microscopia óptica acoplada a analisador de imagens. A área das partículas foi medida e transformada em diâmetro equivalente, ou seja, o diâmetro de uma circunferência que apresente a mesma área medida no equipamento.

### 3.2 Fibras de Sílica

As fibras de sílica utilizadas neste trabalho foram fornecidas pela empresa *Cepali Cerâmica de Pastilhas Ltda.* tendo a denominação comercial de *Silexil*. As fibras, sendo de origem mineral, foram recebidas beneficiadas como forma a eliminar resíduos naturais como argilo-minerais diversos, fornecendo ao final do beneficiamento apenas a parte exclusivamente fibrosa do material. Segundo o fornecedor, as fibras apresentam-se como agulhas cilíndrica, tubulares, transparentes, com ambas as extremidades afinadas e compostas basicamente por SiO<sub>2</sub> amorfo. Na tabela 3.5 estão as principais propriedades fornecidas pelo fornecedor das fibras. A composição química das fibras foi obtida por análise de EDS tomando-se uma grande área de amostragem (5 amostras). Os valores foram confirmados com análises pontuais em outras 10 fibras aleatoriamente escolhidas. As medições no diâmetro e comprimento das fibras foram feitas de forma similar a que será descrita no próximo item para as fibras sílico-aluminosas.

Tabela 3.5 - Propriedades físico-químicas das fibras de sílica <i>Silexil</i>	
Característica	Microfibras de sílica
Cristalografia	Sílica amorfa
Cor	Branca
Aspecto	Pó fino
Textura	Fibrosa, formando flocos
Morfologia	Cilíndricas, tubulares
Comprimento médio	200 µm
Diâmetro médio	10 µm
Densidade	2,14 g/cm <sup>3</sup>

Tabela 3.5 – (continuação...)		
Área superficial	0,57 m <sup>2</sup> /g	
Composição química (%)	SiO <sub>2</sub>	99,10
	TiO <sub>2</sub>	0,10
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05
	CaO	0,03
	MgO	0,05
	K <sub>2</sub> O	0,04
	Outros	0,26

### 3.3 Fibras sílico-aluminosas

Neste trabalho foram utilizadas fibras sílico-aluminosas refratárias *Fiberfrax* fabricadas pela empresa *Carborundum do Brasil Ltda* usualmente destinadas a utilização como isolante térmico em altas temperaturas e obtidas por processo *blowing*, onde um fluxo de ar em alta velocidade é responsável pela fibralização do material sílico-aluminoso previamente fundido. Estas mesmas fibras foram utilizadas anteriormente pelo autor em sua tese de mestrado (Gregolin, 1995) e parte das caracterizações referem-se àquele período. Segundo bibliografia do fabricante as fibras apresentam microestrutura completamente amorfa e composição típica de 51% SiO<sub>2</sub> e 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Foram efetuadas análises por fluorescência de raios X pelo fabricante das fibras no material utilizado nestes experimentos, utilizando-se equipamento *Phillips PW 1410*. Segundo o fabricante, além dos elementos básicos como alumina e sílica, podem ser encontradas outras substâncias, a nível de impurezas, como: Fe, Ti, Ca, Mg e Na, sempre na forma de óxidos.

Utilizou-se ensaio de Análise Térmica Diferencial (ATD) em equipamento *Netsch STA 409EP* para averiguação das transformações cristalográficas ocorridas nas fibras quando submetidas a altas temperaturas. Utilizou-se atmosfera ambiente (ar) a uma velocidade de 10 °C/min, até a temperatura final de 1100 °C.

O diâmetro das fibras foi medido utilizando-se microscópio ótico *Olympus BHS-2* com lente de 100X, acoplado a um analisador de imagens, utilizando uma câmera de vídeo acoplada à saída fotográfica do microscópio. A calibração do conjunto foi feita utilizando-se uma régua graduada em intervalos de 10 µm. Maiores detalhes sobre a técnica de preparação das amostras em lâminas de vidro para medição em luz incidente podem ser obtidos em Gregolin 1995.

As fibras no seu estado natural (como fabricadas) não possibilitam a obtenção de misturas homogêneas com as partículas de alumínio em função de seu elevado comprimento. Para que esta mistura possa ser feita de forma homogênea é necessária a retirada de grandes partículas presentes entre as fibras, conhecidas como *shot*, além da quebra das fibras de forma a diminuir seu comprimento. Considerando que as fibras sílico-aluminosas são materiais frágeis e susceptíveis facilmente à fratura sob ação de tensões externas, optou-se pelo beneficiamento destas (conforme descrito em Gregolin 1995) de forma a promover a retirada das partículas de *shot*, sendo em seguida submetidas a moagem úmida em moinho de bolas de alumina em escala laboratorial ( 300 gramas de fibra beneficiada + 300 ml de água) até a obtenção de um comprimento apropriado ao processo de mistura mecânica entre fibras e pó de alumínio. O processo de moagem utilizado, demonstrou ser uma eficiente forma de diminuir o comprimento das fibras, entretanto medições no comprimento do material moído obtido ao final apresentou grande dispersão de resultados. Optou-se então por promover um novo beneficiamento, através de peneiramento, eliminando frações que haviam se transformado em pó fino (perdendo desta forma sua característica fibrosa) e também as frações superiores que ainda apresentaram fibras de elevado comprimento. Foram utilizadas peneiras ASTM #50, #60, #80, #100, #120 e #140 para promover esta separação. Após análise do material colhido nas diversas malhas, optou-se por utilizar apenas o retido na malha #80 por apresentar melhores propriedades em termos de morfologia fibrosa, baixo teor de *shot* residual e boa dispersão na mistura mecânica com o pó de alumínio..

### **3.4 Compactação uniaxial a frio**

As fibras sílico-aluminosas e de sílica foram misturadas mecanicamente ao pó de alumínio *PO 101P*, utilizando-se tambores rotativos com 30 cm de diâmetro confeccionados em plástico, numa rotação de 30 RPM por 1 hora. A misturas foram elaboradas em composições de 5 e 10%

de fibras em peso num total de mistura padronizado em 500 gramas. A utilização de material plástico mostrou-se apropriada, evitando a contaminação das misturas com ferro como é o caso quando da utilização de misturadores metálicos. Amostras da mistura pronta foram cuidadosamente depositadas numa fina camada em uma lâmina de microscópio ótico de forma a permitir a observação sob luz transmitida da homogeneidade obtida. O procedimento de mistura adotado mostrou-se adequado permitindo uma completa dissociação entre as fibras, não permitindo a formação de grumos de fibras não dispersos.

Na compactação uniaxial dos pós de alumínio a frio foi utilizado um molde cilíndrico confeccionado em aço ferramenta H13 com camisa flutuante e diâmetro nominal de 24 mm (figura 3.1). Neste tipo de dispositivo, através da camisa flutuante, minimiza-se a variação de distribuição de densidade no interior do corpo conformado, pela dupla ação dos pistões de compactação. Este molde foi utilizado com sucesso anteriormente em Silva 1992 para a produção de compactados de hidroxiapatita.

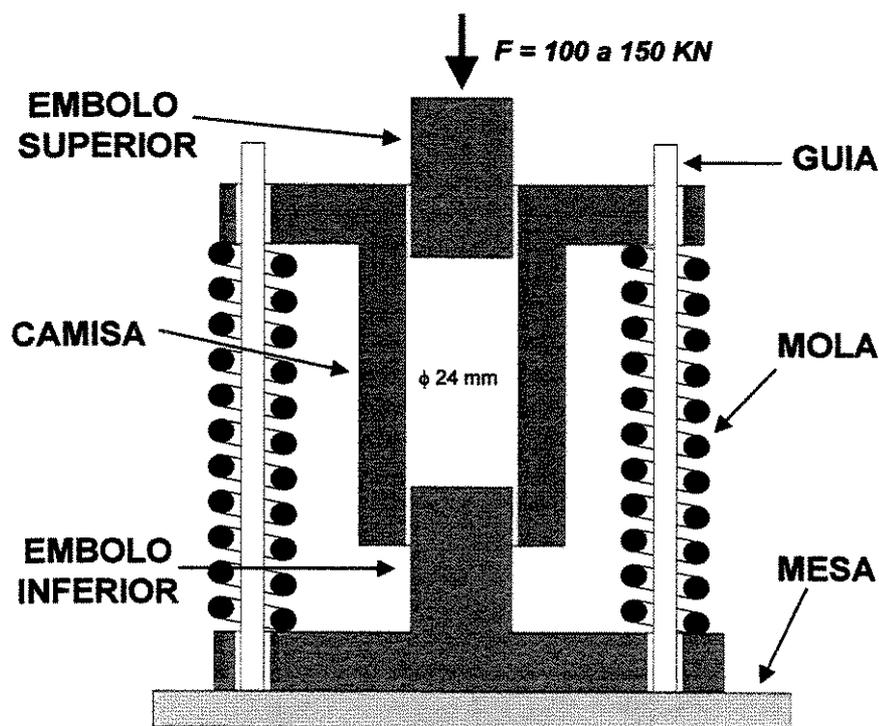


Figura 3.1 – Ilustração esquemática do dispositivo de compactação utilizado

O molde foi recoberto internamente com óleo lubrificante misturado a grafite em pó de forma a minimizar o atrito na compactação e na desmoldagem das peças. Foram utilizadas forças de compactação de 10 e 15 toneladas, correspondentes respectivamente a pressões de 325 e 433 MPa. Ensaio preliminares demonstraram que pressões abaixo de 300 MPa não permitiam a obtenção de peças íntegras e bem acabadas, provavelmente devido a dificuldade de escorregamento inerente entre as partículas de alumínio e as fibras. Pressões superiores a 450 MPa provocaram a quebra da maioria dos corpos de prova durante sua desmoldagem, devido ao alto atrito entre estes e as paredes do molde.

Possivelmente a utilização de um agente lubrificante/desmoldante incorporado às composições alumínio/fibras possibilitaria resultados de empacotamento/densificação e desmoldagem dos CP's mais favorável à obtenção de densidades mais próximas da teórica. Entretanto este procedimento não foi adotado em virtude da necessidade de evitar-se a introdução de quaisquer contaminantes no sistema, os quais poderiam interferir ou participar nas reações entre os dois materiais.

Os corpos de prova obtidos foram sinterizados na temperatura de 600°C por um período de 1 hora em forno elétrico com atmosfera não controlada. As peças foram colocadas no interior do forno estabilizado em 600 °C e imediatamente retiradas ao final de 1 hora e resfriadas em água. Este período de permanência na temperatura adotada mostrou-se satisfatório para que se conseguisse uma reação expressiva entre as fibras de sílica e sílico-aluminosas com a matriz de alumínio (reação de 1/3 a 1/2 do diâmetro das fibras).

A utilização de processo de compactação uniaxial a frio teve como objetivo principal o estudo da reatividade entre os dois tipos de fibras e o alumínio da matriz em função da facilidade de realização e reprodução deste tipo de processamento, além de realização de ensaios de microdurezas em regiões reagidas das fibras sílico-aluminosas e constatação da presença de composição eutética Al-Si como resultado da reação entre o Si liberado pela reação de redução da sílica e o alumínio da matriz.

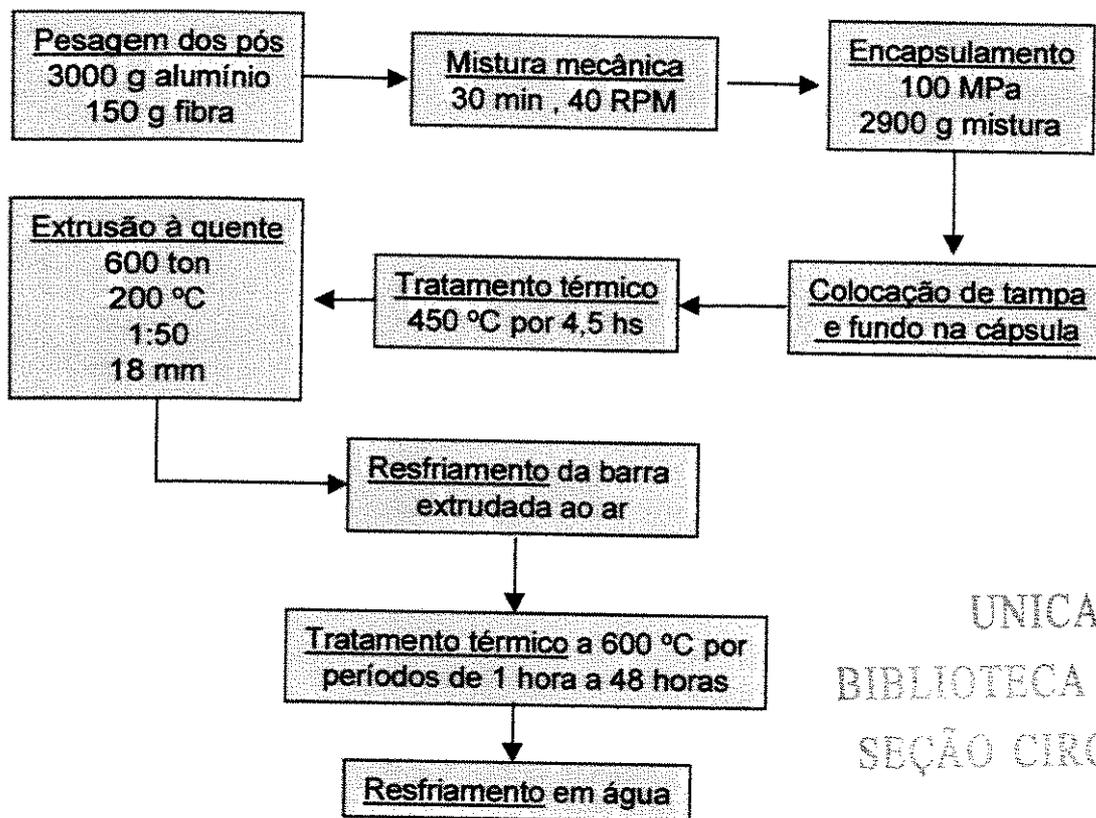
### 3.5 Processo de extrusão à quente

No processo de extrusão à quente, utilizou-se pó de alumínio *ATOMEX MG 300* misturado mecanicamente a fibras de sílica em misturador metálico bicônico de 10 litros. Os componentes da mistura foram pesados em balança mecânica com divisão mínima de 10 g. A mistura foi pré-compactada numa pressão de 100 MPa em um recipiente cilíndrico dotado de tampa e fundos removíveis e confeccionado em alumínio 6063, com dimensões  $\phi_{int}=107$  mm, altura=120 mm e espessura de parede=10 mm.

O recipiente permaneceu por 4,5 horas na temperatura de 450 °C em forno elétrico com atmosfera não protetora, sendo imediatamente levado até a extrusora após este tratamento. Na extrusão foi obtida uma única barra cilíndrica do material compósito, correspondente a utilização aproximada de 80 % da mistura descrita. Na tabela 3.6 estão listados os parâmetros adotados no experimento.

Tabela 3.6 - Parâmetros relativos ao processo de extrusão á quente	
Mistura dos pós	30 min a 40 RPM
Composição da mistura	3000 g pós alumínio + 150 g fibras sílica
Extrusora	Wean United
Força de extrusão máxima	600 toneladas ( 5880 KN)
Temperatura na extrusão	200 °C
Diâmetro de extrusão	18 mm
Relação de extrusão	1:50
Massa de mistura compactada	2900 g
Concentração de fibras (% em peso)	4,76 %
Concentração de fibras (% em volume)	5,93 % (*)
(*) adotando $\rho_{Al} = 2,699$ e $\rho_{fibra} = 2,140$ g/cm <sup>3</sup>	

Após o resfriamento da barra extrudada esta foi tratada térmicamente em condições semelhantes à utilizada no processo de compactação uniaxial à frio, ou seja, na temperatura de 600 °C durante 1 hora (que se estenderam até 48 horas para algumas amostras) sendo resfriadas em água imediatamente após o tratamento. O fluxograma da figura 3.2 ilustra o processamento adotado.



UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

Figura 3.2 – Fluxograma do processo de extrusão à quente

### 3.6 Densidade dos compósitos

A densidade dos compósitos foi obtida pela medida direta da massa, diâmetro e altura de corpos de prova cilíndricos previamente limpos com acetona e secos em estufa a 80 °C por 1 hora. As medidas foram realizadas após um tempo de 30-40 minutos de ambientação dos corpos de prova à temperatura de 25 °C. Os corpos de prova obtidos por prensagem uniaxial a frio foram medidos sem a necessidade de nenhum processo de usinagem adicional, pois foram obtidas geometrias satisfatoriamente cilíndricas na compactação. Os corpos de prova obtidos através do processo de extrusão à quente foram usinados em cilindros com 14 mm de diâmetro e 25 mm de altura nominais, retirados de forma a eliminar com segurança toda a camada externa do extrudado, composta pelo alumínio 6063 utilizado no encapsulamento. Estes corpos de prova foram retirados aproximadamente no centro da barra (mais precisamente após 2 metros do início da extrusão). Para as dimensões utilizou-se paquímetro com divisões de 0,1 mm e para a massa

uma balança eletrônica com precisão de 0,001 gramas. Para a massa e diâmetro dos corpos de prova foram levantadas 3 medidas e tomada a média como base de cálculo. Para o comprimento (altura) dos cilindros, foram tomadas 5 medidas de forma a garantir o paralelismo entre as bases. Corpos de prova que apresentaram variação no diâmetro ou na altura dos cilindros superior a 0,1 mm e 0,2 mm respectivamente, foram descartados. A porosidade teórica dos compósitos foi calculada baseada numa densidade teórica do Al-1100 de 2,699 g/cm<sup>3</sup> ( Hatch 1984; King 1987)

### 3.7 Ensaio de Resistência a Tração

Para ensaios de tração na barra obtida por extrusão à quente , os corpos de prova foram confeccionados de acordo com a norma ASTM D 3552-77 (*Standart Test Method for Tensile Properties of Fiber Reinforced Metal Matrix Composite*). Entretanto, devido a problemas de flambagem durante a usinagem da região central dos corpos de prova, optou-se por alterar o diâmetro útil de 6 para 10 mm. A figura 3.3 ilustra as dimensões e geometria empregadas. Após a usinagem nas dimensões da figura 3.3, o centro dos corpos de prova (dentro dos 25 mm úteis) foi rebaixado em no máximo 0,1 mm no diâmetro, com auxílio de uma lixa #600, como forma de garantir que a ruptura ocorresse na região central dos CP's . Corpos de prova que destinavam-se a ensaio do material no estado como extrudado (encruado) foram usinados conforme descrito acima. Corpos de prova que foram submetidos a tratamentos térmicos, foram inicialmente usinados até um diâmetro útil de 10,2 mm sendo a seguir tratados e novamente usinados até

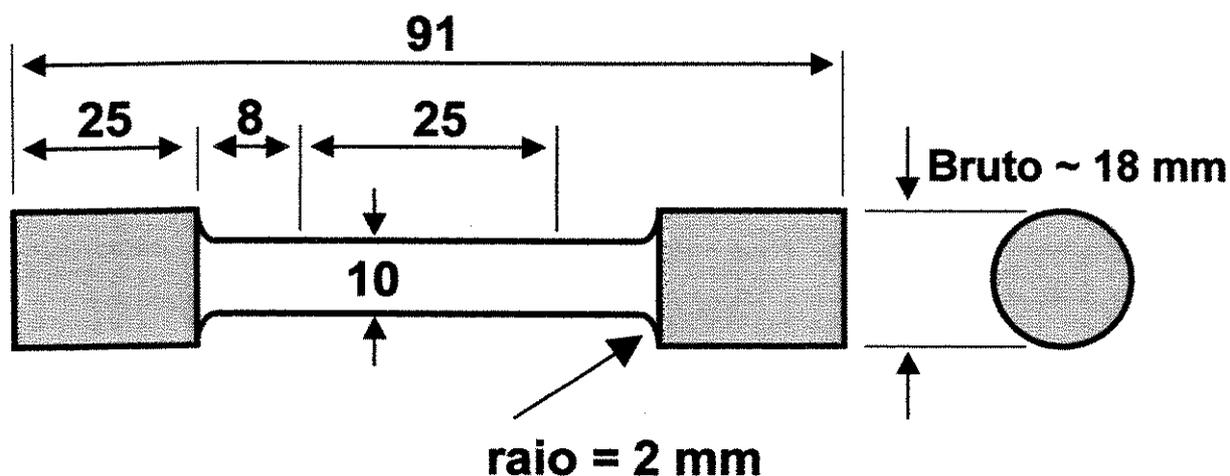


Figura 3.3 – Corpo de prova utilizado no ensaio de tração

atingir-se os 10 mm nominais estabelecidos. Os ensaios de tração foram realizados em equipamento MTS com célula de carga de 10 toneladas, velocidade de aplicação de carga de 0,2 mm/s e garras hidráulica para fixação das peças. Um mínimo de 2 corpos de prova e um máximo de 4 foram ensaiados para cada situação de interesse. Para o ensaio de determinação do fim da região elástica e início da região plástica (ensaio cíclico com carregamentos e descarregamentos sucessivos e crescentes) nos corpos de prova no estado encruado (como extrudado), foi utilizada velocidade de aplicação de carga de 0,05 mm/s.

### 3.8 Metalografia

Observações metalográficas foram realizadas em microscópio ótico Zeiss Neophot (banco metalográfico) utilizando-se luz normal, oculares com ampliações de 10 e 20x e lentes plano-apocromáticas com aumentos de 3,2; 12,5; 25; 50 e 100x. A lente de 100x utilizada foi do tipo imersão exigindo assim a utilização de óleo entre a amostra e a objetiva. Esta lente foi utilizada principalmente para visualização das regiões reagidas nas fibras, onde observou-se a presença de microestrutura *co-continuous*. A combinação ocular 20x e lente 100x úmida mostrou-se satisfatória para comprovação da existência de co-continuidade nas regiões reagidas, entretanto devido a baixa qualidade (nitidez), constatou-se que lentes de maior aumento e definição seriam necessárias, principalmente para comprovação da continuidade entre o metal da matriz e o metal presente na zona reagida *co-continuous*.

As amostras destinadas a observações metalográficas foram preparadas com embutimento em baquelite à quente, seguido de lixamento em lixas de SiC #400, #600, #1000 e #1200. O polimento manual utilizou panos diamantados na seqüência de 6 µm, 1 µm e 0,25 µm. O polimento final foi realizado com sílica coloidal durante 30 segundos, o qual mostrou-se essencial para obtenção de uma superfície isenta de riscos e revelação da estrutura *co-continuous* nas regiões reagidas.

### 3.9 Macro e microdurezas

Ensaio de macro-dureza Brinell foi realizado em equipamento Perkin modelo FM em amostras lixadas até #600. Utilizou-se penetrador esférico de 2,5 mm de diâmetro e força de

identação de 153 N. Para os compósitos obtidos por compactação uniaxial a frio as medidas de dureza foram obtidas no plano perpendicular a direção de compactação. Nos compósitos obtidos por extrusão à quente as medidas foram obtidas tanto no plano transversal como no longitudinal em relação ao alinhamento das fibras. Neste tipo de equipamento de medição de dureza a medida das identações são feitas ópticamente sendo cada diâmetro correspondente a uma determinada dureza. Para que esta medidas possam ser realizadas com precisão, são necessárias identações perfeitamente circulares. Esta perfeita circularidade nas identações é normalmente obtida em materiais puros ou com propriedades microestruturais isotrópicas. Neste trabalho, identações perfeitamente circulares foram obtidas tanto nas amostras obtidas no processo de compactação uniaxial a frio quanto nas obtidas no processo de extrusão, desde que não tratadas termicamente por longos períodos. Após o tratamento térmico sofrido pelas amostras, onde além da alteração na composição das fibras (devido a reação destas com a matriz) obteve-se também a precipitação de grandes partículas de intermetálico Al-Fe-Si, além de eutético Al-Si, as identações passaram a ter um formato circular degenerado, ou seja, apresentando-se como círculos deformados com arestas e protuberâncias que impossibilitaram medições representativas. Na falta de metodologia específica para resolver este tipo de problema, adotou-se a técnica de efetuar as medições das identações via analisador de imagens de tal forma que a área da identificação medida foi transformada na área correspondente de uma circunferência e o diâmetro desta tomado como medida para o cálculo da dureza.

Microdureza Vickers foi realizada no equipamento Neophot já descrito em amostras polidas obtidas a partir do processamento de compactação uniaxial a frio. Os ensaios foram realizados em amostras compostas de alumínio e fibras sílico-aluminosas com fração de 5 % de fibras em peso. Mais precisamente, os ensaios foram realizados em partículas de *shot* presente nestes compósitos, já que estas partículas apresentaram uma área suficientemente grande que permitiram as identações em áreas reagidas (*co-continuous*) previamente escolhidas, além da matriz de alumínio. As fibras, devido ao seu pequeno diâmetro, não permitiram a realização de identações. Para as regiões de reação nas partículas de *shot*, foram utilizadas forças de identificação de 20, 40 e 65 gramas aleatoriamente. Para a matriz de alumínio foram utilizadas forças de 40 e 65 gramas. No total foram obtidas 10 medidas para as regiões reagidas (*co-continuous*) e 10 medidas para a matriz de alumínio. Não foram realizadas medidas nas regiões não reagidas das partículas de *shot*

devido ao risco de quebra do indentador já que esta região não reagida é de composição totalmente cerâmica.

### 3.10 Análise de Fratura

Análise de fratura foi realizada nas amostras rompidas no ensaio de tração com o auxílio de microscopia eletrônica sem a necessidade de recobrimento das amostras. Foram analisadas amostras extrudadas tratadas termicamente a 600 °C por períodos de 4, 16 e 48 horas além de amostras no estado encruado. Análise de fratura também foi realizada com o auxílio de microscopia óptica na seção longitudinal da fratura. Para isto as amostras fraturadas foram embutidas em baquelite sendo em seguida realizado um corte e polimento longitudinais na amostra (no sentido de aplicação de carga).



## Capítulo 4

### Resultados e discussões

#### 4.1 Caracterização dos materiais de partida

##### 4.1.1 Pó de alumínio

Na tabela 4.1 são apresentados os resultados obtidas por EDS nos pós de alumínio utilizados neste trabalho. Observa-se que o pó *PO 101-P* apresentou maior pureza com maior teor de alumínio e menor quantidade de ferro, além de não terem sido encontrados vestígios de Si. Na figura 4.1 observa-se a aparência dos pós de alumínio *ATOMEX MG 300*, o qual apresenta uma morfologia típica encontrada em pós produzidos por atomização em atmosfera inerte, com grãos alongados e isentos de porosidades e com grande variação de tamanho entre eles. Os pós *PO 101-P* apresentaram morfologia idêntica, diferenciando-se apenas quanto ao tamanho médio das partículas.

	<i>PÓ 101-P (Alcoa)</i>						<i>média</i>	<i>ATOMEX MG 300 (Belgo)</i>						<i>média</i>
<i>Al</i>	99,75	99,66	99,69	99,72	99,68	99,70	98,68	99,71	99,45	99,04	99,29	99,25		
<i>Si</i>	0	0	0	0	0	0	0,27	0	0,05	0	0,10	0,08		
<i>Fe</i>	0,25	0,34	0,31	0,28	0,32	0,30	0,59	0,29	0,50	0,96	0,61	0,59		

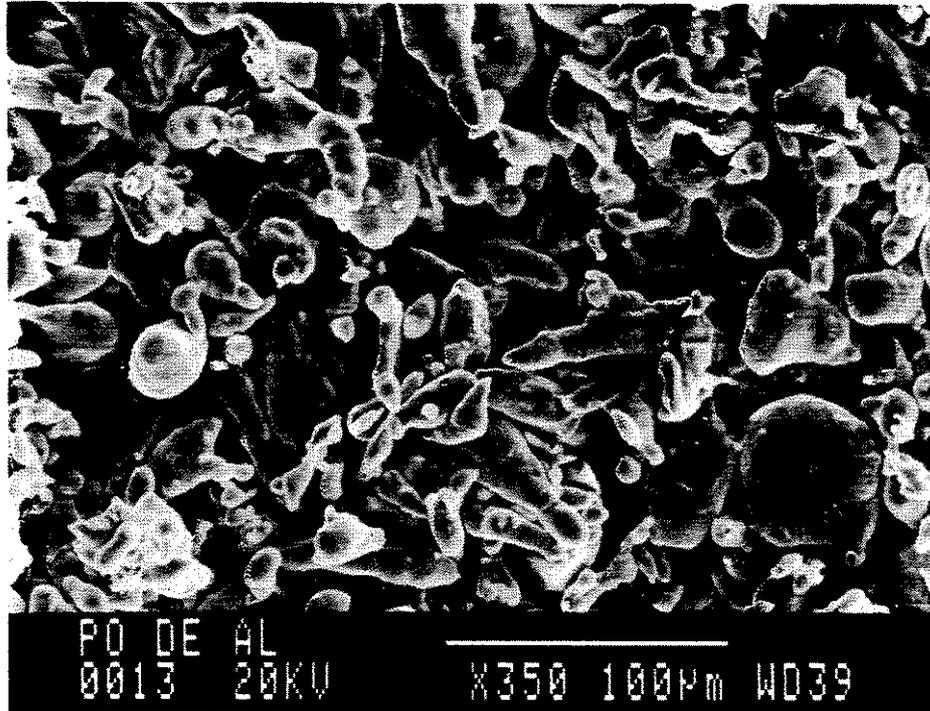


Figura 4.1 Imagem em MEV do pó de alumínio *Atomex MG 300*

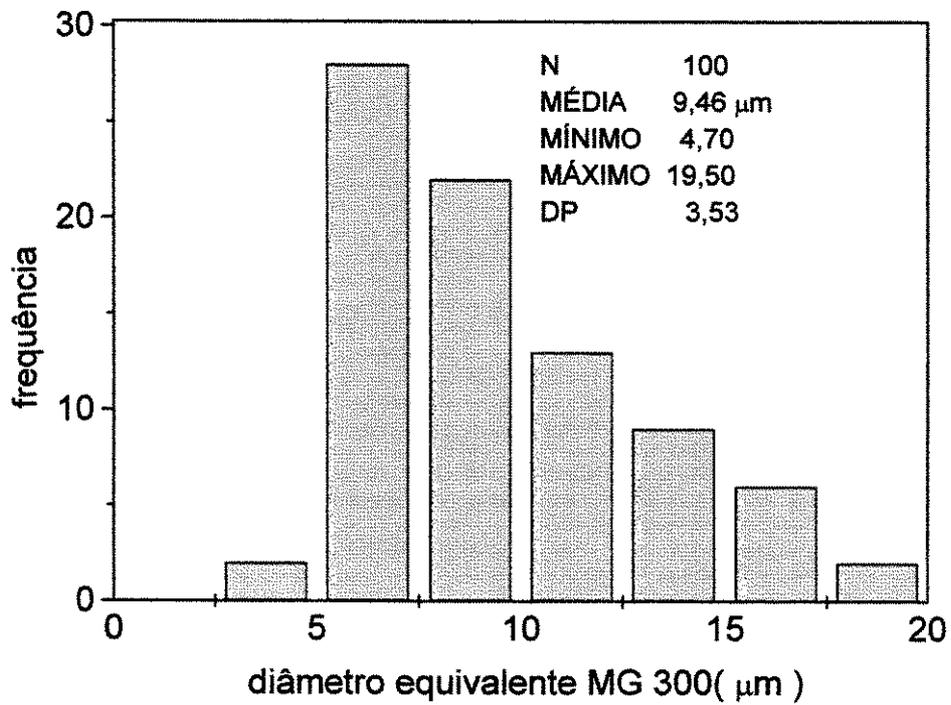


Figura 4.2 – Diâmetro equivalente das partículas de *Atomex MG-300*

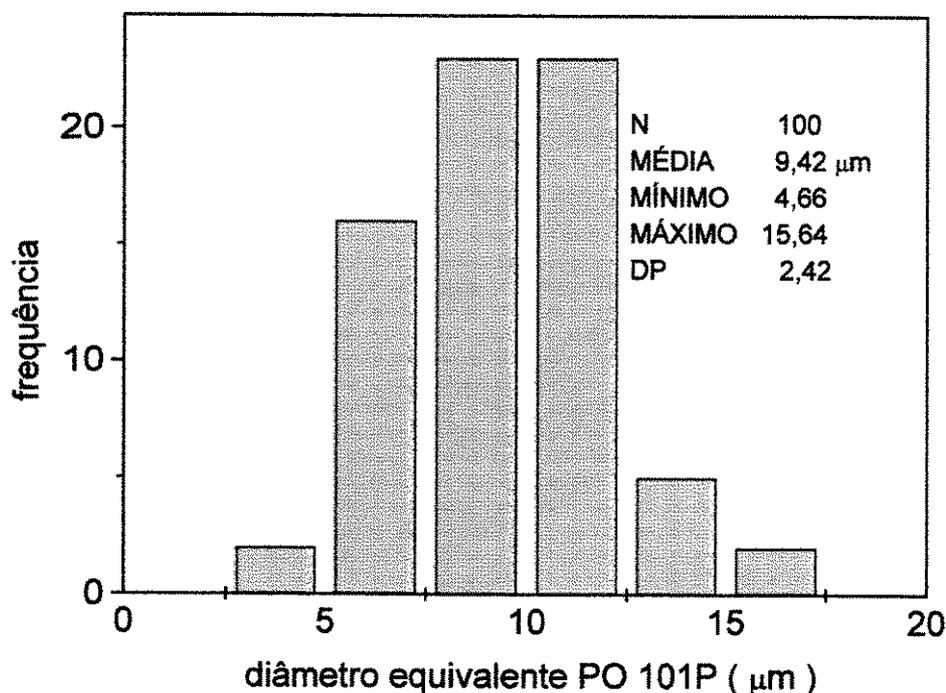


Figura 4.3 - Diâmetro equivalente das partículas de *PO 101P*

Conforme visualizado nas figuras 4.2 e 4.3, referentes aos diâmetros equivalentes (calculados em função da área das partículas) encontrados para os pós de alumínio *MG-300* e *PO-101*, estes são bastante similares nos tamanhos de partículas, sendo que o pó *PO-101* apresenta uma menor dispersão de tamanho em torno da média (menor desvio padrão), e uma menor fração de grandes partículas presentes.

#### 4.1.2 Fibras de Sílica *Silexil*

As fibras de sílica *Silexil* apresentaram a forma de espículos (espinhos) com ambas as extremidades afinadas na forma de agulhas. São tubulares, pois todas apresentam um furo central com diâmetro variando entre 0 e 1 µm não estando relacionados com o diâmetro externo das fibras. Sua superfície é completamente lisa em observações em MEV até ampliações de 10000 X. Possuem boa dispersão, não tendendo a aglomerar-se em flocos, provavelmente devido ao seu baixo comprimento e elevada espessura. Não puderam ser encontrados nas amostras observadas em microscopia óptica e eletrônica outras substâncias presentes entre as fibras, como partículas argilo-minerais diversas com composição diferente das fibras e que pudessem ser consideradas

como impurezas. Isto demonstra que as fibras foram beneficiadas eficientemente propiciando a sua utilização nos ensaios deste trabalho. As figuras 4.4 e 4.5 ilustram a morfologia das fibras.

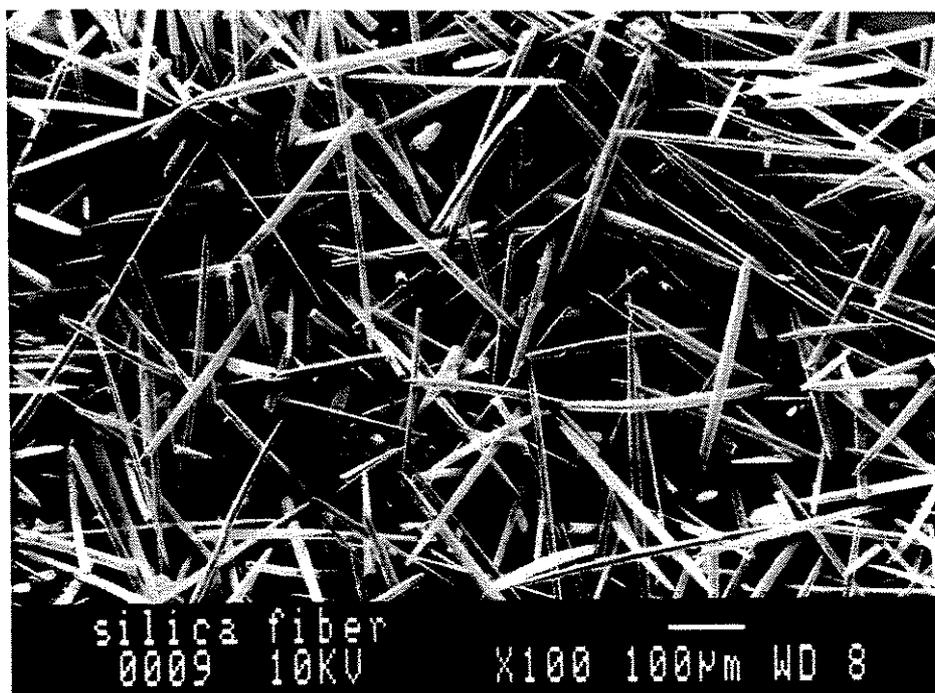


Figura 4.4 – Imagem em MEV das fibras de sílica *Silexil* utilizadas no trabalho. 100 X

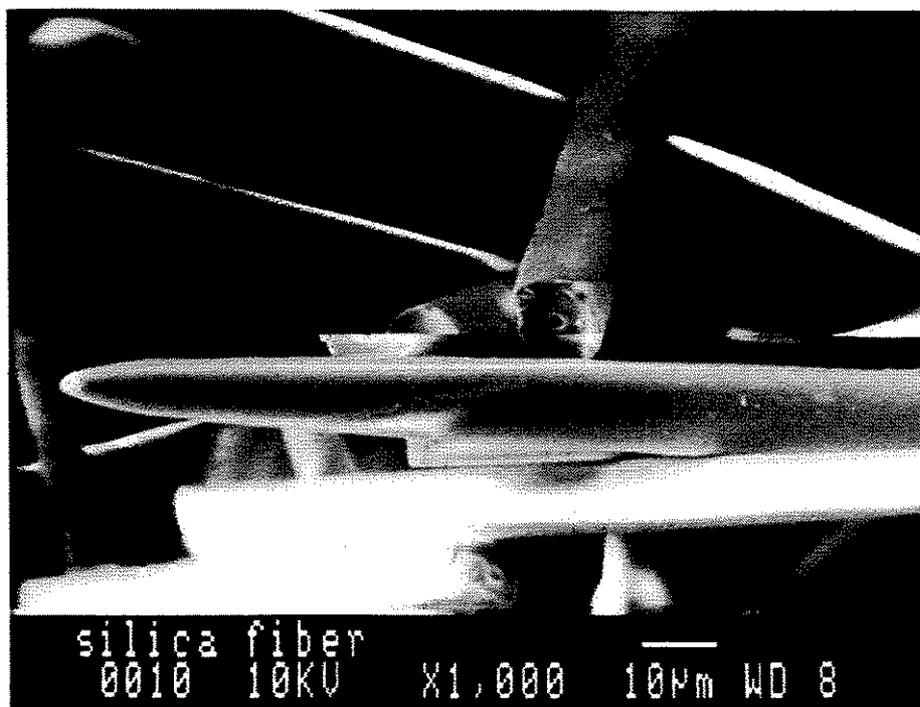


Figura 4.5 – Detalhe obtido em MEV das fibras *Silexil* utilizadas no trabalho. 1000 X

As medições efetuadas via analisador de imagens nas fibras de sílica demonstraram que estas possuem um diâmetro variando entre 7 e 24  $\mu\text{m}$  com média de 15,8  $\mu\text{m}$  e baixa dispersão nos resultados conforme pode ser visualizado na figura 4.6. Estatisticamente, a distribuição de diâmetros destas fibras pode ser considerado como perfeitamente normal, ao contrário do observado para o diâmetro das fibras sílico-aluminosas e que será mostrado no próximo item.

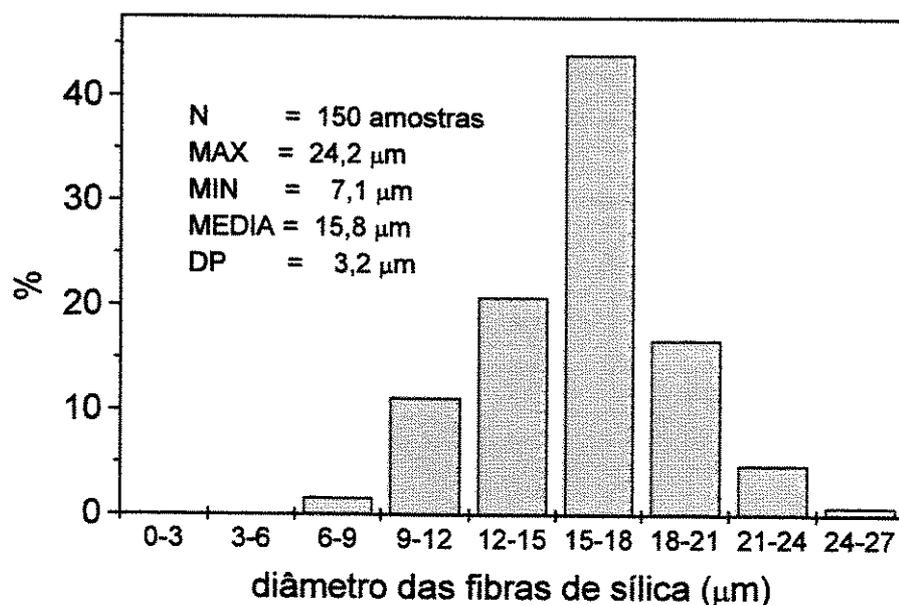


Figura 4.6 – Distribuição de diâmetro das fibras *Silexil* utilizadas no trabalho

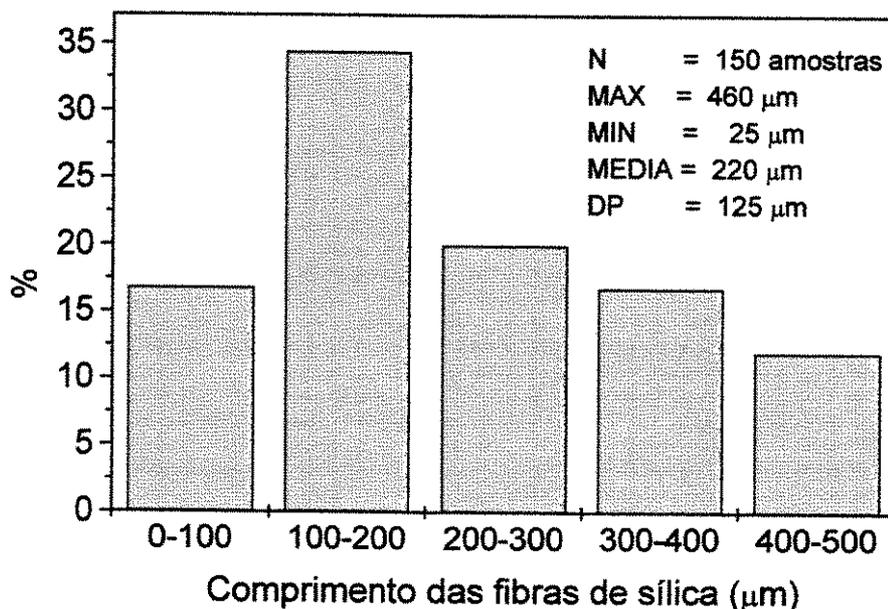


Figura 4.7 – Distribuição de comprimento das fibras *Silexil*.

Na figura 4.7 pode ser visto o comprimento destas fibras , que podem ser consideradas curtas quando comparadas as fibras sílico-aluminosas não beneficiadas, variando entre 25 e 460  $\mu\text{m}$  e média de 220  $\mu\text{m}$ . Nas medições do comprimento pode ser constatado que as fibras selecionadas não apresentavam fraturas, ou seja, as medidas tomadas são representativas e indicam a grande oscilação no comprimento do material.

Mediu-se igualmente nestas fibras sua relação comprimento/diâmetro (ou fator de forma) a qual pode ser uma informação mais adequada quando da sua utilização como reforço em compósitos. A figura 4.8 ilustra os resultados encontrados, onde o máximo L/D foi de 38,5  $\mu\text{m}$  e o mínimo de 2  $\mu\text{m}$ , com uma média de 13,6  $\mu\text{m}$ . O fator de forma destas fibras pode ser considerado baixo se comparado a outras fibras usualmente empregadas como reforços de compósitos de matriz metálica. Em particular as fibras sílico-aluminosas utilizadas neste trabalho chegam a uma relação L/D de 166 (Gregolin, 1995) após beneficiamento de extração das partículas de *shot*.

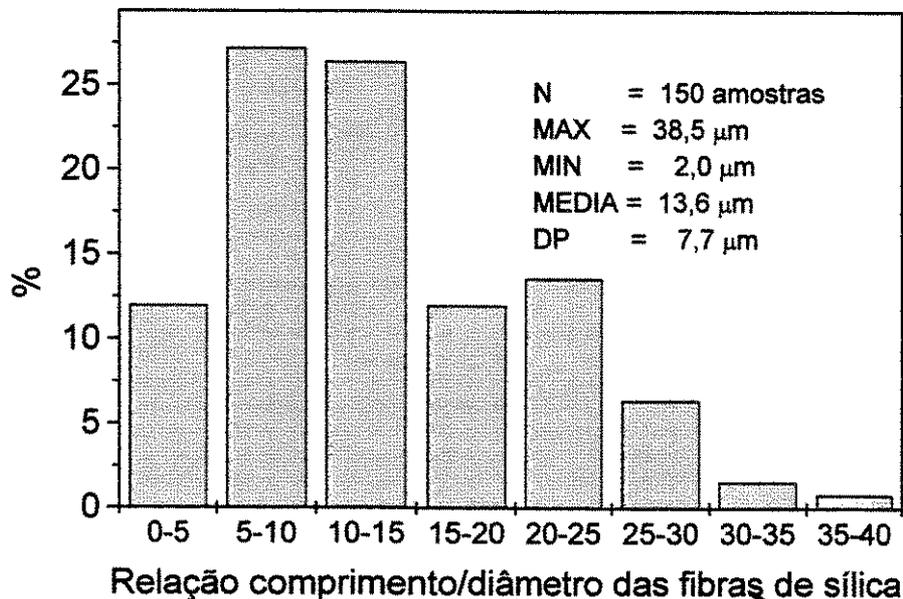


Figura 4.8 – Relação entre o comprimento e o diâmetro (L/D) encontrado para as fibras de sílica *Silexil* utilizadas neste trabalho.

A composição química das fibras de sílica foi determinada por análise semi-quantitativa EDS e os resultados demonstram que estas são constituídas predominantemente por sílica com impurezas de ferro presentes conforme pode ser observado na tabela 4.2. Observações em MEV demonstraram que o ferro encontrado não estaria presente na forma de partículas dispersas deste material, o que seria possível caso houvesse alguma contaminação na embalagem ou manuseio das fibras. A princípio este ferro é inerente a composição das fibras e tem como origem sua formação geológica característica. As análises via EDS foram efetuadas pontualmente nas fibras isoladas de forma a verificar a variação do teor de ferro nestas.

	<i>Amostragem</i>										<i>média</i>
Al	0,62	0	2,11	0,72	0	0,50	0,05	0	0	0	0,40
Si	98,50	100	96,77	99,23	100	98,8	99,35	99,50	100	98,72	99,09
Fe	0,87	0	1,11	0,05	0	0,70	0,60	0,50	0	1,28	0,51

Conforme observado na tabela 4.2, há uma grande variação na composição química das fibras de sílica, em particular quanto ao teor de ferro, provavelmente devido a sua origem geológica onde cada espículo cresce distintamente dos demais. De forma geral, conclui-se que existe um alto teor de ferro médio incorporado às fibras e que poderá interferir e participar nos fenômenos reativos na interface entre as fibras e o alumínio durante tratamentos térmicos nos compósitos.

#### 4.1.3 Fibras Sílico-Aluminosas

Conforme já mencionado, estas fibras foram moídas como forma de diminuição de seu comprimento. Esta quebra no comprimento das fibras é fundamental para que se possa efetuar uma mistura mecânica destas com as partículas de alumínio. Após a moagem e separação por peneiramento, apenas uma pequena fração do total foi aproveitada. Na tabela 4.3 vemos o resultado deste peneiramento realizado nas fibras sílico-aluminosas após terem sido moídas. Para utilização nos experimentos de compactação uniaxial a frio foi escolhida apenas a fração retida na malha #80. As figuras 4.9 e 4.10 ilustram a morfologia destas fibras com detalhe da presença de partícula de *shot* (figura 4.9).

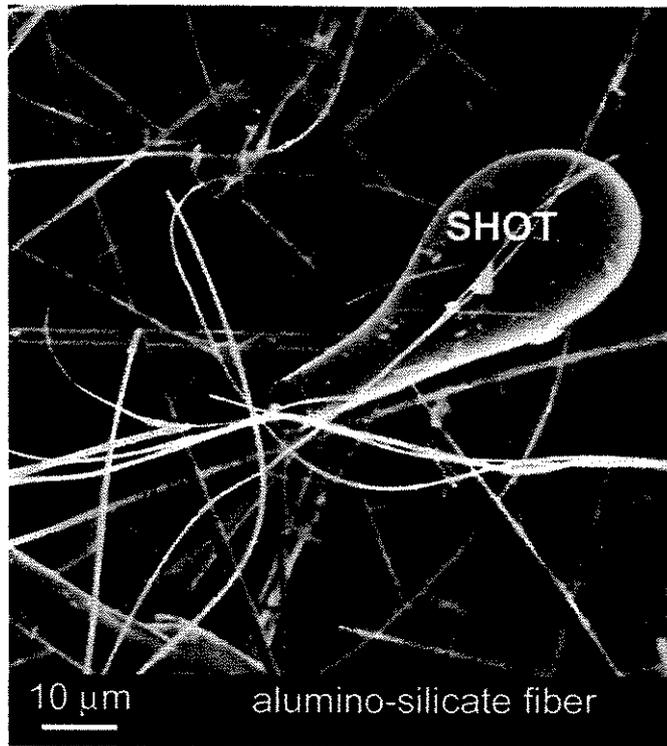


Figura 4.9 – Detalhe de partícula de *shot* presente nas fibras sílico-aluminosas.

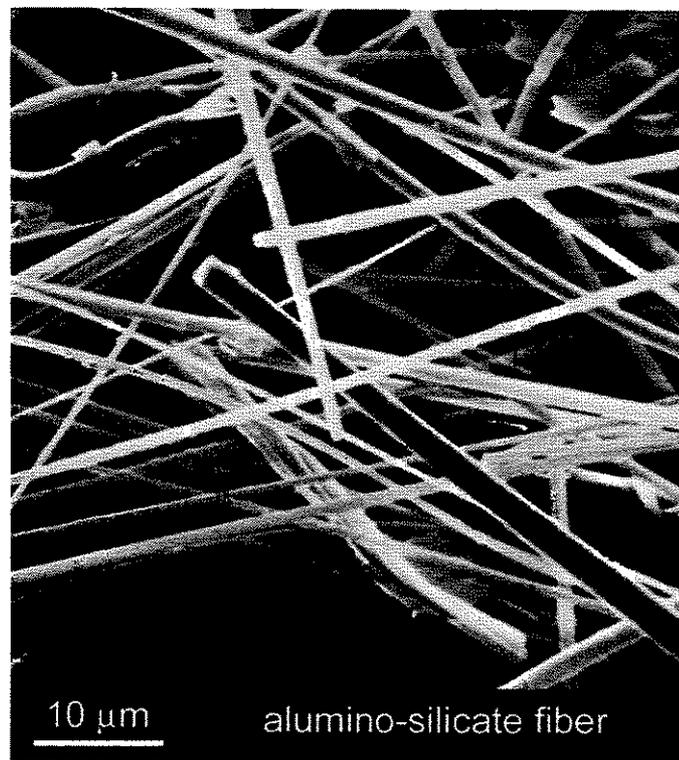


Figura 4.10 – Morfologia típica das fibras sílico-aluminosas utilizadas neste trabalho

Tabela 4.3 - Resultado do peneiramento das fibras sílico-aluminosas após moagem	
<i>Peneiras ASTM</i>	<i>% Retida</i>
#50	39,8
#60	11,2
#80	6,2
#100	1,3
#120	9,1
#140	3,0
<#140	28,3

Na tabela 4.4, encontram-se a composição química obtida por fluorescência de raios-x nas fibras sílico-aluminosas utilizadas no trabalho. Os resultados concordam com as informações de catálogo do fabricante das fibras, sendo que o pequeno teor de  $ZrO_2$  encontrado provavelmente deve-se a contaminação no processo de fabricação das fibras já que o fabricante dispõe também de uma formulação fibrosa de alto teor de  $ZrO_2$  (~15 %) processada no mesmo equipamento. Como observado nos resultados, estas fibras seriam consideradas como uma amostra tipicamente sílico-aluminosa, sendo que os outros óxidos encontrados e suas correspondentes concentrações estão dentro dos limites aceitáveis e usuais para as aplicações convencionais deste material, conforme bibliografia analisada

Tabela 4.4 - Composição química obtida para as fibras sílico-aluminosas	
<i>Óxido</i>	<i>(%)</i>
$SiO_2$	52,30
$Al_2O_3$	47,10
$ZrO_2$	0,27
$Fe_2O_3$	0,03
$TiO_2$	0,02
$CaO$	0,05
$MgO$	<0,05
$K_2O$	0,01
$Na_2O$	<0,05

Após o completo beneficiamento das fibras, estas continuam apresentando um formato cilíndrico, sem a presença de fraturas longitudinais. Entretanto seu comprimento é drasticamente

reduzido pelo processo de moagem. Sua superfície apresentou-se lisa e isenta de defeitos. Na figura 4.11 vemos a distribuição de comprimento das fibras após terem sido beneficiadas por moagem. Seu comprimento foi reduzido até a média de 15,2  $\mu\text{m}$  de forma a tornar as fibras dispersáveis quando submetidas a processo mecânico de mistura com outras partículas. Com a utilização de peneiramento após a moagem conseguiu-se minimizar a presença das partículas não fibrosas *shot*, que permaneceram nas fibras com tamanho inferior a 50  $\mu\text{m}$ .

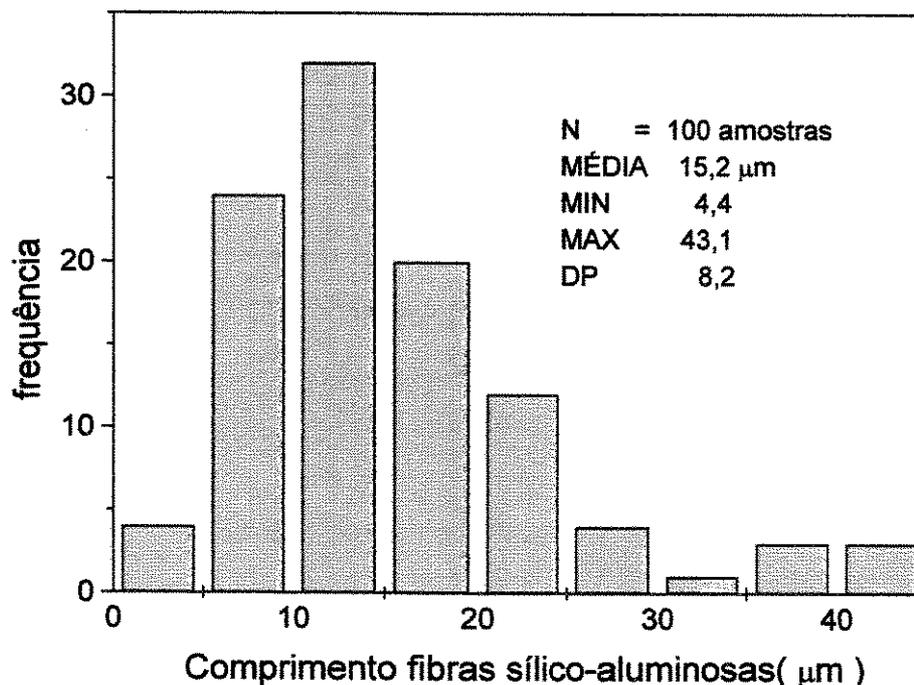


Figura 4.11 – Distribuição de comprimento das fibras sílico-aluminosas após o beneficiamento final de peneiramento

Na figura 4.12 vemos a distribuição de diâmetro obtida para as fibras. A análise estatística dos dados demonstra que as fibras não possuem uma distribuição normal para seus diâmetros. A maior concentração de fibras é encontrada à esquerda da média com diâmetros inferiores a 3  $\mu\text{m}$ . Estatisticamente a média foi de 2,2  $\mu\text{m}$  com desvio padrão de 1,7  $\mu\text{m}$ , sendo que 60% das amostras apresentaram diâmetro inferior a média obtida. Esta grande dispersão de dados em torno da média demonstra a impossibilidade de utilizarem-se fibras com rígido controle de diâmetro, sendo que a variação encontrada deve ser administrada na sua utilização.

A figura 4.13 apresenta o resultado encontrado nas medições no tamanho das partículas de *shot* residual (que não puderam ser retiradas pelo processamento adotado) e que foram conseqüentemente incorporadas aos compósitos fabricados.

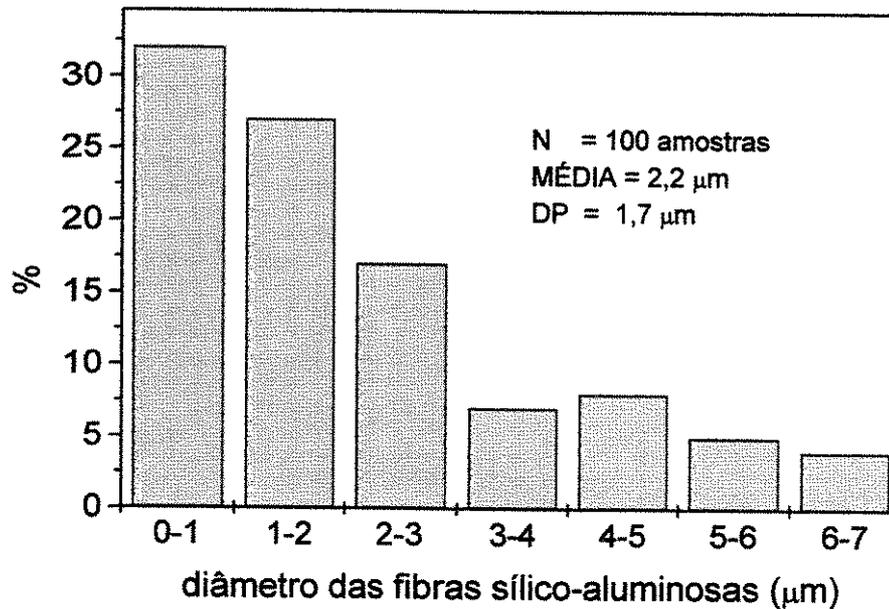


Figura 4.12 – Distribuição de diâmetro das fibras sílico-aluminosas utilizadas neste trabalho

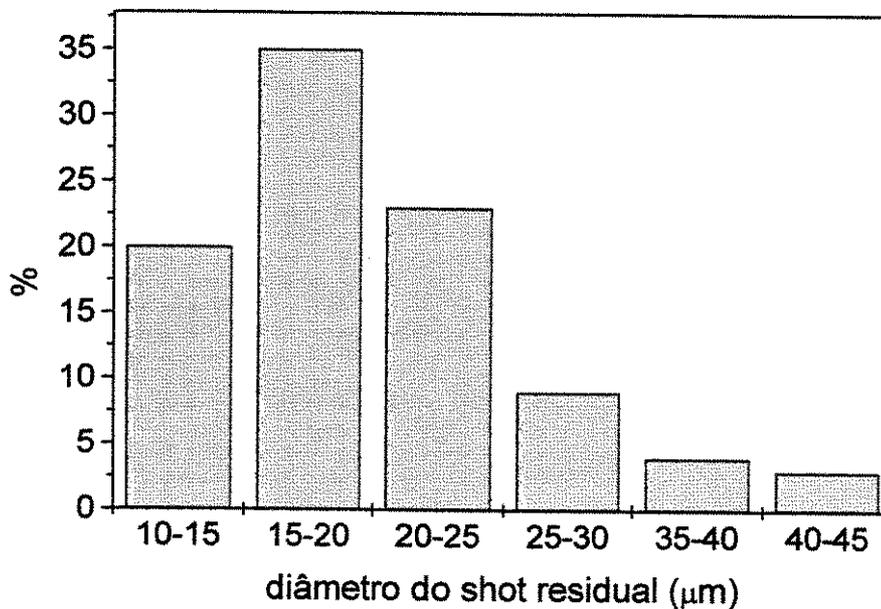


Figura 4.13 – Distribuição de tamanho de *shot* residual nas fibras sílico-aluminosas

A fibra cerâmica silico-aluminosa foi ensaiada em equipamento de análise térmica diferencial conforme descrito anteriormente, com o objetivo de conhecer-se as transformações cristalográficas ocorridas em sua estrutura, quando submetidas a exposições prolongadas em altas temperaturas. Observou-se um pico exotérmico a cerca de 990 °C, o que indica uma mudança na cristalografia da fibra, inicialmente amorfa. Desta forma, quando submetidas a temperaturas inferiores aos 990 °C espera-se que não ocorram mudanças cristalográficas em relação a estrutura amorfa inicial.

#### 4.1.4 Resumo da caracterização física dos materiais de partida

A tabela 4.5 abaixo apresenta um resumo das principais propriedades físicas (diâmetro e comprimento em  $\mu\text{m}$ ) encontradas na caracterização dos pós de alumínio, fibras de sílica e sílico-aluminosas utilizados neste trabalho.

Tabela 4.5 – Principais propriedades físicas obtidas para as fibras de sílica, sílico-aluminosas e pós de alumínio utilizados neste trabalho								
	Fibras de sílica <i>Silexil</i>				Fibras sílico-aluminosas <i>Fiberfrax</i>			
	MÉDIA	DP	MIN	MAX	MEDIA	DP	MIN	MAX
diâmetro	15,8	3,2	7,1	24,2	2,2	1,7	-	-
comprimento	220	125	25	460	15,2	8,2	4,4	43,1
	<i>PO 101 P</i>				<i>ATOMEX MG 300</i>			
diâmetro	9,42	2,42	4,66	15,64	9,46	3,53	4,70	19,50

## 4.2 Processo de Extrusão à Quente

### 4.2.1 Aspectos referentes ao processamento

O processo de extrusão à quente produziu uma única barra contínua com 4,5 metros de extensão e diâmetro nominal de 18 mm a partir da utilização de fibras de sílica *Silexil* e pó de alumínio *Atomex MG 300*. Na figura 4.14 visualiza-se a transição entre o material não extrudado (retido no molde da extrusora e apenas compactado) e o final da barra extrudada (saída da extrusora).

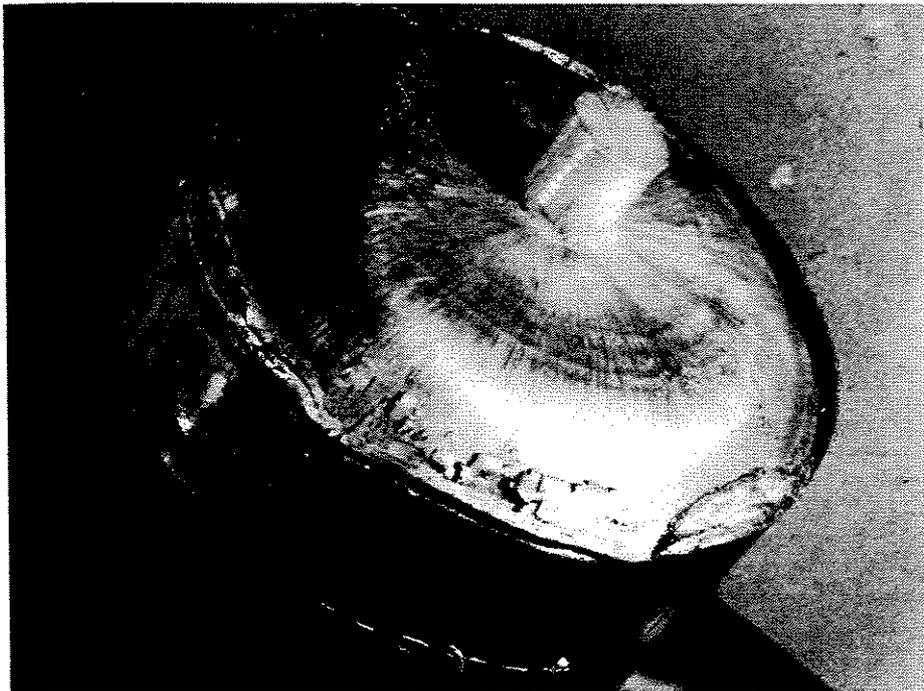


Figura 4.14 – Detalhe do fim da seção de extrusão e material não extrudado

Devido à utilização da caneca de alumínio 6063 para encapsulamento da mistura alumínio/fibras antes da extrusão, a barra obtida apresentou igualmente uma casca deste material da caneca em toda a superfície da barra extrudada. Esta casca pode ser visualizada na figura 4.15 obtida em microscopia óptica de amostra polida, perpendicular ao sentido de extrusão. O corte de várias amostras em toda extensão da barra, perpendiculares ao sentido de extrusão, demonstraram que a espessura da casca foi maior no início e no fim da extrusão

(aproximadamente no primeiro metro inicial e final). Na região central a espessura atingiu seus menores valores. Do mesmo modo, nos primeiros 1 metro inicial e final, a espessura da casca apresentou pequena variação numa mesma seção transversal analisada. Na região central esta variação foi grande numa mesma seção, desde um mínimo de 0,1 mm até um máximo de 1,5 mm. Não foram encontradas evidências nas observações das seções transversais ao longo da barra extrudada que justificassem a eliminação de qualquer parte para efeito de realização de ensaios mecânicos ou observações microestruturais.

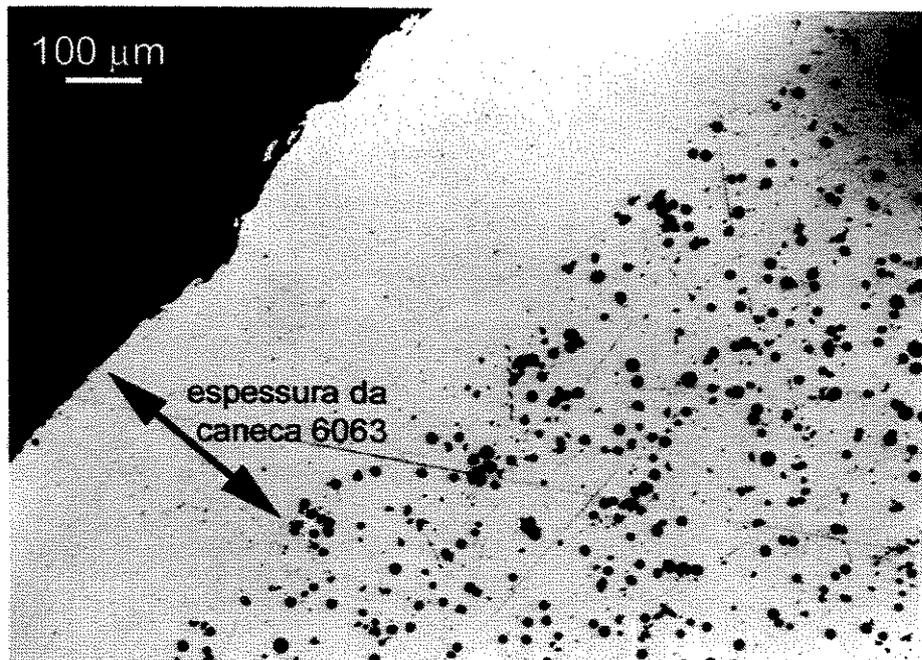


Figura 4.15 – Detalhe da espessura do alumínio 6063 recobrindo o compósito

A barra produzida apresentou uma superfície bastante regular com ranhuras de pequena profundidade originadas no processo, conforme visualizado na figura 4.16 ( à esquerda) . Na região central da barra (a cerca de 2 metros do início da extrusão e com tamanho máximo de 0,5 metros) observou-se a presença de pequenas delaminações na superfície (figura 4.16 à direita), perpendiculares a direção de extrusão, que podem ter sido causadas por uma velocidade de extrusão muita alta ou devido a uma lubrificação ineficiente nas paredes da matriz. Observações em microscopia óptica mostraram que estas delaminações ficaram restritas apenas a casca de alumínio 6063 utilizada no encapsulamento, não se propagando para o compósito contido no seu interior.

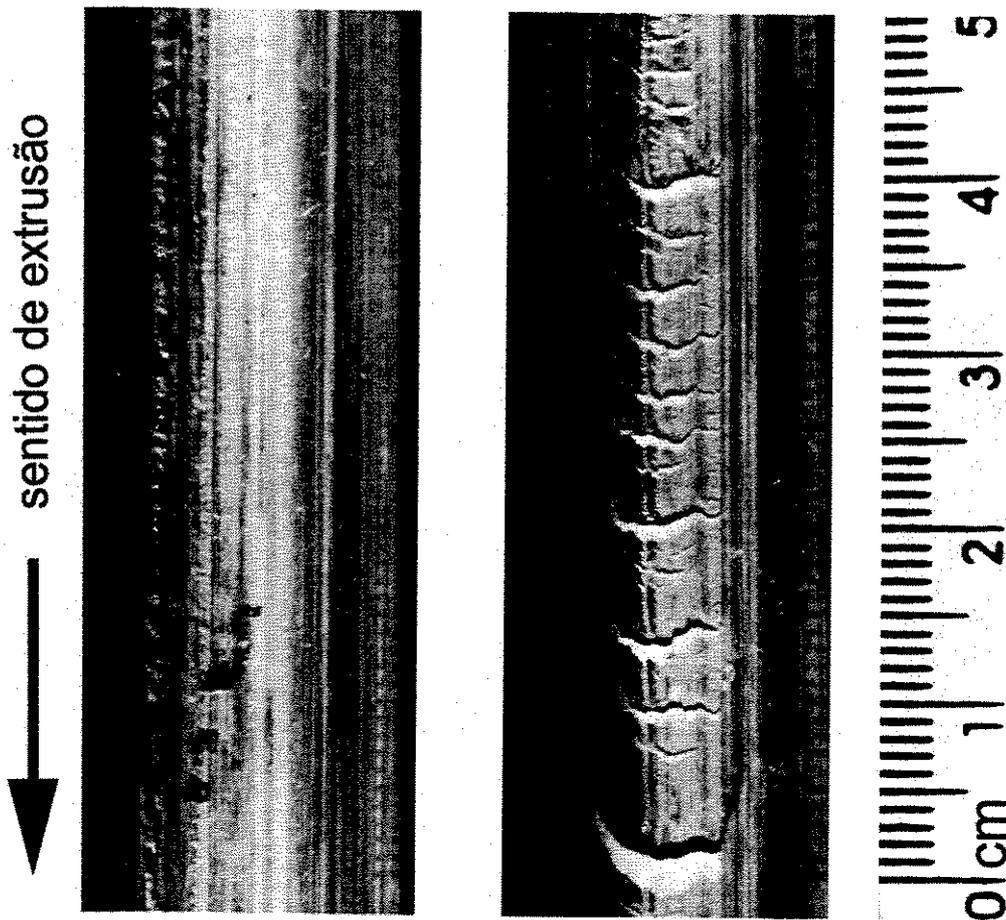


Figura 4.16 – Detalhe de rugosidade apresentada pelas barras extrudadas

Foram selecionados 10 corpos de prova para determinação da densidade final do compósito obtido pelo processo de extrusão a quente, após a casca de alumínio 6063 ter sido retirada. Estatisticamente, a densidade média foi de  $2,6728 \text{ g/cm}^3$  com desvio padrão de  $0,0079 \text{ g/cm}^3$ . Teoricamente, considerando a ausência de porosidades em materiais obtidos por processo de extrusão de pós, a densidade do compósito poderia ser obtida pela expressão  $d = F(d_f - d_a) + d_a$ , onde  $F$  representa a fração volumétrica do reforço,  $d_f$  a densidade da fibra e  $d_a$  a densidade do alumínio. Considerando-se  $d_a$  e  $d_f$  como  $2,699$  (boletim informativo Alcoa 1982) e  $2,140$  (fornecida pelo fabricante)  $\text{g/cm}^3$  respectivamente e ainda  $F$  como igual a  $0,0593$  (5,93 % em volume de fibras conforme descrito anteriormente na seção de materiais e métodos), chegaremos a uma densidade final teórica para o compósito de  $2,6659 \text{ g/cm}^3$ . A diferença entre a densidade teórica e a densidade calculada neste caso é de apenas 0,26 %.

Devido a maior densidade obtida nas medições experimentais em relação a teórica poderíamos pressupor inicialmente que a deformação excessiva do alumínio durante a extrusão numa alta taxa de deformação (1:50) teria sido responsável pela penetração do alumínio nos canais existentes originalmente no interior de cada fibra de sílica. Desta forma, este acréscimo no volume de alumínio seria responsável pelo aumento na densidade experimental. Observações cuidadosas em microscopia óptica e eletrônica demonstraram que esta hipótese não é verdadeira não tendo sido possível para o metal penetrar pelos canais existentes nas fibras, com algumas pequenas exceções restritas a situações onde fibras muito curtas (comprimento no máximo o dobro do diâmetro) e de elevado diâmetro dos canais puderam ser parcialmente infiltradas. Observações ópticas nas diversas seções transversais da barra extrudada extraída de diferentes posições ao longo dos 4,5 metros obtidos, demonstraram ainda a presença de falhas macroscópicas (pseudo-vazios) na microestrutura do compósito formado. Estas falhas ou pseudo-vazios podem ser visualizados na figura 4.17 obtida em microscopia óptica de uma amostra polida no sentido transversal ao de extrusão.

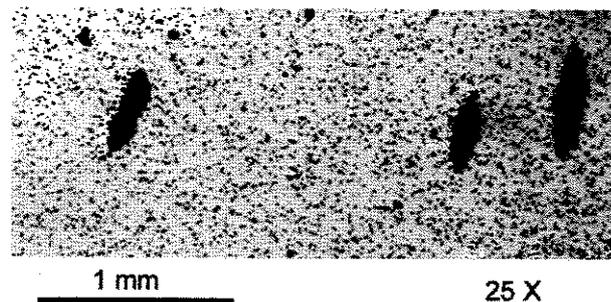


Figura 4.17 – Falhas ou pseudo-vazios encontrados na microestrutura do extrudado

Estas falhas são sempre alongadas conforme mostrado na figura e tipicamente atingem dimensões entre meio e 1 mm no comprimento, estando presentes em número de 1 a 3 em todos os seccionamentos realizados na seção transversal do compósito. Estes vazios observados nas amostras após seu polimento tem como origem um emaranhado ou empacotamento de fibras que não teria se dispersado durante o processo de mistura entre fibras e pó de alumínio, daí o fato de terem sido denominados de pseudo-vazios, pois na verdade não existiam como vazios na barra extrudada antes da realização dos cortes transversais. Desta forma, com relação a microestrutura do compósito, estes vazios seriam na verdade regiões de grande concentrações de fibras que

estariam fortemente comprimidas pelo alumínio, tendo sido arrancadas durante as etapas de corte e polimento das amostras.

Estes vazios seriam responsáveis assim por uma diminuição na densidade real dos compósitos em relação à densidade teórica o que não condiz com as medidas experimentais obtidas. Não foram realizadas medidas de densidade do pó de alumínio e das fibras de sílica utilizadas, tendo sido utilizados anteriormente valores de catálogo, fornecidos pelos fabricantes. Ensaio nas densidades das fibras e do alumínio devem demonstrar que estes são mais densos que os valores adotados. O alumínio por apresentar uma camada fina de alumina amorfa (densidade de  $3,9 \text{ g/cm}^3$ ) que usualmente recobre cada partícula, e as fibras por apresentarem constituição mineralógica específica, individual para cada fibra pois são corpos de origem distintas e que pode ser afetado tanto pela sua composição química (variável de fibra para fibra) como pela sua estrutura cristalográfica que também pode variar conforme trabalhos anteriormente publicados.

#### **4.2.2 Microestrutura das barras extrudadas**

Na figura 4.18 vemos imagem obtida por microscopia óptica do material extrudado à quente após fabricado. São vistas as duas orientações em relação à direção de extrusão em aumento de 100X. Na figura 4.19 temos um aumento de 200X. Conforme esperado num processo de extrusão envolvendo reforços fibrosos (Thanh 1995), o mesmo fornece às fibras um sentido de orientação preferencial em relação à direção de extrusão, alinhando as fibras nesta direção. A distribuição das fibras na direção longitudinal pode ser considerada como satisfatória, com alguns aglomerados e vazios detectados, conforme mencionado anteriormente, embora não tenha sido utilizada nenhuma metodologia para determinação da dispersão das fibras na matriz. Alguns aglomerados de fibras observados nas microestruturas mostraram-se provenientes de uma mesma fibra longa, de tal forma que a movimentação do alumínio em deformação ocorrida na extrusão não foi suficiente para dispersá-los adequadamente, ao invés de serem provenientes de fibras diferentes. Observa-se igualmente uma distribuição não perfeitamente homogênea de fibras na seção transversal no compósito final. O tempo adotado para a mistura dos grãos antes da extrusão (30 min) deveria ter se estendido a intervalos maiores de forma a garantir que a dispersão fosse mais eficiente. Compósitos processados pelo mesmo método utilizando partículas

de SiC usualmente utilizam tempos de mistura da ordem de 4 horas (Yoshimura 1994, Mourisco 1995).

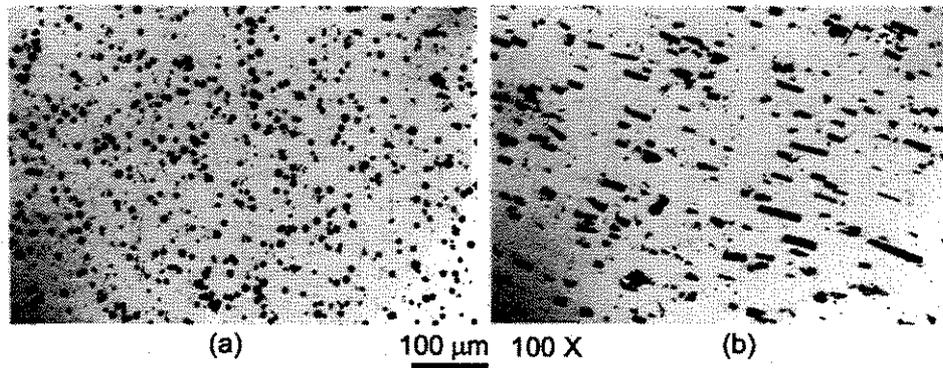


Figura 4.18 – Seção transversal (a) e longitudinal (b) do extrudado

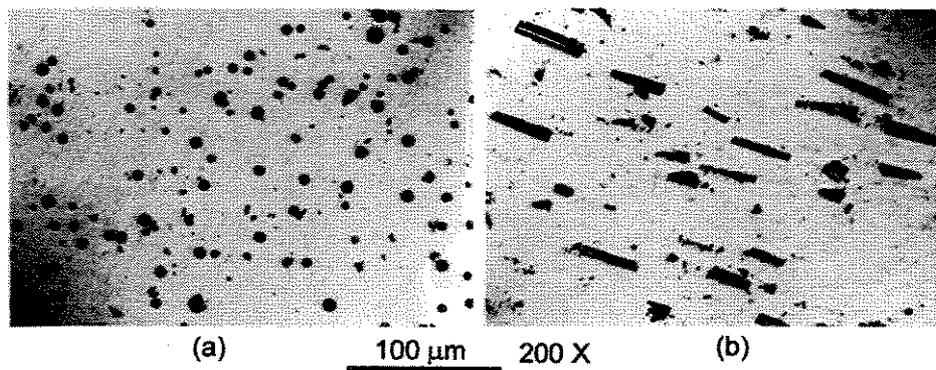


Figura 4.19 – Seção transversal (a) e longitudinal (b) do extrudado

Pela imagem longitudinal podemos verificar que a agressividade do processo de extrusão provocou uma quebra expressiva nas fibras, as quais tiveram seu comprimento bastante reduzido em relação ao seu comprimento inicial. A imagem da figura 4.20 mostra em mais detalhes as fibras fraturadas imersas na matriz de alumínio em aumento ótico de 800 X da seção longitudinal. Observa-se a presença de partículas muito pequenas (inferiores a 1 μm), resultado da completa fratura de algumas fibras e que não puderam ser perfeitamente distribuídas na matriz durante o processo de extrusão. A figura 4.21 mostra outro detalhe da seção longitudinal do compósito, com a presença de duas fibras próximas, sendo que uma delas apresenta sinais de fratura ao longo

de todo seu comprimento. A outra fibra presente, pela proximidade submetida às mesmas condições, apresenta-se completamente intacta.

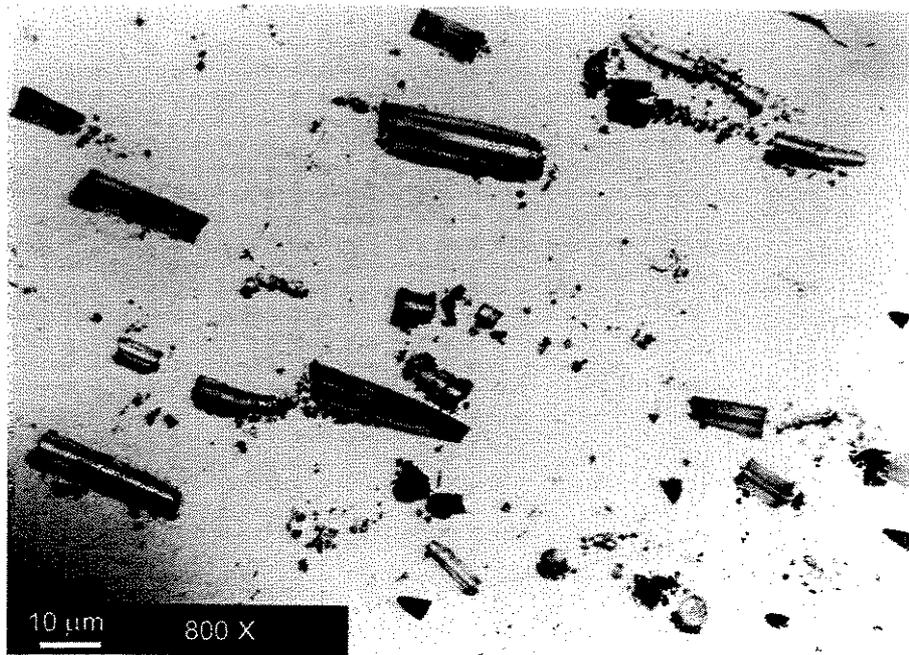


Figura 4.20 – Detalhe da seção longitudinal da barra extrudada mostrando a fratura das fibras

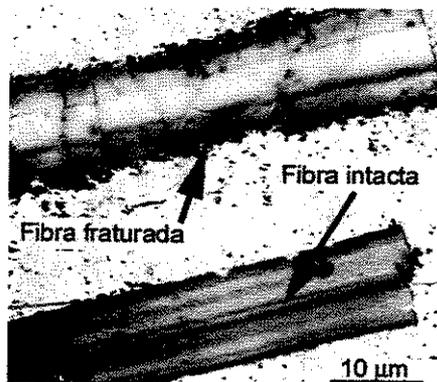


Figura 4.21 – Detalhe de fibra fraturada (superior) e intacta (inferior)

No gráfico da figura 4.22 pode-se visualizar a frequência na distribuição do comprimento das fibras nesta condição extrudada. Estatisticamente as fibras apresentaram um comprimento médio

de 24,6  $\mu\text{m}$  com desvio padrão, mínimo e máximo respectivamente de 16,9  $\mu\text{m}$ , 3,9  $\mu\text{m}$  e 99,7  $\mu\text{m}$ .

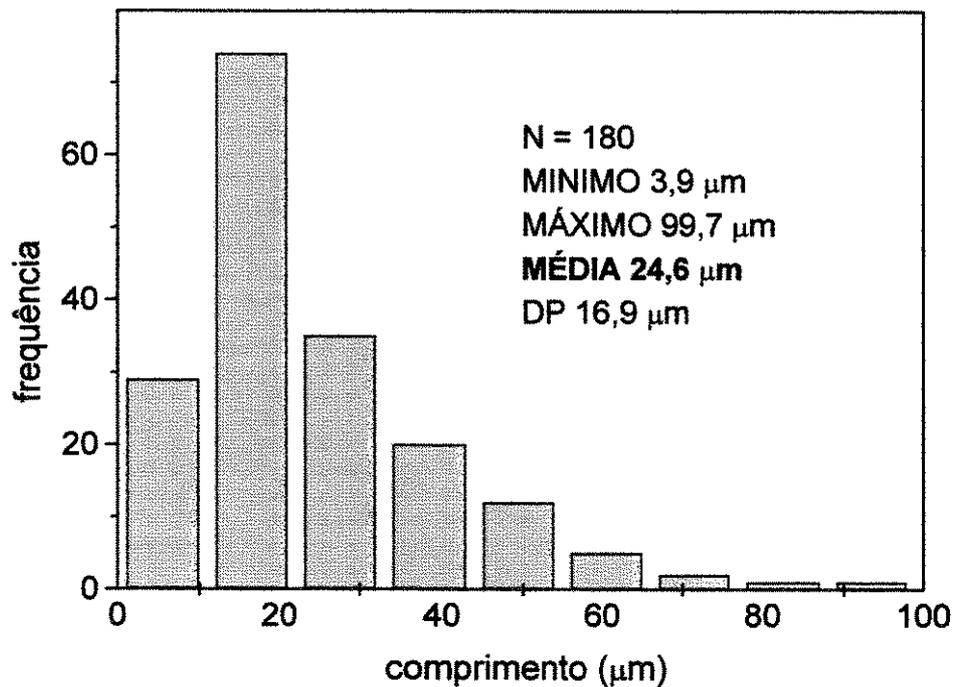


Figura 4.22 – Distribuição de comprimento das fibras após extrusão

Na figura 4.23 é mostrada a distribuição de comprimento das fibras após a extrusão comparativamente ao seu comprimento original anteriormente determinado. A queda da média de comprimento de 220 para aproximadamente 25  $\mu\text{m}$  foi muito grande e poderia estar relacionada a duas variáveis de processo. Primeiro a alta razão de extrusão empregada onde a diminuição de área de 50 vezes no ensaio seria responsável pela geração de grandes tensões de tração e compressão na superfície das fibras, tensões estas que ultrapassariam os seus limites de resistência. Segundo devido a combinação geometria da matriz/velocidade de extrusão, que seria responsável pela velocidade de deformação do material e pela intensidade das tensões de flexão nas fibras durante sua orientação no sentido de extrusão. Velocidades mais baixas ou geometrias mais suaves (diminuição mais gradual da seção do extrudado na matriz de extrusão) poderiam minimizar a quebra das fibras. De forma geral, pelas observações ópticas realizadas nas seções transversais pode-se constatar que após a ruptura das fibras, seus pedaços fragmentados são dispersos na matriz de alumínio devido a grande movimentação da matriz em deformação. Desta

forma o resultado final é um aumento na densidade de reforço da matriz (número de fibras por unidade de volume)

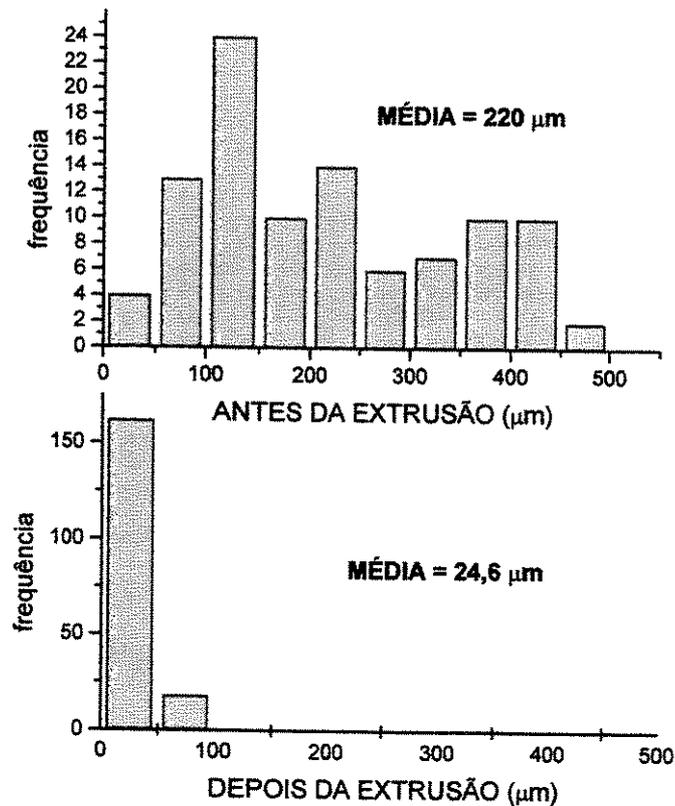


Figura 4.23 – Comparação da distribuição de comprimento das fibras de sílica antes e depois da extrusão

Na figura 4.24 observa-se na seção transversal do compósito, uma fibra fraturada no diâmetro. Este tipo de fratura foi de ocorrência mínima sendo detectado apenas em regiões isoladas. De modo geral as fibras permaneceram integras em sua seção transversal e altamente danificadas por fratura em suas seções longitudinais. Observa-se ainda a não existência de reações visíveis na interface fibra/alumínio. A princípio, a temperatura utilizada no processamento não foi suficiente para provocar a reação entre os dois materiais (4,5 horas a 450 °C + extrusão a 200 °C). Reações só serão observadas de forma expressiva após os extrudados serem submetidos a tratamento térmico.

A figura 4.25 mostra um detalhe de uma região próxima a um dos vazios (falhas por empacotamento de fibras) já descritos, presente regularmente na microestrutura do compósito.

Observa-se a alta concentração de fibras próximas ao vazio, o que concorda com a hipótese de que estes foram formados por uma grande quantidade de fibras emaranhadas que não se dispersaram no processo de mistura das matérias primas. Observações dentro destes vazios utilizando MEV mostraram uma grande quantidade de fibras aderidas às paredes de alumínio.

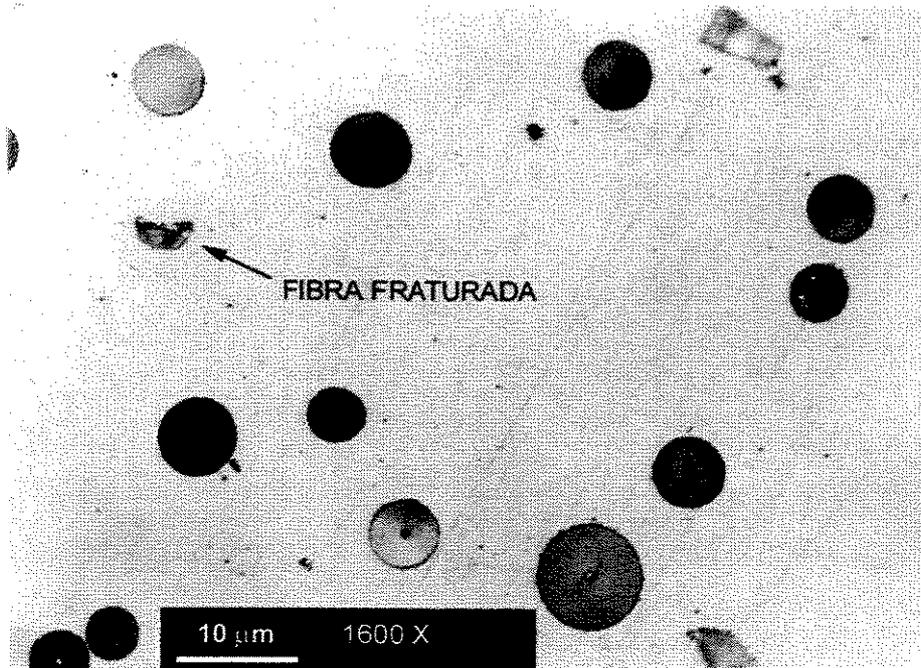


Figura 4.24 – Seção transversal do compósito extrudado

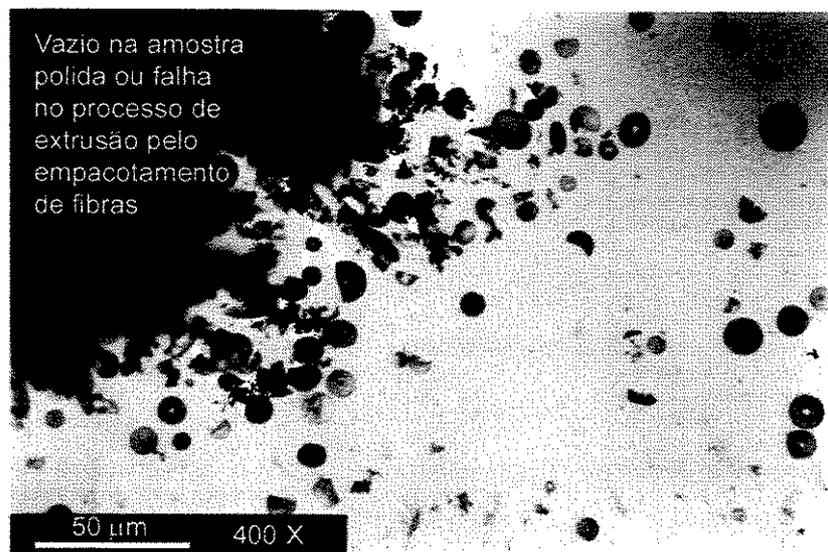
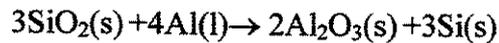


Figura 4.25 – Detalhe da alta concentração de fibras próximas ao vazio existente na microestrutura transversal do compósito extrudado

### 4.2.3 Tratamento térmico das barras extrudadas

Conforme descrito nos objetivos do trabalho, procura-se induzir no compósito extrudado, entre as fibras do reforço e a matriz de alumínio, a reação de redução da sílica pelo alumínio, ou seja, procura-se substituir a sílica constituinte das fibras por alumina segundo a reação :



Para isto, utilizou-se uma temperatura arbitrária de 600 °C, que segundo o diagrama de fases Al-Si seria adequada para induzir a formação de uma composição líquida Al-Si (provavelmente uma composição eutética) através da reação do Si liberado pela equação de redução química descrita acima e o alumínio da matriz, mantendo a matriz propriamente dita no estado sólido. O início da reação de redução se daria por difusão no estado sólido. Logo após o início da formação das primeiras poças de líquido Al-Si, este se encarregaria de dar continuidade ao mecanismo reativo segundo a técnica de infiltração reativa apresentada anteriormente.

Espera-se ainda que a microestrutura obtida nas fibras após a ocorrência da reação possua uma morfologia *co-continuous*, resultado de um entrelaçamento espacial entre a alumina formada e a liga de alumínio que deve penetrar nas fendas formadas pela alteração volumétrica da sílica em alumina. Desta forma, eliminaremos a interface discreta entre reforço e matriz (típica em reforços fibrosos descontínuos) e obteremos uma interface metalurgicamente perfeita, baseada no ancoramento mecânico/químico das fibras realizado pelo próprio alumínio da matriz que deve ser contínuo com a liga de alumínio presente no interior das fibras de alumina, formadas no processo reativo.

Amostras obtidas pelo processo de extrusão a quente foram desta forma submetidas a tratamento térmico na temperatura de 600 °C de forma a forçar a reação entre as fibras de sílica e a matriz de alumínio dos compósitos, conforme os objetivos descritos. O resultado deste tratamento foi a formação de uma camada reagida na superfície das fibras a qual aumentava em espessura conforme aumentava-se o tempo de permanência na temperatura. Um tempo mínimo de 1 hora foi necessário para que a camada reagida pudesse ser observada com clareza em microscopia óptica. Não foi possível constatar se este tempo estaria relacionado com um período

de incubação da reação, onde esta ocorreria somente após uma energia mínima fornecida ao sistema (energia de ativação) conforme citado na literatura (Standage 1967, veja página 16). Foram experimentados diferentes tempos de tratamento, compreendidos entre 1 e 48 horas de exposição a 600 °C, como forma a observar os efeitos provocados na matriz pela reação total das fibras.

A figura 4.26, obtida em microscopia óptica, ilustra detalhes da microestrutura tipicamente obtida em duas imagens mostrando uma camada superficial nas fibras de sílica que sofreu reação com a liga de alumínio após tratamento durante 1 hora a 600 °C. Esta camada reagida claramente mostra a existência de duas fases entrelaçadas que seriam a alumina produzida pela reação de redução da sílica e a liga de alumínio infiltrada em seus poros ou canais. Aproximadamente entre 1/4 e 1/3 do diâmetro das fibras reagiu nestas condições. Esta reação apresenta-se com espessura homogênea ao longo do perímetro das fibras indicando sua ocorrência com velocidade constante, partindo da superfície para o interior da fibra. A imagem mostra também a presença de inúmeros precipitados de intermetálico Al-Fe-Si presentes com regularidade na microestrutura do compósito.

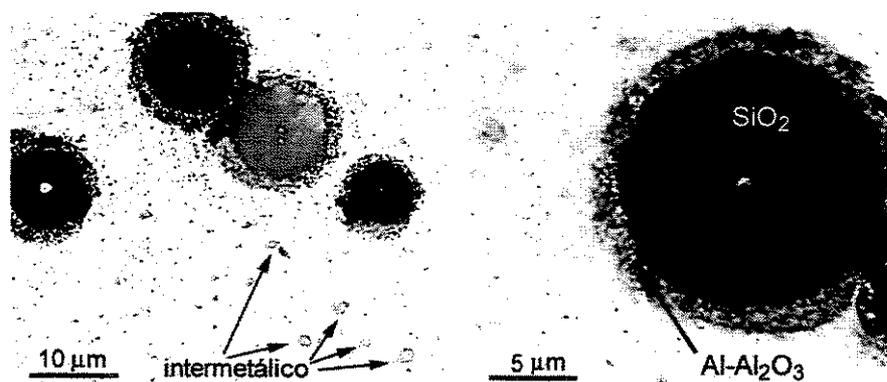


Figura 4.26 – Seção transversal do compósito extrudado após tratamento por 1 hora a 600 °C

Não foi observada na microestrutura a presença de eutético Al-Si que poderia ter se formado a partir da reação do silício liberado pelas fibras com o alumínio da matriz. Igualmente não observou-se a presença de precipitados de Si. Entretanto localmente em algumas regiões pode ser constatada a presença do eutético. Mais especificamente, ao lado dos pseudo-vazios ou defeitos mencionados anteriormente deixados pelos aglomerados de fibras que não se dispersaram durante

a mistura das matérias primas. Durante o tratamento térmico estes defeitos representaram na verdade uma região de alta concentração de fibras, onde existiu igualmente uma alta área superficial de sílica sofrendo reação com a matriz. Desta forma ao seu redor espera-se a liberação de grande quantidade de Si quando comparada a áreas ao redor de fibras isoladas na matriz.

Na figura 4.27, obtida por microscopia óptica, podemos observar outro detalhe do material extrudado após tratamento térmico a 600 °C durante 1 hora. Esta região fotografada encontrava-se próxima a um dos defeitos (empacotado de fibras) encontrados na microestrutura do extrudado e conforme mencionado mostraram a presença de eutético. Observam-se as fibras parcialmente reagidas com a matriz de alumínio, além de agulhas de silício confirmando a presença de eutético Al-Si possivelmente formado pela reação do alumínio da matriz e o silício liberado pela reação de redução da sílica das fibras.

A figura 4.28 mostra a mesma região em imagem obtida em MEV para efeito comparativo e uma melhor ilustração. De forma geral, a totalidade (excluindo uma fina camada ao redor dos defeitos) da microestrutura do compósito apresentou reações parciais da fibra conforme ilustrado na figura 4.26, com precipitados de intermetálico Al-Fe-Si de pequenas dimensões. Apenas nas regiões próximas aos defeitos (falhas de processo que não são esperadas se melhorarmos a homogeneidade da mistura das matérias primas) foi observada a presença de composição eutética Al-Si conforme ilustrado na figura 4.28.

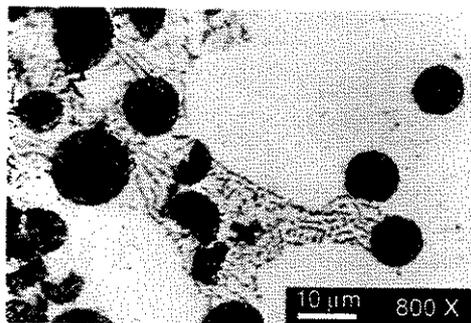


Figura 4.27 – Detalhe da presença de composição eutética próxima aos vazios encontrados na microestrutura do extrudado tratado a 600 °C por 1 hora.

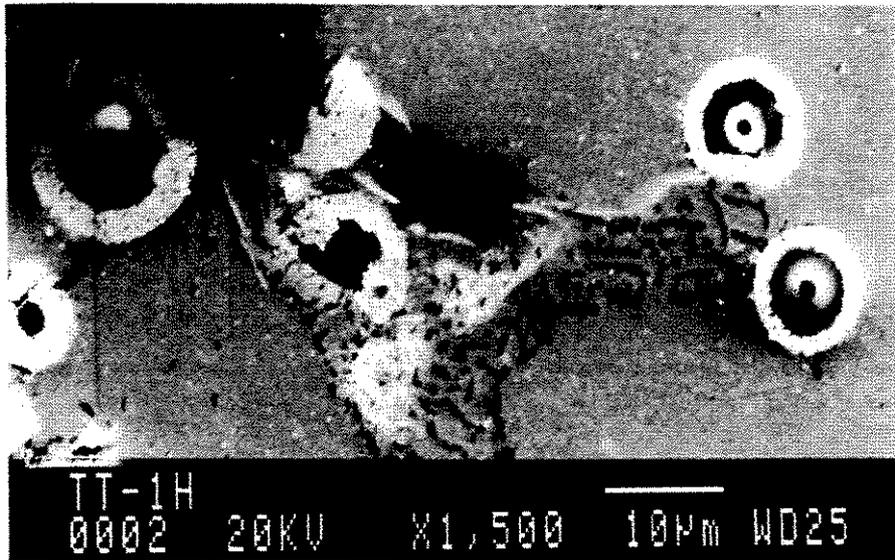


Figura 4.28 – Mesma região da figura 4.27 em imagem por MEV

A figura 4.29 obtida por microscopia óptica ilustra uma outra região, também próxima a um grande aglomerado de fibras ( parte do aglomerado (agora vazio) pode ser observado na parte superior da foto), onde observa-se igualmente a presença do eutético Al-Si. A região circular mais clara da foto foi analisada por EDS de forma a identificar a composição dos seus elementos constituintes, conforme ilustrado na figura 4.30 obtida por MEV desta região.

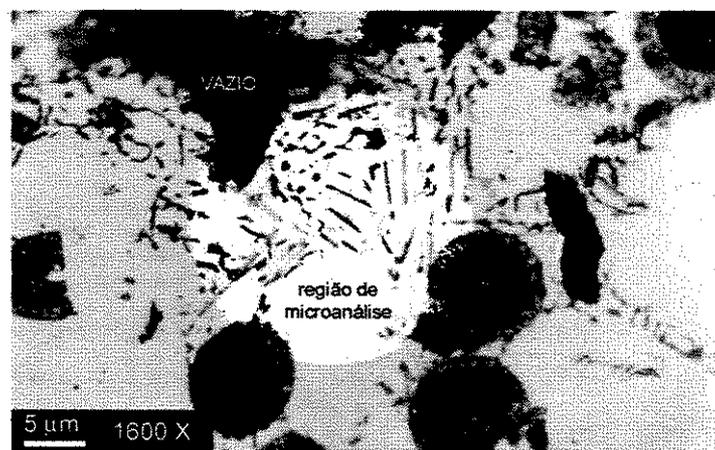


Figura 4.29 – Detalhe da composição eutética Al-Si encontrada próximo aos vazios na microestrutura, mostrando (circulo mais claro) região para análise por EDS

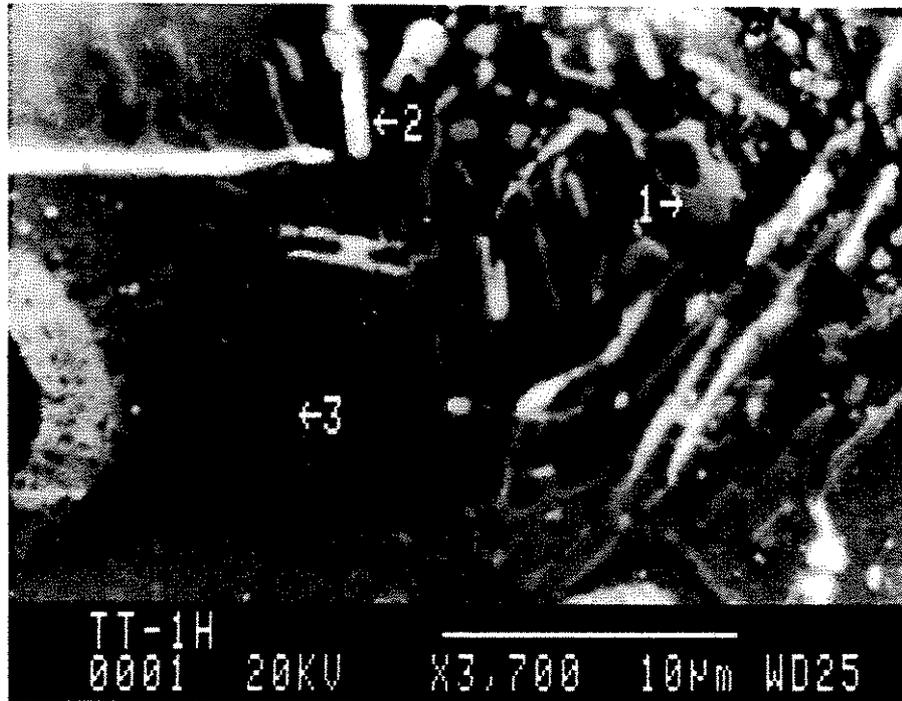


Figura 4.30 – Ampliação em MEV da região demarcada da figura 4.29 e utilizada para análise por EDS

Conforme visualizado na figura 4.30, foram analisados os pontos 1 (supostamente precipitado de Si metálico da composição eutética Al-Si), ponto 2 (agulhas brancas, supostamente agulhas de ferro, típicas em ligas de Al-Si) e ponto 3 (matriz de alumínio, distante dos precipitados. A tabela 4.6 mostra os valores encontrados.

Tabela 4.6 - Resultados de análise por EDS nos pontos demarcados na figura 4.30 (%)			
<i>Elemento</i>	<i>ponto 1</i>	<i>ponto 2</i>	<i>ponto 3</i>
Al	67,76	75,80	98,98
Si	30,24	12,59	0,77
Fe	1,99	11,60	0,24

Além das análises pontuais foram realizadas análises em áreas compreendendo a região circular clara da figura 4.29, ou seja, com a presença de várias agulhas de silício e ferro com morfologia tipicamente encontrada em eutético Al-Si. Duas medições de área forneceram respectivamente a composição de 12,78 % Si (com 1% Fe) e 9,11 % Si (sem ferro). Pelos valores encontrados nesta análise de área pode-se concluir que a composição é eutética Al-Si com a presença de algum ferro, também típico neste caso. O resultado das análises pontuais encontrados na tabela 4.6 devem ser tomados com alguma restrição em virtude do reduzido tamanho dos precipitados. O feixe de elétrons incidente na amostra, embora pontual, tipicamente atinge valores reais de dispersão correspondentes a um diâmetro de 3  $\mu\text{m}$ . No caso do precipitado de silício (ponto 1), parte da matriz de alumínio foi incluída na análise, diminuindo desta forma a percentagem total de silício. O mesmo se deu na análise do ponto 2 (agulha de ferro) onde a maior parte da análise deve ter sido obtida na matriz.

Pelos resultados encontrados em microanálise e pelas observações em microscopia óptica e eletrônica, é possível afirmar que a microestrutura dos compósitos tratados por 1 hora a 600 °C apresentam fibras parcialmente (aproximadamente entre 1/4 e 1/3 do diâmetro) reagidas com a matriz de alumínio (ou com uma liga Al-Si líquida na temperatura de tratamento utilizada), sendo que a reação apresenta uma morfologia aparentemente *co-continuous* com a presença de duas fases em seu interior. Precipitados de Al-Fe-Si estão presentes de forma regular na microestrutura, sendo que os maiores precipitados puderam ser encontrados encostados às fibras. Circundando os vazios gerados pela aglomeração de fibras não dispersas durante a mistura das matérias primas, constatou-se a presença em grande quantidade de eutético Al-Si com morfologia típica desta composição, com a presença ainda de agulhas de ferro. As camadas reagidas das fibras apresentaram uma espessura uniforme ao longo de seu perímetro e pouco variável em relação a fibras distintas. A medida em que as fibras ficam mais perto dos vazios (aglomerados de fibras), a camada reagida aumenta em espessura, tendo a reação em alguns casos consumido completamente a fibra. Fibras completamente circundadas pela composição eutética apresentaram uma espessura reagida maior que as obtidas em regiões mais distantes na matriz, onde não pode-se constatar a presença do eutético. A figura 4.31 ilustra estas últimas observações sendo claramente visível a concentração de eutético ao redor dos vazios e o aumento da espessura reagida das fibras imersas neste eutético.

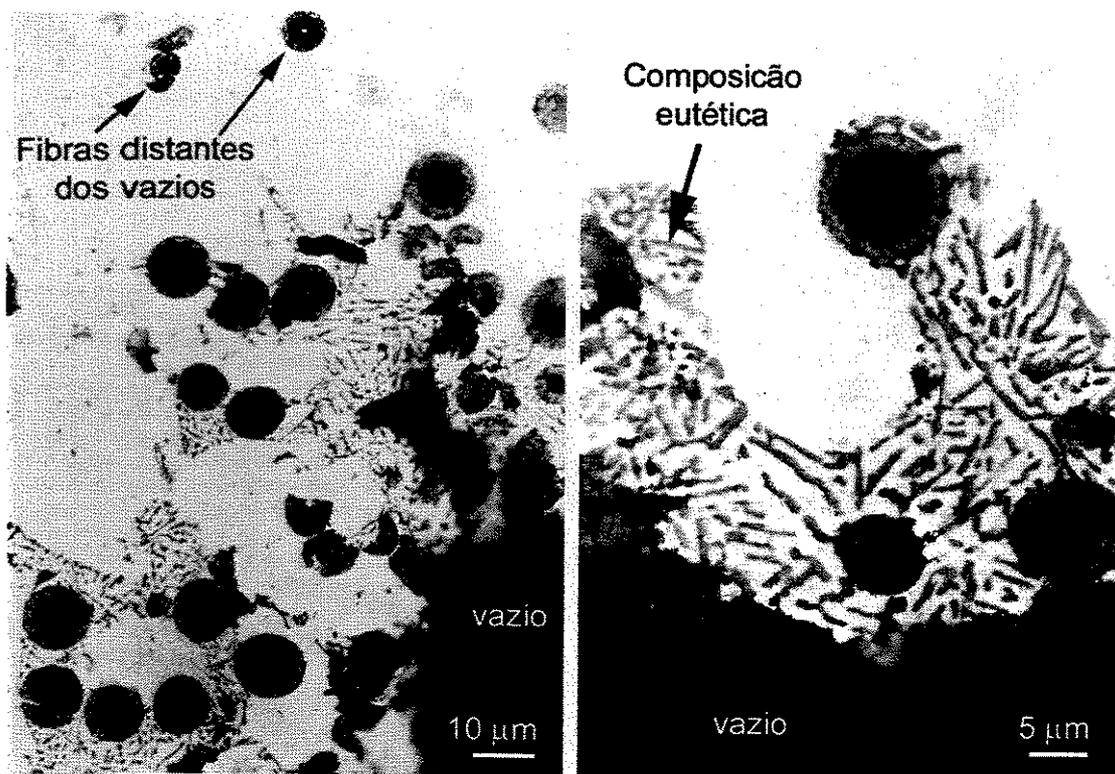


Figura 4.31 – Detalhe da presença da composição eutética Al-Si e aumento da camada reagida das fibras imersas neste eutético

O tratamento térmico dos compósitos extrudados por um período de 4 horas na temperatura de 600 °C provocou as mesmas alterações microestruturais já mencionadas anteriormente no tratamento por 1 hora. Notou-se alteração apenas na espessura da camada reagida (que aumentou com relação ao tratamento por 1 hora) e com relação ao tamanho dos precipitados de Al-Fe-Si que também aumentaram em tamanho. A espessura da camada reagida não apresentou a mesma homogeneidade comparando-se fibras diferentes conforme o ocorrido no tratamento por 1 hora. Em algumas fibras a reação se processou quase totalmente, envolvendo cerca de  $\frac{3}{4}$  do diâmetro da fibra. A maioria das fibras sofreram reação em cerca de  $\frac{1}{2}$  do diâmetro. Igualmente foi observada a presença de eutético apenas circundando grandes vazios na microestrutura deixados pela ineficiência do processo de mistura das matérias primas.

A figura 4.32 ilustra a microestrutura obtida no tratamento por 4 horas em imagem transversal do compósito, sendo possível observar os precipitados de Al-Fe-Si em regiões indicadas e encostados nas fibras.

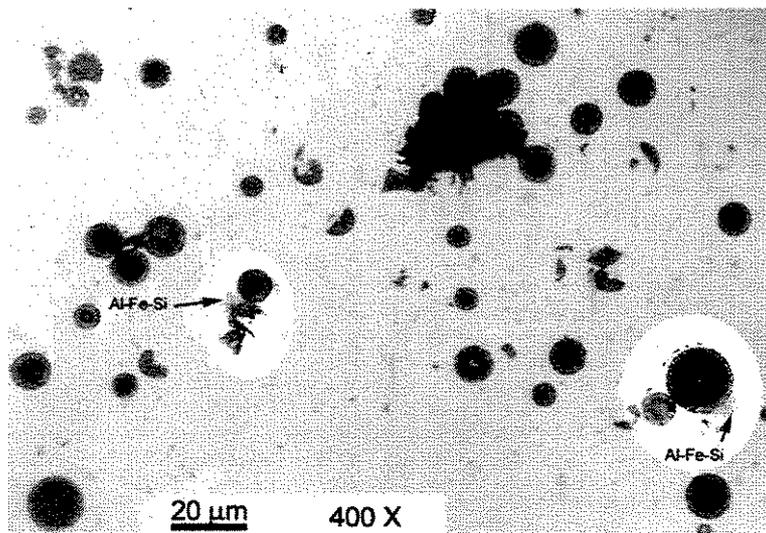


Figura 4.32 – Imagem óptica da microestrutura transversal do compósito extrudado tratado por 4 horas a 600 °C.

O tempo necessário para que as fibras sofressem reação completa, abrangendo todo o seu diâmetro e com conseqüente consumo total do  $\text{SiO}_2$  das fibras, foi estimado em 8 horas de tratamento contínuo a 600 °C. Após estas 8 horas observa-se o surgimento de precipitados de grandes dimensões de Al-Fe-Si na microestrutura do compósito. Estes precipitados regularmente estão encostados nas fibras sugerindo que tenha ocorrido o seu crescimento a partir dos precipitados menores observados anteriormente nas amostras tratadas por 1 e 4 horas.

Após um longo período de exposição na temperatura de 600 °C pode-se observar nas amostras um rearranjo espacial no posicionamento das fibras. As fibras sofrem visível movimentação até sua aglomeração em regiões onde estão presentes também o eutético e os precipitados Al-Fe-Si, sendo que a matriz de alumínio apresenta-se com uma composição mais limpa de impurezas (como as partículas de alumina oriundas da superfície que recobriu o pó de alumínio inicial e que se dispersou homoganeamente na matriz durante a extrusão).

Esta movimentação espacial das fibras passa a ser observada após tratamentos térmicos contínuos por períodos de 21 horas a 600 °C. Observa-se nas amostras a formação de contornos de grão, possivelmente originados pela recristalização da matriz conforme verificado na figura 4.33 obtida por microscopia óptica na seção transversal do compósito. A figura mostra detalhe de um contorno completamente fechado (a) e a presença típica de Al-Fe-Si de grandes dimensões neste contorno (b). O aspecto limpo observado no interior dos contornos (no sentido de não estarem mais presentes o eutético, o Al-Fe-Si e as micro-partículas de alumina oriundas da casca de recobrimento do pó de alumínio) são um forte indício desta recristalização.

Observa-se que a movimentação espacial sofrida pelas fibras não modificou seu sentido de orientação original, conferido pelo processo de extrusão (vide figuras 4.36 e 4.37).

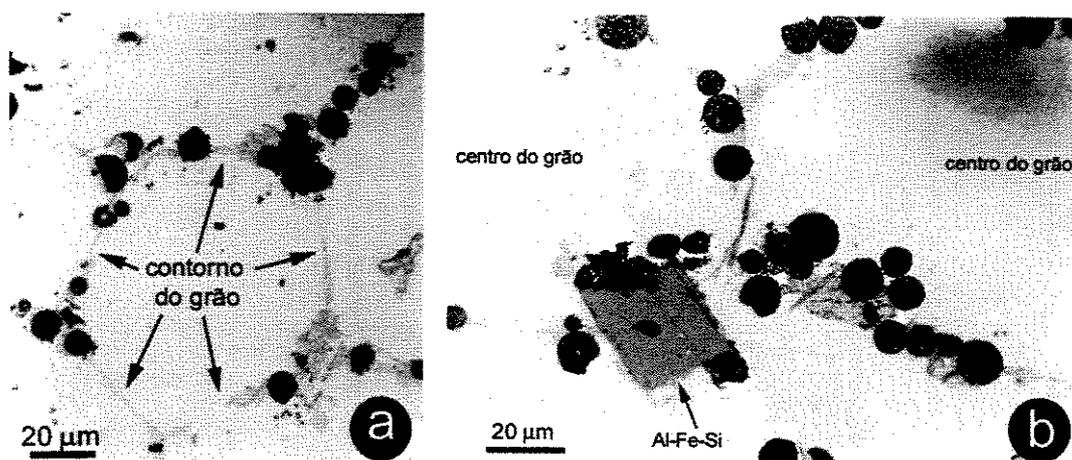


Figura 4.33 – Contorno de grão no tratamento por 21 horas

A figura 4.34 , também referente ao tratamento por 21 horas, apresenta um detalhe do contorno de grão em imagem óptica (à esquerda) e eletrônica BSE (à direita). A composição onde indicado na figura é tipicamente eutética pelas análises realizadas com EDS. A imagem em MEV mostra claramente as agulhas de ferro segregadas para o contorno.

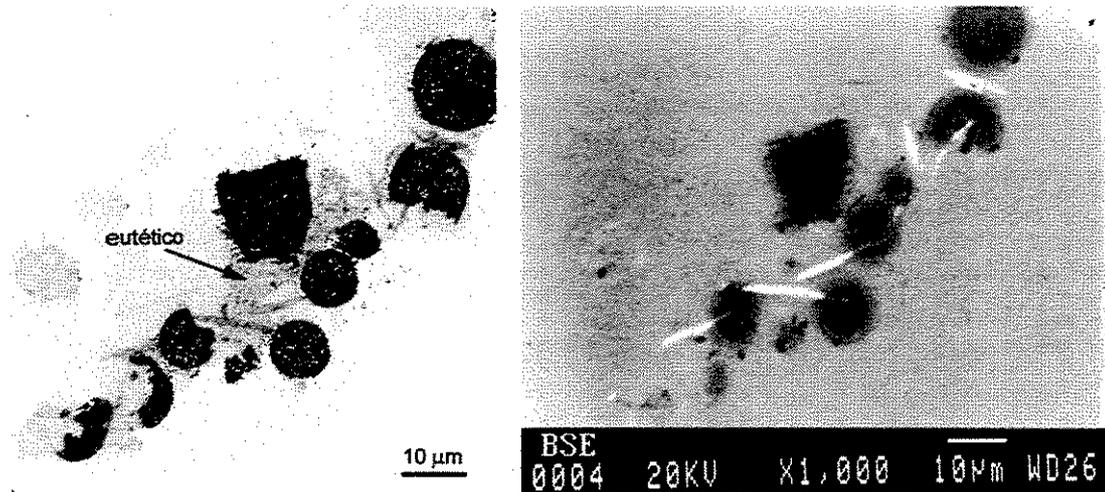


Figura 4.34 – Detalhe do eutético segregado para o contorno de grão

A figura 4.35 mostra o detalhe de uma outra particularidade observada na microestrutura do compósito tratado por 21 horas. Alguns grãos formados apresentam em seu interior poças de composição eutética circundando uma ou mais fibras com a presença ainda de ferro na forma de agulhas. A morfologia da composição eutética assim como das agulhas é similar as encontradas no contorno do grão, sendo que por alguma razão, estas poças não se deslocaram para o contorno.

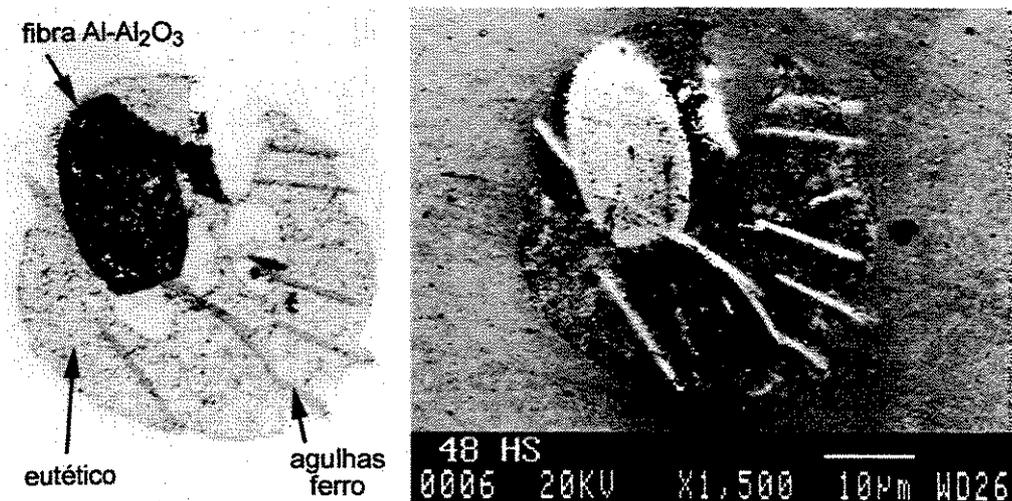


Figura 4.35 – Detalhe de composição eutética com agulhas de ferro encontradas dentro dos contornos de grão e circundando as fibras de sílica

A figura 4.36 mostra as imagens longitudinais do compósito extrudado (sem tratamento térmico) e do tratado por um período de 48 horas a 600 °C. As duas imagens possuem a mesma ampliação. É visível claramente o agrupamento das fibras em alinhamentos orientados no sentido de extrusão após o tratamento térmico do extrudado. A figura 4.37 mostra duas outras ampliações deste alinhamento de fibras em ampliações de 100 e 800 X no material tratado por 48 horas. Na imagem com aumento de 800 X observa-se a presença típica de um grande precipitado de Al-Fe-Si encostado nas fibras e que aparenta ter sofrido um crescimento a partir das pequenas partículas de intermetálico observadas em tempos de tratamento menores. A composição eutética também encontra-se presente neste alinhamento de fibras, sendo de difícil observação por microscopia óptica, tanto na seção transversal como na longitudinal, em função do reduzido tamanho dos precipitados de silício na composição.

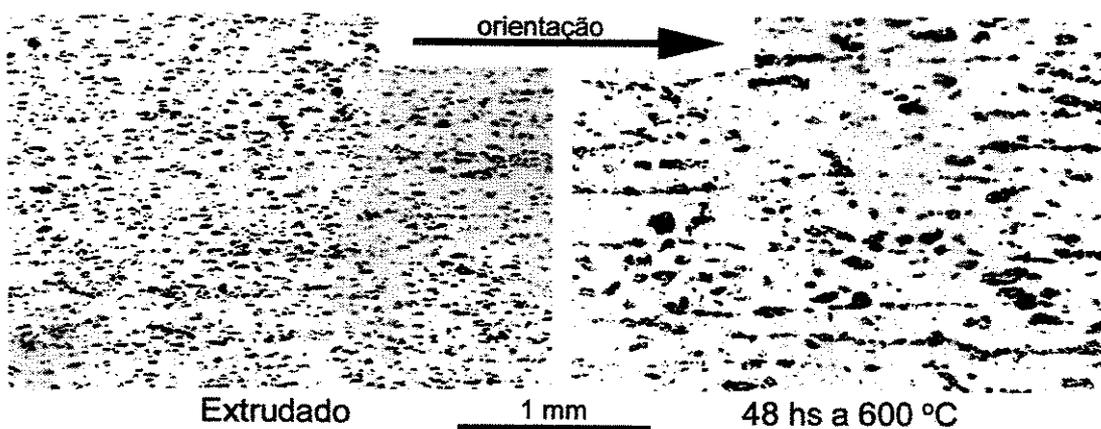


Figura 4.36 – Imagem óptica mostrando o rearranjo das fibras

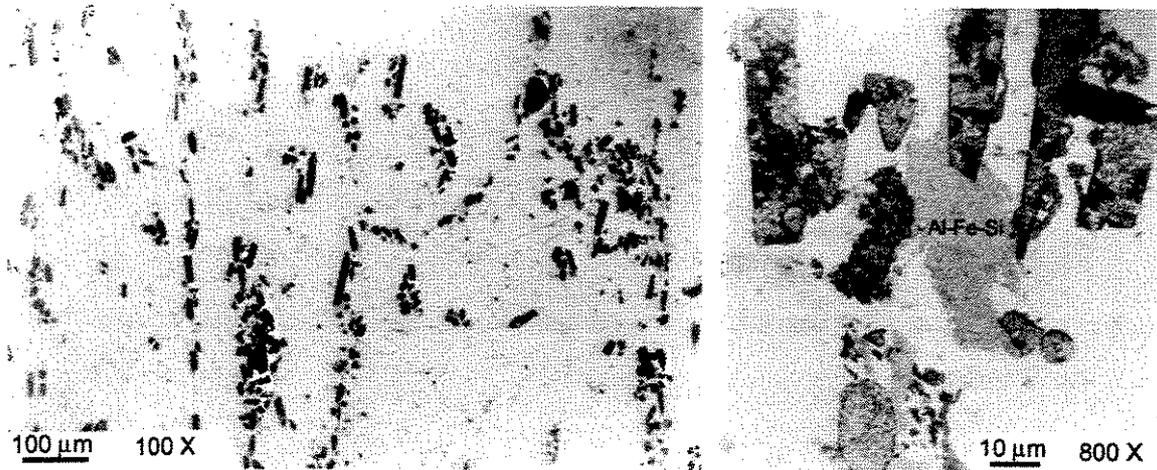


Figura 4.37 – Imagem óptica mostrando detalhes do aglomerado de fibras e Al-Fe-Si

A figura 4.38 apresenta uma síntese da microestrutura obtida no compósito tratado por 48 horas a 600 °C. São vistos numa mesma imagem as fibras totalmente reagidas, o eutético alumínio-silício e os grandes precipitados de Al-Fe-Si. Um mapeamento por EDS nesta amostra possibilitou a obtenção de informações estatísticas sobre a constituição das fases presentes. Na tabela 4.6 são vistos os resultados obtidos para as análises da matriz de alumínio, das fibras completamente reagidas, dos precipitados intermetálicos e também uma análise global do compósito para amostras tratadas por 8 horas a 600 °C (período em que as fibras reagiram completamente). A tabela 4.7 mostra os mesmos resultados na análise do compósito tratado por 48 horas. A análise global representa uma análise em grandes áreas (aproximadamente 1 mm<sup>2</sup>), de forma a verificar se na média a microestrutura apresenta uma composição concordante com sua composição teórica, estabelecida pela composição e dosagem das matérias primas. A amostra tratada por 8 horas apresentou igualmente uma microestrutura com fibras completamente reagidas e a presença de grandes precipitados de Al-Fe-Si. Nas tabelas 4.6 e 4.7 são reportados as diversas medidas efetuadas, a média e desvio padrão, e o intervalo de confiança de 95 % com os correspondentes valores de mínimo e máximo baseados neste intervalo.

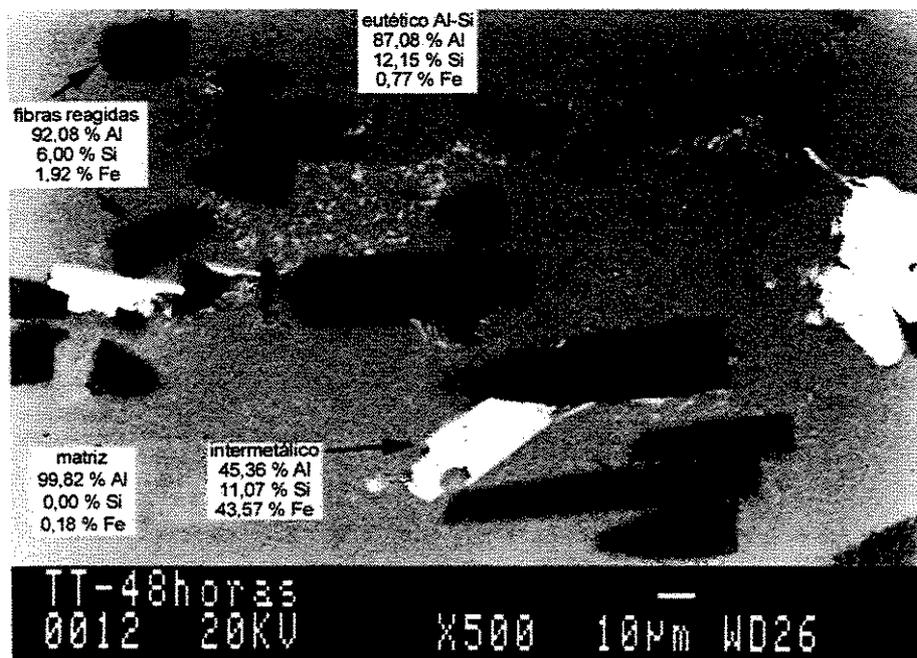


Figura 4.38 – Seção longitudinal do compósito tratado por 48 horas a 600 °C e utilizado para um mapeamento da composição das fibras, eutético, intermetálico e matriz

Tabela 4.7 – Mapeamento por EDS na amostra tratada 8 hs a 600 °C

Análise Global									Med.	DP	IC 95%	MIN	MAX
Al	97,8	98,01	99,47	97,6	97,38	99,35	98,61	98,98	98,40	0,81	0,56	97,84	98,96
Si	1,39	0,75	0	1,06	1,41	0,26	0,74	0,59	0,78	0,50	0,35	0,43	1,12
Fe	0,81	1,24	0,53	1,33	1,21	0,4	0,65	0,43	0,83	0,38	0,27	0,56	1,09
Análise na Matriz									Méd.	DP	IC 95%	MIN	MAX
Al	99,45	99,73	98,11	99,42	100	97,56	98,96		99,03	0,89	0,66	98,37	99,69
Si	0	0	0,92	0,34	0	1,84	1,04		0,59	0,70	0,52	0,07	1,11
Fe	0,55	0,27	0,97	0,24	0	0,6	0		0,38	0,35	0,26	0,11	0,64
Análise na Fibra Reagida									Méd.	DP	IC 95%	MIN	MAX
Al	93,57	91,16	94,11	94,9	94,2	94,44	92,67		93,58	1,28	0,95	92,63	94,53
Si	4,02	6,88	4,69	2,83	3,5	4,18	5,42		4,50	1,33	0,99	3,52	5,49
Fe	2,42	1,96	1,2	2,26	2,3	1,37	1,91		1,92	0,47	0,35	1,57	2,27
Análise no Intermetálico									Méd.	DP	IC 95%	MIN	MAX
Al	45,76	49,5	58,32	56,56					52,54	5,91	5,79	46,74	58,33
Si	10,39	9,59	9,1	8,49					9,39	0,80	0,79	8,61	10,18
Fe	43,85	40,92	32,58	34,95					38,08	5,21	5,10	32,97	43,18

Tabela 4.8 – Mapeamento por EDS na amostra tratada 48 hs a 600 °C

Análise Global									Med.	DP	IC 95%	MIN	MAX	
Al	99,47	98,93	99,58	99,21	98,63	98,48	98,83		99,02	0,42	0,31	98,71	99,33	
Si	0,21	0,64	0	0,39	0,77	0,73	0,74		0,50	0,30	0,22	0,27	0,72	
Fe	0,32	0,43	0,42	0,4	0,59	0,79	0,43		0,48	0,16	0,12	0,37	0,60	
Análise na Matriz									Méd.	DP	IC 95%	MIN	MAX	
Al	100	99,79	100	100	99,71	99,79	99,42		99,82	0,21	0,16	99,66	99,97	
Si	0	0	0	0	0	0	0		0,00	0,00				
Fe	0	0,21	0	0	0,29	0,21	0,58		0,18	0,21	0,16	0,03	0,34	
Análise na Fibra Reagida									Méd.	DP	IC 95%	MIN	MAX	
Al	89,52	91,61	93,31	93,98	90,65	92,2	93,98	92,42	91,05	92,08	1,53	1,00	91,08	93,08
Si	7,64	7,47	5,71	4,13	7,5	5,18	4,33	5,04	6,97	6,00	1,41	0,92	5,07	6,92
Fe	2,83	0,92	0,99	1,89	1,85	2,61	1,69	2,54	1,98	1,92	0,67	0,44	1,48	2,36
Análise no Intermetálico									Méd.	DP	IC 95%	MIN	MAX	
Al	45,3	44,96	44,97	45,17	45,17	45,61	45,98	45,72	45,38	45,36	0,35	0,23	45,14	45,59
Si	11	11,19	11,19	10,97	10,74	11,39	11,03	11,01	11,08	11,07	0,18	0,12	10,95	11,18
Fe	43,7	43,85	43,84	43,86	44,1	43	43	43,27	43,54	43,57	0,40	0,26	43,31	43,83

Os resultados obtidos na análise das fibras completamente reagidas demonstraram, em ambos os tratamentos por 8 e 48 horas, que sua composição é completamente alterada em relação a presença da sílica original. Esta alteração ocorre com o surgimento de grande quantidade de Al, provavelmente na forma de  $Al_2O_3$  poroso preenchido pelo alumínio (ou uma liga de alumínio) da matriz. O silício presente em teores de 4,5% (8 horas) e 6,0% (48 horas) pode tanto ser sílica não transformada incorporada a estrutura da alumina formada, como a presença de uma liga de alumínio silício no interior das fibras, ao invés do alumínio puro esperado se considerarmos que a reação ocorrida é exatamente a reação de redução da sílica pelo alumínio descrita na literatura. A segunda hipótese parece mais apropriada se considerarmos que a infiltração de alumínio puro nos poros deixados pela alumina só poderia ocorrer através de sua difusão no estado sólido, já que a temperatura de tratamento adotada não possibilitaria sua fusão. Desta forma, mesmo a reação teria ocorrido no estado sólido o que não parece coerente com as dificuldades de movimentação atômica esperados neste tipo de difusão. Acredita-se que nos estágios iniciais da reação entre alumínio e a sílica, esta tenha ocorrido por difusão ao longo de toda a interface das fibras. Imediatamente após o silício ser liberado como resultado da reação, este formaria com o alumínio da matriz uma composição em equilíbrio na temperatura de 600 °C (praticamente a composição eutética) a qual se encarregaria de continuar a reação, não mais por difusão, mas sim no estado líquido. Desta forma, a reação teria ocorrido entre a sílica das fibras e esta composição Al-Si líquida, sendo que a infiltração dos poros formados na alumina seria feita não pelo alumínio mas por esta composição Al-Si, justificando o silício encontrado no interior das fibras reagidas.

A análise do intermetálico Al-Fe-Si de grandes dimensões encontrados nas amostras tratadas por 8 e 48 horas mostram uma composição com alto teor de ferro (38,08% na 8 horas e 43,57% na 48 horas). Observou-se nas amostras tratadas em longos períodos (a partir de 8 horas) a 600 °C a presença tanto de eutético Al-Si como de intermetálico Al-Fe-Si (com composição típica indicada na figura 4.38). O eutético e o intermetálico estão localizados de tal forma na microestrutura que sugerem que ambos tenham se formado a partir da reação das fibras. Uma hipótese para coexistência entre estas fases na microestrutura seria a de que haja uma dependência da fase formada com o ferro contido em cada fibra. A caracterização dos espículos silicosos demonstrou que existem algumas fibras absolutamente isentas de ferro enquanto outras apresentaram até 1,3% deste elemento. Desta forma, fibras isentas de ferro estariam associadas com a presença de eutético ao seu redor e fibras com alto teor de ferro associadas ao

intermetálico Al-Fe-Si. Esta hipótese não é de todo elucidativa se considerarmos que não necessariamente o ferro contido nos precipitados intermetálicos teve origem no ferro contido nas fibras. As microanálises nas fibras reagidas indicaram que o ferro original das fibras manteve-se presente após sua reação, pois sua concentração sofreu pouca variação quando comparamos antes e após a reação. As fibras com alto teor de ferro poderiam de alguma forma terem agido como pontos de nucleação da formação de intermetálicos, o que justificaria a hipótese.

### **4.3 Processo de compactação uniaxial a frio**

#### **4.3.1 Aspectos referentes ao processamento**

A utilização de processo de compactação uniaxial a frio objetivou a continuidade nas observações interfaciais iniciadas com o processo de extrusão à quente e que levaram à conclusão de que estes fenômenos interfaciais estariam relacionados à técnica de infiltração reativa. Objetivou-se igualmente verificar se a presença de sílica encontrada na composição das fibras sílico-aluminosas possibilitaria igualmente a obtenção de uma microestrutura *co-continuous* após sua reação com a matriz de alumínio. Foram realizados experimentos de compactação utilizando composições com frações de 5 e 10 % em peso de ambas as fibras, além da utilização de forças de compactação de 10 e 20 toneladas (correspondentes a 325 e 433 MPa respectivamente).

Para as medidas das densidades dos compósitos 5 corpos de prova cilíndricos foram escolhidos para cada amostra, após terem sido submetidos a sinterização a 600°C por 1 hora. Na tabela 4.9 vemos as densidades obtidas após a sinterização das peças. Observa-se uma grande variação na densidade das peças sinterizadas obtidas, desde um mínimo de 88,4 % da densidade teórica para os compactados feitos com 10 % de fibras de sílica e 325 MPa até 98,2 % da densidade teórica para os compactados feitos com 5 % de fibras sílico-aluminosas em pressão de 433 MPa. De forma geral, baixas pressões e altos teores de reforços tendem a dificultar a compactação das peças, diminuindo a sua densidade e aumentando consequentemente a porosidade final.

Tabela 4.9 - Ensaio realizados em compactação uniaxial a frio				
<i>Fibra</i>	<i>% em peso</i>	<i>Pressão (MPa)</i>	<i>densidade média (g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>densidade min-máx (g/cm<sup>3</sup>)</i>
sem reforço	0	325	2,585	2,58-2,59
sílica	5	325	2,520	2,51-2,53
sílica	10	325	2,385	2,38-2,39
sílica	5	433	2,59	2,58-2,59
sílica	10	433	2,40	2,39-2,41
sílico-aluminosa	5	325	2,585	2,57-2,60
sílico-aluminosa	10	325	2,590	2,58-2,60
sílico-aluminosa	5	433	2,65	2,65-2,66
sílico-aluminosa	10	433	2,61	2,59-2,62

#### 4.3.2 Microestrutura após sinterização

O tratamento de sinterização a 600 °C por 1 hora provocou a ocorrência de uma reação interfacial entre as fibras de sílica e sílico-aluminosas e a matriz de alumínio. Para o compósito feito a partir de fibras sílico-aluminosas, esta reação consumiu por completo as fibras em função de seu pequeno diâmetro. Suas grandes partículas de *shot* sofreram reações apenas parciais localizadas na superfície. No compósito feito a partir de fibras de sílica, esta reação se processou total ou parcialmente, dependendo do diâmetro da fibra envolvida. A obtenção de imagens com qualidade em microscopia óptica foi muito prejudicada em virtude da porosidade existente em todas as amostras, as quais tendem a reter partículas abrasivas das pastas de polimento e que contaminam os polimentos subsequentes.

As figuras 4.39 e 4.40 ilustram as microestruturas obtidas em aumentos de 200 e 800 X. A figura 4.41 ilustra claramente a presença de duas fases aparentemente interconectadas (*co-continuous*) em uma pequena partícula de *shot* na amostra fabricada com fibras sílico-aluminosas. Junto à partícula observa-se uma fase em tom cinza médio, regularmente presente. Esta fase foi identificada como sendo intermetálico Al-Fe-Si e pode igualmente ser encontrada nas amostras preparadas a partir de fibras de sílica. Não foi observado a ocorrência de eutético Al-Si nas amostras, mesmo ao lado de poros (vazios) conforme ocorrido anteriormente no compósito fabricado por extrusão à quente.

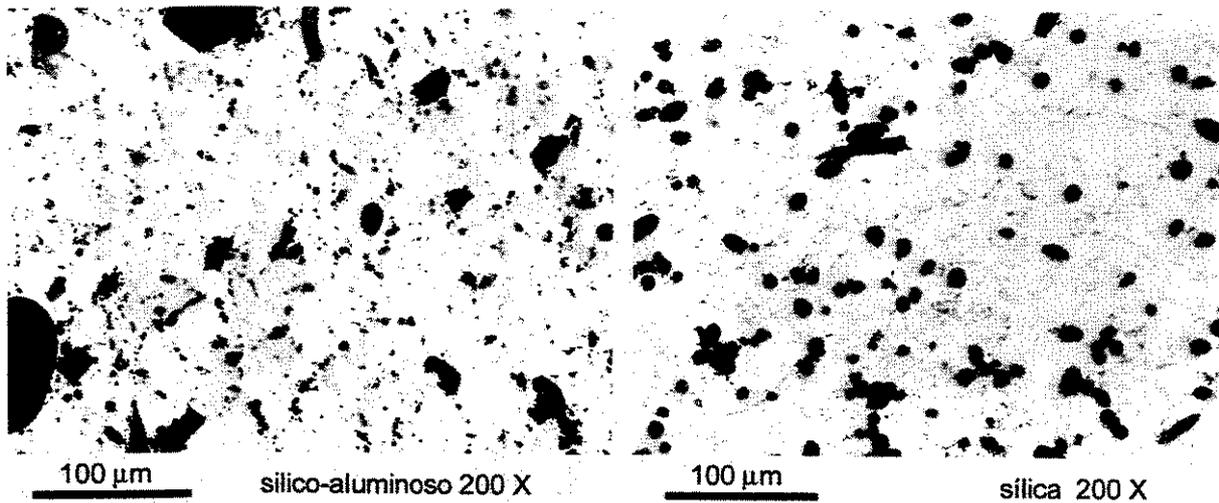


Figura 4.39 – Microestrutura obtida nos compactados uniaxialmente. Com 5% de fibras sílico-aluminosas (esquerda) e com 5% de fibras de sílica (direita)

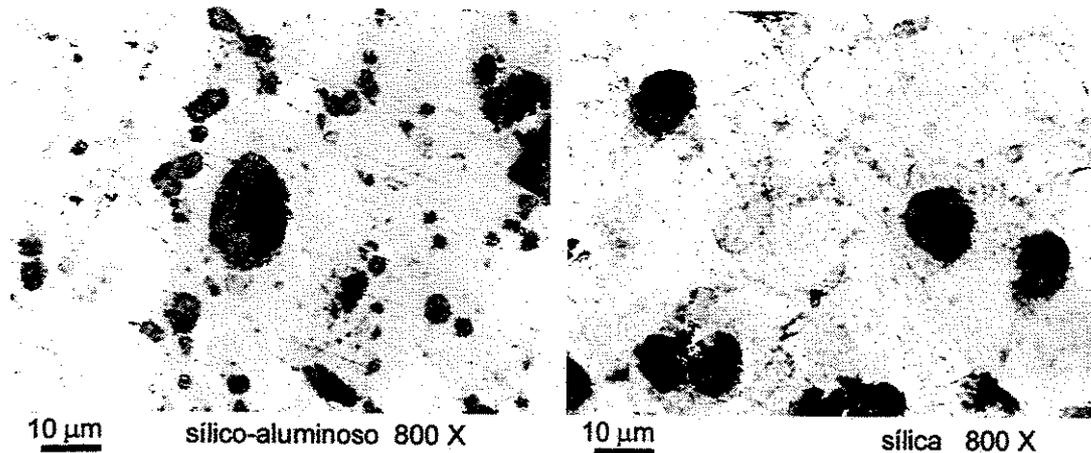


Figura 4.40 – Detalhes referentes à figura 4.39. Com 5% de fibras sílico-aluminosas (esquerda) e com 5% de fibras de sílica (direita)

A figura 4.42, obtida em MEV numa amostra fabricada com fibras sílico-aluminosas, mostra a presença de grandes partículas de *shot* reagidas com o alumínio da matriz, além de Al-Fe-Si e algumas fibras totalmente reagidas. É observado na superfície das partículas de *shot*, a presença de uma fase em tom cinza claro, correspondente à região reagida *co-continuous*. Foi realizada microanálise por EDS nos pontos indicados na imagem de forma a identificar as fases presentes.

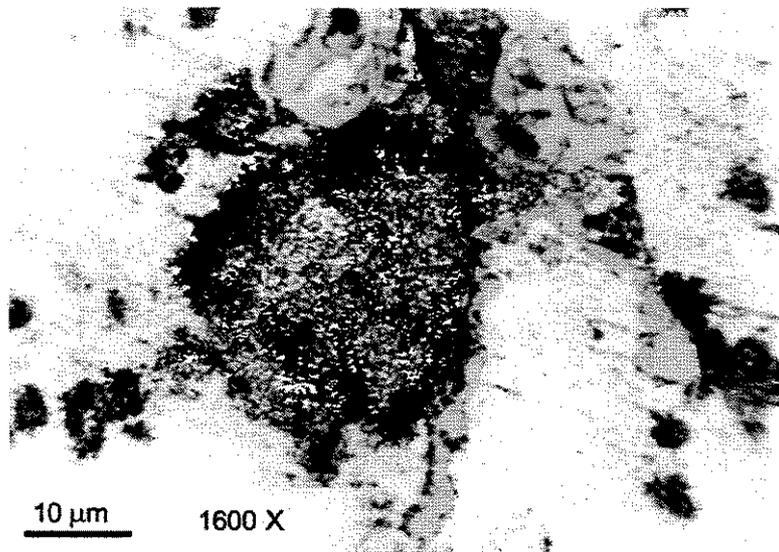


Figura 4.41 – Detalhe de partícula de shot com microestrutura totalmente transformada em morfologia *co-continuous* e presença de intermetálico Al-Fe-Si (fase cinza)

O ponto 1 representa o interior da partícula de *shot* que não tendo sofrido reação, permaneceu com sua composição original alumina-sílica, tendo sido encontrados teores de silício e alumínio de 54.02 e 45.98 % respectivamente, concordante plenamente com a composição original das fibras.

O ponto 2 representa a reação ocorrida na interface e mostra a presença de grande quantidade de Al com redução substancial na quantidade de Si original, o que pode confirmar a hipótese de ocorrência de redução da sílica com formação de alumina. Foram encontrados nesta região reagida 89.74 % Al, 8.55 % Si e 1.71 % Fe. Esta composição na região de reação é bastante similar as composições das fibras de sílica reagidas nos compósitos obtidos por extrusão à quente, principalmente com relação ao teor de ferro. O teor de ferro original das fibras sílico-aluminosas é muito baixo em função do próprio processo de fabricação que utiliza matérias primas de elevada pureza. Desta forma este alto teor de ferro presente na reação só poderia ter vindo da matriz de alumínio.

A análise do ponto 4, representando a matriz de alumínio, mostra 99.31 % Al, 0.63 % Si e apenas 0.06 % Fe. Este teor de ferro é muito baixo se considerarmos os valores encontrados anteriormente na caracterização do pó de alumínio, o que justificaria a hipótese de que o ferro

presente nas fibras e nas camadas reagidas dos *shots* foi obtido da matriz de alumínio, tornando-a mais pura.

A análise do ponto 3 (um precipitado de Al-Fe-Si) mostrou uma composição Al-Fe-Si com 67.88 % Al, 7.05% Si e 25.07 % Fe . De forma geral, os precipitados de intermetálico encontrados no compósito apresentaram composição similar. Entretanto, o tamanho destes precipitados nunca foi suficientemente grande de forma a possibilitar uma microanálise totalmente precisa, se considerarmos o diâmetro aproximado de 3  $\mu\text{m}$  para o feixe de elétrons. A análise no ponto 3 provavelmente foi influenciada por algum material da matriz de alumínio. Deste modo, provavelmente o teor de ferro deva ser superior aos 25 % determinados na microanálise.

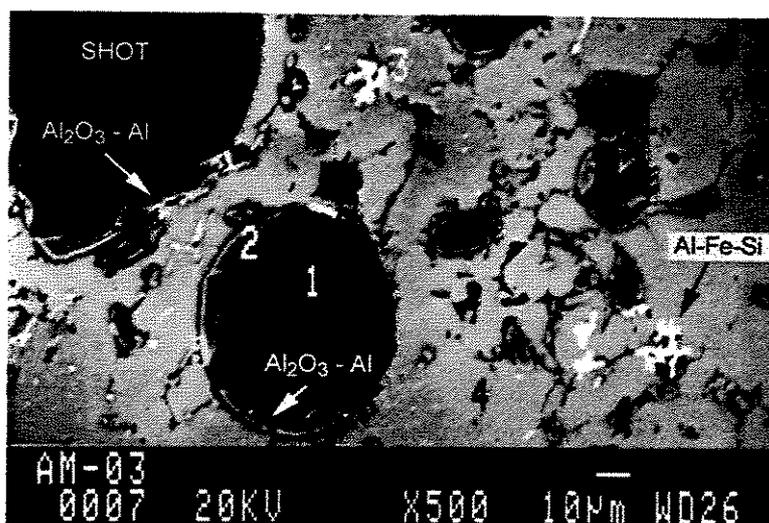


Figura 4.42 – Compósito feito com fibras sílico-aluminosas e indicações de regiões para microanálises

A figura 4.43 obtida em MEV por elétrons retro-espalhados (BSE) mostra o compósito com fibras de sílica após sinterização. Igualmente são observados os grandes precipitados de Al-Fe-Si presentes na matriz. A microanálise mostrou para as fibras totalmente reagidas a presença de 2.29 % Si e 1.34 % Fe, sendo o restante (96.37 %) composto por alumínio. A análise nas partículas de intermetálico demonstraram a presença de 11.03 % Si, 42.15 % Fe e 46.81 % Al, muito similares as composições determinadas anteriormente na utilização destas fibras no processo de extrusão à quente.

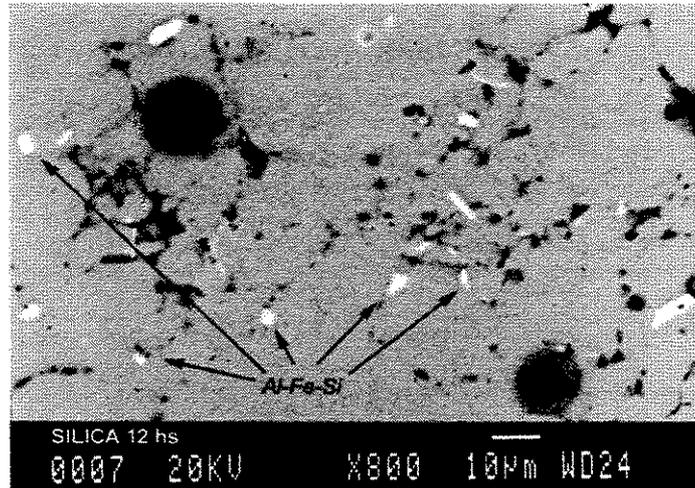


Figura 4.43 – Compósito feito com fibras de sílica e sinterizado por 12 horas a 600 °C

A figura 4.44 mostra uma fibra de sílica parcialmente reagida com a matriz e os picos determinados por EDS no centro da fibra ( região mais escura que não sofreu reação) e na região mais externa (fase cinza onde ocorreu reação). Observa-se claramente a alteração da composição de Si ( $\text{SiO}_2$  original da fibra) para uma composição a base de Al (com algum silício presente).

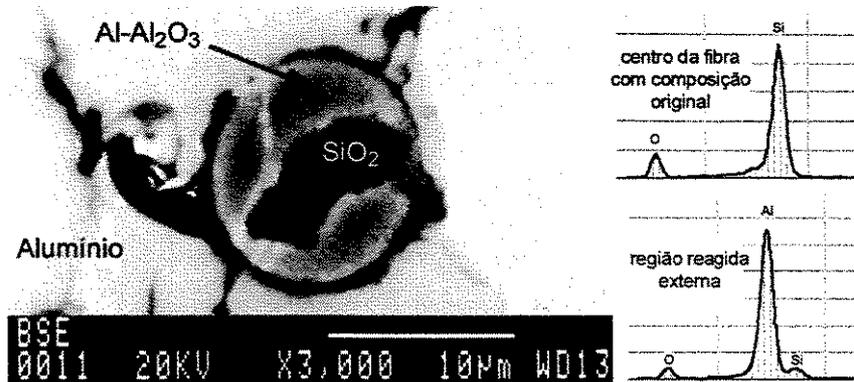


Figura 4.44 – Análise por EDS na região reagida e não reagida de fibra de sílica

### 4.3.3 Microdureza na região *co-continuous*

Para avaliação das propriedades mecânicas da região *co-continuous* observada nas zonas de interação entre reforço e matriz, foi escolhida uma partícula de *shot* (figura 4.45) no compósito

feito com fibras sílico-aluminosas em processo de compactação uniaxial a frio após sua sinterização, que apresentasse uma grande área de ataque, tornando possível a comparação de microdureza Vickers entre esta região e pontos não reforçados da matriz.

Liu (página 28) determinou dureza vickers de 620 Hv e Yoshikawa (página 36) determinou valores entre 300 e 800 Hv dependendo da temperatura de processamento, para compósitos obtidos por infiltração reativa envolvendo sílica e alumínio. Desta forma, sendo a zona reagida observada nos compósitos deste trabalho uma região formada por alumina e alumínio (ou uma liga Al-Si) *co-continuous*, espera-se que esta tenha uma alta dureza.. Como as partículas de *shot* possuem a mesma composição química das fibras sílico-aluminosas, os fenômenos reativos ocorridos com a matriz de alumínio são idênticos, só que com a possibilidade de obtenção de uma grande área reativa, impossível de ser conseguida nas fibras de sílica e principalmente nas fibras sílico-aluminosas. Segundo a bibliografia referente a compósitos obtidos pela redução da sílica pelo alumínio, o entrelaçamento entre as fases metal/cerâmica além de possibilitar a obtenção de uma dureza elevada, impediria também a propagação de micro-trincas (Daehn, 1996).

A figura 4.45 ilustra uma das partículas de *shot* utilizadas no ensaio de microdureza onde grande parte de seu volume sofreu reação com o alumínio da matriz. Na figura observa-se a marca de indentação feita na matriz, distante dos reforços, assim como duas indentações feitas em regiões reagidas no interior da partícula de *shot*. As indentações nas regiões reagidas (*co-continuous*) não são claramente visíveis neste nível de ampliação óptica, estando localizadas dentro dos círculos claros na figura (indicados por setas claras). Os resultados médios de microdureza encontrados em medições de diferentes partículas de *shot* encontradas na microestrutura podem ser vistos na figura 4.46.

A matriz não reforçada apresentou dureza média de 42,4 Hv (desvio padrão de 6,3) enquanto que nas regiões reagidas encontrou-se valores médios de 995 Hv (desvio padrão de 140), estando razoavelmente concordantes com valores citados na literatura em termos de ordem de grandeza obtida.

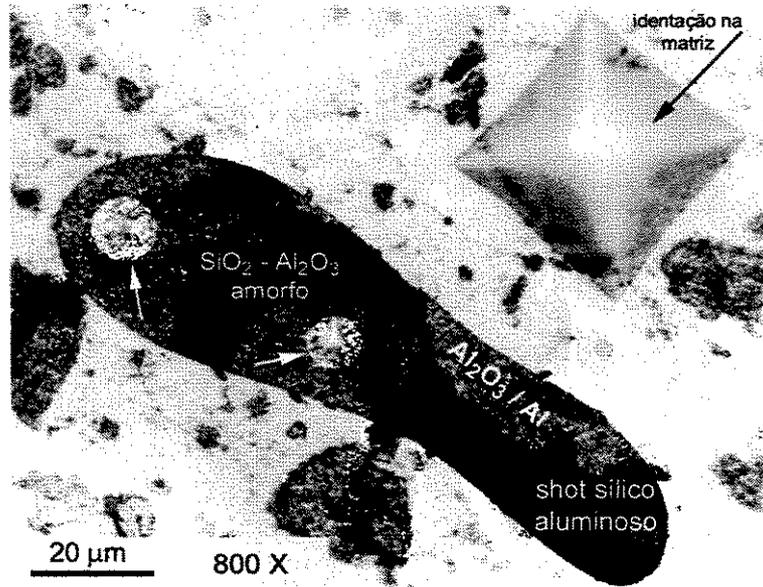


Figura 4.45 – Detalhe de partícula de *shot* e marcas de microdureza efetuadas

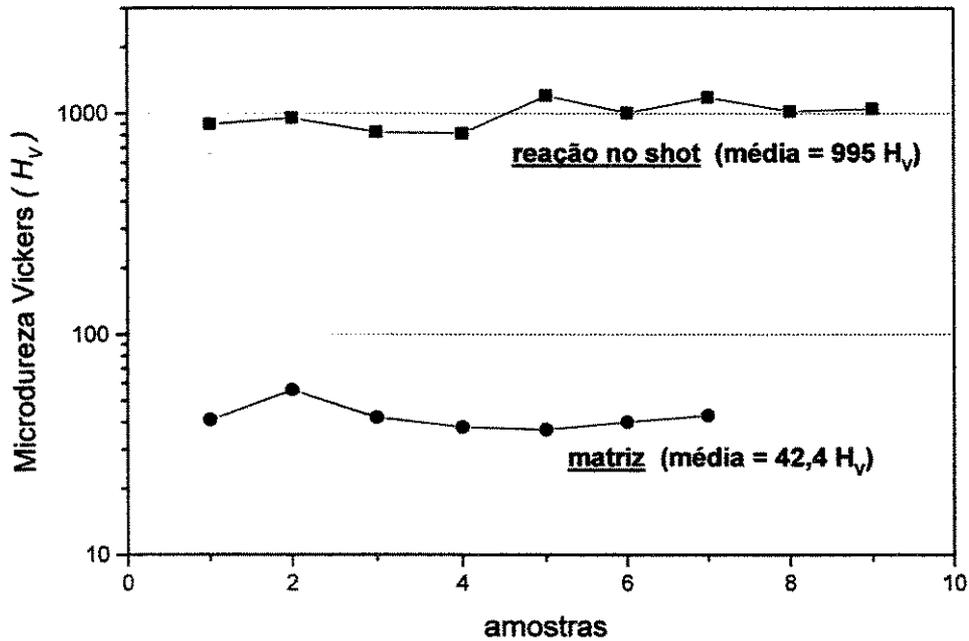


Figura 4.46 – Resultado de microdureza Vickers nas regiões reagidas do *shot* ( curva superior) e na matriz de alumínio (curva inferior)

#### 4.4 Aspectos referentes a morfologia *co-continuous*

As observações microscópicas ópticas e eletrônicas efetuadas nos compósitos feitos a partir de fibras de sílica e sílico-aluminosas em ambos os processos utilizados neste trabalho demonstraram a existência de uma região reagida nas fibras com a presença de duas fases em seu interior. Aparentemente estas duas fases apresentaram-se com morfologia *co-continuous* característica em compósitos obtidos pela técnica de infiltração reativa. Para que esta morfologia ficasse evidente, foram realizados alguns ensaios adicionais em ambos os compósitos e utilizando-se técnicas envolvendo microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de emissão de campo (*field emission*).

O compósito obtido por extrusão à quente e tratado por 48 horas a 600 °C foi submetido a ataque químico com HCl como forma de eliminar o alumínio tanto da matriz como do interior das fibras totalmente reagidas. O resultado final deste ataque foi a obtenção de um material com aparência de pó escuro fino, constituído pelas fibras porosas de alumina e partículas de silício. A figura 4.47 mostra a imagem da ponta (assinalada pela seta clara) de uma fibra totalmente transformada em alumina porosa e obtida em MEV. A figura demonstra a existência de uma superfície porosa fina, com poros menores que 0,1 µm e a presença de alguns cristais depositados na sua superfície (assinalados pelas setas escuras). Não foi possível determinar a composição destes cristais em virtude da proximidade do feixe de elétrons o que impossibilita a análise por EDS. Como os cristais não apresentaram porosidade nas observações, é possível que tratem-se de cristais de silício metálico que teriam sido formados na superfície da fibra durante a reação de sua composição silicosa original com o alumínio da matriz, embora cristais isolados de silício não tenham sido observados anteriormente.

A figura 4.48 mostra a imagem obtida por MEV correspondente a superfície de duas outras fibras igualmente obtidas pelo ataque químico com HCl do compósito obtido por extrusão e tratado 48 horas a 600 °C. As duas fotos possuem quase o mesmo aumento (15 e 20 mil vezes) e demonstram que o tamanho de poros na superfície é bastante variável entre as fibras. De forma geral, em todas as observações não pode-se constatar um padrão de tamanho de poros na superfície das fibras analisadas. Possivelmente esta variação esteja associada a variação de composição química das fibras. Conforme mencionado anteriormente, as fibras possuem uma

composição química variável, algumas sendo constituídas por pura sílica e outras com elevado teor de ferro (até 2%) além de alguma alumina, sem contar outros elementos presentes na forma de impurezas e não analisados neste trabalho. Esta variação de composição deve afetar a forma estequiométrica de ocorrência da reação de redução da sílica pelo alumínio afetando o resultado final da reação que poderia não ser apenas alumina pura (conforme obtido por outros autores citados que trabalharam com sílicas de alta pureza) mas aluminas com impurezas retidas em sua rede cristalina. Os mecanismos que regem o processo de formação desta morfologia *co-continuous*, em termos de fração volumétrica de alumina formada e tamanho de poros (infiltrados pelo alumínio) não foram até o momento formulados na literatura aberta e permanecem desconhecidos. Na mesma figura 4.48 a direita, em aumento de 20 mil vezes, podemos observar claramente o desenvolvimento da morfologia *co-continuous* na superfície da fibra. A fase clara representa a alumina formada pela reação de redução da sílica e a fase escura são os poros deixados pelo alumínio retirado por força do ataque químico com HCl. A figura 4.49 mostra uma ampliação obtida em MEV, com mais detalhes da morfologia *co-continuous* observada na figura 4.48, em um aumento de 30 mil vezes.

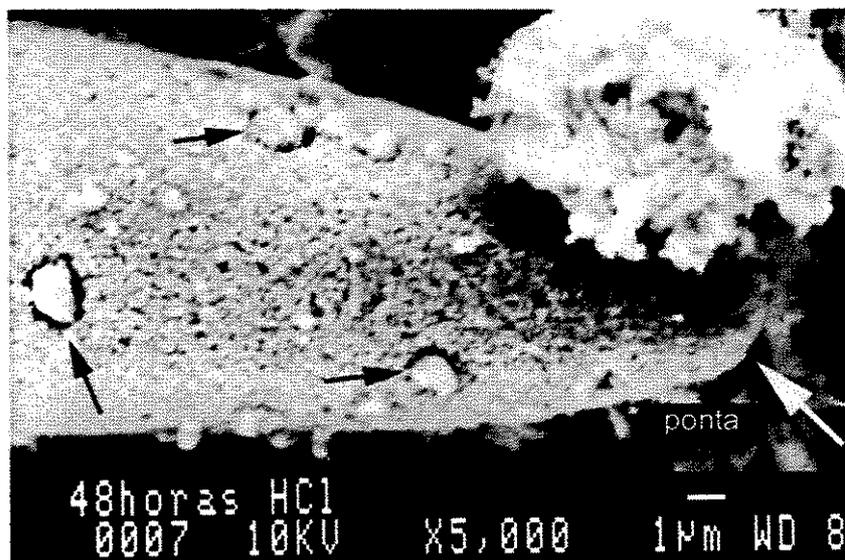


Figura 4.47 – Morfologia da fibra de sílica completamente reagida

Observa-se que a fase clara (alumina) não possui uma continuidade na superfície da fibra, pois as ramificações formadas aparentemente não estão interligadas, formando corpos isolados.

Para que haja continuidade entre estas ramificações, seria necessário que ela ocorra abaixo da superfície. De forma geral, em toda análise superficial das fibras de sílica reagidas com o alumínio e atacadas com HCl observou-se este fenômeno de formação de ramificações não interligadas. A documentação bibliográfica consultada não faz referência aos aspectos relativos a continuidade na superfície dos corpos de sílica imersos no alumínio líquido, mesmo porque nestes casos, o interesse maior reside na microestrutura interna dos corpos transformados em compósitos *co-continuous* e não na interface entre estes corpos e o banho de alumínio solidificado.

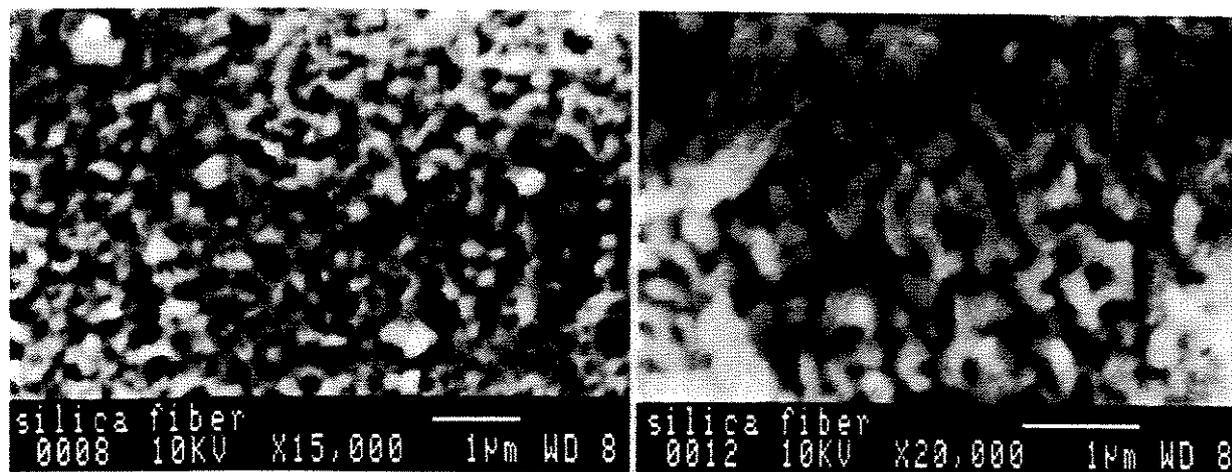


Figura 4.48 – Variação na porosidade superficial das fibras de sílica completamente reagidas

As observações microscópicas acima foram feitas no limite de resolução de imagem do MEV utilizado, sendo que a imagem representada na figura 4.49 pode ser considerada como a de melhor qualidade obtida. Desta forma, é muito difícil certificar-se da existência ou não desta continuidade da fase cerâmica na superfície das fibras. Equipamentos de melhor resolução e um maior número de observações são necessários para que se possa afirmar que esta não continuidade superficial seja uma característica típica para todas as fibras reagidas com o alumínio e em todos os tempos de tratamento utilizados neste trabalho.

Observa-se também na figura 4.49 a fração volumétrica de 68 % de alumina, determinada com o auxílio de analisador de imagens. Para isto 3 regiões da figura 4.48 (direita) foram escolhidas e o resultado foi uma fração volumétrica de alumina na superfície das fibras entre 65 e 69 % o que concorda plenamente com os resultados apresentados por outros autores que

trabalharam com corpos macroscópicos de sílica imersos em alumínio líquido os quais proporcionaram valores típicos de 70 % para a fração volumétrica de alumina.

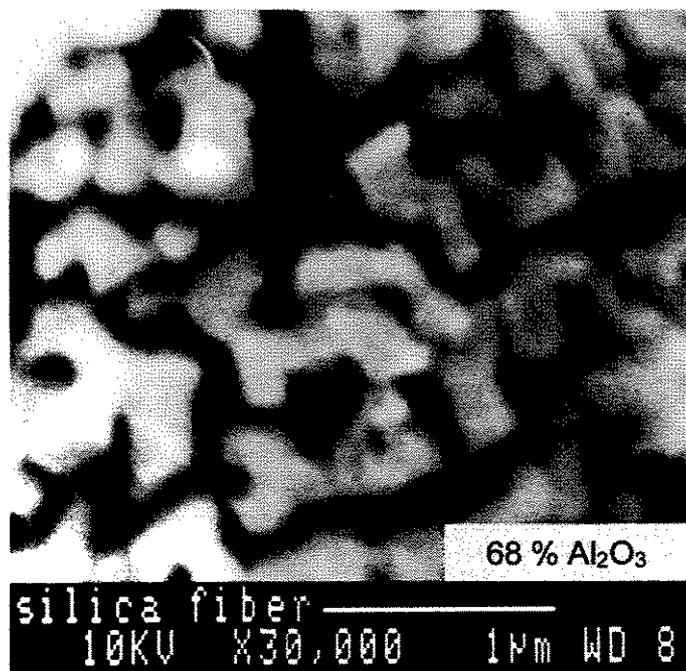


Figura 4.49 – Detalhe referente a figura 4.48 (direita)

A figura 4.50, obtida em MEV a partir da seção transversal polida da barra extrudada à quente após seu tratamento térmico, mostra a imagem de uma fibra de sílica completamente reagida com o alumínio. Podem ser vistos claramente no interior da fibra as duas fases entrelaçadas e interconectadas caracterizando a morfologia *co-continuous*. A fase clara representa a alumina e a fase cinza escuro o alumínio (ou sua liga) infiltrado nos canais formados pela transformação da sílica em alumina.

Quatro regiões aleatoriamente escolhidas na imagem da figura 4.50 forneceram uma fração volumétrica de alumina entre 57 e 62 % com uma média de 60 % conforme indicado na figura. Os vazios observados na interface entre a fibra e a matriz de alumínio, aparentemente seriam consequência de uma baixa energia interfacial (energia de ligação) entre os dois materiais. Esta hipótese não concorda com as observações realizadas nas superfícies de fratura dos compósitos submetidos a ensaio de tração (como será visto mais adiante) sendo atribuído como causa das falhas a excessiva abrasão provocada pelo polimento da amostra. A microestrutura *co-*

*continuous* observada nas figura 4.50 demonstra ainda uma variação na distância entre as ramificações de alumina, de tal forma que a medida em que se caminha do centro para a superfície da fibra estas ramificações encontram-se cada vez mais próximas, caracterizando um tamanho de poros (preenchidos no processo reativo pelo metal) na superfície menor que os encontrados nos canais internos. Desta forma, a fibra teria um tamanho de poro na superfície menor que o contido em seu interior. Isto concorda parcialmente com os experimentos realizados por Ceschini (1998) já citado anteriormente. O autor no caso, sugeriu justamente a possibilidade de obtenção de uma porosidade superficial menor que a porosidade interna em seu compósito Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conferindo a este uma maior dureza na superfície, como forma a aumentar sua resistência ao desgaste (veja a figura 2.33 na página 43). Ceschini conseguiu este efeito pela utilização de uma temperatura variável no processo de contato entre seus corpos de sílica e o alumínio líquido. Tipicamente outros autores que trabalharam na obtenção de compósitos *co-continuous* Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir da redução da sílica pelo alumínio, utilizaram temperaturas constantes de 1100 °C. Ceschini utilizou uma temperatura variável de 800 a 1100 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min como forma de conseguir a gradação de porosidade declarada.

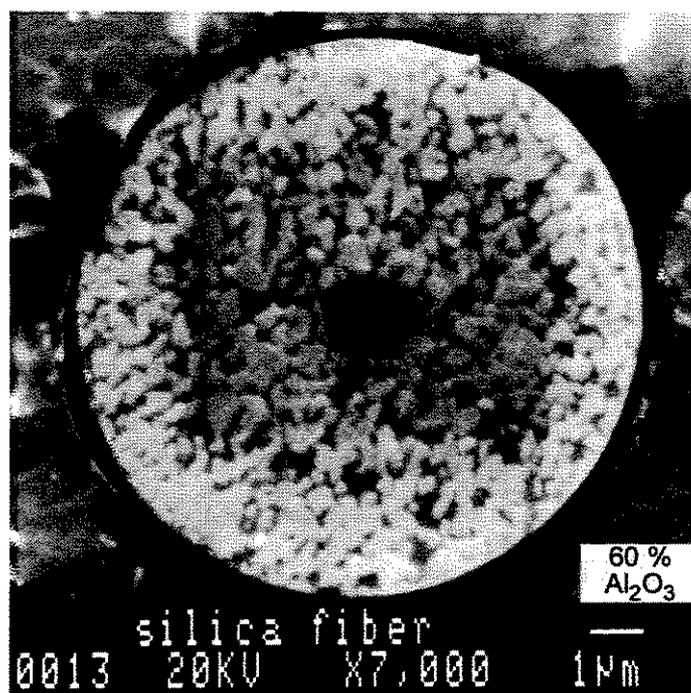


Figura 4.50 – Seção transversal do compósito extrudado tratado por 48 horas a 600 °C

As figuras 4.51 e 4.52 foram obtidas em Microscopia Eletrônica de Emissão de Campo (mais conhecida como *field emission*) em amostras polidas de compósito processado por compactação uniaxial a frio e sinterizados durante 1 hora a 600 °C. No caso foram utilizadas 5 % de fibras de sílica como elemento de reforço do compósito. A figura 4.51 mostra uma fibra parcialmente reagida com a matriz de alumínio sendo possível observar claramente a morfologia *co-continuous* presente na região reagida. A observação da região reagida mostra também que o espaçamento entre as ramificações de alumina diminuem próximo a superfície da fibra o que concorda com as observações feitas anteriormente no compósito obtido por extrusão à quente.

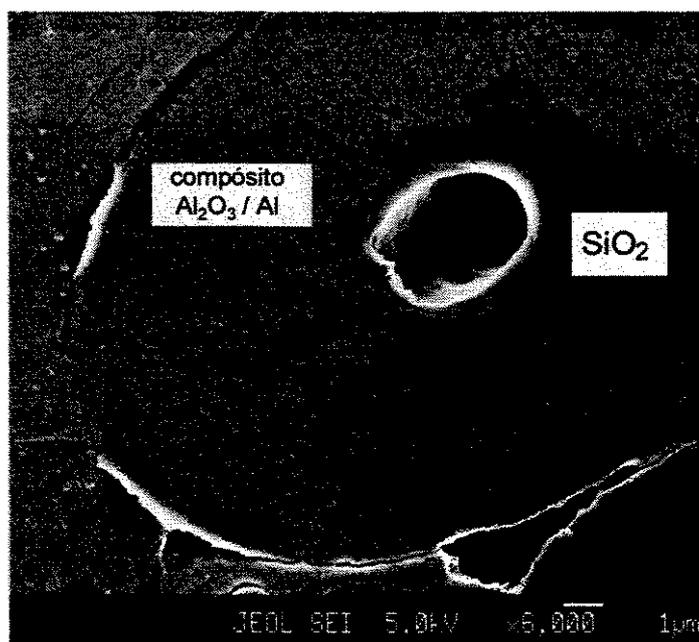


Figura 4.51 – Fibra de sílica parcialmente reagida no compósito obtido por compactação uniaxial

Na figura 4.52 podem ser vistos com mais clareza o entrelaçamento entre as fases presentes em uma fibra completamente reagida encontrada no compósito prensado uniaxialmente. Neste caso, a análise da morfologia *co-continuous* forneceu uma fração volumétrica de alumina de 59 %, concordante com a mesma análise feita no compósito obtido por extrusão à quente.

Como o peso atômico do silício é maior que o do alumínio, espera-se que tanto a sílica (SiO<sub>2</sub>) quanto ligas Al-Si apresentem-se num tom mais escuro do que o obtido para o alumínio puro (que deve apresentar-se num tom mais próximo ao da alumina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). No caso da figura 4.52, tanto o alumínio da matriz como a alumina formada internamente na fibra apresentam-se

com mesma intensidade de cinza, sendo que a influência do oxigênio normalmente não pode ser detectada pelo equipamento eletrônico em virtude de seu baixo peso atômico. A fase num tom de cinza mais escuro que se infiltrou pelos poros ou canais surgidos na alumina, provavelmente deve ser uma composição Al-Si ao invés de alumínio puro. Pelos resultados apresentados anteriormente que demonstraram a presença de eutético Al-Si ao redor de fibras reagidas, além da hipótese formulada de que uma composição Al-Si líquida a 600 °C teria que ser responsável pela infiltração dos canais da alumina, uma conclusão coerente seria a de que esta fase cinza na figura 4.52 trata-se de eutético Al-Si que se infiltrou pelos canais deixados na transformação volumétrica  $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ . Na superfície da fibra de sílica (agora alumina/eutético Al-Si), ou seja, na interface entre a fibra e matriz de alumínio, podemos observar a presença de uma fase cinza contínua formando uma aparente barreira entre fibra e matriz. Como a intensidade de cinza desta barreira é igual ao observado na fase que se infiltrou pelos canais internos, podemos admitir que sua composição seja igualmente a de uma composição eutética Al-Si. Desta forma, o eutético ao se formar contornaria toda a extensão (ou parte dela dependendo da quantidade formada) da superfície da fibra onde ocorreriam as reações de infiltração iniciais, não mais entre alumínio puro e sílica mas entre uma composição Al-Si líquida e a sílica, constituinte principal das fibras.

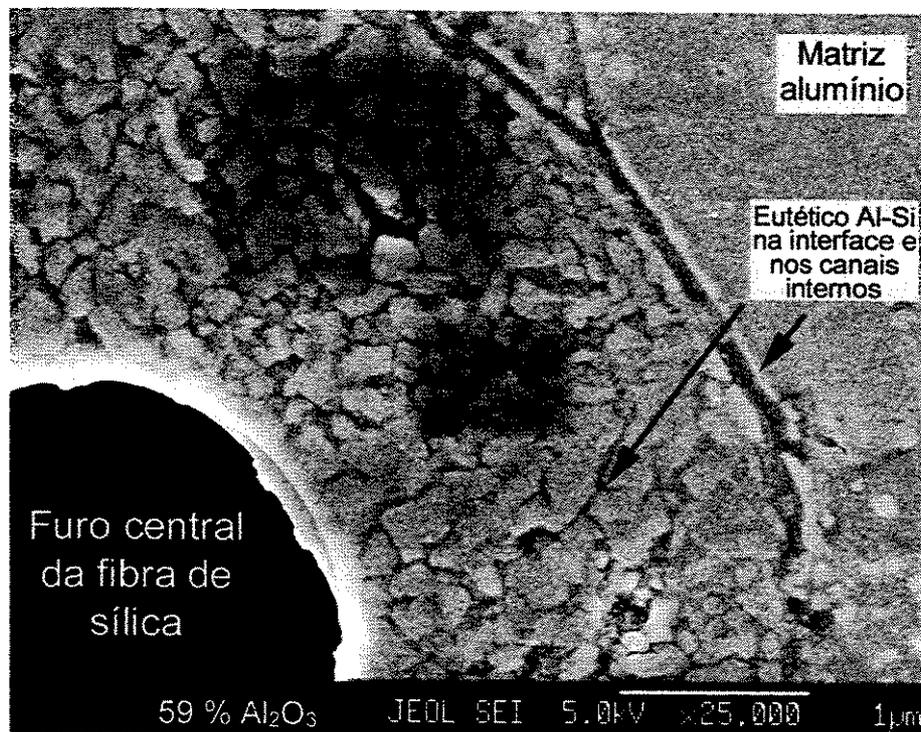


Figura 4.52 - Detalhe da fibra reagida mostrando eutético Al-Si infiltrado nos poros da alumina

#### 4.5 Comentários finais sobre a técnica de infiltração reativa empregada

Todos os trabalhos descritos na literatura referentes a utilização da técnica de infiltração reativa, utilizam-se de corpos sólidos ou porosos imersos em metal líquido como forma a propiciar o início e propagação dos mecanismos reativos entre os materiais. Neste trabalho, ao contrário, utilizam-se fibras de sílica e sílico-aluminosas em contato com alumínio grau comercial e com subsequente tratamento térmico na temperatura de 600 °C. Nesta temperatura o metal não encontra-se na forma líquida e os mecanismos reativos iniciais que ocorrem entre alumínio e sílica obviamente não se identificam plenamente com a técnica descrita. Entretanto, a reação de redução da sílica pelo alumínio pode ocorrer por difusão no estado sólido nos estágios iniciais do tratamento térmico. O resultado desta reação seria a liberação de Si metálico que, também por difusão, migraria para a matriz de alumínio nas proximidades das fibras reagidas. Este silício reagiria então com o alumínio da matriz formando-se uma liga Al-Si que apresentaria-se líquida na temperatura de 600 °C utilizada. Esta poça ou filme de metal líquido tenderia a circundar as fibras dando início então ao processo de infiltração reativa propriamente dito entre a sílica constituinte das fibras e a liga Al-Si formada. As observações realizadas nos compósitos feitos com fibras de sílica ou sílico-aluminosas demonstraram a existência de uma morfologia tipicamente *co-continuous* na região reagida das fibras concordando com os resultados apresentados na literatura. As microanálises realizadas com auxílio de EDS demonstraram que nas regiões reagidas temos uma perda quase que total do silício presente originalmente, com o surgimento de grande quantidade de alumínio e oxigênio em proporções concordantes àquelas que seriam esperadas se nesta região reagida tivéssemos a presença de alumina e alumínio (ou liga Al-Si). Os ensaios de microdureza vickers realizados nas regiões reagidas das fibras (nos *shots*) sílico-aluminosas demonstraram ainda que estas regiões apresentaram dureza muito elevada, compatível com valores encontrados na literatura, não tendo sido observados ainda a propagação de micro-trincas em função das identações. E finalmente, as observações realizadas nas fibras após os compósitos terem sido imersos em HCl forneceram informações importantes com relação a continuidade da fase cerâmica formada. Após a extração do metal contido no interior das fibras, estas mantiveram sua morfologia inicial (em termos de diâmetro e comprimento) só que agora com uma constituição porosa e contínua. Se não houvesse continuidade nesta fase, a morfologia original das fibras seria perdida com o tratamento químico.

## 4.6 Ensaios mecânicos

### 4.6.1 Dureza Brinell no extrudado

Na figura 4.53 vemos o gráfico da macrodureza Brinell em função do tempo de tratamento térmico na temperatura de 600 °C do compósito obtido por extrusão à quente. Observa-se que logo após o início do tratamento térmico temos uma redução significativa e progressiva da dureza do material até cerca de 1 hora de exposição nesta temperatura. Após este período, a dureza aumenta até retornar a ordem de grandeza inicial antes do tratamento. O aumento de dureza a partir de 1 hora poderia estar relacionado ao surgimento e crescimento da fase Al-Fe-Si e do eutético Al-Si na microestrutura dos compósitos. O início da movimentação espacial das fibras em torno de 21 horas de tratamento para os contornos de grão, aparentemente não teve efeito sobre a dureza do material. A queda de dureza observada no início do ensaio, numa situação metalúrgica mais convencional, usualmente estaria associada a um início de recristalização da microestrutura, com conseqüente eliminação do encruamento gerado pelo processo de extrusão, principalmente se considerarmos a alta temperatura utilizada no tratamento térmico. Entretanto, não puderam ser detectados contornos de grão que indicassem a ocorrência de recristalização em tempos inferiores a 21 horas de tratamento, quando o surgimento destes contornos esteve associado com a movimentação das fibras, intermetálicos e eutético.

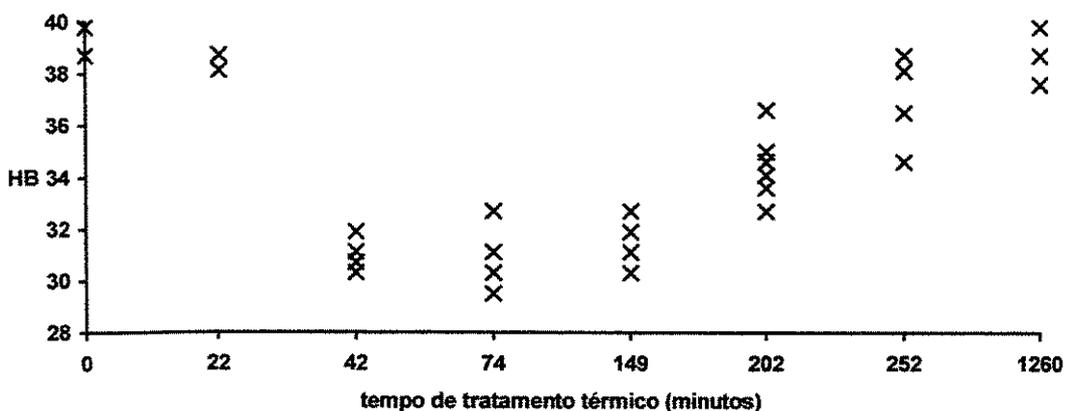


Figura 4.53 – Macrodureza Brinell (HB) no extrudado tratado por diferentes tempos a 600 °C

## 4.6.2 Ensaio de Tração

Na figura 4.54 visualiza-se o resultado obtido no ensaio universal de tração realizado em 3 corpos de prova obtidos a partir do compósito sílica/alumínio extrudado ainda no estado encruado (sem tratamento térmico). Os corpos de prova CP1, CP2 e CP3 apresentaram diâmetros antes do ensaio de 9,8 mm, 9,75 mm e 9,75 mm respectivamente. A figura mostra a parte inicial do gráfico tensão *versus* deformação até o momento em que foram retirados os extensômetros dos corpos de prova. Conforme pode ser constatado no gráfico, os 3 corpos de provas apresentaram curvas quase idênticas praticamente justapostas na figura, indicando uma excelente reprodutibilidade de resultados.

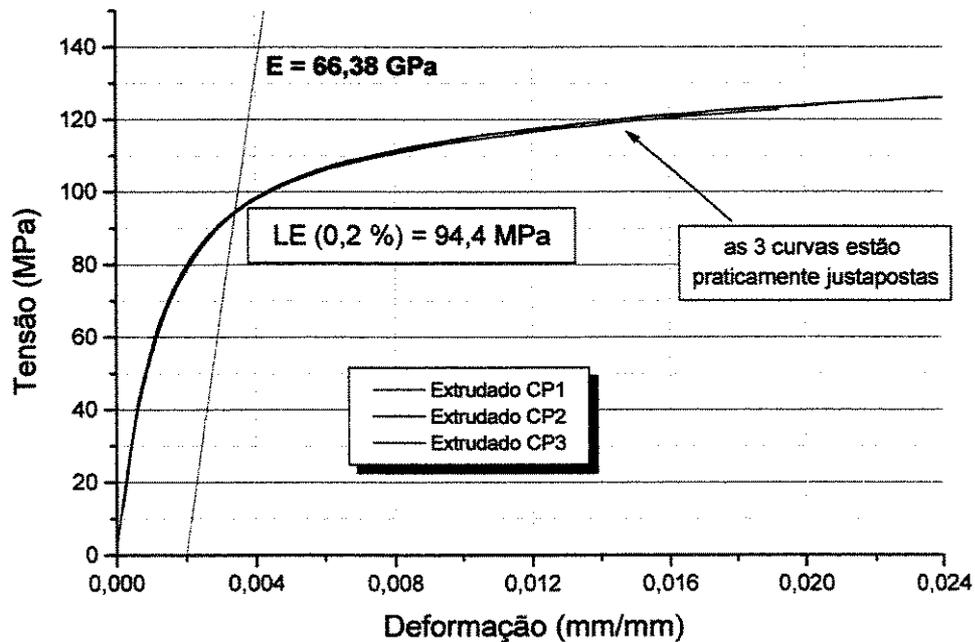


Figura 4.54 – Curva tensão X deformação do extrudado não tratado termicamente

No gráfico pode ser visto ainda a reta traçada a partir de 0,2 % de deformação e paralela à tangente na origem, utilizada para determinação do limite de escoamento ( $LE_{0,2\%}$ ) e do módulo de elasticidade ( $E$ ). Desta forma, adotando o  $LE$  referente a 0,2 % de deformação encontramos um  $LE$  médio para os 3 corpos de prova de 94,4 MPa. Observando mais atentamente a curva obtida, entre sua origem e o ponto  $LE_{0,2\%}$  constata-se que há uma certa dificuldade em se estabelecer com precisão uma região linear na curva, a qual definiria os limites entre as regiões elástica e

plástica do material obtido. Esta dificuldade não é típica de materiais metálicos ensaiados em tração, com ou sem reforço, à exceção do ferro fundido que possui uma região elástica não linear (Callister, 1994). Ampliações sucessivas da curva obtida, em regiões cada vez mais próximas a sua origem, demonstram que se existir uma região linear, esta só poderia estar situada bem próximo à base da curva, em tensões inferiores a 40 MPa.

Para solucionar esta questão, um novo corpo de prova no estado encruado foi ensaiado com carregamentos e descarregamentos sucessivos e progressivos a partir de uma tensão mínima até o momento em que após um determinado descarregamento este apresentasse alguma deformação residual no corpo de prova. Desta forma, o limite elástico do material estaria compreendido entre esta última tensão aplicada (que conferiu ao corpo uma deformação permanente) e a tensão imediatamente anterior (que não conferiu nenhuma deformação).

Na figura 4.55 pode ser visualizado o resultado obtido neste ensaio, onde verifica-se que o início da região plástica do material extrudado no estado encruado está situada entre 22,2 e 38,4 MPa, ou seja, no início da curva tensão deformação.

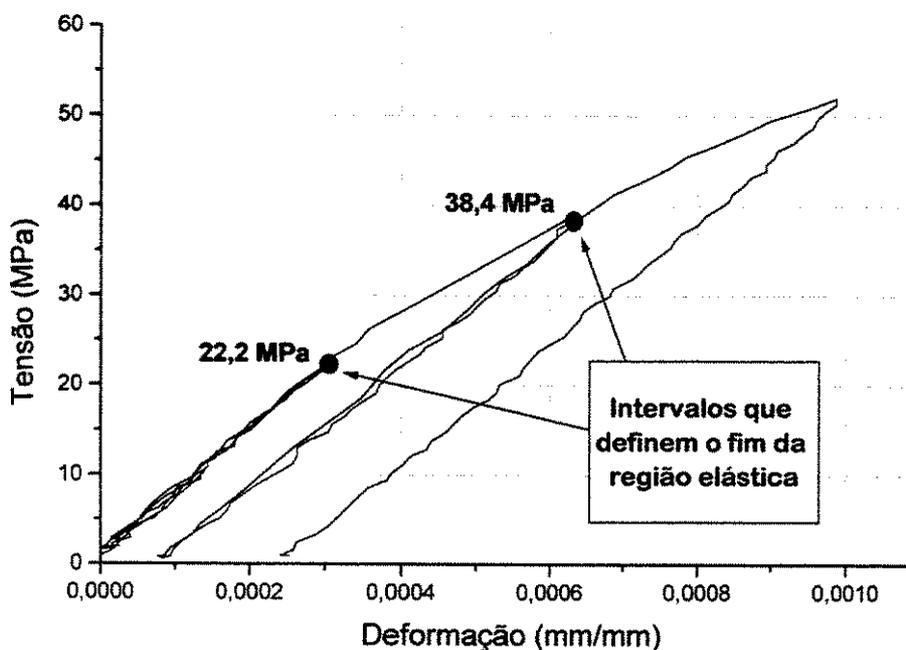


Figura 4.55 – Ensaio cíclico para determinação da transição elástica-plástica

O módulo de elasticidade  $E$  de 66,4 MPa mostrado na figura 4.54 foi obtido pela derivação da curva tensão *versus* deformação média obtida para os 3 corpos de prova e pelo cálculo da correspondente derivada em  $\varepsilon = 0 \%$  de deformação, em função justamente da dificuldade em definir uma região linear no gráfico, que permitisse um cálculo geométrico preciso.

Na figura 4.56 pode ser visto a curva completa obtida no ensaio de tração até a fratura dos corpos de prova. Esta visualização do ensaio, mostrando a tensão *versus* deslocamento da garra hidráulica tem como objetivo a determinação apenas do limite de resistência LR dos corpos de prova (tensão máxima atingida no ensaio) assim como permitir algumas considerações com relação ao comportamento plástico como por exemplo a estrição obtida, devendo sempre ser analisado com alguma reserva, pois a não utilização de extensômetro na região plástica do ensaio não permite uma obtenção precisa da deformação do corpo de prova, visto que o deslocamento da garra hidráulica não é calibrado e é influenciado pela deformação de todo o conjunto da máquina de ensaio. Conforme verificado na figura, o LR calculado a partir da média dos corpos de prova foi de 134,4 MPa .

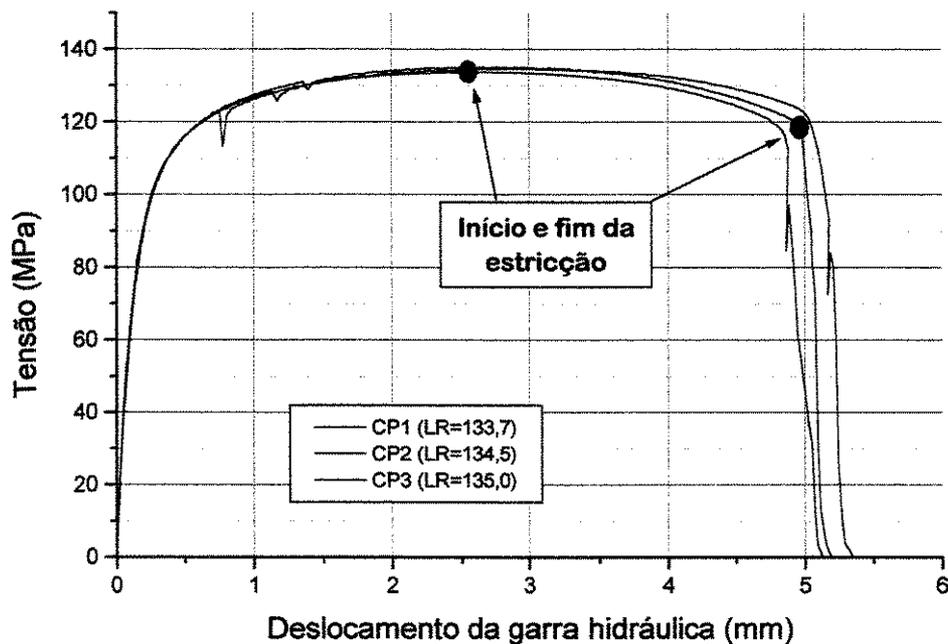


Figura 4.56 – Curva tensão-deslocamento dos corpos de prova encruados

Pelo gráfico observa-se ainda que os corpos de prova apresentaram uma região de estricção muito bem definida, a partir do LR, característica de materiais dúcteis como o alumínio. O alongamento e estricção medidos posteriormente nas marcas longitudinais de 25,4 mm e no diâmetro após a fratura, feitas em cada corpo de prova são mostrados na tabela 4.10. Na tabela é mostrado também, para comparação com os resultados obtidos, o alongamento e estricção encontrados para um alumínio A1100 obtido por extrusão de pós sem reforço e com 5 e 20 % de partículas de SiC, todos no estado recozido a 500 °C por 2 horas.

Tabela 4.10 – Alongamento e estricção obtidos no compósito Sílica/Alumínio extrudado no estado encruado						
	CPI	CP2	CP3	Al <sup>(1)</sup>	Al <sup>(2)</sup>	Al <sup>(3)</sup>
Alongamento (%)	16,5	16,7	16,9	35,8	28,1	15,7
Estricção (%)	35,0	35,4	36,0	70,6	44,4	21,6
(1) A1100 recozido obtido por extrusão de pós sem reforço. Yoshimura (1994)						
(2) A1100 recozido obtido por extrusão de pós com 5% de SiC . Yoshimura (1994)						
(3) A1100 recozido obtido por extrusão de pós com 20% de SiC . Yoshimura (1994)						

A figura 4.57 apresenta os resultados obtidos no ensaio de tração para os corpos de prova obtidos do compósito sílica/alumínio extrudado, após terem sido submetidos a tratamento térmico na temperatura de 600 °C por períodos de 4, 16 e 48 horas. Os corpos de prova de 4, 16 e 48 hs apresentaram diâmetros antes do ensaio de 9,75 mm, 9,70 mm e 9,65 mm respectivamente.

Assim como nos ensaios feitos no material encruado, este gráfico mostra apenas a região correspondente a utilização do extensômetro. Conforme visualizado no gráfico, todos os corpos de prova apresentaram resultados muito similares sendo que uma pequena tendência pode ser observada de diminuição da resistência do material a medida em que há o aumento no tempo de tratamento. São mostrados ainda as curvas correspondentes ao ensaio de corpos de prova encruados após terem sido recozidos na temperatura de 500 °C por períodos de 2 e 5 horas.

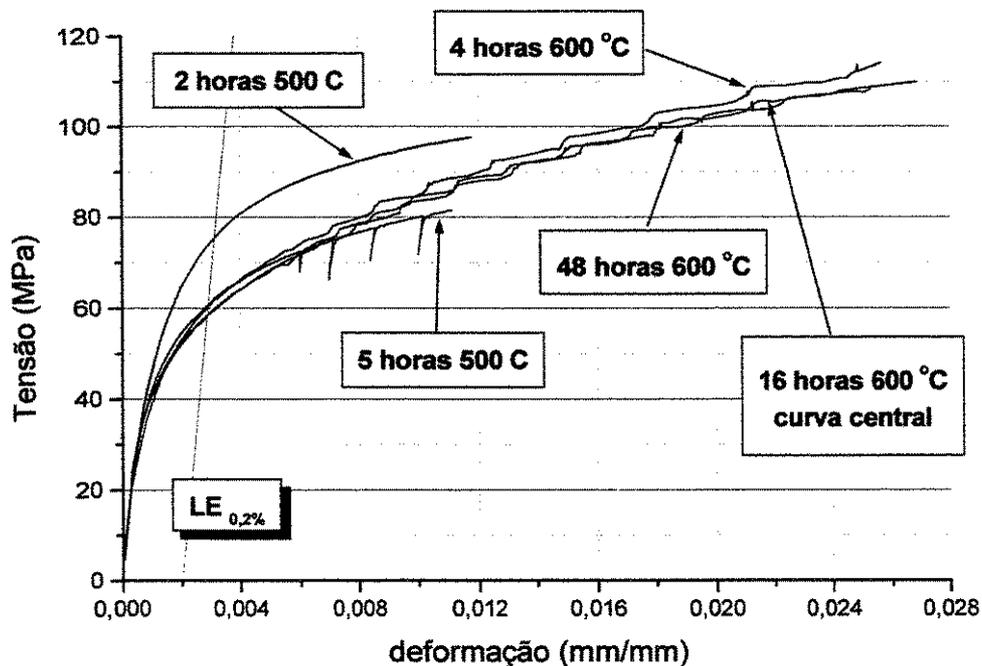


Figura 4.57 – Curva tensão-deformação após tratamento térmico das barras extrudadas

A amostra recozida por 2 horas foi imediatamente retirada da temperatura de recozimento e resfriada ao ar. A amostra recozida por 5 horas permaneceu no forno após o período de 5 horas, tendo resfriado lentamente até 200 °C durante 8 horas, sendo logo após resfriada ao ar até a temperatura ambiente. Claramente verifica-se que as tangentes das curvas na origem apresentam a mesma inclinação, o que significa que todos os corpos de prova apresentaram o mesmo módulo de elasticidade. Não foram detectados desvios significativos na inclinação das curvas próximo as suas origens que pudessem desmentir esta hipótese.

Esperava-se que devido aos diferentes tempos de tratamento térmico, que proporcionaram diferentes graus de reação nas amostras, levassem a obtenção de variações no módulo de elasticidade, já que alterando a microestrutura das fibras estaríamos alterando também sua rigidez e por conseguinte a rigidez do compósito, já que esta é formada por uma combinação da rigidez da matriz e das fibras de reforço. Pelas curvas obtidas, o módulo de elasticidade foi igual ao encontrado no ensaio dos corpos de prova encruados representados na figura 4.54, ou seja, de 66,4 MPa.

Na figura 4.58 pode ser visto o gráfico obtido no ensaio de tração até a fratura dos corpos de prova. O gráfico mostra ainda as curvas obtidas para os corpos de prova recozidos a 500 °C. O corpo de prova recozido durante 5 horas não foi ensaiado até a sua ruptura. O gráfico demonstra uma diferença significativa entre o limite de resistência das amostras. A medida em que o tempo de tratamento térmico a 600 °C aumenta, ou seja, conforme a reação das fibras com o alumínio vai eliminando a sílica das fibras, o LR diminui entre as amostras tratadas, de tal forma que a amostra tratada por 4 horas é a que apresenta o maior limite de resistência (153,3 MPa contra 139,0 MPa na amostra tratada por 48 horas).

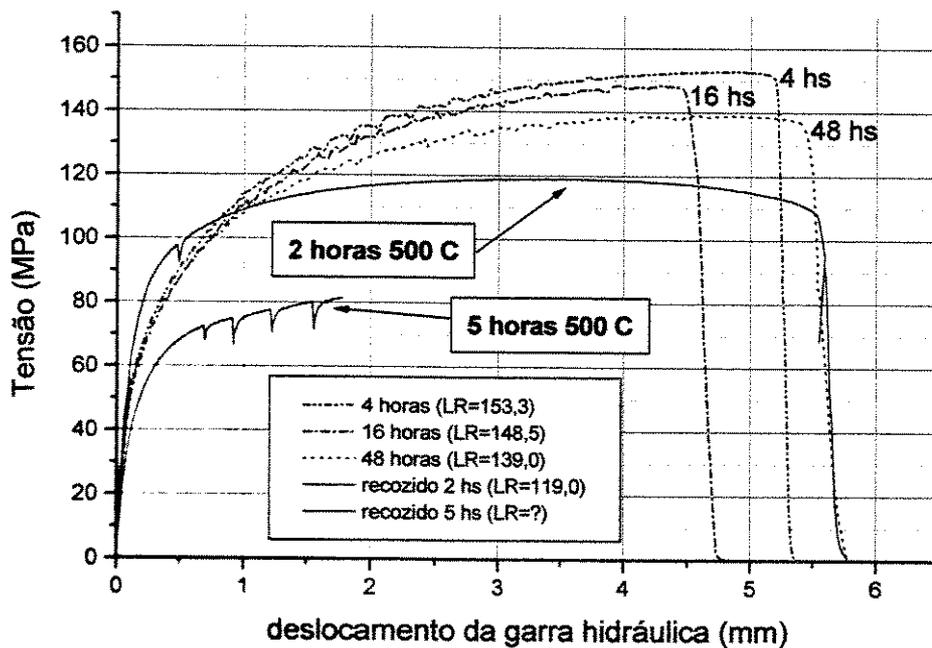


Figura 4.58 – Curva tensão-deslocamento dos corpos de prova após tratamento térmico

Uma observação interessante que pode ser feita na figura é que todos os corpos de prova tratados a 600 °C não apresentaram curvas típicas de materiais dúcteis. Embora o alongamento tenha sido expressivo, a ruptura dos corpos se dá sem a existência de uma região de estricção típica, lembrando mais curvas obtidas em materiais frágeis. Observa-se pelo gráfico que o tratamento térmico aumentou o limite de resistência das amostras em relação aos materiais recozidos os quais seriam os mais adequados para serem utilizados como comparação já que

estariam isentos de tensões internas devido ao encruamento, o que usualmente eleva a resistência mecânica.

Outra observação importante realizada no gráfico, corresponde as oscilações verificadas nas curvas das amostras tratadas a 600 °C, que surgem aproximadamente após 1 mm de deslocamento da garra hidráulica, tem um pico de crescimento em seguida, próximo à fratura, tendem a suavizar. Estas oscilações provavelmente devem ser indício de ruptura progressiva das fibras presentes nas amostras.

A tabela 4.11 apresenta uma síntese dos valores médios obtidos para o  $LE_{0,2\%}$ , LR, alongamento e estrição para os corpos de prova no estado encruado e tratados durante 4, 16 e 48 horas. Conforme visualizado na tabela, obteve-se valores bastante elevados para o limite de resistência nas amostras tratadas térmicamente durante 4 horas a 600 °C, quando as fibras encontravam-se parcialmente reagidas com a matriz. Este LR obtido foi superior ao encontrado nas amostras encruadas indicando a possível existência de algum mecanismo de tenacificação na microestrutura dos compósitos. A diminuição no LR a medida em que o tempo de tratamento aumenta provavelmente deve-se ao crescimento dos precipitados de Al-Fe-Si que passam a ter influência mais acentuada nos resultados do ensaio. Observa-se que apesar da existência do reforço, o alongamento apresentou-se relativamente alto, característico ainda de materiais dúcteis, enquanto que a estrição diminuiu com o tempo de tratamento.

Tabela 4.11 – Resultados médios obtidos no ensaio universal de tração para os tempos de tratamento de 0, 4, 16 e 48 horas.				
	<i>Encruado</i>	<i>4 horas</i>	<i>16 horas</i>	<i>48 horas</i>
$LE_{0,2\%}$ (MPa)	94,4	60,8	59,2	58,4
LR (MPa)	134,4	153,3	148,5	139,0
Alongamento (%)	16,7	15,8	14,6	16,9
Estricção (%)	35,5	18,5	15,8	14,5

Nas figuras 4.59 e 4.60 são mostrados todos os gráficos obtidos de forma a permitir uma comparação entre eles. A figura 4.59 representa a região de utilização do extensômetro e a figura 4.60 o ensaio completo mostrando a ruptura dos corpos de prova. São incluídos nos gráficos dados bibliográficos de LE<sub>0,2%</sub> e LR de autores que obtiveram seus compósitos extrudados de forma similar à empregada neste trabalho. Todos os 3 autores citados trabalharam com pó de alumínio 1100 (além de outros pós cujos resultados não foram incluídos) extrudados e com os pós acomodados dentro de um cilindro de alumínio 6063.

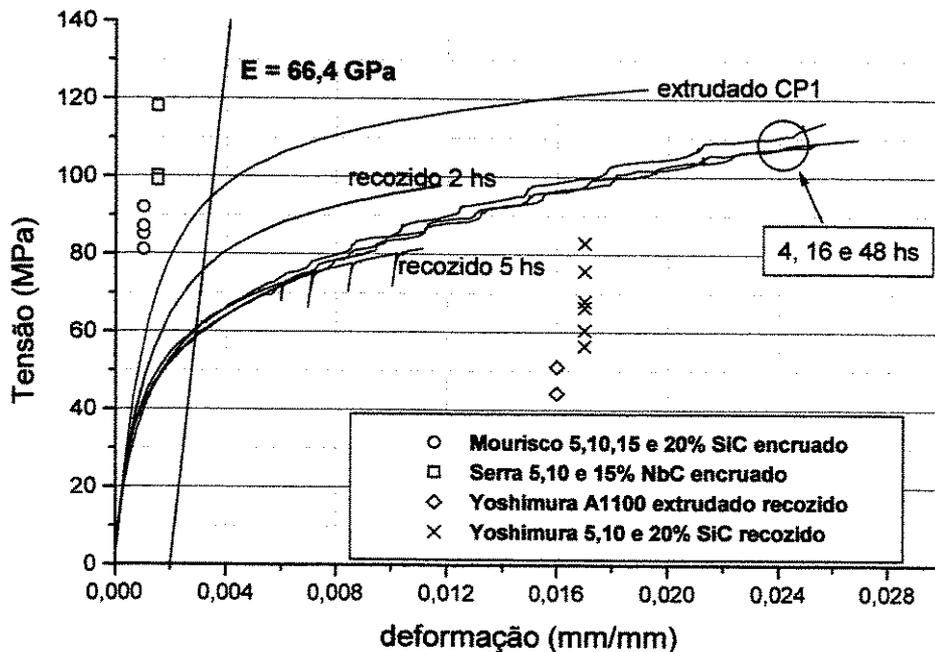


Figura 4.59 – Curvas tensão-deformação global comparativa a outros autores

Todos os autores utilizaram a mesma prensa utilizada neste trabalho. Mourisco (1995) e Serra (1998) produziram compósitos extrudados Al-SiC e Al-NbC respectivamente e os resultados apresentados referem-se a amostras encruadas. Estes autores não analisaram as propriedades de seus respectivos compósitos com alumínio A1100 no estado recozido. Yoshimura (1994) produziu compósitos extrudados Al-SiC e seus resultados referem-se a propriedades medidas após tratamento de recozimento durante 2 horas a 500 °C. Yoshimura produziu igualmente amostras extrudadas sem reforço cujos resultados são apresentados nas figuras 4.59 e 4.60 no estado recozido (2 horas a 500 °C).

Os autores citados não publicaram em seus respectivos trabalhos as curvas tensão *versus* deformação obtidas nos ensaios de tração, se limitando a publicar apenas os resultados de  $LE_{0,2\%}$  e LR em tabelas, de forma que estes resultados foram incluídos nas figuras 4.59 e 4.60 como pontos isolados. Na figura 4.59 estes pontos representam o LE obtido para 0,2 % de deformação e na figura 4.60 o LR obtido pelos autores. Como todos os autores ensaiaram compósitos com frações volumétricas variando entre 5 e 20% (tipicamente 5, 10, 15 e 20%) estas variações foram incluídas nas figuras, de tal forma que para cada resultado obtido de um autor temos nas figuras um intervalo representando estas variações. De forma geral o menor valor (ou ponto mais baixo) de um autor representa a fração volumétrica de 5 % e os mais altos a fração de 20 %.

Observando a figura 4.59 e 4.60 verificamos que relativamente aos outros autores, as propriedades de limite de escoamento em 0,2% de deformação obtidas neste trabalho foram bastante elevadas já que a fração volumétrica de fibras de sílica utilizada foi de apenas 5,93 %. Os valores superiores encontrados por Serra e Mourisco devem-se ao fato de que estes ensaiaram seus corpos de prova no estado encruado o que elevou suas propriedades mecânicas.

O limite de resistência obtido nos corpos de prova tratados por 4 horas foi muito elevado, superando todos os resultados comparativos, mesmo das máximas frações de reforço utilizadas pelos outros autores. Acredita-se que ocorra no compósito um mecanismo de tenacificação em função da tensão aplicada, de tal forma que quanto maior a tensão, maior é a influência deste mecanismo, discutido a seguir.

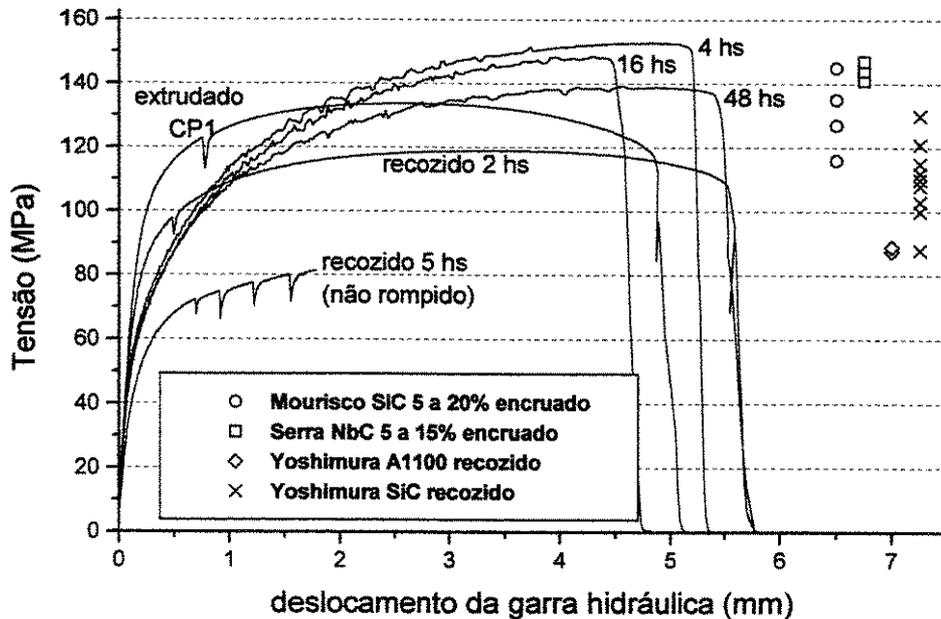


Figura 4.60 - Curva tensão-deslocamento global comparativa a outros autores

Conforme citado na revisão bibliográfica, Daehn (1996) comprovou a existência de um alto acúmulo de discordâncias dentro do alumínio infiltrado nos corpos de alumina, formada pela redução da sílica, após seus compósitos serem submetidos a tensões acima do Limite de escoamento do alumínio. Este acúmulo de discordâncias, foi tratado pelo autor em relação a estrutura interna de seus compósitos. Entretanto é razoável considerar que os fenômenos de encruamento associados com o aumento do número de discordâncias no alumínio também ocorreriam na camada mais externa, próxima a interface entre o compósito formado e o banho de alumínio líquido. No caso específico deste trabalho, é razoável supor que no ensaio de tração, as tensões envolvidas induziriam o mesmo surgimento e acúmulo de discordâncias dentro das regiões internas das fibras, correspondentes a fração infiltrada pelo metal (Al-Si) nos canais da alumina porosa formada. Como o metal contido no interior das fibras é contínuo com o metal da matriz, seria pouco provável que estas discordâncias geradas pelas altas tensões terminassem abruptamente na interface fibra/matriz (principalmente se considerarmos que neste trabalho a interface fibra/matriz não é mais uma interface discreta, ou seja, não é perfeitamente definida).

Desta forma, acredita-se que estas discordâncias propaguem-se para o exterior das fibras, sendo gradualmente reduzidas a medida em que se afastam da sua superfície. A própria fibra de alumina formada, em sua superfície mais externa, em contato direto com a matriz (ou mais especificamente com o eutético Al-Si conforme demonstrado nas análises da imagens obtidas por *field emission*) deve conter um grande acúmulo de discordâncias. Estas discordâncias, que gradualmente diminuem em quantidade ao se afastarem das fibras, geram um campo de tensões ao redor destas, responsável por um aumento da resistência do material a medida em que a tensão aumenta. Quanto maior a tensão aplicada às fibras mais abrangente (maior volume ocupado na matriz) é este campo de tensão encruado. Este comportamento justificaria a alta tensão de ruptura observada nos compósitos tratados térmicamente.

#### 4.6.3 Macrografias da fratura

A figura 4.61 mostra uma visão longitudinal macroscópica da fratura dos corpos de prova ensaiados em tração e tratados em diferentes tempos na temperatura de 600 °C. O corpo de prova identificado por 0 hs representa o compósito no seu estado natural, obtido após a extrusão, não tendo sido submetido a nenhum tratamento térmico. De forma geral, todos os corpos de prova ensaiados tiveram fraturas diagonais conforme representado na figura, com ângulos variando tipicamente entre 10 e 27°, e uma tendência de diminuição deste ângulo com o aumento do tempo de tratamento térmico.

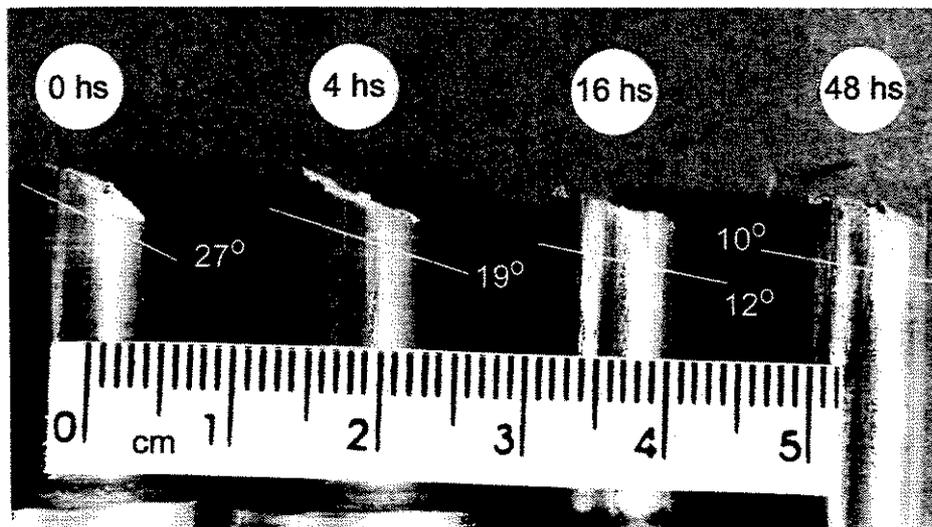


Figura 4.61 – Visão lateral da fratura dos corpos de prova ensaiados em tração

A seqüência de figuras de 4.62 a 4.65 mostram o aspecto macroscópico da superfície de fratura de corpos de prova tratados durante 4, 16 e 48 horas a 600°C além do corpo de prova não tratado. As figuras mostram também as fraturas em um corte longitudinal dos corpos de prova através de uma imagem da microestrutura obtida em microscopia óptica. O corpo de prova não tratado apresentou uma superfície de fratura típica em compósitos de matriz metálica dúctil.

Alguns pontos escuros observados na macrografia referem-se a aglomerados de fibras que, conforme explicado anteriormente, não devem ter se dispersado adequadamente no processo de mistura das fibras com o pó de alumínio. Do corpo de prova tratado durante 4 horas em diante, passam a ser observadas fraturas secundárias na direção de aplicação de força do ensaio.

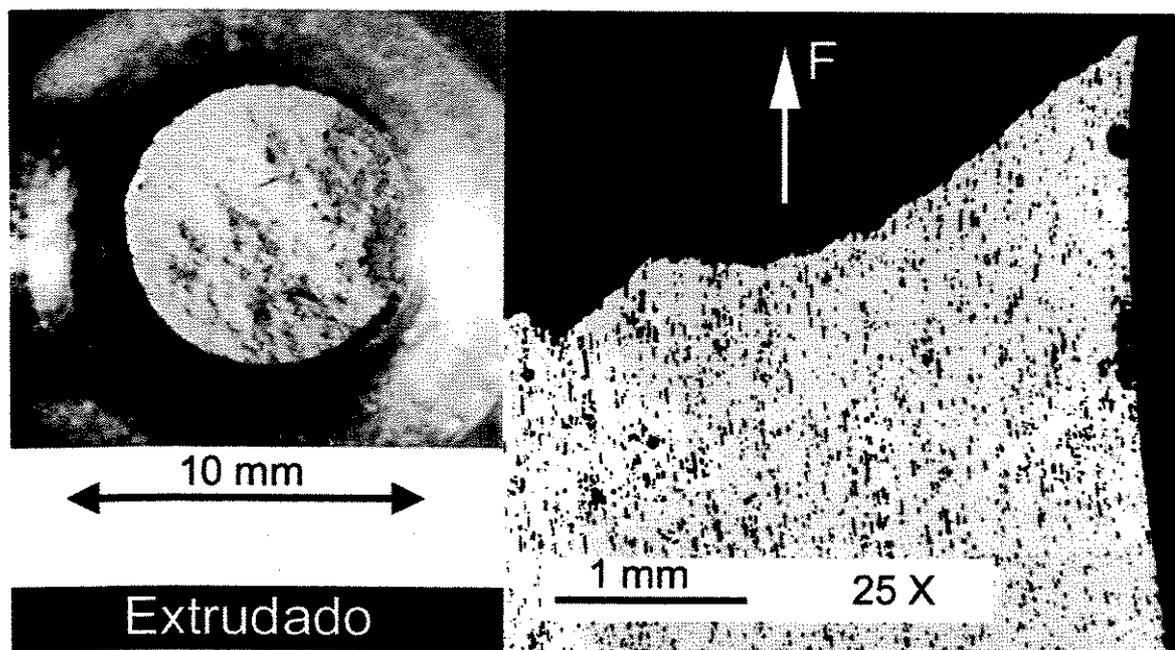


Figura 4.62 – Macro e micro-fotografia da fratura do extrudado

Inicialmente, no tratamento de 4 horas, estas fraturas secundárias são de pequena profundidade e número. A medida em que o tempo de tratamento progride, estas fraturas secundárias aumentam intensamente em quantidade e profundidade chegando a um máximo de 4 mm de profundidade nos corpos de prova tratados por 48 horas. Com o aumento do tempo de

tratamento, observa-se também o surgimento progressivo de grandes vazios na superfície de fratura devido a deformação sofrida pelos aglomerados de fibras não dispersos.

A análise das fraturas secundárias observadas nos corpos de prova tratados termicamente não demonstrou a presença de precipitados ou inclusões que pudessem atribuir o início de formação destas fraturas com a nucleação de alguma trinca interna. Entretanto, algumas destas fraturas estavam associadas a aglomerados de fibras não dispersas (figura 4.64 na primeira fratura secundária observada na esquerda da micrografia) onde constatou-se a presença de muito eutético Al-Si em ambos os lados da fratura. De forma mais abrangente, a superfície destas fraturas secundárias apresentou unicamente alumínio rasgado dúctilmente em ambos os lados. Os vazios encontrados na figura 4.65 encontrados no fundo de uma fratura secundária e também dispersos na microestrutura, são oriundos de um descolamento parcial entre grandes partículas de sílica completamente reagidas, e a matriz de alumínio.

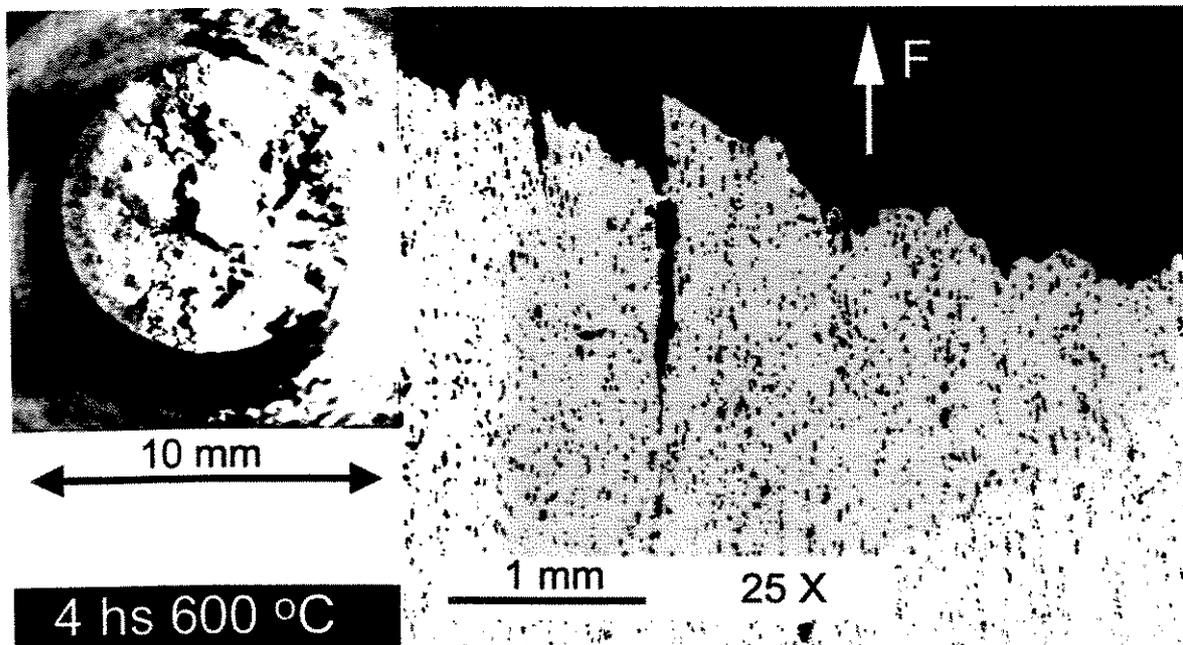


Figura 4.63 – Macro e micro-fotografia da fratura do corpo de prova tratado 4 horas

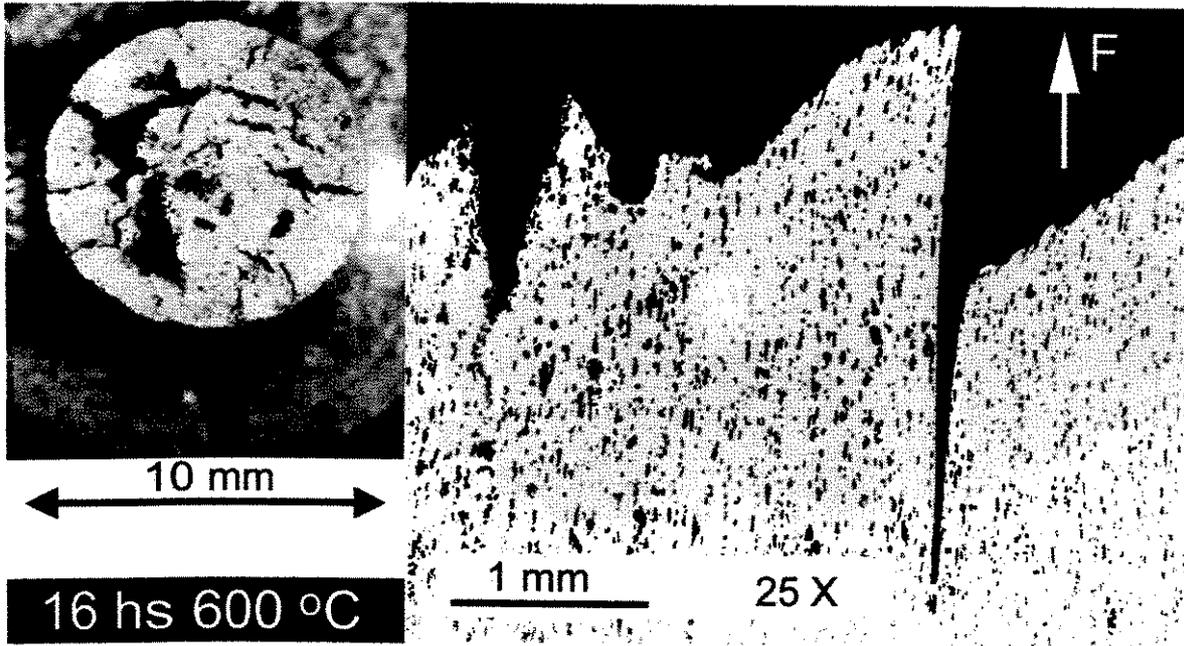


Figura 4.64 – Macro e micro-fotografia da fratura do corpo de prova tratado 16 horas

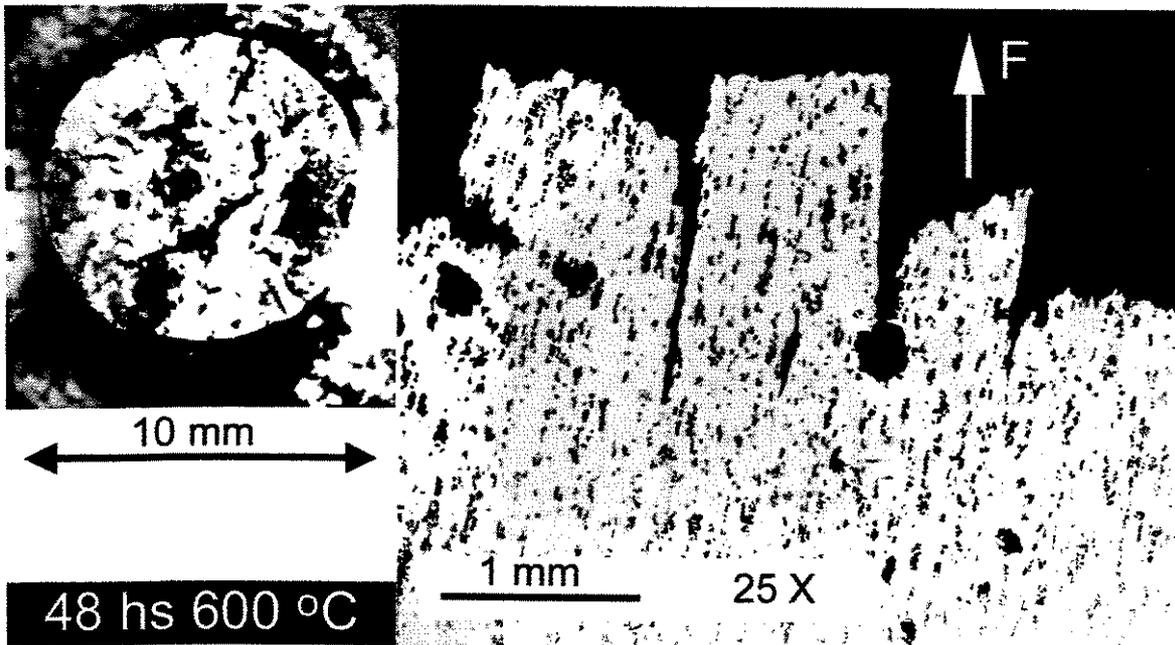


Figura 4.65 – Macro e micro-fotografia da fratura do corpo de prova tratado 48 horas

#### 4.6.4 Fractografias obtidas em MEV

As figuras de 4.66 a 4.77 apresentam as fractografias dos materiais rompidos no ensaio de tração. São mostradas as imagens referentes aos corpos de prova sem tratamento térmico (como extrudados) e também de corpos de prova tratados durante 4 e 48 horas a 600 °C. A figura 4.66 referente ao material sem tratamento térmico demonstra a presença de uma distribuição relativamente regular de tamanho de alvéolos, com morfologia típica obtida na fratura de materiais dúcteis. Grandes alvéolos estão associados às fibras fraturadas variando em tamanho conforme o diâmetro da fibra. Alvéolos médios seriam consequência da presença de partículas de segunda fase como Al-Fe-Si tipicamente encontradas em ligas de alumínio. Alvéolos menores provavelmente resultaram da presença de partículas sub-microscópicas resultantes da fratura da camada de alumina amorfa que recobria originalmente as partículas de pó de alumínio e que foram dispersas na matriz de alumínio durante a extrusão.

Todos os alvéolos presentes na amostra contém em seu interior uma fibra fraturada, sendo que de forma geral, estas fibras apresentam uma superfície de fratura alinhada com o início de formação do alvéolo. Isto significa que não existiu descolamento ou decoesão interfacial entre as fibras e a matriz de alumínio. Desta forma, não puderam ser encontrados alvéolos vazios, o que significaria que sua fibra associada teria sido arrancada, ou então fibras expressivamente projetadas para fora dos alvéolos, o que significaria a existência de um alvéolo vazio presente na superfície de fratura oposta não analisada. Este comportamento em fratura só poderia ser justificado pela existência de uma alta energia de ligação interfacial entre fibras e matriz a qual não pode ser superada pelas tensões envolvidas no ensaio de tração.

Ainda com relação à figura 4.66, vemos uma seta assinalando uma fibra curta que não teria se alinhado na direção de extrusão. Esta fibra apresentou uma fratura longitudinal no sentido do seu comprimento, praticamente cortando a fibra ao meio e expondo o canal presente internamente em todas as fibras de sílica. Esta fibra fraturada pode ser vista em mais detalhe na figura 4.67 correspondente aproximadamente a uma ampliação de 2000 vezes. Segundo Kavecky (1996) a fratura longitudinal da fibra sem a ocorrência de seu descolamento da matriz, seria indício da forte ligação interfacial entre fibras e alumínio. Kavecky conforme já mencionado na revisão bibliográfica, estudou a fabricação de compósitos com a utilização de reforços fibrosos

sílico-aluminosos conhecidos como Sibral (45-48 % alumina e 51-54 % sílica) imersos em matriz de alumínio (99,8 %) e obtidos por técnica de infiltração sob pressão na temperatura de 700 °C.

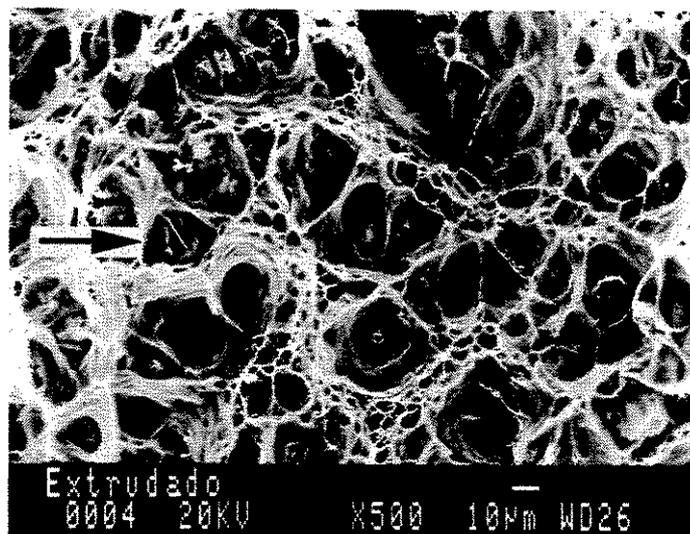


Figura 4.66 – Superfície de fratura do compósito encruado

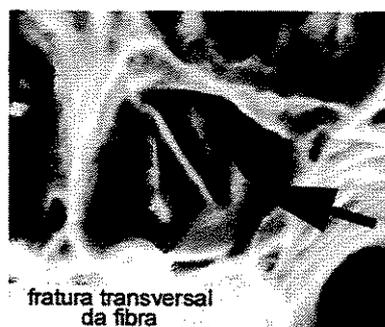


Figura 4.67 – Detalhe da região indicada na figura 4.66

A figura 4.68 mostra outro detalhe da superfície de fratura do compósito sem tratamento térmico. Pode-se observar claramente a integridade interfacial entre as fibras e a matriz, e o fato de que as fibras sofrem fratura no mesmo plano onde tem início a formação dos seus alvéolos associados, não havendo projeção das fibras para o exterior da matriz. A seta clara representada na figura indica uma fibra que teve seu furo interno preenchido pelo metal da matriz durante a

extrusão. Este fato foi raramente observado sendo que predominantemente o metal em deformação não conseguiu penetrar nestes canais.

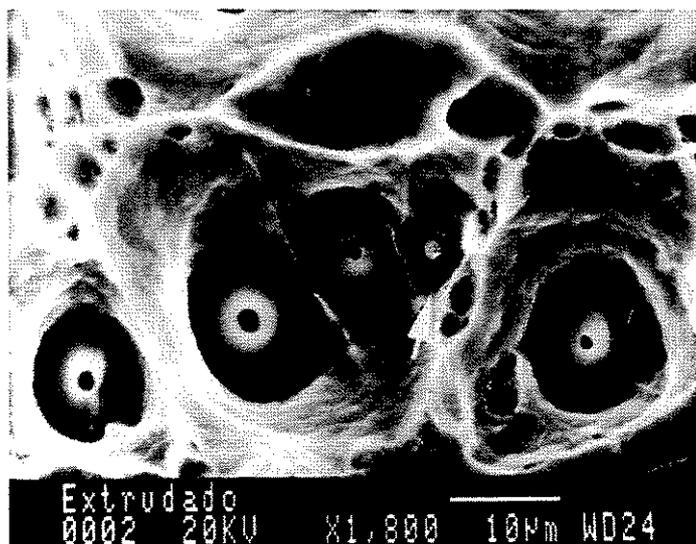


Figura 4.68 - Superfície de fratura do compósito encruado

A figura 4.69 mostra um detalhe de uma única fibra, igualmente no estado não tratado termicamente, localizada no interior de seu alvéolo. Observa-se que houve um rasgamento dúctil do alumínio ao redor da fibra, sem que tenha ocorrido descolamento interfacial. Ao redor da fibra permaneceu uma fina camada de alumínio, em alguns pontos ainda conectada às paredes do alvéolo, o que comprova a hipótese da existência de uma alta energia de ligação interfacial entre fibras e matriz.

As observações acima concordam com a hipótese de que alumínio e sílica tenham grande energia de ligação interfacial conforme os trabalhos de McCarty (1995). O autor estudou a interface entre os dois materiais após tratamento térmico a 450 °C (mesma temperatura utilizada na extrusão) com auxílio de TEM e verificou a necessidade de um mínimo de 60 MPa de tensão na interface para que se verificasse a ruptura interfacial entre os materiais (para uma combinação C-Al, também estudada pelo autor, foi determinada uma tensão mínima de 30 MPa).

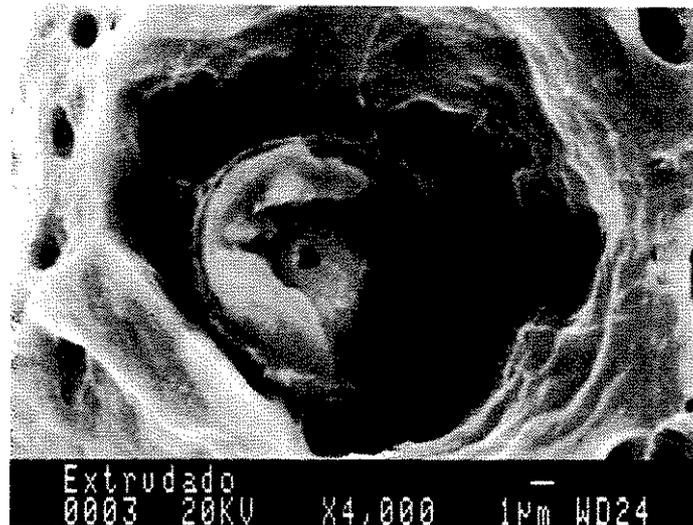


Figura 4.69 – Detalhe da superfície de fratura do compósito encruado

Nos corpos tratados termicamente na temperatura de 600 °C de forma a provocar a reação entre fibras e matriz, foram observadas algumas mudanças na morfologia das superfícies de fratura. As figuras 4.70 e 4.71 mostram a imagem relativa aos corpos de prova tratados por 4 e 48 horas respectivamente. Conforme já mencionado anteriormente, o tratamento térmico pelo período de 4 horas provocou a reação parcial das fibras com a matriz, enquanto que no tratamento por 48 horas a reação se processou completamente, além de ter havido uma movimentação espacial das fibras reagidas, eutético Al-Si e intermetálico Al-Fe-Si para os contornos dos grãos recristalizados. No material tratado por 4 horas observamos um crescimento no tamanho dos alvéolos, em relação ao material não tratado, associados a duas ou mais fibras presentes em seu interior, a presença de cristais de Al-Fe-Si encostados nas fibras, ou ainda devido a uma aparente decoesão interfacial parcial.

O material tratado por 48 horas apresenta da mesma forma um crescimento no tamanho dos alvéolos, só que neste caso, predominantemente associado a presença de inúmeras fibras em seu interior, resultado da movimentação espacial mencionada, conforme indicado por uma seta clara na figura 4.73 (foram observadas neste aglomerado pelo menos 10 fibras presentes). Na figura 4.71 relativa ao material tratado por 48 horas vemos no detalhe demarcado por um retângulo, a presença de uma fibra que sofreu fratura longitudinal, semelhante ao observado nas

amostras não tratadas. Esta fibra isolada pode ser vista em maior detalhe na figura 4.72 e sua presença indica igualmente a existência de uma forte energia de ligação interfacial entre fibras (agora não mais de sílica mas formadas por alumina e Al-Si *co-continuous*) e matriz.

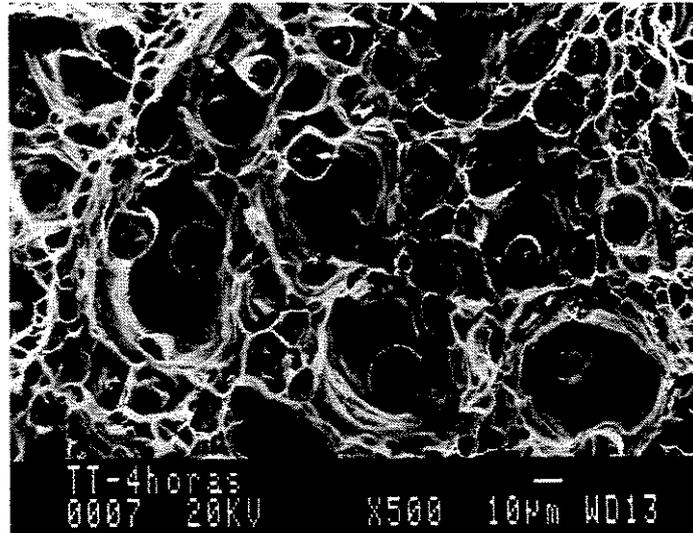


Figura 4.70 – Superfície de fratura do compósito tratado por 4 horas

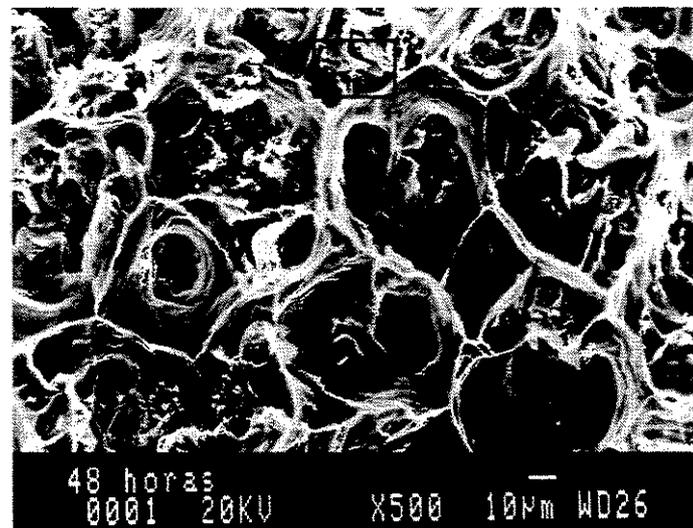


Figura 4.71 - Superfície de fratura do compósito tratado por 48 horas



Figura 4.72 – Detalhe da região indicada na figura 4.71

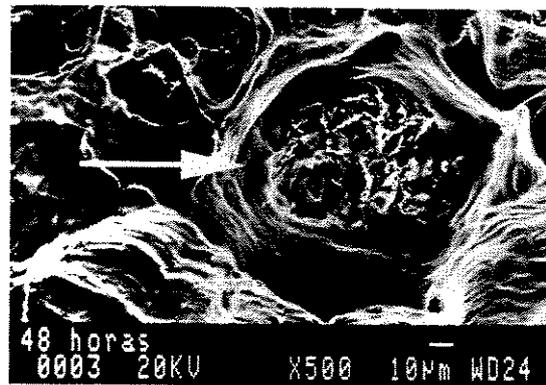


Figura 4.73 – Detalhe de aglomerado de fibras formando grande alvéolo na fratura do compósito tratado por 48 horas

A figura 4.74, referente ao material tratado por 4 horas, mostra uma fibra parcialmente reagida (na imagem observa-se que seu interior permanece escuro indicando a presença de sílica não transformada) e também uma grande partícula de Al-Fe-Si fraturada encostado na fibra (assinalado pela seta clara).

A figura 4.75 mostra o detalhe de um alvéolo formado a partir da fratura de 4 fibras no compósito tratado por 48 horas. Aparentemente ocorreu algum descolamento na fibra de maior diâmetro pois parte de sua superfície encontra-se exposta na figura, embora possa ser observado uma pequena ligação com as paredes do alvéolo na parte inferior da fibra. As figuras 4.76 e 4.77 representam detalhes observados nos materiais tratados durante 4 e 48 horas respectivamente. Estas imagens mostram que as fibras em ambas as situações, apresentam uma forte energia de ligação interfacial com o alumínio, devido a presença clara de ligações do metal entre estas e as

paredes do alvéolo. A parte correspondente a superfície das fibras que apresentou um aparente descolamento em relação à matriz poderia ser justificada por 2 modos:

- (1) Inicialmente pode ter havido não um descolamento propriamente dito, mas sim um rasgamento dúctil do alumínio próximo a interface, principalmente se considerarmos que as tensões na ruptura dos corpos de prova tratados termicamente foram cerca de 15 % superiores a tensão de ruptura dos corpos de prova não tratados (encruados). O resultado deste rasgamento deixaria uma película de metal aderida na parede das fibras, o que é concordante com as observações das imagens, que parecem apresentar sinais de alumínio rasgado nas suas superfícies. Imagens de mais alta resolução seriam necessárias para a confirmação absoluta desta hipótese já que não foi possível a obtenção de maior nitidez na superfície exposta das fibras.
  
- (2) A segunda hipótese seria considerarmos que a composição das fibras não restringe-se apenas a Al, Fe e Si, havendo igualmente em sua composição outros elementos que não foram considerados em detalhe neste trabalho. Embora a literatura indique que outros elementos podem estar contidos em baixa quantidade na composição das fibras, sabemos que devido a sua origem mineral, estas não apresentam composição única. Tendo sido em algum momento histórico corpos orgânicos, sofreram fatalmente um processo de formação diferenciado além de poderem ser oriundas de localizações diferentes numa jazida de mineração. Pelas microanálises realizadas na caracterização destas fibras, sabemos que pelo menos quanto aos 3 principais elementos constituintes estas apresentam grande variação, desde sílica pura até impurezas de 2% de ferro. A reação de redução da sílica pelo alumínio descrita anteriormente, pode não ser exatamente a reação ocorrida aqui, principalmente se considerarmos que as evidências indicam que a reação não se processou com o alumínio puro mas sim com uma composição eutética Al-Si. Outros elementos podem ter participado desta reação, tomando-a mais complexa que o esperado. O resultado poderia ser o surgimento de uma fase frágil depositada parcialmente na interface das fibras. Desta forma, onde houve surgimento destas fases frágeis na superfície das fibras teria ocorrido um descolamento na interface fibra/matriz. Caso contrário, onde ocorreu o contato perfeito entre a nova fibra de alumina porosa formada, além da continuidade entre o

metal da matriz e o metal contido no interior da fibra, teríamos uma perfeita ligação interfacial. Isto justificaria as observações de um descolamento apenas parcial na interface das fibras.

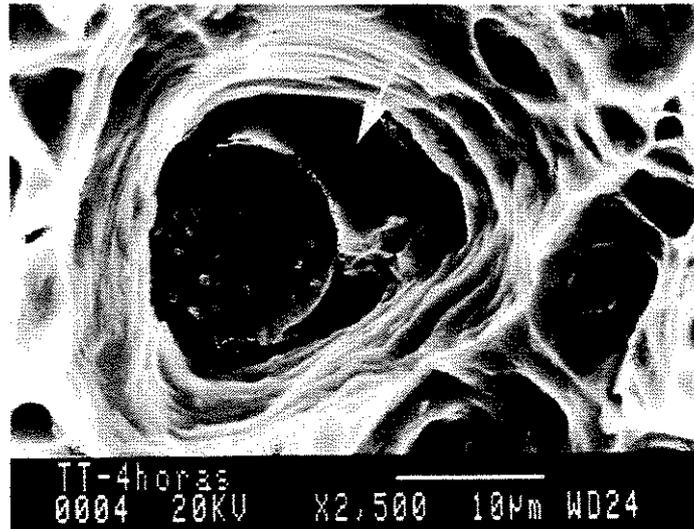


Figura 4.74 – Superfície de fratura do compósito tratado por 4 horas mostrando a fratura do Al-Fe-Si indicado pela seta



Figura 4.75 – Superfície de fratura do compósito tratado por 48 horas mostrando 4 fibras no interior de um mesmo alvéolo

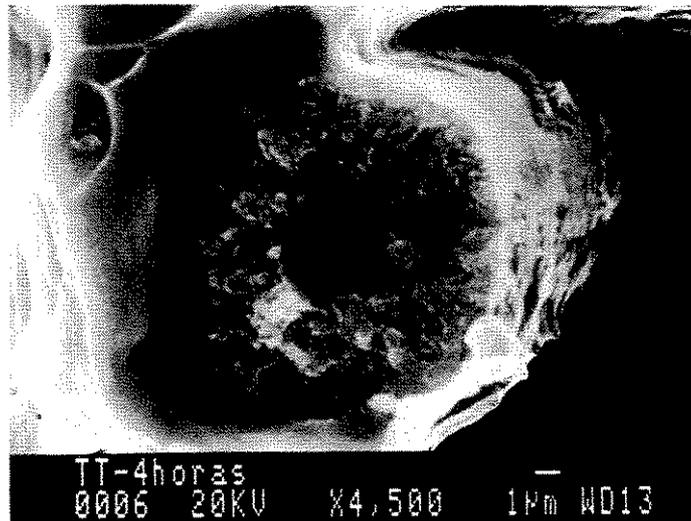


Figura 4.76 – Detalhe da fratura no compósito tratado por 4 horas mostrando a adesão da fibra com a matriz e a presença de duas fases reagidas na fibra

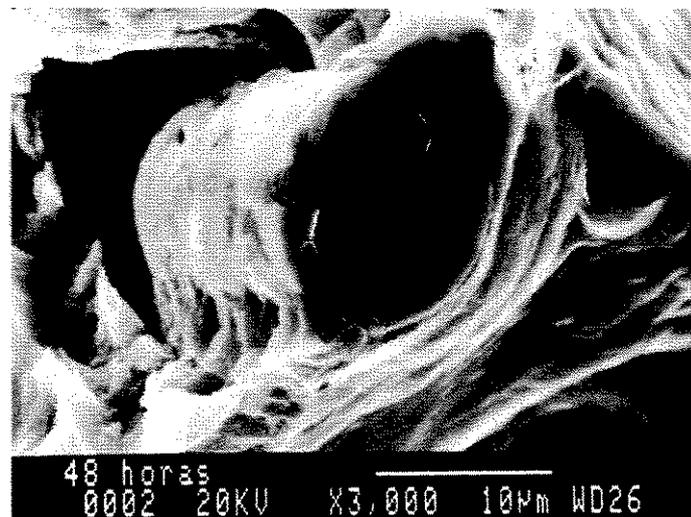


Figura 4.77 - Detalhe da fratura no compósito tratado por 48 horas mostrando a adesão da fibra com a matriz

Outro aspecto importante pode ser observado nas fractografias das amostras reagidas. Nenhuma fibra reagida apresentou qualquer tipo de dano em sua morfologia reagida que permitisse afirmar ser esta nova fase formada um óxido frágil. Todas as superfícies reagidas apresentaram-se totalmente íntegras com fraturas planas paralelas ao plano de fratura dos corpos de prova.

## Capítulo 5

### Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

A técnica utilizada neste trabalho para a produção de compósitos de matriz metálica e denominada de *Infiltração Reativa* é um método inovador e peculiar dentre os vários métodos desenvolvidos para o mesmo fim nos últimos 20 ou 30 anos. Em particular, o método é inovador em função da simplicidade de processamento requerido. De forma mais genérica, o método exige apenas a imersão de óxidos, dos mais variados tipos, em metais líquidos para que se inicie um processo reativo entre estes, possibilitando a obtenção de  $\alpha$ -alumina interconectada com o metal utilizado e com ambas as fases contínuas em toda sua extensão. Esta simplicidade de processamento no método é contrastante com tantos outros já conhecidos que freqüentemente requerem equipamentos e metodologias complexas e com alto custo, o que confere à Infiltração Reativa seu principal atrativo técnico e financeiro. Estas características do método são de especial importância se considerarmos que dentro da área de engenharia de materiais e afins, muitos trabalhos, linhas de pesquisa e mesmo instituições tem se dedicado desde o início da década de 70 ao tema Compósitos de Matriz Metálica, resultando em uma quantidade vastíssima de publicações, sem entretanto surgirem aplicações comerciais em número suficiente que justifiquem a continuidade de alguns estudos. Um mérito indiscutível na técnica apresentada foi a utilização em seus trabalhos iniciais de sílica e alumínio. Antes de 1993, ano em que a técnica foi patenteada e divulgada, a sílica era considerada como um material de interesse apenas para áreas como a cerâmica e refratária. Sua utilização em contato com metais, principalmente o alumínio, não era considerada nem mesmo historicamente nas publicações envolvendo aspectos gerais sobre materiais cerâmicos destinados a reforços em metais. Com a divulgação do método, viu-se

que os fenômenos degenerativos ocorridos entre os dois materiais não eram senão uma transformação termodinâmica para uma condição mais favorável que poderia ser controlada e conduzida para aplicações nobres em engenharia.

As principais conclusões com relação a este trabalho são descritas abaixo:

A metodologia empregada na fabricação dos compósitos, embora não se baseie na imersão das fibras em alumínio líquido, pode ser considerada como uma variação da técnica de infiltração reativa pois propicia resultados semelhantes em termos de obtenção de morfologia *co-continuous* na estrutura fibrosa e mecanismos reativos similares aos descritos na literatura.

O SiO<sub>2</sub> presente nas fibras de sílica e sílico-aluminosas reage com o metal da matriz de forma similar a ocorrida pela reação de redução  $3\text{SiO}_2(\text{s}) + 4\text{Al}(\text{l}) \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{Si}(\text{s})$  com a provável participação de ferro que deve alterar esta estequiometria. O início da reação se dá por difusão no estado sólido entre o alumínio da matriz e a sílica presente nas fibras. A propagação da reação ocorre após o surgimento de uma composição eutética Al-Si líquida na temperatura de processamento. Esta composição eutética é igualmente responsável pela infiltração dos canais que surgem na transformação da sílica em alumina.

As fibras de sílica e sílico-aluminosas ao reagirem com a liga Al-Si, formam um micro-compósito *co-continuous* formado por alumina e Al-Si, similar ao obtido por outros autores que utilizaram a técnica de infiltração reativa com a imersão de corpos macroscópicos de sílica em alumínio. A morfologia *co-continuous* obtida apresenta-se mais fina que a obtida em trabalhos similares, caracterizada por poros menores na alumina formada, sendo que estes poros são menores na superfície das fibras do que no seu interior. Tipicamente a fração volumétrica de alumina formada nas fibras é de 60 a 70 %.

Os compósitos fabricados pela técnica de extrusão à quente, após sofrerem um tratamento térmico que induza a reação entre as fibras e o alumínio, possuem um Limite de Resistência elevado e superior ao obtido em compósitos feitos com carbetos de silício nas mesmas condições de processamento por outros autores. Em particular a baixa fração volumétrica de fibras de sílica

utilizadas na elaboração do extrudado evidencia a perfeita adequação do elemento de reforço à matriz de alumínio utilizada.

As interfaces entre as fibras de sílica e o metal da matriz, obtida nos compósitos extrudados, possuem uma alta energia de ligação interfacial caracterizada pela perfeita adesão entre fibra e matriz. Esta interface de alta energia de ligação existe tanto nos compósitos tratados como nos não tratados térmicamente. O resultado desta alta energia interfacial é o não descolamento completo entre as fibras e a matriz de alumínio. Possíveis descolamentos parciais observados devem estar associados a um rasgamento da matriz perto da interface ou a existência de fases frágeis que não puderam ser detectadas neste trabalho e que se existentes podem estar associadas ao alto teor de ferro presente em algumas fibras de sílica.

Os compósitos extrudados quando submetidos a tempos excessivos de tratamento térmico (superiores a 21 horas) apresentam um comportamento incomum onde verifica-se a movimentação espacial das fibras para os contornos de grãos recristalizados. Embora a homogeneidade do reforço seja afetada, estes compósitos apresentam comportamento em tração similar a outros onde esta movimentação não ocorreu.

## Sugestões para trabalhos futuros

(a) Estudo nas variáveis envolvendo a mistura entre as partículas de alumínio e as fibras de sílica no processo de extrusão à quente ( tempo de mistura, rotação e percentagem do volume do misturador ocupada ) de forma a melhorar a dispersão das fibras na matriz de alumínio do extrudado. O objetivo principal do estudo seria verificar se uma melhor homogeneização da mistura possibilitaria a obtenção de compósitos com reforços mais homogeneamente dispersos. É possível que parte das heterogeneidades encontradas na dispersão das fibras no compósito final seja devido a pedaços fraturados de uma mesma fibra que não conseguiram se dispersar ao invés de serem resultado de um processo de mistura ineficiente. Igualmente o estudo permitiria determinar um tempo mínimo de mistura para que pudessem ser eliminados as grandes falhas de dispersão encontradas nos compósitos onde um emaranhado de fibras não pode se dispersar, dando origem a macro falhas na microestrutura. Para este estudo seria

fundamental a elaboração de uma metodologia estatística que permitisse medir a dispersão. Provavelmente esta metodologia seria baseada em medições no distanciamento entre as fibras (tanto transversal como longitudinal) com a comparação dos resultados com um distanciamento teórico que teria que ser obtido em função da distribuição de diâmetro e de comprimento das fibras antes do processo de extrusão. Uma referência para análise desta distribuição poderia ser o trabalho recentemente publicado por Liu (1998) onde este apresenta uma metodologia para análise da distribuição de fibras em compósitos.

- (b) Estudo na cinética da reação entre as fibras de sílica e sílico-aluminosas e a matriz de alumínio, possibilitando uma comparação com as cinéticas obtidas por outros autores que trabalharam com corpos macroscópicos de sílica imersos em alumínio.
- (c) Estudo da variável temperatura e sua influência nas reações ocorridas. O trabalho aqui desenvolvido deveria considerar, além do tempo de tratamento térmico, a temperatura de processamento. Se as reações observadas continuarem ocorrendo mesmo em temperaturas mais baixas, a hipótese de formação de fase líquida pode não estar correta sendo que os mecanismos reativos teriam ocorrido completamente no estado sólido.
- (d) Estudo da influência da fração volumétrica de fibras de sílica no processo de extrusão à quente nas propriedades mecânicas em tração das barras extrudadas. Os resultados obtidos neste trabalho foram excelentes se considerarmos a baixa fração volumétrica de fibras utilizada. Frações volumétricas de 10 e 15 % são essenciais para um melhor entendimento do comportamento mecânico do material. Se a hipótese de tenacificação por encruamento parcial de uma camada de alumínio ao redor das fibras estiver correta, o aumento na fração volumétrica deverá diminuir conseqüentemente a distância entre as fibras, permitindo assim uma interação entre estes campos de tensões provocados pelo encruamento.
- (e) Estudo da influência do comprimento das fibras nas propriedades mecânicas do extrudado. Se as fibras forem fraturadas até o extremo de sua transformação em partículas, a densidade de fibras (número de fibras por unidade de volume) deve aumentar significativamente e os mecanismos de tenacificação descritos no parágrafo anterior devem ser intensificados.

(f) Estudo em microscopia de transmissão (TEM) das fibras reagidas e suas interfaces com o alumínio, como forma a responder a algumas questões deixadas em aberto neste trabalho, como por exemplo :

- Qual a forma cristalográfica da alumina formada pela reação de redução ?
- Qual a composição real do metal infiltrado nos poros da alumina ?
- Onde se encontra o ferro presente nas regiões reagidas das fibras ?
- Existem fases frágeis formadas na interface das fibras com o alumínio que possam ter se formado a partir do ferro existente nas fibras ou na matriz ?
- O metal ou liga infiltrado nos poros da alumina é contínuo com o alumínio da matriz ?

(g) Estudo no processo de compactação uniaxial a frio com fibras de sílica, variando-se a fração volumétrica das fibras e a porosidade dos compactados. Foram obtidas algumas evidências, não citadas neste trabalho, que sugerem que seja possível a obtenção de eutético Al-Si, como resultado da reação entre o Si liberado pela reação de redução e a matriz, em quantidade suficiente para promover uma efetiva sinterização entre as partículas de alumínio mesmo em processo de sinterização ao ar. Desta forma poderia ser criado um método simples e de baixo custo para a fabricação de peças de alumínio por metalurgia do pó, partindo-se de pós de alumínio com pureza industrial.



## Referências Bibliográficas

Alcoa. *Alcoa Aluminum Powders in Powder Metallurgy*. Publicação técnica comercial, 1982

Arridge R.G.C., Heywood D. The freeze-coating of filaments. *British Journal of Applied Physics*, v.18, 447-457, 1967

ASTM D 3552 – 77. Standard Test Method for Tensile Properties of Fiber-Reinforced Metal Matrix Composites. *American Society for Testing and Materials*, 1989

Baker A.A., Jackson P.W. Silica fibre reinforcement of aluminum. *Glass Technology*, v.9, n.2, 36-41, 1968

Bar J, Gudladt H.J., Illy J., Lendvai J. Influence of fibre reinforcement on the aging behaviour of a AlSi12CuMgNi alloy. *Materials Science and Engineering A248*, 181-186, 1998

Breslin M.C., Ringnalda J., Seeger J., Marasco A.L., Daehn G.S., Fraser H.L. Alumina/Aluminum Co-Continuous Ceramic Composite (C<sup>4</sup>) Materials Produced by Solid/Liquid Displacement Reactions: Processing Kinetics and Microstructures. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, v.15, n.4, 104-112, 1994

Breslin M.C., Ringnalda J., Xu L., Fuller M., Seeger J., Daehn G.S., Otani T., Fraser H.L. Processing, microstructure, and properties of co-continuous alumina-aluminum composites. *Materials Science and Engineering A195*, 113-119, 1995

Breslin M.C., US Patent 5.214.011, 25 de Maio, 1993

- Brondyke K.J., Effect of Molten Aluminum on Alumina-Silica Refractories, *Journal of The American Ceramic Society*, v.36, n.5, 171-174, 1953
- Bronson A. Reactive Liquid Processing in Composites Production. *JOM*, 49 (6), 47, 1997
- Callister W.D. *Materials Science and Engineering, an Introduction..* Third edition. John Wiley & Sons, Inc. , Mechanical properties of metals, 112-113, 1994
- Ceschini L., Daehn G.S., Garagnani G.L., Martini C. Friction and wear behaviour of C<sup>4</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al composites under dry sliding conditions. *Wear*, 216, 229-238, 1998
- Chen H., Kaya M., Smith R.W. Near net-shape long fibre reinforced intermetallic matrix composites produced by reactive infiltration process. *Materials Letters*, 13, 180-183, 1992
- Chen Y.Y., Chung D.D.L. Nickel aluminide (Ni<sub>3</sub>Al) fabricated by reactive infiltration. *Journal of Materials Science*, v.31, n.8, 2117-2122, 1996
- Chen Y., Chung D.D.L. Silicon-aluminium network composites fabricated by liquid metal infiltration, *Journal of Materials Science*, v.29, 6069-6075, 1994
- Chi, F.K., Rosenkrantz, R. Piston Material Enhanced with Ceramic Fibers., *Diesel Progress North American* , p.69, 1986
- Clark D.R. Interpenetrating phase composites. *Journal of The American Ceramic Society*, v.75, n.4, 739-759, 1992
- Craig B.D., Francis L.F. Alumina/epoxy interpenetrating phase composite coatings: I, processing and microstructural development. *Journal of the American Ceramic Society*, v.81, n.12, 3109-3116, 1998
- Cratchley D., Baker A.A. The tensile strength of a silica fibre reinforced aluminium alloy. *Metallurgia*, 153-159, 1964
- Daehn G.S., Starck B., Xu L., Elfshawy K.F., Ringnalda J., Fraser H.L. Elastic and plastic behavior of a co-continuous alumina/ aluminum composite. *Acta Materialia*, v.44, n. 1, 1996

- Daniel B.S.S., Murthy V.S.R. Nickel aluminide reinforced AlN/Al composites by pressureless infiltration. *Materials Letters*, v.37, n.6, 334-339, 1998
- Dhandapani S.P., Jayaram V., Surappa M.K. Growth and Microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-Si(Al) Composites Prepared by Reactive Infiltration of Silicon-Carbide Preforms. *Acta Metallurgica et Materialia*. 42: (3) 649-656, 1994
- Dudek H.J., Borath R. Spinel growth in the interface of  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibre reinforced aluminium piston alloys. *Journal of Materials Science*, v.31, 795-805, 1996
- Dunand D.C., Sommer J.L., Mortensen A. Synthesis of bulk and reinforced nickel aluminides by reactive infiltration. *Metallurgical Transactions A*, 24 A, 2161-2170, 1993
- Fahrenholtz W.G., Ewsuk K.G., Ellerby D.T., Loehman R.E. Near-Net-Shape Processing of Metal-Ceramic Composites by Reactive Metal Penetration. *Journal of The American Ceramic Society*, v.79, n.9, 2497-2499, 1996
- Feest E.A., Tweed J.H. *Powder Metallurgy – An overview*. The Institute of Metals Series on Powder Metallurgy. Section 5, 18, Powder Metallurgy Composites, 267-286, 1991
- Genma Y et al. Incorporation of alumina particles with different shapes and sizes into molten aluminum alloy by melt stirring with ultrasonic vibration. *Materials Transactions, JIM*. v.38, n.3, 232-239, 1997
- Gomes G., Kunrath A.O., Strohaecker T.R. Obtenção de compostos intermetálicos: NiAl, FeAl, CoAl, TiAl e TiNi via processo SHS. IX CONAMET 1996, 1103-1115, *Anais*, vol 2, 1996
- Grayson M., *Encyclopedia of Composite Materials and Components*, John Wiley & Sons, High Temperature Composites, pg.599, 1983
- Gregolin E.N., *Pré-formas cerâmicas para utilização em compósitos de matriz metálica*, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia de Materiais, 136 páginas, 1995
- Gregolin E.N., Santos R.G. Compósitos Fibrosos de Matriz Metálica. Em: 13º Cbecimat- Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 1998. *Anais...*, 10 pgs, 1998

- Gregolin E.N., Santos R.G. Uso de Cerâmica Fibrosa como Elemento de Reforço em Compósitos de Matriz Metálica. Em: 53º Congresso Anual da ABM, 1998. *Anais...*, 9 pgs, 1998
- Gregolin E.N., Santos R.G., Goldenstein H. Application of Powder Metallurgy to obtain Al/SiO<sub>2</sub> Composites. Em: 2<sup>nd</sup> International Latin-American Conference on Powder Technology November 1999. Fox do Iguaçu, *Anais...*, 6 pgs. Em publicação, 1999
- Gregolin E.N., Santos R.G., Goldenstein H. Compósito Fibroso Al/SiO<sub>2</sub> obtido por Metalurgia do Pó. Em: COBEM 1999, Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica. *Anais...*, 10 pgs, 1999
- Gregolin E.N., Santos R.G., Goldenstein H. Microscopic Analysis to Investigate Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al Fiber Composite, obtained by Reactive Infiltration. Em: XVII Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, Outubro 1999. *Anais...*, 2 pgs, 1999
- 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, 1993. *Anais...*, Associação Brasileira de Cerâmica, v.II, pg.972-979, 1993
- Guo R.Q., Venugopalan D., Rohatgi P.K. Differential thermal analysis to establish the stability of aluminum-fly ash composites during synthesis and reheating. *Materials Science and Engineering A241*, 184-190, 1998
- Han G.W., Feng D., Yin M., Ye W.J. Ceramic/aluminum co-continuous composite synthesized by reaction accelerated melt infiltration, *Materials Science and Engineering A225*, 204-207, 1997
- Hanabe, Aswath P.B. Synthesis of in-situ reinforced Al composites from Al-Si-Mg-O precursors. *Acta Materialia*, v.45, n.10, 1997
- Hart L.D. *Alumina Chemicals, Science and Technology Handbook*, 1990
- Hatch J.E. *Aluminum: properties and physical metallurgy*. American Society for Metals, 1984

- Heuer V., Walter G., Hutchings I.M. A study of the erosive wear of fibrous ceramic components by solid particle impact. *Wear*, 225-229, 1999
- Hoffman M., Skirl S., Pompe W., Rodel J. Thermal residual strains and stresses in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al composites with interpenetrating networks. *Acta Materialia*, v.47, n.2, 565-577, 1999
- Hozer L., Chiang Y.M. Reactive-infiltration processing of SiC-metal and SiC-intermetallic composites. *Journal of Materials Research*, v.11, n.9, 2346-2357, 1996
- Hozer L., Lee J.R., Chiang Y.M. Reaction-infiltrated, net-shape SiC composites. *Materials Science and Engineering A195*, 131-143, 1995
- Inoue M., Watanabe H., Niihara K., Suganuma K. Synthetic processes of uniform nickel aluminides by reactive infiltration and post hot-pressing of infiltrated precursors. *Materials Letters*, v.34, n. 1-2, 55-59, 1998
- Kaneda H., Choh T. Fabrication of particulate reinforced magnesium composites by applying a spontaneous infiltration phenomenon. *Journal of Materials Science*, v.32, 47-56, 1997
- Kavecky S., Sebo P. Short aluminosilicate fibre reinforced aluminum. *Journal of Materials Science*, v.31, 757-764, 1996
- Keshavaram B.N., Rohatgi P.K., Asthana R., Sathyanayana K.G. *Solidification of Metal Matrix Composites*. The Minerals, Metals & Materials Society. Solidification of Al-Glass particulate composites, 151-165, 1990
- Kevorkijan V.M. The reactive infiltration of porous ceramic media by a molten aluminum alloy. *Composites Science and Technology*, v.59, 683-686, 1999
- Kim I-S. Thermal shock resistance of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Metal composites made by reactive infiltration of Al into oxide fiber board. *Materials Research Bulletin*, v.33, n.7, 1069-1075, 1998
- King F. *Aluminum and its alloys*. John Wiley & Sons, 1987
- Knechtel M., Prielipp H., Mullejans H., Claussen N., Rodel J. Mechanical properties of Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites with interpenetrating networks. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v.31, n.8, 1085-1090, 1994

- Kobashi M. Synthesis of AlN/Al alloy composites by in situ reaction between  $Mg_3N_2$  and aluminum. *Materials Transactions JIM*, v.38, n.3, 260- 1997
- Kobashi M. Synthesis of boride and nitride ceramics in molten aluminum by reactive infiltration. *Journal of Materials Science*, v.32, 6283-6289, 1997
- Kobashi M., Chou T. Synthesis of  $Al_2O_3$  matrix composites by reactive infiltration. *Journal of Materials Science*, v.32, 6279-6282, 1997
- Kuszyk J.A., Kennedy C.R. *Ceramic composite and methods of making the same*. US Patent 4.874.569, 1989
- Laurent V., Rado C., Eustathopoulos N. Wetting kinetics and bonding of Al and Al alloys on  $\alpha$ -SiC. *Materials Science and Engineering A205*, 1-8, 1996
- Leshner H.D. *Method of making ceramic composites*. US Patent 4.847.220, 1989
- Liu H.N., Ogi K., Miyahara H. The fibre distribution of  $Al_2O_3$ /Al-Cu alloy composites. *Journal of Materials Science*, v.33, 3615-3622, 1998
- Liu W., Koster U. Criteria for formation of interpenetrating oxide/metal-composites by immersing sacrificial oxide preforms in molten metals. *Scripta Materialia*, v.35, n.1, 1996
- Liu W., Koster U. Fabrication of ceramic/metal composites by reduction of glass  $SiO_2$  preforms in molten metals and alloys. *Journal of Materials Science Letters*, v.15, n.24, 2188-2191, 1996
- Liu W., Koster U. Microstructures and properties of interpenetrating alumina/aluminum composites made by reaction of  $SiO_2$  glass preforms with molten aluminum. *Materials Science and Engineering A210*, 1-7, 1996
- Lu P., Loehman R.E., Ewsuk K.G., Fahrenholtz W.G. Transmission electron microscopy study of interfacial microstructure formed by reacting Al-Mg alloy with mullite at high temperature. *Acta Materialia*, v.47, n.10, 3099-3104, 1999

- Ma Z.Y., Li J.H., Li S.X., Ning X.G., Lu Y.X., Bi J. Property-microstructure correlation in in situ formed  $Al_2O_3$ ,  $TiB_2$  and  $Al_3Ti$  mixture-reinforced aluminium composites. *Journal of Materials Science*, v.31, 741-747, 1996
- Machado J.A.M., Brandão P.R.G., Caracterização mineralógica de minério espongilítico da região de João Pinheiro, MG. IX Simpósio Mínero-Metalúrgico da Universidade Federal de Minas Gerais, *Anais...*, 24 páginas, 1998
- Marchi C.S., Mortensen A. Reactive infiltration processing of aluminum-nickel intermetallic compounds. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.29, n.11, 2819-2828, 1998
- 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 CNEM - Congresso de Engenharia Mecânica Norte-Nordeste, Belém-PA, 6, 1994. *Anais...*, pg.610-614, 1994
- 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.
- 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: 11º Cbecimat-Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 12, 1994. *Anais...*, pg.1207-1210, 1994
- 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: 11º Cbecimat-Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 12, 1994. *Anais...*, pg.1211-1214, 1994
- Miiller W.C., Scripps, T.A. Relating Apparent Thermal Conductivity to Physical Properties of Refractory Fiber. *American Ceramic Society*, v.61, n.7, p.711-724, 1982

- Mitchell B.S., Fondeur F., Xiao Z., Li W., Bennett S. Effect of lubricant on the surface structure of aluminosilicate fibers. *Journal of American Ceramic Society*, v.81, n.12, 3333-3336, 1998
- Mourisco A.J., Ambrósio F.F. Consolidação de pós de Al/SiC por extrusão. In: Metalurgia do pó, São Paulo, 1991. *Anais...* São Paulo, ABM, 381-398, 1991
- Mourisco A.J., *Preparação e caracterização de compósito de matriz de alumínio 1100 com partículas de SiC por metalurgia do pó*, Dissertação de Mestrado, IPEN, 1995
- Mogilevsky R., Bryan S.R., Wolbach W.S., et all... Reactions at the matrix/reinforcement interface in aluminum alloy matrix composites. *Materials Science and Engineering A191*, 209-222, 1995
- Muthukumarasamy S, Seshan S. Structure and properties of fibre reinforced Zn-27% Al alloy based cast MMC's. *Composites*, v.26, n.5, 387-393, 1995
- Nath D, Singh V. Ageing characteristics os aluminium alloy aluminosilicate discontinuous fibre reinforced composites. *Scripta Materialia*, v.40, n.7, 791-794, 1999
- Newkirk M.S., Kantner R.C. *Method of making shaped ceramic composites with the use of a barrier*. US Patent 4.923.832, 1990
- Newkirk M.S., Urquhart A.W., Zwicker H.R. Formation of Lanxite™ ceramic composite materials. *Journal of Materials Research*, n.1, v.1, 81-89, 1986
- Ootsuka T., Sonobe K., Yamanaka H.,Kurano M. Long Term Heating of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Fiber and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fiber. In: Unitecr'93 Congress, 1993. *Proceedings...*, 247-255, 1993
- Perepezko J.H. et all. Diffusional reactions in composite synthesis. *Materials Science and Engineering A195*, 1-11, 1995
- Plazanet L., Nardou F. Reaction process during relative sintering of NiAl. *Journal of Materials Science*, 33, 2129-2136, 1998

- Prakasan K., Palaniappan S., Seshan S. Thermal expansion characteristics of cast Cu based metal matrix composites. *Composites Part A*, 28A, 1019-1022, 1997
- Rajan T.P.D., Pillai R.M., Pai B.C. Review – Reinforcement coatings and interfaces in aluminium metal matrix composites. *Journal of Materials Science*, 33, 3491-3503, 1998
- Ramasesha S.K., Shobu K. Reactive infiltration of aluminum into molybdenum disilicide preform. *Journal of The American Ceramic Society*, v.81, n.3, 730-732, 1998
- Roberts P.R.; Ferguson B.L. Extrusion of metal powders. *International Materials Reviews*, v.36, n.2, p.62-79, 1991
- Romero F.J.N., Reinoso F.R., Cordovilla C.G., Louis E. Fabrication of ceramic/ceramic composites from aluminum/ceramic composites produced by pressure infiltration. *Scripta Materialia*, v.38, n.4 , 623-629, 1998
- Rourke J.M.O., Bushby R.S., Scott V.D. Evaluation of Al-Cu-Mg-Ag alloys containing discontinuous alumina fibres: I. Microestrutural evolution. *Composites Science and Technology*, v.56, n.8, 957-965, 1996
- Saiz E., Foppiano S., Moberlychan W., Tomsia A.P. Synthesis and processing of ceramic-metal composites by reactive metal penetration. *Composites : Part A*, v.30, 399-403, 1999
- Serra J.C.V., *Caracterização Mecânico-Metalúrgica de Compósitos Al-NbC Produzidos por Metalurgia do Pó*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1998
- Silva, F. A. *Obtenção e caracterização de hidroxiapatita sintética para utilização como biomaterial*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia de Materiais, 1992
- 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.
- Standage A.E., Gani M.S. Reaction Between Vitreous Silica and Molten Aluminum. *Journal of the American Ceramic Society*, v.50, n.2, 101-105, 1967

- Stern M.E. *The Carborundum Company, The First 100 Years - A Commemorative History*. USA, New York : ME Stern Design & Communications, 140 p. , 1991
- Strange A.C., Breslin M.C. *Metal/ceramic composites containing inert metals*. US Patent 5.728.638, 1998
- Thanh L.N., Suéry M. Microstructure and compression behaviour in the semisolid state of short-fibre-reinforced A356 aluminum alloys. *Materials Science and Engineering A196*. 33-44, 1995
- Vaccari J.A. Já chegaram os compósitos com matriz de alumínio fundido. *Máquinas e Metais*, 28-35, 1991.
- Wang H.Z., Wu S.Q., Tjong S.C. Mechanical and wear behaviour of na Al/Si alloy metal-matrix composite reinforced with aluminosilicate fiber. *Composites Science and Technology*, v.56, n.11, 1261-1270, 1996
- Yamaguchi . *Alumina composite body and method for its manufacture*. US Patent 4.673.435, 1987
- Yaomin Z., Xiangnan L, Meiyi C. Interface studies on crystallized alumina-silica fibre-reinforced Al-Si alloy composites. *Journal of Materials Science*, 29, 1707-1710, 1994
- Yoshikawa N., Watanabe Y., Velloza Z.M., Taniguchi S., Kikuchi A. Mechanical properties of Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites fabricated by reaction between SiO<sub>2</sub> and molten Al, Al-Cu. *Journal of Materials Science Letters*, v.16, 1547-1550, 1997
- Yoshimura H.N., *Produção e caracterização de compósitos de matriz de Al reforçada com partículas de SiC obtidos por extrusão de pós*, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da USP, 1994
- Zhen A., Song S. Study of thermal degradation of ceramic fibres of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system. *Interceram*, v.39, n.4/5, 19-22, 1990.
- Zhong W.M., Goiffon E., L'Espérance G., Suéry M., Blandin J.J. Effect of thermomechanical processing on the microstructure and mechanical properties of Al-Mg (5083)/SiCp and Al-

Mg (5083)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>p composites. Part 1: Dynamic recrystallization of the composites. *Materials Science and Engineering A214*, 84-92, 1996

Zhou W., Hu W., Zhang D. Study on the making of metal-matrix interpenetrating phase composites. *Scripta Materialia*, v.39, n.12, 1743-1748, 1998

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE