

**Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia**

Moldações Cerâmicas Compósitas

Tese de Mestrado

**Departamento de Engenharia Mecânica
1999**

João da Rocha e Silva

Resumo

O fabrico rápido de ferramentas, sem necessidade de maquinagem das faces de trabalho pode ser feito utilizando moldações cerâmicas. Este processo utilizado na produção de peças de pequenas dimensões (de 50x50x25 mm até 250x250x250 mm) é mais económico que os processos convencionais de arranque de apara. Verifica-se, no entanto, que o fabrico de peças de grandes dimensões (maiores que 250x250x250 mm) tem um custo elevado.

Neste trabalho, desenvolveu-se uma técnica e uma metodologia, tendo em vista o fabrico de moldações cerâmicas compósitas de grandes dimensões, superiores a 250x250x250, destinadas à produção rápida de ferramentas a baixos custos quando comparados com o processo tradicional.

As propriedades destas moldações foram testadas por forma a reflectir as condições mais adequadas para resistir ao efeito do vazamento do metal líquido. Por forma a validar o processo, procedeu-se ao vazamento de 2 ferramentas metálicas em liga cobre-berílio.

Résumé

La fabrication rapide d'outils, sans passer par l'usinage des faces de travail, peut se faire en utilisant des moules céramiques. Ce processus utilisé dans la production de pièces de petites dimensions (de 50x50x25 mm jusqu'à 250x250x250 mm) est davantage plus économique que les processus traditionnels d'enlèvement de bavures. Nous constatons, cependant, que la fabrication de pièces de grandes dimensions (au-delà de 250x250x250 mm) a un coût élevé.

Dans ce travail, nous avons développé une technique et une méthodologie pour la fabrication de moules céramiques composites de grandes dimensions, supérieurs à 250x250x250, destinés à la production rapide d'outils à bas coûts en comparaison avec ceux du processus traditionnel.

Les propriétés de ces moules ont été testées afin de refléter les conditions les plus convenables pour résister à la coulée du métal liquide et, pour valider le processus, nous avons fait la coulée de 2 outils métalliques en alliage de cuivre au béryllium.

Summary

The fast production of tools, without the use of any machining on the work faces can be made through shaw casting. This process used in the production of parts of small dimensions (from 50x50x25 mm to 250x250x250 mm) is more economic than the conventional machining processes. It is verified, however, that the production of parts of great dimensions (bigger that 250x250x250 mm) has a high cost.

In this piece of work, a technique and a methodology were specifically developed for the production of shaw casting composite of great dimensions, bigger than 250x250x250, destined to the fast production of tools, with a lower cost than the traditional process.

The properties of the casting were tested in order to demonstrate the most adequate conditions to resist the effect of the pouring of the liquid metal. In order to validate the process, the pouring of 2 metallic tools in copper-beryllium alloy was executed.

Sumário

Prefácio

Actualmente para o fabrico de ferramentas, destinadas à indústria de moldes para injeção de plásticos ou ligas metálicas, matrizes para forjamento, matrizes e punções para estampagem de chapa, coquilhas para fundição etc., recorre-se geralmente à maquinagem de blocos de aço ou então à abertura de cavidades moldantes por electroerosão [2].

Uma alternativa consiste em vaziar o metal em que estas ferramentas devem ser feitas, em moldações cerâmicas. Estas moldações permitem a reprodução rigorosa de formas e detalhes, tornado possível obter directamente as ferramentas, sem necessidade de maquinagem das faces de trabalho, podendo por isso ser considerada de fundição de precisão. Esta técnica permite obter ferramentas em tempos reduzidos, sendo esta uma vantagem competitiva muito significativa para as empresas.

Para o fabrico de peças de pequenas dimensões (de 50x50x25 mm até 250x250x250 mm) o custo de produção de moldações cerâmicas não é significativo, no entanto para o fabrico de peças de grandes dimensões (maiores que 250x250x250 mm) a quantidade de material cerâmico e ligante envolvido e o próprio processamento envolvem custos e dificuldades acrescidas, o que torna o processo pouco atractivo.

O objectivo deste trabalho é desenvolver uma técnica e metodologia de trabalho, tendo em vista o fabrico de moldações cerâmicas de grandes dimensões, superiores a 250x250x250, destinadas à produção rápida de ferramentas e a baixos custo de modo a dar resposta rápida à indústria.

Tendo em conta este facto é necessário seleccionarem-se e caracterizarem-se os materiais a utilizar tendo em conta o preço, qualidade, facilidade de processamento,

resistência mecânica e tempo de execução. Numa moldação destinada ao fabrico rápido de ferramentas ou moldes é necessário otimizar a metodologia de trabalho tendo em conta o numero de moldações ou peças iguais a fabricar, a reprodutibilidade do processo e a precisão dimensional.

Após esta fase desenvolveram-se técnicas adequadas para o fabrico das duas camadas que constituem as moldações compósitas. As propriedades destas moldações foram testadas por forma a reflectir as condições mais adequadas para resistir ao efeito do vazamento do metal liquido. Finalmente, por forma a validar o processo procedeu-se ao vazamento de 2 ferramentas metálicas em liga cobre berílio.

Agradecimentos

Antes de passar à descrição do trabalho efectuado gostava de tomar a liberdade de dizer algumas palavras a todos os que muito influenciaram este trabalho.

1. Quero agradecer ao Eng. Jorge Lino pelo rigor que sempre colocou neste trabalho, pela dedicação, conselhos e paciência que sempre teve. Sem ele este trabalho não teria sido possível. Os cerâmicos não acabam aqui....
2. Ao João Nunes... ...é sempre bom saber que há outro com um problema igual na mesma altura.
3. A todo o pessoal de INEGI/CETECOOF, funcionários, colaboradores e investigadores, de quem sempre tive a colaboração total e incondicional. Uma palavra especial para o Eng. Rui Neto, para a Eng.^a Teresa que sempre disponibilizou todo o material necessário, para o Sr. Fernando, sem ele este trabalho não estaria concluído, para a Armanda que sempre fez tudo o que estava ao seu alcance para me ajudar, à Maria do Carmo, à prima Susana, ao Bártole(inho), ao Mário (desculpa aquilo dos tratamentos térmicos), à M.^a José, a todos...
4. Todo o trabalho experimental foi realizado em simultâneo com o serviço docente na ESTiG Escola Superior de Tecnologia e de Gestão do Instituto Politécnico de Bragança onde também sou responsável pelo Laboratório de Oficinas de Mecânica, ficando com uma disponibilidade reduzida, cerca de dois dias por semana, para a realização de ensaios e trabalho experimental no INEGI-CETECOOF. Queria aqui fazer o meu agradecimento a todo o pessoal da ESTiG, que sempre estiveram

disponíveis e me apoiaram, em particular ao seu presidente, Eng. Rolando, vice presidentes Eng. Minhoto e Eng. Piloto e à directora de curso Eng.^a Elza. Aos alunos que sempre me compreenderam mesmo quando não estava muito bem disposto ou precisei de faltar. Sempre me mostraram a sua disponibilidade para marcar outra data para as aulas.

5. A todos os colegas do departamento, Pires Clara, Ana João, João Eduardo. Ao colega de gabinete Queijo (e Joca).
6. Agradecimento muito especial ao coordenador do departamento, “primo”, afilhado, padrinho..., Luís Frölen, que sempre me apoiou, aturou, esteve presente e segurou as pontas...
7. ...Lena, a ti também.
8. Luís Costa, a fase de olhar para o tecto já passou...
9. Ana Luísa
10. A toda a minha FAMÍLIA quero agradecer a compreensão e apoio. Sem vocês teria sido impossível.
11. Ao Gogas. Esteve sempre presente e nada exigiu.
12. A todos os que não citei mas que de alguma forma contribuíram para este trabalho o meu muito, muito obrigado.
13. CATI, não tinhas razão...
14. Ao João. Ainda não sabe, mas vai saber.

Índice

1	<i>Introdução</i>	21
2	<i>Fundamentos Teóricos</i>	24
2.1	Interesse da Utilização de Materiais Cerâmicos em Moldações	24
2.1.1	Introdução.....	24
2.1.2	Cerâmico tradicional	28
2.1.3	Cerâmicos Técnicos	31
2.1.3.1	Mulite	35
2.1.3.2	Zircónia (ZrO ₂) e seus derivados (Silicato de Zircónio (ZrSiO ₄)).....	38
2.1.4	Areias de Fundição.....	40
2.1.5	Propriedades mecânicas.....	42
2.1.5.1	Coeficiente de dilatação.....	42
2.1.5.2	Resistência de materiais cerâmicos.....	44
2.1.5.3	Módulo de Weibull.....	48
2.1.5.4	Tenacidade.....	49
2.1.5.5	Permeabilidade.....	52
2.1.5.6	Choque térmico	56
2.1.5.7	Densidade.....	58
2.1.6	Processamento de cerâmicos.....	62
2.1.6.1	Preparação dos materiais.....	62
2.1.6.1.1	Pós.....	63
2.1.6.1.2	Granulometria	65
2.1.6.1.3	Sol-Gel.....	68
2.1.6.2	Conformação.....	69
2.1.6.2.1	Vazamento de Suspensões	69
2.1.6.3	Sinterização.....	70
2.1.6.3.1	Sinterização no estado sólido	70
2.1.6.3.2	Sinterização com fase líquida.....	74
2.2	Moldações Cerâmicas	76
2.2.1	Fundição de Precisão ou Investment Casting.....	77
2.2.1.1	Moldação por Cera Perdida.....	78
2.2.1.2	Processo Shell ou de Carapaça.....	84
2.2.1.3	Processo Shell Cerâmico.....	85
2.2.1.4	Fundição em Molde de gesso	86
2.2.1.5	Processo de Endurecimento do Molde por CO ₂	87
2.2.1.6	Processo Shaw.....	92
2.2.1.7	Processo Shaw Compósito	93
2.2.1.8	Moldes Fabricados com Outros Materiais.....	94
2.3	Materiais Compósitos	95
2.3.1.1	Compósitos de Matriz Cerâmica	96
2.4	Materiais utilizados para vazamento em Moldações Cerâmicas	98
3	<i>Trabalho experimental</i>	101
3.1	Introdução	101
3.2	Caracterização dos Materiais Utilizados no Fabrico das Moldações Compósitas	102
3.2.1	Caracterização dos Materiais Utilizados.....	102
3.2.2	Molochite	104
3.2.3	Areia de Sílica	108
3.2.4	Silicato de Zircónio.....	108

3.2.5	Silicato de Sódio	113
3.2.6	Silicato de Etilo Hidrolizado.....	113
3.3	Fabrico de Provetes	114
3.3.1	Provetes para Ensaio de Flexão, Choque Térmico, Dureza e Distorção	114
3.3.2	Provetes para Ensaio Dilatométrico e Respectivo Ensaio.....	130
3.3.3	Provetes para Ensaio de Permeabilidade e Respectivo Ensaio.....	134
3.4	Determinação das Propriedades Mecânicas	136
3.4.1	Densidade	136
3.4.2	Resistência à Flexão em 3 Pontos	140
3.4.3	Choque térmico.....	145
3.4.4	Amolecimento sob efeito de temperatura - Refratariedade.....	153
3.4.5	Distorção	166
3.4.6	Tenacidade.....	168
3.4.7	Preço.....	169
3.5	Fabrico de Moldação Cerâmica Compósita.....	171
<i>4</i>	<i>Discussão dos Resultados / Conclusões.....</i>	<i>183</i>
<i>5</i>	<i>Trabalhos Futuros.....</i>	<i>187</i>
6	Referências Bibliográficas	188

Índice de Figuras

Figura 1 Diagrama de equilíbrio $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [12]	36
Figura 2 Molochite comercial. Partículas com tamanhos compreendidos entre 180 e 300 μm . Imagem estereográfica [14].....	37
Figura 3 Silicato de zircónio comercial (ZrSiO_4). Partículas arredondadas com tamanhos compreendidos entre 100 e 180 μm . Imagem esterográfica. [14]	38
Figura 4 Variação volumétrica com a temperatura da cristobalite, quartzo e sílica vitrea.....	41
Figura 5 Coeficiente de dilatação de vários materiais cerâmicos[12]	43
Figura 6 Provetes alternativos ao teste uniaxial de tracção[20].	45
Figura 7 Comparação da distribuição de tensões para ensaio 3 Pontos, 4 Pontos e Uniaxial de tracção.....	46
Figura 8 Modos de deformação. Respectivamente Modo I, Modo II e Modo III [22]	49
Figura 9 Esquema de impressão Vickers para determinação de tenacidade/dureza onde que P é a carga aplicada, a e c são as dimensões as características para dureza e fractura respectivamente.....	51
Figura 10 Sequência que ilustra a origem das tensões térmicas [12].	56
Figura 11 efeito da porosidade sobre a resistência à flexão da alumina pura.[5].....	59
Figura 12 Formação de um pescoço durante a sinterização de duas partículas e sem contracção, segundo Smith[5].....	71
Figura 13 Mecanismos básicos atómicos que conduzem a (a) engrossamento e alteração da forma da partícula, (b) densificação (c) contracção do material e densificação [12] 1- evaporação-condensação; 2- difusão superficial; 3- a massa é transferida da superfície para o pescoço através da própria partícula; 4- difusão através da fronteira para o pescoço; 5- difusão da fronteira para o pescoço através da partícula [12]	72
Figura 14 Microestrutura de alumina [26].....	73
Figura 15 Comparação de duas microestruturas de Alumina. A primeira não tem adição de MgO ao contrário da segunda[26].....	74
Figura 16 Pote Shang obtida por cera perdida	79
Figura 17 Estátua obtida por cera perdida	79
Figura 18 Esquema de funcionamento de uma instalação de LOM [30].....	80

Figura 19 Modelo obtido por LOM, no CETECOFF, destinado à produção de coquilha em Cobre-Berílio para a produção de torneiras metálicas.....	80
Figura 20 Modelo em cera. Este modelo foi obtido no INEGI/CETECOFF através da passagem de modelo em LOM para a molde de silicone, que por seu lado deu origem a este modelo em cera.....	81
Figura 21 Cacho em cera para moldação por <i>investment casting</i>	82
Figura 22 Carapaça cerâmica	83
Figura 23 Peça metálica, obtida no INEGI/CETECOFF através de cera perdida.	83
Figura 24 Peça (ferramenta) obtida no INEGI/CETECOFF, por processo misto Shaw/Unicast . Embora o molde cerâmico não tenha sido imerso em álcool, foi molhado para de parar a reacção de gelificação antes de se provocar a ignição.	93
Figura 25 Análise granulométrica da Molochite 0-2. % parcial.	105
Figura 26 Molochite 3/16-8 utilizada neste trabalho.....	115
Figura 27 Ensaio de flexão normalizados, medidas em mm [20].....	116
Figura 28 Caixas utilizadas no fabrico dos provetes (12 provetes em cada caixa de 100x40x20 mm).....	117
Figura 29 Esquema do provete na posição de serviço. A camada de acabamento estará em contacto com o metal líquido. A base em chamote destina-se a suportar grande parte dos esforços mecânicos.....	117
Figura 30 Modelo em madeira foi cheio com silicone e deu origem ao Molde (parte I) destinado ao fabrico de provetes em chamote.....	118
Figura 31 Molde (parte II). As setas indicam o trajecto percorrido pela barbotina durante o enchimento para fabrico dos provetes compósitos.	119
Figura 32 Provetes em chamote (12 provetes com 100x40x25 mm) obtidos no molde de silicone.	119
Figura 33 Molde (parte II) destinado ao fabrico de provetes cerâmicos compósitos	120
Figura 34 Molde (parte II) destinado ao fabrico de provetes cerâmicos compósitos. Estão colocados provetes no molde.....	120
Figura 35 Vista inferior do Molde (parte II), com provete de chamote de Molochite colocado em posição.	121
Figura 36 Aspecto do provete de chamote de Molochite após sair do molde (parte I).....	122
Figura 37 Aspecto do provete completo, após sair do molde (parte II).....	122
Figura 38 Misturador de hélice utilizado para a mistura dos vários componentes no fabrico de provetes.....	124
Figura 39 Mistura das partículas de chamote de Molochite antes de ser adicionado o silicato de sódio	125
Figura 40 Adição do silicato de sódio à chamote de Molochite.....	125
Figura 41 Mistura de chamote de Molochite com silicato de sódio	126

Figura 42 Caixa com molde tipo I cheia de chamote de Molochite ligada com silicato de sódio. A madeira que se observa serve de suporte ao silicone.	126
Figura 43 Os provetes, ainda dentro do molde, foram colocados dentro de um saco, hermeticamente fechado e cheio de CO ₂	127
Figura 44 Adição dos pós de zircão ao silicato de etilo hidrolizado.	128
Figura 45 Ciclo térmico para a sinterização dos provetes.	130
Figura 46 Caixa para o fabrico de 12 provetes para o ensaio dilatométrico na FEUP.	131
Figura 47 Provetes ensaiados na FEUP.	131
Figura 48 caixa para o fabrico de 12 provetes, produzida prevendo o caso de o ensaio dilatométrico ser realizado na Universidade de Aveiro.	132
Figura 49 Provetes que poderiam ser ensaiados na Universidade de Aveiro.	132
Figura 50 caixa para o fabrico de provetes, e respectivos provetes, usados para ensaio de permeabilidade.	134
Figura 51 Máquina INSTRON idêntica à utilizada para ensaio de flexão.	140
Figura 52 Detalhe da montagem do provete para ensaio de flexão em 3 pontos.	141
Figura 53 Esquema de montagem dos provetes para ensaio de flexão em 3 pontos. As setas 1 e 2 indicam os locais de apoio. A seta 3 indica o ponto de aplicação da força.	142
Figura 54 Comparação da resistência à flexão dos vários tipos de provetes. Para mais informações sobre os provetes consultar a Tabela 19.	144
Figura 55 Operação de retirar os provetes do forno, usando equipamento adequado de protecção ao calor.	147
Figura 56 Aspecto de 3 tipos de provetes a arrefecer ao ar calmo após permanecerem 10 minutos a 1200 °C. Provede 1 (A-14-10); Provede 2 (A-8-10); Provede 3 (D-8-10).	148
Figura 57 Provede composto Molochite/Zircão submetido a 1600 °C durante 10 minutos e arrefecido em ar calmo. A deformação não é significativa, no entanto nota-se que fissurou no meio.	149
Figura 58 Provede composto Molochite/Zircão submetido a 1600 °C durante 10 minutos e arrefecido em ar calmo.	149
Figura 59 Provede composto Mulite/Zircão submetido a 1500 °C durante 10 minutos e arrefecido em ar calmo. Os bordos que se podem observar junto à parte superior são causados pelo modelo de silicone durante o fabrico.	150
Figura 60 Provede composto Zircão/Sílica antes de ser submetido ao ensaio de choque térmico (1400 °C durante 10 minutos e arrefecido em ar calmo), mas após sinterização. Deve reparar-se após sinterização (1050°C) o empeno já é muito significativo.	151
Figura 61 Provede composto Zircão/areia de sílica após ser submetido a 1400 °C e a 1500 °C durante 10 minutos e arrefecido em ar calmo. 1 - fractura devida ao manuseamento, 2 - fractura provocada pelo choque térmico.	152

Figura 62 Colocação dos provetes no forno para avaliar a sua resistência a diferentes temperaturas. Na fotografia a) o forno está ligado, a fotografia b) foi obtida no fim do ensaio.	154
Figura 63 Ensaio de refratariedade: provetes submetidos a 600 °C, durante 60 min., apoiados em dois pontos Chamote de Molochite 3/16-8.É possível observar alguma deformação nos provetes das fotografias b) e c).....	155
Figura 64 Ensaio de refratariedade: Provetes submetidos a 600 °C, durante 60 min., apoiados em dois pontos 50% Chamote de Molochite 3/16-8 e 50% Chamote de Molochite 0-2. Nenhum dos provetes sofreu deformação quantificável.....	156
Figura 65 Ensaio de refratariedade: provetes submetidos a 600 °C, durante 60 min., apoiados em dois pontos Chamote de Molochite 0-2. Em nenhuma das fotografias é possível observar qualquer deformação.....	157
Figura 66 Ensaio de refratariedade: provetes submetidos a 750 °C, durante 60 min., apoiados em dois pontos Chamote de Molochite 3/16-8. O provete da fotografia a) está muito deformado e o da fotografia c) fracturou.....	158
Figura 67 Ensaio de refratariedade: provetes submetidos a 750 °C, durante 60 min., apoiados em dois pontos 50 %Chamote de Molochite 3/16-8 e 50% Chamote de Molochite 0-2. É possível observar que os provetes a) e c) sofreram deformação apreciável, tendo o b) fracturado.....	159
Figura 68 Ensaio de refratariedade: Provetes submetidos a 750 °C, durante 60 min., apoiados em dois pontos Chamote de Molochite 0-2. A deformação não é muito significativa em nenhum dos provetes.....	160
Figura 69 Ensaio de refratariedade: Provetes submetidos a 900 °C, durante 60 min., apoiados em dois pontos 50% Chamote de Molochite 3/16-8 50% Chamote de Molochite 0-2. Os provetes a) e b) fracturaram, o c) fissurou e empenou.....	161
Figura 70 Ensaio de refratariedade: provetes submetidos a 900 °C, durante 60 min., apoiados em dois pontos Chamote de Molochite 0-2. O provet a) fracturou e os provetes das fotografias b) e c) estão deformados.....	162
Figura 71 Ensaio de refratariedade: provetes submetidos a 1050 °C, durante 60 min., apoiados em dois pontos 50 %Chamote de Molochite 3/16-8 e 50% Chamote de Molochite 0-2.....	163
Figura 72 Ensaio de refratariedade: provetes submetidos a 1050 °C, durante 60 min., apoiados em dois pontos 50 %Chamote de Molochite 3/16-8 e 50% Chamote de Molochite 0-2.....	164
Figura 73 Esquema de medição do provete.....	166
Figura 74 Indentação provocada por pirâmide de diamante na superfície de cerâmico de zircão. Não há qualquer fissura no provete, o que nos permite concluir que este não é o método indicado para estudar este material.	168

Figura 75 Segundo protótipo de moldação cerâmica compósita após sinterização. Na fotografia c é visível o mau acabamento superficial. Nas fotografias c e d são visíveis as bolsas de ar.	171
Figura 76 Fases de fabrico de meia moldação em areia de sílica termoendurecível. a) Modelo em LOM com alimentadores e gitagem; b) Modelo na caixa de moldação; c), d) e e) enchimento da caixa com areia de sílica; f) moldação em areia com	173
Figura 77 Moldação em Molochite ligada com silicato de sódio e endurecida com CO ₂ , onde é possível observar vários furos destinados a facilitar a passagem do mesmo.	174
Figura 78 Esquema de montagem do modelo e da sobre espessura destinada a ser cheia com barbotina cerâmica	175
Figura 79 Após ser retirado o modelo em LOM a), a moldação é molhada com álcool etílico e incendiada b).	176
Figura 80 Moldação cerâmica compósita. É possível observar nas fotografias a), b) e c) falta de adesão Molochite / barbotina.....	177
Figura 81 Moldação constituída por duas meias moldações: Areia de sílica aglutinada com resina termoendurecível e moldação cerâmica compósita. São ainda visíveis várias massas destinadas a contrariar a pressão metalostática que separaria as duas meias moldações.	177
Figura 82 Forno eléctrico de indução.....	178
Figura 83 Amostra da liga a vazar que vai ser analisada.....	179
Figura 84 Análise química da liga.	179
Figura 85 Sequência de vazamento da peça. a) o metal é retirado do forno e transportado para junto da moldação. b) o cadinho é colocado em posição de vazamento e é controlada a temperatura de vazamento com termopar. c) e d) o metal é vazado a 1115 °C na moldação. e) a moldação arrefece ao ar.	181
Figura 86 Coquilha destinada ao fabrico de torneiras por fundição. Fotografias a) a d) pode-se observar alimentadores e gitos. Nas fotografias e) e f) podem-se observar as coquilhas depois de limpas.	182

Índice de Tabelas

Tabela 1 Algumas propriedades Mecânicas, Térmicas, Químicas e Físicas da Zircónia, Alumina, Cordierite, Mulite e Ligas de ferro (adaptada de [10]).....	34
Tabela 2 Resumo de algumas propriedades da mulite compiladas por Lynch [11]	36
Tabela 3 Comparação da resistência teórica e real de dois cerâmicos [19]	44
Tabela 4 Dimensões dos provetes para ensaio de permeabilidade, resistência à compressão e resistência ao corte em areias [33].....	53
Tabela 5 Classificação das partículas em função do tamanho [17].....	64
Tabela 6 Métodos comuns para a medida das partículas e seus limites de aplicação.....	64
Tabela 7 ASTM tamanhos standard da rede, [18].....	67
Tabela 8 Análise granulométrica da Molochite 3/16-8 e 0-2 [37]	104
Tabela 9 Análise Química da Molochite [37].....	105
Tabela 10 Análise de difração de Raio X da Molochite.....	106
Tabela 11 Coeficiente de expansão térmico da Molochite	106
Tabela 12 Composição química da Molochite 16/30 e 30/80. Esta Molochite não foi utilizada neste trabalho. Ensaio realizado na Universidade de Aveiro	107
Tabela 13 Análise da variação da composição química da areia de silicato de zircónio.	109
Tabela 14 Análise da variação da composição química da farinha de silicato de zircónio 325 mesh	110
Tabela 15 Análise da variação da composição química da farinha de silicato de zircónio 200 mesh	111
Tabela 16 Distribuição granulométrica da areia de silicato de zircónio	112
Tabela 17 Distribuição granulométrica do silicato de zircónio –200 Mesh.....	112
Tabela 18 Distribuição granulométrica do silicato de zircónio –325 Mesh.....	112
Tabela 19 Materiais utilizados no fabrico de provetes. Provetes A a C Molochite, provetes D areia de sílica.	123
Tabela 20 Zircão utilizado para o fabrico dos provetes.....	128
Tabela 21 Ligante e catalisador utilizado nos provetes	129
Tabela 22 Coeficiente de dilatação linear do Zircão utilizado neste trabalho.....	133
Tabela 23 Permeabilidade dos provetes ensaiados.....	135
Tabela 24 Determinação da densidade das várias partículas	137

Tabela 25 Determinação da densidade dos provetes compósitos. Note-se que os provetes do primeiro e do terceiro lote são idênticos, variando apenas a data de fabrico.	137
Tabela 26 Determinação da densidade dos provetes fabricados com Molochite	138
Tabela 27 Determinação da densidade dos provetes de Zircão.....	138
Tabela 28 Densidade relativa dos provetes cerâmicos (não compósitos)	139
Tabela 29 Comparação da densidade teórica com a densidade real dos provetes cerâmicos compósitos fabricados com Molochite 3/16-8 e Molochite 0-2.....	139
Tabela 30 Resistência à flexão em 3 Pontos de um lote de 10 provetes da série A.....	142
Tabela 31 Resistência à flexão em 3 Pontos de um lote de provetes da série A.	142
Tabela 32 Resistência à flexão em 3 Pontos dos provetes da série B.....	142
Tabela 33 Resistência à flexão em 3 Pontos dos provetes da série C.....	142
Tabela 34 Resistência à flexão em 3 Pontos dos provetes idênticos aos da série C, mas sinterizados a 900°C.....	143
Tabela 35 Resistência à flexão em 3 Pontos dos provetes da série A* Testados com a camada de Zircão para baixo	143
Tabela 36 Provetes utilizados para ensaio de choque térmico e respectivas temperaturas. Proвете D-5-3 significa provete da série <u>D</u> com o n.º <u>5</u> submetido à temperatura indicada durante <u>3</u> minutos.....	147
Tabela 37 Variação dimensional após sinterização. Dimensões em mm.....	167
Tabela 38 Custo de produção em matéria prima de uma Moldação cerâmica compósita	169
Tabela 39 Custo de produção em matéria prima de uma Moldação cerâmica	170
Tabela 40 Composição da barbotina utilizada na moldação.....	175
Tabela 41 Composição química da liga utilizada para o fabrico da coquilha.....	179
Tabela 42 Composição química das ligas C82800, TM [43], e liga vazada neste trabalho.....	180

Lista de Abreviaturas

FEUP	-----	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
DEMEGI	-----	Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial
INEGI	-----	Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial
CETECOFF	-----	Unidade de Fundição e Novas Tecnologias
SLA	-----	Estereolitografia - Stereolithography Apparatus
LOM	-----	Fabrico de Objectos por Camadas - Laminated Object Manufacturing
SLS	-----	Sinterização Selectiva por Laser - Selective Laser Sintering
FDM	-----	Modelização por Deposição Líquida - Fused Deposition Modeling
d.e.e.	-----	Diâmetro Esférico Equivalente
CINFU	-----	Centro de Formação Profissional da Industria de Fundição
S.I.	-----	Sistema Internacional
Sol	-----	dispersão coloidal de um sólido num liquido
PMC's	-----	Compósitos de Matriz Polimérica
MMC's	-----	Compósitos de Matriz Metálica
CCC's	-----	Compósitos de Carbono – Carbono
IMC's	-----	Compósitos Intermetálicos
CMC's	-----	Compósitos de Matriz Cerâmica

Lista de Símbolos

σ_f	-----	tensão de fractura
α	-----	Coefficiente de expansão térmica
γ	-----	energia superficial
γ	-----	peso específico
σ_{3P}	-----	resistência à flexão em 3 pontos
ρ_{H_2O}	-----	densidade da água
ΔP	-----	queda de pressão
σ_t	-----	tensão teórica
$2c$	-----	comprimento da fissura
a	-----	metade do tamanho da maior fenda no interior do material
a	-----	metade da impressão diagonal
A	-----	peso de picnómetro cheio de água
a_0	-----	distância interatómica
b	-----	largura
B	-----	peso de picnómetro com amostra
C	-----	peso de picnómetro com amostra e cheio de água
d	-----	impressão diagonal
d	-----	densidade de amostra
E	-----	módulo de elasticidade
F	-----	força
g	-----	força gravitica
h	-----	altura
H	-----	dureza
I	-----	momento de inércia
i	-----	perda de carga
K	-----	constante
K_{IC}	-----	tenacidade modo I

M	-----	momento
m	-----	massa
P	-----	carga utilizada na indentação
P	-----	permeabilidade
Q	-----	caudal de Fluido
R	-----	resistência de peças policristalinas
R_H	-----	resistência ao choque térmico
R_t	-----	resistência teórica
S	-----	secção transversal
T	-----	temperatura
t	-----	tempo
V	-----	peso de picnómetro
v	-----	velocidade do fluido
V	-----	volume de fluido
V_p	-----	Volume de porosidade aberta
V_s	-----	volume de liquido deslocado
W_D	-----	peso de amostra seca mais peso de fio
W_i	-----	peso de amostra imersa mais peso de fio
W_s	-----	peso de fio
W_w	-----	peso de amostra molhada mais peso de fio
y	-----	distância ao eixo neutro
Y	-----	factor de forma
ϕ	-----	diâmetro
L	-----	comprimento

À memória de meu Pai

Moldações Cerâmicas Compósitas

1 INTRODUÇÃO

A Faculdade de Engenharia da Universidade do porto (FEUP), Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial (DEMEGI), em cooperação com o INEGI-CETECOFF (Unidade de Fundição e Novas Tecnologias) tem vindo a desenvolver e aperfeiçoar uma tecnologia própria, para o fabrico rápido de ferramentas ou moldes (rapid tooling), através da conversão de modelos obtidos por técnicas de prototipagem rápida, tais como SL (estereolitografia), LOM (fabricação de objectos por camadas) e outras técnicas tradicionais de fabricação de modelos, em moldes metálicos. Esta técnica envolve a utilização de moldações cerâmicas de precisão, as quais são constituídas integralmente pela mesma barbotina cerâmica.

As moldações cerâmicas permitem produzir peças ou ferramentas por fundição, com detalhes finos e superfícies bastante lisas, com elevada precisão dimensional e boa integridade metalúrgica, nos mais diversos materiais metálicos.

O objectivo principal deste processo é produzir ferramentas funcionais, directamente pelo vazamento de diferentes tipos de metais, tais como ligas de alumínio, de cobre, aços e ferros fundidos nestas moldações cerâmicas. Após abate das moldações, corte de gitos e limpeza das ferramentas, estas podem ser usadas para produzir pré-séries ou peças definitivas, ou serem aplicadas noutros processos que utilizem moldes metálicos como ferramentas de produção [1].

Os resultados já obtidos, permitiram concluir que o processo é bastante eficaz para o fabrico de moldações cerâmicas de pequenas dimensões (50x50x25 mm até 250x250x250) [2]. No entanto, para peças de maiores dimensões, o custo dos materiais cerâmicos não é compatível com o valor comercial das peças ou moldes produzidos com este processo. Assim sendo, para aumentar a potencialidade do processo, torna-se imperativo evoluir para uma tecnologia que viabilize o processo existente para o fabrico de moldações cerâmicas de maiores dimensões, as quais devem ser do tipo “*compósitas*”. Sendo assim, as moldações a produzir são constituídas por uma película cerâmica (barbotina cerâmica idêntica à utilizada nas moldações de pequenas dimensões), de cerca de 20 mm de espessura, na zona que define a superfície da peça, e um “back-up” (enchimento) de um material cerâmico grosseiro (geralmente chamote – barro refractário calcinado a temperatura elevada) de baixo custo, agregado por um ligante do tipo Silicato de Sódio endurecido com CO₂. A utilização desta chamote permite tornar o processo bastante mais económico, o que o torna extremamente atractivo para o fabrico de ferramentas de grandes dimensões tais como as coquilhas para o fabrico de torneiras.

Para dar resposta a esta necessidade foi realizado o presente trabalho, o qual está dividido em duas partes, fundamentos teóricos, a que corresponde uma pesquisa sobre técnicas e materiais utilizados e uma segunda parte, experimental, em que se descreve o trabalho realizado com vista à obtenção de moldações cerâmicas compósitas com propriedades adequadas para o fabrico de ferramentas metálicas.

Na primeira parte faz-se um estudo sobre o interesse dos materiais cerâmicos para o fabrico de moldações compósitas, distinguindo-se cerâmico tradicional de cerâmico técnico, e caracterizando os cerâmicos susceptíveis de serem utilizados neste trabalho. São igualmente referidas as principais propriedades mecânicas destes cerâmicos, bem como o seu processamento, ou seja, preparação, conformação e sinterização.

Na segunda parte caracterizam-se os materiais utilizados, no trabalho experimental bem como a técnica utilizada para o fabrico dos provetes, nos diferentes ensaios. Os resultados obtidos, e uma breve análise de custos permitirão estabelecer a técnica adequada para o fabrico de ferramentas metálicas de grandes dimensões.

Na parte final deste trabalho mostra-se a aplicação desta tecnologia para fabricar uma moldação compósita real na qual se vazou um molde metálico (ferramenta) em Cu-Be que irá ser utilizado no fabrico de torneiras.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 INTERESSE DA UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS EM MOLDAÇÕES

2.1.1 INTRODUÇÃO

Os lingotes e os biletos são produtos vazados com formas geométricas simples, adequadas a posteriores operações de trabalho mecânico, por exemplo forjagem, laminagem, extrusão e estiragem. Os metais não ferrosos, tais como o zinco, chumbo, e cobre são muitas vezes vazados em tabuleiros metálicos horizontais abertos. A solidificação inicia-se pelo fundo do tabuleiro, a porosidade do metal é pequena, uma vez que os gases se podem libertar na superfície superior, e não há formação de rechupes, porque a contração do metal é distribuída por uma superfície.

As peças fundidas de formas mais complexas podem ser obtidas por diversos processos. Na fundição em areia utiliza-se um molde de madeira com a forma pretendida (mas ligeiramente maior, para compensar a contração da peça fundida), o qual é firmemente envolvido por areia compactada numa caixa de moldação. A caixa é geralmente formada por duas metades, afim de facilitar a remoção do molde de dentro da areia. No fabrico de peças fundidas com partes ocas reentrantes, introduzem-se machos de areia nas regiões apropriadas da moldação. Na fundição em areia verde utiliza-se argila (bentonite) como ligante da areia [3]. Em alternativa, a areia pode ser ligada por melaços ou outras substâncias e depois endurecida por

cozimento. Na fundição por carapaça começa-se por preparar um invólucro resistente de pequena espessura, constituído por areia e por uma resina termo-endurecível, em torno de um molde metálico removível, o invólucro é em seguida colocado num recipiente e acondicionado com granalha metálica, finalmente o metal líquido é vazado para o seu interior.

O metal é vazado num molde de areia através de um canal de ataque, desce por um gito de descida, e em seguida percorre um canal de distribuição. Deve também existir um alimentador, dirigido para cima, a partir do topo da peça, que proporcione uma reserva de metal fundido para alimentar a peça à medida que esta solidifica e se contrai. Os alimentadores são, por vezes, revestidos com misturas exotérmicas, em geral constituídas basicamente por pó de alumínio, cuja oxidação liberta calor mantendo o metal em fusão. Podem também colocar-se, em locais adequados da moldação, arrefecedores metálicos, destinados a promover um rápido arrefecimento local, a fim de se obter uma determinada sequência de solidificação na peça fundida.

Uma das vantagens da fundição em areia é a possibilidade de obter peças fundidas com formas complexas, uma vez que a areia pode depois ser progressivamente removida das partes reentrantes da peça. Como desvantagem, podemos apontar a baixa produtividade, visto que se tem de fazer um novo molde para cada peça, e ainda o estado grosseiro da superfície da peça. A superfície pode ser melhorada revestindo o molde com areia fina de encosto e com uma camada delgada de pó de grafite macio.

Na produção em série de peças fundidas utiliza-se um molde permanente metálico. O rápido arrefecimento obtido num molde deste tipo permite a produção de peças de grão fino e mecanicamente resistentes. Além disso, obtém-se normalmente uma superfície boa. Na fundição injectada, o metal fundido penetra sob pressão num molde permanente. Este processo, que se aplica sobretudo às ligas de zinco, alumínio, estanho, chumbo e magnésio, permite a execução rápida de peças fundidas

por método automático. Obtêm-se boas superfícies e dimensões exactas e, por outro lado, a elevada pressão força o metal a preencher secções delgadas e arestas vivas [4].

Nos processos envolvendo moldações cerâmicas, por exemplo na fundição em molde perdido (ou fundição de precisão, ou exactidão) começa-se por obter, por vazamento, um molde de cera ou de outro material de baixo ponto de fusão e, em seguida, prepara-se com gesso de paris ou outro cerâmico uma moldação sobre o molde de cera. Quando o gesso de paris ou outro cerâmico é submetido ao calor para endurecer, a cera evapora-se e arde, deixando a cavidade limpa, onde o metal é posteriormente vazado. O processo é caro, mas permite obter peças fundidas com dimensões precisas e boas superfícies.

Os processos envolvendo moldações cerâmicas permitem a produção de peças fundidas, através da reprodução de um modelo, de forma rápida, com dimensões precisas, boas superfícies, em muitos caso idêntica ao obtido por *investment casting*, reproduzindo detalhes finos e com boa integridade metalúrgica, de forma economicamente vantajosas para pequenas séries ou pré séries.

Este processo de fabrico é um processo único em fundição, pois preenche a lacuna entre a fundição de precisão (*investment casting*), limitada a peças relativamente pequenas, e o vazamento em areia, que produz peças com rugosidade superficial muito elevada e sem detalhes finos [2].

Como já foi referido o processo envolvendo moldações cerâmicas é bastante eficaz para o fabrico de peças fundidas em pequenas moldações de dimensões 50x50x25 mm até 250x250x250 mm.

Vamos neste capítulo apresentar propriedades de materiais cerâmicos e processos de fabrico que permitam a fabricação de moldações cerâmicas que

confram acabamento idêntico ao já obtido para moldações de pequenas dimensões, mas neste caso para moldações de grandes dimensões utilizando o conceito já apresentado de **moldação compósita**, isto é, constituída por uma película cerâmica na zona que define a superfície da peça, e um “back-up” de um material cerâmico grosseiro agregado por um ligante.

2.1.2 CERÂMICO TRADICIONAL

Segundo Smith [5], cerâmico pode ser definido como material inorgânico, não metálico formado por elementos metálicos e não metálicos, ligados quimicamente entre si fundamentalmente por ligações iónicas e/ou covalentes.

Barsoum [12] define cerâmico como um componente sólido formado por aplicação de calor, por vezes calor e pressão, compreendendo pelo menos um elemento metálico e um elemento sólido não metálico ou um não metal, a combinação de pelo menos dois elementos sólidos não metálicos ou a combinação de pelo menos dois elementos sólidos não metálicos e um não metal.

Em geral os materiais cerâmicos são duros e frágeis, com pouca tenacidade e pouca ductilidade, são refractários, são bons isolantes térmicos e eléctricos devido à ausência de electrões de condução, quimicamente estáveis e resistentes à oxidação.

A argila sob a forma de lama ou sob a forma de tijolos de lama, misturada com folhas ou palha e seca ao Sol, foi usada na construção de habitações e monumentos. Nalguns destes monumentos, com mais de 4000 anos, perduram até hoje alguns tijolos. Convém referir que o uso de fornos para queima de tijolos de argila está reconhecido desde 8 a 7 milénios a. c..

Segundo Gomes [6], há indícios de que foram os gregos os pioneiros do estudo das argilas pois eles diferenciaram vários tipos de “Terras” as quais englobavam todos os depósitos naturais finamente granulares. Quer os gregos quer

os romanos distinguiam a argila comum ou lama possuidora de cor preta, cinzenta, castanha ou avermelhada da argila branca ou argila propriamente dita.

Uma outra definição de argila, referida pelo mesmo autor e que parece interessante: "... para um leigo, argila ou barro é um material natural onde, quando húmido, a bota se enterra e agarra ou onde a bota escorrega".

A definição de argila varia de acordo com a pessoa que a está a trabalhar, isto é, tem significado diferente se se tratar de um ceramista, um sedimentologista, petrologista, etc..

A argila é aplicada na produção de cerâmica e refractários. É utilizada como aglomerante de areia no fabrico de moldes utilizados em fundição na industria metalúrgica. É utilizada em industrias como a do papel ou no fabrico de cimento "Portland". É ainda utilizada na construção civil, nas borracha, na produção de plásticos e tintas plásticas, na agricultura e outras.

O cerâmico tradicional, que tem como propriedades básicas a plasticidade e o endurecimento quando cozido ou queimado é aplicado em louça domestica e sanitária, tijolos, azulejos, isoladores eléctricos, e outros. É feito a partir de três componentes básicos: argila, sílica e feldspato. A argila consiste essencialmente num alumíno-silicato hidratado ($Al_2O_3 \bullet SiO_2 \bullet H_2O$) com pequenas quantidades de outros óxidos como TiO_2 , FeO_3 , MgO , CaO , Na_2O e K_2O . Estas argilas são muito fáceis de trabalhar antes de serem queimadas. A sílica (SiO_2) tem um elevado ponto de fusão e é o componente refractário da cerâmica tradicional. O feldspato que actua como fundente permitindo a formação da fase vítrea, com a composição básica $K_2O \bullet Al_2O_3 \bullet 6SiO_2$, tem um baixo ponto de fusão e torna-se vítrea quando a mistura cerâmica é queimada juntando os vários componentes (mulite, espinela, cristalobalite, e outras).

Ainda segundo Gomes [6], para que um material possa ser considerado refractário deverá possuir refratariedade não inferior a 1500 °C .

O critério escolhido para designar como refractário qualquer material é, por consenso, o valor da sua resistência pirosópica ou refratariedade, que é a temperatura máxima a cujo efeito o material resiste sem colapsar, amolecer ou deformar. Cada país estabelece em normas próprias o modo de determinar a refratariedade e o valor mínimo que deverá ter para que o material seja considerado refractário (em geral 1500 °C) [7].

No fabrico de refractários sílico-aluminosos e aluminosos utiliza-se como matéria prima básica argilas caulínticas de mediana e elevada refratariedade “*fire clay*”, “*ball clay*” e caulino.

“*Ball clay*” é uma argila muito plástica, com granulometria muito fina (50 a 90% das partículas têm d.e.e. < 1 µm), com apreciável poder ligante, com refratariedade bastante inferior à do caulino. A “*fire clay*” é uma argila refractária, sedimentar de refratariedade não inferior a 1500 °C e que após queima apresenta uma cor castanho claro. Caulino é argila que cose branco ou quase branco e que é muito refractária. O caulino lavado de primeira qualidade tem cor branca após queima a 1400 °C; para granulometria menor ou igual a 2 µm a percentagem de Al₂O₃ ≅ 37% e SiO₂ ≅ 47%.

2.1.3 CERÂMICOS TÉCNICOS

A maioria das pessoas associa a palavra cerâmico com louça, escultura, sanitários, etc.. Esta associação é tradicional e por isso chama-se a este tipo de materiais de *cerâmico tradicional*, conforme apresentado no capítulo anterior. Cerâmicos usados em moldações, isolamentos de fornos de alta temperatura, sensores, cabos de fibra óptica, aplicações na indústria nuclear, filtros na indústria química, biomateriais, pastilhas de corte, etc., são os chamados *cerâmicos técnicos*.

Os cerâmicos técnicos são fundamentalmente compostos puros, ou quase puros, de óxidos, carbonetos ou nitretos. A alumina (Al_2O_3), o nitreto de silício (Si_3N_4), o carboneto de silício (SiC) e a zircónia (ZrO_2), combinados com outros refractários, são alguns dos mais importantes cerâmicos técnicos [5].

Flinn [8], diz que embora não formalmente reconhecido como um dos importantes campos de aplicação de cerâmicos, são anualmente preparados moldes cerâmicos para 20 milhões de toneladas de metal. Devido à quantidade de cerâmico e à complexidade de reacções molde/metal este assunto merece especial atenção. O principal problema surge na interface entre cerâmico e metal. O objectivo do ceramista é produzir um molde que dê um adequado acabamento superficial e precisão dimensional. Do ponto de vista metalúrgico a acção do metal no molde deve ser tão neutra quanto possível. Uma grande variedade de materiais cerâmicos tem vindo a ser desenvolvida, incluindo areia verde ligada com argila, areia seca, areia ligada com óleo, areia ligada com silicato de sódio, bem como misturas de alumina, zircónio e olivina $(Mg,Fe)_2SiO_4$. Diferentes misturas levam a variações no acabamento superficial e no tolerânciamento dimensional.

Variando a composição química e granulometrias dos materiais cerâmicos utilizados, bem como as condições de fabrico, conseguem-se obter valores otimizados de resistência mecânica e rugosidade das moldações cerâmicas [9].

Oliveira [10], apresenta um conjunto de propriedades que os refractários cerâmicos devem possuir para a produção de coquilhas de vazamento de metais. Embora neste caso não se trate de uma coquilha mas sim de uma moldação, é de supor que as conclusões, porque genéricas, continuam válidas.

Assim, genericamente os materiais destinados à produção de coquilhas devem possuir as seguintes propriedades:

1. Propriedades refractárias

- Refratariedade superior a 1350 °C (temperatura a que o ferro fundido é vazado);

2. Propriedades químicas

- Boa resistência à corrosão;
- Boa resistência à oxidação (refractários não óxidos);

3. Propriedades térmicas

- Excelente resistência ao choque térmico
- Boa condutividade térmica
- Baixo coeficiente de dilatação térmica;

4. Propriedades mecânicas

- Boa resistência à compressão e à tracção
- Boa resistência à abrasão
- Boa resistência ao choque térmico;

5. Propriedades físicas

- Boa estabilidade volumétrica
- Porosidade relativamente alta.

Se for aliada a experiência existente no CETECOFF de trabalhar com cerâmicos com a comparação de algumas das propriedades mais importantes de alguns materiais cerâmicos disponíveis na literatura podem retirar-se conclusões importantes no sentido de limitar este estudo a alguns, materiais.

Na Tabela 1 são apresentadas algumas propriedades genéricas de materiais cerâmicos e comparadas com o aço e o Ferro Fundido. Estas propriedades variam muito de referência para referência, para um estudo mais aprofundado pode por exemplo ser consultada a referência [11].

Atendendo a estas propriedades pode ser feita uma primeira selecção de algumas matérias primas como a Alumina (Al_2O_3) e seus derivados como a Mulite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ou Molochite (marca comercial), a Zircónia (ZrO_2) e seus derivados por exemplo o Zircão (ZrSiO_4), como primeiro estudo para o desenvolvimento de moldações cerâmicas. A sílica amorfa, ainda que possa não ser considerada um cerâmico técnico será aqui estudada, tem excelentes qualidades, no entanto na forma de quartzo tem uma grande variação de volume com a temperatura. Esta questão será discutida no capítulo 2.1.4 destinado às areias de fundição.

Tabela 1 Algumas propriedades Mecânicas, Térmicas, Químicas e Físicas da Zircônia, Alumina, Cordierite, Mulite e Ligas de ferro (adaptada de [10])

Materiais	Propriedades Mecânicas					Propriedades Térmicas				Propriedades Químicas		Propriedades Físicas
	Modulo de Young (Gpa)	Resistência mecânica			Dureza (escala de Mohs)	Conductibilidade de Térmica (W/m°C)	Coeficiente de dilatação Térmica 10 ⁶ /°C	Resistência ao choque térmico	Resistência à corrosão	Resistência à	Densidade	
		Compressão (MPa)	Tracção (MPa)	Flexão (MPa)								
Zircônia estabilizada Alumina	150 365	2085 2585	144 207	239 345	6,5 9	3 (1315 °C) 4	7,5 (25-800°C) 8,0	Boa Boa	Muito Boa	6,3 3,4-4,0		
Cordierite	66-69	345	54	110	7,0-7,5	2,0-2,6 (20-100°C)	1,5 (25-800°C)	Excelente	às escórias	2,6-2,7		
Mulite	69	690-1310	110	170	7,5	4 (1200°C)	5,0 (25-800°C)	Muito Boa	Excelente	3		
Ferro fundido	60-50	572-1293	152-431	200-670		47 (20°C)	10,5 (0-100°C)			7,2		
Aço	210		550-1820			52 (20°C)	11,7 (20-100°C)			7,9		

2.1.3.1 Mulite

A mulite, ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \bullet 2\text{SiO}_2$), que aparece no diagrama de equilíbrio binário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ de Figura 1, é um composto com propriedades muito apelativas. Por exemplo, para aplicações a temperaturas elevadas, é reconhecida pelo seu elevado ponto de fusão, que varia com a referência mas é de 1828 °C [12] a 1880°C [13], baixo coeficiente de expansão $\alpha=4.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, boa resistência ao choque térmico, baixas taxas de deformação até temperaturas próximas dos 1200 °C e baixo peso específico, 3.0 g/cm³. Algumas propriedades compiladas por [11] encontram-se na Tabela 2. Combinado com a estabilidade térmica em condições de oxidação, a mulite revela-se um material único para aplicações a elevadas temperaturas, não só em peças monofásicas como também na matriz de compósitos para altas temperaturas [13].

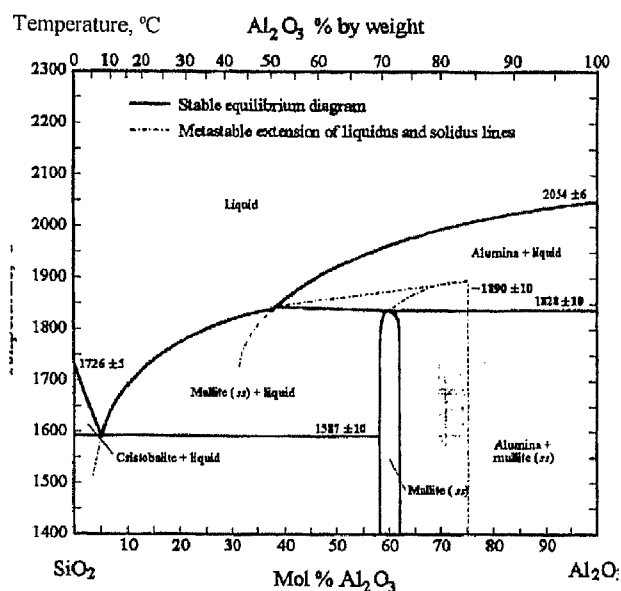
Figura 1 Diagrama de equilíbrio SiO₂-Al₂O₃ [12]

Tabela 2 Resumo de algumas propriedades da mulite compiladas por Lynch [11]

Densidade	Ponto de fusão	Módulo de elasticidade	Coefficiente de expansão térmica
[g/cm ³]	[°C]	[GPa]	[10 ⁻⁶ /°C]
3.13-3.26	1850	144	—
2.6	—	—	4.8 (25-900°C)
2.8	—	158	5.0 (25-1000°C)
3.1	—	—	4.3 (25-900°C)

Um material que tem grande interesse industrial, baseado na mulite é a Molochite (55% Al₂O₃.2SiO₂ e 45% de sílica amorfa (SiO₂)). Este material será caracterizado com algum detalhe no capítulo 3.2.2.

Aqui é apresentada uma fotografia de Molochite [14] onde se pode verificar que tem uma estrutura angulosa e irregular. Verificar-se-á que esta estrutura contrasta com a estrutura do silicato de zircónio comercial. Esta estrutura tem uma importância significativa na ligação entre partículas.

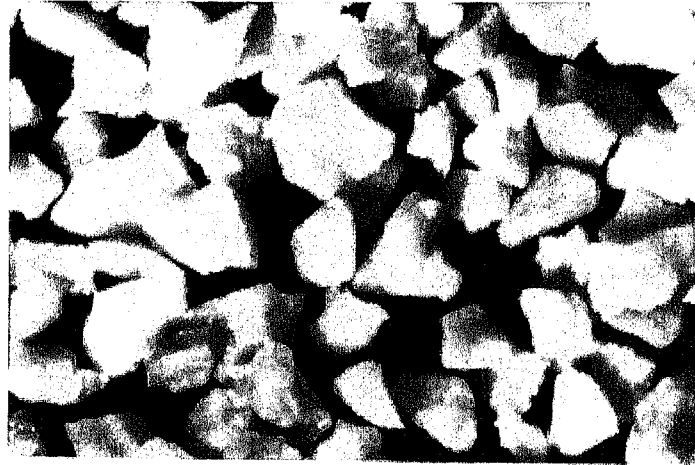


Figura 2 Molochite comercial. Partículas com tamanhos compreendidos entre 180 e 300 μm .
Imagem estereografica [14]

2.1.3.2 Zircónia (ZrO_2) e seus derivados (Silicato de Zircónio ($ZrSiO_4$))

Zircão ou silicato de zircónio ($ZrSiO_4$), é um material altamente refractário com excelentes características para a fundição. As principais vantagens são um baixo coeficiente de expansão térmica, $7.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, elevada condutibilidade térmica, elevada densidade e baixa reactividade com o metal líquido. O zircão requer menos ligante que outras areias pois os seus grão são arredondados, tal como se pode observar na Figura 3.

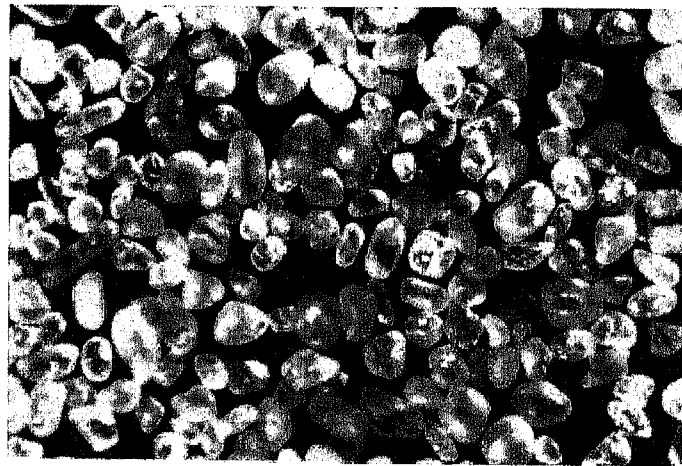


Figura 3 Silicato de zircónio comercial ($ZrSiO_4$). Partículas arredondadas com tamanhos compreendidos entre 100 e 180 μm . Imagem estereográfica. [14]

A grande estabilidade dimensional e térmica exibida pelo zircão são as principais razões pelo qual é usado em moldações para ligas de alto ponto de fusão como o aço, e em revestimento de moldes, ficando em contacto com o metal líquido [15].

A zircónia pura é polimórfica e transforma-se a cerca de 1170 °C, passando de uma estrutura tetragonal para uma estrutura monoclinica, com o correspondente aumento de volume, pelo que está sujeita a fissuração. A fase tetragonal é estável desde 1170 °C até 2370 °C, aparecendo então a fase cúbica que se mantém até à temperatura de fusão, 2680 °C. Foi demonstrado existir ainda uma fase ortorrómbica a pressões elevadas[16].

Combinando, ZrO_2 com outros óxidos refractários, tais como CaO, MgO e Y_2O_3 ou CeO_2 , a estrutura cúbica (típica de altas temperaturas) pode ser estabilizada à temperatura ambiente [5]. Combinando ZrO_2 com 8% a 9% de MgO e usando tratamentos térmicos adequados, pode produzir-se uma zircónia parcialmente estabilizada (ZPE), a qual apresenta uma tenacidade à fractura especialmente alta, o que conduziu a novas aplicações para materiais cerâmicos.

2.1.4 AREIAS DE FUNDIÇÃO

A sílica cristalina existe em várias formas polimórficas que correspondem a diferentes maneiras segundo as quais os tetraedros de sílica se dispõem, partilhando todos os vértices. Existem três estruturas básicas para a sílica: o quartzo, a tridimite e a cristobalite, e cada uma destas apresenta duas ou três modificações. As formas mais estáveis da sílica e os intervalos de temperatura nos quais elas existem à pressão atmosférica são: baixo quartzo até 573°C, alto quartzo, entre 573 e 867 °C, alta tridimite, entre 867 e 1470 °C e a alta cristobalite entre 1470 e 1710 °C. Acima de 1710 °C, a sílica está líquida.

Às areias de fundição (sílica) é adicionado um ligante que as mantém em posição durante o vazamento. A areias devem responder a alguns critérios para que possam ser utilizadas com sucesso. Algumas dessas propriedades são: estabilidade dimensional e térmica a temperaturas elevadas, partículas com forma e tamanho adequados, não devem reagir com o metal líquido, não devem libertar voláteis, consistente composição, limpas e pH adequado, compatíveis com o ligante e viáveis economicamente.

Na indústria da fundição são utilizadas areias verdes (geralmente uma mistura de areia de sílica, bentonite e água) e areias ligadas com sílicato de sódio e endurecidas com CO₂ destinadas ao fabrico de machos (peças destinadas a produzir ocos nas peças vazadas). Neste texto serão tratadas das areias e técnicas utilizadas para o fabrico de machos, pois são essas as que à partida podem ter características interessantes para este trabalho, devido à facilidade e rapidez de conformação.

A sílica é polimórfica e sofre várias transformações com o aumento ou diminuição da temperatura. À transformação de alto para baixo quartzo está

associado uma grande variação de volume, que durante o aquecimento pode provocar o aparecimento de tensões residuais resultando numa diminuição de resistência. A melhor maneira de resolver este problema é assegurar que durante o processamento todo o quartzo é transformado em cristobalite, que devido à sua lenta transformação é estável à temperatura ambiente. A variação de volume da alta para a baixa cristobalite não é tão severa como a do quartzo [12].

A sílica vítrea tem um coeficiente de expansão térmico α extremamente baixo, ao contrário da cristobalite e do quartzo como se pode observar na Figura 4. Este facto faz com a sílica vítrea seja um excelente material para trabalhos em que sejam exigidas grandes variações de temperatura, com pouca variação dimensional.

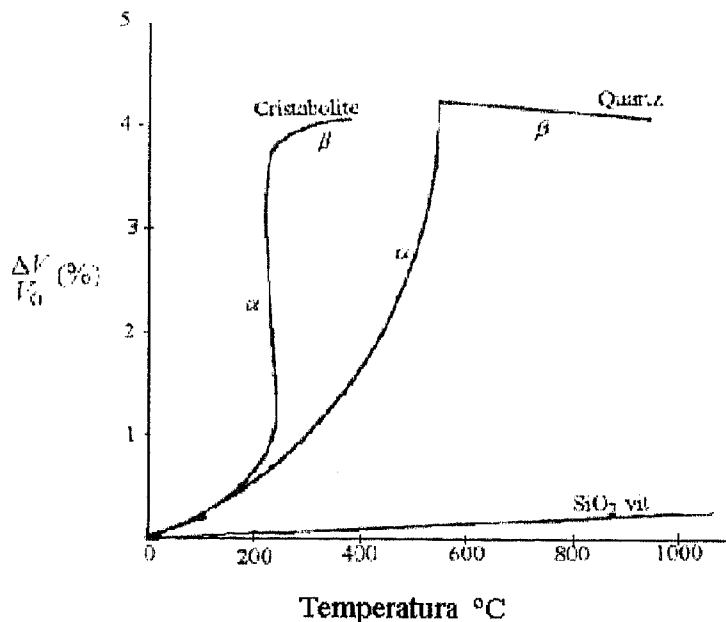


Figura 4 Variação volumétrica com a temperatura da cristobalite, quartzo e sílica vítrea.

2.1.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Como classe de materiais, os cerâmicos são relativamente frágeis. As resistências à tracção observadas nos materiais cerâmicos variam imenso, indo desde valores muito baixos e inferiores a 0,7 MPa até cerca de 7×10^3 MPa em *whiskers* de cerâmicos tais como Al_2O_3 , preparados em condições controladas. No entanto, poucos cerâmicos apresentam resistências à tracção superiores a 170 MPa. Os materiais cerâmicos também apresentam uma grande diferença entre as suas resistências à tracção e à compressão, sendo geralmente a resistência à compressão cerca de 5 a 10 vezes superior à resistência à tracção, devendo sempre que possível ser solicitados à compressão ou à flexão. Além disso, e devido às suas ligações iónicas e covalentes, muitos materiais cerâmicos são duros e possuem uma baixa resistência ao impacto[5].

2.1.5.1 Coeficiente de dilatação

O coeficiente de dilatação linear é uma das propriedades mais importantes para a selecção de materiais destinados ao fabrico de moldações cerâmicas.

Se a dilatação desde a temperatura em que a moldação se encontra até à temperatura de serviço for demasiado elevada a peça não será reproduzida com tolerâncias dimensionais e geométricas aceitáveis.

Igualmente se o coeficiente de dilatação linear dos vários materiais que constituem o compósito for muito diferente, a moldação pode fracturar, devido às tensões de origem térmica, inutilizando a peça final.

Existem técnicas de dilatometria que permitem monitorar em contínuo a densificação (com redução de volume) da peça devido à sinterização por comparação com uma peça de referência [17].

Se a peça já está sinterizada a dilatação é devida não à sinterização mas à dilatação linear da peça.

No gráfico da Figura 5 é possível observar o coeficiente de dilatação linear de vários materiais cerâmicos e compara-los com o alumínio e o cobre. A sílica amorfa apresenta um dos valores mais baixos, estando a mulite e a alumina com valores intermédios.

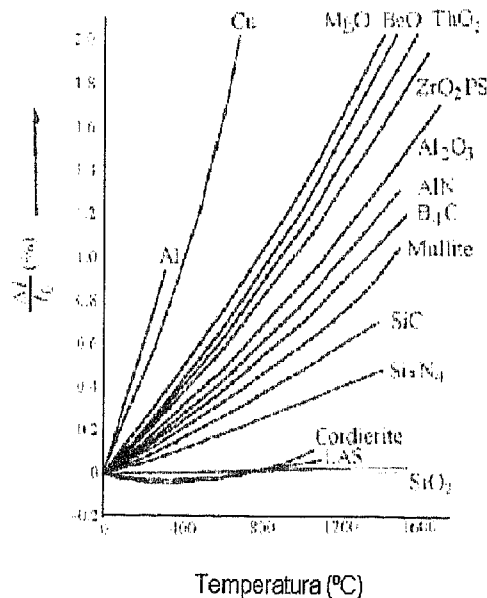


Figura 5 Coeficiente de dilatação de vários materiais cerâmicos[12]

2.1.5.2 Resistência de materiais cerâmicos

O termo resistência pode ser ambíguo para os materiais metálicos, mas ainda o é mais para os materiais cerâmicos. Deve-se ser mais específicos e falar de resistência à tracção, resistência à compressão, resistência à flexão, resistência à ruptura, resistência elástica e mesmo resistência teórica de determinado material.

A resistência teórica pode ser definida como a tensão elástica necessária para quebrar as ligações atômicas e separar a estrutura. Segundo Richerson [19], pode-se estimar a resistência teórica utilizando a equação (1), onde σ_t é a tensão teórica, E representa o módulo de elasticidade, γ a energia superficial e a_0 a distância interatômica.

$$\sigma_t = \left(\frac{E\gamma}{a_0} \right)^{1/2} \quad (1)$$

No entanto a resistência dos cerâmicos policristalinos é cerca de 1/100 da resistência teórica, como se pode observar na Tabela 3.

Tabela 3 Comparação da resistência teórica e real de dois cerâmicos [19]

Material	E [GPa]	R_t [GPa]	R [GPa]
Al ₂ O ₃	380	38	0.4
SiC	440	44	0.7

Em que E é o Módulo de Elasticidade, R_t é a Resistência Teórica e R é a Resistência de Peças Policristalinas.

O carácter frágil dos cerâmicos e a sua grande sensibilidade à concentração de tensões, leva a que o ensaio convencional uniaxial tracção ainda seja difícil de executar e caro. Estas dificuldades experimentais, ligadas a problemas com o fabrico dos provetes, levaram os ceramistas a usar métodos alternativos de teste. O método mais usado é o teste de flexão nas configurações 3 Pontos e 4 Pontos, tendo este último duas variantes, aplicação da carga à distância $L/4$ do apoio e a $L/3$ conforme se pode observar na Figura 6.

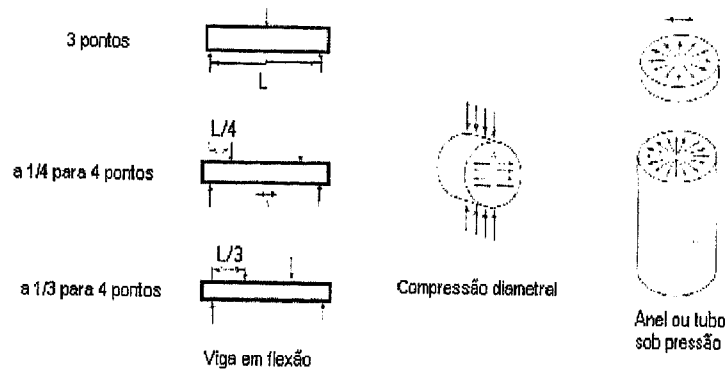


Figura 6 Provetes alternativos ao teste uniaxial de tracção[20].

O pequeno tamanho do provete, baixo custo, fácil preparação de um provete e o facto de ser directo e rápido explicam a grande popularidade para o ensaio de flexão em 3 pontos. No entanto, ao flectir é criado um gradiente de tensões no provete e apenas uma pequena quantidade de volume está exposta à tensão mais elevada, ver Figura 7, os provetes são muito sensíveis à danificação superficial durante a preparação e são fortemente dependentes do volume do próprio provete. Esta dependência é tratada no capítulo 2.1.5.3 Módulo de Weibull.

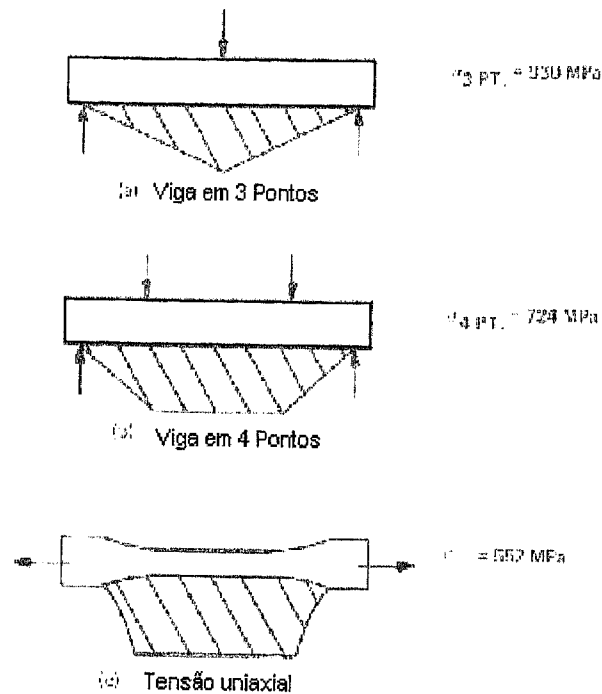


Figura 7 Comparação da distribuição de tensões para ensaio 3 Pontos, 4 Pontos e Uniaxial de tracção.

À primeira vista seria de utilizar preferencialmente o ensaio uniaxial de tracção, seguido do ensaio de flexão em 4 pontos, no entanto é frequentemente utilizado o ensaio de flexão em 3 pontos devido à simplicidade e ao facto de o equipamento auxiliar de ensaio estar disponível com maior facilidade nos laboratórios e à já referida dificuldade de preparação do provete para o ensaio uniaxial.

Os provetes podem ter uma secção recta circular, quadrada ou rectangular e uniforme ao longo do comprimento [19].

Os testes podem ser efectuados com o mesmo tipo de equipamento usado para o ensaio uniaxial de tracção. O provete é apoiado nas extremidades e a carga aplicada no centro, caso de ensaio em 3 pontos, ou em duas posições se 4 pontos. A

resistência à flexão pode ser calculada, para um provete rectangular, usando a formula geral da equação (2),

$$\sigma_{3P} = \frac{My}{I} \text{ [Pa]} \quad (2)$$

Onde M é o momento, y a distância ao eixo neutro e I é o momento de inércia, com unidades S.I.. Para a secção rectangular, $I = bh^3/12$ e $y = h/2$, onde b é a largura e h a altura.

Não há uma resposta simples sobre qual o melhor método para obter os valores da resistência.

A melhor prática é testar uma configuração que mais se assemelhe às condições de serviço e tentar que o teste ao material represente com precisão o componente na posição de serviço.

É provável que os primeiros testes e portanto os primeiros resultados sejam de resistência à flexão que são tipicamente melhores (10 a 50%) que os resultados dos testes de resistência à tracção, devido à dependência da resistência com o tamanho do provete [20], relação expressa pelo módulo de Weibull.

2.1.5.3 Módulo de Weibull

A grande diferença entre os resultados obtidos em ensaios de tracção uniaxial, pode ser explicado através do modulo de Weibull. Weibull observou que a resistência de materiais frágeis é controlada pela presença de defeitos distribuídos aleatoriamente e a falha é controlada pelo defeito que provoca uma mais severa concentração de tensões.

Para o caso da fractura de fios frágeis, tais como os estudados por *Leonardo da Vinci* [1452 - 1519], a fractura dependerá somente do comprimento do fio: quanto maior for o comprimento do fio, maior será a tendência para que um defeito critico que cause fractura possa estar presente. Esta teoria "*do elo mais fraco*" significa que a fractura é dependente do volume de material do fio, sendo este proporcional ao comprimento do fio (de um dado diâmetro). Tendo em conta que um sólido possui maior quantidade de defeitos na superfície do que no seu interior (por exemplo, defeitos produzidos por acabamento superficial ou corrosão superficial), a probabilidade de fractura dependerá apenas da área total superficial do componente [21].

Facilmente se compreende que a forma e dimensões do provete terão uma grande influência nos valores obtidos em ensaios de resistência mecânica. Diferenças obtidas devido à forma como o provete é colocado do para ensaio em flexão podem igualmente ser explicadas pelo modulo de Weibull, pois o acabamento superficial do provete não será sempre o mesmo (zona exposta ao ar/ zona em contacto com o molde), devendo no entanto este caso ser analisado com cuidado para não se obter conclusões erradas.

2.1.5.4 Tenacidade

Os materiais cerâmicos, devido à combinação de ligações covalentes e iônicas, têm intrinsecamente uma baixa tenacidade.

Usualmente os valores da tenacidade são representados pelo modo de fractura. Assim temos 3 modos de fractura conforme se pode ver pela Figura 8

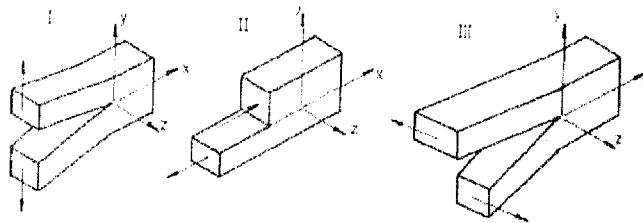


Figura 8 Modos de deformação. Respectivamente Modo I, Modo II e Modo III [22]

Os ensaios de tenacidade à fractura para determinar valores de K_{IC} podem ser realizados em provetes cerâmicos de uma maneira semelhante aos ensaios de tenacidade à fractura realizados nos metais. Nos materiais cerâmicos, os valores de K_{IC} são geralmente obtidos através de ensaio de flexão em 4 pontos, usando provetes com um único entalhe lateral de geometria rectilínea ou com a forma de um V. A equação (3), que relaciona os valores da tenacidade à fractura com a dimensão da maior fenda, também pode ser usada para os materiais cerâmicos. Os valores de K_{IC}

são medidos em $\text{MPa}\sqrt{m}$, a tensão de fractura σ_f em MPa e a (metade do tamanho da maior fenda no interior do material) em metros, Y é um factor de forma [5].

$$K_{IC} = Y\sigma_f\sqrt{\pi a} \quad (\text{Pa}\cdot\text{m}^{1/2}) \quad (3)$$

Há no entanto formas mais rápidas de determinar a tenacidade de materiais cerâmicos. Como diz Anstis, [23], em comparação com as técnicas de teste mais convencionais, o conceito do indentador sharp oferece uma economia e simplicidade na realização do teste, um pequeno custo com fiabilidade.

Assim, um penetrador de diamante com forma piramidal produz na superfície plana de um material cerâmico uma impressão plástica (tal como nos metais). Todavia, nos materiais cerâmicos geram-se frequentemente fissuras que irradiam a partir das arestas da impressão, conforme mostra a Figura 9,

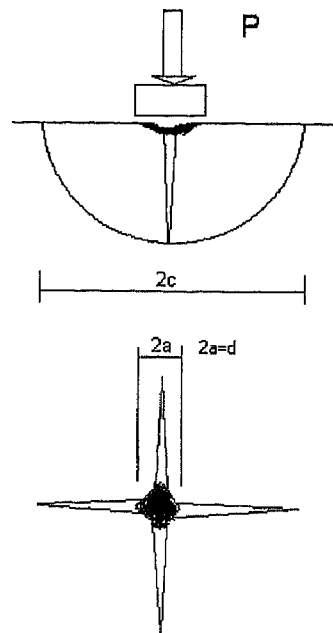


Figura 9 Esquema de impressão Vickers para determinação de tenacidade/dureza onde P é a carga aplicada, a e c são as dimensões as características para dureza e fractura respectivamente.

Um método para a determinação da tenacidade consiste na utilização de um penetrador de diamante que provocará numa superfície plana de um material cerâmico uma impressão (tal como nos metais), mas que frequentemente fissuras irradiam a partir das aresta dessa impressão. A impressão diagonal, d (ou $2a$), está relacionada com a dureza do material (H) pela relação:

$$H = \frac{1.854P}{d^2} \quad [N/m^2] \quad (4)$$

sendo P a carga (em Newton) utilizada na indentação.

A tenacidade do material está relacionada com o comprimento da fissura, $2c$ (em metro), originada a partir das arestas da impressão, através da expressão:

$$K_c = 0.016 \left(\frac{E}{H} \right)^{0.5} \left(\frac{P}{c^{1.5}} \right) \quad (5)$$

sendo E o módulo de Young e 0.016 uma constante a ser ajustada [21].

No caso de não se verificarem fissuras este método não é válido, isto é, não se obtêm valores de tenacidade sendo necessário recorrer aos métodos convencionais. No entanto tem o significado que o material é bastante tenaz e no caso de moldações cerâmicas será suficiente.

2.1.5.5 Permeabilidade

Muitas vezes torna-se importante determinar a permeabilidade do material. Estes ensaios, típicos das areias, não são realizados com material a granel, mas com areias já moldadas, correspondendo cada ensaio, em regra, à média de três determinações.

Dada a importância que o processo e a força aplicada na compactação têm nas características do material, normalizaram-se provetes de dimensões fixas, moldadas sob uma forma fixa num calcador de provetes. Os provetes adoptados nos ensaios de permeabilidade, resistência à compressão e resistência ao corte, têm uma forma cilíndrica e as dimensões da Tabela 4:

Tabela 4 Dimensões dos provetes para ensaio de permeabilidade, resistência à compressão e resistência ao corte em areias [33].

dimensões	
Diâmetro	5 cm
Altura	5 cm

A permeabilidade P é determinada pela queda de pressão de um caudal de ar, através do provete contido no tubo molde, apresentando o provete os topos livres. Genericamente, define-se a permeabilidade pela formula da equação (6)

$$v = P \cdot i \text{ [m/s]} \quad (6)$$

sendo,

v = velocidade do fluido que atravessa a secção com uma perda de carga i por unidade de comprimento.

Tomando

$$v \times S = Q = \frac{V}{t} \quad (7)$$

e

$$i = \frac{\Delta p}{h\gamma} \tag{8}$$

Em que S é a secção transversal do provete, Q é o caudal do fluido, V é o volume do fluido, t é o tempo, h é a altura do provete, γ é o peso específico do ar e ΔP é a queda de pressão através do provete.

temos

$$v = \frac{V}{t \times S} = P \frac{\Delta p}{h\gamma} \tag{9}$$

e

$$P = \frac{V \times h \times \gamma}{t \times S \times \Delta P} \tag{10}$$

Em ensaios de investigação determina-se o tempo t, que um volume fixo de ar (2000 cm³) leva a atravessar o provete de dimensões h e S conhecidas, com uma queda de pressão ΔP , lida num manómetro.

Em ensaios de rotina, supõe-se que o caudal de ar é constante, o que transforma a permeabilidade na fracção

$$P = \frac{K}{\Delta P} \quad \text{com} \quad K = \frac{V \times h \times \gamma}{t \times S} \tag{11}$$

Supondo K constante e S a secção transversal do provete, V o volume do fluido, t o tempo, h a altura do provete, γ o peso específico do ar e ΔP = queda de pressão através do provete.

Lendo-se a permeabilidade directamente num manómetro integrado no aparelho já que permeabilidade e queda de pressão são inversamente proporcionais [24].

2.1.5.6 Choque térmico

As tensões de origem térmica têm origem nos diferenciais de expansão térmica em materiais com múltiplas fases ou com coeficientes de expansão térmicos anisotrópicos numa única fase do sólido.

Genericamente, se aquecermos um corpo e o impedirmos de expandir, ele ficará comprimido. Ao arrefecer, se o corpo é impedido de se contrair, ficará em tração. O que se acaba de dizer pode ser melhor entendido através da Figura 10

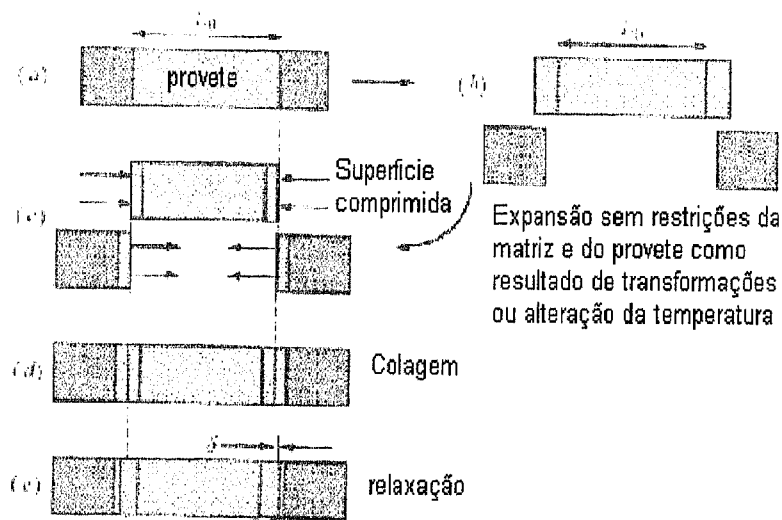


Figura 10 Sequência que ilustra a origem das tensões térmicas [12].

As tensões de origem térmica devem ser evitadas sempre que possam enfraquecer significativamente um componente. Em casos extremos, uma peça pode ruir durante o arrefecimento. O rápido aquecimento ou arrefecimento de um cerâmico resulta frequentemente na sua destruição. Esta falha do corpo é conhecida como *Choque Térmico* e ocorre sempre que o gradiente térmico, e consequentemente, a tensão de origem térmica excede a resistência do corpo. Por exemplo, se um corpo for rapidamente arrefecido de uma temperatura T para outra T₀, a superfície tende a contrair mas será impedida pelo interior do bloco que permanece à temperatura T. Através de uma série de simplificações, Barsoum [12] conclui que:

$$R_H = (const)(\Delta T_c) = (const) \sqrt{\frac{G_c}{\alpha^2 Y}} = \frac{K_{IC}}{\alpha Y} \quad (12)$$

é uma boa **figura de mérito para a resistência ao choque** térmico dos cerâmicos. Assim, cerâmicos com baixo coeficiente de expansão térmico α , baixo módulo de elasticidade Y, mas elevada tenacidade K_{IC}, devem ser os mais resistentes ao choque térmico.

Estudos realizados por Bartolomé [13], apontam para que os cerâmicos construídos em multicamada (definidos neste trabalho como compósitos) exibam uma resistência à flexão inferior aos materiais monolíticos, mas uma melhor resistência à fadiga. Este comportamento deve-se à forma como as tensões internas são distribuídas, tracção na superfície e compressão no interior. As tensões residuais na superfície são responsáveis pela menor resistência à flexão enquanto que as tensões residuais de compressão são responsáveis pela paragem das fendas de fadiga.

2.1.5.7 Densidade

Segundo Smith [5], a falha mecânica dos materiais cerâmicos ocorre fundamentalmente a partir de defeitos da estrutura. As principais fontes de fractura nos cerâmicos policristalinos são fendas superficiais originadas durante o acabamento da superfície, poros, inclusões e grãos grandes gerados durante o processamento.

Nos materiais cerâmicos frágeis, os poros constituem regiões onde a tensão se concentra, e quando a tensão junto ao poro atinge valor crítico, forma-se uma fenda que se propaga, visto que nestes materiais não existem processos capazes de absorver energia como aqueles que operam durante a deformação de metais dúcteis. Assim, uma vez criadas as condições para o início da sua propagação, as fendas continuam a desenvolver-se até que ocorra a fractura. Os poros são também prejudiciais para a resistência dos materiais cerâmicos porque fazem diminuir a área da secção transversal através da qual é aplicada a carga e conseqüentemente fazem baixar a tensão que o material pode suportar. Deste modo, o tamanho e a fracção volumétrica de poros dos materiais cerâmicos são factores importantes que afectam a sua resistência. A Figura 11 mostra como um aumento da fracção volumétrica de poros provoca a diminuição da resistência à flexão da alumina.

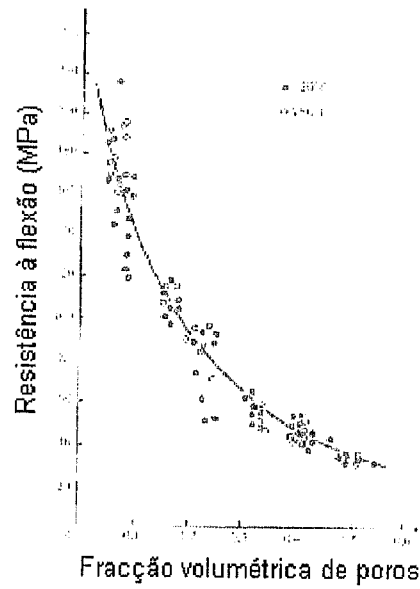


Figura 11 efeito da porosidade sobre a resistência à flexão da alumina pura.[5]

Para a determinação da densidade de uma amostra pode ser usado o “Princípio de Arquimedes”[25]

A força existente num corpo a boiar:

$$F = V_s \rho_{H_2O} g = W_d - W_i \quad (13)$$

O que permite obter o volume de líquido deslocado, V_s :

$$V_s = \frac{W_D - W_i}{\rho_{H_2O} g} \quad (14)$$

sendo ρ_{H_2O} a densidade da água, g a força gravitacional, W_D o peso da amostra seca mais o peso do fio, e W_i o peso da amostra imersa mais o peso do fio. O peso da água é dado por:

$$peso_{H_2O} = V_P \rho_{H_2O} g = W_W - W_D \quad (15)$$

Obtendo-se;

$$V_P = \frac{W_W - W_D}{\rho_{H_2O} g} \quad (16)$$

Sendo V_P o volume da porosidade aberta e W_W o peso da amostra molhada mais o peso do fio. O volume total da amostra é dado por:

$$V_T = V_S + V_P = \frac{1}{\rho_{H_2O} g} (W_D - W_i + W_W - W_D) \quad (17)$$

Ou

$$V_T = \frac{W_W - W_i}{\rho_{H_2O} g} \quad (18)$$

A densidade da amostra é dada por:

$$\rho_{amostra} = \frac{m}{V_T} = \frac{W_D - W_s}{g} \frac{\rho_{H_2O} g}{W_W - W_i} \quad (19)$$

sendo m a massa da amostra e W_s o peso do fio. Simplificando a equação anterior finalmente

$$\rho_{amostra} = \frac{W_D - W_S}{W_W - W_i} \rho_{H_2O} \quad (20)$$

Para a determinação da densidade dos pós pode ser utilizada uma técnica que consiste na utilização de um picnómetro, ou mais correctamente três pois o valor da densidade é a média de pelo menos três ensaios. É pesado um picnómetro que tem determinado peso vazio, sendo de seguida cheio com água destilada e novamente pesado. O picnómetro é esvaziado e seco, sendo de introduzida uma pequena quantidade de pó, procedendo-se de novo à pesagem do conjunto. Finalmente é adicionada água destilada, à mesma temperatura, até ficar cheio e novamente pesado. O valor da densidade dos pós é determinada através da expressão da equação (21)

$$d = (B-V) / (B-C+A-V) \times \rho_{\text{água}} \quad (21)$$

Onde d é a densidade da amostra, V é o peso do picnómetro vazio, A é o peso do picnómetro cheio de água destilada a determinada temperatura, B é o peso do picnómetro com a amostra de pós e C é o peso do picnómetro com a amostra de pós e cheio de água. $\rho_{\text{água}}$ é a densidade da água à temperatura a que é realizado o ensaio.

2.1.6 PROCESSAMENTO DE CERÂMICOS

A maioria dos produtos em cerâmicos são fabricado por compactação de pós ou partículas, obtendo-se peças com a forma próxima da pretendida, as quais são posteriormente aquecidas a uma temperatura suficientemente elevada para ligar as partículas entre si. As etapas fundamentais do processamento de cerâmicos através da aglomeração de partículas são:

- (1) preparação do material,
- (2) conformação ou vazamento e
- (3) tratamento térmico de secagem (o que para muitos processos não é necessário) e sinterização por aquecimento da peça cerâmica a uma temperatura suficientemente elevada para ligar as partículas entre si.

2.1.6.1 Preparação dos materiais

A escolha dos materiais cerâmicos base é fundamental para que sejam obtidas as características finais desejadas da moldação cerâmica. Características como a

forma, o tamanho e a distribuição granulométrica das partículas são essenciais para se alcançar os objectivos [1].

A menor variação na composição química e pureza dos pós pode ter grande efeito na microestrutura e propriedades dos cerâmicos. Foram desenvolvidas várias técnicas analíticas com capacidade de detectar constituintes, especialmente na superfície das partículas com concentrações abaixo das partes por milhão.

As principais características dos pós podem ser categorizadas em quatro grupos: características físicas, características químicas, fases presentes e características superficiais [17].

2.1.6.1.1 Pós

Os vários tipos de partículas podem ser divididas em *partículas primárias* constituídas por um só cristal ou vários cristais ou mesmo um vidro. *Aglomerados* que são cachos de partículas primárias juntas pelas forças superficiais, por um líquido ou aglutinamento sólido. *Partículas*, quando não fazemos distinção entre partículas primárias e aglomerados. A maioria das técnicas para análise do tamanho das partículas referem-se a estas partículas. *Grânulos*, que são grandes conjuntos de aglomerados, ligados deliberadamente com um ligante de base polimérica. *Flocos* que são agrupamentos de partículas numa suspensão líquida, onde as partículas se mantêm juntas através do forças electrostáticas ou polímeros orgânicos. *Colóides*, é qualquer sistema que consiste numa fase finamente dividida num fluido. Uma suspensão coloidal simplificada designada por *sol* consiste em finas partículas dispersas num líquido. O tamanho das partículas para colóides varia de 1 nm a 1 μm .

Agregados são os grossos que constituem a mistura e que habitualmente contem um fino constituinte chamado ligante. Na Tabela 5, podemos ver os tipos de partículas e seus tamanhos típicos.

Tabela 5 Classificação das partículas em função do tamanho [17]

Tipo de partículas	Tamanho da partículas
Pós	
Partícula coloidal	1 nm a 1 μm
Partícula de grossas	1 a 100 μm
Grânulos	100 μm a 1 mm
Agregados	> 1 mm

A forma da partícula pode ser esférica ou equiaxial, mas a maioria tem forma irregular. Para uma partícula esférica é tomado o seu tamanho como sendo o seu diâmetro. No entanto o tamanho de uma partícula com forma irregular é algo incerto. Uma forma de ultrapassar este problema é definir o diâmetro esférico equivalente para um mesmo volume, mas em termos práticos tal procedimento apresenta-se de difícil aplicação pois é difícil medir ou está mal definido. Usualmente o tamanho da partícula é definido de uma maneira bastante arbitrária em termos de um numero gerado por uma das técnicas de medida. Para efectuar a medida pode-se recorrer a várias técnicas, obtendo intervalos diferentes, como se pode observar na Tabela 6.

Tabela 6 Métodos comuns para a medida das partículas e seus limites de aplicação

Método	Campo (μm)
Microscópio	
Óptico	> 1

Electrónico de varrimento	> 0.1
Electrónico de transmissão	> 0.001
Crivação (peneiramento)	5-1000
Sedimentação	0.1-100
Difusão de luz	0.1-1000
Contador de Coulter	0.5-400
Raios X	<0.1

2.1.6.1.2 Granulometria

O método mais simples e económico consiste na utilização de crivos. O uso de crivos para a separação de partículas com vários tamanhos é o método de classificação mais antigo. As partículas são classificadas pela sua capacidade de atravessar uma rede perfurada com furos de dimensões controladas. Crivos com abertura superior a 37 μm são construídos com malha de arame e são identificados em termos de tamanho de *mesh* (malha da rede) e o correspondente tamanho da abertura. O tamanho de mesh, é igual ao numero de arames por polegada linear da grade do crivo, por exemplo, um crivo de 325 mesh tem 325 arames por polegada (ver Tabela 7). A grade tem aberturas quadrangulares e a dimensão dos furos depende do numero de arames e do tamanho do próprio arame. Crivos feitos em metais especiais podem ter aberturas de cerca de 1 μm .

Os crivos são geralmente usados para pós com uma parte significativa de partículas maiores que 40 μm . Tipicamente, vários crivos são encastrados uns em cima dos outros, com as aberturas maiores no topo e as menores no fundo. Os pós são colocados no topo e a pilha é abanada durante algum tempo para produzir a

separação. A aglomeração dos pós e o entupimento das aberturas durante a crivagem de pós secos pode conduzir a problemas graves abaixo dos 40 μm . O uso de jactos de ar pulsados ou o humedecimento dos crivos em que as partículas são dispersas num líquido pode minorar o problema.

A correcta separação das partículas nos seus verdadeiros tamanhos é geralmente um processo muito lento. As várias fracções de cada crivo são pesadas e obtém-se uma distribuição baseada na massa.

Para cerâmicos muito técnicos, com partículas normalmente inferiores a 1 μm , não é possível utilizar os crivos. Devido à necessidade de manter os pós limpos e livres de contaminação metálica das redes, também não é aconselhável o uso desta técnica.

Na Tabela 7 são comparados os números de *mesh* com o tamanho das aberturas do crivo.

Tabela 7 ASTM tamanhos standard da rede, [18].

Designação do n.º de Mesh	Abertura do crivo [mm]
4	4.76
6	3.36
10	2.00
12	1.68
16	1.16
20	0.84
40	0.42
80	0.177
120	0.125
170	0.088
200	0.074
230	0.063
270	0.053
325	0.044
400	0.037

Richerson [19], dá exemplos de outras técnicas para a caracterização granulométrica de pós de diâmetros (d.e.e.) inferiores a 40 μm . Estas técnicas podem ser mecânicas, químicas ou mistas. Como para este trabalho não é de prever que seja necessária uma caracterização mais detalhada, fica aqui esta nota para o caso de o ser em trabalhos futuros. Como exemplo, em certas indústrias como a cimenteira, usando técnicas de separação por ar, podem ser separadas 400 ton/hr de pós em intervalos que vão desde 40 até 400 mesh. Técnicas especiais de ar podem separar partículas até 5 μm .

2.1.6.1.3 Sol-Gel

Sol-gel é um termo genérico que inclui uma grande variedade de técnicas para conseguir uma composição homogénea com elevada pureza a nível molecular. A preparação dos pós com recurso a esta técnica envolve os seguintes passos[19]:

1. Formar uma dispersão (sol) de partículas com diâmetro inferior a $0.1 \mu\text{m}$ num líquido
2. Alteração da concentração (evaporação de uma parte do líquido), envelhecimento ou adição de um electrólito, ocorrem em todo o sol ligações tridimensionais para formar o gel.
3. Evaporar o líquido remanescente do gel.
4. Aumentar a temperatura para converter o gel desidratado no constituinte do cerâmico.

A rigidez do gel previne a migração ou segregação dos átomos durante a secagem e assegura a homogeneidade a nível molecular. Os pós resultantes têm uma área superficial muito grande e partículas muito pequenas. Geralmente o tamanho das partículas é da ordem dos 20 a 50 nm. Grandes áreas superficiais, partículas muito pequenas e distribuição a nível atómico homogénea, leva a que estes pós derivados de reacções sol-gel, possam ser densificados a temperaturas mais baixas que pós preparados por outros processos mecânicos convencionais.

2.1.6.2 Conformação

Existem várias técnicas de aglomeração para a conformação de cerâmicos através de partículas. Podem ser conformados a seco, com líquidos ou com materiais plásticos. Podem ainda ser conformados a frio ou a quente, tendo este último vindo a ser cada vez mais utilizado. Os cerâmicos podem ser suspensões que são vazadas, podem ser prensados ou ainda extrudidos. Neste trabalho apenas será apresentada a conformação por vazamento de suspensões pois não é previsível que seja utilizada outra técnica na conformação de moldações cerâmicas compósitas.

2.1.6.2.1 Vazamento de Suspensões

O vazamento de suspensões é um processo económico, especialmente recomendado para o desenvolvimento de protótipos e pequenas séries de peças.

Numa primeira fase prepara-se um material cerâmico em pó a que se adiciona um líquido, de modo a obter-se uma suspensão estável. A suspensão é vazada para um molde poroso que absorve parte do líquido da suspensão, formando-se um material semiduro. Nesta fase podem obter-se peças ocas ou maciças, no primeiro caso é retirado o excesso de suspensão quando a parede já tem a espessura desejada, ou no segundo, deixando que toda a cavidade do molde fique cheia. Deixa-se secar o material até ter consistência suficiente para ser manuseado, retirando-se de seguida a

peça do molde. A peça está pronta para ser cozida e assim adquirir as propriedades desejadas.

2.1.6.3 Sinterização

Após o vazamento a peça pode necessitar de uma operação de secagem antes da sinterização. Por vezes esta operação de secagem também serve para eliminar toda a matéria volátil que possa existir, como por exemplo, ligante, plasticizante e lubrificante.

Na sinterização temos que distinguir a sinterização no estado sólido e a sinterização com fase líquida ou vitrificação.

2.1.6.3.1 Sinterização no estado sólido

Sinterização no estado sólido, pode ser definida como o processo através do qual as pequenas partículas de um material se ligam entre si por difusão no estado sólido. A grande vantagem da sinterização é que se consegue a ligação das partículas a temperaturas muito inferiores às temperaturas de fusão.

Durante a sinterização são removidos os poros que existiam entre as partículas iniciais, acompanhado de uma redução de volume, estabelecendo-se fortes ligações entre partículas adjacentes. Para que exista sinterização é necessário um mecanismo de transporte de matéria, difusão, e uma fonte de energia para activar o processo e fazer com que ele continue, o calor.

Inicialmente à um rearranjo das partículas e a formação de um “pescoço” nos pontos de contacto das partículas. A ligação ocorre nos locais onde a difusão pode ocorrer e a energia superficial é elevada.

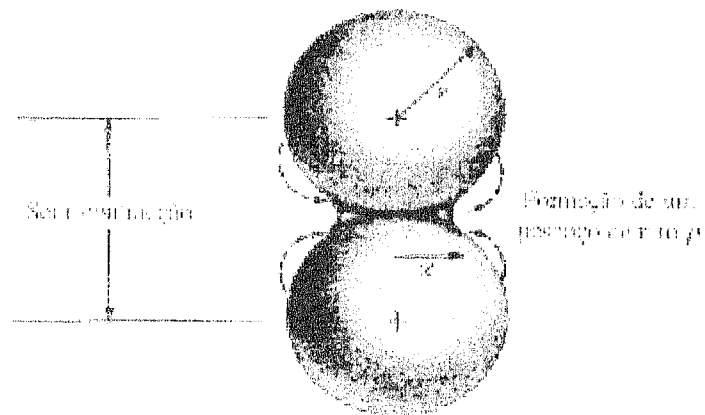


Figura 12 Formação de um pescoço durante a sinterização de duas partículas e sem contracção, segundo Smith[5]

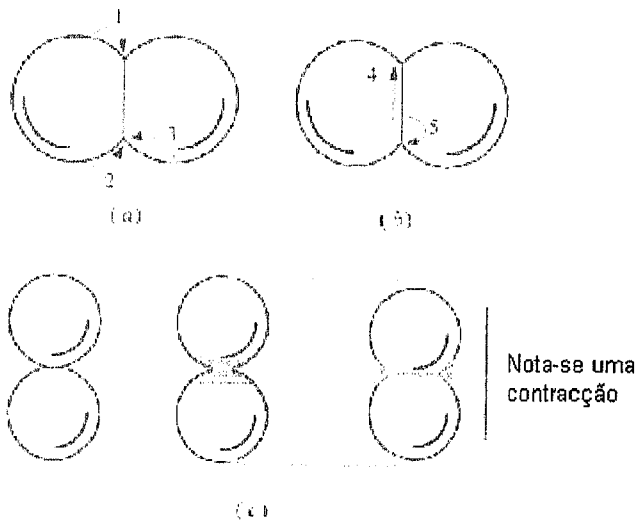


Figura 13 Mecanismos básicos atômicos que conduzem a (a) engrossamento e alteração da forma da partícula, (b) densificação (c) contracção do material e densificação [12]
 1- evaporação-condensação; 2- difusão superficial; 3- a massa é transferida da superfície para o pescoço através da própria partícula; 4- difusão através da fronteira para o pescoço; 5- difusão da fronteira para o pescoço através da partícula [12]

Numa segunda fase os pescoços crescem, a porosidade diminui e as partículas ficam mais próximas havendo uma contracção em resultado da diminuição da porosidade. Os grãos começam a crescer à custa dos grãos adjacentes mais pequenos.

Se o grão crescer demasiado depressa os poros podem ficar aprisionados no interior do grão e dificilmente poderão ser removidos. Estes factos podem ser evidenciados pela fotografia apresentada por Burke [26].

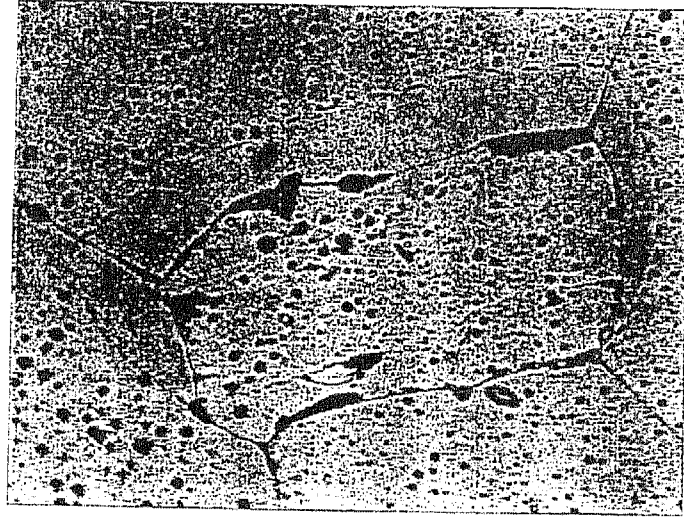


Figura 14 Microestrutura de alumina [26].

Finalmente, a porosidade é removida através da difusão de lacunas ao longo da junta de grão.

Em alguns cerâmicos a adição de pequenas quantidades de outros elementos, por exemplo MgO, pode favorecer a remoção dos poros como é ilustrado por Burke na microestrutura da Figura 15.

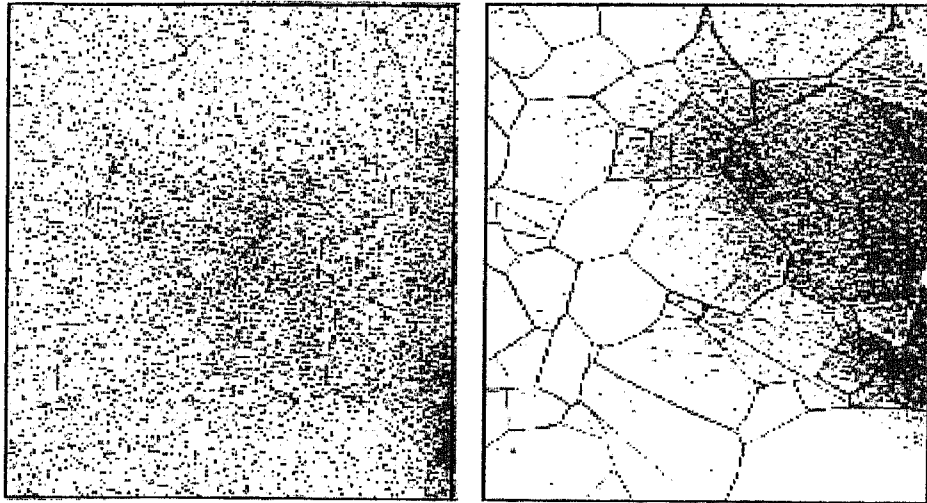


Figura 15 Comparação de duas microestruturas de Alumina. A primeira não tem adição de MgO ao contrário da segunda[26].

2.1.6.3.2 Sinterização com fase líquida

Na sinterização com fase vítrea, esta serve como meio de reacção, através do qual a difusão se pode realizar a uma temperatura mais baixa do que no resto do material cerâmico sólido.

Durante a vitrificação a fase vítrea liquefaz-se e preenche os poros do material, podendo reagir com o material refractário que se encontra solido.

A fase vítrea é a primeira responsável pela densificação na maioria dos sistema de silicatos.

São três os principais factores que controlam a taxa da fase líquida durante a sinterização: tamanho de partícula, viscosidade e tensão superficial.

A viscosidade e a tensão superficial são afectados pela composição e pela temperatura.

A sinterização com fase líquida é mais eficaz quando a fase líquida molha as partículas da fase sólida à temperatura de sinterização. O líquido entra nas zonas entre as partículas por efeito de capilaridade o que ajuda à densificação.

Os materiais que requerem elevada resistência e porosidade mínima geralmente são produzidos com partículas muito pequenas ($< 1 \mu\text{m}$) e área superficial maior que $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ [19].

A quantidade de fase líquida durante a sinterização é fortemente afectada pela temperatura. Normalmente, a um pequeno aumento da temperatura corresponde um aumento substancial na quantidade de líquido presente. Este aumento nem sempre é benéfico pois pode causar um crescimento exagerado do grão, no entanto quase sempre aumenta a densidade do material.

No caso das moldações não se pretende a densificação do material, pois dessa maneira a precisão da moldação seria afectada pela contracção existente. A densificação dificultaria a saída dos gases durante do vazamento de metal líquido, pois estes ficariam aprisionados no interior da moldação. A fase vítrea, embora facilite a reacção pode provocar, durante esta mesma reacção, um abaixamento da resistência mecânica que conduza a uma deformação excessiva da peça provocando empenos que se reflectirão na qualidade final da ferramenta. No entanto pretende-se a melhor resistência possível, quer mecânica quer ao choque térmico. Há pois que ver qual a melhor combinação temperatura/tempo para a aplicação em causa.

2.2 MOLDAÇÕES CERÂMICAS

O sistema a adoptar para se produzir um peça fundida depende da quantidade de peças a produzir, do metal utilizado, e da complexidade da peça. A maioria dos metais comerciais é vazado em moldes de areia e os tamanhos variam desde o pequeno, algumas gramas, até ao grande, que no caso dos antigos carros de combate é de algumas toneladas. Os moldes tradicionais de areia são usados uma vez e então destruídos após a solidificação do metal.

Moldes permanentes oferecem poupanças para quantidades de produção elevadas e sempre que o tamanho do peça fundida não for de dimensões significativas.

Neste capítulo serão tratadas apenas as moldações não permanentes, fabricadas com cerâmicos, deixando propositadamente de fora deste estudo as moldações metálicas (permanentes).

O estudo das moldações cerâmicas clássicas servirá como primeira aproximação para o fabrico da moldação composta, e para a aproximação ao modelo deverá utilizar-se igualmente uma película cerâmica na zona que define a superfície da peça.

2.2.1 FUNDIÇÃO DE PRECISÃO OU INVESTMENT CASTING

A fundição de precisão ou *investment casting* emprega técnicas que tornam as peças finais com acabamento superficial muito bom, isto é, capaz de reproduzir detalhes como o relevo de uma moeda corrente. São lisas e aptas para o trabalho com ligas ferrosas e não ferrosas. Ostwald [29], considera que nenhum outro método de fundição em molde pode assegurar a produção de peças tão elevada complexidade como este, considerando que o processo é especialmente útil quando se utilizam ligas de materiais não maquináveis ou metais radioactivos.

Autores como Doyle [28], não distinguem o processo de *investment casting* do processo de cera perdida enquanto Ostwald [29], considera este último como um sub processo do *investment casting*.

São referenciados vários processos, em que por vezes é difícil fazer a distinção entre eles, alguns exemplos são [29] cera perdida, processo shell, processo shell cerâmico, moldação com gesso, moldes endurecidos com CO₂, [2] Unicast, Shaw, Romicast, etc, mas todos usam areia, cerâmico ou gesso tornando-o num molde preciso no qual metal é vazado. Embora a maioria das peças fundidas sejam de pequenas dimensões, o processo de *investment casting* pode produzir peças fundidas que pesam mais de 45 kg.

As vantagens da fundição de precisão ou de *investment casting* são as seguintes:

1. podem ser produzidas formas complexas e com rebaixos.
2. é obtida uma superfície muito lisa e sem linha de separação.
3. boa precisão dimensional.
4. certas peças não maquináveis podem ser produzidas com as formas finais.

5. pode ser usado para substituir a fundição em molde permanente quando se vão produzir pequenas séries.

O processo de *investment casting* é caro. Normalmente é limitado a peças fundidas pequenas e apresenta algumas dificuldades quando são necessários machos. Os furos não podem ser menores que 1,6 mm e não devem ter uma profundidade superior a aproximadamente 1,5 vezes o diâmetro.

2.2.1.1 Moldação por Cera Perdida

O nome *cera perdida* tem origem no facto de no processo de fabrico do modelo ser usada cera (modelo), que depois de convenientemente revestida com cerâmico é derretida e retirada do molde deixando uma cavidade que tem todos os detalhes do modelo original.

O processo, originalmente praticado por artesãos no séc. XVI, consistia em moldar o objecto em cera à mão. O objecto de cera ou modelo era então coberto por um revestimento de gesso. Quando este gesso fica duro, o molde é aquecido num forno, derrete-se a cera e ao mesmo tempo seca e endurece o molde. A cavidade restante tem todos os detalhes complicados do modelo de cera original. É então cheio com metal. Quando arrefece o gesso é quebrado e obtém-se a peça final fundida.

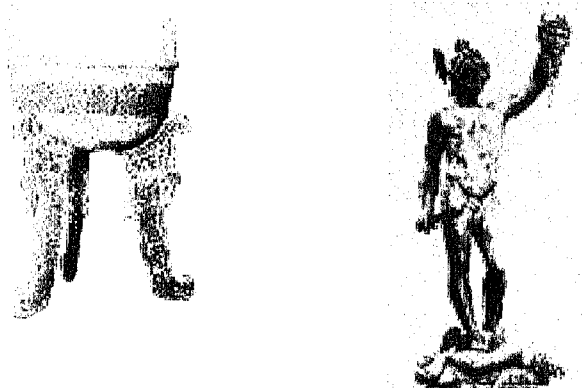


Figura 16 Pote Shang obtida por cera perdida Figura 17 Estátua obtida por cera perdida

Em peças grandes como estatuária, são usados machos de gesso para que a peça final seja oca e de paredes relativamente finas.

Para o arranque deste processo é necessária uma réplica feita de aço, latão, alumínio, madeira, resina epoxy ou outro material, [2], [29].

Mais recentemente com o crescente desenvolvimento das tecnologias de CAD/CAM/CAE, nomeadamente com a utilização de ferramentas de CAD 3D e o recurso aos processos de prototipagem rápida, problemas de qualidade e prazos de obtenção de protótipos poderão ser ultrapassados.

Após uma primeira fase, que consiste no projecto do produto em CAD 3D e optimização do processo produtivo com recurso a CAE, passa-se à produção das réplicas através de técnicas de prototipagem rápida de que são exemplo o LOM (fabricação de objectos por camada), SLS (sinterização selectiva por laser), FDM (modelização por deposição líquida) ou SLA (estereolitografia).

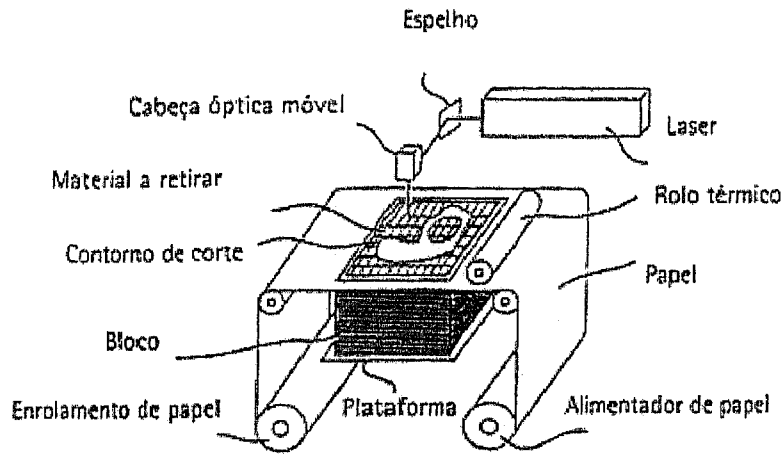


Figura 18 Esquema de funcionamento de uma instalação de LOM [30]

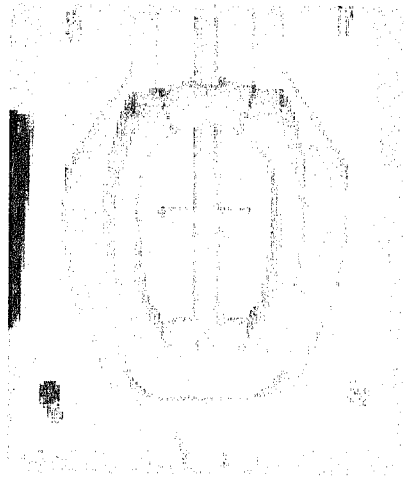


Figura 19 Modelo obtido por LOM, no CETECOFF, destinado à produção de coquilha em Cobre-Berílio para a produção de torneiras metálicas

Desta réplica é produzido um molde em materiais tradicionais como o bismuto ou uma liga de chumbo[29] e mais recentemente numa resina de silicone. É retirada a réplica do interior do molde.

Na operação de produção do modelo, a cera é injectada sob de pressão no interior do molde. Por vezes é usada em lugar de cera um termoplástico ou uma resina de poliestireno. Quando a cera no molde solidifica, este é aberto e remove-se o modelo de cera (Figura 20).

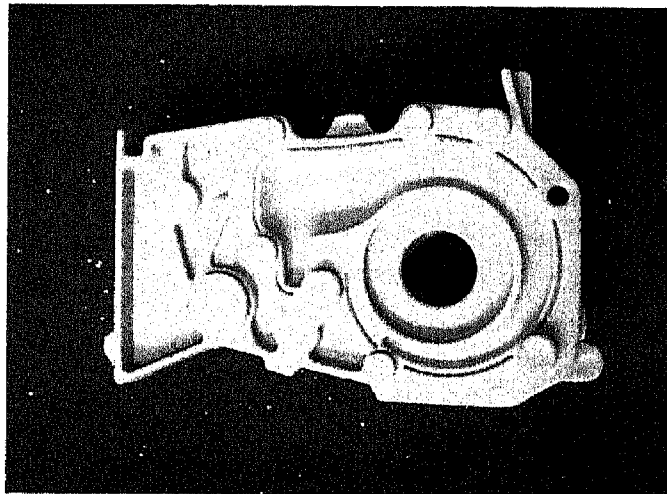


Figura 20 Modelo em cera. Este modelo foi obtido no INEGI/CETECOFF através da passagem de modelo em LOM para a molde de silicone, que por seu lado deu origem a este modelo em cera.

Normalmente são juntos vários modelos formando um cacho, Figura 21, com alimentadores e gitos que são soldados às peças utilizando calor (ferros de soldar ou ventiladores de ar quente). Este cacho é coberto de material refractário formando uma fina carapaça.

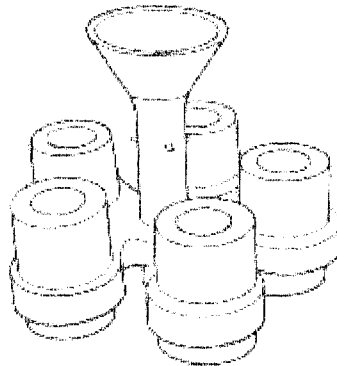


Figura 21 Cacho em cera para moldação por *investment casting*

A fase inicial consiste em mergulhar o cacho numa barbotina muito fluida e de seguida passa-la por uma mistura de pós muito finos (farinha). Deixa-se secar. Quando o cacho já tem capacidade para ser de novo mergulhado na barbotina leva novo banho seguido de camada de areia. São adicionadas camadas alternadas repetindo-se o processo.

Quando está formada a carapaça com a espessura desejada é retirada a cera aquecendo o molde em forno ou com maçarico. Nesta fase pode-se proceder igualmente à sinterização do cerâmico. A peça é produzido por gravidade, vazio, pressão ou centrifugação. Depois de frio, o cerâmico é quebrado como ilustrado na fotografia da Figura 22. São cortados os alimentadores e os gitos, as peças são limpas usando jacto de areia ou de água e se necessário são executadas outras pequenas operações de acabamento.

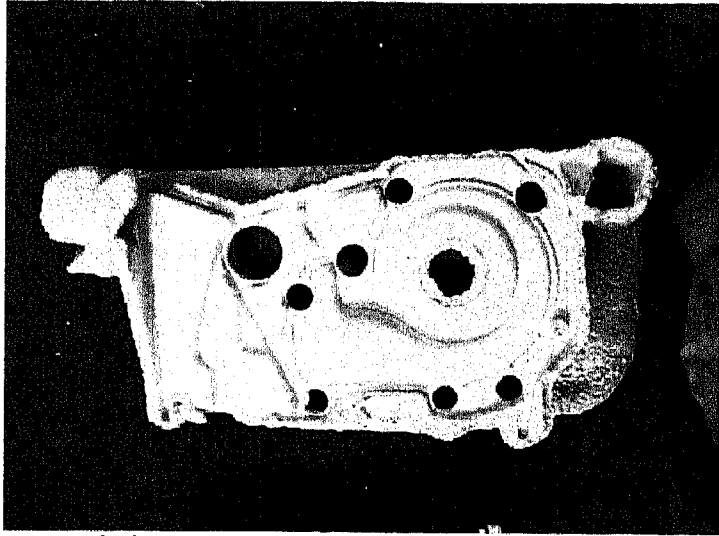


Figura 22 Carapaça cerâmica

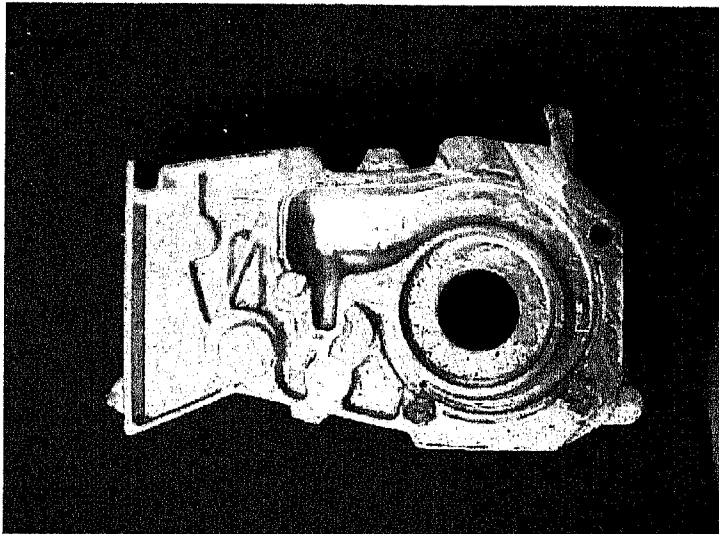


Figura 23 Peça metálica, obtida no INEGI/CETECOFF através de cera perdida.

Este processo tem como principal vantagem, relativamente às moldações cerâmicas, utilizar menor quantidade de cerâmico, e como inconvenientes, só permitir peças relativamente pequenas pois as paredes são finas e pouco resistentes, e o modelo em cera estar sujeito a empenos durante o processamento.

2.2.1.2 Processo Shell ou de Carapaça

Segundo Doyle [28], o processo shell é um tipo de fundição por moldação em areia que permite um detalhe fino devido à combinação de areias finas com resina plástica.

Ostwald [29] diz que o molde é composto por uma mistura de areia de sílica seca e resina fenólica. Carapaças de meias moldações são mantidas juntas para o vazamento. A areia, livre de argilas, é primeiro misturada com resina de ureia ou de fenol formaldeído. O modelo usado deve ser de metal, pois deve ser pré-aquecido a cerca de 230°C e coberto com silicone antes de ser colocado na caixa de vazamento. A caixa é então invertida durante 15 a 30 s antes de ser colocado na sua posição original. O molde, com uma carapaça 3 a 5 mm, é então colocado no forno e a carapaça cura 30 a 60 segundos até ficar rígida. Finalmente a carapaça é retirada do modelo através de um ejetor e os meios moldes juntam-se com braçadeira, adesivos de resina, ou outros dispositivos.

As vantagens da moldação com carapaça são boas tolerâncias 0,2% a 0,5%, baixo custo de acabamento e superfícies lisas. Não é necessária mão de obra muito qualificada e as exigências com as areias são baixas. A moldação por carapaça é rapidamente adaptada para processos automáticos. As desvantagens são que o processo requer modelos metálicos e equipamento bastante caro para aquecer os moldes.

2.2.1.3 Processo Shell Cerâmico

Este processo é em tudo semelhante ao processo de cera perdida e tem como origem o processo shell ou de carapaça, especialmente se for entendido tal como apresentado neste texto e não num sentido restrito. Apesar de ser uma combinação dos dois anteriores é aqui apresentado num capítulo separado.

Tradicionalmente, neste processo o modelo é feito de cera ou um plástico com baixo ponto de fusão. Frequentemente são unidos vários modelos formando um cacho.

O cacho é imergido repetidamente numa barbotina de cerâmico e fica coberto com material refractário. Este processo, é repetido até a carapaça ter de 4 a 13 mm de espessura. O modelo é então derretido e vazado para fora do molde e é seco sendo então levado ao forno a temperatura entre 980°C e 1095°C a fim de remover toda a humidade, material orgânico e a esta temperatura é feita a sinterização. O molde, livre de qualquer linha de apartação, normalmente é cheio imediatamente após a sua remoção do forno. A carapaça é partida e as peças são retiradas enquanto que se dá o arrefecimento. São obtidos bons acabamentos superficiais tanto com materiais ferrosos como não ferrosos. Tolerâncias de ± 0.13 mm são comuns.

Segundo Ostwald [29], este processo por vezes é feito com mercúrio congelado em vez de cera ou plástico de baixo ponto de fusão.

2.2.1.4 Fundição em Molde de gesso

Os gessos usados como revestimento de fundição secam depressa e têm porosidade adequada ao fabrico de moldações. Estes moldes são considerados não permanentes, pois normalmente são destruídos quando a peça fundida é removida.

São fabricadas modelos em latão isentos de maquinagem onde é assegurada uma tolerância apertada. Estes são montados em tabuleiros de dimensões standard. Antes de serem cobertos por gesso, são cobertos com um spray desmoldante. Para Ostwald [29], o gesso com endurecedores e agentes fixantes, que no entanto não especifica, é misturado em seco e de seguida é adicionada água. O gesso depois de pronto é então vertido nos modelos enquanto que se vibra ligeiramente o molde para assegurar que o gesso encha todas as cavidades pequenas, sendo em alguns casos vazado em vácuo. O gesso endurece em alguns minutos e é removido da caixa por meios mecânicos ou com o auxílio de vazio. Toda a humidade é retirada dos moldes quando passa por um forno a 815°C sobre um tapete rolante. Esta temperatura depende da formulação do gesso.

Além de ter porosidade adequada, os moldes de gesso têm a resistência e elasticidade para permitir alguma contracção do metal durante o arrefecimento.

Os moldes de gesso só são satisfatórios para ligas não ferrosas. Há uma grande variedade de peças pequenas feitas por este processo que inclui partes de avião, engrenagens pequenas, cames, manivelas, partes de bomba, bem como um vasto leque de peças com um grau de complexidade elevada. Tradicionalmente este processo é usado pela indústria de ourivesaria.

Uma das vantagens principais da moldação em gesso é a grande precisão dimensional resultante. Ao aliar às vantagens anteriormente apresentadas um acabamento superficial de elevada qualidade este processo permite competir com peças fundidas em areia que exigem maquinagem.

Devido à baixa condutividade térmica do gesso, o metal não arrefece tão rapidamente e é possível o fabrico de peças com secções muito pequenas. Quase não há tendência para porosidade interna em moldações de gesso, não havendo areia ou outras inclusões. Os moldes metálicos para temperaturas elevadas têm uma vida relativamente pequena; mas como os moldes de gesso só são usado uma vez a temperatura não é grande problema.

São possíveis tolerância de ± 0.1 mm para moldações simples. O processo é usado para pequenas peças e pequenas series.

Informações complementares sobre moldações de gesso podem ser encontradas na referência [31].

2.2.1.5 Processo de Endurecimento do Molde por CO₂

Este processo de endurecimento de moldes e machos usa CO₂ e um ligante de silicato de sódio. Por causa das vantagens inerentes ao rápido endurecimento da areia, este processo é usado em muitas fundições. O processo consiste em misturar areia de sílica limpa e seca, ou outro tipo de areia convencional com 3.5% a 5% de ligante de silicato de sódio.

O silicato de sódio (também conhecido como “water glass”[32]), é uma mistura de sílica (SiO_2), óxido de sódio (Na_2O) e água (H_2O), sendo portanto solúvel em água. Em proporções variáveis, é usada em fundição como aglomerante, já desde o início do séc. XX. Só mais recentemente foi descoberta a possibilidade de acelerar e intensificar o processo de endurecimento através da passagem de uma corrente de CO_2 , anidrido carbônico, através da areia com silicato, contida na caixa de moldação ou de machos.

O silicato, $m\text{SiO}_2$, $n\text{Na}_2\text{O}$, $p\text{H}_2\text{O}$ é definido pela relação m/n , que dá as proporções relativas de sílica e óxido de sódio e se designa por **módulo do silicato**. Silicatos do mesmo módulo poderão ainda encontrar-se dissolvidos em quantidade p de água diferentes, o que lhes confere densidades diferentes.

Com os teores em água usuais no mercado, o silicato poderá ter a consistência de um líquido de grande fluidez, de um líquido viscoso ou até de um sólido, sendo tanto menos viscoso quanto mais elevado o módulo do silicato, e tanto menos viscoso também quanto menor a percentagem de água.

Este processo pode ser usado em caixas de moldar ou caixas de machos, automaticamente ou à mão.

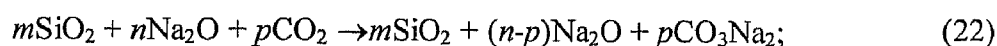
Quando a moldação está completa, é injectado CO_2 . Embora não haja unanimidade entre vários autores acerca do valor aconselhável, nota-se uma certa tendência para considerar pressões para a injeção do CO_2 de cerca de 0,1 MPa a 0,15 MPa [33]. A pressão à qual o gás carbônico é insuflado também é importante pela influência que exerce no seu próprio consumo.

Quando se faz passar uma corrente de CO_2 pela areia aglomerada com silicato, este endurece.

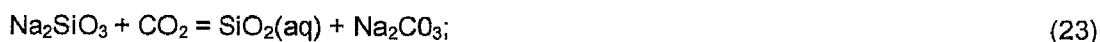
Se a passagem de gás se prolongar, nota-se uma perda de resistência adquirida, fenómeno designado em francês por “*surgazage*”.

Embora o mecanismo de endurecimento não seja ainda bem conhecido, parece poder atribuir-se a três fenómenos:

1. Reacção química complexa, mas que pode ser representada por uma das seguintes equações:



ou



Na equação(22) o módulo passa de m/n para $m/(n-p)$ com conseqüente aumento de viscosidade do silicato,

2. Desidratação do silicato por arrastamento de água pelo ar;
3. Formação de um gel constituído por uma rede de ácido silícico, contendo, intercalados, resíduos de soda e água, e que adere aos grãos de areia, ligando-os entre si.

O gel de sílica que é formado endurece e age como um cimento para ligar a areia. À medida que vai perdendo a água, o gel contrai, tornando-se mais compacto e de maior resistência. A partir de certo ponto, porém, a contracção é de tal modo forte que o gel aderente aos grãos de areia já não tem volume suficiente para estabelecer a ligação e a rede fatura, perdendo a resistência.

Apresentam-se pois, indícios de haver um estado de hidratação do gel que corresponde a um máximo de resistência, o que explica o fenómeno de “*surgazage*”

pelo arrastamento de água intercalada. A “surgazage” é sensível nos silicatos de módulo elevado.

No armazenamento das moldações continua a dar-se uma expulsão de água que poderá contribuir para aumentar a resistência, se o máximo não tiver ainda sido alcançado, caso contrário, a resistência diminuirá.

Tanto a velocidade de endurecimento como a resistência final obtida dependem do módulo do silicato e da sua diluição.

Com silicatos de módulo baixo a resistência inicial da mistura é reduzida, verifica-se que os máximos são alcançados com os módulos mais elevados, mas como corresponde a tempos de insuflação longos é um processo antieconómico.

Como o máximo de resistência não é normalmente atingido, não haverá uma degradação sensível por secagem suplementar, podendo as moldações insufladas serem armazenadas por alguns dias.

Aglomerando a areia com silicatos de módulo alto obtém-se elevadas resistências iniciais, presa rápida e observa-se uma tendência para a degradação da moldação ou macho por secagem, obrigando ao vazamento imediato. Além disso, os silicatos de módulo elevado são bastante viscosos, o que dificulta a operação de mistura com areia.

No aquecimento, a areia de silicato pode apresentar um aumento de resistência que alcança o máximo entre 200°C e 250°C, este aumento de resistência é atribuído à perda de água do silicato e só se verifica se a insuflação não foi até ao ponto de hidratação ideal do gel. A resistência baixa em seguida, mas a cerca de 600°C 800°C, dá-se o início do amolecimento e fusão do silicato. No arrefecimento a partir destas temperaturas, aparecem na areia resistências muito elevadas, que são justificadas pela vitrificação do silicato.

Como consequência do que foi dito a areia de silicato é de abate difícil. O amolecimento facilita a penetração do metal dando às peças de cobre e de ferro um acabamento deficiente se a moldação ou macho não forem convenientemente pintados.

O método de introduzir o gás, importante para o sucesso do processo, deve ser simples, rápido e uniforme ao longo da moldação de areia, e deverá ser fácil de aplicar. O tempo para endurecer um molde pequeno ou de tamanho médio (alguns kg) é de 15 a 30 s. Para moldações pequenas pode ser usado um pequeno funil colocado em cima da moldação, conseguindo-se desta forma uma distribuição do gás pela moldação e obrigando-o a percorrer todo o volume. Moldes maiores podem ser endurecidos colocando uma tampa em cima do molde, e colocando tubos pequenos no molde por onde entra o gás, ou introduzindo o gás num furo deixando o molde descoberto permitindo a saída deste.

Um molde endurecido por CO_2 pode ser feito rapidamente, e não é requerido forno.

Alguns ligantes de silicato de sódio modificado permitem a fixação sem CO_2 . Carvão na quantidade de 2%, é o elemento aditivo mais usado para melhorar a desmoldação e a remoção de areia da moldação. A maioria das areias podem ser retiradas com relativa facilidade se forem adicionados ésteres orgânicos na mistura. Açúcar até 12% pode ser adicionado como um agente de desarranjo para assim desfazer o macho mais facilmente após a solidificação. A areia é usada de novo ao se adicionar aproximadamente 30% de areia nova.

Os moldes têm uma vida de armazenamento relativamente pequena.

2.2.1.6 Processo Shaw

O processo Shaw usa uma mistura de areia, silicato de etilo hidrolizado, e outros ingredientes que permite retirar a moldação do molde. Uma vez removido é incendiado para queimar todos os elementos voláteis. Durante este processo o cerâmico desenvolve uma estrutura de microfissuração, isto é, uma rede tridimensional de fissuras microscópicas induzidas pela rápida evaporação de álcool no cerâmico e por reacção de fase sólida [2]. De seguida é colocado no forno onde é aquecido a temperaturas muito elevadas obtendo-se um molde rígido com bom acabamento superficial, permeável e de alta qualidade. O molde está pronto para ser utilizado. O processo Shaw é adaptável a formas complexas, delicadas, e com detalhes finos, os modelos podem ser reutilizáveis, sendo susceptíveis de automatização. Este processo é um processo relativamente caro e demorado.

Este processo admite uma variante chamada de **Shaw compósito**, que consiste numa casca cerâmica e “back-up” (enchimento) de chamote - barro refractário calcinado a temperatura elevada[2]. Devido à importância que esta variante poder ter no presente trabalho é de seguida tratada num sub capítulo próprio.

O processo **Unicast** pode ser considerado como uma variante deste. A diferença é que utiliza como meio estabilizador a imersão da peça durante um determinado período de tempo numa solução estabilizante, vulgarmente álcool etílico. Por vezes um processo misto que consiste em estabilizar a moldação molhando com álcool seguido de ignição. Mais detalhes sobre a obtenção de peças deste tipo pode ser encontrado na referência [14]

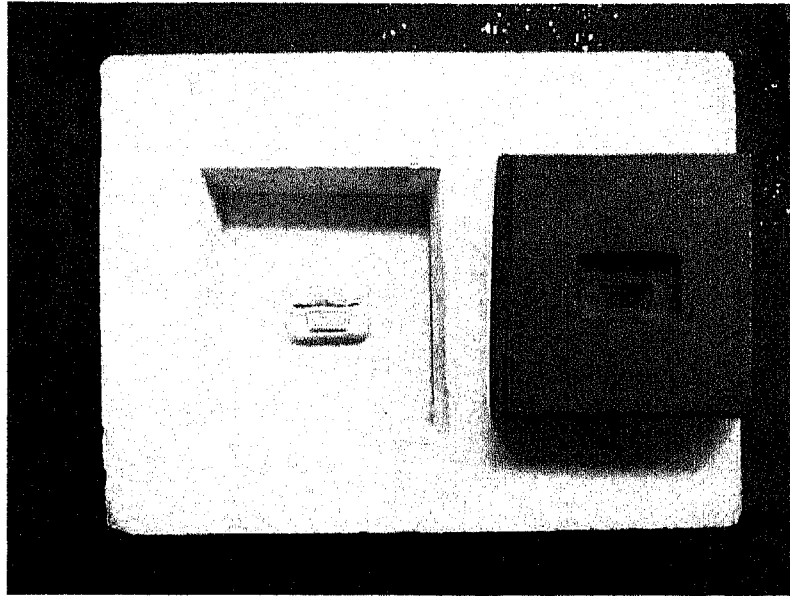


Figura 24 Peça (ferramenta) obtida no INEGI/CETECOFF, por processo misto **Shaw/Unicast**. Embora o molde cerâmico não tenha sido imerso em álcool, foi molhado para de parar a reacção de gelificação antes de se provocar a ignição.

2.2.1.7 Processo Shaw Compósito

Para este processo são necessários quatro moldes, dois para a parte superior e dois para a parte inferior da caixa de moldação. Para produzir uma das partes, seja a superior, é necessário um molde de tamanho superior que vai moldar a chamote e um com as dimensões adequadas para moldar o revestimento cerâmico [34].

A mistura refractária que constitui o enchimento pode ser chamote ligada com silicato de sódio. Ping [38], refere que foi utilizado com êxito uma camada de fosfato

para ligar $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ calcinado, de modo a evitar o amolecimento do silicato de sódio a alta temperatura.

Após se proceder ao vazamento da chamote é habitual fazerem-se pequenos furos que vão permitir a passagem do CO_2 , passagem esta necessária ao endurecimento. Este aspecto é tratado no capítulo 2.2.1.5 página 87.

A face cerâmica é feita de acordo com o processo descrito no capítulo anterior, tendo o cuidado especial de usar um cerâmico com mistura de pós que dê o acabamento desejado e simultaneamente com grande fluidez afim de reproduzir fielmente o modelo. Para ajudar nesta operação pode ser utilizado vácuo e/ou uma mesa vibratória.

2.2.1.8 Moldes Fabricados com Outros Materiais

Vários materiais como borracha, papel, e madeira podem ser usados para moldes para ligas de baixo ponto de fusão. São fabricadas pequenas jóias de fantasia e artigos semelhantes em moldes de borracha. Uma liga de 98% estanho, 1% cobre, e 1% antimónio é frequentemente usado neste tipo de trabalho.

2.3 MATERIAIS COMPÓSITOS

Compósito é toda a mistura de dois ou mais materiais, que diferem na forma e/ou na composição, a uma escala macroscópica, consistindo, normalmente, numa ou mais fases descontínuas, embebidas numa fase contínua.

Os compósitos estruturais, são os materiais que contêm um reforço suportado por uma fase contínua, a matriz. Nos compósitos os constituintes mantêm as suas identidades, isto é, não se dissolvem um no outro apesar de actuarem em conjunto. Normalmente os seus componentes podem ser fisicamente identificados e exibem uma interface entre si.

A palavra compósito pode ainda ter um significado mais restrito pois pode-se falar de uma estrutura multicamada ou laminado, formada por dois ou mais compósitos, no sentido clássico, e uma (ou mais) interface. Pode-se então dizer que se está em face de um compósito heterogéneo, que será destinado a uma aplicação específica e a satisfazer um conjunto específico de propriedades. Os compósitos surgem como forma de enfrentar os desafios que vão aparecendo, não só na área da fundição mas também em domínios como os biomateriais, onde se exige propriedades diferentes ao longo de toda a estrutura e com características bem determinadas. Os compósitos de uma maneira geral têm a vantagem de exibirem globalmente melhores propriedades que qualquer dos seus constituintes.

O verdadeiro desenvolvimento dos compósitos modernos iniciou-se em 1935 [27] com o aparecimento no mercado de filamentos de fibras de vidro, que levou à

criação de plásticos reforçados com fibras de vidro. O primeiro avião, usando esta tecnologia, foi construído por volta de 1942. Com o aparecimento nos anos 50 de várias fibras, várias resinas e a um preço acessível, apareceram os cascos de barcos, carroçarias de automóveis, cabinas de camiões, etc..

Nos anos 60 e início dos anos 70 dá-se o desenvolvimento das fibras de aramida, vidro e carbono conjuntamente com o desenvolvimento de resinas fenolicas, epoxidas, etc..

Pode-se falar de várias classes de compósitos avançados estruturais, que podem ser divididos da seguinte maneira (1) Compósitos de Matriz Polimérica (PMC's), Compósitos de Matriz Metálica (MMC's), , Compósitos de Carbono - Carbono (CCC's), Compósitos Intermetálicos (IMC's), Compósitos Híbridos e Compósitos de Matriz Cerâmica (CMC's).

2.3.1.1 Compósitos de Matriz Cerâmica

Os Compósitos de Matriz Cerâmica, tem vindo a evoluir rapidamente dadas as variadíssimas aplicações que possibilitam. Estes materiais oferecem perspectivas de melhoramento substanciais, sobre os materiais homogéneos convencionais, e novos limites para o seu uso em termos de elevada resistência, combinada com altas temperaturas de trabalho. Actualmente, o principal problema a resolver, para a maioria dos sistemas, é o desenvolvimento de técnicas de fabrico rápidas, com baixo custo e propriedades adequadas[39].

Os compósitos de matriz cerâmica têm uma resistência natural a altas temperaturas, embora como já foi referido, têm uma limitação muito grande que é a sua grande tendência à fractura frágil. A incorporação de um reforço, por exemplo,

fibras cerâmicas numa matriz cerâmica, pode atrasar a ruptura através da propagação da fissura na interface matriz fibra.

Os compósitos de matriz cerâmica têm potencial para aplicações a altas temperaturas, na ordem dos 1600 °C.

Segundo Schwartz[27], os materiais da matriz podem ser divididos em quatro grupos: Cerâmicos vítreos tais como o aluminossilicato de lítio, óxidos como a alumina e a mulite, nitretos como o nitreto de silício, Si_3N_4 , e carbonetos como carboneto de silício SiC.

O grande desenvolvimento dos compósitos cerâmicos deve-se à influencia dos outros sistemas de compósitos. A maioria das técnicas básicas foram adaptadas para acomodar a diferença de materiais e as diferentes necessidades exigidas a estes especialmente o seu comportamento a altas temperaturas.

2.4 MATERIAIS UTILIZADOS PARA VAZAMENTO EM MOLDAÇÕES CERÂMICAS

A maioria dos metais de uso corrente podem ser vazados em moldações cerâmicas. No entanto alguns metais e suas ligas são de utilização mais comum neste tipo de moldações. Como exemplos de ligas ferrosas temos os aços (ao carbono, baixa liga, inoxidáveis, ferramenta, etc.) e os ferros fundidos. Algumas das ligas não ferrosas são as de alumínio, cobre, níquel, titânio, etc.. Como é de prever, a liga a vazar vai ter muita influência na escolha dos materiais cerâmicos para o fabrico da moldação não só devido à temperatura do próprio vazamento como devido a contracções na solidificação e arrefecimento.

Os ferros fundidos cinzentos são tipicamente vazados a temperaturas da ordem dos 1275 a 1355 °C [34], dependendo também do tipo de molde utilizado e da própria peça.

Para se ter uma ideia da temperatura de vazamento, em molde permanente, para ligas não ferrosas, por exemplo a temperatura de vazamento do alumínio é cerca de 675 a 790 °C [34], podendo no caso de peças finas subir para os 845 °C. Ligas de magnésio são vazadas entre 705 e 790 °C aproximadamente. Ligas de cobre são vazadas entre 950 a 980 °C, caso de bronzes ligados com alumínio ou magnésio em peças grossas, e 1370 a 1480 °C no caso de ligas cobre níquel.

A ligas de cobre berílio C82800¹, tem temperatura de fusão de 860 a 930 °C e temperatura de vazamento, para o caso de peças finas de 1040 a 1150 °C, no caso de peças espessas de 965 a 1040 °C [35].

Peças espessas em C81400², são vazadas entre 1220 e 1260 °C.

No caso de uma moldação cerâmica para produção de coquilha em cobre berílio para o fabrico de torneiras metálicas, dever-se-à prever, à partida, que terá de suportar temperaturas superiores a 1000 °C

O INEGI/CETECOFF tem vindo a utilizar ligas Cu-Be para obtenção, por fundição de precisão de moldes metálicos. Estas ligas possuem:

- Valores elevados de propriedades mecânicas (após tratamento térmico podem ser obtidas tensões limites de elasticidade de cerca de 1040 MPa e durezas de 38 a 47 HRC).
- Boas propriedades de fundição.
- Elevada condutividade térmica.

O teor em Be é determinante, já que teores elevados destes elementos originam temperaturas de vazamento mais baixas, melhor fluidez e resistência mais elevada [43].

As ligas Cu-Be são susceptíveis de tratamento térmico c/ aumento significativo das propriedades mecânicas [36].

¹ C82800 – (%) Cu 96.6; Si 0.3; Be 2.6

² C81400 – (%) Cu 99.1; Be 0.6

Tem sido experimentada uma liga, designada de TM, com composição idêntica à liga C82800, mas com preço mais acessível e que permite fabricar moldes metálicos em Cu-Be com propriedades adequadas e custos significativamente inferiores. A liga TM tem a composição química indicada na .

Composição Química (% em peso)		
	Liga C82800	Liga TM
Zn	0.013	0.055
Fe	<0.002	0.026
Ni	0.007	0.313
Si	0.25	0.052
Al	<0.005	0.055
Be	2.83	1.53
Co	0.78	---



3 TRABALHO EXPERIMENTAL

3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo são descritos os ensaios realizados que permitiram obter os resultados necessários para o fabrico de moldações cerâmicas compósitas com propriedades adequadas para a obtenção de ferramentas metálicas. Para tal procedeu-se ao fabrico de diferentes tipos de provetes que serão de seguida descritos. Na parte final será descrito o procedimento adoptado para obter a moldação cerâmica compósita na qual foi vazada uma liga de Cu-Be. A moldação metálica assim obtida é uma coquilha que será utilizada no fabrico de torneiras.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS NO FABRICO DAS MOLDAÇÕES COMPÓSITAS

3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS

Em fundição, o material que garanta a resistência mecânica adequada deve ter um preço acessível e ser passível de utilização com uma técnica de produção rápida e tão simples quanto possível, com descrito no capítulo 2.1.3. O material cerâmico que fica em contacto com o metal fundido deve suportar a temperatura de vazamento dos diferentes tipos de ligas metálicas susceptíveis de serem vazados em moldações cerâmicas (ver 2.4)

Uma vez que com este trabalho se pretende desenvolver uma metodologia completa que permita obter ferramentas metálicas por vazamento em moldações cerâmicas compósitas, e considerando o espaço de tempo que havia para o fazer, optou-se por seleccionar materiais com os quais já existia alguma experiência no INEGI/CETECOFF e que em face das suas características ofereciam à partida algumas garantias de sucesso e eram facilmente disponibilizados para este trabalho.

Para o material cerâmico que ficará em contacto com o metal liquido foi seleccionado o zircão ($ZrSiO_4$), uma vez que este material resiste a temperaturas tão elevadas como as de vazamento do aço. No caso de se vazarem ligas com pontos de fusão mais baixos pode-se optar, por questões económicas, por combinações de materiais, por exemplo misturas de Molochite (constituída por mulite e sílica amorfa) e zircão.

Para o “back-up” (enchimento), o qual é constituído por um material cerâmico grosseiro, seleccionou-se a Molochite e a areia de sílica, que são materiais relativamente baratos e fáceis de conformar.

As partículas de zircão de diferentes granulometrias foram ligadas com um ligante do tipo silicato de etilo hidrolizado. Os grossos, foram ligados com silicato de sódio, que posteriormente foi endurecido com CO₂.

3.2.2 MOLOCHITE

A Molochite, mistura de 55% de mulite ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) com 45 % de sílica amorfa (SiO_2), a utilizar no fabrico dos provetes e posteriormente na moldação, foi produzida pela ECC International (Inglaterra), tem o nome comercial de chamote grosseira de Molochite 3/16-8 e Molochite -8, que durante este trabalho serão designadas respectivamente por **Molochite 3/16-8** e **Molochite 0-2**, por ser esta a designação normalmente utilizada no laboratório.

Tabela 8 Análise granulométrica da Molochite 3/16-8 e 0-2 [37]

MOLOCHITE		
Tamanho nominal (mm)	3/16-8	-8
	2.00 a 4.75 mm	0 a 2.00 mm
6.70	100	
2.00	9	98
1.18	2	83
1.00	1	76
0.85		65
0.71		54
0.50		36
0.425		30
0.355		25
0.300		21
0.250		17
0.180		11
0.150		9
0.125		7
0.075		4

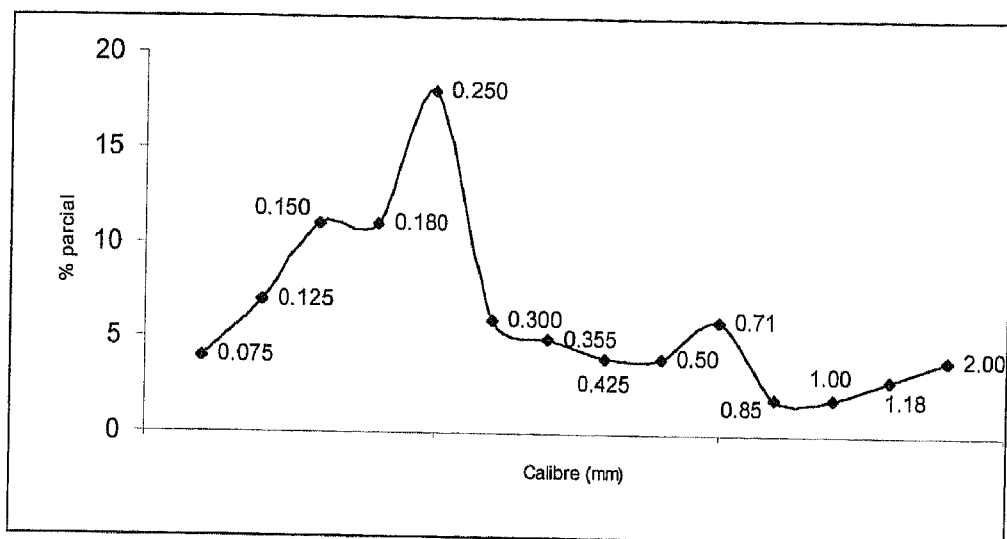


Figura 25 Análise granulométrica da Molochite 0-2. % parcial.

A análise da Tabela 8, permite verificar que a Molochite 0-2 tem grande quantidade de partículas de pequenas dimensões, ao contrário da Molochite 3/16-8. O gráfico da Figura 25 evidencia a quantidade de partículas de pequenas dimensões existentes na Molochite 0-2. Esta diferença deve significar que moldações produzidas com Molochite 0-2 tenham maior densidade e maior resistência, mas possivelmente piores propriedades para a ligação à camada de zircão.

As especificações do fabricante encontram-se descritas nas Tabela 9 a

Tabela 11.

Tabela 9 Análise Química da Molochite [37].

Análise Química	% Mássica
SiO ₂	54.5
Al ₂ O ₃	42.0
Fe ₂ O ₃	1.1
TiO ₂	0.07
CaO	0.06
MgO	0.31
K ₂ O	2.0
Na ₂ O	0.1

Tabela 10 Análise de difração de Raio X da Molochite

Análise Mineralógica por difracção de Raios-X	% Mássica
Mulite	55
Sílica Vítrea	45

Tabela 11 Coeficiente de expansão térmico da Molochite

Coeficiente Térmico de Expansão Linear (20°C –1000°C)	$4.44 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
--	--

A densidade real das matérias primas foi determinada com picnómetros utilizando o procedimento descrito anteriormente sendo o seu resultado apresentado no capítulo *Densidade*.

Não foi determinada a composição química da Molochite utilizada neste trabalho, 3/16-8 e 0-2. No entanto foi determinada, na Universidade de Aveiro, a composição química de Molochites do mesmo fornecedor, embora com outras granulometrias (16/30 e 30/80) no âmbito de outros trabalhos a decorrer no INEGI/CETECOFF. Não é de prever que a Molochite utilizada seja significativamente diferente das estudadas e por esse motivo estas análises são apresentadas na Tabela 12. Em trabalhos futuros será de realizar análises químicas às Molochites 3/16-8 e 0-2.

Tabela 12 Composição química da Molochite 16/30 e 30/80. Esta Molochite não foi utilizada neste trabalho. Ensaio realizado na Universidade de Aveiro

Molochite	Composição Química	
	(% mássica)	
	Fornecedor	Ensaio
16/30	54,5 SiO ₂	51,17 SiO ₂
	42,0 Al ₂ O ₃	44,21 Al ₂ O ₃
	1,1 Fe ₂ O ₃	1,08 Fe ₂ O ₃
	0,07 TiO ₂	0,10 TiO ₂
	0,06 CaO	0,04 CaO
	0,31 MgO	0,33 MgO
	2,0 K ₂ O	2,24 K ₂ O
	0,1 Na ₂ O	0,42 Na ₂ O
		0,17 P ₂ O ₅
		0,01 MnO
30/80	54,5 SiO ₂	51,05 SiO ₂
	42,0 Al ₂ O ₃	44,07 Al ₂ O ₃
	1,1 Fe ₂ O ₃	1,07 Fe ₂ O ₃
	0,07 TiO ₂	0,11 TiO ₂
	0,06 CaO	0,05 CaO
	0,31 MgO	0,32 MgO
	2,0 K ₂ O	2,07 K ₂ O
	0,1 Na ₂ O	0,12 Na ₂ O
		0,17 P ₂ O ₅
		0,01 MnO

A análise desta tabela permite concluir que as partículas de Molochite possuem pequenas variações na composição química, relativamente à indicada pelo fabricante, essencialmente % sílica e % alumina. O facto de as diferenças, entre os dois tipos de Molochite analisados, serem relativamente pequenas permite concluir que as Molochites empregues neste trabalho não terão composições significativamente diferentes das indicadas pelo fabricante.

3.2.3 AREIA DE SÍLICA

A areia de sílica utilizada nos ensaios foi a URPOL (Portugal), AFS 55/60, e que é vulgarmente utilizada para o fabrico de machos e moldações em areia aglomeradas.

3.2.4 SÍLICATO DE ZIRCÓNIO

O silicato de zircónio utilizado tem várias origens, variando ligeiramente a composição química de acordo com o fornecedor.

Foram realizados ensaios, na Universidade de Aveiro, para a determinação da composição química do silicato de zircónio. Os resultados são apresentados na Tabela 13 e seguintes.

A areia de silicato de zircónio foi fornecida por CERQUIM Portugal, sendo produzida pela empresa Mário Pilato - Espanha, A farinha de silicato de zircónio 325 Mesh tem o mesmo fornecedor e produtor. A farinha de silicato de zircónio 200 Mesh foi fornecida por FOSECO Portugal e produzida por Kreutz.

Tabela 13 Análise da variação da composição química da areia de silicato de zircónio.

Silicato de Zircónio	Composição Química (% Mássica)	
	Fornecedor	Ensaio
Areia de Silicato de Zircónio Mário Pilato Cerquim	64,4 ZrO ₂	68,01 ZrO ₂ + HfO ₂
	1,22 HfO ₂	
	32,55 SiO ₂	26,76 SiO ₂
	0,85 Al ₂ O ₃	0,49 Al ₂ O ₃
	0,06 Fe ₂ O ₃	0,05 Fe ₂ O ₃
	0,09 TiO ₂	0,15 TiO ₂
	0,12 P ₂ O ₅	0,59 P ₂ O ₅
		0,01 CaO
		3,22 MgO
		<200 ppm MnO

Tabela 14 Análise da variação da composição química da farinha de silicato de zircónio 325 mesh

Silicato de Zircónio	Composição Química (% Mássica)	
	Fornecedor	Ensaio
Farinha de Silicato de Zircónio - 325 Mário Pilato Cerquim	64,4 ZrO ₂	68,37 ZrO ₂ + HfO ₂
	1,2 HfO ₂	
	32,5 SiO ₂	26,97 SiO ₂
	0,9 Al ₂ O ₃	0,38 Al ₂ O ₃
	0,06 Fe ₂ O ₃	0,05 Fe ₂ O ₃
	0,13 TiO ₂	0,08 TiO ₂
	0,14 P ₂ O ₅	0,57 P ₂ O ₅
		0,01 CaO
		3,18 MgO
		< 200 ppm MnO

Tabela 15 Análise da variação da composição química da farinha de silicato de zircônio 200 mesh

Silicato de Zircônio	Composição Química (% Mássica)	
	Fornecedor	Ensaio
Farinha de Silicato de Zircônio - 200 Kreutz Foseco	64,4 ZrO ₂	67,07 ZrO ₂ + HfO ₂
	32,5 SiO ₂	27,3 SiO ₂
	0,5 Al ₂ O ₃	0,96 Al ₂ O ₃
	0,07 Fe ₂ O ₃	0,11 Fe ₂ O ₃
	0,13 TiO ₂	0,16 TiO ₂
		0,6 P ₂ O ₅
		0,1 CaO
		3,2 MgO
	< 200 ppm MnO	

A análise destas tabelas permite observar diferenças muito significativas entre a composição química indicada pelo fornecedor e a realmente fornecida. Por exemplo a % de SiO₂ varia cerca de 5% entre o indicado e o fornecido. Sendo a sílica um componente que entra na composição de quase todas as matérias primas utilizadas, pode significar que, trabalhos similares utilizando matéria prima de outros fornecedores produzam resultados diferentes.

Foi realizada a análise granulométrica dos três tipos de silicato de zircônio, Mesh –325, Mesh –200 e areia de silicato de zircônio, que se apresenta nas Tabela 16 a 18.

Tabela 16 Distribuição granulométrica da areia de silicato de zircônio

Distribuição granulométrica da areia de silicato de zircônio					
% <	10	25	50	75	90
Tamanho (μm)	117.8	138.2	167.3	203.8	242.9

Tabela 17 Distribuição granulométrica do silicato de zircônio –200 Mesh

Distribuição granulométrica do silicato de zircônio –200 Mesh					
% <	10	25	50	75	90
Tamanho (μm)	0.567	6.067	24.99	50.41	75.63

Tabela 18 Distribuição granulométrica do silicato de zircônio –325 Mesh

Distribuição granulométrica do silicato de zircônio –325 Mesh					
% <	10	25	50	75	90
Tamanho (μm)	0.312	2.202	12.62	29.71	45.48

Da análise das tabelas anteriores pode-se concluir que a areia de zircão tem a quase totalidade das partículas com diâmetros compreendidos entre 100 e 250 μm . O zircão –200 tem grande parte das partículas entre 6 e 75 μm e o zircão –325 entre 2 e 45 μm estando dentro dos valores previstos (200 Mesh - 75 μm , 325 Mesh - 45 μm).

3.2.5 SILICATO DE SÓDIO

O silicato de sódio utilizado foi o aglomerante L7 (ref. 3000707) da FUNDIPOR Portugal. Apresenta-se sob a forma de uma solução transparente e viscosa. O silicato de sódio tem propriedades adesivas e é muito solúvel em água, no entanto, no estado sólido dissolve-se lentamente.

3.2.6 SÍLICATO DE ETILO HIDROLIZADO

O silicato de etilo utilizado foi o TES 40 da WACKER Alemanha [40], [41] e [42]. O Silicato TES 40 tem aproximadamente, densidade 1.06, 41 % de SiO_2 , viscosidade 5 mPa.s e no máximo 0,001 de ácido clorídrico.

O silicato de etilo para possuir as propriedades ligantes necessita de ser hidrolizado. A hidrólise foi realizada tendo em conta as indicações do fornecedor.

1. Começando com o álcool etílico a 96°, 100 partes em peso.
2. Pesar 9 partes de água destilada.
3. Pesar 0,2 partes de ácido sulfúrico concentrado a 96 %.
4. Pesar o silicato de etilo TES 40, 100 partes.
5. Misturar o ácido sulfúrico com a água destilada. Agitar
6. Misturar o álcool à solução anterior. Agitar
7. Misturar a solução anterior ao silicato de etilo, previamente pesado.
Agitar durante algum tempo até se notar um aumento de temperatura.
8. Deixar repousar pelo menos 24 horas, num recipiente fechado.

3.3 FABRICO DE PROVETES

3.3.1 PROVETES PARA ENSAIO DE FLEXÃO, CHOQUE TÉRMICO, DUREZA E DISTORÇÃO

Os ensaios em provetes têm como objectivo avaliar as características dos materiais, de forma mais rápida e económica do que no caso de se testarem peças. Para que os ensaios em provetes tenham interesse, devem representar da forma mais fiel possível as condições de serviço.

Para que os resultados dos ensaios possam ser facilmente comparados, deve-se sempre que possível utilizar provetes e métodos normalizados.

Assim, pensou-se utilizar provetes com as dimensões recomendadas, para os ensaios à flexão, por algum dos organismos internacionais: ASTM, MIL dos Estados Unidos, DIN da Alemanha, JIS do Japão ou pelas normas AFNOR Francesas.

A Figura 27, apresenta as dimensões normalizadas dos provetes segundo diferentes normas. A análise destas dimensões permite concluir que nos casos em que seria tecnicamente possível o seu fabrico estes não seriam representativos das peças reais dado que apresentam dimensões muito reduzidas quando comparadas com as dimensões das partículas, a Figura 26 ilustra o tamanho das partículas.

Apesar de a maioria dos dados existentes sobre características dos materiais refractários serem referentes a provetes ASTM C1161 tipo B com equivalência nas normas: MIL-STD-1942(MR), JIS 1601, DIN 51-110-1 e B41-104, teve-se que optar por um modelo não normalizado. Os provetes teriam obrigatoriamente que conter na

sua secção recta transversal um numero significativo de partículas. Com os provetes acima referidos apenas algumas partículas, ou mesmo só uma, de chamote de Molochite 3/16-8 estariam nessa secção, pois o comprimento máximo de uma partícula pode ultrapassar os 8 mm, Figura 26, quando a secção recta do provete ASTM C 1181-C é de apenas (altura x base) 6x8 mm.

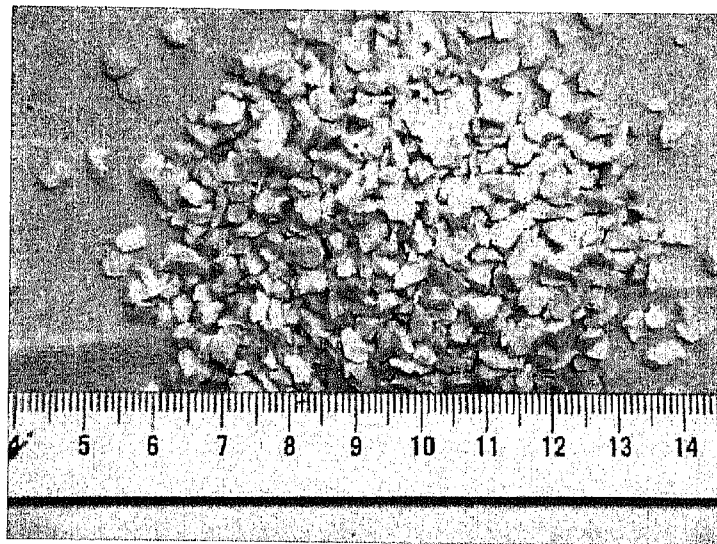


Figura 26 Molochite 3/16-8 utilizada neste trabalho.

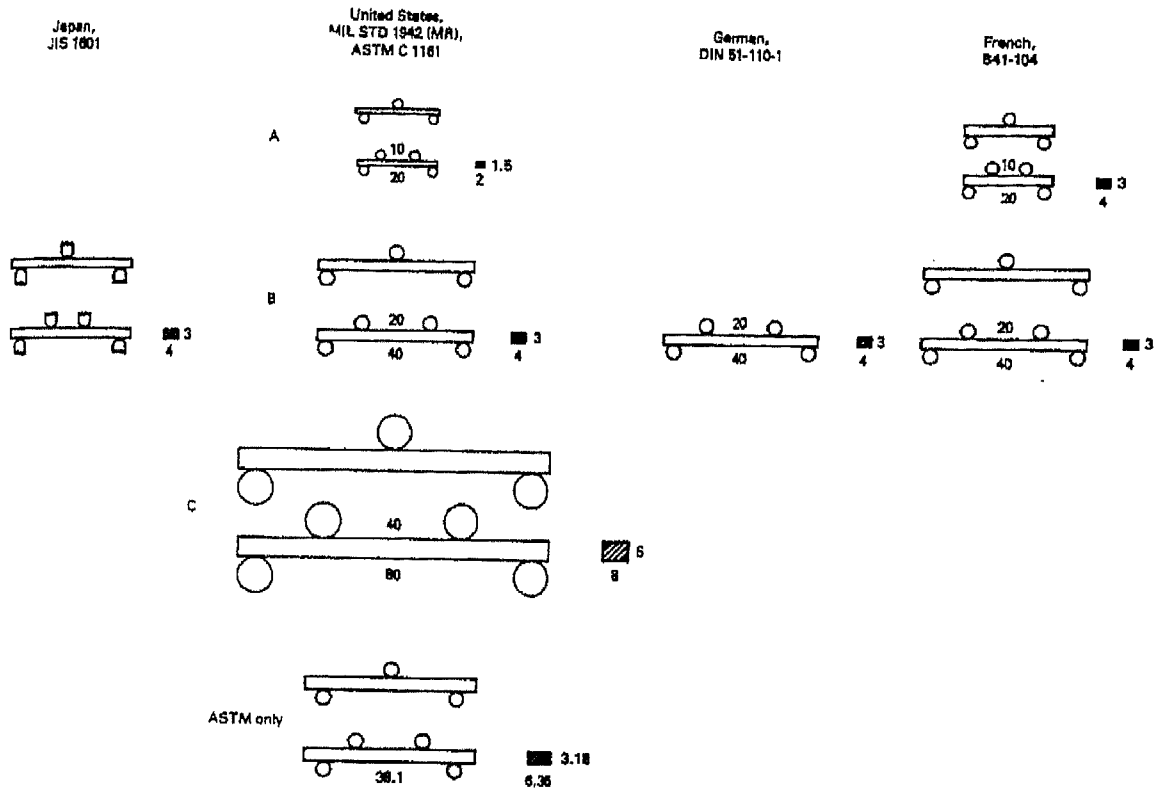


Figura 27 Ensaio de flexão normalizados, medidas em mm [20]

Devido a estas dificuldades, no INEGI/CETECOFF, utilizam-se provetes com dimensões (comprimento x largura x espessura) 100x40x20 mm.

Para o fabrico dos primeiros provetes utilizou-se o molde da Figura 28, que é constituído por placas em acrílico e divisões em silicone.

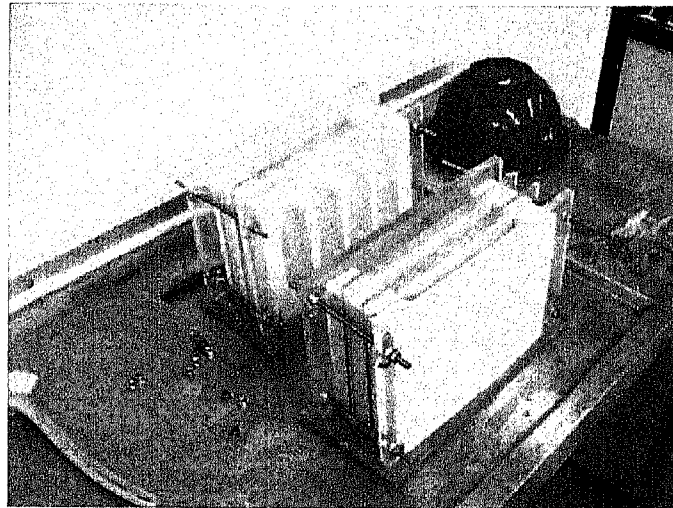


Figura 28 Caixas utilizadas no fabrico dos provetes (12 provetes em cada caixa de 100x40x20 mm).

Rapidamente se verificou que este molde não era o adequado para o fabrico de provetes compósitos. Tornava-se muito difícil o fabrico de provetes com Chamote de Molochite (3/16-8) devido à dificuldade de encher o molde, as partículas são de grandes dimensões e a mistura tem pouca fluidez.

Verificou-se ser impossível fabricar provetes compósitos, utilizando este molde, de forma a simular as condições de serviço, Figura 29, isto é, uma base em chamote e uma cobertura significativamente mais fina de acabamento.



Figura 29 Esquema do provete na posição de serviço. A camada de acabamento estará em contacto com o metal líquido. A base em chamote destina-se a suportar grande parte dos esforços mecânicos.

Desenvolveram-se então dois moldes que permitem obter os provetes compósitos em duas etapas de fabrico. As figuras seguintes mostram a forma de obter os moldes em silicone que permitem produzir 12 provetes em chamote ligada com silicato de sódio e endurecida com CO₂.



Figura 30 Modelo em madeira foi cheio com silicone e deu origem ao Molde (parte I) destinado ao fabrico de provetes em chamote.

Estes novos moldes permitem fabricar provetes compósitos de modo sequencial, isto é, utilizando o molde I fabricam-se os provetes com os grossos (Molochite ou areia de sílica). Este molde produzirá no provete um pequeno encaixe destinado a mante-lo suspenso no molde II onde se realizará a fase seguinte.

Posteriormente no molde II são colocados os provetes provenientes do molde I, como ilustrado na Figura 34, ficando suspensos com 5 mm livres destinados ao enchimento de zircão Figura 35. A barbotina de zircão é então vazada, com a ajuda de alimentadores que a levam para a parte inferior do provete previamente fabricado, seguindo o sentido das setas indicado na Figura 31, estabelecendo uma ligação entre os dois tipos de materiais. É este tipo de ligação estabelecido entre os dois materiais que vai ser importante para garantir a integridade das moldações cerâmicas compósitas durante o seu manuseamento.

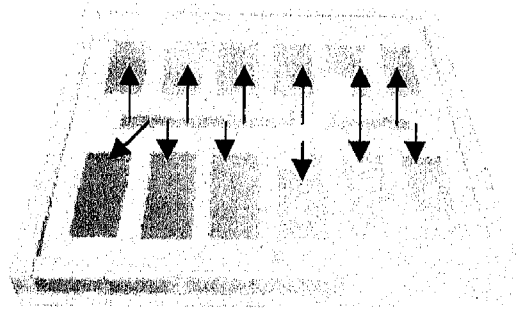


Figura 31 Molde (parte II). As setas indicam o trajecto percorrido pela barbotina durante o enchimento para fabrico dos provetes compósitos.

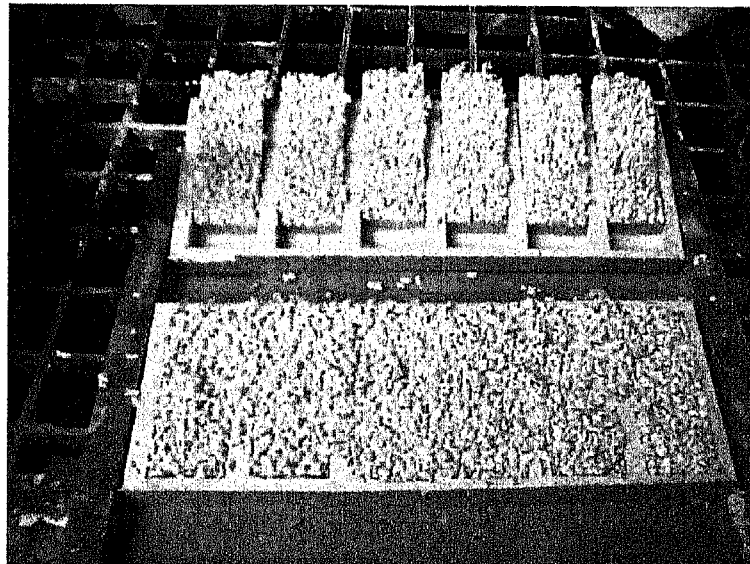


Figura 32 Provetes em chamote (12 provetes com 100x40x25 mm) obtidos no molde de silicone.

A Figura 33 representa o molde para obtenção dos provetes compósitos. A Figura 34 mostra a colocação dos provetes em chamote no molde para de seguida se vazarem a barbotina cerâmica.

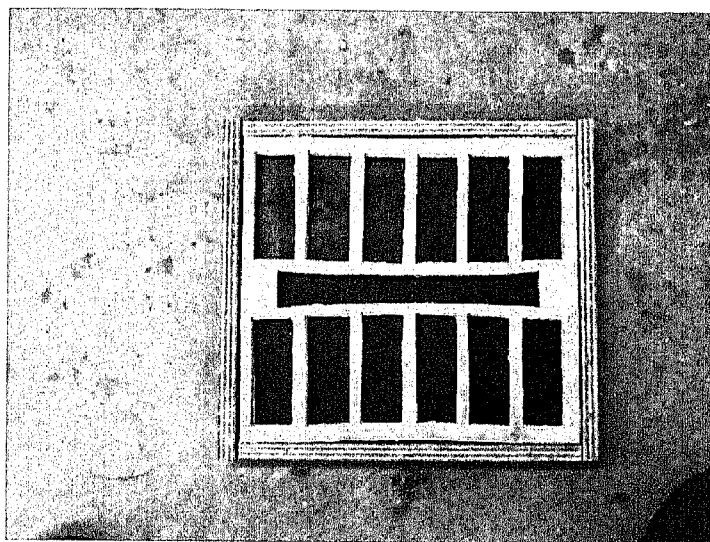


Figura 33 Molde (parte II) destinado ao fabrico de provetes cerâmicos compósitos



Figura 34 Molde (parte II) destinado ao fabrico de provetes cerâmicos compósitos. Estão colocados provetes no molde.

A camada de barbotina destinada, ao acabamento na moldação cerâmica compósita, deverá ter entre aproximadamente 5 e 15 mm, conforme exposto no capítulo *Moldações Compósitas*. Para que o provete representasse a moldação cerâmica compósita foi necessário definir a espessura da camada de acabamento. Optou-se então por seleccionar 5mm, dado que valores mais baixos poderiam não ser suficientes para criar uma zona com comportamento típico do cerâmico. Por outro lado, se a espessura fosse maior que 5 mm, esta seria demasiado desproporcionada relativamente à secção do provete compósito.

A Figura 35 mostra a vista inferior do molde com um provete em chamote, sendo visível a folga de 5 mm correspondente ao enchimento a realizar com barbotina que gerará o provete compósito.

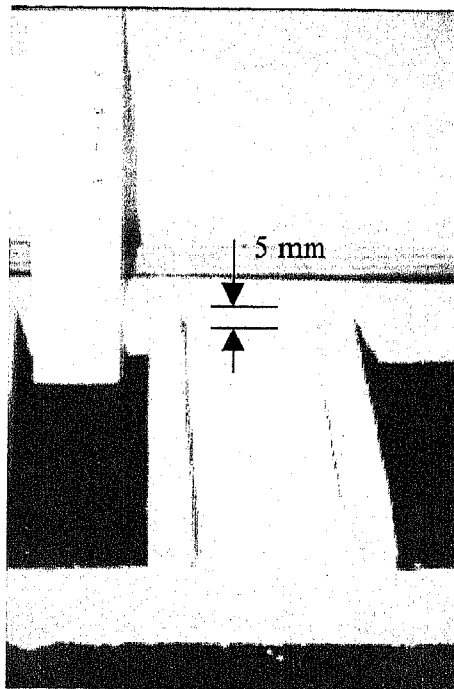


Figura 35 Vista inferior do Molde (parte II), com provete de chamote de Molochite colocado em posição.

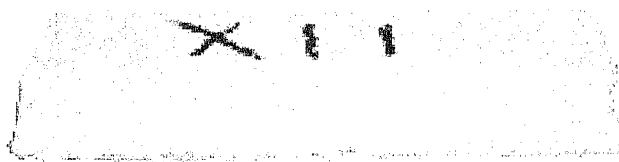


Figura 36 Aspecto do provete de chamote de Molochite após sair do molde (parte I)

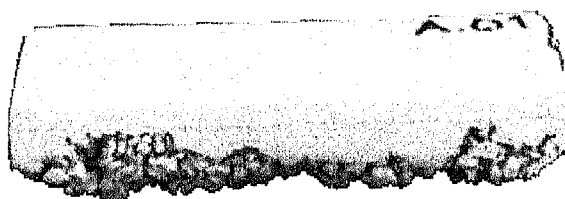


Figura 37 Aspecto do provete completo, após sair do molde (parte II).

A barbotina penetra bastante na chamote de Molochite devido à fluidez da primeira e porosidade da segunda. Nota-se que a barbotina subiu pelas paredes laterais, zona entre o provete de chamote de Molochite e o silicone do molde. Embora este excesso de barbotina seja indesejável, porque pode alterar o comportamento do provete, é um problema difícil de resolver com este molde.

Depois de definidas as dimensões e técnica de vazamento dos provetes passou-se ao seu fabrico.

Foram obtidos provetes de quatro tipos, tendo em vista estudar três tipos de materiais para “back-up”, Molochite 3/16-8, Molochite 0-2 e areia de sílica AFS 55/60. O quarto tipo de provete tem como objectivo avaliar, ainda que de forma não sistemática, a influência do ligante silicato de sódio.

Para o fabrico dos provetes utilizou-se o procedimento genérico que se passa a apresentar.

Para a preparação do “back-up” (enchimento) em chamote de Molochite ou areia de sílica, utilizaram-se os valores indicados na Tabela 19. A negro estão assinalados os parâmetros que foram alterados. As quantidades são diferentes devido ao facto de serem necessárias diferentes quantidades de material para o fabrico de um lote de provetes. Nos provetes B, aumentou-se a quantidade de ligante, silicato de sódio, para avaliar a sua influência na resistência mecânica.

Tabela 19 Materiais utilizados no fabrico de provetes. Provetes A a C Molochite, provetes D areia de sílica.

	Tipo A	Tipo B	Tipo C	Tipo D
Chamote de Molochite 3/16-8	1000 g	1000 g		
Chamote de Molochite 0-2			1000 g	
Areia de sílica AFS 55/60				2000 g
Silicato de Sódio	50 g (5%)	100 g (10%)	120 g (12%)	100 g (5%)
Tempo de mistura	6 min	6 min	6 min	6 min
Velocidade de rotação do misturador	400 R.P.M.	400 R.P.M.	400 R.P.M.	400 R.P.M.
CO ₂	2 litros/min	2 litros/min	2 litros/min	2 litros/min
	60 segundos	60 segundos	60 segundos	60 segundos

Para ao fabrico dos provetes misturou-se a chamote com o silicato de sódio, ou a areia de sílica (caso dos provetes D), durante 6 min. com auxílio do misturador representado na Figura 38. Procedeu-se ao enchimento do molde, sendo de seguida soprados com CO₂ durante 60 segundos.

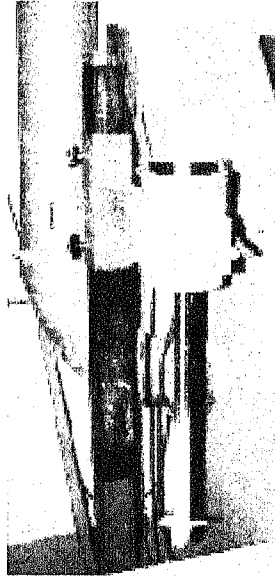


Figura 38 Misturador de hélice utilizado para a mistura dos vários componentes no fabrico de provetes

Nas fotografias apresentadas nas figuras seguintes, é ilustrado o procedimento para obtenção da mistura destinada ao fabrico de provetes de chamote de Molochite.

Na fotografia da Figura 39, mostra-se a mistura das partículas de chamote de Molochite. É necessário algum cuidado quando se retira uma certa porção de material da embalagem porque as partículas com menores dimensões têm tendência a ficar na parte inferior. Antes da adição de silicato de sódio convém misturar as partículas durante alguns segundos para garantir uma perfeita homogeneização.

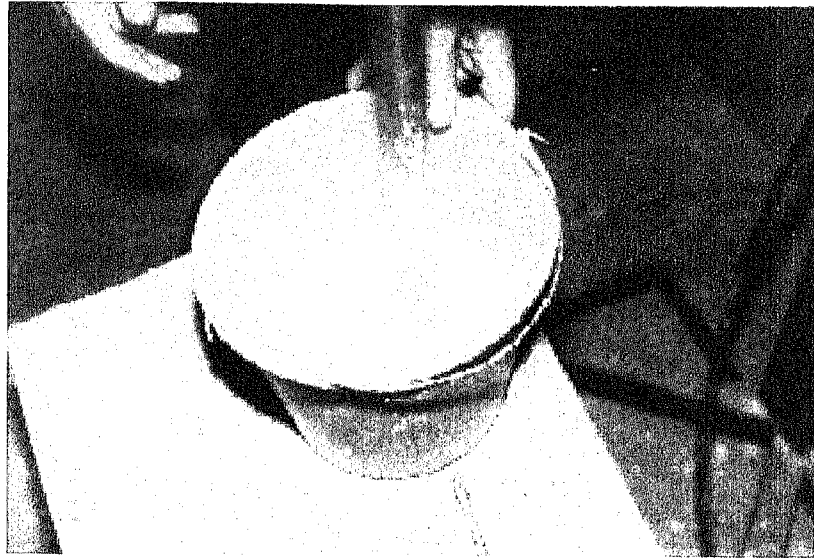


Figura 39 Mistura das partículas de chamote de Molochite antes de ser adicionado o silicato de sódio

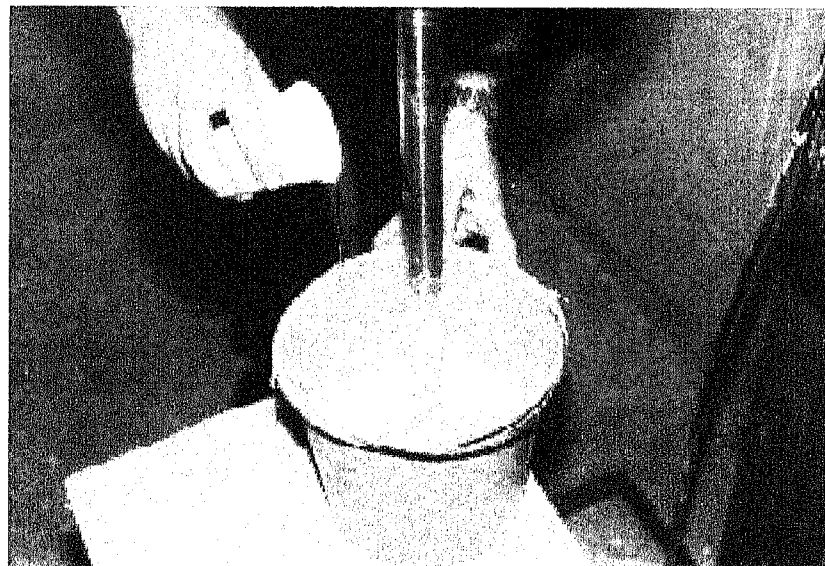


Figura 40 Adição do silicato de sódio à chamote de Molochite

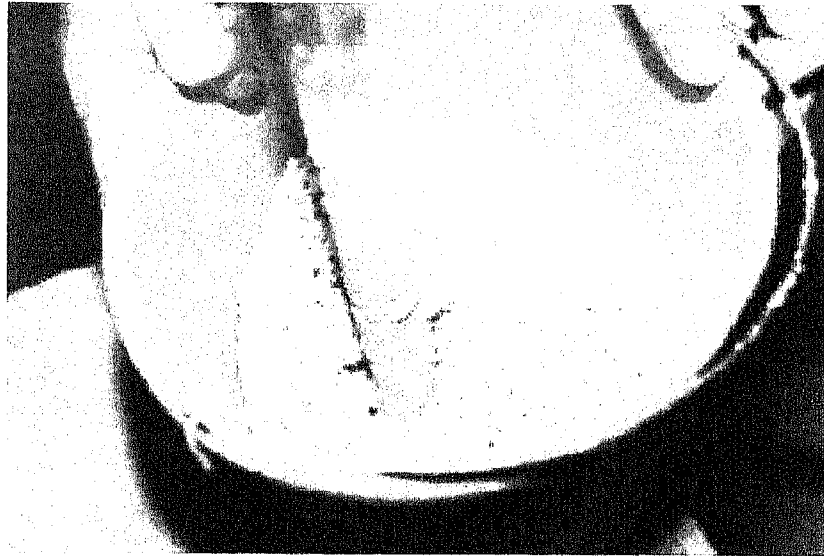


Figura 41 Mistura de chamote de Molochite com silicato de sódio

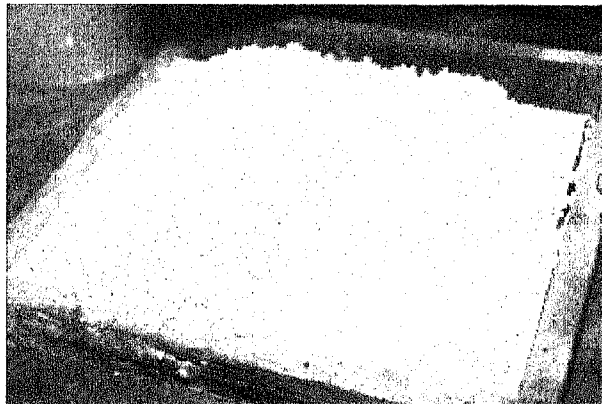


Figura 42 Caixa com molde tipo I cheia de chamote de Molochite ligada com silicato de sódio. A madeira que se observa serve de suporte ao silicone.

No primeiro lote de provetes da série A o endurecimento não foi completo, isto é, ao desmoldar notava-se que alguns grão não estavam convenientemente presos. Este facto deve-se em primeira análise a não existir no molde (silicone) aberturas para a passagem do CO₂, dificultando assim o endurecimento. Aumentou-se então a quantidade de silicato de sódio na série B, numa tentativa de resolver o problema, no entanto não se verificaram melhorias e regressou-se à quantidade inicial de silicato de sódio nos provetes seguintes. Posteriormente este problema foi resolvido colocando sempre os provetes, ainda no molde, dentro de um saco em plástico, hermeticamente fechado, que era completamente cheio com CO₂.



Figura 43 Os provetes, ainda dentro do molde, foram colocados dentro de um saco, hermeticamente fechado e cheio de CO₂.

Os provetes, depois de endurecidos com CO₂, foram retirados do molde I e colocados no molde II para que se proceda-se ao fabrico dos provetes compósitos.

Para o fabrico da barbotina de zircão utilizou-se a mistura indicada na Tabela 20, a qual foi misturada durante 6 min, a 400 R.P.M., tempo e velocidade mantido no fabrico de todos os provetes. Para a realização da mistura, começou-se sempre pelos pós mais finos.

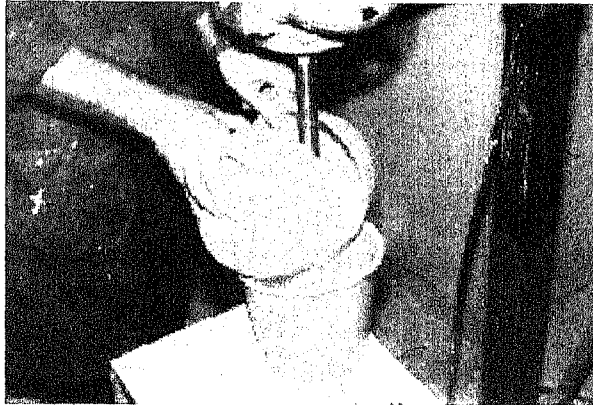


Figura 44 Adição dos pós de zircão ao silicato de etilo hidrolizado.

Tabela 20 Zircão utilizado para o fabrico dos provetes

Mesh	%	Peso [g]
325	30	450
200	40	600
areia	30	450
Total	100	1500

O ligante utilizado foi o silicato de etilo hidrolizado, e o catalisador o hidróxido de amónia (NH_4OH) a 2%.

As quantidades utilizadas são apresentadas na Tabela 21. As proporções são sempre mantidas.

Tabela 21 Ligante e catalisador utilizado nos provetes

Sílicato de etilo hidrolizado	300 ml
Catalisador (1% peso)	≅ 3 g

Quando a barbotina tem a consistência de borracha (ponto de gel) os provetes são retirados do molde, molhados com álcool etílico e colocados sobre uma grelha onde vão ser queimados a fim de parar a reacção de gelificação. Deve-se ter sempre o cuidado de os colocar em cima de uma grelha afim de Ter todas as superfícies livres para que queimem uniformemente.

Após queima todos os provetes foram sinterizados segundo o ciclo térmico ilustrado na Figura 45. O tempo e temperatura foram seleccionados tendo em conta que se está em presença de dois materiais diferentes, com temperaturas de sinterização diferentes. As temperaturas não devem ser tão elevadas que provoquem densificação pois esta levaria à alteração das cotas da peça final e possíveis descoesões na interface. Mais tarde, em testes de amolecimento, veio a verificar-se que esta temperatura (1050 °C) pode ser demasiado elevada para a chamote de Molochite e para a areia de sílica, as quais foram ligadas com silicato de sódio.

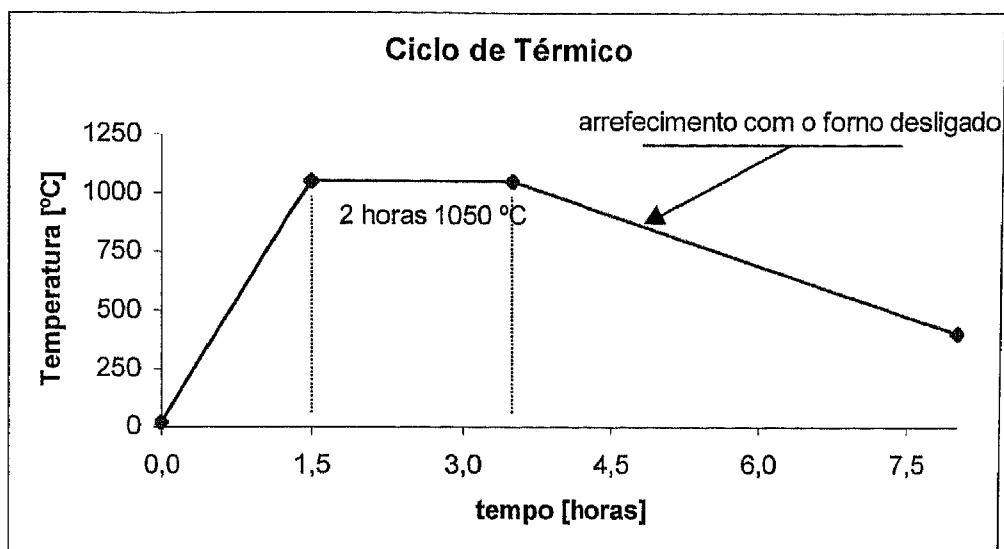


Figura 45 Ciclo térmico para a sinterização dos provetes.

3.3.2 PROVETES PARA ENSAIO DILATOMÉTRICO E RESPECTIVO ENSAIO

Para os ensaios dilatométricos, as dimensões dos provetes estavam limitadas ao equipamento existente.

Na FEUP, departamento de metalurgia, os provetes deveriam ter diâmetro (ϕ) de 3 a 14 mm e comprimento (L) de 25 a 30 mm. A outra possibilidade seria realizar os ensaios na Universidade de Aveiro e neste caso os provetes deveriam ter as seguintes dimensões: 5x8x20 mm. Optou-se, devido à proximidade por realizar os ensaios no Departamento de metalurgia da FEUP.

Antes de ser tomada a decisão de realizar o ensaio na FEUP, prevendo as duas opções foram maquinadas duas caixas em aço para a produção dos respectivos provetes e que são apresentadas na Figura 46 e na Figura 48.

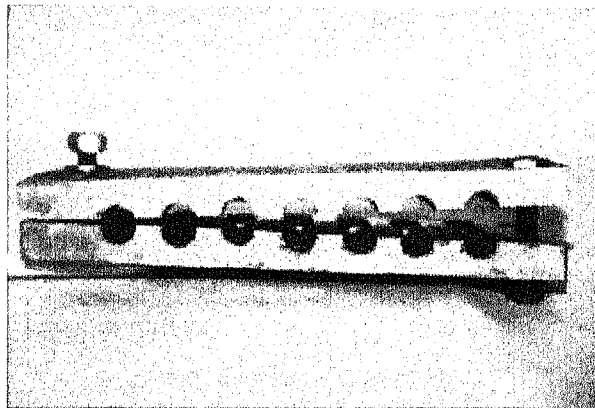


Figura 46 Caixa para o fabrico de 12 provetes para o ensaio dilatométrico na FEUP

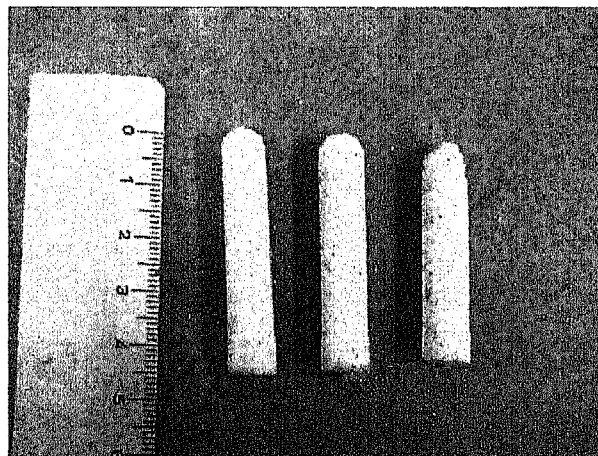


Figura 47 Provetes ensaiados na FEUP

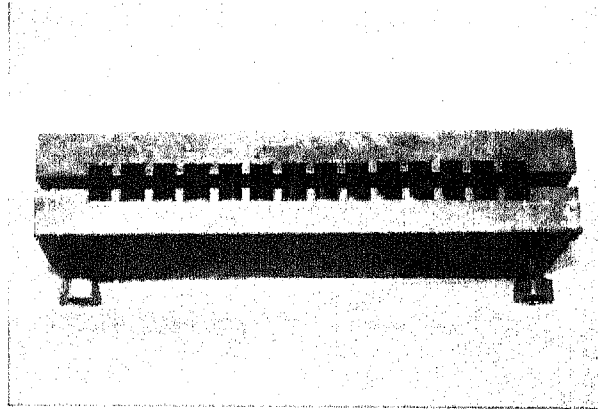


Figura 48 caixa para o fabrico de 12 provetes, produzida prevendo o caso de o ensaio dilatométrico ser realizado na Universidade de Aveiro

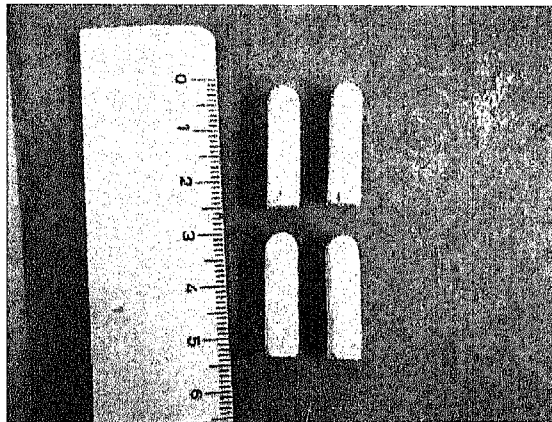


Figura 49 Provetes que poderiam ser ensaiados na Universidade de Aveiro.

Devido às dimensões dos provetes não foi possível fabricar provetes de chamote de Molochite porque esta tem partículas demasiado grandes quando comparadas com as dimensões dos provetes.

Para o fabrico dos provetes de Zircão utilizou-se o procedimento descrito no capítulo anterior com as mesmas proporções.

Para os provetes ensaiados obteve-se o resultado da Tabela 22.

Tabela 22 Coeficiente de dilatação linear do Zircão utilizado neste trabalho

	Coeficiente de dilatação linear (°C ⁻¹)
Média (20 – 1000°C)	7.5 x10 ⁻⁶

Comparando-se este valor com o valor do coeficiente de dilatação linear da Molochite, $4,44 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, pode-se concluir que o zircão tem um coeficiente que é quase o dobro da Molochite, podendo por este motivo surgir problemas relacionados com o aparecimento de microfissurações durante o arrefecimento.

3.3.3 PROVETES PARA ENSAIO DE PERMEABILIDADE E RESPECTIVO ENSAIO

Para o ensaio de permeabilidade foram executados provetes com as dimensões normalizadas, $\phi 50 \times 50$ mm, para a máquina de ensaios disponibilizada pelo CINFU - Centro de Formação para a Indústria da Fundição, utilizando moldes em aço inoxidável, tal como se pode ver na Figura 50.

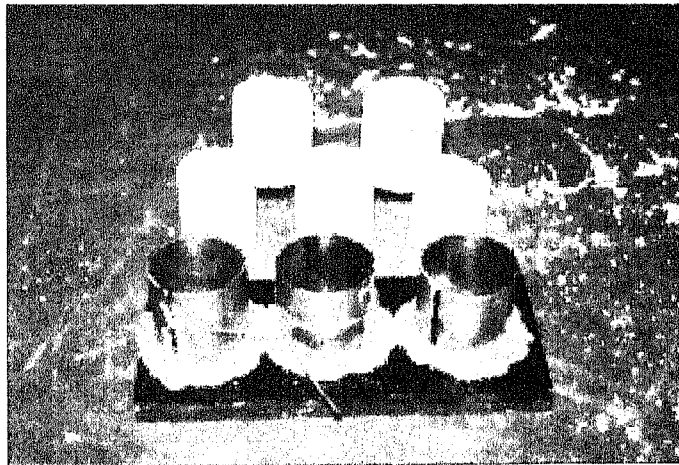


Figura 50 caixa para o fabrico de provetes, e respectivos provetes, usados para ensaio de permeabilidade

Foram fabricados provetes, utilizando os mesmos procedimentos atrás descritos, de chamote de Molochite 3/16-8, Molichite 0-2 e provetes de Zircão.

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 23

Tabela 23 Permeabilidade dos provetes ensaiados.

Provetes fabricados com:	Permeabilidade ($\text{cm}^4\text{g}^{-1}\text{min}^{-1}$)
Zircão	50
Molochite 0-2	>500
Molochite 3/16-8	>>500
Areia AFS 50*	200

* Areia nova AFS 50 com 5% de bentonite, 2% carvão e 2,5 % de água.

O valores obtidos para a permeabilidade da Molochite permitem concluir que não existirá qualquer tipo de problema neste material.

Comparando os valores de permeabilidade do zircão com os valores típicos da areia de sílica, e tendo em consideração que a espessura do zircão é muito menor que a espessura da moldação em areia, não é previsível que surjam problemas com a permeabilidade da moldação cerâmica compósita.

3.4 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

3.4.1 DENSIDADE

Para a determinação da densidade dos pós utilizaram-se três picnômetros, sendo os valores finais apresentados na Tabela 24 para cada tipo de pó obtido pelo cálculo da média de três ensaios e por aplicação da Equação (24).

$$d = \frac{B - V}{B - C + A - V} \times \rho_{\text{água}} \quad [g/cm^3] \quad (24)$$

onde:

d → Densidade da amostra de material

A → Picnometro cheio de água destilada

B → Picnometro com pó

C → Picnometro com pó e água destilada

V → Peso do picnometro vazio

ρ → peso específico da água destilada à temperatura do ensaio.

Tabela 24 Determinação da densidade das várias partículas

Material	densidade ρ do pó [g/cm ³]
Zircão Mesh 325	4,532
Zircão Mesh 200	4,371
areia de Zircão	4,634
Molochite 3/16-8	2,516
Molochite 0-2	2,573

Para a determinação da densidade real dos provetes compósitos procedeu-se à sua medição com paquímetro, sendo de seguida pesados. Os resultados são apresentados na tabela seguintes.

Tabela 25 Determinação da densidade dos provetes compósitos. Note-se que os provetes do primeiro e do terceiro lote são idênticos, variando apenas a data de fabrico.

Provete	A	B	C	Massa	densidade
	[mm]	[mm]	[mm]	[g]	[g/cm ³]
Lote de provetes com Molochite 3/16-8 e 5 % ligante	100,2	40,2	21,0	152,3	1,80
Lote de provetes com Molochite 3/16-8 e 10 % ligante	100,2	39,8	20,0	135,0	1,69
Lote de provetes com Molochite 3/16-8 e 5 % ligante	100,1	40,3	20,3	164,0	2,01

Foram igualmente medidos e pesados provetes fabricados exclusivamente com Molochite 3/16-8 e com Molochite 0-2. Os valores apresentados são a média de 10 ensaios.

Tabela 26 Determinação da densidade dos provetes fabricados com Molochite

Provete	A	B	C	Massa	densidade
	[mm]	[mm]	[mm]	[g]	[g/cm ³]
3/16-8	102,0	40,2	17,0	81,7	1,17
0-2	99,5	39,9	15,6	83,9	1,35

Para a determinação da densidade real do zircão foram produzidos provetes exclusivamente neste material, com a composição habitual.

Tabela 27 Determinação da densidade dos provetes de Zircão

Provete	A	B	C	Massa	densidade
	[mm]	[mm]	[mm]	[g]	[g/cm ³]
Zircão	96,05	39,31	14,96	143,37	2,54

Tabela 28 Densidade relativa dos provetes cerâmicos (não compósitos)

Material		Densidade (g/cm ³)
Molochite 3/16-8	Densidade teórica	2,52
	Densidade real	1,17
	Densidade relativa	0,46
Molochite 0-2	Densidade teórica	2,57
	Densidade real	1,35
	Densidade relativa	0,53
Zircão	Densidade teórica*	4,50
	Densidade real	2,54
	Densidade relativa	0,56

* (30% 325 Mesh, 40% 200 Mesh, 30% areia) utilizando a lei das misturas

Relativamente aos **provetes cerâmicos compósitos**, considerando as 2 camadas independentes, uma com 5 mm fabricada com zircão e outra com 15 mm fabricada com Molochite, a densidade teórica para os referidos provetes compósitos seria:

Tabela 29 Comparação da densidade teórica com a densidade real dos provetes cerâmicos compósitos fabricados com Molochite 3/16-8 e Molochite 0-2

	densidade teórica (g/cm ³)	densidade real (g/cm ³)
Molochite 3/16-8	3.02	1.86
Molochite 0-2	3.05	1.62

Os provetes fabricados com Molochite 3/16-8 / zircão têm maior densidade real porque o Zircão penetra mais na Molochite 3/16-8 que na Molochite 0-2, aumentando assim a densidade real do provete cerâmico composto.

3.4.2 RESISTÊNCIA À FLEXÃO EM 3 PONTOS

A resistência à flexão foi determinada através do ensaio de flexão em 3 pontos, para tal utilizou-se uma máquina INSTRON modelo 4208 representada na Figura 51, e utilizou-se uma célula de carga de 1 kN.

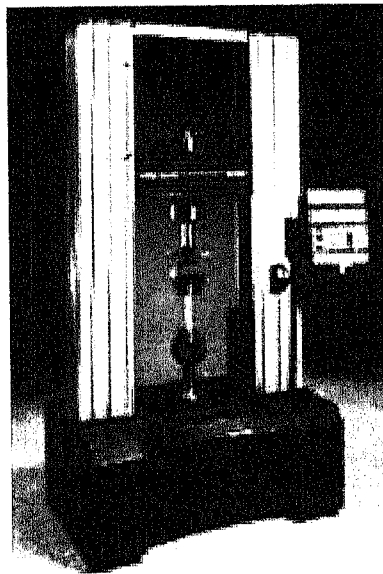


Figura 51 Máquina INSTRON idêntica à utilizada para ensaio de flexão.

A montagem dos provetes na máquina está ilustrada na Figura 52.

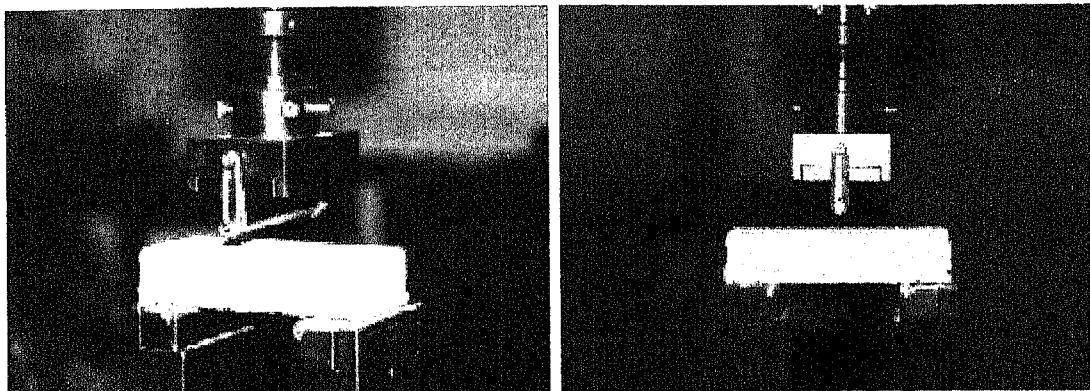


Figura 52 Detalhe da montagem do provete para ensaio de flexão em 3 pontos.

Os provetes foram inicialmente medidos com um paquímetro Mitutoyo, sendo de seguida montados no dispositivo para a flexão em 3 pontos (ver Figura 52). Os provetes foram colocados no dispositivo com a camada de zircão voltada para cima, tal como é indicado na Figura 53. Este procedimento tem como objectivo obter propriedades o mais possível idênticas às de serviço.

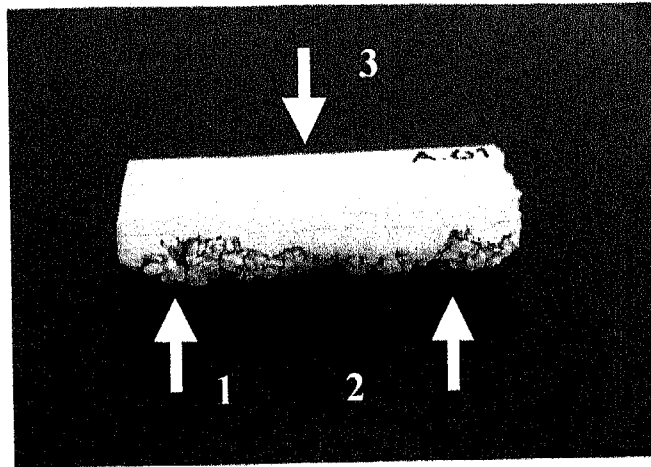


Figura 53 Esquema de montagem dos provetes para ensaio de flexão em 3 pontos. As setas 1 e 2 indicam os locais de apoio. A seta 3 indica o ponto de aplicação da força.

Na Tabela 30 e seguintes são apresentados os valores obtidos nos ensaios dos vários lotes de provetes.

Tabela 30 Resistência à flexão em 3 Pontos de um lote de 10 provetes da série A.

Referência	Resistência
A	(MPa)
Média	1,650
Desvio Padrão	0,259

Tabela 31 Resistência à flexão em 3 Pontos de um lote de provetes da série A.

Referência	Resistência
A	(MPa)
Média	1,206
Desvio Padrão	0,178

Tabela 32 Resistência à flexão em 3 Pontos dos provetes da série B.

Referência	Resistência
B	(MPa)
Média	1,366
Desvio padrão	0,233

Tabela 33 Resistência à flexão em 3 Pontos dos provetes da série C

Referência	Resistência
------------	-------------

C	(MPa)
Média	2.91
Desvio Padrão	0.16

Provetes do mesmo tipo, mas sinterizados a 900 °C, apresentam resistência à flexão ligeiramente inferior, como ilustrado na Tabela 34. Este facto deve ser explicado pela menor ligação entre partículas. Foram realizados testes a estas temperaturas pois a determinada altura deste trabalho (ensaios de refratariedade), verificou-se que poderia ser difícil produzir a moldação cerâmica compósita sinterizada a temperaturas mais elevadas.

Tabela 34 Resistência à flexão em 3 Pontos dos provetes idênticos aos da série C, mas sinterizados a 900°C.

Referência	Resistência
C	[MPa]
Média	2.51
Desvio Padrão	0.26

Foram igualmente ensaiados provetes do tipo A, mas desta feita com a face de zircão virada para baixo. Embora esta posição seja a mais favorável em termos de resistência, como não é a posição característica de serviço, estes resultados devem ser encarados como indicativos.

Tabela 35 Resistência à flexão em 3 Pontos dos provetes da série A* Testados com a camada de Zircão para baixo

Referência	Resistência
A*	(MPa)

Média	2,016
Desvio	0,551

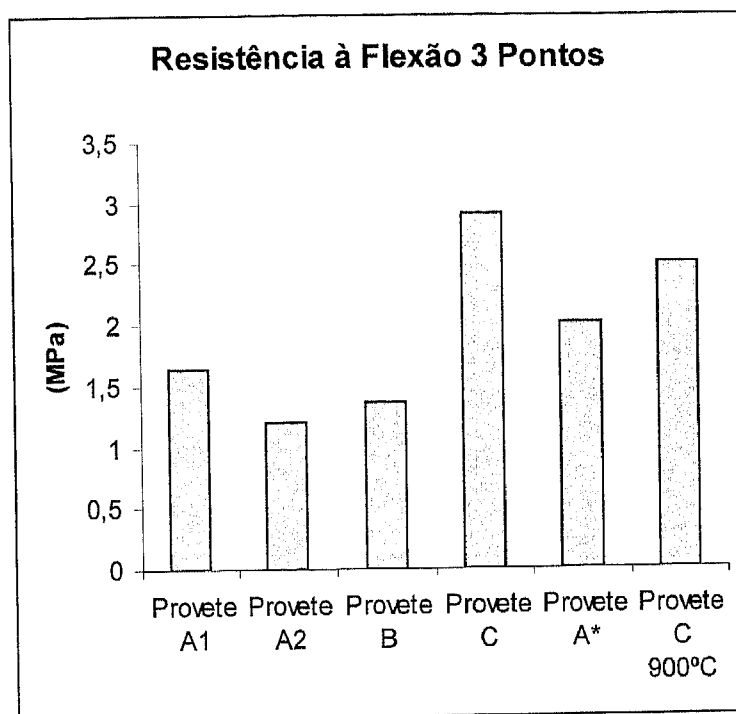


Figura 54 Comparação da resistência à flexão dos vários tipos de provetes. Para mais informações sobre os provetes consultar a Tabela 19

Os provetes A_1 e A_2 foram fabricados segundo procedimentos perfeitamente idênticos, no entanto os valores obtidos são ligeiramente diferentes.

Os provetes B foram produzidos com maior quantidade de silicato de sódio. Da análise dos resultados não se pode concluir que esta maior quantidade de silicato de sódio tenha afectado a resistência à flexão, pois encontra-se com um valor intermédio entre A_1 e A_2 .

Os provetes designados por A^* , retirados aleatoriamente de entre os provetes fabricados segundo o processo A, evidenciaram claramente maior resistência à flexão

devido à posição em que foram ensaiados. O facto de terem desvio padrão maior não é de surpreender pois a amostra não é de um único lote. Ao optarmos por não considerar esta posição como posição de serviço, estamos a aumentar a margem de segurança, pois em certas circunstâncias esta pode ser a posição de serviço, por exemplo quando a moldação é carregada de modo a não abrir com a pressão hidrostática do metal líquido (ou metalostática).

3.4.3 CHOQUE TÉRMICO

Os ensaios de choque térmico foram realizados, tendo em vista uma avaliação qualitativa da sua capacidade em sofrer variações rápidas de temperatura.

Para avaliar a resistência ao choque térmico há dois tipos de ensaios laboratoriais que se podem fazer. Pode ser testada uma só amostra ou testado um painel. De modo simplificado, pode-se proceder do seguinte modo [7], [10]:

1. Aquecimento do provete em forno eléctrico até determinada temperatura;
2. Imersão em água fria ou simplesmente no chão do laboratório;
3. Secagem da amostra. Repetir a sequência até que a amostra lasque ou fracture. O nº de ciclos exprime a sua resistência ao choque térmico.

Este procedimento é muito mais severo que o esperado para a moldação compósita, isto é, a moldação só irá ser utilizada uma vez, portanto um só ciclo, e o arrefecimento é ao ar calmo, o que é muito menos violento do que a água corrente.

Optou-se então por colocar os provetes no forno eléctrico, a várias temperaturas, desde os 1100 °C, até 1600 °C, não é previsível que fique a esta temperatura muito tempo mesmo no caso de ser vazado aço, durante dois períodos de tempo, 3 e 10 min, findo este tempo eram retirados e arrefecidos ao ar calmo, situação próxima das condições de serviço.

Da observação dos provetes foi possível retirar algumas conclusões sobre o comportamento a altas temperaturas.

As temperaturas escolhidas foram de 1100, 1200, 1300, 1400, 1500 e 1600 °C. Optou-se por estas temperaturas pois não é previsível que em serviço as moldações estejam sujeitas a temperaturas superiores a 1600 °C por mais de 3 min. Já para temperaturas mais baixas pode acontecer que por transferência de calor o cerâmico atinja temperaturas superiores aos 1000 °C durante alguns minutos, neste trabalho foi fixado o valor de 10 min., no entanto para confirmar estes pressupostos seria necessário instrumentar uma moldação. Este trabalho não foi realizado por falta de tempo e seria interessante realiza-lo em trabalhos futuros.

Foram então produzidos de acordo com as condições descritas no capítulo 3.3.1 provetes compósitos de Molochite/zircão e areia de sílica/zircão, com as mesmas dimensões dos utilizados para os ensaios de flexão, isto é, 100x40x20 mm.

Para este ensaio, os provetes foram colocados no forno quando este se encontrava nas temperaturas pré-determinadas.

Tabela 36 Provetes utilizados para ensaio de choque térmico e respectivas temperaturas. Provede D-5-3 significa provede da série D com o n.º 5 submetido à temperatura indicada durante 3 minutos.

T. forno (°C)	Molochite /Zircão 3 minutos	Molochite /Zircão 10 minutos	Molochite /Zircão 10 minutos	Sílica / Zircão 3 minutos	Sílica / Zircão 10 minutos
1100	A-1-3	A-7-10	A-13-10	D-1-3	D-7-10
1200	A-2-3	A-8-10	A-14-10	D-2-3	D-8-10
1300	A-3-3	A-9-10	A-15-10	D-3-3	D-9-10
1400	A-4-3	A-10-10	A-16-10	D-4-3	D-10-10
1500	A-5-3	A-11-10	A-17-10	D-5-3	D-11-10
1600	A-6-3	A-12-10	A-18-10	D-6-3	D-12-10

Após o tempo estabelecido foram retirados do forno e arrefecidos ao ar calmo conforme se pode observar na fotografia da Figura 56 .



Figura 55 Operação de retirar os provetes do forno, usando equipamento adequado de protecção ao calor.

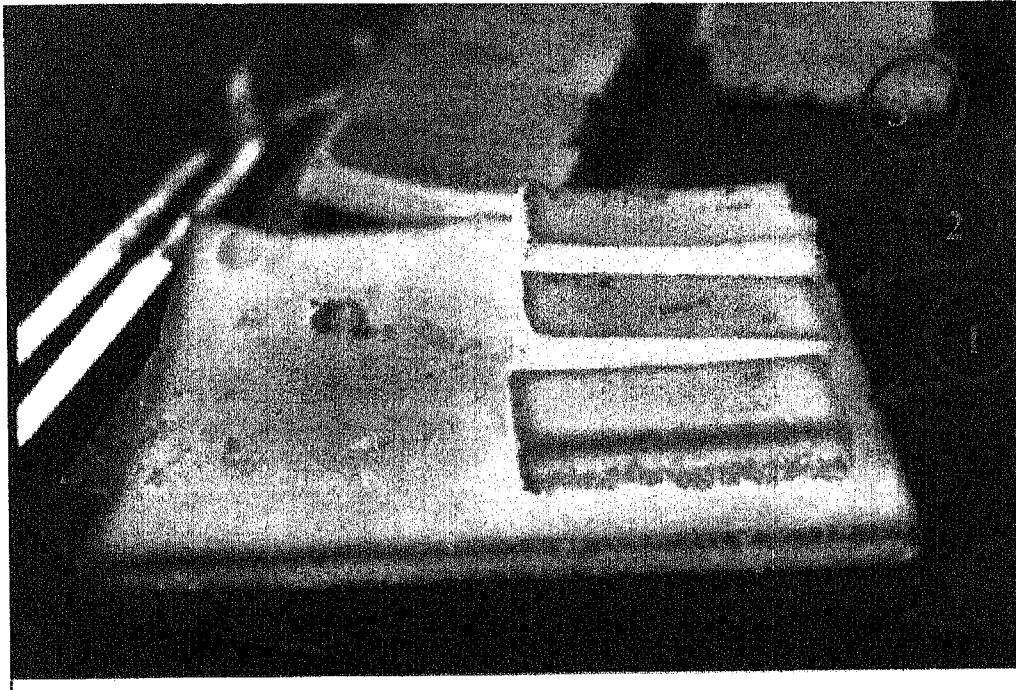


Figura 56 Aspecto de 3 tipos de provetes a arrefecer ao ar calmo após permanecerem 10 minutos a 1200 °C. Provede 1 (A-14-10); Provede 2 (A-8-10); Provede 3 (D-8-10).

Os provetes fabricados com o compósito Molochite/Zircão resistiram até 1600 °C durante 3 minutos. No entanto ao fim de 10 minutos notava-se alguma deformação. Este facto pode ser comprovado pela observação das fotografias das Figura 57 e da Figura 58.

Na Figura 57, pode ver-se uma fissura na camada de zircão.

Pode verificar-se na Figura 58 que o provete tem uma distorção bastante grande, devendo-se esta distorção ao amolecimento sob efeito do calor. Este assunto será apresentado em capítulo próprio.

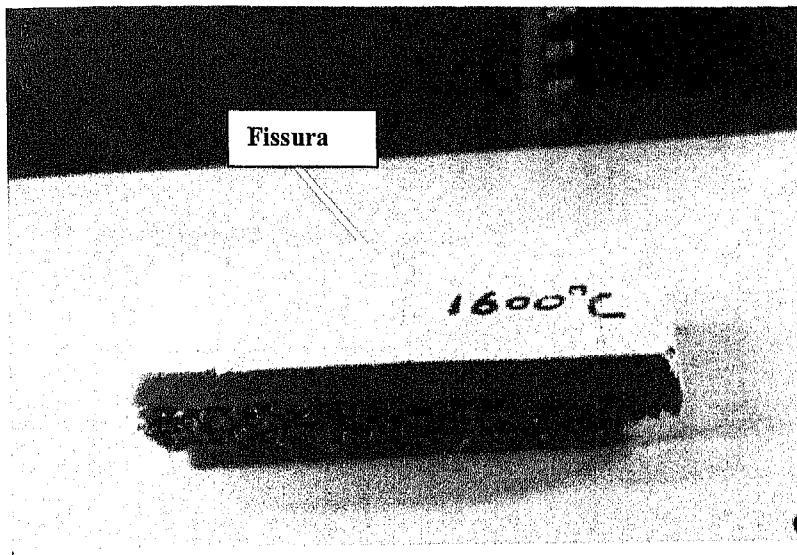


Figura 57 Provete composto Molochite/Zircão submetido a 1600 °C durante 10 minutos e arrefecido em ar calmo. A deformação não é significativa, no entanto nota-se que fissurou no meio.

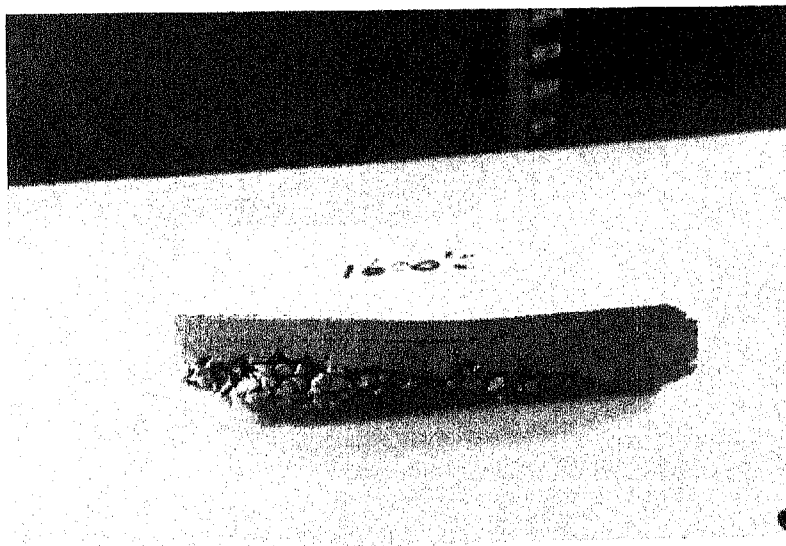


Figura 58 Provete composto Molochite/Zircão submetido a 1600 °C durante 10 minutos e arrefecido em ar calmo.

O provete que se pode observar na fotografia da Figura 59, resistiu bastante bem aos 1500°C durante 10 minutos. A temperaturas inferiores não foi registado qualquer problema.

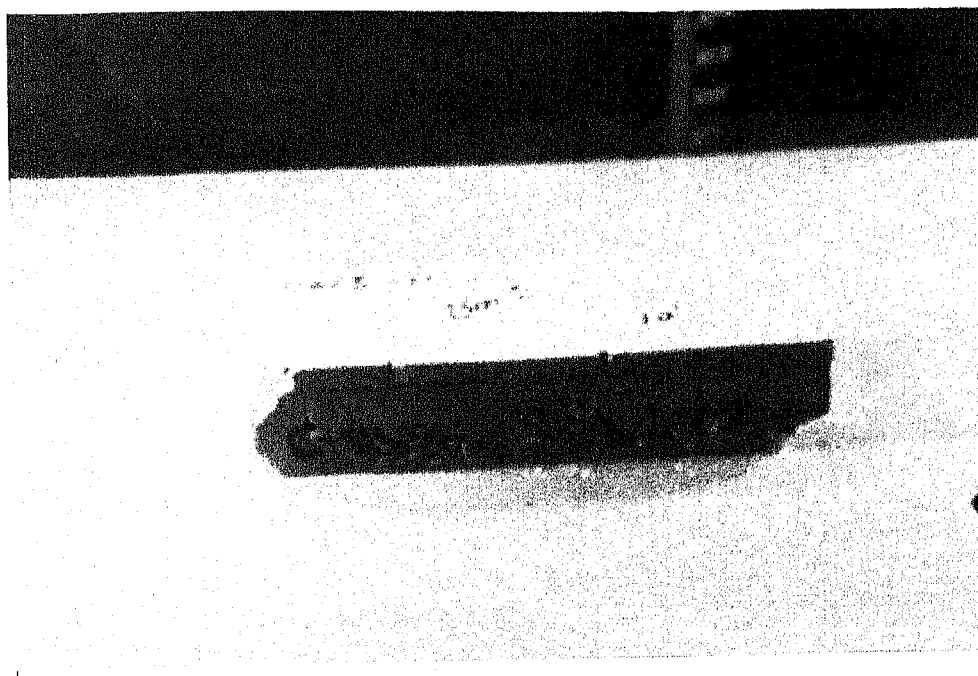


Figura 59 Provete composto Mulite/Zircão submetido a 1500 °C durante 10 minutos e arrefecido em ar calmo. Os bordos que se podem observar junto à parte superior são causados pelo modelo de silicone durante o fabrico.

Os provetes fabricados com areia de sílica/Zircão não conseguiram passar dos 1400 °C, conforme se pode observar pelas fotografias das Figura 60 e Figura 61.

Repare-se que o provete aquando da sinterização já tinha ficado bastante danificado, Figura 60, isto é, empenado e nota-se que nos extremos não há adesão da areia de sílica ao zircão.

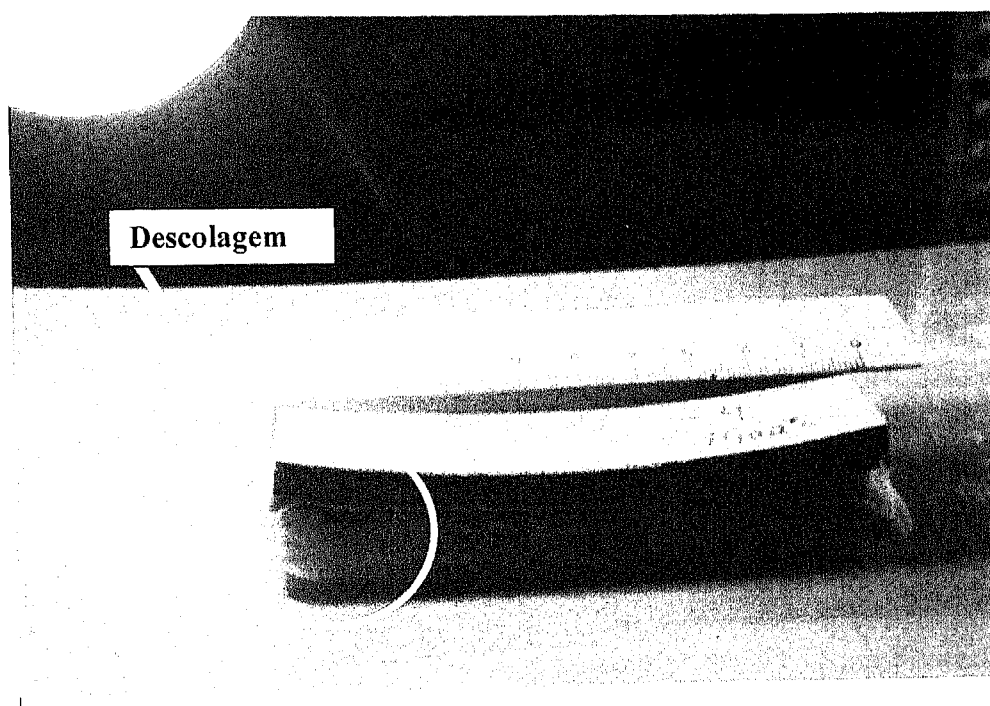


Figura 60 Provete composto Zircão/Silica **antes** de ser submetido ao ensaio de choque térmico (1400 °C durante 10 minutos e arrefecido em ar calmo), mas após sinterização. Deve reparar-se após sinterização (1050°C) o empeno já é muito significativo.

A Figura 61 mostra dois provetes depois de ensaiados a 1400 e 1500 °C. O provete submetido a 1400 °C é o mesmo da Figura 60.

Pode-se observar que a areia de sílica desapareceu completamente devido à sua desagregação, isto é, ainda dentro do forno os provetes desagregaram-se.

A areia de sílica, dentro do forno, a 1400 °C, não tinha qualquer consistência, bastando um pequeno movimento ao retirar o provete para que toda a areia caísse. À temperatura ambiente a sílica também não tinha qualquer consistência, ou seja o silicato de sódio tinha perdido as suas propriedades ligantes.

Não foi impossível fotografar dentro do forno pois a temperatura era demasiado elevada para a câmara que se estava a utilizar.

Na zona 2 ocorreu fractura durante o arrefecimento, enquanto que as fracturas do tipo 1 se devem ao manuseamento do provete (ou do que restava dele) durante a operação para o retirar para o exterior.

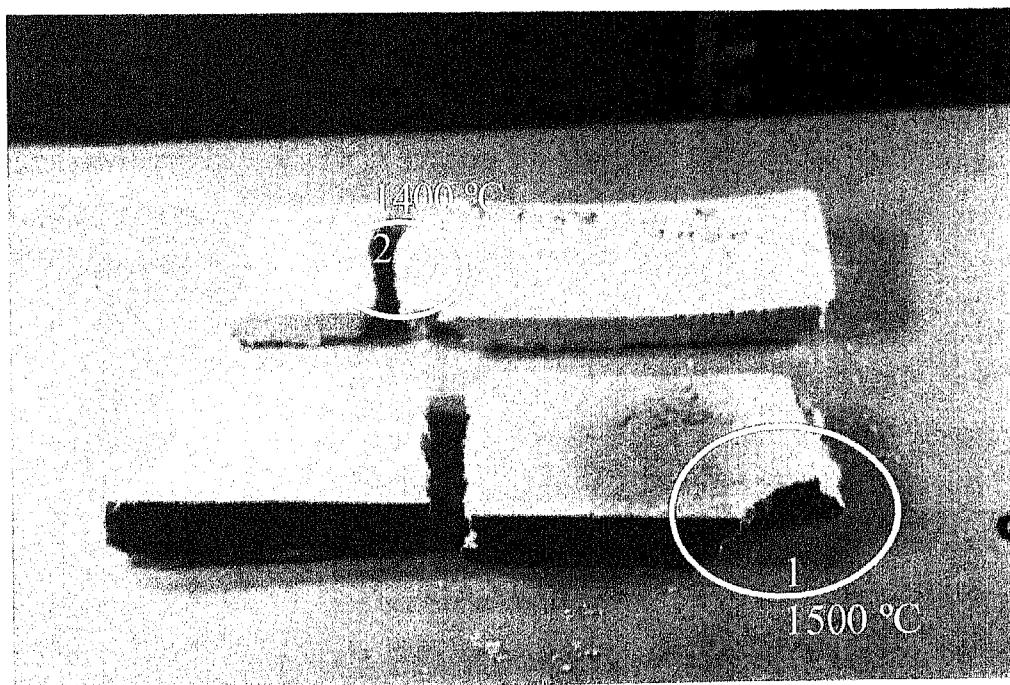


Figura 61 Provete composto Zircão/areia de sílica após ser submetido a 1400 °C e a 1500 °C durante 10 minutos e arrefecido em ar calmo. 1 - fractura devida ao manuseamento, 2 - fractura provocada pelo choque térmico.

Do exposto podemos afirmar que não é viável, para estas temperaturas, a ligação areia de sílica/ Zircão.

Os compostos chamote de Molochite/ zircão podem ser utilizados até temperaturas próximas dos 1500 °C, durante curtos períodos de tempo, com apoio na base e nas proporções do provete (25% Zircão, 75% chamote de Molochite). Como o

comportamento crítico é sem dúvida o da chamote de Molochite, será de seguida analisado com mais detalhe.

3.4.4 AMOLECIMENTO SOB EFEITO DE TEMPERATURA - REFRATARIEDADE

Um problema que se coloca é saber como reage a Molochite ligada com silicato de sódio, em termos de resistência mecânica durante a sinterização, ou a temperaturas elevadas.

Para avaliar de forma expedita a refratariedade da Molochite (ligada com silicato de sódio), foram ensaiados vários provetes, três a cada temperatura, a diversas temperaturas e sob acção do peso próprio. Este processo dá uma indicação da resistência do material ao efeito do calor através de um teste simples, permitindo avaliar a capacidade de um provete em barra, suportado livremente nas extremidades, resistir à deformação provocada pela gravidade quando sujeito a uma dada temperatura durante um certo tempo [7]. Neste trabalho foram ensaiados provetes com as dimensões 100x40x15, no caso de provetes cerâmicos simples e 100x40x20 no caso de provetes cerâmicos compósitos. desta forma foi possível utilizar os moldes já existentes.

O provetes foram colocados no forno, conforme ilustrado nas fotografias da Figura 62.

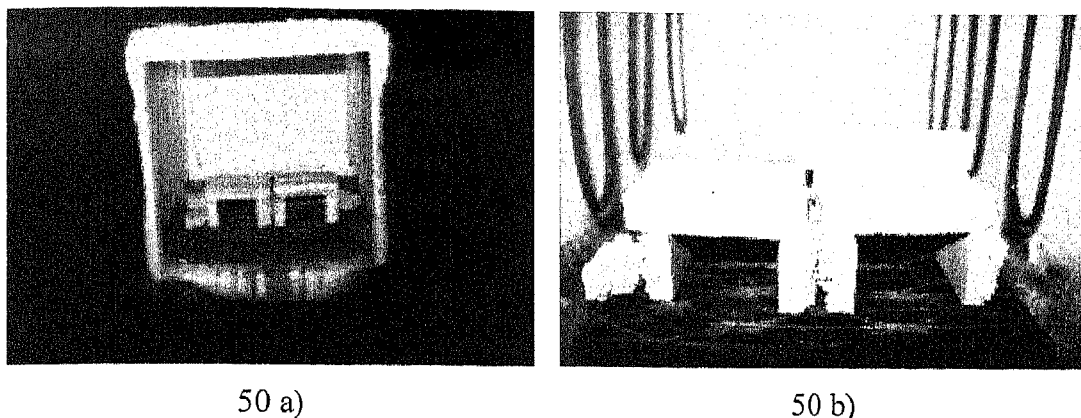
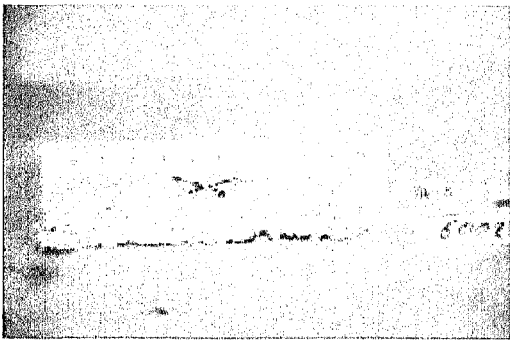


Figura 62 Colocação dos provetes no forno para avaliar a sua resistência a diferentes temperaturas. Na fotografia a) o forno está ligado, a fotografia b) foi obtida no fim do ensaio.

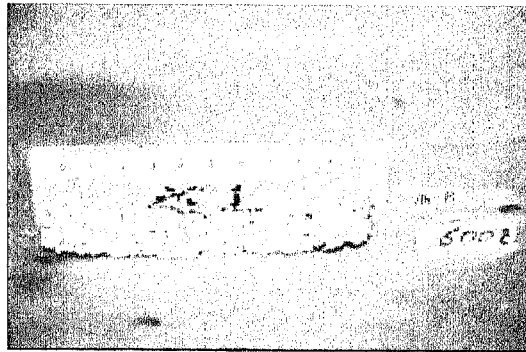
Foram fabricados provetes, com chamote de Molochite 3/16-8, com Molochite 0-2 e com uma mistura de 50% de cada em peso ligados com silicato de sódio, usando o procedimento em tudo idêntico ao anteriormente descrito, ou seja o definido como Tipo A e Tipo C. Para os provetes com 50% de cada tipo de chamote utilizou-se 8,5 % de silicato de sódio. Seria interessante em trabalhos futuros utilizar outras combinações de chamote e silicato de sódio.

Foram utilizadas as seguintes temperaturas: 600 °C; 750 °C; 900 °C; 1050 °C, durante 60 minutos. Foram escolhidas estas temperaturas pois o máximo exigido durante a sinterização é 1050 °C e considerou-se razoável intervalos de 150°C. Optou-se por iniciar os ensaios a 600°C, pois supôs-se que todos os provetes resistiriam a esta temperatura, caso fosse necessário utilizar-se-iam temperaturas mais baixas.

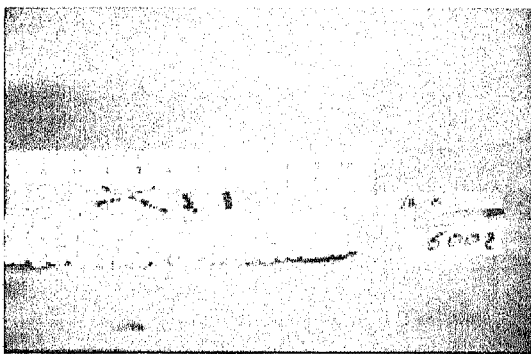
De seguida são apresentadas na Figura 63 fotografias dos provetes submetidos a 600 °C durante 60 min..



a)



b)



c)

Figura 63 Ensaio de refratariedade: provetes submetidos a 600 °C, durante 60 min., apoiados em dois pontos Chamote de Molochite 3/16-8. É possível observar alguma deformação nos provetes das fotografias b) e c).

A esta temperatura os provetes apresentaram alguma deformação.

De seguida para a mesma temperatura e mesmo tempo, foram ensaiados provetes fabricados com uma mistura em partes iguais de Molochite 3/16-8 e Molochite 0-2.

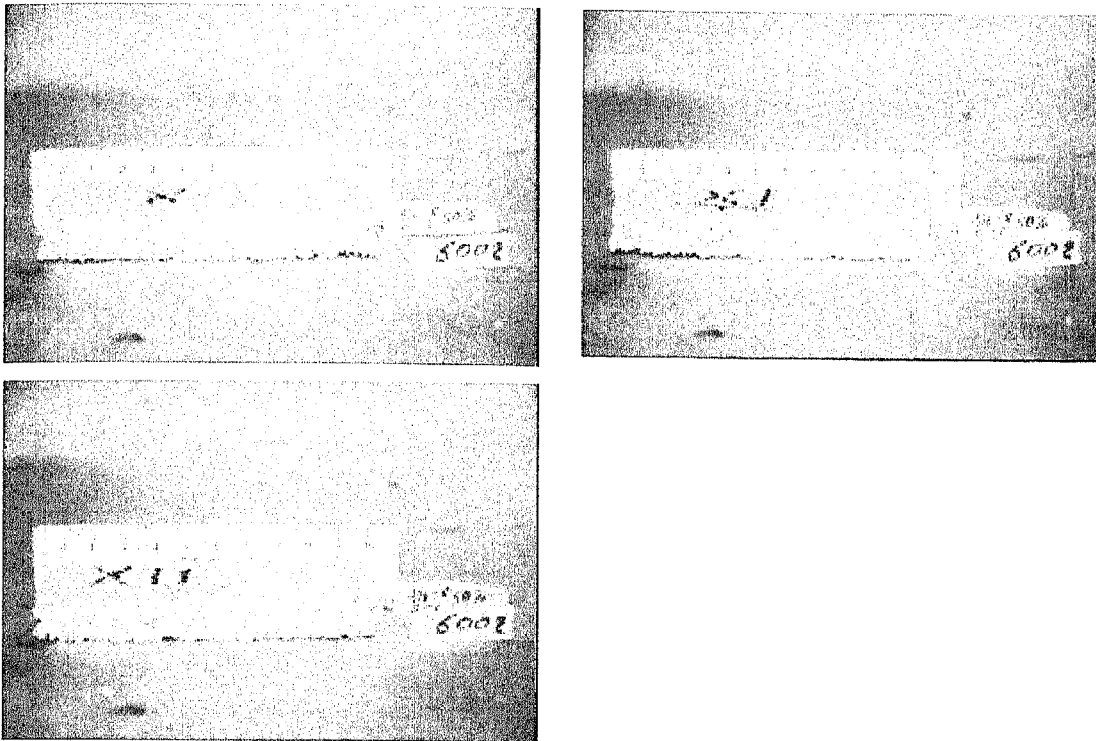
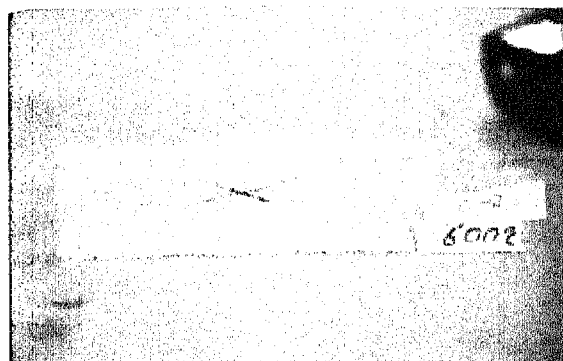
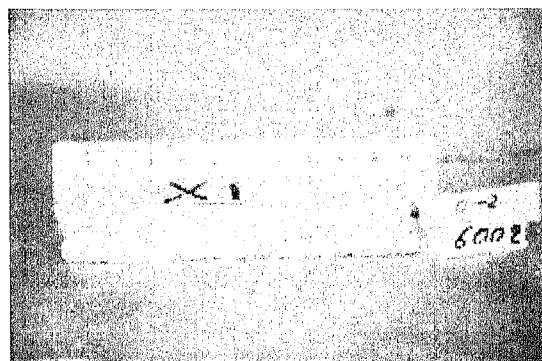


Figura 64 Ensaio de refratariedade: Provetes submetidos a 600 °C, durante 60 min., apoiados em dois pontos 50% Chamote de Molochite 3/16-8 e 50% Chamote de Molochite 0-2. Nenhum dos provetes sofreu deformação quantificável.

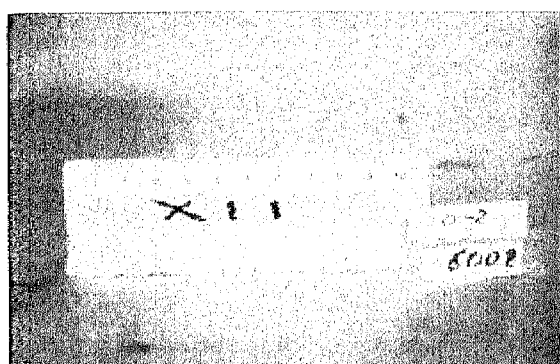
Foram igualmente testados provetes fabricados com Molochite 0-2.



a)



b)



c)

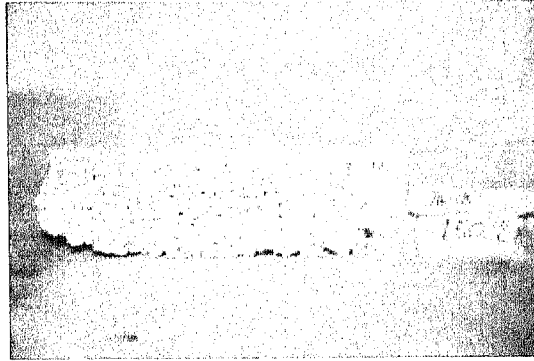
Figura 65 Ensaio de refratariedade: provetes submetidos a 600 °C, durante 60 min., apoiados em dois pontos Chamote de Molochite 0-2. Em nenhuma das fotografias é possível observar qualquer deformação

Pela análise dos provetes (ou das fotografias destes), podemos concluir que os provetes que sofreram menos deformação (flecha) são os produzidos com Molochite 0-2.

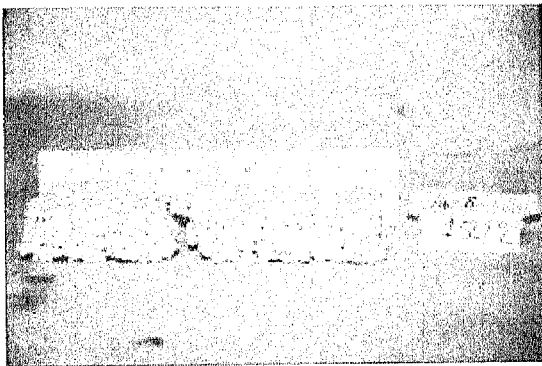
Foram de seguida ensaiados nas mesmas condições mas a 750 °C. As fotografias dos provetes ensaiados são apresentadas de seguida.



a)

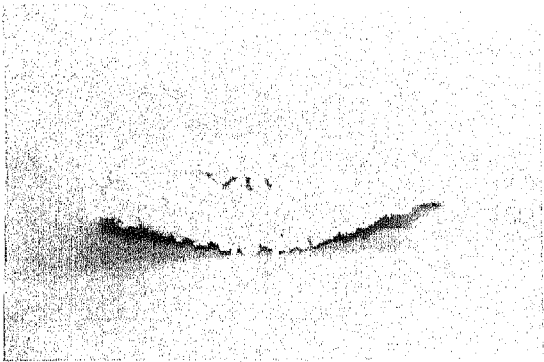


b)

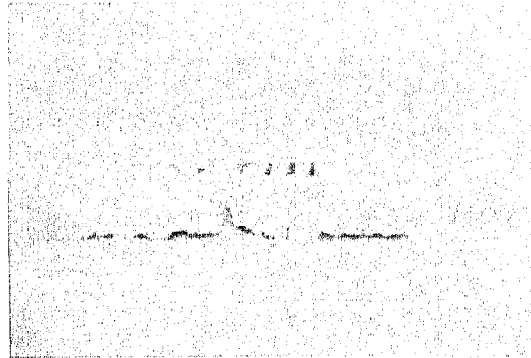


c)

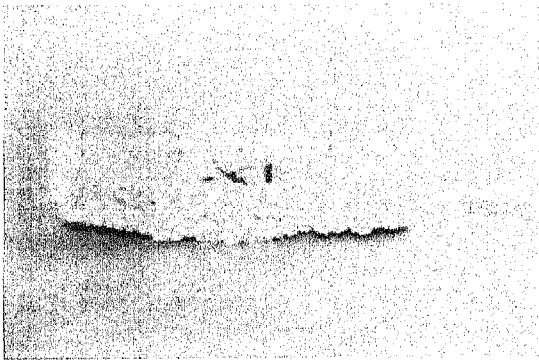
Figura 66 Ensaio de refratariedade: provetes submetidos a 750 °C, durante 60 min., apoiados em dois pontos Chamote de Molochite 3/16-8. O provete da fotografia a) está muito deformado e o da fotografia c) fracturou.



a)

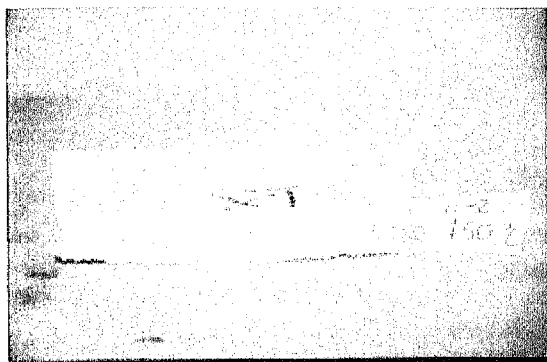


b)

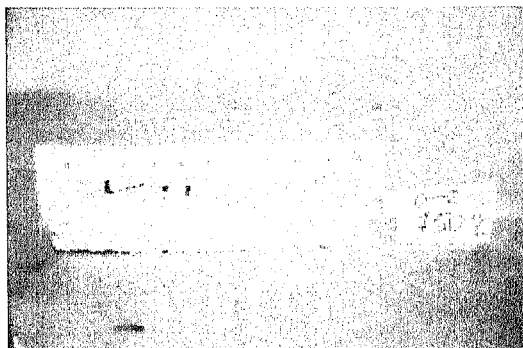


c)

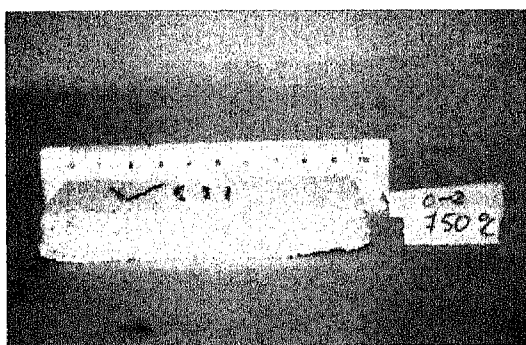
Figura 67 Ensaio de refratariedade: provetes submetidos a 750 °C, durante 60 min., apoiados em dois pontos 50 %Chamote de Molochite 3/16-8 e 50% Chamote de Molochite 0-2. É possível observar que os provetes a) e c) sofreram deformação apreciável, tendo o b) fracturado.



a)



b)



c)

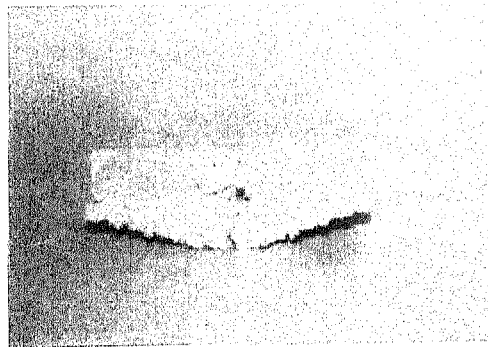
Figura 68 Ensaio de refratariedade: Provetes submetidos a 750 °C, durante 60 min., apoiados em dois pontos Chamote de Molochite 0-2. A deformação não é muito significativa em nenhum dos provetes..

Pela observação das fotografias podemos concluir que apenas os provetes fabricados exclusivamente com Molochite 0-2 apresentam deformações pequenas. Os provetes fabricados com 50% de Molochite 3/16-8 e 50% de Molochite 0-2 ou partiram ou deformaram de forma muito significativa.

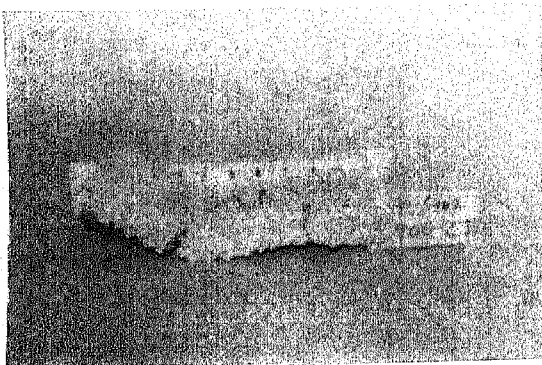
Passa-se a apresentar as fotografias dos provetes ensaiados a 900 °C. devido ao resultados obtidos a 750 °C não foram ensaiados os provetes fabricados com chamote de Molochite 3/16-8.



a)

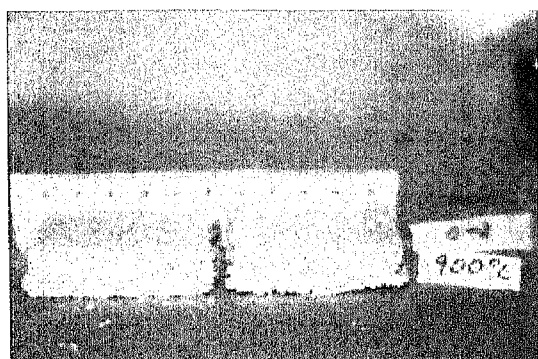


b)

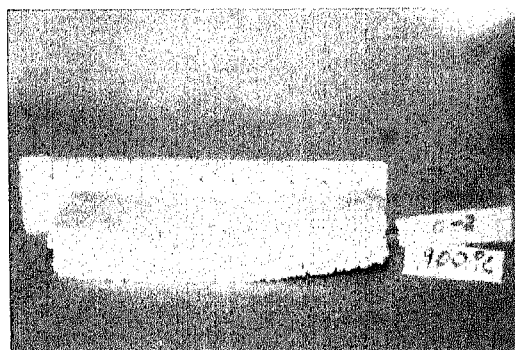


c)

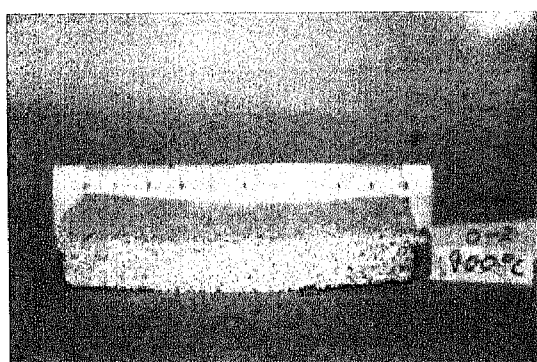
Figura 69 Ensaio de refratariedade: Provetes submetidos a 900 °C, durante 60 min., apoiados em dois pontos 50% Chamote de Molochite 3/16-8 50% Chamote de Molochite 0-2. Os provetes a) e b) fracturaram, o c) fissurou e empenou.



a)



b)



c)

Figura 70 Ensaio de refratariedade: provetes submetidos a 900 °C, durante 60 min., apoiados em dois pontos Chamote de Molochite 0-2. O provet a) fracturou e os provetes das fotografias b) e c) estão deformados.

Como é possível observar pelas fotografias da Figura 70, mesmo os provetes de Molochite 0-2 não resistiram ao ensaio sem deformação tendo-se mesmo verificado que um deles fracturou.

A 1050 °C, nenhum dos provetes está completamente fracturado, no entanto os provetes a) e b) deformaram até que ficaram apoiados na base do forno.

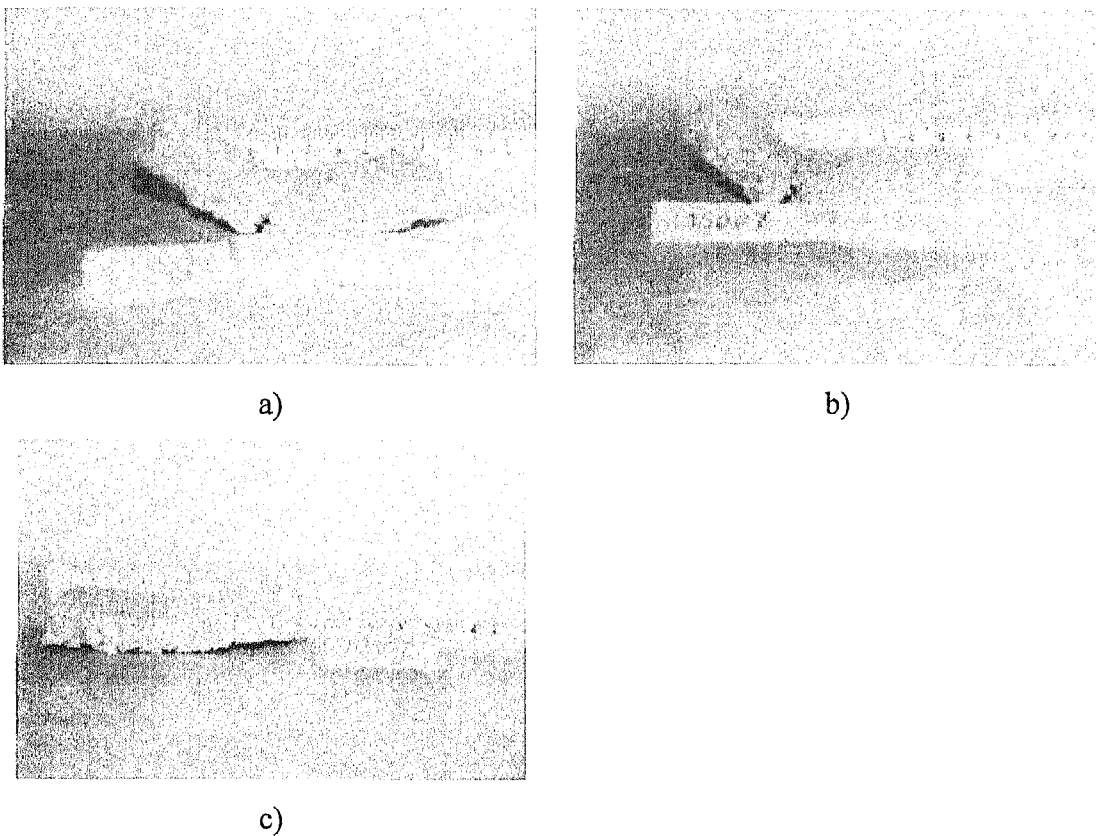
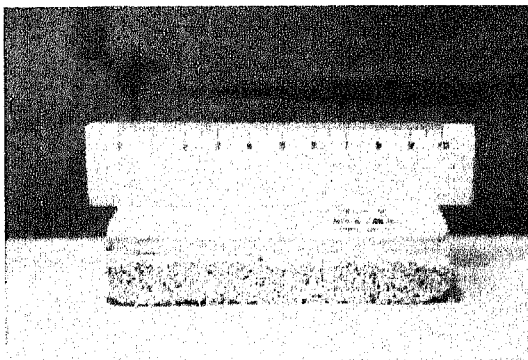


Figura 71 Ensaio de refratariedade: provetes submetidos a 1050 °C, durante 60 min., apoiados em dois pontos 50 %Chamote de Molochite 3/16-8 e 50% Chamote de Molochite 0-2

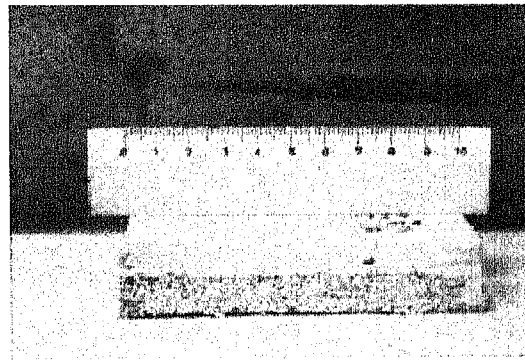
Pelo exposto podemos concluir que a chamote de Molochite 3/16-8 ligada com silicato de sódio não deve ser utilizada a temperaturas superiores a 600 °C se não for bem apoiada.

A chamote de Molochite 0-2 pode ser utilizada, com reservas, a temperaturas de 750 a 900°C. A Molochite 0-2 apresenta problemas de ligação com o Zircão como veremos mais à frente.

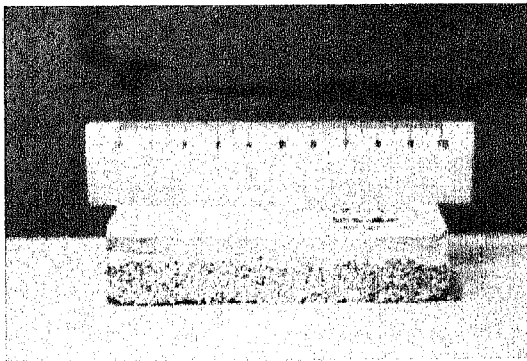
Como se pode observar pelas fotografias da Figura 72, os provetes compósitos, fabricados com 50 % de chamote de Molochite 3/16-8 e 50 % de 0-2 e com Zircão, não sofrem empeno significativo mesmo a 1050 °C. Este parece ser um bom compromisso entre a resistência à deformação a temperaturas elevadas e a ligação entre os dois materiais, Molochite/Zircão.



a)



b)



c)

Figura 72 Ensaio de refratariedade: provetes submetidos a 1050 °C, durante 60 min., apoiados em dois pontos 50 % Chamote de Molochite 3/16-8 e 50% Chamote de Molochite 0-2

No entanto a moldação poderá não terá estas proporções, 5 mm de zircão para 15 mm de Molochite, pelo que extrapolações neste caso concreto pode ser perigoso. Levanta-se ainda o problema da ligação zircão/Molochite que é menos eficiente no caso da Molochite 0-2 que com Molochite 3/16-8.

3.4.5 DISTORÇÃO

Os ensaios de distorção serviriam para avaliar se se verificariam empenos na moldação cerâmica compósita. No entanto e pelo que a seguir se expõe, estes ensaios não foram eficazes.

Não foi possível determinar a distorção dos provetes de maneira rigorosa, porque:

1. A face fabricada com Molochite não é suficientemente plana para assentar no plano de granito (plano de medida),
2. O peso do graminho é suficiente para deslocar o provete, impossibilitando a medição de cotas com rigor.

Assim optou-se por fazer 4 marcas no provete e medir a distancia antes e após sinterização, como ilustrado da Figura 73. A medição foi efectuada com paquímetro digital Mitutoyo. Os resultados são apresentados de seguida na Tabela 37.

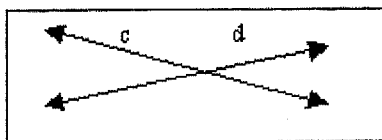


Figura 73 Esquema de medição do provete

Tabela 37 Variação dimensional após sinterização. Dimensões em mm.

Nº do Provete	Verde		Sinterizado		variação c	variação d
	dim. c	dim. d	dim. c	dim. d	%	%
1	76,19	76,18	75,93	76,07	0,341	0,144
2	75,79	76,79	75,71	76,81	0,106	-0,026
3	74,50	76,43	74,70	76,43	-0,268	0,0
4	76,17	76,38	76,08	76,25	0,118	0,170
5	74,88	76,96	74,94	77,00	-0,080	-0,052
6	76,50	76,09	76,46	76,19	0,052	-0,131
7	73,52	76,19	73,62	76,20	-0,136	-0,013
8	75,72	76,56	75,73	76,48	-0,013	0,104
9	76,56	76,08	76,45	76,05	0,144	0,039

Como é fácil verificar estes valores pouco ou nenhum significado têm. Não é possível existir variações negativas, isto é, os provetes não aumentaram de volume após a sinterização. Deve-se pois concluir, que este não é o método adequado para fazer esta avaliação. Note-se que um decimo de milímetro pode ser um grão que se desagregou devido ao manuseamento durante a sinterização ou mesmo durante a medição. Este assunto pode e deve ser estudado com mais detalhe no futuro.

3.4.6 TENACIDADE

Para avaliar a tenacidade do material cerâmico usou-se um penetrador de diamante com forma piramidal que produziu na superfície plana de cerâmico (camada de zircão) uma impressão plástica (Figura 74). Nos materiais cerâmicos geram-se frequentemente fissuras que irradiam a partir das arestas da impressão, sendo possível desta forma determinar a tenacidade do material. Não é o caso presente, pelo que este não é o método indicado para determinar a tenacidade deste material.

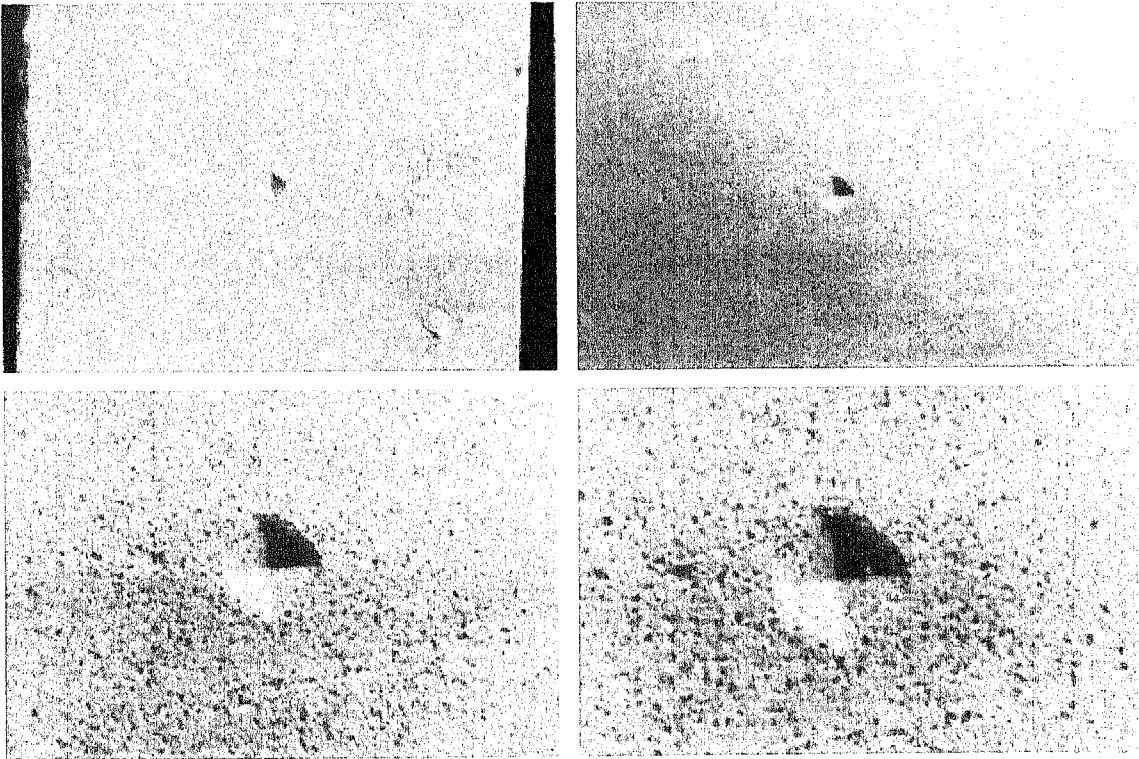


Figura 74 Indentação provocada por pirâmide de diamante na superfície de cerâmico de zircão. Não há qualquer fissura no provete, o que nos permite concluir que este não é o método indicado para estudar este material.

3.4.7 PREÇO

O preço de uma moldação não é factor decisivo se se tiver em consideração o valor da peça final. No entanto se existirem dois processos que conduzam ao mesmo resultado em tempos idênticos, é lógico que se opte pelo mais económico.

Sem pretender fazer um estudo exaustivo de custos são de seguida apresentados alguns valores indicativos, em matéria prima de dois processos, moldações cerâmicas e moldações cerâmicas compósitas.

Tabela 38 **Custo de produção em matéria prima de uma Moldação cerâmica compósita**

Material	Quantidade	Preço unitário	Custo total
Molochite 3/16-8	50 Kg	80\$00	4.000\$00
Silicato de Sódio	4 Kg	67\$/Kg	268\$00
Zircão 325 Mesh	2,1 Kg	128\$/Kg	269\$00
Zircão 200 Mesh	2,8 Kg	100\$/Kg	280\$00
Areia de Zircão	2,1 Kg	150\$/Kg	315\$00
Silicato de etilo hidrolizado	1,4 Kg	-----	-----
Total			5.132\$00

Tabela 39 **Custo de produção em matéria prima de uma Moldação cerâmica**

Material	Quantidade	Preço unitário	Custo total
Zircão 325 Mesh	30 Kg	128\$/Kg	3.840\$00
Zircão 200 Mesh	40 Kg	100\$/Kg	4.000\$00
Areia de Zircão	30 Kg	150\$/Kg	4.500\$00
Silicato de etilo hidrolizado	20 Kg	-----	-----
Total			12.380\$00

Mesmo não considerando custos de silicato de etilo hidrolizado, catalizador, CO₂, álcool etílico, etc., não há qualquer duvida que a moldação cerâmica compósita custa menos.

Não há pois duvidas que este processo sob o ponto de vista económico é bastante interessante.

3.5 FABRICO DE MOLDAÇÃO CERÂMICA COMPÓSITA

Foi produzida uma moldação cerâmica compósita, em chamote de Molochite 3/16-8 / Zircão, utilizando os procedimentos anteriormente descritos. Foi utilizado como modelo, um modelo fabricado em LOM (fabricação de objectos por camada) com a forma da coquilha destinada ao fabrico de torneiras. Esta coquilha será fabricada em Cu-Be.

A moldação compósita cerâmica foi sinterizada utilizando o ciclo indicado na Figura 45.

Ocorreram alguns problemas com a camada de Zircão que se passam a explicar.

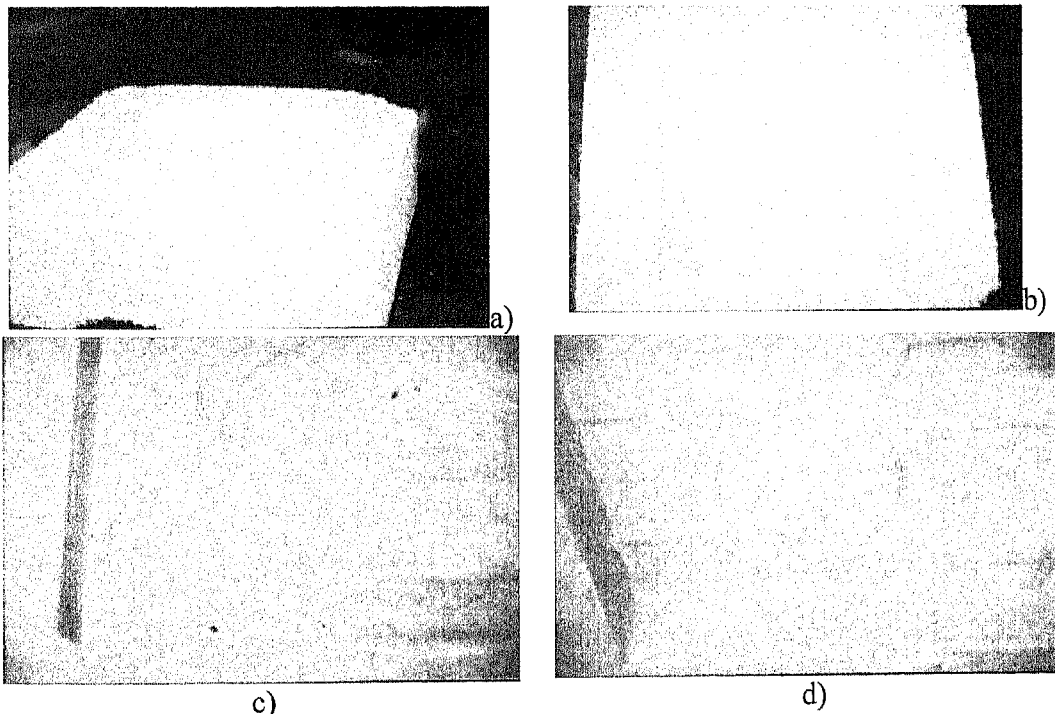


Figura 75 Segundo protótipo de moldação cerâmica compósita após sinterização. Na fotografia c é visível o mau acabamento superficial. Nas fotografias c e d são visíveis as bolsas de ar.

Devido a algum atraso ao retirar o modelo em LOM, o silicato de etilo reagiu durante mais tempo que o desejável provocando mau acabamento na superfície como se pode observar na fotografia c) da Figura 75.

Devido à posição do modelo em LOM, estava colocado por cima da zona que iria ser cheia com Zircão, ficaram algumas bolsas de ar entre o Zircão e o modelo tendo como consequência a não reprodução deste como se pode observar nas fotografias c) e d) da Figura 75.

A solução para o primeiro caso consiste em colocar extractores no modelo que facilitem a sua rápida extracção assim que o Zircão atinja o *ponto de gel*, isto é, assim que atinja uma consistência idêntica à da borracha. Para a resolução do segundo problema basta que as posições relativas do modelo e moldação sejam invertidas, pois desta forma o ar pode facilmente sair pelos poros da moldação.

Obtenção da primeira peça

A primeira peça, uma coquilha metálica fabricada em liga cobre berílio, destinada ao fabrico de torneiras foi obtida através de vazamento em duas meias moldações.

A meia moldação que produziu a parte não funcional da coquilha foi produzida em areia de fundição aglutinada com resina termoendurecível. Optou-se por esta solução por ser um método clássico e que produz acabamento adequado para as *costas* da coquilha.

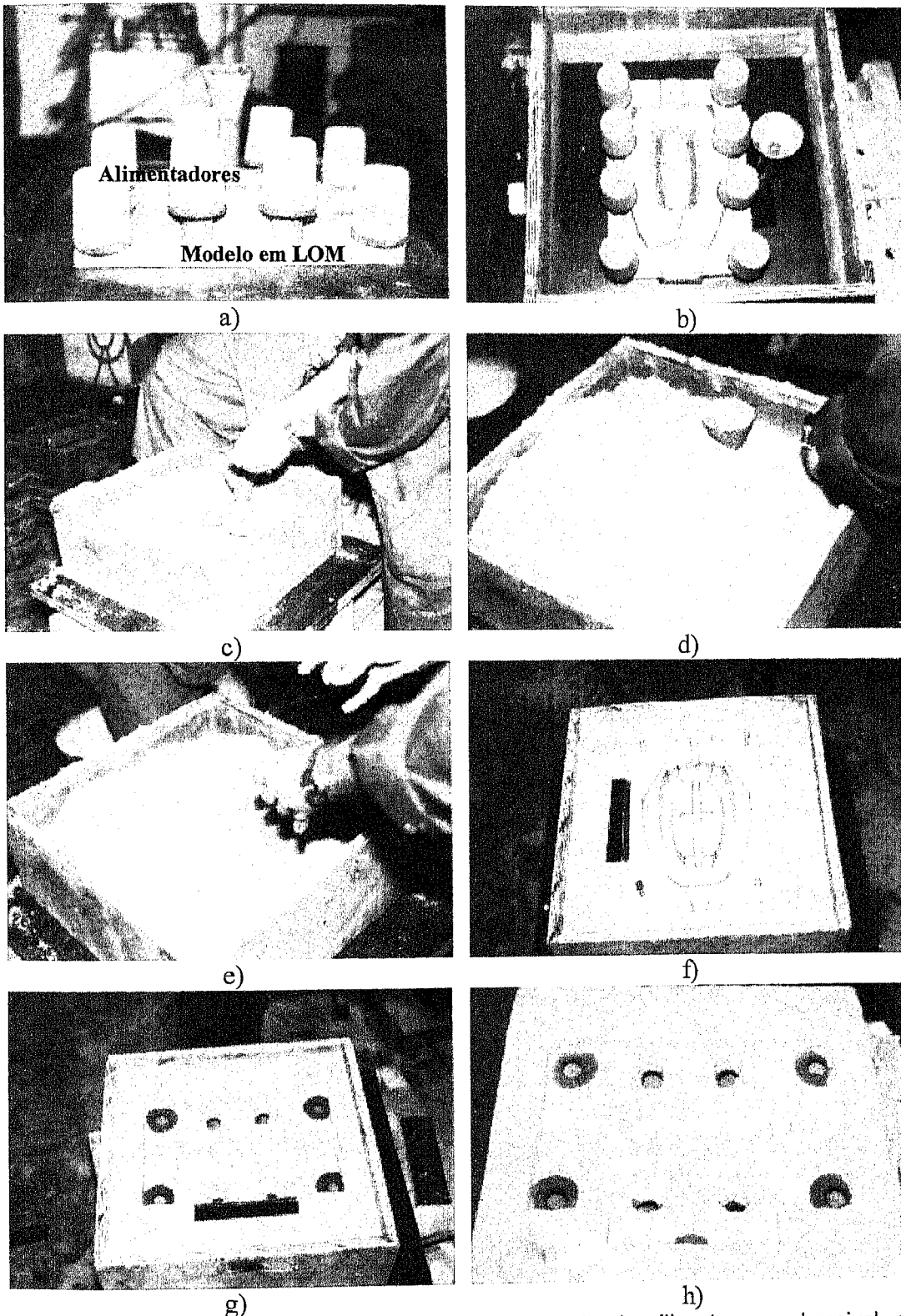


Figura 76 Fases de fabrico de meia moldação em areia de sílica termoendurecível. a) Modelo em LOM com alimentadores e gitagem; b) Modelo na caixa de moldação; c), d) e e) enchimento da caixa com areia de sílica; f) moldação em areia com

LOM, g) moldação sem LOM, são visíveis os alimentadores e a zona de ataque; h) a meia moldação em areia de sílica está pronta.

A meia moldação funcional, foi produzida pelo processo da *moldação cerâmica compósita*. Foi utilizada Molochite 0-2 ligada com silicato de sódio, endurecida com CO₂ utilizando o método já descrito. Optou-se por Molochite 0-2 por esta ter resistido a temperaturas mais elevadas quando testada sob acção do peso próprio (capítulo 3.4.4). Para que o CO₂ atravessasse a moldação foram feitos vários furos de pequenos diâmetros 3-4 mm, de modo a facilitar a sua passagem, conforme está ilustrado na fotografia da Figura 77.

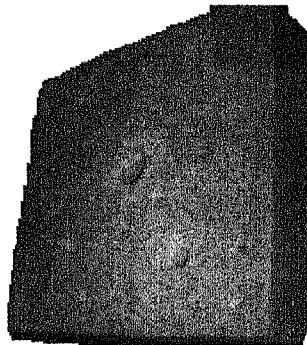


Figura 77 Moldação em Molochite ligada com silicato de sódio e endurecida com CO₂, onde é possível observar vários furos destinados a facilitar a passagem do mesmo.

A cavidade para o cerâmico de acabamento foi obtido colocando uma sobre espessura de 20 mm sob o modelo de LOM. Quando foi efectuado o vazamento com cerâmico de acabamento, como não existia esta sobre espessura ficaram livres estes 20 mm, por esse motivo o modelo desceu até à base. Este espaço foi preenchido com barbotina cerâmica, conforme está ilustrado no esquema da Figura 78.

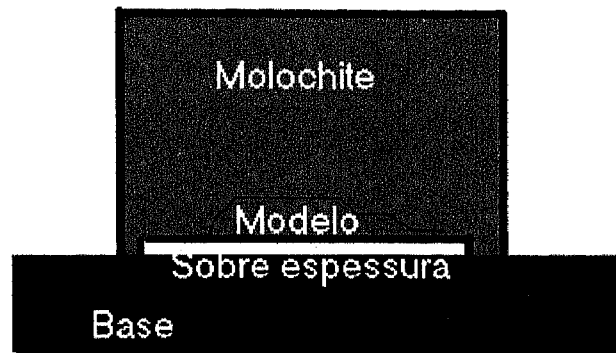


Figura 78 Esquema de montagem do modelo e da sobre espessura destinada a ser cheia com barbotina cerâmica

Como a temperatura de vazamento não foi muito elevada, pois trata-se de uma liga cobre berílio, optou-se por utilizar uma barbotina com composição diferente da apresentada ao longo deste trabalho. Trata-se de uma mistura de zircão e Molochite, nas proporções que se podem observar na Tabela 40. O método é em tudo idêntico ao utilizado para o zircão. Esta opção prende-se com o facto de esta composição ser a normalmente utilizada para estas temperaturas neste centro, CETECOFF.

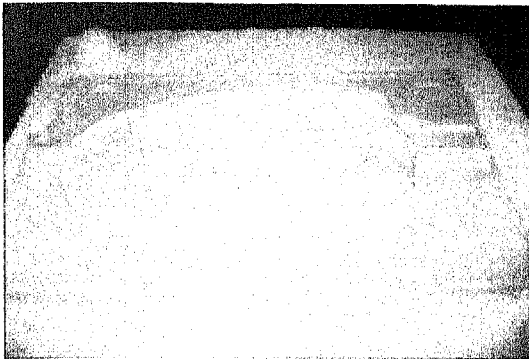
Tabela 40 Composição da barbotina utilizada na moldação

Material	Quantidade (%)
Areia de zircão	15
Zircão -200 Mesh	30
Zircão -325 Mesh	15
Molochite 16/30 ¹	10
Molochite 30/80 ²	10
Molochite 50/80 ³	10
Rutilo -200	10
Silicato de etilo hidrolizado	1/6,5*
/ Partículas de cerâmico	
Catalizador (NH ₄ OH 2%)	1,5**

* Relação silicato de etilo hidrolizado / Partículas de cerâmico (massa)

** % de catalisador relativamente à massa de Silicato de etilo hidrolizado

¹ 16/30 0,50-1,00 mm



a)



b)



c)

Figura 80 Moldação cerâmica composta. É possível observar nas fotografias a), b) e c) falta de adesão Molochite / barbotina

As duas meias moldações, areia de sílica e cerâmica composta, foram colocadas na posição de vazamento

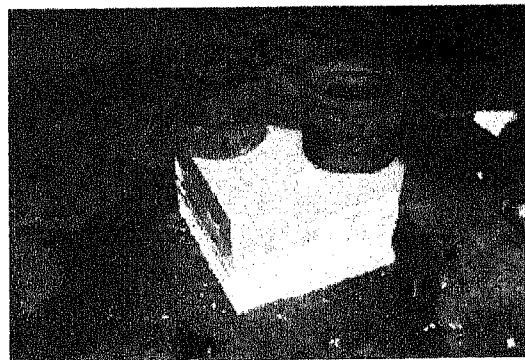


Figura 81 Moldação constituída por duas meias moldações: Areia de sílica aglutinada com resina termoendurecível e moldação cerâmica composta. São ainda visíveis várias massas destinadas a contrariar a pressão metalostática que separaria as duas meias moldações.

O forno é carregado com o material a fundir, liga cobre berílio, Figura 82.

Durante a fusão deve-se ter os seguintes cuidados:

- Controlar a temperatura do banho.
- Controlar a composição química.

A temperatura é controlada através de um termopar e a composição química é controlada retirando uma pequena amostra para análise. O controlo da composição química é extremamente importante uma vez que a % de Be vai ser responsável pela dureza elevada a obter na ferramenta.

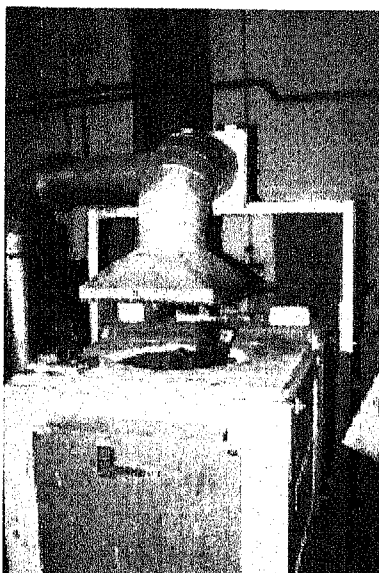


Figura 82 Forno eléctrico de indução

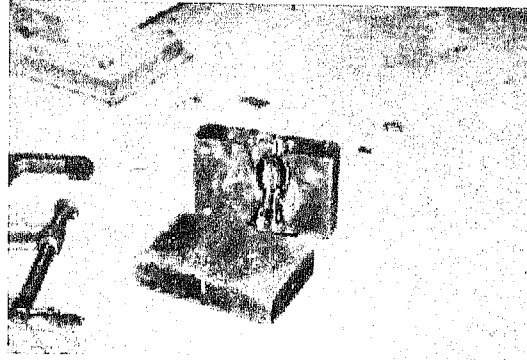


Figura 83 Amostra da liga a vazar que vai ser analisada.

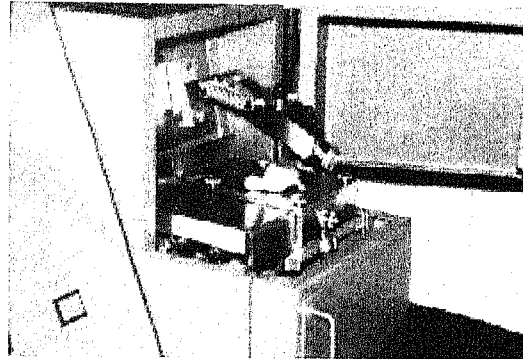


Figura 84 Análise química da liga.

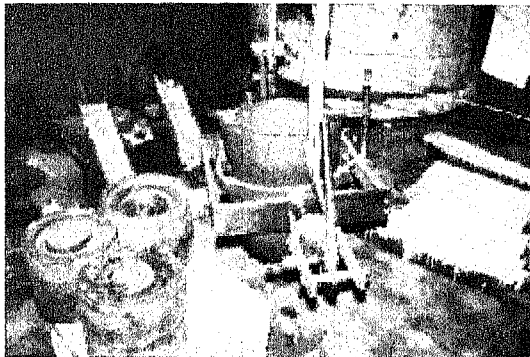
Uma vez feita a análise química (ver Tabela 41) e verificado que estava dentro dos parâmetros pretendidos [43], procedeu-se ao vazamento da peça.

Tabela 41 Composição química da liga utilizada para o fabrico da coquilha

Composição	Cu	Zn	Pb	Sn	Mn	Fe	Ni	Si	Cr	Al	Be
Química											
média	98.26	.00843	<.001	.00128	.00132	.0903	>0.804	.0459	.0288	<.0016	.761

Tabela 42 Composição química das ligas C82800, TM [43], e liga vazada neste trabalho
Composição química (% em peso)

	Liga C82800	Liga TM	Liga Vazada
Zn	.013	.055	.00843
Fe	<.002	.026	.0903
Ni	.007	.313	>.804
Si	.25	.052	.0459
Al	<.005	.055	<.00165
Be	2.83	1.53	.761
Co	.78	-	-



a)



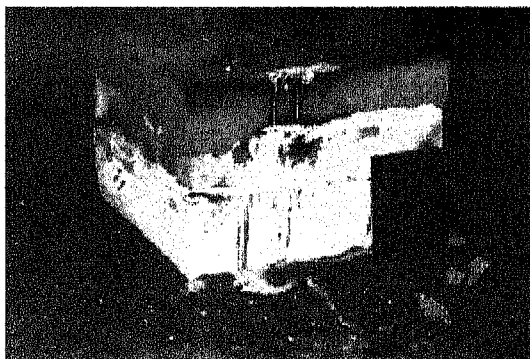
b)



c)



d)



e)

Figura 85 Sequência de vazamento da peça. a) o metal é retirado do forno e transportado para junto da moldação. b) o cadinho é colocado em posição de vazamento e é controlada a temperatura de vazamento com termopar. c) e d) o metal é vazado a 1115 °C na moldação. e) a moldação arrefece ao ar.

A coquilha, peça final, após ser limpa utilizando jactos de água, pode ser observada nas fotografias seguintes. É igualmente possível observar alimentadores, e gitos. As fotografias e) e f) apresentam a peça final.

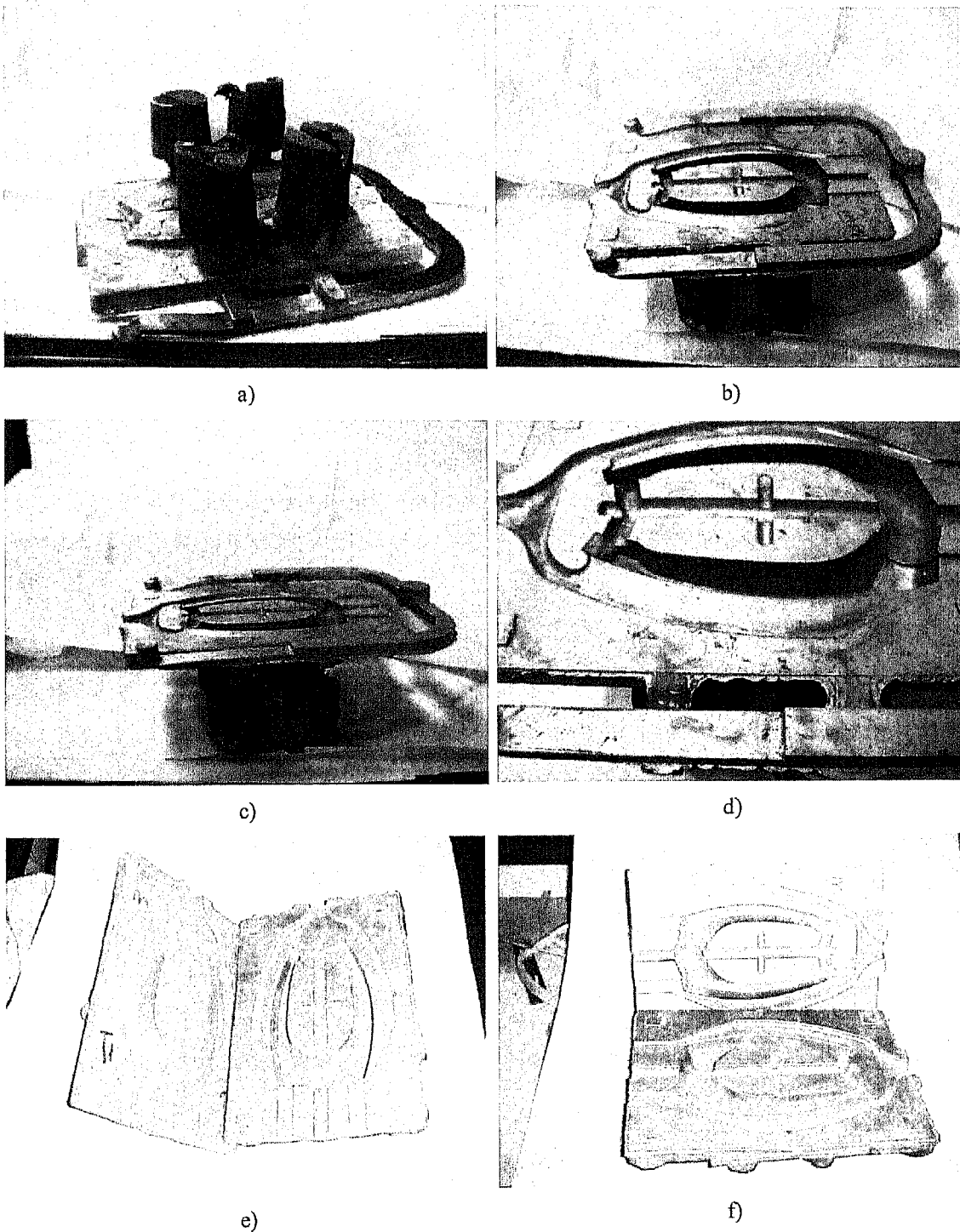


Figura 86 Coquilha destinada ao fabrico de torneiras por fundição. Fotografias a) a d) pode-se observar alimentadores e gitos. Nas fotografias e) e f) podem-se observar as coquilhas depois de limpas.

4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS / CONCLUSÕES

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos durante este trabalho, bem como as respectivas conclusões.

Em cada um dos capítulos anteriores, dedicados à apresentação dos resultados, foi feita uma primeira análise aos mesmos, neste momento será feita uma síntese dos resultados obtidos.

Começando pelo molde para o fabrico de provetes cerâmicos compósitos, pode-se concluir que o processo utilizado foi eficaz. Apesar de na fase inicial terem surgido problemas com o endurecimento da parte do provete fabricado com Molochite ligada com silicato de sódio, através do uso de CO₂, visto que o molde de silicone não permitia que o gás atravessasse até à base pois o mesmo não tinha qualquer orifício por onde conseguisse sair. Concluiu-se ainda ser mais eficaz colocar toda a peça numa atmosfera de CO₂, que simplesmente ser suprada com o CO₂ na superfície ou mesmo através de orifícios.

No que respeita à resistência à flexão em 3 pontos, observou-se que os provetes cerâmicos compósitos têm mais resistência quando ensaiados de forma a que o zircão fique à tracção e a Molochite à compressão, resultado natural tendo em consideração que a densidade relativa do zircão utilizado é maior que a da Molochite, tendo esta poros maiores e mais irregulares aumentando o efeito de concentração de tensões.

Entre os vários provetes ensaiados à flexão, em posição idêntica, verifica-se que os valores são uniformes por séries, isto é, em cada série obtiveram-se valores de resistência à flexão idênticos, com pouca variação, no entanto entre séries há diferenças significativas.

Estas diferenças devem-se essencialmente a dois factores. O primeiro é a diferença na compactação da Molochite durante o enchimento do molde visto que esta é feita manualmente. Como o provete é pequeno a resistência do provete é significativamente afectada pelo grau de compactação. Este grau de compactação não foi determinado, pois o enchimento foi realizado manualmente. O segundo factor que afecta a resistência são as condições ambientais, temperatura e/ou humidade ambiente, estes parâmetros não foram controlados, no entanto ficou a sensação durante os trabalhos que as condições ambientais afectavam tanto a resistência mecânica como a velocidade de reacção da mistura de pós de zircão com o silicato de etilo hidrolizado.

A quantidade de ligante, silicato de sódio, variando dentro de certos limites, não tem grande influência na resistência à flexão, sendo a sua influência inferior à provocada pelo grau de compactação. Estes limites não foram determinados podendo ser estudados em trabalhos futuros.

Provetes fabricados com Molochite 0-2, são mais resistentes à flexão que os fabricados com 3/16-8, o que já era esperado tendo em consideração que os primeiros têm maior densidade relativa que os segundos.

Relativamente à resistência ao choque térmico, pode-se concluir que é possível utilizar provetes cerâmicos compósitos Molochite / zircão até temperaturas próximas de 1600 °C, temperatura a que aparecem as primeiras fendas.

Cruzando esta informação, resistência ao choque térmico, com a refratariedade, avaliada através da capacidade de resistir a deformação a temperaturas elevadas sob acção do peso próprio (sag deformation test) conclui-se que é necessário ser muito mais prudente. O material pode resistir ao choque térmico mas não ter refratariedade suficiente para a aplicação.

Provetes cerâmicos fabricados com Molochite 0-2 são mais resistentes que os fabricados com Molochite 3/16-8 quando submetidos ao teste de deformação sob o peso próprio a temperaturas elevadas. Provetes fabricados com misturas das duas Molochites anteriores têm resistências intermédias. No entanto provetes cerâmicos compósitos fabricados com Molochite 50% de 3/16-8 e 50 % de 0-2, resistem sem deformação aparente a temperaturas de 1050 °C.

Das observações realizadas ao microscópio e à lupa pode concluir-se que de entre os materiais estudados, a melhor ligação entre as duas camadas de cerâmico aparece com a Molochite 3/16-8, pois esta tem maior porosidade o que facilita a penetração da barbotina de zircão.

Durante os ensaios de flexão em 3 pontos aos provetes cerâmicos compósitos de Molochite 0-2 / Zircão, após ruptura, verificou-se que a camada de zircão se separou da camada de Molochite, tal facto nunca aconteceu com a Molochite 3/16-8.

Não foram realizados testes com zircão menos fluido (menor relação silicato de etilo hidrolizado / cerâmico), no entanto é de esperar que uma barbotina menos fluida não favoreça uma ligação tão boa.

Durante o fabrico da moldação cerâmica compósita, verificou-se a existencia de fissuras na zona de ligação barbotina / Molochite, este facto deve-se a tensões de origem térmica mas também ao facto de a barbotina utilizada ser menos fluida.

O ciclo térmico de sinterização inicialmente definido, com temperatura máxima de 1200 °C revelou-se exagerado no caso das moldações compósitas cerâmicas pois grande quantidade de Moloquite é obrigada a suportar o seu peso próprio, correndo o risco de se soltar nas paredes verticais tendo como consequência imediata o empeno da moldação. Temperaturas da ordem dos 600-900 °C parece ser um compromisso razoável, não afectando significativamente o resultado no caso de vazamento de ligas não ferrosas. Neste trabalho não foram testadas ligas ferrosas.

Pode-se concluir que seguindo o procedimento correcto tanto no fabrico da moldação cerâmica compósita como nos aspectos metalúrgicos é possível obter ferramentas de qualidade de forma rápida e económica utilizando moldações cerâmicas compósitas.

5 TRABALHOS FUTUROS

O estudo das moldações compósitas cerâmicas não pode ser dado como concluído.

Algumas questões ficaram sem resposta, bem como dúvidas e interrogações. Algumas sugestões para trabalhos futuros foram sendo feitas ao longo de todo o texto. As sugestões para trabalhos futuros que se apresentam de seguida podem ser pontos de partida para novos trabalhos.

Sugestões:

1. Caracterização química da Molochite 3/16-8 e 0-2;
2. Desenvolvimento de uma técnica para avaliar o empeno dos provetes cerâmicos compósitos;
3. Estudo da adesão chamote / barbotina;
4. Estudo da influência da quantidade de silicato de sódio nas propriedades das moldações;
5. Estudo da influência das condições ambientais, humidade e temperatura, nas propriedades das moldações;
6. Estudo da relação barbotina/chamote nas propriedades dos provetes e generalização para as moldações;
7. Estudo da tenacidade dos provetes;
8. Estudo de materiais alternativos ao silicato de sódio;

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Duarte, Teresa P., Alves, F. Jorge Lino, Neto, Rui J. L., *Utilização de moldações cerâmicas no fabrico de moldes metálicos*, O Molde, 1999
- [2] Lino, Jorge, Duarte, Teresa, Neto, Rui, *Fabrico Rápido de Ferramentas por Fundição de Precisão*, DEMEGI/INEGI, 1999
- [3] Ferreira, J. G. Carvalho, *Tecnologia da Fundição*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa 1999
- [4] Kotzin, Ezra L., *Metal Casting and Molding Process*, American Foundrymen's Society, 1981
- [5] Smith, William F., *Principles of Materials Science and Engineering*, McGrawHill, 3ª ed., 1998
- [6] Gomes, Celso Figueiredo, *Argilas o que são e para que servem*, Fundação Calouste Gulbenkian, 1998
- [7] Segadães, Ana Maria, *Refractários*, 1ª edição, Aveiro, Fundação Jacinto de Magalhães, 1997
- [8] Flinn, Richard A., Trojan, Paul K., *Engineering Materials and Their Applications*, John Wiley & Sons, 4ª Ed., 1995
- [9] Duarte, Teresa P., Lino, Jorge, Neto, Rui, Simão Manuel, *Fabricação de Moldações Cerâmicas para Obtenção de Moldes para Injecção de Plásticos por Fundição de Precisão*, Actas do 9º encontro da sociedade Portuguesa de Materiais, Guimarães, 1999, 2-117-
- [10] Oliveira, Adriano M. R., Magalhães, A. Barbedo, *Materiais Cerâmicos para a Produção de Coquilhas de Vazamento de Metais*, relatório interno INEGI/CETECOFF, 1993
- [11] Lynch, Charles T., *Practical Handbook of Materials Science*, CRC, 1989
- [12] Barsoum, Michel, *Fundamentals of Ceramics*, McGrawHill, 1997

- [13] Bartolomé, José F. et al., *Fatigue Growth Behavior in Mullite/Alumina Functionally Graded Ceramics*, Journal of the American Society, Vol. 81, Nº 6
- [14] T. P. Duarte, F. Jorge Lino, R. L. Neto, *Ceramic Materials for casting Metallic Moulds*, Struers Journal of Materialography, Nº 34 1999
- [15] Piwonka, Thomas S., *Aggregate Molding Materials*, ASM HandBook vol. 15, 1996
- [16] Stevens, R., *Engineering Properties of Zirconia*, Engineered Materials Handbook, Vol 4 ,1991
- [17] Rahaman, Mm N., *Ceramic Processing and Sintering*, Marcel Dekker, N.Y.,1995
- [18] ASTM, E 11, Standard Test Sieves , Standard Series, U.S.A.
- [19] Richerson, David W., *Modern Ceramic Engineering*, Marcel Dekker, 2ª Ed, 1992
- [20] Quinn, George D., *Ceramics and Glasses, Strength and Proof Testing*, ASM HandBook, 1996
- [21] Lino, Jorge, Módulo de Weibull, FEUP, 1998
- [22] Castro, Paulo Tavares, Fernandes, A., A., Branco, C. M., *Fadiga de estruturas soldadas*, Fund. Calouste Gulbenkian, 1986
- [23] Anstis, G.R., Chantikul, P., Lawn, B.R., Marshal, D.B., *A critical Evaluatin of Indentation Techniques for Measuring fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements*, J. Am. Ceram. Soc. 64 [9], 1981
- [24] Mattes, Editha, *Areias de Fundição, ensaios correntes: princípios e aplicações*, Instituto Nacional de Investigação Industrial – Núcleo de Metalurgia, 1992
- [25] Lino, Jorge, *Apontamentos de curso de mestrado*, FEUP 1997
- [26] Burke, J.E., Lucalox Alumina: *The ceramic that Revolutionized outdoor lighting*, MRS Bulletin /JUNE 1996
- [27] Schwartz, Mel M., *Composite Materials*, Vol I ,Prentice Hall, 1996
- [28] Doyle, Lawrence E., *Manufacturing processes and materials for engineers*, Prentice-Hall, 3ª Ed., 1985
- [29] Ostwald, Phillip F., Munoz, Jairo, *Manufacturing processes and systems*, John Wiley & Sons, 9ª Ed., 1997

- [30] Neto, Rui J.L., Magalhães, A Barbedo, Pinto, Mário J.A , Paiva, Bártolo ^aC., *A prototipagem rápida e a produção de protótipos funcionais e pré séries em fundição*, Tecnometal nº 112, Setembro outubro 1997
- [31] Nunes, João O., Tese de Mestrado “Moldações cerâmicas em gesso”, FEUP, 1999
- [32] <http://www.glassonline.com/dictionary/375.html>
- [33] Apontamentos Eng. Metalúrgica FEUP, Fundação I, FEUP, 1994
- [34] ASM, *Casting*, Metals Handbook, Vol. 15, 9 th. Ed, ASM, 1996
- [35] Dunlevey, Franck, *Casting Beryllium Copper Alloys*, Modern Casting, November, 1990
- [36] ASM, *Heat treating*, ASM Handbook, Vol 18, ASM, 1986
- [37] Catálogo do fornecedor ECC International, Ceramic Division, Molochite Technical Data.
- [38] Ping, He Xiang, *Precision Cast Dies produced by a Ceramic Mould process – a Review*, Caste Metals Volume 2 nº 1, 1989
- [39] Seabra, M. P. da Silva, *Compósitos de mulite reforçada com carboneto de silício*, Univ. Aveiro, 1992
- [40] Wacker Silicon, Wacker Ethyl Silicate Binders for Precision Casting, Wacker-Chemie GmbH, Munique, 1999
- [41] Wacker Silicon, Ethyl Silicate TES 28, TES 40 and TES 55, Binders for inorganic zinc-rich paints, Wacker-Chemie GmbH, Munique, 1999
- [42] Wacker Silicon, Binders for Making Ceramic Moulds and Cores, Wacker-Chemie GmbH, Munique, 1999
- [43] Duarte, Teresa. P., Lino, Jorge, Neto, Rui, *Utilização de ligas de cobre-berílio no fabrico de moldes metálicos por fundição de precisão*, Actas do 9º encontro da sociedade Portuguesa de Materiais, Guimarães, 1999

