



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia

FEUP



Teresa Margarida Guerra Pereira Duarte

FABRICO RÁPIDO DE FERRAMENTAS POR FUNDIÇÃO DE PRECISÃO

5456

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial

FABRICO RÁPIDO DE FERRAMENTAS POR FUNDIÇÃO DE PRECISÃO

TERESA MARGARIDA GUERRA PEREIRA DUARTE

Dissertação apresentada à
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Mecânica

Realizada sob a supervisão de:
Professor Doutor António Pinto Barbedo de Magalhães
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Mecânica e
Gestão Industrial

e

Professor Doutor José Maria da Fonte Ferreira
do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro

Porto, Agosto de 2002

UNIVERSIDADE DO PORTO
Faculdade de Engenharia
BIBLIOTECA M
N.º 65143
CDU _____
Data 15.1.2003

AGRADECIMENTOS

Ao Professor António Barbedo de Magalhães, orientador deste trabalho, o meu sincero agradecimento por todas as sugestões, conselhos e correcções propostas e pela confiança em mim depositada.

Ao Professor José Maria Ferreira, co-orientador deste trabalho, o meu reconhecido agradecimento pelos seus ensinamentos, apoio, incentivo e sugestões que sempre me concedeu e ainda pelos meios técnicos postos à minha disposição para realização de alguns ensaios no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

Aos meus colegas e amigos Jorge Lino e Rui Neto, um agradecimento muito especial por todo o apoio, incentivo, sugestões e ajuda durante a realização do trabalho experimental. Ao Jorge Lino, quero agradecer ainda a sua preciosa ajuda na correcção do texto.

Aos colaboradores do INEGI – CETECOFF Ricardo Paiva, Bárto Paiva, Sertório Lares, Maria do Carmo, Armanda Marques, Fernando Moreira e Mário Pinto agradeço sinceramente toda a amizade, disponibilidade e apoio que sempre me manifestaram. Um agradecimento especial à Armanda e ao Sr. Fernando pela sua preciosa ajuda sem a qual seria impossível realizar todo o trabalho experimental.

A todos os colegas do DEMEGI e em especial aos da Secção de Materiais e Processos Tecnológicos, e ainda à colega Carmen Lobo do ISEP o meu agradecimento por todas as palavras de apoio e incentivo.

Aos funcionários da Secção de Materiais e Processos Tecnológicos do DEMEGI, Aida Costa, Emília Soares e Sr. Franco agradeço a sua pronta ajuda na realização de muitas tarefas (processamento de texto, ensaios dilatométricos, preparação de amostras, fotocópias, impressões, etc.).

À empresa Ernesto São Simão Lda. na pessoa do seu Director e Sócio Gerente Eng^o Manuel São Simão, agradeço toda a confiança que sempre demonstrou na equipa de investigação do INEGI responsável pelo desenvolvimento desta técnica de fabrico rápido de ferramentas metálicas, e o seu apoio financeiro, sem o qual teria sido impossível realizar este trabalho.

Agradeço também à Professora Isabel Salvado do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro pela ajuda na revisão do texto relativo ao processo sol-gel, ao Eng^o Carlos Sá e Eng^a Daniela, do CEMUP, pela colaboração na realização das observações através de microscopia electrónica, às técnicas de laboratório D. Conceição e D. Manuela do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro pela realização dos ensaios de difracção de raios X e de análise granulométrica por difracção de raios laser, ao Professor Celso Gomes do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, pela realização dos ensaios de fluorescência de raios X sobre as matérias primas cerâmicas, ao director do laboratório de análises químicas da TecMinho, Prof. Fernando Castro, pela realização das análises do Co, nas ligas de Cu-Be e ainda aos directores do INEGI - CETECOP e INEGI - CEMACOM, pela cedência de alguns equipamentos indispensáveis para a realização de alguns ensaios.

Aos alunos de Projecto de Fim de Curso da Opção de Tecnologia Mecânica e Produção, do 5º Ano da licenciatura em Engenharia Mecânica, João Manuel Teixeira e Helena Sofia Lima agradeço a colaboração prestada durante a realização de parte do trabalho experimental.

À minha família agradeço todo o apoio, ajuda e carinho demonstrados.

Em especial, à Ana e ao Miguel peço desculpa pelo tempo que não lhes dediquei para conseguir realizar este trabalho.

RESUMO

O processo de *fabrico rápido indirecto de ferramentas metálicas* (“indirect rapid tooling”) através de moldações cerâmicas, tem vindo a suscitar interesse crescente por parte da indústria. De facto, este processo permite produzir, rapidamente e com rigor, ferramentas metálicas, partindo de modelos obtidos por técnicas tradicionais ou de prototipagem rápida, as quais podem ser imediatamente utilizadas em processos de fabrico definitivos (injecção de plásticos e de metais, forjamento, etc.), para obter os primeiros protótipos ou pré séries de um novo produto. A produção das ferramentas envolve o vazamento de diversos tipos de ligas metálicas em moldações cerâmicas (processo de fundição de precisão) produzidas por endurecimento de uma barbotina composta por um agregado cerâmico, um ligante e um catalisador, através de reacções sol-gel. As principais vantagens do processo são a possibilidade de obter a reprodução rigorosa de formas, detalhes e texturas (nalguns casos impossíveis de obter por outras técnicas), grande versatilidade na escolha das ligas metálicas a vazar, variações dimensionais muito pequenas entre o modelo e a ferramenta (da ordem de 1,5%, para as ligas de Cu-Be), e preços e prazos mais reduzidos do que os verificados para os processos alternativos como a maquinagem e a electroerosão.

Embora não seja recente, este processo (patenteado desde 1951 e vagamente descrito na bibliografia desde a década de 60) encontra-se ainda muito pouco divulgado, quer devido ao escasso número de trabalhos publicados sobre este tema, quer devido à superficialidade das abordagens, especialmente no que concerne aos aspectos técnicos e, sobretudo, à falta de fundamentação científica. Por outro lado, o desenvolvimento acelerado das tecnologias de prototipagem rápida verificado nos últimos anos, em resposta às solicitações do mercado, e a sua incorporação no ciclo de fabrico rápido das ferramentas, cria novos desafios à indústria e abre novas perspectivas de investigação nesta área visando a criação de um corpo de conhecimentos científicos e tecnológicos de suporte a estas actividades.

De âmbito assumidamente generalista, este trabalho privilegiou a investigação científica sobre o efeito de um grande número de parâmetros relevantes para as características finais das ferramentas metálicas. Com efeito, realizaram-se estudos tanto a nível do fabrico das moldações cerâmicas (composições e tipos de misturas, formulação da hidrólise do ligante, processo sol-gel, tempos e temperaturas de sinterização, entre outros) como da obtenção propriamente dita das ferramentas metálicas (condições de vazamento, tratamentos térmicos posteriores, etc.), considerando-se ser esta a opção mais acertada para um trabalho pioneiro sobre este tema, em vez de se realizar apenas um estudo muito aprofundado e detalhado de uma só variável, o qual não possibilitaria o domínio do processo e a sua adequada transferência para a indústria.

Com base no trabalho experimental realizado, foi possível otimizar a formulação de uma barbotina para a produção de moldações cerâmicas com as quais se podem realizar ferramentas metálicas com formas e texturas que correspondem muito aproximadamente aos modelos que lhes deram origem, com bom controle dimensional, elevada qualidade superficial e propriedades mecânicas adequadas ao processo de fabrico para o qual foram projectadas. Os tempos de gelificação em função da temperatura ambiente foram também determinados tendo permitido a optimização de todo o processo.

Palavras chave: Moldações cerâmicas, fabrico rápido de ferramentas, fundição de precisão, processo sol-gel

ABSTRACT

The *indirect rapid tooling process for metallic tools production* by ceramic moulding has been the object of a growing interest from the industry. In fact, this process allows the rapid manufacturing of accurate metallic tools, from models obtained by rapid prototyping or traditional techniques, which can be immediately used in the final production processes (such as metals and plastics injection and forging) to obtain the first prototypes or pre series of a new product. The tools production is based on the casting of different metallic alloys into ceramic moulds (precision foundry process), which were obtained by the hardening of a ceramic slurry composed of a ceramic aggregate, a binder and a catalyst, by sol-gel reactions. The main advantages of this process are the possibility to obtain rigorous reproduction of shapes, details and textures (sometimes impossible to obtain by other techniques), great versatility in the selection of the metallic alloys to be cast, low dimensional changes between the model and the final tool (about 1,5 % to Cu-Be alloys) and moreover costs and delivery times lower than the ones obtained with the alternative processes of machining and electroerosion.

Although this is not a recent process (patented since 1951 and briefly described in bibliography since 1960) it still remains scarcely disseminated due to the reduced number of published works and, furthermore, to the superficiality of the approaches used, specially in what concerns the technical support and, most of all the scientific basis. On the other hand, the fast development of the rapid prototyping techniques in the last years, in response to market demands, and their introduction into the rapid tooling production cycle, create new challenges and open new areas of research, to create a scientific and technical knowledge to support these activities.

This work, with a non-specialized scope, emphasized the scientific research of a great number of parameters relevant to the final characteristics of the metallic tools. In order to reach this goal, the production of the ceramic moulds (compositions, mixture types, binder hydrolysis formulation, sol-gel process, temperature and sintering stages, among others) and the metallic tools production (pouring conditions, subsequent heat treatments, and so on) was investigated. We are convinced that this was the right option for a pioneer work in this subject, since the conduction of a deep study of only one parameter would not give the control of the whole manufacturing process and the adequate implementation in the industry.

Based on the experimental work done, it was possible to optimize a slurry formulation for the production of ceramic moulds, which can be used to obtain metallic tools with shapes and textures that greatly correspond to the original models, with good dimensional control, high surface quality and mechanical properties adequate to the production process where they will be used. The gelation time, as a function of the room temperature was also determined, allowing the process optimization.

Key words: Ceramic moulding, rapid tooling, metallic tools, precision foundry, sol-gel process.

RESUMÉ

Le procédé de fabrication rapide indirect d'outils métalliques ("indirect rapid tooling") avec l'utilisation de moulages céramiques, vient de susciter un intérêt croissant pour son utilisation industrielle. Tenue en attention qu'il permet la fabrication rapide d'outils métalliques rigoureux, à partir de modèles obtenus par des techniques traditionnelles ou de prototypage rapide, lesquels peuvent être immédiatement utilisés dans des procédés de fabrication définitifs (injection de plastiques et de métaux, forgeage, etc.), pour rapidement obtenir les premiers prototypes ou pré-séries d'un nouveau produit. La production des outils comprend l'écoulement de différents types d'alliages métalliques dans des moulages céramiques (procédé de fonderie de précision) produits à partir du durcissement d'une barbotine composée par un agrégé céramique, un liant et un catalyseur à travers d'une réaction sol-gel. Les principales avantages de ce procédé sont la possibilité d'obtenir la reproduction rigoureuse des formes, détails et textures (dans quelques cas impossibles d'obtenir par d'autres techniques), grande versatilité dans le choix des alliages métalliques à écouler, des changements dimensionnels très petits entre le modèle et l'outil (dans l'ordre de 1,5%, pour les alliages de Cu-Be), et des prix et des délais plus réduits que les vérifiées pour les procédés alternatifs comme l'usinage et l'électroérosion.

Ce procédé, quoiqu'il ne soit pas récent (breveté à partir de 1951 et faiblement décrit dans la bibliographie à partir de la décennie des 60) il se trouve peut-être divulgué, soit par les travaux publiés sur ce sujet sont peut-être abondants, soit par la superficialité des approches, en spécialité sur ce qui concerne les aspects techniques et, surtout, présente insuffisants fondements scientifiques. Dans l'autre côté, le développement accéléré des technologies de prototypage rapide vérifiées dans les dernières années, pour répondre à des sollicitations du marché, et son incorporation dans le cycle de la fabrication rapide d'outils, vient de créer de nouvelles défis à l'industrie et ouvrir de nouvelles perspectives de recherche dans ce domaine envisageant la création de la connaissance technique et scientifique de support à cette activité.

Ce travail, d'ambitus généraliste, a privilégié la recherche sur l'effet d'un grand nombre de paramètres dans les propriétés finales des outils métalliques. Dans ce cas, ont été réalisées études soit au niveau de la fabrication des moulages céramiques (compositions et types de mélanges, formulation de l'hydrolyse du liant, des temps et températures de sinterisation, entre autres) comme de l'obtention proprement dite des outils métalliques (conditions d'écoulement, traitements thermiques postérieures, etc.), considérant être cette option la plus correcte pour un travail innovateur sur ce sujet, à la fois de la réalisation d'une étude beaucoup approfondie et détaillée d'une seule variable, le quel ne peut pas le domaine du procédé et son adéquate application à l'industrie.

Du travail expérimental réalisé, a résulté une formulation pour une barbotine pour la production de moulages céramiques avec lesquels se peut réaliser outils métalliques avec des formes et textures qui correspondent avec beaucoup de rigueur aux modèles qui lui ont donné origine, avec un bon contrôle dimensionnel, élevée qualité superficielle et des propriétés mécaniques adaptées au procédé de fabrication pour le quel les outils ont été projetés. Les temps de gélification en fonction de la température ambiante ont été aussi déterminés et ont permis d'optimiser le procédé.

Mot Clés : Moulages céramiques, fabrication rapide d'outils, fonderie de précision, procédé sol-gel

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS:

A	Annealed ou Após vazamento e solubilização ou homogeneização
ABS	Acrilo-nitrilo-butadieno-estireno
ACES	Accurate Clear Epoxy Solid
AIM	ACES injection molding
APF	Associação Portuguesa de Fundição
ASTM	American Society for Testing Materials
AT	Annealed and treated ou Após vazamento seguido de homogeneização e envelhecimento
C	Cast ou Após vazamento
CAD 3D	Computer aided design 3 dimensions ou Desenho assistido por computador a 3 dimensões
CAD	Computer aided design ou Desenho assistido por computador
CAFE	Composite aluminium filled epoxy
CATIM	Centro de Apoio Tecnológico à Indústria Metalomecânica
CBC	Chemically bonded ceramics ou Materiais cerâmicos ligados quimicamente
CCC	Cúbica de corpo centrado
CEMACOM	Unidade de Materiais Compósitos
CEMUP	Centro de Materiais da Universidade do Porto
CETECOFF	Unidade de Fundição e Novas Tecnologias
CETECOP	Unidade de Conformação Plástica
CFC	Cúbica de faces centradas
CT	Cast and treated ou Após vazamento e envelhecimento
DEMEGI	Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial
DMLS	Direct metal laser sintering ou Sinterização directa por laser de metais
DP	Desvio padrão
DTI	Danish Technological Institute
FDM	Fused deposition modelling ou Modelação por extrusão de plástico
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
I&D	Investigação e Desenvolvimento
INEEL	Idaho National Engineering and Environmental Laboratory
INEGI	Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LOM	Layer object manufacturing ou Fabricação de objectos por camadas
NP	Norma Portuguesa
PIE	Ponto isoeléctrico
PVC	Policloreto de vinilo

Abreviaturas e Símbolos

RIM	Reaction Injection Molding ou moldação por injeção com reacção
RM	Rapid manufacturing ou Fabrico rápido
RP	Rapid prototyping ou Prototipagem rápida
RPBPS	Rapid pattern based powder sintering ou Produção de ferramentas protótipo por sinterização de pós
RSP	Rapid solidification process
RT	Rapid tooling ou Fabrico rápido de ferramentas
RTV	Room temperature vulcanised
SEM	Scanning electronic microscopy ou Microscopia electrónica de varrimento
SL	Stereolithography ou Estereolitografia
SLS	Selective laser sintering ou Sinterização selectiva por laser
SMPT	Secção de Materiais e Processos Tecnológicos
TDP	Three dimensional printing ou Impressão tridimensional
TEM	Transmission electronic microscopy ou Microscopia electrónica de transmissão
TEOS 40	Silicato de etilo com cerca de 40% de sílica
TEOS	Tetraetilortossilicato ("tetraethoxysilane")
TMOS	Tetrametilortossilicato ("tetramethoxysilane")

SÍMBOLOS:

a	Parâmetro de malha
b	Largura do provete
$Be (\beta)$	Fase do diagrama de equilíbrio da ligas de Cu-Be com teor em Be de 40,4 a 100%
$Be (\alpha)$	Fase do diagrama de equilíbrio da ligas de Cu-Be com teor em Be de 57,5 a 100%
$Cu (\alpha)$	Fase do diagrama de equilíbrio da ligas de Cu-Be com teor em Be de 0 a 2,2%
D	Permeabilidade da rede
d	Espessura do provete
dn/dt	Velocidade de formação de ligações
dV/dt	Velocidade de contracção
E	Energia de activação para a polimerização
E_{SL}	Energia interfacial sólido-líquido
F	Força aplicada sobre o provete
f	Funcionalidade, número de ligações que um monómero pode formar
f_1, f_2, \dots, f_n	% na mistura do componente 1, 2, ..., n
H	Metade da espessura da camada de material
L	Comprimento de base "cut-off"

l	Distância entre apoios
Lm	Comprimento de cálculo
Ln	Último comprimento de palpagem
Lt	Comprimento de palpagem ou exploração
Lv	Primeiro comprimento de palpagem
M	Metal
$M(OR)_n$	Alcóxido do metal M
M_r	Módulo de rotura à flexão
N	Número de coordenação do átomo metálico
n	Número de valência do átomo metálico
$N-Z$	Grau de insaturação da coordenação do metal
P	Força aplicada durante o ensaio
P_a	Peso da amostra
P_A	Peso do picnómetro com água destilada
P_C	Peso do picnómetro com pó cerâmico
P_{CA}	Peso do picnómetro com pó cerâmico e água destilada
P_V	Peso do picnómetro vazio
R	Protão ou grupo alquilo
r	Relação molar H ₂ O:alcóxido
R_a	Rugosidade média aritmética
r_c	Raio de curvatura de uma superfície
R_g	Constante dos gases ideais
r_i	Raio iónico
r_n	Raio de curvatura negativo
ROH	Álcool
r_p	Raio de curvatura positivo
R_z	Profundidade média da rugosidade
R_{zi}	Profundidade individual de rugosidade
R_{zmax}	Profundidade máxima de rugosidade
S	Solubilidade
s	Raiz cúbica do número de sacos recebidos
S_o	Solubilidade de uma superfície plana da fase sólida
T	Temperatura

Abreviaturas e Símbolos

T_g	Temperatura de transição vítrea
t_{gel}	Tempo de gelificação
V_{60}	Volume ocupado após 60 batidas
V_E	Velocidade de evaporação
V_m	Volume molar do sólido
x	Tempo de gelificação
y	Quantidade de catalisador
Z	Estado de oxidação do metal
z	Temperatura da água destilada durante o ensaio
—	Ligação química
α	Fase do diagrama de equilíbrio das ligas de Cu-Be com teor em Be de 0 a 2,2% (igual a $Cu(\alpha)$)
α_l	Coeficiente de expansão térmico linear
$\alpha_{c\ medido}$	Coeficiente de expansão térmico linear da mistura cerâmica medido por dilatométria
$\alpha_{c\ t}$	Coeficiente de expansão térmico linear da mistura cerâmica teórico
$\alpha_{Cu-Be\ medido}$	Coeficiente de expansão térmico linear da liga C 82 800 medido por dilatométria
$\alpha_{Cu-Be\ t}$	Coeficiente de expansão térmico linear da liga C 82 800 teórico
β	Fase do diagrama de equilíbrio da ligas de Cu-Be com teor em Be de 4,3 a 9,8%
γ	Fase do diagrama de equilíbrio da ligas de Cu-Be com teor em Be de 10,3 a 12,4%
γ'	1ª Fase metaestável que aparece durante o envelhecimento das ligas de Cu-Be
γ''	2ª Fase metaestável que aparece durante o envelhecimento das ligas de Cu-Be
γ_c	Velocidade de corte
γ_{LV}	Energia interfacial líquido-vapor
γ_{SL}	Energia interfacial sólido-líquido
γ_{SV}	Energia interfacial sólido-vapor
δ	Fase do diagrama de equilíbrio da ligas de Cu-Be com teor em Be de 20,4 a 38,5%
ΔE	Energia do sistema
ΔE_b	Energia de activação para formação de ligações
ΔE_f	Energia de activação para provocar o fluxo ou a deformação do gel
$\Delta l_{esperado}$	Varição dimensional esperada
$\Delta l_{teórico}$	Varição dimensional teórica

ΔT_p	Diferença de temperatura entre a temperatura de pré aquecimento da moldação cerâmica e a temperatura ambiente
ΔT_s	Diferença de temperatura entre a temperatura de solidus da liga C 82 800 e a temperatura ambiente
η	Viscosidade
η_L	Viscosidade do líquido
ρ	Densidade real
$\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n$	Densidade real do componente 1, 2, ..., n
$\rho_{\text{água } T=z^{\circ}\text{C}}$	Densidade da água destilada à temperatura z °C
σ_x	Tensão de tracção desenvolvida em cada camada
τ_c	Tensão de corte
Φ_e	Diâmetro da esfera de aço
χ	Electronegatividade do metal

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	1
RESUMO	3
ABSTRACT	4
RESUMÉ	5
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	7
ÍNDICE	12

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO E OBJECTIVOS	19
---	-----------

1ª PARTE – SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA**Capítulo 2 – PROCESSOS DE FABRICO RÁPIDO DE FERRAMENTAS****(RT – Rapid Tooling).....23**

2.1	INTRODUÇÃO	23
2.2	CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS DE RT	26
2.2.1	Utilização ou não de um modelo	26
2.2.2	Finalidade da ferramenta	27
2.2.3	Duração da ferramenta	27
2.2.4	Material da ferramenta	28
2.2.5	Resumo das várias classificações	28
2.3	PROCESSOS DIRECTOS	29
2.3.1	Estereolitografia (SL - Stereolithography)	30
2.3.1.1	Processo Direct AIM (ACES (Accurate clear epoxy solid) injection molding) Tooling da 3D Systems	30
2.3.2	Sinterização selectiva por laser (SLS – Selective laser sintering)	31
2.3.2.1	Processo Rapid Tool da DTM	31
2.3.2.2	Processo Sand Form da DTM	31
2.3.2.3	Sinterização directa por laser de metais (DMLS - Direct metal laser sintering) da EOS	32
2.3.2.4	Processo Croning da EOS	34
2.3.3	Impressão tridimensional (TDP – Three dimensional printing)	34
2.3.3.1	Processo Prometal Rapid Tooling System da Extrude Hone Corporation	34
2.3.4	Fabricação de objectos por camadas (LOM – Layer object manufacturing)	36
2.3.4.1	Processo LOM compósito	36
2.3.5	Modelação por extrusão de plástico (FDM – Fused deposition modeling)	37
2.3.5.1	Processo FDM reforçado com resinas da Stratasys	37
2.4	PROCESSOS INDIRECTOS	38
2.4.1	Ferramentas em silicone e em resina (RTV (Room temperature vulcanised) molding)	39
2.4.2	Resinas reforçadas com metais	40

2.4.2.1	Resinas reforçadas com pós de alumínio (CAFE – Composite aluminium filled epoxy).....	40
2.4.2.2	Processo Polysteel da Dynamic Tooling.....	40
2.4.3	Vazamento de metais	41
2.4.3.1	Vazamento de ligas metálicas em moldações cerâmicas	41
2.4.3.2	Vazamento de ligas metálicas em moldações de areia.....	42
2.4.3.3	Vazamento em carapaças cerâmicas.....	42
2.4.3.4	Vazamento em moldações de gesso.....	43
2.4.4	Vazamento de pós metálicos	44
2.4.4.1	Processo Keltool da 3D Systems	44
2.4.4.2	Processo Ecotool do Danish Technological Institute (DTI).....	45
2.4.4.3	Vazamento de pós metálicos por “slip casting”.....	45
2.4.5	Projectão de um spray metálico ou Spray tooling	46
2.4.5.1	Processo Spray metal tooling da Spray Metal Tooling.....	48
2.4.5.2	Processo Spray form da Sprayform Holdings Ltd.	48
2.4.5.3	Processo Metal Spray Tooling do DTI	49
2.4.5.4	Processo RSP – Rapid Solidification Process do Idaho National Engineering And Environmental Laboratory (INEEL).....	49
2.4.6	Ferramentas obtidas por electrodeposição.....	49
2.4.6.1	Processo Express Tool.....	49
2.4.6.2	Processo CEMCON.....	50
2.4.7	Processo RPBPS – Rapid Pattern Based Powder Sintering (Produção de ferramentas protótipo por sinterização de pós).....	51
2.5	RESUMO DAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DE ALGUNS PROCESSOS DE FABRICO RÁPIDO DE FERRAMENTAS	52

Capítulo 3 – FABRICO DE MOLDAÇÕES CERÂMICAS

3.1	INTRODUÇÃO: DOS PROCESSOS TRADICIONAIS À PRODUÇÃO RÁPIDA DE FERRAMENTAS POR VAZAMENTO EM MOLDAÇÕES CERÂMICAS	53
3.2	OBTENÇÃO DOS MODELOS	55
3.2.1	Introdução	55
3.2.2	Processo directo.....	55
3.2.3	Processo indirecto	56
3.2.3.1	Reprodução através de resinas	57
3.2.3.2	Reprodução através de silicões	59
3.2.3.3	Reprodução mista.....	61
3.3	FABRICO DE MOLDAÇÕES CERÂMICAS.....	62
3.3.1	Generalidades	62
3.3.2	Principais processos de obtenção de moldações cerâmicas	71
3.3.2.1	Processo Shaw (com estabilização física).....	72
3.3.2.2	Processo Shaw compósito.....	74
3.3.2.3	Processo Unicast (com estabilização química).....	76

3.3.2.4	Processo Unicast compósito.....	78
3.3.3	Outros processos de obtenção de moldações cerâmicas menos utilizados.....	79
3.3.3.1	Processo Romicast.....	79
3.3.3.2	Processo Ceramicast	79
3.3.3.3	Processo Schott	79
3.3.3.4	Processo Replicast.....	79
3.3.3.5	Processo Solid Mold Investment Casting ou Block Mould	80
3.3.3.6	Processo Refractomix #1 da Ransom & Randolph.....	80
3.4	LIGANTES E REACÇÕES SOL-GEL.....	81
3.4.1	Introdução	81
3.4.2	O processo “sol-gel”	83
3.4.2.1	Definição de alguns termos utilizados.....	83
3.4.2.2	Etapas do processo sol-gel – generalidades.....	84
3.4.2.3	Reactividade química dos alcóxidos metálicos.....	89
3.4.2.4	Obtenção do silicato de etilo – ligante utilizado no fabrico de moldações cerâmicas.....	90
3.4.2.5	Hidrólise dos alcóxidos de silício	92
3.4.2.5.1	Hidrólise do silicato de etilo utilizado em fundição de precisão	93
3.4.2.5.2	Efeito do solvente (concentração da solução).....	94
3.4.2.5.3	Efeito do teor em H ₂ O.....	95
3.4.2.5.4	Efeito do catalisador	97
3.4.2.6	Gelificação	100
3.4.2.6.1	Gelificação do silicato de etilo utilizado em fundição de precisão	105
3.4.2.7	Envelhecimento.....	107
3.4.2.8	Secagem.....	112
3.4.2.9	Sinterização ou densificação	118
3.4.3	Análise dos ligantes.....	120
3.4.4	Legislação sobre emissões de produtos nos processos de fundição de precisão	120
3.4.5	Outros ligantes	121
3.5	AGREGADOS CERÂMICOS	123
3.5.1	Características gerais.....	123
3.5.2	Descrição dos principais cerâmicos.....	124
3.5.2.1	Silicato de zircónio (Zircão) – ZrSiO ₄	124
3.5.2.2	Aluminossilicatos.....	125
3.5.2.3	Sílica fundida – SiO ₂	125
3.5.2.4	Titania – TiO ₂	125
3.5.3	Resumo das principais propriedades	126
3.6	EXEMPLOS DE FORMULAÇÕES.....	128
3.6.1	Descrição das formulações encontradas na bibliografia.....	128
3.7	CARACTERIZAÇÃO DAS MOLDAÇÕES CERÂMICAS.....	133

Capítulo 4 – PRODUÇÃO DE FERRAMENTAS METÁLICAS	135
4.1 PRODUÇÃO DE FERRAMENTAS METÁLICAS - QUE POSSIBILIDADES?	135
4.2 AS LIGAS DE Cu-Be EM FUNDIÇÃO	135
4.2.1 Principais características	135
4.2.2 Composição química	137
4.2.3 Tratamento térmico	138
4.2.3.1 Homogeneização	140
4.2.3.2 Envelhecimento	141
4.2.4 Estrutura	144
4.2.4.1 Microestrutura	144
4.2.4.2 Macroestrutura	147
4.2.5 Propriedades	147
4.2.5.1 Propriedades físicas	147
4.2.5.2 Propriedades mecânicas e outras	148
4.2.5.3 Condutividade térmica e resistência à fadiga	150
4.2.5.4 Resumo de propriedades das principais ligas Cu-Be de fundição	150
4.2.6 Fusão das ligas de Cu-Be	152
4.2.7 Toxicidade	152

2ª PARTE – DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Capítulo 5 – INSUFICIÊNCIAS DA LITERATURA SOBRE FABRICO DE MOLDAÇÕES CERÂMICAS, LINHAS GERAIS DA PESQUISA EXPERIMENTAL, EQUIPAMENTOS, METODOLOGIA DO TRABALHO EXPERIMENTAL E CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS	153
5.1 INSUFICIÊNCIAS DA LITERATURA SOBRE FABRICO DE MOLDAÇÕES CERÂMICAS E VARIÁVEIS ENVOLVIDAS	153
5.2 OBJECTIVOS E LINHAS GERAIS DA PESQUISA EXPERIMENTAL	156
5.3 EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA DO TRABALHO EXPERIMENTAL	161
5.3.1 Estrutura cristalina	161
5.3.2 Composição química	161
5.3.2.1 Amostras cerâmicas	161
5.3.2.2 Amostras metálicas (ligas Cu-Be)	162
5.3.3 Resistência à flexão	162
5.3.4 Densidade	164
5.3.4.1 Densidade real	164
5.3.4.2 Densidade aparente dos pós cerâmicos	165
5.3.4.3 Densidade/porosidade dos produtos conformados	165
5.3.5 Análise granulométrica	166

5.3.5.1	Ensaio de análise granulométrica por crivagem	167
5.3.5.2	Ensaio de análise granulométrica por difracção de raios laser.....	169
5.3.6	Rugosidade	169
5.3.7	Análise macro e microscópica – morfologia, fractura, microestrutura	170
5.3.7.1	Morfologia dos pós cerâmicos	170
5.3.7.2	Fractura e superfície das moldações cerâmicas e ferramentas metálicas.....	171
5.3.7.3	Microestrutura	171
5.3.8	Variações dimensionais.....	173
5.3.9	Coefficiente de expansão térmica linear	177
5.3.10	Dureza	177
5.3.11	Tempo de gelificação	177
5.3.12	Avaliação da reacção entre a barbotina cerâmica e o acabamento dos modelos em LOM	178
5.4	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS	182
5.4.1	Matérias primas cerâmicas.....	182
5.4.1.1	Aluminossilicatos (moločite).....	183
5.4.1.2	Silicatos de zircónio.....	192
5.4.1.3	Rutilo.....	199
5.4.1.4	Alumina.....	203
5.4.2	Matérias primas metálicas – ligas de Cu-Be.....	208

Capítulo 6 – FABRICO DE MOLDAÇÕES CERÂMICAS –

	RESULTADOS E DISCUSSÃO	211
6.1	INTRODUÇÃO	211
6.2	ESTUDO DA HIDRÓLISE.....	214
6.2.1	Descrição dos ensaios realizados.....	214
6.2.2	Apresentação e discussão dos resultados – estudo da hidrólise	216
6.3	ENSAIO DE VÁRIAS MISTURAS CERÂMICAS	226
6.3.1	Caracterização das várias misturas desenvolvidas	226
6.3.2	Resultados obtidos.....	232
6.3.3	Discussão dos resultados – misturas cerâmicas	241
6.4	ENSAIOS COM A MISTURA SELECCIONADA	249
6.4.1	Descrição dos ensaios.....	249
6.4.2	Resultados obtidos.....	250
6.4.2.1	Porosidade, densidade, resistência à flexão e variação volumétrica.....	250
6.4.2.2	Estrutura cristalina.....	252
6.4.2.3	Análise materiográfica	257
6.4.2.4	Rugosidade	264
6.4.2.5	Tempo de gelificação	264
6.4.3	Discussão dos resultados – ensaios com a mistura M	265
6.4.3.1	Estrutura cristalina.....	265
6.4.3.2	Análise materiográfica	266

6.4.3.3	Relação ligante/refractário	267
6.4.3.4	Quantidade de catalisador	268
6.4.3.5.	Rugosidade	269
6.4.3.6	Resistência à flexão, variação volumétrica, densidade e porosidade	272
6.4.3.7	Tempo de gelificação em função da temperatura ambiente	277
6.4.3.8	Utilização de vácuo durante a mistura	280
6.5	REALIZAÇÃO DE ENSAIOS UTILIZANDO MODELOS EM LOM COM VÁRIOS ACABAMENTOS (MODELOS PERDIDOS)	284
6.5.1	Ensaio realizados	284
6.5.2	Resultados obtidos e sua discussão	285

Capítulo 7 - FABRICO DE FERRAMENTAS METÁLICAS -

	RESULTADOS E DISCUSSÃO	287
7.1	INTRODUÇÃO	287
7.2	ENSAIOS DE FUNDIÇÃO PARA DETERMINAR A INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE VAZAMENTO	288
7.2.1	Descrição dos ensaios	288
7.2.2	Resultados obtidos	291
7.2.2.1	Reacção entre metal vazado e moldação cerâmica	292
7.2.2.2	Variações dimensionais	292
7.2.2.3	Rugosidade	294
7.2.2.4	Estrutura metalográfica	294
7.2.2.5	Composição química da liga vazada	296
7.2.2.6	Capacidade de reprodução de pormenores	296
7.2.2.7	Determinação do coeficiente de expansão térmico linear da mistura cerâmica e da liga de Cu-Be utilizada	302
7.2.3	Discussão dos resultados - ensaios de fundição (variação das condições de vazamento)	303
7.2.3.1	Reacção entre metal vazado e moldação cerâmica	303
7.2.3.2	Variações dimensionais	303
7.2.3.3	Rugosidade	308
7.2.3.4	Estrutura metalográfica	309
7.2.3.5	Composição química da liga vazada	310
7.2.3.6	Capacidade de reprodução de pormenores	310
7.3	TRATAMENTO TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO POR PRECIPITAÇÃO EM LIGAS DE Cu-Be	311
7.3.1	Introdução	311
7.3.2	Ensaio realizados	311
7.3.3	Resultados obtidos	313
7.3.3.1	Dureza em função do tratamento térmico	313
7.3.3.2	Análise metalográfica	315
7.3.4	Discussão dos resultados – tratamento térmico de envelhecimento por precipitação	321

7.3.4.1	Dureza em função do tratamento térmico	321
7.3.4.2	Análise metalográfica	325
Capítulo 8 – CONCLUSÕES		327
Capítulo 9 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS		331
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		333
ANEXOS		
I	Folhas JCPDS de raios X	
II	Tabela: Variação da composição química da liga Cu-Be (2,8% Be) em função das condições de vazamento	

Capítulo 1

INTRODUÇÃO E OBJECTIVOS

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO E OBJECTIVOS

A rapidez de resposta às solicitações do mercado é uma das principais condições actuais de competitividade industrial. Um dos sectores em que esta exigência é particularmente relevante é o da indústria de moldes para plásticos, onde a rapidez de execução de ferramentas ou moldes, para produção de pré-séries ou peças definitivas é, muitas vezes, uma condição vital no sucesso do lançamento de novos produtos. Noutros sectores industriais como os do forjamento, estampagem, fundição em coquilha e fundição injectada a produção rápida de ferramentas também tem vindo a suscitar interesse crescente.

Actualmente, para o fabrico de moldes recorre-se à maquinagem de blocos de aço ou então à abertura de cavidades moldantes por electroerosão (após a reprodução do modelo em pantógrafo para fazer o eléctrodo para a máquina de electroerosão). No caso de pequenas séries, poderão substituir-se os blocos de aço por blocos em ligas de alumínio. Este processo de fabrico de cavidades moldantes (ferramentas) é demorado, bastante caro e, muitas vezes, após a obtenção das primeiras peças, pequenas correcções no traçado tornam-se extremamente difíceis ou mesmo impossíveis de executar.

Uma alternativa para executar moldes para injecção de plásticos ou de algumas ligas metálicas, matrizes para forjamento, punções e matrizes para estampagem de chapa, coquilhas para fundição, caixas de machos metálicos para os processos “shell” e “hot-box” (Archibald e Smith, 1988), etc., consiste em vazar o metal em que estas ferramentas devem ser feitas, em moldações cerâmicas. Estas moldações permitem a reprodução rigorosa de formas e detalhes, tornando possível obter directamente por fundição as ferramentas metálicas, sem necessidade de maquinagem das faces de trabalho. Este processo pode, por isso, ser englobado nos processos de fundição de precisão.

De uma forma genérica pode dizer-se que estes processos consistem na mistura de um agregado cerâmico (composto por materiais de composição química diferente ou não) ao qual é adicionado um ligante (à base de um alcóxido metálico). A esta mistura é adicionado um catalisador para desencadear uma reacção de endurecimento do tipo sol-gel. Esta “barbotina” é vazada para dentro de um molde (modelo + caixa). Ao fim de um certo tempo (tempo de gelificação ou de formação de gel) é necessário fazer a estabilização da barbotina cerâmica para terminar a reacção sol-gel. Depois faz-se a queima do álcool do ligante e, posteriormente, a sinterização para obter a máxima resistência mecânica. Em seguida, vaza-se o metal seleccionado e procede-se a acabamento da ferramenta, se necessário.

O recurso à tecnologia da fundição, nos casos acima enunciados, deve assegurar uma boa reprodução de todos os pormenores dos modelos e boa qualidade superficial. Para esse efeito, a reprodução dos modelos deve ser feita por contra formas (negativos), usando elastómeros (silicones, poliuretanos) ou resinas epoxídicas. A partir das contraformas serão produzidas as meias moldações em materiais cerâmicos de muito baixa granulometria (as diferentes granulometrias são seleccionadas em função do grau de reprodutibilidade pretendido) e com estas as moldações completas que, normalmente não

necessitam de machos e têm plano de apartação plano. Por vazamento de ligas de cobre (do tipo cobre-berílio) ou de alumínio (do tipo alumínio-silício), ou ainda utilizando aços ou ferros fundidos, obtêm-se directamente as cavidades moldantes da ferramenta metálica. Estas cavidades apenas necessitam do facejamento das superfícies de encaixe (na parte exterior do bloco moldante), da execução de furos para extractores, ajuste das superfícies de separação ou de apartação e, nalguns casos, a maquinagem dos canais de enchimento (noutros casos estes canais poderão fazer parte do próprio modelo que origina a moldação cerâmica).

A procura de soluções que permitam a realização de novos produtos de uma forma mais rápida e económica, provocou o aparecimento e desenvolvimento de um número bastante significativo de tecnologias de RP (Rapid prototyping ou Prototipagem rápida) - fabrico rápido de protótipos por adição sucessiva de camadas de um dado material a partir de um ficheiro de CAD 3D (Computer aided design 3 dimensions ou Desenho assistido por computador a 3 dimensões). A utilização destas diversas técnicas para a produção dos modelos iniciais vai também fazer diminuir o tempo de fabrico das ferramentas e dos primeiros protótipos ou pré-séries e, conseqüentemente, o tempo de colocação de novos produtos no mercado.

Esta técnica de produção de ferramentas está incluída nos processos de RT (Rapid tooling ou Fabrico rápido de ferramentas) – fabrico de ferramentas protótipo, utilizando ou não técnicas baseadas em RP, o qual permite obter peças pelo processo de fabrico definitivo mas com um custo muito mais baixo. De facto a capacidade de executar ferramentas de uma forma mais rápida e económica, com estas novas técnicas torna as áreas de RP e RT bastante atractivas para a indústria em geral.

Considerando o exposto, pode dizer-se que o processo de RT, que utiliza a fundição de precisão, tem as seguintes vantagens:

- Rapidez no fabrico de moldes e outras ferramentas para obtenção de protótipos ou pré-séries,
- Ausência de operações de maquinagem, a não ser eventuais facejamentos e pequenas operações de furação,
- Possibilidade de obtenção de cavidades moldantes em qualquer liga metálica, já com os sistemas de alimentação, gitagem e arrefecimento incorporados, se necessário,
- Preço relativamente reduzido quando comparado com as tecnologias tradicionais de maquinagem e electroerosão, pois há menor desperdício de matéria prima (não há arranque de aparas). Além disso, todos os componentes dos sistemas de alimentação e gitagem podem ser reaproveitados, e
- Facilidade de reparação, alteração do traçado e de pormenores do molde metálico.

As moldações cerâmicas obtidas através do processo que resumidamente se descreveu, podem ser empregues nas seguintes áreas:

- Fundição de precisão – permite a realização de peças maiores que as tipicamente feitas pela técnica de cera perdida (“investment casting”) e além disso, ao contrário da cera, os modelos são reutilizáveis (excepto no caso de modelos perdidos),

- Fabrico rápido de ferramentas para processos produtivos tais como: forjamento, fundição injectada, injeção de plásticos, etc.,
- Produção de peças e moldes com texturas impossíveis de obter por maquinagem (texturas do tipo pele (couro), impressões digitais, etc.),
- Fabrico de moldes protótipo a partir de modelos produzidos ou não por processos de RP, e
- Fabrico de machos para produção de peças que necessitam de bom acabamento e tolerâncias dimensionais apertadas.

De acordo com o Anuário de Fundição (APF, 2001), 11ª edição 2000/2001, editado pela APF (Associação Portuguesa de Fundição), existem apenas duas empresas a produzir moldações cerâmicas em Portugal. Em ambas as empresas é utilizada a técnica de cera perdida, para a produção de peças e não de cavidades moldantes, e as ligas vazadas são ferrosas (predominantemente aços). Assim, em Portugal, exceptuando-se os casos já referidos, totalmente dependentes de tecnologia importada do estrangeiro, praticamente não existe qualquer historial científico e tecnológico nesta área, o que dificulta ou até pode mesmo inviabilizar a cabal implementação das emergentes tecnologias de RP, para as quais as técnicas de conversão dos modelos em peças ou ferramentas utilizando técnicas de fundição de precisão, são cruciais.

Por outro lado, após realização de uma vasta pesquisa bibliográfica com recurso a bases de dados de artigos e patentes verificou-se que os trabalhos publicados sobre fabrico de ferramentas metálicas a partir de moldações cerâmicas são bastante antigos (década de 60) e incompletos, pois praticamente não referem pormenores técnicos sobre a sua realização. Sendo assim, julga-se que terá o maior interesse estudar estes processos a nível científico, de modo a compreender e passar a dominar esta tecnologia e além disso conseguir novos desenvolvimentos tecnológicos, tendo em conta as crescentes exigências industriais, através do conhecimento do elevado número de variáveis envolvidas e dos seus efeitos nos resultados finais do processo.

Estas tecnologias, envolvem processos de sol-gel, e outras reacções de presa cerâmica, problemas de preparação e controlo das misturas, quer em termos granulométricos quer de mistura e molhagem de ligantes; envolvem problemas de sinterização e correspondentes riscos de variações dimensionais, tensões residuais, empenos, fissuras e microfissuras; e envolvem ainda, problemas de natureza química, que vão desde a “polimerização” de “monómeros” à base de silício (ou de sílica), até às reacções entre constituintes e destes com a atmosfera ou com as ligas metálicas a vazar e as suas escórias. É todo um conjunto complexo de fenómenos de natureza física e química, termoquímica e termomecânica que importa estudar para que estas tecnologias sejam devidamente controladas.

Com a realização deste trabalho pretende-se conseguir o domínio simultâneo e integrado de todos os parâmetros do processo de fabrico das moldações cerâmicas que permitam não só uma muito boa reprodução de formas, mas também um bom controlo geométrico destas (empenos, precisão dimensional, finura de pormenores, rugosidade e textura superficial, etc.) e, ao mesmo tempo, a obtenção nas ferramentas metálicas de características mecânicas e térmicas que permitam o uso de

cavidades moldantes essencialmente para a injeção de séries, mais ou menos elevadas, de peças em materiais poliméricos.

Assim sendo, definiram-se os seguintes objectivos genéricos para este trabalho de tese:

- Fazer um estudo sumário do “Estado da arte” sobre todos os processos de fabrico rápido de ferramentas e dos processos de fabrico rápido de ferramentas por fundição de precisão (utilizando moldações cerâmicas).
- Desenvolver um processo de fabrico rápido de ferramentas através de moldações cerâmicas que garanta reprodutibilidade de resultados e independência em relação ao operador.
- Realizar o estudo científico da influência de algumas variáveis envolvidas no processo, seleccionadas em função da sua relevância no produto final, tanto a nível do fabrico das moldações cerâmicas, como das ferramentas metálicas em ligas de cobre-berílio, tendo em especial atenção as seguintes características: expansão térmica, resistência mecânica, colapsabilidade, custo, facilidade de manuseamento (peso) e rugosidade.

Este trabalho encontra-se dividido em duas partes. Na 1ª parte – Síntese Bibliográfica – são abordados os seguintes temas: “Estado da arte” de todos os processos que existem para fabrico rápido de ferramentas, fabrico de moldações cerâmicas (processos de obtenção de modelos, processos de fabrico de moldações cerâmicas, ligantes, reacções sol-gel e materiais cerâmicos utilizados) e produção de ferramentas metálicas, com especial destaque para a utilização de ligas de Cu-Be em fundição. Na 2ª parte – Desenvolvimento Experimental – referem-se as principais insuficiências da literatura, definem-se as linhas gerais da pesquisa experimental e caracterizam-se as matérias primas cerâmicas e metálicas utilizadas. Descrevem-se os ensaios realizados sobre moldações cerâmicas e sobre ferramentas metálicas, apresentam-se e discutem-se os resultados. Por fim, apresentam-se as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

1ª PARTE

SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA

Capítulo 2

PROCESSOS DE FABRICO RÁPIDO DE FERRAMENTAS

(RT – Rapid Tooling)

Capítulo 2 – PROCESSOS DE FABRICO RÁPIDO DE FERRAMENTAS (RT – Rapid Tooling)

2.1 INTRODUÇÃO

O reconhecimento de que uma grande parte dos elevados custos de fabrico têm origem na fase de desenvolvimento de um novo produto está na génese do conceito de engenharia simultânea, o qual integra todas as fases desde o design à produção (Karapatis et al., 1998; Reinhart, 1997). Pretende-se assim, evitar o distanciamento tradicional entre designers, projectistas e responsáveis pela produção. Esta nova atitude baseia-se no facto de que as alterações no design do produto, quando este já se encontra nas fases de produção e comercialização, implicam normalmente custos elevados. O aparecimento das tecnologias de RP (Kochan, 1993; Chua et al., 1998) e de RT, vieram contribuir de forma muito decisiva para a implementação deste conceito na produção de novos produtos e, consequentemente, para o seu RM (Rapid manufacturing ou Fabrico rápido) definido como a capacidade de produzir rapidamente moldes ou ferramentas para uma produção moderada de componentes ou produtos (Hilton e Jacobs, 2000; Karapatis et al., 1998). Por outro lado, a necessidade de reduzir o tempo de colocação no mercado (“time to market”) dos novos produtos, encurtando as fases de desenvolvimento e industrialização do processo de fabrico, promoveu nestes últimos anos um rápido desenvolvimento das técnicas de RP e RT (Chua et al., 1999a; Karapatis et al., 1998).

A popularidade da RP relativamente aos métodos tradicionais de fabrico manual de modelos baseia-se na capacidade de produzir peças complexas rapidamente (Wolhers, 1999). Os tradicionais longos períodos de vários meses gastos na concepção e desenvolvimento de um novo produto até à sua aceitação pelo cliente, podem agora ser reduzidos para semanas, ou mesmo para dias, poupando-se assim muito tempo e dinheiro (Karapatis et al., 1998). Infelizmente, só uma gama relativamente estreita de materiais podem ser usados para produzir protótipos pelas técnicas de RP. Consequentemente, embora a visualização e a verificação geométrica e dimensional seja possível, os testes funcionais de protótipos na maior parte das vezes não são realizados devido às diferentes propriedades físicas, mecânicas e térmicas exibidas pelo protótipo em comparação com o produto final. É claro que podem obter-se protótipos funcionais utilizando tecnologias de conversão (Neto, 1999), no entanto, estes protótipos podem não ser suficientemente representativos da funcionalidade dos produtos definitivos, pois não foram obtidos através de ferramentas com características idênticas às das definitivas, ou ainda por não serem viáveis para as séries a produzir. Há, assim, a necessidade de recorrer a tecnologias que, de uma forma rápida e “económica”, permitam fabricar ferramentas protótipo para a produção das respectivas peças protótipo. Contrariamente às tecnologias de conversão usadas nas fases mais embrionárias dos projectos de desenvolvimento, o RT utiliza-se numa fase mais adiantada, quando os protótipos têm que ser sujeitos a testes de funcionalidade, tais como ensaios mecânicos estáticos e dinâmicos (Chua et al., 1999a; Reinhart, 1997).

Alguns fabricantes de equipamentos de RP têm vindo a aperfeiçoar os seus processos de produção de ferramentas para que seja também possível a realização de protótipos nos materiais definitivos e pelos

processos de fabrico definitivos (Wolhers, 1999; Radstok, 1999). A utilização destes processos constitui actualmente uma alternativa bastante credível para substituição, em muitos casos, da tradicional maquinagem.

Na figura 2.1 pode observar-se um esquema comparativo entre as tecnologias tradicionais e as tecnologias de RP, verificando-se que estas últimas permitem, ao contrário do processo tradicional, realizar diversas alterações durante o ciclo produtivo, aumentando assim a sua flexibilidade.

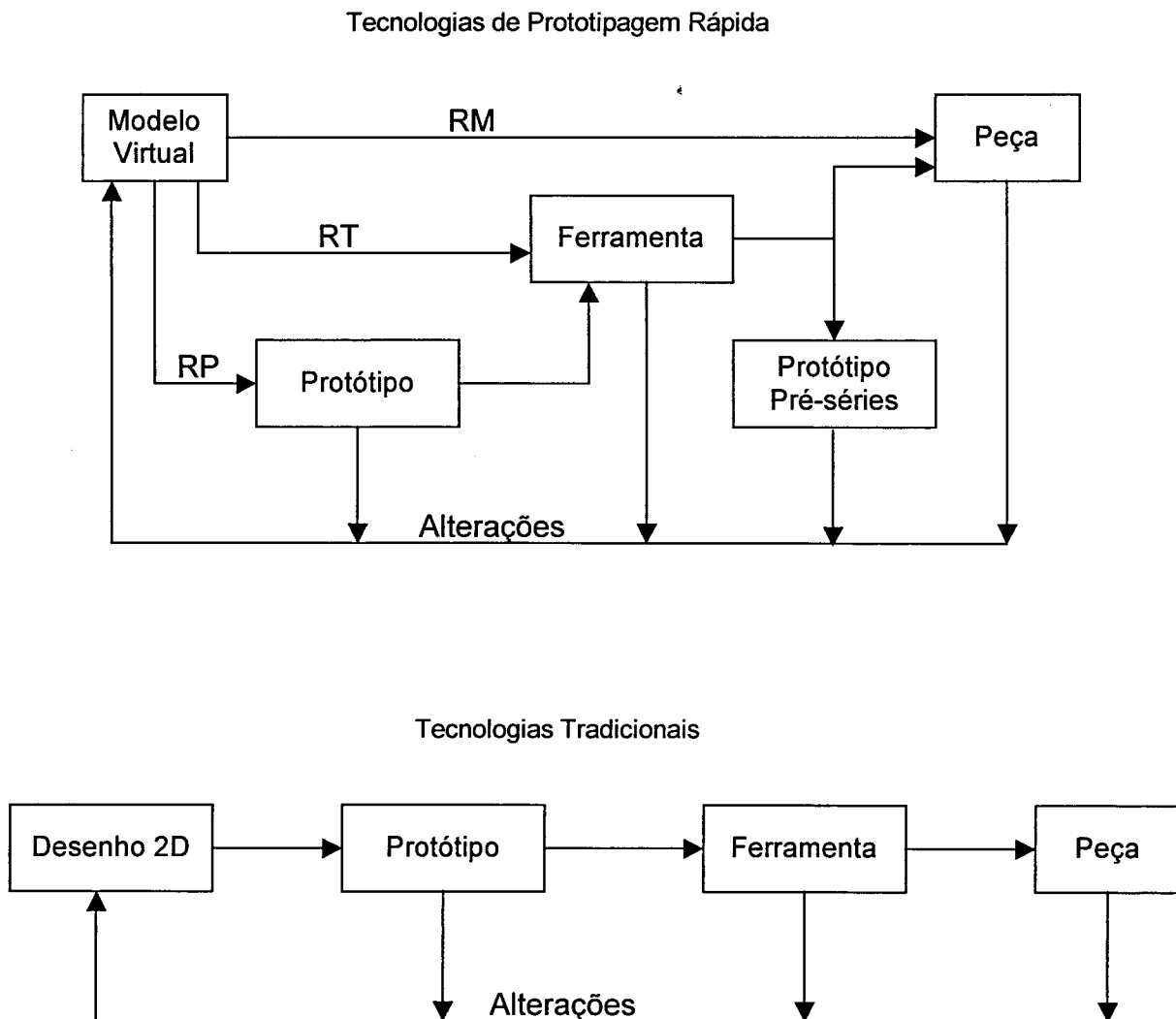


Figura 2.1 – Comparação da versatilidade das tecnologias de RP com as tecnologias tradicionais.

O RT não é um conceito fácil de definir. As 3 definições mais comuns encontradas na literatura especializada são:

1. Processo de produção de pré-séries e ferramentas de produção com a ajuda da RP. Pode assim referir-se a utilização directa de peças obtidas por RP como ferramentas de produção ou como insertos para moldes ou a utilização de modelos de RP para a produção de ferramentas por diferentes processos indirectos, tais como o vazamento, a projecção e a sinterização (Jensen, 1997).
2. Processo que produz uma ferramenta para moldação por injeção, fundição injectada ou para outro processo produtivo de uma forma rápida e eficiente, permitindo que as peças produzidas sejam representativas da produção (Jacobs, 1996).
3. Fabrico do produto no material final e pelo processo de fabrico definitivo, em quantidades à volta das 500 peças, teste às ferramentas e equipamentos de produção e avaliação da aceitação do produto pelo mercado. É usado para a produção de pré-séries (Wolhers, 1999; Chua et al., 1999a).

A utilização das técnicas de RT permite (Radstok, 1999):

- Utilizar protótipos como moldes (ferramentas), por vezes, com alguma modificação (aplicação de revestimentos ou de reforços);
- Copiar um modelo de RP para obtenção da respectiva ferramenta metálica, utilizando por exemplo técnicas de conversão, tais como processos que envolvem a fundição de precisão;
- Produzir ferramentas metálicas ou noutros materiais directamente por técnicas de RP.

O principal desafio no RT consiste em conciliar resistência mecânica, precisão dimensional e qualidade superficial, aumentando o número e os campos de aplicações, quando os seguintes níveis de propriedades se tornarem reproduzíveis (Radstok, 1999):

Resistência mecânica	≥	500 MPa,
Precisão dimensional (tolerâncias)	≤	0,01 mm, e
R_a (Rugosidade média aritmética)	≤	1 μm .

2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS DE RT

Os factores mais significativos a ponderar na escolha de um ou outro processo de RT são os seguintes:

- Material,
- Tamanho e quantidade de peças a obter,
- Complexidade geométrica,
- Custo,
- Tempo, e
- Precisão dimensional.

Os vários processos disponíveis de RT tem vindo a ser classificados de acordo com vários critérios (Jacobs, 1996; Chua et al., 1999a; Wolhers, 1999). Deve referir-se que não existe uma definição estanque entre estas formas de classificação, pois uma dada tecnologia ao permitir a produção de ferramentas em materiais de características muito diferentes pode situar-se em mais do que um grupo. Tratando-se de tecnologias emergentes, é difícil caracterizar em detalhe os processos, os equipamentos e os materiais utilizados, uma vez que estão em contínua mutação (Wolhers, 1999). As classificações mais frequentes dos processos de RT são as que se baseiam nos seguintes factores:

- Utilização ou não de um modelo (da ferramenta a obter, no qual já estão consideradas as variações dimensionais que vão ocorrer ao longo do processo escolhido),
- Finalidade da ferramenta,
- Duração da ferramenta, e
- Material da ferramenta.

2.2.1 Utilização ou não de um modelo

Quanto à dependência de um modelo, as tecnologias de RT podem dividir-se em dois grandes grupos (Karapatis et al., 1998; Wolhers, 1999):

- Processos Directos - não necessitam da existência prévia de um modelo realizando directamente as ferramentas a partir de ficheiros de CAD (computer aided design ou Desenho assistido por computador) através de um processo de RP. Estes processos aditivos oferecem a possibilidade de colocação de canais de arrefecimento em áreas termicamente mais críticas, reduzindo os ciclos de produção. A principal aplicação destes processos é na moldação por injeção de plásticos. No entanto, podem ser aplicados na injeção de alumínio ou de outros metais e, num futuro próximo, ferramentas mais exigentes, tais como matrizes de forjamento em aço, poderão também ser fabricadas directamente. Presentemente as técnicas disponíveis só permitem o fabrico de ferramentas para pré-séries. Contudo, a existência a nível mundial de inúmeros projectos de I&D (Investigação e Desenvolvimento) nesta área vai concerteza, num futuro próximo, suscitar novas aplicações.
- Processos Indirectos – a ferramenta é fabricada a partir da produção prévia de um modelo (obtido ou não por RP). Os processos indirectos englobam tecnologias híbridas, pois a RP

pode associar-se a qualquer tecnologia tradicional. É de prever que a grande disponibilidade e a boa fiabilidade dos processos indirectos permita uma utilização intensiva nos próximos anos. No entanto, a médio prazo, prevê-se um maior desenvolvimento dos processos directos uma vez que o seu menor número de etapas proporciona grandes economias de tempo.

2.2.2 Finalidade da ferramenta

Esta classificação baseia-se na finalidade da ferramenta - ferramenta de produção e ferramenta não produtiva (“bridge tooling”) pretendendo esta última fazer a ponte entre a concepção e a produção (Zelinski, 1997), podendo produzir protótipos geométricos (não funcionais), funcionais, técnicos e pré-séries. Os protótipos geométricos pretendem apenas materializar os conceitos (considerações estéticas, formais e de comunicação). Os protótipos funcionais permitem a verificação de aspectos funcionais pelo que se exige a utilização de materiais com propriedades iguais ou parecidas com as das peças finais. Os protótipos técnicos exigem o emprego do mesmo material a utilizar nas peças de produção e que a tecnologia usada seja semelhante. As pré-séries estão limitadas pelo material e pelo processo, os quais têm de ser iguais aos das peças de produção. A tabela 2.1 apresenta um resumo desta classificação dos protótipos.

Tabela 2.1 – Classificação dos protótipos de acordo com a sua posterior utilização.

Tipo de Protótipo	Material	Processo
Geométrico	Qualquer	Qualquer
Funcional	Semelhante	Qualquer
Técnico	Idêntico	Semelhante
Pré-séries	Idêntico	Idêntico

2.2.3 Duração da ferramenta

Em relação à duração da ferramenta os processos de RT podem classificar-se em (Karapatis et al., 1998; Chua et al., 1999a; Bettany e Cobb, 1995; Pham et al., 1998):

- “Soft tooling” (até 50 peças),
- “Firm tooling” (de 50 a 200 peças), e
- “Hard tooling” (mais de 200 peças).

2.2.4 Material da ferramenta

As ferramentas podem ser classificadas tendo em conta o material empregue na sua execução. Sendo assim, podem ser obtidas ferramentas metálicas, cerâmicas, poliméricas e compósitas.

2.2.5 Resumo das várias classificações

Na tabela 2.2 apresenta-se um resumo da classificação dos processos de RT, tendo em conta os 4 critérios apresentados.

Tabela 2.2 – Classificação dos processos de RT.

Critério	Designação
Utilização ou não de um modelo	Directo Indirecto
Finalidade da ferramenta	Ferramenta de produção Ferramenta não produtiva
Duração da ferramenta	“Soft tooling” “Firm tooling” “Hard tooling”
Material da ferramenta	Metal Cerâmico Polímero Compósito

Seguidamente far-se-á uma breve descrição dos vários processos actualmente conhecidos, com base no critério – “Utilização ou não de um modelo” devido a ser o mais utilizado mundialmente.

2.3 PROCESSOS DIRECTOS

Nestes processos, conforme já foi referido, não é necessária a existência de um modelo para a obtenção de uma ferramenta, sendo esta construída por um processo baseado nas diferentes técnicas de RP. Estes processos são menos sujeitos a erros que os processos indirectos, uma vez que a fase de reprodução do modelo é eliminada. Geralmente partem de um ficheiro .STL, com a geometria da ferramenta a fabricar e baseiam-se, tal como os processos de RP, numa construção por camadas (processo aditivo).

O principal campo de utilização das ferramentas produzidas por estes processos é a moldação por injeção de plásticos (Karapatis et al., 1998), a qual exige às ferramentas (moldes ou insertos):

- Resistência a pressões elevadas,
- Resistência ao desgaste para garantir estabilidade dimensional ao longo do tempo, e
- Elevada qualidade superficial para evitar posteriores operações de acabamento e facilitar a desmoldação.

Estes requisitos exigem, de uma forma geral, processos capazes de trabalhar com metais. Na tabela 2.3 apresenta-se uma compilação dos processos directos actualmente disponíveis, indicando-se também a técnica utilizada e a empresa que os comercializa.

Tabela 2.3 – Processos directos de RT (Chua et al., 1998; Alves et al., 2001; Karapatis et al., 1998).

Técnica	Processo - Nome comercial (Empresa que o comercializa)
Estereolitografia (SL)	Direct AIM Tooling (3D Systems)
Sinterização selectiva por laser (SLS)	Rapid Tool (DTM) Sand Form (DTM) DMLS – Direct Metal Laser Sintering (EOS) Croning (EOS)
Impressão tridimensional (TDP)	Prometal Rapid Tooling System (Extrude Hone Corporation)
Fabricação de objectos por camadas (LOM)	LOM compósito (em fase experimental)
Modelação por extrusão de plástico (FDM)	FDM reforçado com resinas (Stratasys)

2.3.1 Estereolitografia (SL - Stereolithography)

2.3.1.1 Processo Direct AIM (ACES (Accurate clear epoxy solid) injection molding) Tooling da 3D Systems

- Princípio: Ferramenta realizada directamente utilizando o processo de estereolitografia (figura 2.2). Fotopolimerização por um feixe laser de uma resina polimérica, a qual pode eventualmente ser reforçada numa fase posterior, por infiltração de uma resina ou metal na parte detrás da ferramenta (Chua et al., 1999a; Wolhers, 1999). Durante a produção, a ferramenta necessita de suportes e pode, eventualmente precisar de pós cura.
- Material: Resinas poliméricas geralmente epoxídicas (Tsang e Bennett, 1995).
- Características: Limitações ao nível da vida da ferramenta e da capacidade para resistir às pressões de injeção. A durabilidade destes moldes é melhorada com infiltrações de resinas epoxídicas ou de metais (Li et al., 1997; Chua et al., 1999a). Podem também ser encastradas em estruturas de alumínio para ficarem mais resistentes (Tsang e Bennett, 1995). Os ciclos de produção são longos devido à baixa condutividade térmica das resinas (Hilton e Jacobs, 2000).
- Aplicação: Moldes simples e pequenos, para injeção de ceras e plásticos (figura 2.3) (Rahamati e Dickens, 1997; Tsang e Bennett, 1995). Uma aplicação que foi testada com o reforço de resina epoxídica e pós de aço foi a utilização como ferramentas de conformação de chapa de alumínio, tendo sido conseguidas 30 a 50 peças (Fritz e Noorani, 1999). Também foram testadas ferramentas com revestimentos metálicos para melhorar a condutividade térmica e a durabilidade (Li et al., 1997; Hilton e Jacobs, 2000).

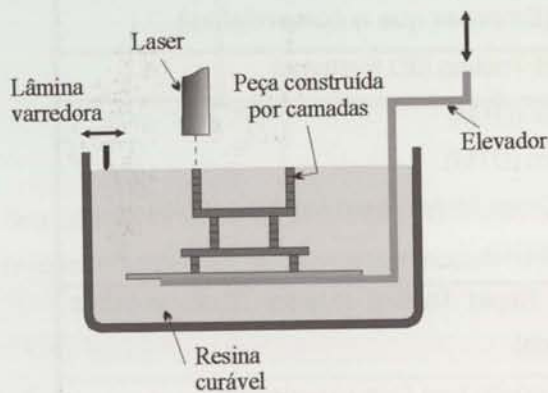


Figura 2.2 – Esquema do processo SL (fotopolimerização por um feixe laser de uma resina polimérica) (Alves et al., 2001).



Figura 2.3 – Protótipo de telefone injetado em ferramentas em SL reforçadas com resina epoxídica (Myers e Norton, 1998).

2.3.2 Sinterização selectiva por laser (SLS – Selective laser sintering)

2.3.2.1 Processo Rapid Tool da DTM

- Princípio: Ferramenta realizada pela incidência de um feixe laser (50 W) (Radstok, 1999) que aglutina o pó metálico revestido com um ligante polimérico e que funde por acção do laser (figura 2.4 – processo idêntico ao SLS). Em seguida procede-se à remoção do ligante por queima e, posterior infiltração por acção capilar, de bronze, cobre, ligas utilizadas em soldadura (por exemplo, Sn60PbAg) ou ainda resinas epoxídicas de baixa viscosidade. Estas duas etapas são realizadas num forno e em vácuo (Zhou e He, 1999; Hartley et al., 1997).
- Materiais: “copper polyamide” (compósito de poliamida reforçada com cobre), “rapidsteel 1” (partículas de aço ao carbono), “rapidsteel 2” (partículas de aço inoxidável) e termoplásticos (Hartley et al., 1997; Hilton e Jacobs, 2000; Pham e Dimov, 2001).
- Características: Permite o fabrico de ferramentas de geometrias complexas, exigindo no entanto, operações de acabamento e polimento.
- Aplicação: Moldação por injeção de plásticos (figura 2.5) e injeção de metais (zinco, alumínio e magnésio), conformação de chapa, vulcanização de borracha, etc., para obtenção de pequenas e médias séries (Hartley et al., 1997; Wolhers, 1999).

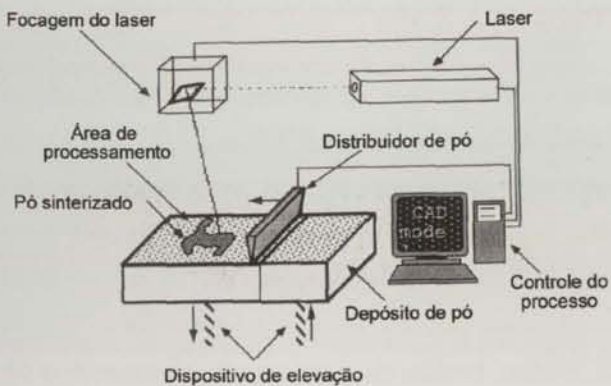


Figura 2.4 – Esquema de parte do processo de SLS (Sinterização de um pó metálico revestido com um ligante, através de um feixe laser) (Karapatis et al., 1998).

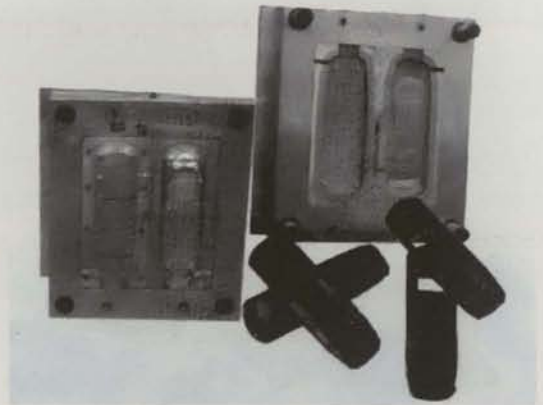


Figura 2.5 – Inseros obtidos pelo processo “Rapid Tool” em rapidsteel 1.0 (Pham e Dimov, 2001).

2.3.2.2 Processo Sand Form da DTM

- Princípio: Por aplicação de um feixe laser faz-se a aglutinação de areia de fundição.
- Materiais: Areia de zircónia e de sílica impregnadas com um ligante.

- Características: Permite o fabrico de moldações em areia com características idênticas às obtidas pelos processos convencionais de fabrico de machos.
- Aplicação: Ferramentas para vazamento sob baixa pressão. Na figura 2.6 apresenta-se um exemplo de uma ferramenta obtida por este processo (Pham e Dimov, 2001).

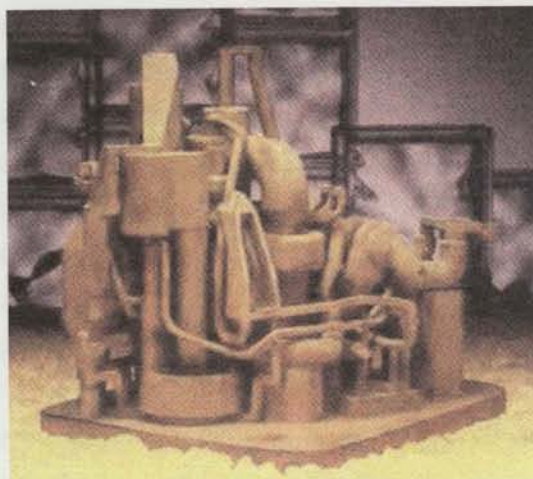


Figura 2.6 – Macho em areia obtido pelo processo Sand Form (Pham e Dimov, 2001).

2.3.2.3 Sinterização directa por laser de metais (DMLS - Direct metal laser sintering) da EOS

- Princípio: Ferramenta realizada por incidência de um laser de elevada potência (200 W) (Radstok, 1999) que fornece a energia necessária para o estabelecimento de ligações metálicas entre os pós (figura 2.7), eliminando assim a necessidade de utilização de pós revestidos com ligante. As ferramentas obtidas podem ser posteriormente infiltradas com outro material (metal ou resina), mas essa operação induz uma certa contracção e conseqüente perda de rigor dimensional.
- Materiais: Pós de aço com níquel e bronze, bronze, bronze de níquel e um pó específico de níquel-bronze- Cu_2P (fosfato de cobre) (Karapatis et al., 1998; Radstok, 1999).
- Características: Moldes com grande durabilidade e suportando pressões de injeção elevadas. A qualidade depende directamente da granulometria dos pós utilizados (actualmente já se situa abaixo dos 50 μm , o que reduz significativamente o efeito de escada que se verifica nestes processos de construção (Alves et al., 2001)). É actualmente o sistema mais preciso dos processos de "soft tooling", não exibindo praticamente contracção, porosidade e empeno (Radstok, 1999).
- Aplicação: Moldes para moldação por sopro e injeção, já com canais de refrigeração integrados, para pequenas e médias séries (figuras 2.8 e 2.9). Em termos comparativos pode dizer-se que, por exemplo, para o mesmo tipo de produto final, um molde em aço, para injeção de ABS (Acrilo-nitrilo-butadieno-estireno), demora cerca de 15 dias a fabricar por

maquinagem e electroerosão e custa cerca de 4500 € enquanto que por DMLS demora 7 dias e custa cerca de 920 €. O estado do desenvolvimento actual deste processo está exhaustivamente descrito em Karapatis et al., 1998.

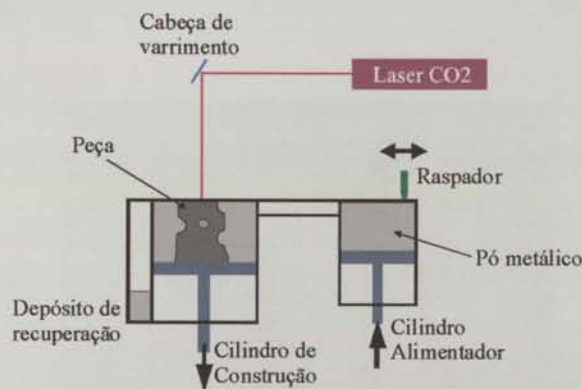


Figura 2.7 – Esquema do processo DMLS (Sinterização de pós metálicos por acção de um laser) (Alves et al., 2001).

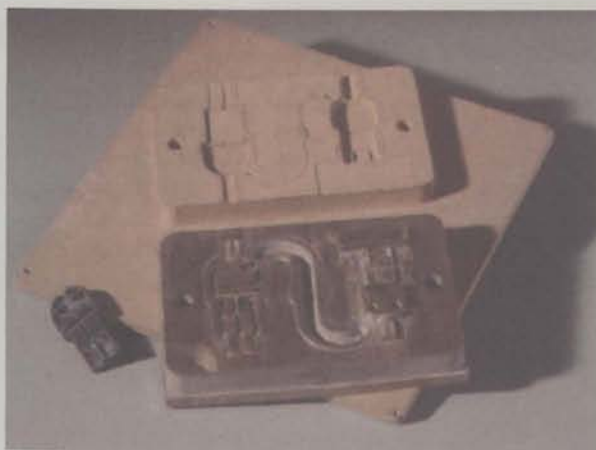


Figura 2.8 – Duas cavidades para injeção de plásticos obtidas pelo processo DMLS; antes da infiltração (em cima) e após infiltração com cobre (em baixo) e respectiva peça plástica injectada (à esquerda) (EOS, 1995).

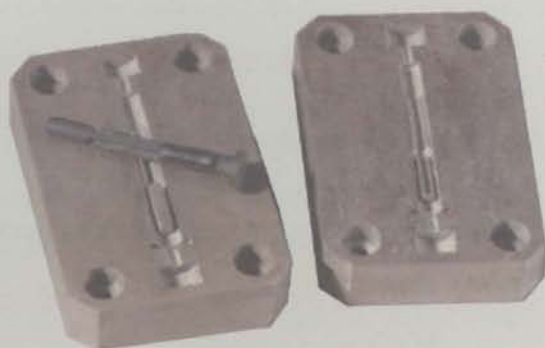


Figura 2.9 – Insertos para um molde de injeção de plástico obtidos por DMLS e respectiva peça plástica injectada (por cima da ferramenta do lado esquerdo) (EOS, 1995).

2.3.2.4 Processo Croning da EOS

Neste processo o feixe laser aglomera areia de fundição revestida com um ligante, gerando uma carapaça onde podem ser vazados diferentes tipos de ligas metálicas (Karapatis et al., 1998; Chua et al., 1999a). O processo permite também o fabrico de machos, tal como se pode observar na figura 2.10.

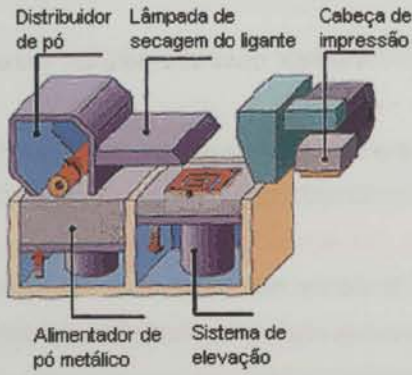


Figura 2.10 – Macho para obtenção de uma ferramenta metálica por fundição. É considerado um processo directo pois o macho funciona como uma ferramenta (EOS, 1995).

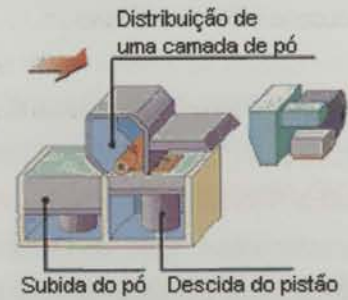
2.3.3 Impressão tridimensional (TDP – Three dimensional printing)

2.3.3.1 Processo Prometal Rapid Tooling System da Extrude Hone Corporation

- Princípio: Ferramenta realizada por intermédio de uma cabeça de impressão electrostática, a qual deposita um spray de ligante líquido sobre o metal em pó (aços) (figura 2.11). Na fase seguinte procede-se à remoção do ligante, sinterização e infiltração (por acção capilar) de um metal secundário (bronze) num forno de vácuo (Wolhers, 1999; Radstok, 1999).
- Materiais: Aço inoxidável ou de ferramentas. Teoricamente este processo, pode usar qualquer tipo de material em pó.
- Características: Ferramentas duráveis suportando pressões de injeção elevadas. Tem como desvantagens o facto de implicar muitas etapas e possuir baixa precisão.
- Aplicação: Ferramentas para moldação por sopro, injeção e conformação sob vácuo (figura 2.12).



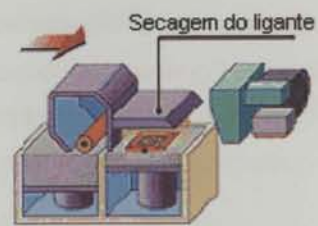
Constituição de um equipamento de TDP.



Distribuição de uma camada de pó metálico.



Impressão do ligante sobre o pó metálico nas zonas que constituem a peça.



Secagem do ligante.

Figura 2.11 – Processo TDP – Etapas de distribuição do pó metálico, deposição de ligante e secagem (www.prometal.com).



Figura 2.12 – Dois exemplos de ferramentas de injeção de plásticos obtidas pelo processo TDP (www.prometal.com).

2.3.4 Fabricação de objectos por camadas (LOM – Layer object manufacturing)

2.3.4.1 Processo LOM compósito

- Princípio: Ferramenta realizada por um feixe laser que recorta um material compósito (LGF045) (figura 2.13). As folhas são coladas com um adesivo de resina epoxídica, parcialmente curado (Fritz e Noorani, 1999; Pham e Dimov, 2001).
- Características: Este compósito é cerca de 6 a 9 vezes mais resistente do que o papel normalmente utilizado no LOM tradicional e praticamente não sofre alterações em presença de humidade (apenas + 0,4% em z com 90% de humidade).
- Materiais: Compósito (LGF045) constituído por fibras orgânicas, partículas inorgânicas aglomeradas por um ligante acrílico.
- Aplicação: Ferramentas para conformação de chapa de alumínio (figura 2.14) (Fritz e Noorani, 1999). Foram também produzidas ferramentas para injeção de plásticos, para metalurgia do pó, conformação de borrachas, conformação em vácuo e injeção de ceras (Ogg, 1998).

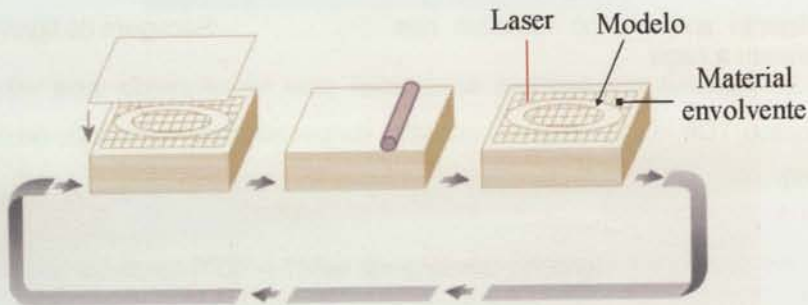


Figura 2.13 – Esquema de funcionamento do processo LOM (feixe laser que recorta folhas previamente coladas) (Alves et al., 2001).

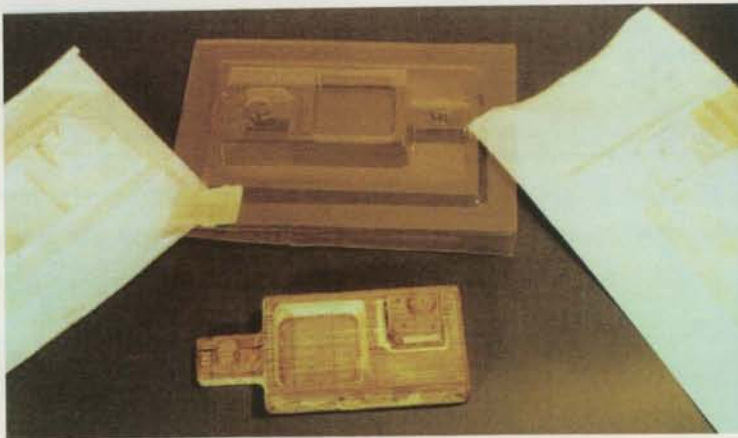


Figura 2.14 – Molde em LOM compósito ao centro e folhas de alumínio conformadas nesta ferramenta, dos lados (Ogg, 1998).

2.3.5 Modelação por extrusão de plástico (FDM – Fused deposition modelling)

2.3.5.1 Processo FDM reforçado com resinas da Stratasys

- Princípio: A ferramenta é realizada pelo processo FDM (figura 2.15) – o material termoplástico sob a forma de fio enrolado numa bobine, alimenta a cabeça de extrusão, a qual aquece, extrude e deposita o material em camadas muito finas, unindo-se a camada depositada à camada anterior durante a solidificação (Fodran et al., 1997).
- Materiais: ABS ou poliuretano que pode ter, eventualmente, partículas metálicas misturadas no fio, para aumento da resistência mecânica e da condutividade térmica.
- Características: Processo rápido para produção de pequenas séries.
- Aplicação: Ferramentas para injeção de ceras (Fritz e Noorani, 1999).

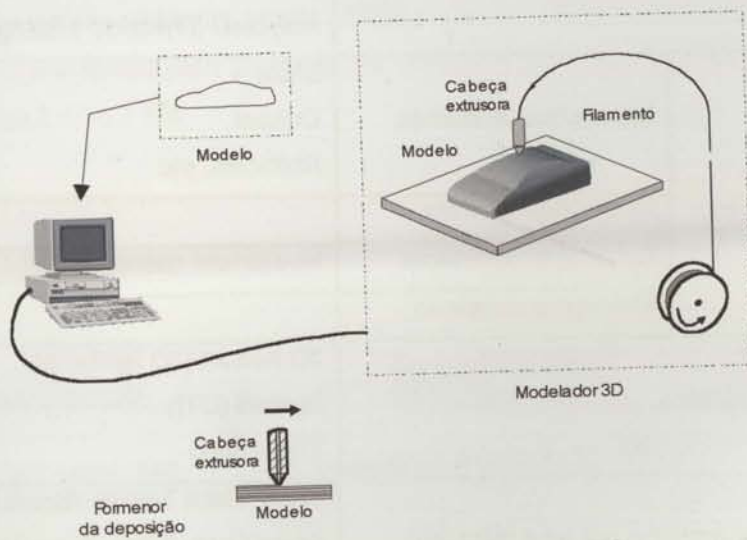


Figura 2.15 - Esquema de funcionamento do processo FDM (deposição de termoplásticos fundidos através de uma cabeça extrusora) (Alves et al., 2001).

2.4 PROCESSOS INDIRECTOS

Estes processos utilizam um modelo, o qual pode ser obtido ou não por técnicas de RP, estando a precisão directamente ligada à precisão do modelo. Na tabela 2.4 apresentam-se os processos indirectos actualmente disponíveis, os quais se encontram agrupados de acordo com os nomes comerciais e as técnicas utilizadas.

Tabela 2.4 – Processos indirectos de RT.

Materiais e técnicas		Processo - Nome comercial (Empresa que o comercializa)	
Vazamento de:	Silicones e resinas	(MCP, etc.)	
	Resinas reforçadas com metais	Alumínio infiltrado com resina epoxídica Polysteel (Dynamic Tooling)	
	Metais em:	Moldações cerâmicas	Shaw Unicast Romicast, etc.
		Moldações de areia	
		Carapaças cerâmicas	Investment casting
		Moldações de gesso	
	Pós metálicos	3D Keltool (3D Systems) Ecotool (DTI) Slip casting	
Projecção de um spray metálico por arco eléctrico		Spray Metal Tooling (Spray Metal Tooling) Spray Form (Spray Form Holdings Ltd.) Metal Spray Tooling (DTI) Rapid Solidification Process – RSP (INEEL)	
Electrodeposição		Express Tool CEMCON	
Sinterização de pós	RPBPS - Produção de ferramentas protótipo por sinterização de pós	Rapid Pattern Based Powder Sintering	

2.4.1 Ferramentas em silicone e em resina (RTV (Room temperature vulcanised) molding)

- Princípio: Vazamento sobre modelos, montados num suporte ou "cama", de resinas termoendurecíveis ou silicones (figura 2.16). Se os esforços a que as ferramentas vão estar sujeitas forem superiores à resistência mecânica do material que as constitui podem usar-se reforços sob a forma de estruturas ou caixas. Podem colocar-se insertos metálicos nas zonas de maior desgaste o que permite aumentar a vida das ferramentas (Wolhers, 1999; Chua et al., 1999a). Estas ferramentas podem ser realizadas numa única operação, sendo posteriormente cortadas pelos vários planos de separação (Zhou e He, 1999).
- Materiais: Silicones e resinas de vários tipos, eventualmente reforçadas com fibras ou carregadas com pós metálicos.
- Características: Moldes para realização de pequenas séries (até 40 peças) devido ao desgaste da ferramenta ao longo da sua utilização. Este processo é lento pois a condutividade térmica das resinas é baixa. É o processo de RT mundialmente mais utilizado para o fabrico de protótipos em plástico (Hilton e Jacobs, 2000).
- Aplicação: Ferramentas para produção de protótipos em poliuretanos, resinas epoxídicas e ceras (figuras 2.17 e 2.18).



Figura 2.16 - Sequência de fabrico de metade de uma ferramenta por vazamento de uma resina ou silicone (Alves et al., 2001).



Figura 2.17 – Ferramenta em silicone e protótipo em plástico termoendurecível.



Figura 2.18 – Ferramenta em silicone e respectiva peça injectada em cera.

2.4.2 Resinas reforçadas com metais

2.4.2.1 Resinas reforçadas com pós de alumínio (CAFE – Composite aluminium filled epoxy)

- Princípio: Após definição do plano de apartação, procede-se à cobertura do modelo com resina epoxídica (1ª camada), seguida do vazamento de resina epoxídica carregada com pó de alumínio. Podem colocar-se ejectores, tubos para arrefecimento (“conformal cooling”), etc. antes da solidificação. A outra metade é feita pelo mesmo processo (Wolhers, 1999; Stierlen et al., 1997; Hilton e Jacobs, 2000).
- Materiais: Resinas epoxídicas e pós de alumínio.
- Características: Vida limitada dos moldes e ciclos de produção longos.
- Aplicação: Moldes económicos para grandes peças de baixa e média complexidade (séries de 50 a 1000 peças) (figuras 2.19 e 2.20).



Figura 2.19 – Peças em plástico injectado e o respectivo molde (cavidade e bucha) obtido por vazamento de uma resina reforçada com pós metálicos (Alves et al., 2001).

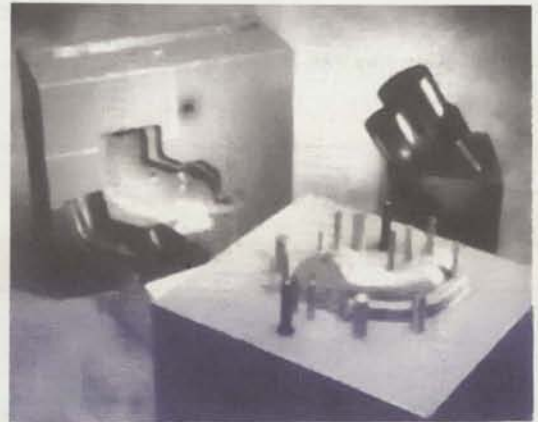


Figura 2.20 – Ferramenta constituída por resina epoxídica reforçada com pó de alumínio (Hilton e Jacobs, 2000).

2.4.2.2 Processo Polysteel da Dynamic Tooling

- Princípio: Processo idêntico ao do fabrico de ferramentas em resinas epoxídicas carregadas com pós metálicos. Este processo consiste no vazamento de um composto semi sólido de aço e polímero (resina). Permite a colocação de canais de arrefecimento, ejectores, etc. antes do endurecimento.
- Materiais: Pós de aços e várias resinas.

- Características: Reprodução de detalhes finos, resistência à abrasão superior à dos moldes de alumínio, não necessita de acabamento posterior, rugosidade muito baixa e contracção desprezável.
- Aplicação: Moldes de pequenas a grandes dimensões, resistentes e complexos, utilizados em moldação por injeção, moldação por compressão de borrachas e ferramentas para produzir peças em cera para o processo de “investment casting” (figura 2.21) (Wolhers, 1999).

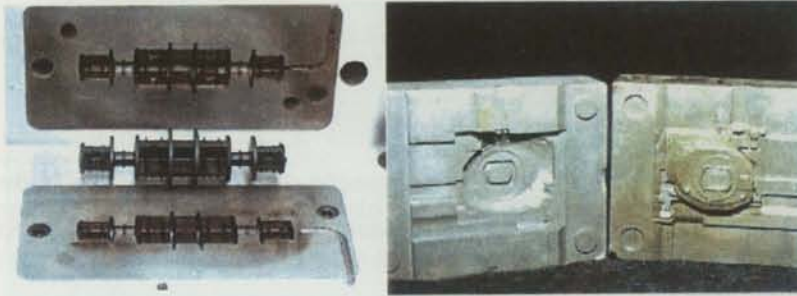


Figura 2.21 – Ferramentas para injeção de plásticos obtidas pelo processo Polysteel da Dynamic Tooling (www.dynamictooling.com).

2.4.3 Vazamento de metais

2.4.3.1 Vazamento de ligas metálicas em moldações cerâmicas

- Princípio: Moldação cerâmica produzida por vazamento de uma barbotina, que sofre uma reacção sol-gel, sobre um modelo, seguida de sinterização. A ferramenta metálica é obtida por vazamento de um metal na moldação cerâmica (ASM, 1988; Ping, 1989).
- Materiais: Qualquer tipo de material que possa servir para o fabrico de ferramentas metálicas.
- Características: Processo relativamente demorado, pois envolve várias operações.
- Aplicação: Permite obter matrizes de forjamento e praticamente todo o tipo de ferramentas metálicas, com pormenores finos impossíveis de obter por outras técnicas (figuras 2.22 e 2.23).

Nota: O desenvolvimento deste processo é o objectivo principal deste trabalho pelo que ele será exhaustivamente descrito no capítulo 3.



Figura 2.22 – Moldação cerâmica e respectiva cavidade metálica (em zamak).



Figura 2.23 – Ferramenta em Cu-Be, para injeção de peça de ventilação de automóvel em plástico, obtida através de moldações cerâmicas.

2.4.3.2 Vazamento de ligas metálicas em moldações de areia

- Princípio: Compactação de areia sobre o modelo (em LOM, por exemplo, utilizado como molde de fundição) obtendo-se o negativo da ferramenta em areia. Obtenção da ferramenta metálica por vazamento (ASM, 1988; Wang et al., 1999).
- Materiais: Qualquer tipo de material que possa servir para o fabrico de ferramentas metálicas.
- Características: Boa durabilidade mas necessita de acabamento pois apresenta rugosidade elevada.
- Aplicação: Permite obter matrizes de forjamento e praticamente todo o tipo de moldes metálicos para as mais diversas aplicações.

2.4.3.3 Vazamento em carapaças cerâmicas

- Princípio: Fabrico do modelo da ferramenta em cera ou poliestireno ou por um processo de RP. O material do modelo deve ser facilmente queimado às temperaturas de sinterização das carapaças cerâmicas devendo deixar poucos ou nenhuns resíduos. Produção de uma carapaça cerâmica por imersão em diversas barbotinas e pulverização com areia (Stierlen et al., 1997; Zhou e He, 1999), secagem, sinterização (em simultâneo com a queima do modelo) e vazamento de uma liga metálica (ASM, 1988; Beeley e Smart, 1995; Pham e Dimov, 2001).
- Materiais: Qualquer tipo de material que possa servir para o fabrico de ferramentas metálicas.
- Características: Processo relativamente lento. Os metais vazados dentro destes moldes cerâmicos sofrem arrefecimento lento devido à baixa condutividade térmica dos materiais cerâmicos, o que lhes confere baixas propriedades mecânicas. Por outro lado as etapas de secagem e sinterização provocam algumas variações dimensionais pelo que a precisão é

baixa. Por vezes a remoção dos modelos por queima também se revela uma operação difícil (Zhou e He, 1999).

- Aplicação: Moldes relativamente pequenos para vários tipos de aplicações (figuras 2.24 e 2.25).



Figura 2.24 – Ferramenta metálica (comprimento cerca de 140 mm) obtida por vazamento de uma liga de alumínio numa carapaça cerâmica. O modelo (em LOM) foi queimado e, portanto, perdido.



Figura 2.25 – Ferramentas metálicas obtidas por vazamento em carapaças cerâmicas (Hilton e Jacobs, 2000).

2.4.3.4 Vazamento em moldações de gesso

- Princípio: Partindo de um modelo em RP, obtém-se um molde em borracha ou poliuretano para posteriormente produzir um modelo em gesso (fazem-se as conversões), no qual é vazada uma liga de baixo ponto de fusão de modo a obter a ferramenta (Wolhers, 1999).
- Materiais: Kirksite (liga à base de zinco, estanho e/ou outros metais de baixo ponto de fusão) (Barnhurst, 1990).
- Características: Formas complexas, ferramentas duráveis, peças pequenas e médias de relativa a elevada complexidade. O rigor é afectado pelas inversões de geometria e o processo é lento.
- Aplicação: Moldes para injeção de plásticos e ceras.

2.4.4 Vazamento de pós metálicos

2.4.4.1 Processo Keltool da 3D Systems

- Princípio: Produção, a partir de um modelo, de um modelo em silicone. A ferramenta é obtida por vazamento de pós metálicos misturados com um ligante polimérico, sobre um modelo em silicone, seguido de queima do ligante, sinterização e infiltração de cobre (Wolhers, 1999; Chua et al., 1999a; Zhou e He, 1999). Este processo pode também aparecer referido (nalguma bibliografia mais antiga) como “Tartan Tool”, nome que lhe foi atribuído no início do seu desenvolvimento pela 3M em 1976 (Zelinsky, 1997; Hilton e Jacobs, 2000). O esquema do processo de fabrico está apresentado na figura 2.26.
- Materiais: Aço de ferramentas e carboneto de tungsténio com um ligante à base de resina epoxídica (Hilton e Jacobs, 2000).
- Características: Bom rigor e acabamento, ferramentas duráveis que podem suportar temperaturas da ordem dos 650 °C. Este processo compete com o fabrico de ferramentas por electroerosão, pois é mais rápido e económico. Pode ser acabado pelos mesmos processos dos moldes obtidos por maquinagem (polimento, rectificação, etc.). Moldes de elevada complexidade e para grandes séries.
- Aplicação: Moldes para injeção de plásticos, vazamento de ligas de zinco e de alumínio (figura 2.27). Há exemplos de insertos produzidos por este processo que suportam mais de 3 milhões de injeções em polipropileno (Hilton e Jacobs, 2000).

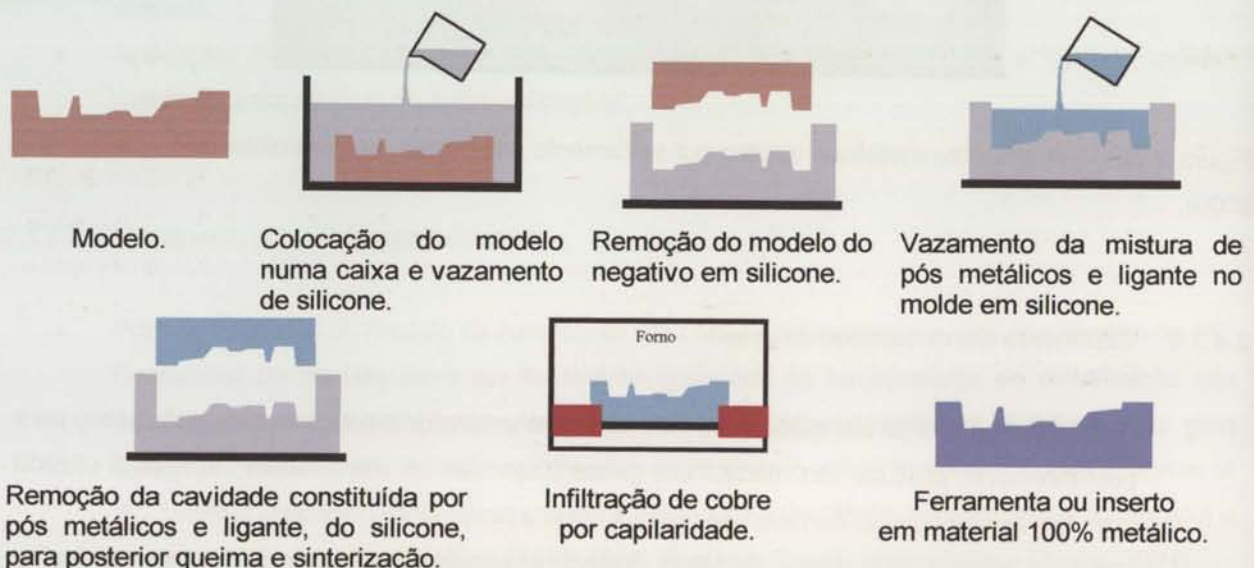


Figura 2.26 - Esquema do fabrico de ferramentas pelo processo de vazamento de pós metálicos (Alves et al., 2001).



Figura 2.27 – Inserts obtidos pelo processo Keltool, colocados numa estrutura de um molde demonstrativo, com as respectivas peças plásticas obtidas por injeção (www.3dsystemns.com).

2.4.4.2 Processo Ecotool do Danish Technological Institute (DTI)

Este processo é semelhante ao Keltool, (empacotamento de pó metálico em volta de um modelo) contudo utiliza um ligante "não poluente". A cura da ferramenta pode ser realizada a quente, utilizando um forno de microondas (demora apenas alguns minutos) ou a frio por iniciação de uma reacção química (que pode demorar horas). De seguida, a ferramenta é infiltrada com cobre ou bronze para se obter a máxima densidade (Wolhers, 1999). Este processo encontra-se em fase de desenvolvimento não tendo sido encontrados mais pormenores.

2.4.4.3 Vazamento de pós metálicos por "slip casting"

- Princípio: Baseia-se na obtenção de uma suspensão de um pó metálico num líquido de modo a formar uma mistura homogénea. Esta é vazada num molde poroso (normalmente de gesso) que remove a parte líquida por sucção capilar, criando uma película com a forma negativa da do molde em gesso, que vai ser posteriormente sinterizada num forno e infiltrada para originar um componente metálico denso. A descrição do processo é mostrada na figura 2.28 (Ainsley e Gong, 1999).
- Materiais: Pós de aço inoxidável e infiltração com bronze.
- Aplicação: Moldes para injeção de ceras e plásticos.



Figura 2.28 – Sequência de processamento do fabrico de ferramentas por “slip casting” (Ainsley e Gong, 1999).

2.4.5 Projecção de um spray metálico ou Spray tooling

Os processos de RT designados “spray tooling” estão a ser comercializados desde 1970 para fabricar moldes para diversos processos tecnológicos (Segal e Cobb, 1995; Chua et al., 1999b). Após obtenção de uma “carapaça” sobre um modelo, por um dos vários processos disponíveis de projecção térmica (fusão e atomização de um pó ou arame através de uma fonte de calor), procede-se ao enchimento dessa carapaça com outro tipo de material (vazamento de uma resina, por exemplo) (Wolhers, 1999; Chua et al., 1999b; Weiss et al., 1990). Na figura 2.29 mostra-se uma ferramenta obtida por este processo e nas figuras 2.30 e 2.31 apresentam-se as etapas principais do processo para a obtenção de ferramentas por spray metálico.

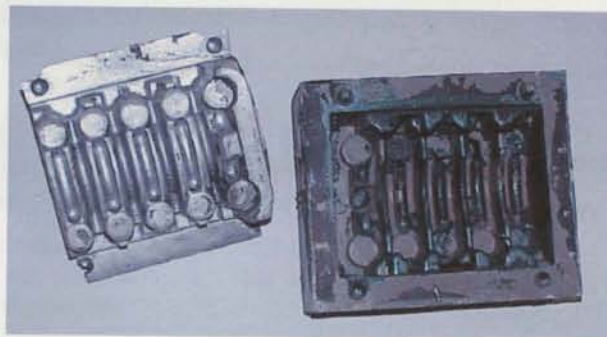


Figura 2.29 – Ferramenta obtida por spray metálico.

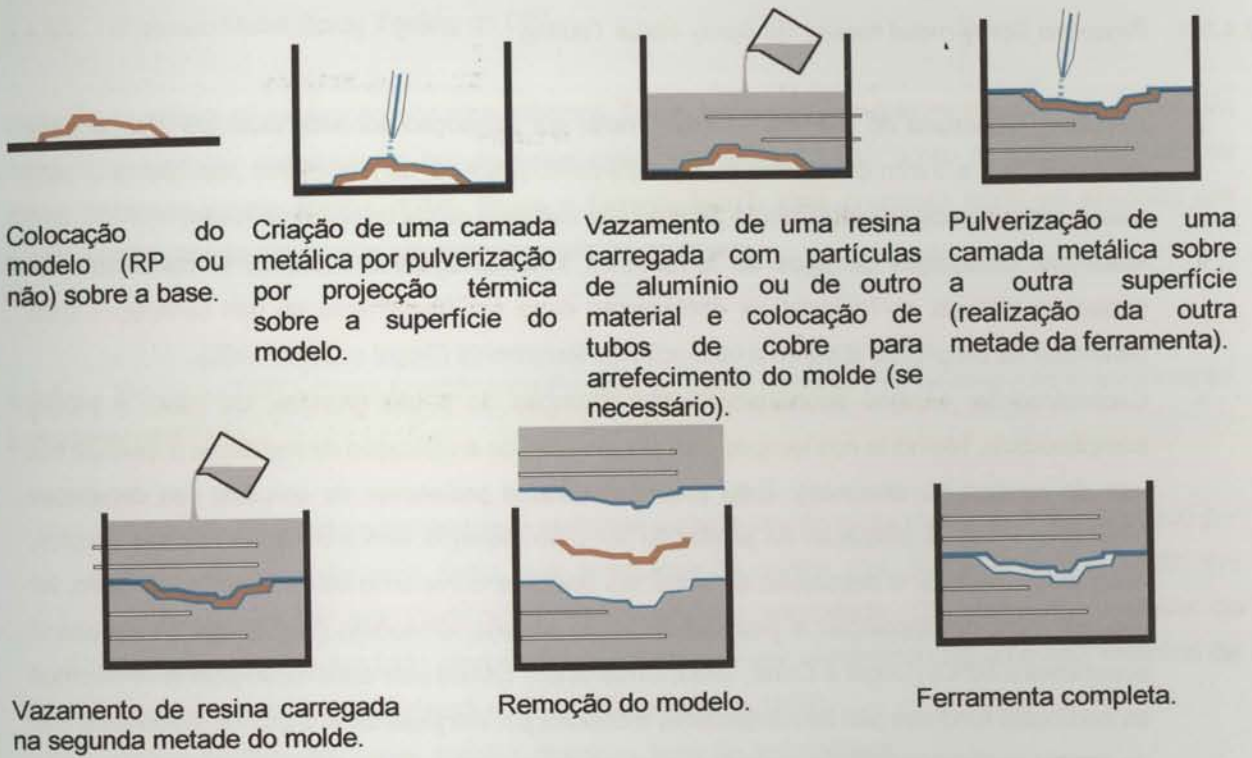


Figura 2.30 - Procedimento para obtenção de ferramentas por spray metálico (Alves et al., 2001).



Figura 2.31 – Algumas etapas do processo de fabrico de uma ferramenta por spray metálico (Zajicek, 1997).

- a) Modelo a reproduzir.
- b) Definição da linha de apartação.
- c) Aplicação de desmoldante.
- d) Modelo com revestimento.

2.4.5.1 Processo Spray metal tooling da Spray Metal Tooling

- Princípio: Cobertura do modelo com um metal por projecção por arco eléctrico criando uma carapaça de 2 a 3 mm de espessura. O enchimento posterior da ferramenta pode ser feito com resina epoxídica ou por vazamento de uma liga metálica de baixo ponto de fusão.
- Materiais: Carapaças de aços de ferramenta, kirksite, cobre e alumínio. O coeficiente de expansão térmica do material de enchimento deve ser semelhante ao das carapaças para minimizar as distorções durante a utilização da ferramenta (Segal e Cobb, 1995).
- Características: Moldes económicos para obtenção de peças grandes, de baixa e média complexidade. Melhoraria nos tempos de injeção (devido à utilização de metais na superfície em vez de resinas ou silicões). Este processo levanta problemas de empeno das carapaças (Radstok, 1999). A utilização da projecção por arco eléctrico, tem a vantagem de ser simples, económica, permitir a deposição de materiais bastante duros e de elevado ponto de fusão, ter elevada taxa de deposição e praticamente não aquecer o modelo (não atinge temperaturas superiores a 50°C) (Segal e Cobb, 1995; Chua et al., 1999b) pois após fusão pelo arco eléctrico as partículas fundidas são imediatamente rodeadas por um jacto de ar a grande velocidade que as impele contra o modelo a reproduzir e as arrefece (Weiss et al., 1990). Permite a colocação de canais de arrefecimento antes do vazamento do reforço. Estes processos que utilizam a projecção térmica estão limitados pela dificuldade de revestir zonas de geometria complexa e de elevada profundidade e pela existência de porosidade e rugosidade na carapaça, o que pode revelar-se bastante prejudicial na qualidade final das peças (Segal e Cobb, 1995).
- Aplicação: Moldes de injeção, RIM (Reaction injection molding ou Moldação por injeção com reacção), injeção em vácuo de plásticos, moldes para injeção de ceras, etc..

2.4.5.2 Processo Spray form da Sprayform Holdings Ltd.

- Princípio: Processo idêntico ao anterior (comercializado por outra empresa) sendo a deposição efectuada por arco eléctrico. Cobertura do modelo por projecção por arco eléctrico de um aço. O enchimento posterior da ferramenta pode ser feito com resina epoxídica ou por vazamento de uma liga metálica de baixo ponto de fusão, e podem colocar-se canais de arrefecimento (“conformal cooling”) (Wolhers, 1999).
- Materiais: Aço e resinas poliméricas ou diferentes tipos de ligas metálicas.
- Características: Moldes económicos para criar peças grandes de séries até 2000 peças, de baixa e média complexidade. Processo relativamente lento.
- Aplicação: Moldes para injeção de plásticos.

2.4.5.3 Processo Metal Spray Tooling do DTI

Utiliza uma pistola de projecção por arco eléctrico TAFAs (marca do equipamento), controlada por um robot para depositar partículas de aço de ferramentas ou ligas de baixo ponto de fusão (alumínio ou zinco) (Wolhers, 1999; Jacobs, 1996; Pham e Dimov, 2001). Este processo ainda se encontra em desenvolvimento não tendo sido encontrados mais pormenores.

2.4.5.4 Processo RSP – Rapid Solidification Process do Idaho National Engineering And Environmental Laboratory (INEEL)

- Princípio: A cobertura do modelo é realizada através de um spray metálico, o qual é obtido por fusão de um metal num forno, sua pressurização contra uma boquilha e atomização em contacto com um gás inerte a alta temperatura e velocidade. O enchimento posterior da ferramenta pode ser feito com resina epoxídica ou por vazamento de uma liga metálica de baixo ponto de fusão (McHugh e Key, 1993; Wolhers, 1999).
- Materiais: Estanho, cobre, kirksite, alumínio, aços de ferramentas.
- Características: Acabamento superficial muito bom, pois as partículas projectadas são muito pequenas, o que permite obter moldes com acabamento tipo espelhado. Este processo encontra-se ainda em desenvolvimento.
- Aplicação: Moldes económicos para criar peças grandes de baixa e média complexidade.

2.4.6 Ferramentas obtidas por electrodeposição

2.4.6.1 Processo Express Tool

- Princípio: Ferramenta obtida por electrodeposição de níquel ou cobre sobre um mandril de grafite maquinada, com forma macho da ferramenta a obter. Obtém-se uma carapaça de 1 a 2 mm de espessura, cuja resistência é posteriormente aumentada por vazamento de uma resina (epoxídica carregada, por exemplo) que resista às temperaturas e pressões a que a ferramenta vai estar sujeita. Permite a incorporação de canais de arrefecimento (“conformal cooling”).
- Materiais: Níquel ou cobre e resinas.
- Características: Redução dos ciclos de injeção dada a elevada condutividade térmica do níquel, baixa distorção, peças de elevada precisão dimensional devido ao arrefecimento uniforme conseguido com a utilização de canais de arrefecimento (Hilton e Jacobs, 2000).
- Aplicação: Ferramentas duráveis para obtenção de peças com linhas de apartação complexas (Wolhers, 1999; Jacobs, 1996). Há exemplos de ferramentas que suportaram a injeção de 270 000 peças em plástico (Hilton e Jacobs, 2000).

2.4.6.2 Processo CEMCON

- **Princípio:** Processo patenteado pela CEMCON, no qual a ferramenta é obtida por electrodeposição de níquel ou cobre (com uma espessura de cerca de 0,25 mm) que reproduz fielmente todos os pormenores do modelo, seguida de enchimento com materiais cerâmicos termicamente condutores e ligados quimicamente (CBC – chemically bonded ceramics) (figura 2.32) (Zelinsky, 1997; Wolhers, 1999; Hilton e Jacobs, 2000). Inicialmente as ferramentas eram apenas constituídas por materiais cerâmicos (Bettany e Cobb, 1995), mas atendendo a que estas apresentavam alguma porosidade as peças obtidas eram geralmente de má qualidade. A criação de um revestimento por electrodeposição veio aumentar significativamente a resistência ao desgaste e a qualidade superficial.
- **Materiais:** Materiais cerâmicos à base de silicatos de cálcio com adições de fibras, para aumento da resistência mecânica, e de metais para aumento da condutividade térmica. Os ligantes sob a forma de partículas micrométricas são do tipo fosfatos de alumínio e magnésio ou cimento Portland. A mistura é vazada em vácuo, à temperatura ambiente, sofrendo uma reacção química rápida. Posteriormente é curada num forno a cerca de 40-50°C (Bettany e Cobb, 1995; Pham e Dimov, 2001).
- **Características:** Elevada dureza e elevada precisão dimensional. O tempo de desmoldação é muito baixo (cerca de 2 horas) diminuindo o tempo de fabrico das ferramentas. A reacção térmica não ultrapassa os 50 °C fazendo com que seja compatível com a maioria dos modelos (Bettany e Cobb, 1995). O composto resultante desta associação tem elevada resistência à compressão dada pelo cerâmico e elevada resistência à abrasão dada pelo níquel. O facto destes dois materiais terem coeficientes de expansão térmica semelhantes ($13,5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ para o níquel e $13,9 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ para o cerâmico ajuda a manter a integridade da estrutura) (Hilton e Jacobs, 2000). O conjunto é depois colocado numa estrutura em aço para lhe dar rigidez.
- **Aplicação:** Ferramentas duráveis para peças com linhas de apartação complexas.

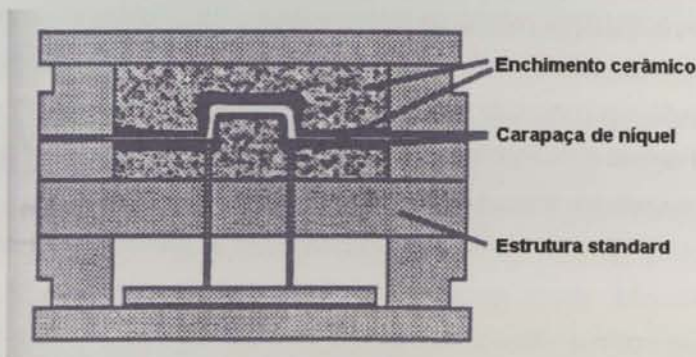


Figura 2.32 – Esquema do processo CEMCON (Hilton e Jacobs, 2000).

2.4.7 Processo RPBPS – Rapid Pattern Based Powder Sintering (Produção de ferramentas protótipo por sinterização de pós)

- Princípio: Este processo integra as técnicas de vazamento de pós metálicos ("Keltool") e de vazamento em carapaças cerâmicas ("investment casting"). Tal como no "investment casting" o modelo é colocado dentro de uma caixa e rodeado por um agregado cerâmico e um ligante. Remove-se o modelo por dissolução, queima ou fusão e obtém-se a cavidade desejada. Tal como no Keltool o corpo em verde é sinterizado e/ou infiltrado com uma liga metálica de baixo ponto de fusão. Se a temperatura for correctamente controlada, a sinterização e infiltração podem ser realizadas em simultâneo obtendo-se uma contracção reduzida (Zhou e He, 1999).
- Materiais: Não são indicados.
- Características: Processo rápido e de baixo custo. Este processo ainda se encontra em desenvolvimento necessitando de mais testes e aplicações para a sua validação. Não se encontram referências aos materiais utilizados, no entanto, parece que podem utilizar-se vários tipos de materiais desde que se consigam ligantes compatíveis e sejam apropriados aos materiais dos produtos a obter (Zhou e He, 1999). Na figura 2.33 apresenta-se um exemplo de uma ferramenta obtida por este processo.
- Aplicação: Não são indicadas.



Figura 2.33 – Ferramenta obtida por RPBPS (Zhou e He, 1999).

2.5 RESUMO DAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DE ALGUNS PROCESSOS DE FABRICO RÁPIDO DE FERRAMENTAS

As tecnologias RP e RT fornecem protótipos e ferramentas numa fase precoce do desenvolvimento do produto. Permitem assim testar novas ideias com maior rigor antes da sua concretização, evitar interpretações defeituosas, incentivar a crítica construtiva envolvendo os técnicos de todos os sectores relacionados, prestar antecipadamente informações aos fornecedores e fabricantes de ferramentas definitivas e até reduzir a necessidade de informação na forma de desenho a duas dimensões. Todos estes benefícios evitam erros e custos, diminuem o tempo de colocação do produto no mercado e aumentam as possibilidades de melhoria e sucesso do design, o que permite afirmar que estas tecnologias surgem como óptimas ferramentas ao serviço da engenharia. Na tabela 2.5 apresenta-se um resumo de algumas características de vários dos processos descritos.

Tabela 2.5 – Resumo de várias características de alguns dos processos de RT descritos (Karapatis et al., 1998; Radstok, 1999; Bettany e Cobb, 1995; Jacobs, 1996; Stierlen et al., 1997; Wolhers, 1999).

A – Estado da arte

B – Disponível

C – I&D

Processos		Tamanho máximo (mm)	Qualidade superficial	Produtividade (nº de peças)	Disponibilidade
Directos	SL	<500	Polido	10 a 200	B
	SLS	200x200x150	Polido	50 000	C
	DMLS	<250x250x150	Polido	200 – 20 000	A
	TDP	<300x300x250	Polido	>1000	C
	LOM compósito	1000	Fraca	1000	C
	FDM	<500	Fraca	50	C
Indirectos	Vazamento de silicones	1000	Polido	20 a 500	A
	Vazamento de metais em carapaças cerâmicas	500	3,2 µm	2 000 a 20 000	B
	Vazamento de metais em moldações cerâmicas	Qualquer	3,2 µm	1 000 000	A
	Vazamento de pós metálicos com ligante	<250	Qualidade óptica	2 000 a 20 000	B
	Spray metálico				
	Ligas de baixo ponto de fusão	<1000	Polido	<1000	B
	Aços	600	Média	>10 000	A
	Electrodeposição				
Express Tool	<500	Qualidade	20 a 500	B	
CEMCON	900	óptica	<1000	B	

Capítulo 3

FABRICO DE MOLDAÇÕES CERÂMICAS

Capítulo 3 – FABRICO DE MOLDAÇÕES CERÂMICAS

3.1 INTRODUÇÃO: DOS PROCESSOS TRADICIONAIS À PRODUÇÃO RÁPIDA DE FERRAMENTAS POR VAZAMENTO EM MOLDAÇÕES CERÂMICAS

Actualmente, para o fabrico de ferramentas (cavidades moldantes) utilizadas nos diversos processos tecnológicos, recorre-se à maquinagem de blocos de aço e/ou abertura de cavidades por electroerosão. Este processo de fabrico é demorado, bastante caro, e muitas vezes, após a obtenção das primeiras peças, pequenas correcções tornam-se extremamente difíceis ou mesmo impossíveis de executar o que inviabiliza muitas vezes a colocação de novos produtos no mercado no tempo pretendido. Uma alternativa para executar rapidamente ferramentas, conforme já foi sucintamente referido (ponto 2.4.3.1, página 41), consiste em vazar a liga metálica das ferramentas em moldações cerâmicas. Estas moldações permitem a reprodução rigorosa de formas e detalhes e a obtenção de boa qualidade superficial, sendo possível obter as ferramentas directamente por fundição, sem necessidade de maquinagem das faces de trabalho. Esta reprodução precisa de pormenores permite englobar este processo nos processos de fundição de precisão (ASM, 1988). Historicamente, a fundição de precisão reporta à Dinastia Shang (1766 a 1122 A.C., na China) pois são dessa data os vestígios de peças obtidas pelo processo de cera perdida ou "investment casting". No entanto, só nos últimos 60 anos é que este processo de produção sofreu os desenvolvimentos necessários para vir a ser utilizado industrialmente (Richards, 1979).

O termo "moldações cerâmicas" no seu sentido mais lato engloba todo o tipo de moldações realizadas a partir de constituintes não metálicos resistentes ao calor (Brinsmead, 1970). No entanto, neste trabalho excluem-se as moldações em areia de sílica e as moldações ("carapaças") utilizadas em "investment casting", uma vez que as primeiras originam peças com rugosidade superficial muito elevada e as segundas estão limitadas ao fabrico de peças de pequenas dimensões, sendo além disso mais apropriadas ao fabrico de peças e não de ferramentas.

As moldações cerâmicas permitem a obtenção de peças ou ferramentas, por fundição, com detalhes finos, superfícies bastante lisas, com elevada precisão dimensional e boa integridade metalúrgica, nos mais diversos materiais metálicos. As superfícies deste tipo de moldações têm propriedades refractárias, o que lhes permite suportar elevadas temperaturas de vazamento (vazamento de ligas ferrosas, por exemplo), e têm excelente estabilidade térmica. Este processo de fabrico é um processo único em fundição, pois preenche a lacuna entre o "investment casting", limitado a peças relativamente pequenas e na maior parte dos casos utilizado para a obtenção de protótipos e não de ferramentas, e o vazamento em areia, que produz peças com rugosidade superficial muito elevada e sem detalhes finos (Greenwood, 1967; ASM, 1988). As tolerâncias dimensionais são próximas das do processo de "investment casting", e o custo poderá ser próximo do vazamento em areia, dependendo, no entanto, do tipo de materiais cerâmicos usados (Greenwood, 1967; ASM, 1970).

A partir dos modelos (com forma idêntica à da ferramenta metálica a obter) são produzidas as moldações em materiais cerâmicos de muito baixa granulometria (Duarte et al., 1999a). Por vazamento de ligas de cobre (do tipo cobre-berílio) (Duarte et al., 1999b), de alumínio (do tipo alumínio-silício), ou ainda aços ou ferros fundidos, obtêm-se directamente as cavidades moldantes da ferramenta metálica pretendida. Estas cavidades, apenas necessitam do facejamento das superfícies de encaixe (na parte exterior do bloco moldante), da execução de furos para extractores, ajuste das superfícies de separação ou de apartação e nalguns casos, a maquinagem dos canais de enchimento (noutros casos estes canais poderão fazer parte do próprio modelo). Um exemplo de uma ferramenta obtida por este processo e já colocada numa placa molde de uma máquina de injeção de plástico pode ser observada na figura 3.1.

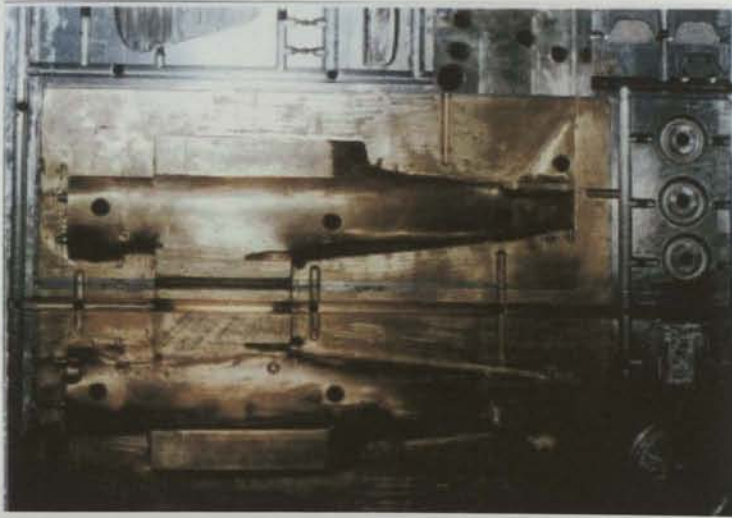


Figura 3.1 – Bucha metálica da miniatura do corpo de um avião, numa liga de Cu-Be, obtida a partir de uma moldação cerâmica, já inserida numa placa molde de uma máquina de injeção de plástico.

Conforme já foi referido no capítulo 1 em Portugal não existe qualquer historial científico e tecnológico na área da produção de RT a partir de moldações cerâmicas. Este trabalho pretende, assim, colmatar uma lacuna industrial importante, existente no nosso país, na área do fabrico rápido de ferramentas por processos não convencionais. De seguida faz-se uma descrição exhaustiva do processo de obtenção de moldações cerâmicas tendo em conta os seguintes tópicos:

- Obtenção dos modelos,
- Processos de fabrico de moldações cerâmicas,
- Ligantes e reacções sol-gel,
- Agregados cerâmicos, e
- Exemplos de formulações.

3.2 OBTENÇÃO DOS MODELOS

3.2.1 Introdução

Para construir o modelo (de forma idêntica à da ferramenta metálica a obter) que vai dar forma à moldação cerâmica, podem ser utilizados diversos tipos de materiais: madeira, resinas poliméricas, alumínio, latão, aços de ferramentas, ferros fundidos, etc. (Butler, 1970; Clegg, 1980) ou ainda materiais específicos dos diferentes processos de RP (Kochan, 1993). Basicamente existem dois processos que podem ser utilizados para a obtenção dos modelos (Alves, 1999):

- Processo directo – O modelo da ferramenta metálica a obter é realizado por um processo de RP sendo utilizado como “modelo perdido” de forma idêntica à cera no processo de “investment casting”.
- Processo indirecto - Construção de um modelo em resina epoxídica ou de poliuretano e/ou num elastómero de silicone, a partir de um modelo obtido por RP ou por uma técnica convencional ou ainda utilizar como modelo uma peça pré-existente.

Hoje em dia, as empresas que pretendem estar na vanguarda da tecnologia e reduzir ao mínimo o tempo de colocação de novos produtos no mercado (“time to market”) utilizam as diversas técnicas de RP e de conversão no fabrico dos modelos de modo a diminuir o tempo de desenvolvimento. A escolha da técnica de RP a utilizar vai depender de muitos factores tais como forma da peça, tolerâncias dimensionais, custo atribuído ao modelo, entre outros (Alves et al., 2001).

3.2.2 Processo directo

O modelo, com forma idêntica à da ferramenta metálica a obter, já com as tolerâncias necessárias para o processo e, eventualmente, até com os sistemas de gitagem e alimentação, é construído numa máquina de RP. Pode ser obtido por SL, SLS (de preferência em poliestireno), FDM (em cera), ou LOM (papel). Após vazamento e endurecimento da barbotina cerâmica, a eliminação do modelo é feita por carbonização, seguida da combustão do carbono até à sua completa transformação em CO₂, a qual ocorre durante as etapas de queima e sinterização da moldação cerâmica (Neto et al., 1997; Lino et al., 2001). Um dos problemas que pode existir com a utilização deste tipo de modelos é a ocorrência de algum tipo de reacção entre o modelo e a moldação cerâmica o que prejudicará obviamente a qualidade superficial da ferramenta metálica final. Por outro lado, a sua utilização só será viável em termos económicos, quando o factor rapidez for o mais importante e haja a certeza de se conseguir obter uma moldação perfeita à primeira, uma vez que o modelo é perdido. Não existem descritos na bibliografia exemplos da utilização deste tipo de modelos para a produção de ferramentas, daí o interesse do seu estudo experimental, no âmbito desta tese.

3.2.3 Processo indirecto

Neste caso podem encontrar-se três situações distintas:

- Reprodução através de resinas (modelos rígidos),
- Reprodução através de elastómeros de silicone (modelos flexíveis), e
- Reprodução mista.

Em qualquer um dos casos deve ter-se em conta o plano de apartação da peça a reproduzir. Quando o modelo não assentar naturalmente pelo plano de apartação, há que fabricar uma base de assentamento que definirá o plano de apartação da cavidade moldante. Assim, podem considerar-se duas situações:

- Cavidades com apartação plana: Utiliza-se uma placa perfeitamente desempenada, com maquinagem de uma cavidade para esconder a parte do modelo que não será reproduzida. Esta cavidade deverá ser o mais justa possível, podendo utilizar-se plasticina para vedar as junções entre a placa e o modelo (figura 3.2).

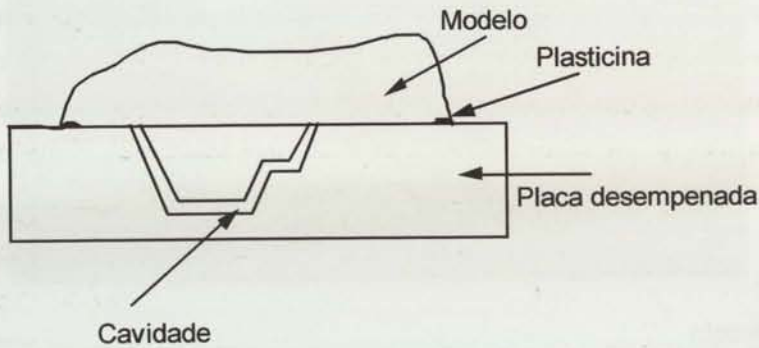


Figura 3.2 - Cavidades com plano de apartação plano (Alves, 1999).

- Cavidades com apartação curva e/ou complexa: Utilizando materiais planos (placas finas de cartão, PVC (policloreto de vinilo), linóleo, etc.) e plasticina, cria-se uma superfície de apartação. A concordância entre as diferentes superfícies será moldada com a plasticina. O modelo deve ser fixo a uma placa perfeitamente desempenada e se possível rectificada (por exemplo, contraplacado, acrílico ou chapa de alumínio) com cavidades para apartação plana ou na mesma placa com o plano de apartação curvo ou complexo.

3.2.3.1 Reprodução através de resinas

Utiliza-se a reprodução com resinas quando os modelos apresentam superfícies com boas saídas, não se prevendo dificuldades na desmoldação (Duarte et al., 1999c). Neste caso sobre o modelo construído num material metálico, polimérico ou outro, possuindo bom acabamento superficial, constrói-se o modelo da cavidade moldante ou bucha por vazamento de resina polimérica. Podem utilizar-se desmoldantes para facilitar a desmoldação.

Após a preparação dos modelos, tal como se indica na figura 3.3 procede-se ao vazamento de uma resina polimérica escolhida em função de características tais como flexibilidade, tempo de processamento, custo, etc.. As características das resinas (epoxídicas ou de poliuretano) utilizadas neste processo estão indicadas nas tabelas 3.1 e 3.2. Com qualquer uma das resinas indicadas é aconselhável a realização de vácuo, no entanto, quando o modelo a reproduzir estiver apenas na zona inferior da moldação, as resinas poderão ser vazadas sem vácuo (Alves et al., 2001).

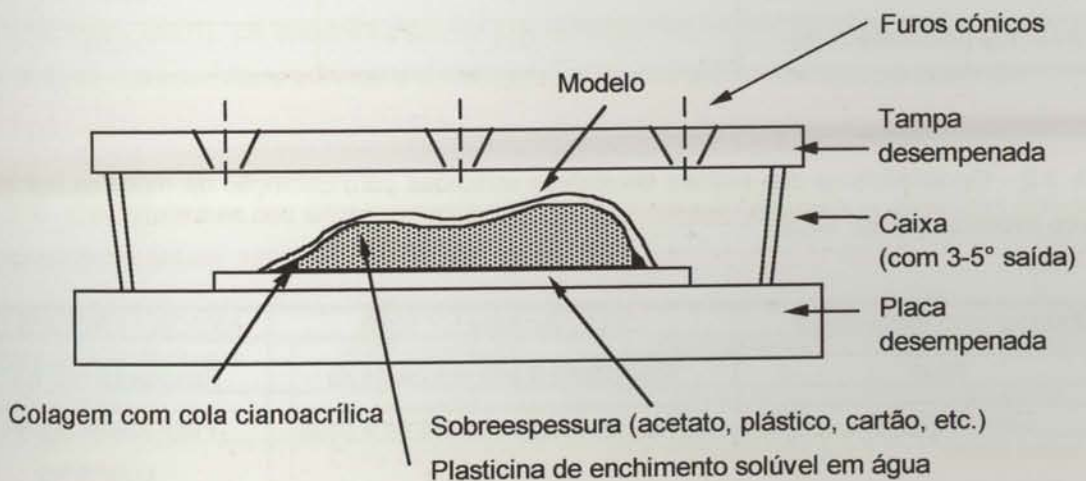


Figura 3.3 - Reprodução por vazamento de resinas sobre um modelo pré existente (Alves, 1999).

Em relação às resinas epoxídicas, as resinas de poliuretano, possuem tempos de endurecimento muito mais baixos (cerca de 5 minutos), no entanto, contraem muito mais. Além disto, deve ter-se em atenção que a pós-cura que estas resinas necessitam tende a acentuar este efeito.

Define-se "pot life" de uma resina como o período de tempo que decorre desde o início da mistura da resina com o catalisador até à altura em que a mistura começa a endurecer. Este intervalo de tempo é extremamente sensível a variações de temperatura e humidade do local onde se processam os materiais. Quanto mais elevada é a temperatura ambiente menor é o "pot-life" e quanto mais elevada é a humidade, menor é a estabilidade das resinas podendo estas chegar mesmo a decompôr-se.

Tabela 3.1 - Características das resinas de poliuretano utilizadas para obtenção de modelos rígidos, pelo processo indirecto (Alves, 1999).

Fabricante / Referência	CIBA / UREOL 5200	AXSON / F23
Tipo	Resina rápida de vazamento	Resina rápida de vazamento
Características	Maquinável e baixa contracção	Fácil maquinagem e polimento
Cor	Branca	Branca
Proporção de mistura resina /catalisador (g)	100/20	100/20
Viscosidade (Pa.s)	4,5 a 5	1,75
“Pot life” (min)	5	4,75
Densidade (Mg/m³)	1,60	1,58
Tempo de desmoldação (min)	30 a 45	30
Dureza Shore (D)	80	82
Temp. de amolecimento (°C)	100	55/90
Custo/Kg (indicativo) (€)	9	14,50

Tabela 3.2 - Características das resinas epoxídicas utilizadas para obtenção de modelos rígidos, pelo processo indirecto (Alves, 1999).

Fabricante / Referência	CIBA / Araldite LY 5210	AXSON / EPOLAM 2022
Tipo	Resistente a alta temperatura	Resistente até 100°C
Características	Longo “pot life” e resistente a altas temperaturas	Fácil maquinagem e polimento
Cor	Castanha escura, translúcida	Branca
Proporção de mistura (g) resina:catalisador:carga (1) aço, (2) alumínio	100:53:500 (1)	100:40:280 (2)
Viscosidade (Pa.s)	0,7 a 0,9	0,6
“Pot life” (h)	25°C>24	1,3
Densidade (Mg/m³)	1,1	1,1
Tempo de desmoldação (h)	40-48	24-36
Dureza Shore (D)	90-95	85 ± 2
Temp. de amolecimento (°C)	200	100
Custo/Kg (indicativo) (€)	40	22,50

3.2.3.2 Reprodução através de silicones

Os elastómeros de silicone são utilizados quando os modelos a reproduzir apresentam superfícies sem saídas ou têm grandes espessuras com pouca saída, ou de uma maneira geral, em todos os casos em que se prevê que a posterior desmoldação se faz com dificuldade atendendo a que são flexíveis. Quando o modelo é de plástico ou metal, a reprodução com silicone não exige a utilização de desmoldantes. Existem dois tipos principais de silicones (Alves et al., 2001):

- Silicones com polimerização por condensação (o catalisador baseia-se em compostos de estanho (Sn)), e
- Silicones com polimerização por adição (o catalisador baseia-se em compostos de platina (Pt)).

Os silicones de condensação são mais baratos do que os de adição, no entanto têm a desvantagem de serem menos duros e terem maiores contracções, sendo portanto desaconselhada a sua utilização em aplicações técnicas, as quais exigem elevada precisão dimensional. Os silicones de polimerização por adição, por outro lado, apresentam baixos valores de contracção, os quais são normalmente inferiores a 0,1% (Alves et al., 2001). Os silicones mais frequentemente empregues no fabrico de modelos são do segundo tipo. As características principais deste tipo de silicones estão indicadas na tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Características dos silicones (polimerização por adição) utilizados no processo indirecto de fabrico de modelos (Alves, 1999).

Fabricante/Referência	WACKER/4670	WACKER/4601	AXSON/ESSIL 240
Tipo	Flexível	Flexível	Flexível
Características	Cura rápida, sem contracção e dureza elevada	Boa vazabilidade e boa resistência a resinas	Muito baixa contracção
Cor	Bege	Vermelho	Transparente
Proporção mistura (g) silicone/catalisador	10:1	9:1	10:1
Viscosidade (mPa.s)	80	20	50
"Pot life" (h)	1	1,5	1,5
Densidade (Mg/m ³)	1,34	1,13	1,1
Tempo de desmoldação (h)	15	12	12
Dureza Shore (A)	55	26	40
Custo/Kg (indicativo) (€)	50	50	50

No caso de cavidades pequenas, todo o molde ou cavidade pode ser realizado em silicone. Este procedimento tem as seguintes vantagens:

- Maior rapidez de reprodução e menor mão-de-obra, e
- Molde flexível e fácil de desmoldar.

No entanto, tem as seguintes desvantagens:

- Molde flexível e propenso a empenos,
- Mais dispendioso,
- Difícil de maquinar posteriormente (o silicone Wacker 4670 pode ser cortado com X-acto ou serra e ser limado e lixado, contudo o acabamento final obtido é de baixa qualidade).

Na figura 3.4 apresentam-se algumas fases da obtenção de uma ferramenta metálica, por reprodução em silicone, de um modelo pré existente.



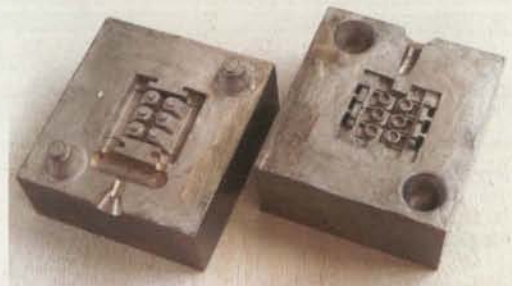
a) Modelo original em plástico.



b) Modelo dentro de uma caixa em acrílico. O silicone será vazado para dentro desta caixa. A plasticina amarela define o plano de separação.



c) Modelo em silicone obtido após cura e desmoldagem da caixa da figura anterior (3.4 b) do lado esquerdo). Estes modelos serão colocados dentro de caixas e vão dar forma às moldações cerâmicas.



d) Ferramenta metálica final, obtida por vazamento de uma liga metálica sobre moldações cerâmicas realizadas a partir dos modelos da figura 3.4 c).

Figura 3.4 – Algumas etapas do processo obtenção de uma ferramenta metálica por reprodução de um modelo já existente em silicone.

3.2.3.3 Reprodução mista

Para cavidades de maiores dimensões ou nos casos em que se pretende assegurar simultaneamente rigidez e flexibilidade elevada, pode-se utilizar um processo misto – obtenção de uma préforma em poliuretano (figura 3.5) seguida da formação de uma película de silicone na superfície que define o modelo (figura 3.6). Este processo é rápido, mais económico e origina modelos mais rígidos que o processo anteriormente descrito – reprodução por silicones. No entanto, exige tempos mais elevados de fabricação (mão de obra, tempo de espera, mais etapas) (Alves, 1999).

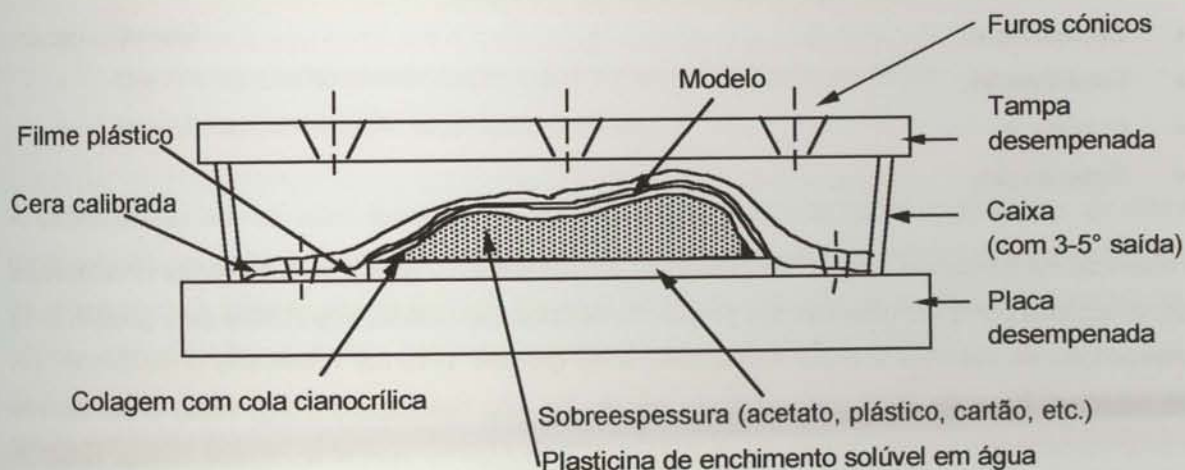


Figura 3.5 - Reprodução mista - 1ª fase - enchimento com resina de poliuretano.

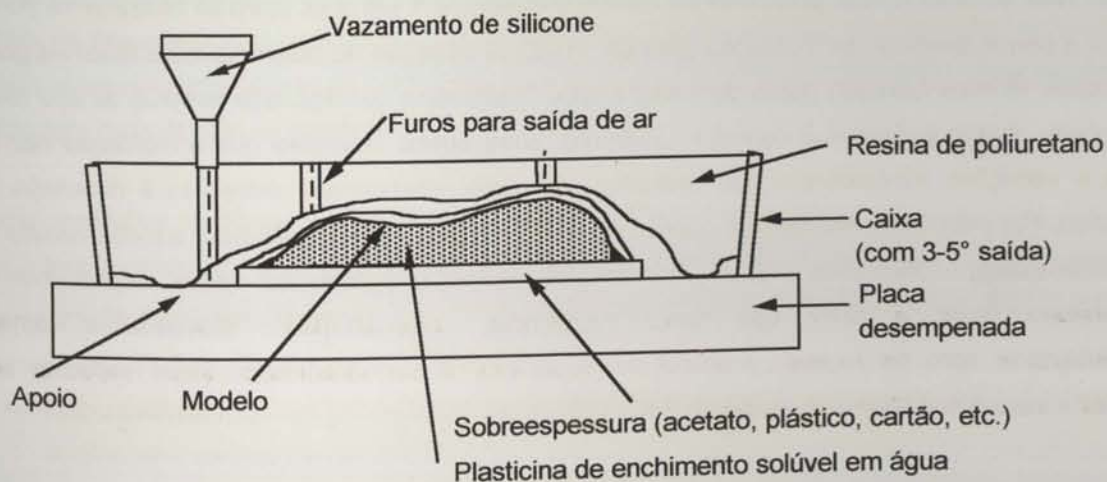


Figura 3.6 - Reprodução mista - 2ª fase – enchimento com silicone.

3.3 FABRICO DE MOLDAÇÕES CERÂMICAS

3.3.1 Generalidades

O fabrico de moldações cerâmicas engloba as seguintes fases:

- Colocação do modelo (fabricado por um dos processos anteriormente descritos) na caixa de moldação,
- Mistura dos diversos componentes (agregado cerâmico + ligante + catalisador),
- Fabrico de uma barbotina cerâmica,
- Vazamento da barbotina cerâmica na caixa de moldação,
- Desmoldação,
- Estabilização,
- Queima, e
- Sinterização.

Para obtenção da moldação cerâmica é preparada uma barbotina a qual é constituída por uma mistura de pós refractários contendo uma elevada proporção de finos, de extrema importância para garantir uma boa reprodução de detalhes e baixa rugosidade, e de grossos, para dar resistência à moldação, um ligante líquido à base de sílica (normalmente silicato de etilo hidrolizado) (Ping, 1989) e um agente gelificante (catalisador) que faz desencadear uma reacção sol-gel (Duarte et al., 1999a; Clegg, 1980). A morfologia e dimensões das partículas dos grãos do material refractário são de extrema importância para as características das moldações. Os melhores resultados são obtidos com uma mistura que dê um empacotamento denso em que os grãos grandes estão em contacto uns com os outros, suportando-se mutuamente e os espaços intermédios são preenchidos por grãos pequenos. A densidade de empacotamento é determinada em grande parte pela forma dos grãos a qual pode variar de esférica a angular. Não se devem usar partículas de tamanho inferior a 1 μm pois poderão bloquear os poros e diminuir a permeabilidade da moldação (Dittrich, 1972). A selecção de materiais refractários de grande estabilidade térmica (elevado ponto de fusão e baixo coeficiente de expansão térmica) do tipo silicato de zircónio, aluminossilicatos e corindon (alumina), entre outros, assegura que a moldação não está sujeita a variações dimensionais não previstas, as quais provocariam alterações à dimensão final pretendida. Por outro lado, não devem ocorrer reacções químicas superficiais entre o metal vazado e os cerâmicos (Clegg, 1980; Ping, 1989). As misturas cerâmicas podem ser várias, dependendo das propriedades finais a obter tais como resistência, colapsabilidade, propriedades térmicas, compatibilidade com os metais, acabamento superficial e permeabilidade. Estes aspectos serão analisados mais detalhadamente no ponto 3.5.

A preparação da barbotina é bastante crítica, por exemplo, uma barbotina muito fina (de elevada viscosidade) provoca a fissuração do molde durante a sinterização, enquanto que uma barbotina muito grossa (de baixa viscosidade) pode não conseguir reproduzir todos os detalhes do modelo. Consegue-se uma melhor superfície quando se utiliza uma grande quantidade de partículas finas, mas a permeabilidade decresce e é necessária uma maior quantidade de ligante (Dittrich, 1972).

A barbotina líquida (cerâmico + ligante + catalisador) é vazada para a caixa onde se encontra o modelo a reproduzir. Após um curto período de tempo (alguns minutos) (Greenwood, 1984), controlado essencialmente pela quantidade de agente gelificante (catalisador), o material cerâmico gelifica até atingir uma consistência parecida com a da borracha vulcanizada, podendo a moldação cerâmica ser separada do modelo sem partir ou sofrer variações dimensionais (Bralower, 1989; Clegg, 1980).

Após remoção do modelo (operação crítica para não danificar a moldação), a reacção de gelificação é interrompida (fase de estabilização), podendo as moldações cerâmicas sofrer vários tratamentos alternativos (ASM, 1988; Clegg, 1980; Greenwood, 1967):

- Imersão ou pulverização por um banho estabilizador,
- Ignição,
- Queima com tocha (estabilização e queima em simultâneo), ou ainda,
- Imersão ou pulverização seguida de queima.

A utilização de um ou outro processo de estabilização é que determina a existência de diferentes processos de produção de moldações cerâmicas (ASM, 1988). O objectivo desta etapa é criar uma rede de microscópicas fissuras que se formam devido à rápida evaporação do álcool e às reacções de fase sólida – pequenas ligações entre partículas por difusão (Desai e Heinen, 1986).

Se a moldação for deixada muito tempo no estado “verde” (sem sofrer as fases de estabilização e queima) o crescimento de redes macromoleculares (progressão da reacção sol-gel) provocará suficiente pressão nas partículas cerâmicas em suspensão e estas terão tendência a mover-se e a separar-se. Com o aumento do tempo o crescimento das redes macromoleculares origina maiores fissuras e toda a estrutura do molde expande, distorce e desintegra-se. O método mais comum de fazer parar o crescimento destas redes é fazer a ignição da moldação logo após esta endurecer (“congelamento” da reacção sol-gel), permitindo assim a queima e volatilização do álcool a partir da fase líquida do gel. O controle da fissuração microscópica e, conseqüentemente, das dimensões da moldação, dependem do controle adequado entre a fase de gelificação e de estabilização (Greenwood, 1967). Este assunto será tratado com mais detalhe no ponto 3.4.

Estudos realizados por Ranson & Randolph permitiram concluir o seguinte:

- Ignição logo após a desmoldação origina contracção praticamente nula;
- Ignição passados 30 minutos a 1 hora após desmoldação e sinterização a 760°C durante 2 horas, origina uma expansão linear de +0,04%;
- Não realização de ignição e sinterização a 760°C durante 2 horas, logo após desmoldação, origina uma contracção de -0,05%;
- Ignição 90 minutos após a desmoldação e sinterização a 760°C durante 2 horas ou, sinterização sem ignição 90 minutos após desmoldação, origina uma contracção de -0,12%;
- Sinterização a 760°C após 4 horas ou mais da desmoldação apresenta uma contracção linear de -0,30 a -0,35%.

Estes resultados demonstram que a utilização de diferentes sequências de processamento pode originar moldações cerâmicas com dimensões muito diferentes.

A queima produz uma superfície microfissurada e uma estrutura interior também com fissuras, o que não afecta a qualidade final da peça metálica obtida, pois não há penetração de metal através das finas fissuras, e por outro lado, aumenta a permeabilidade para deixar escapar o ar que existe dentro da moldação e gases que podem porventura formar-se durante o vazamento (Bralower, 1989; Clegg, 1980). As microfissuras são também importantes para conseguir acomodar a expansão térmica das partículas cerâmicas quando em contacto com o metal fundido, promovendo a estabilidade dimensional sem interferir com o acabamento superficial da ferramenta a obter. As microfissuras são de evitar, pois além de permitirem a passagem de metal líquido são também uma indicação de envelhecimento da moldação (Foundry, 1971). Se a moldação não for queimada não aparecem microfissuras o que é uma desvantagem pois não há forma de o ar existente dentro da moldação ser libertado durante o vazamento contudo, a moldação fica mais resistente. Segundo Clegg (1980), a resistência mecânica avaliada através da resistência à flexão, pode ser cerca de três vezes superior se não se realizar a queima. Este aspecto poderá ser explorado para o fabrico de componentes cerâmicos (Lino et al., 2000).

Após a estabilização e queima, é feito um tratamento térmico (também designado por sinterização), a temperatura elevada, que produz uma moldação cerâmica inerte, resistente e de elevada estabilidade térmica, na qual a maioria das ligas comerciais ferrosas e não ferrosas podem ser vazadas (Bralower, 1989 e Clegg, 1980).

A resistência antes da queima é dependente de:

- Características da ligação da sílica no gel,
- Proporção ligante/agregado cerâmico na barbotina, e
- Área superficial das partículas ligadas, e

após queima é dependente de:

- Refractareidade das partículas,
- Concentração de sólidos na barbotina, e
- Tempo e temperatura de sinterização (Rusher, 1974).

A sinterização (a cerca de 1000 °C) aumenta a resistência de ligação entre as partículas, queima todos os voláteis (hidrocarbonetos e água) que ainda estejam presentes e transforma a sílica que está sob a forma amorfa e hidratada em sílica cristalina. A transformação directa da sílica amorfa em sílica cristalina (cristobalite) só deve ocorrer acima de 1200 °C. Nesta referência bibliográfica (Dittrich, 1972) é referida a formação de uma fase cristalina mas não diz qual. Como resultado da cristalização da sílica o molde torna-se poroso devido às variações dimensionais que ocorrem na transformação da sílica (Dittrich, 1972). Por outro lado, a cerca de 1000°C ocorrem reacções de difusão nas zonas de contacto entre o ligante e o refractário levando à ligação destas. Este facto dá à moldação cerâmica coesão e a resistência necessária para aguentar as pressões de manuseamento, pressões de saída da cera ou dos

modelos perdidos (se for esse o caso), tensões físicas e mecânicas do metal fundido durante o vazamento, erosão pelo metal líquido e choque térmico (Dittrich, 1972; Rusher, 1974). As temperaturas de sinterização aconselhadas variam entre 300 e 1300°C (Clegg, 1980; Greenwood, 1967; ASM, 1988; Murao e Mino, 1965) o que é uma gama bastante alargada. No entanto, os máximos valores de resistência mecânica, sem grandes alterações dimensionais conseguem-se para temperaturas à volta dos 1000°C. Condições ligeiramente oxidantes facilitam a queima total dos voláteis residuais (Clegg, 1980; Dittrich, 1972). Um aspecto extremamente importante a salientar neste processo, é o facto de que durante todo o processamento praticamente não ocorrerem variações dimensionais, ao contrário do que acontece durante a maioria dos processos de fabrico de componentes cerâmicos, pois a etapa de estabilização “congela” a estrutura do componente cerâmico, não se verificando, por isso, contracção durante a sinterização.

O vazamento pode ocorrer sobre moldações cerâmicas (conjunto da meia moldação superior e inferior) frias ou quentes, dependendo da forma, complexidade da ferramenta a obter e do metal a vazar. Após vazamento, a operação de limpeza é relativamente fácil, uma vez que a constituição porosa e microfissurada das moldações cerâmicas faz com que a sua colapsabilidade seja elevada. No entanto, se a moldação cerâmica for demasiado resistente (Lino et al., 2000), a sua remoção torna-se extremamente difícil, sendo necessária a utilização de pistolas de jacto de água com pressão elevada.

A principal desvantagem deste tipo de moldações reside no elevado custo dos ligantes e materiais refractários. No entanto, se se comparar com os benefícios conseguidos em termos de diminuição de tempo de fabrico e de economia de matérias primas em relação à maquinaria esta desvantagem rapidamente se desvanece. Uma das formas de minimizar o problema do custo consiste na utilização de moldações cerâmicas compósitas, isto é, com camadas de materiais de características diferentes e, consequentemente, de preços também diferentes. Este tipo de moldações utiliza na definição da superfície que vai dar origem à cavidade moldante materiais cerâmicos de melhor qualidade e de baixa granulometria e como enchimento posterior (“back-up”), materiais de granulometria mais elevada e mais baratos, normalmente designados por chamote (barro refractário que foi calcinado a temperatura elevada) misturada com silicato de sódio e endurecida com CO₂.

Outra desvantagem é o facto de só serem utilizadas para um único vazamento, não sendo por isso moldações permanentes (ASM, 1988). Esta desvantagem pode ser parcialmente minimizada promovendo a reciclagem dos materiais refractários usados, após desagregação, moagem e crivagem. Não foi encontrado nenhum trabalho que refira a reciclagem deste tipo de materiais cerâmicos, no entanto, ensaios preliminares realizados na Universidade de Aveiro, no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, que consistiram na desagregação, moagem, crivagem e reutilização das partículas cerâmicas em novas moldações cerâmicas, permitiram concluir que a reciclagem é possível. O estudo da viabilidade técnica e económica da reciclagem destes materiais cerâmicos será objecto de trabalhos futuros.

Apresentam-se na tabela 3.4 algumas ligas metálicas de utilização mais comum que podem ser vazadas neste tipo de moldações e alguns exemplos de peças e ferramentas que podem ser obtidas. Dado que as ligas de cobre-berílio são, dentro das ligas não ferrosas, as que possuem melhores características para a produção de ferramentas metálicas para injeção de plásticos por vazamento em moldações cerâmicas pois apresentam boas propriedades de fundição e elevada condutividade térmica, ser-lhes-á dada especial atenção no capítulo 4 – Produção de Ferramentas Metálicas. O diagrama da figura 3.7 resume todas as etapas deste processo de RT - obtenção de ferramentas metálicas através de moldações cerâmicas.

Tabela 3.4 – Exemplos de ferramentas e peças obtidas por vazamento de algumas ligas metálicas em moldações cerâmicas (ASM, 1988; ASM,1970; Greenwood, 1967; Murao e Mino, 1965).

Material	Tipo de peça
Aços de ferramentas	Matrizes de forjamento e punções, Partes de coquilhas metálicas, Moldes para conformação de vidro, Moldes para injeção de plásticos, etc..
Aço inoxidável	Válvulas para a indústria química, farmacêutica e do petróleo, Moldes para vidro, etc..
Ligas de cobre	Moldes para injeção de plásticos, Acessórios usados em arquitectura, Moldes para vazamento de latão, Eléctrodos para electroerosão, etc..

Na figura 3.8 apresentam-se as principais etapas do processo descrito anteriormente para o fabrico de um inserto de um molde para injeção de plástico (bancos de uma miniatura automóvel) e nas figuras 3.9 a 3.13 apresentam-se alguns exemplos de moldações cerâmicas e respectivas ferramentas metálicas, obtidas por esta técnica.

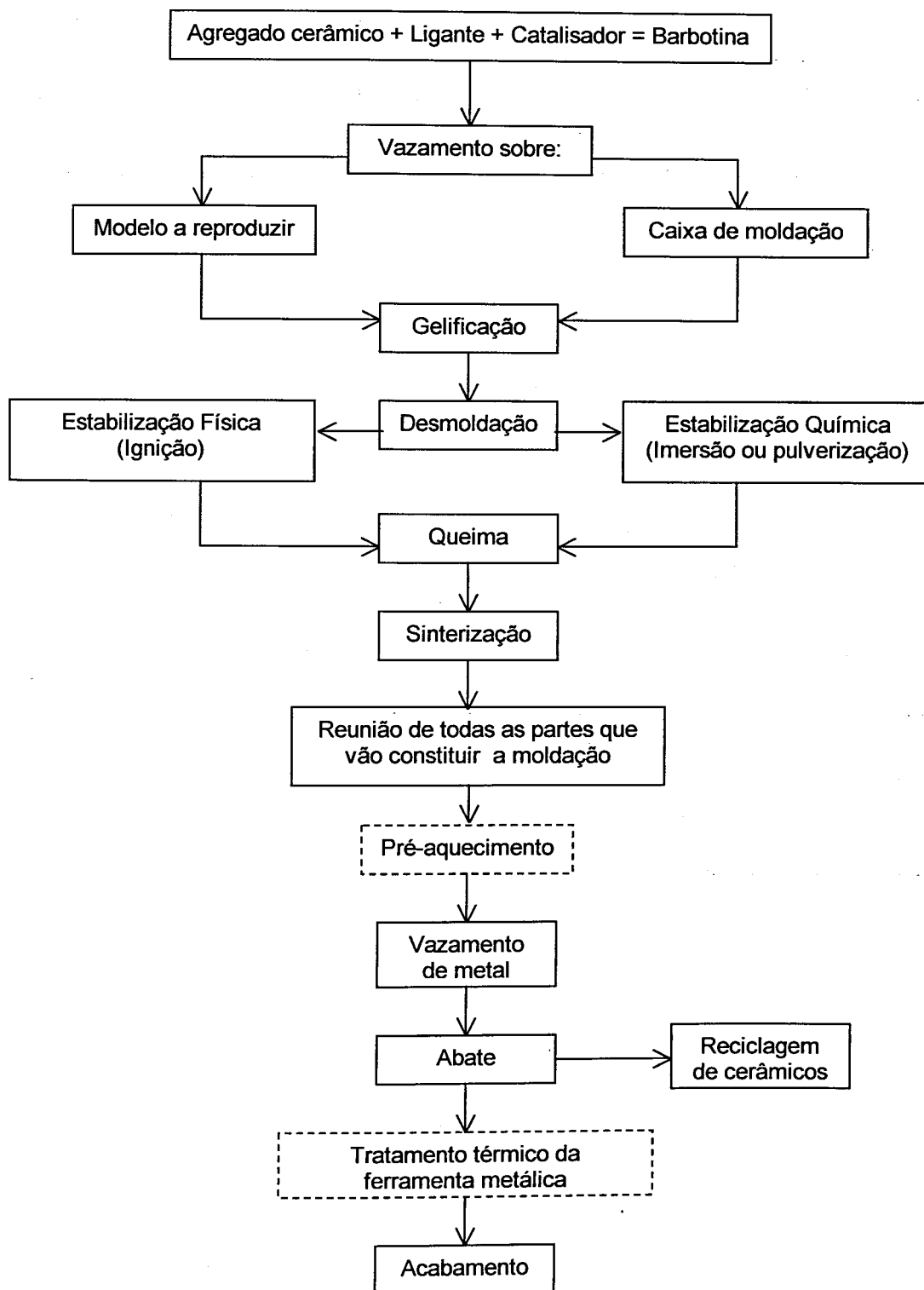


Figura 3.7 - Diagrama de fluxo do processo de fabrico de ferramentas metálicas a partir de moldações cerâmicas.



a) Modelo em silicone, com o sistema de alimentação e gitagem em cera.



b) Vazamento da barbotina cerâmica sobre o modelo.



c) Desmoldação – separação entre o modelo e a moldação cerâmica.



d) Estabilização da moldação cerâmica por pulverização com álcool etílico.



e) Moldação cerâmica e respectiva tampa após sinterização.



f) Vazamento de uma liga Cu-Be sobre a moldação cerâmica.



g) Ferramenta metálica obtida ainda agarrada à moldação cerâmica.



h) Ferramenta metálica após corte dos sistemas de alimentação e gitagem.

Figura 3.8 – Principais etapas para obtenção de uma ferramenta metálica através de uma moldação cerâmica.

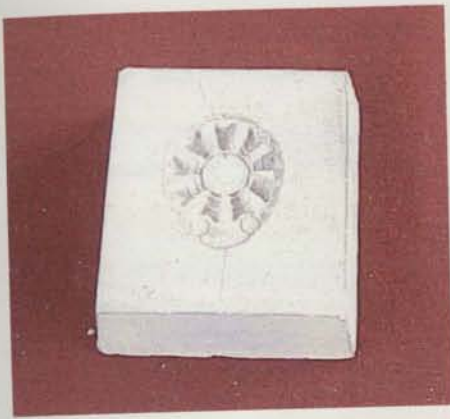


Figura 3.9 – Moldação cerâmica utilizada para obter uma ferramenta idêntica à da figura 3.10.

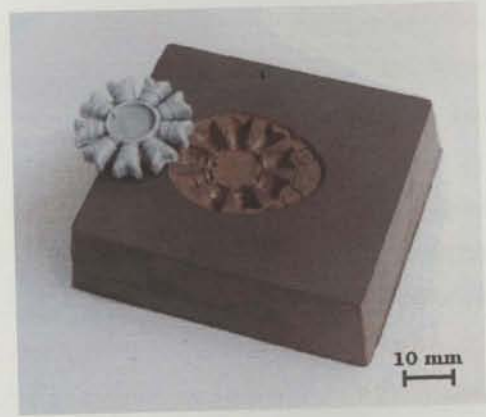


Figura 3.10 – Ferramenta metálica obtida por vazamento de uma liga de Cu-Be numa moldação idêntica à da figura anterior e respectiva peça plástica injectada (Motor de miniatura de avião).



Figura 3.11 – Moldação compósita. No centro pode observar-se a zona que vai dar origem à ferramenta metálica (obtida através do vazamento de uma barbotina) envolvida por uma zona mais clara (chamote misturada com silicato de sódio e endurecida com CO_2).



Figura 3.12 – Coquilha (para obtenção de torneiras por vazamento de latão) obtida através do vazamento de Cu-Be na moldação da figura anterior, ainda com algum material da moldação cerâmica a ela agarrada.



Figura 3.13 – Moldação cerâmica (atrás) idêntica à que deu origem à cavidade em Cu-Be (ao alto), bucha metálica em zamak (à frente) e respectiva peça plástica injectada no conjunto.

Em resumo, as vantagens dos processos de produção de moldações cerâmicas, são as seguintes (Clegg, 1980; Recusani Filho, 1968; Greenwood, 1967):

- Fácil desmoldação - a natureza flexível (parecida com a da borracha) da moldação gelificada permite que esta e modelo sejam separados sem o danificar, o qual poderá voltar a ser usado.
- Excelente estabilidade dimensional - A reprodução excelente de detalhes e precisão dimensional da ferramenta obtida, devem-se ao facto de se usarem materiais cerâmicos com baixos coeficientes de expansão térmica e ainda à forte estabilidade das ligações formadas pela sílica do ligante.
- Resistência das moldações - É suficiente para permitir que as moldações sejam vazadas sem caixas de moldação. Colocam-se apenas pesos no topo das moldações, para evitar que a pressão exercida pelo metal durante o enchimento da cavidade e durante a solidificação levante a parte superior da moldação.
- Colapsabilidade - A estrutura interna da moldação permite a sua fácil destruição (remoção) e a criação de menores tensões na peça metálica durante a solidificação e arrefecimento.
- Resistência ao choque térmico - A estrutura interna microfissurada, característica deste tipo de processos, permite a acomodação das variações dimensionais que se verificam durante o vazamento por expansão da moldação, podendo o metal ser vazado em moldações frias.
- Permeabilidade e carácter inerte - Como a moldação é inerte após queima e sinterização, o único gás que é preciso libertar é o que enche a cavidade. A existência de microfissuras permite que este se escape com facilidade.
- Qualidade metalúrgica - Elevada sanidade do metal vazado e possibilidade de obtenção de secções finas e compridas, utilizando ou não o pré aquecimento das moldações.
- Rapidez - Os tempos de fabrico são curtos, pois o fabrico das moldações é rápido.

- Custo - O custo da instalação é modesto devido ao equipamento usado ser simples. Não requer uma fundição, pois as moldações podem ser feitas num local e vazadas noutra. As ferramentas obtidas por este processo podem ser usadas praticamente sem qualquer maquinagem.
- O processo pode ser usado para a realização de moldes ou partes de moldes impossíveis de obter por maquinagem, como por exemplo, certos detalhes de textura. É considerado o processo ideal para realização de peças impossíveis de maquinar, quer pelos detalhes que consegue reproduzir, quer pela diversidade de ligas metálicas que podem ser usadas.
- Qualidade superficial - As superfícies das peças produzidas por este processo são geralmente bastante lisas com R_a inferior a $3,2 \mu\text{m}$ (Ping, 1989).
- O processo não tem limitações de tamanho de peças (pelo processo Shaw foram produzidos moldes em aço com 1270 mm de comprimento, 700 mm de largura e cerca de 430 mm de espessura, pesando à volta de 3000 Kg (Butler, 1970)), ao contrário do que acontece com o processo de "investment casting". As tolerâncias dimensionais devem ser contabilizadas consoante o tamanho da peça a obter. As tolerâncias dimensionais indicadas na bibliografia (Dittrich, 1972; ASM, 1988; Clegg, 1980), são as seguintes:

0 a $\pm 0,1$ mm até 25 mm

0 a $\pm 0,2$ mm de 25 a 75 mm

$\pm 0,2$ a $\pm 0,3$ mm de 75 a 200 mm

$\pm 0,2$ a $\pm 0,4$ mm de 200 a 350 mm

$\pm 0,5\%$ superior a 350 mm

Ao longo da linha de apartação + 0,25 a 0,50 mm

3.3.2 Principais processos de obtenção de moldações cerâmicas

Os processos de obtenção de moldações cerâmicas aparecem frequentemente descritos com diferentes nomenclaturas, normalmente associadas a processos patenteados (ASM, 1988; Brinsmead, 1970), tais como:

- Ceramic Moulding,
- Unicast Process,
- Shaw Process,
- Romicast Process,
- Investment Casting, e
- Outros.

Este facto deve-se a que todos estes processos utilizam matérias primas semelhantes, embora com proporções e métodos de estabilização diferentes. Apesar de haver alguma informação sobre os processos, é bastante difícil encontrar uma descrição completa acerca dos detalhes de preparação. Após uma vasta pesquisa bibliográfica sobre este assunto, surge a ideia de que as várias tecnologias empregues resultam das experiências individuais dos diferentes utilizadores, havendo bastante secretismo acerca da influência das diferentes variáveis envolvidas no processo.

Na bibliografia consultada indicam-se dois processos principais para obtenção de moldações cerâmicas não permanentes:

- Processo Shaw (Clegg, 1980; Recusani Filho, 1968; Murao e Mino, 1965; ASM, 1988) e
- Processo Unicast (ASM, 1988; Greenwood, 1967; Ping, 1989).


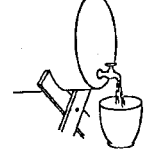
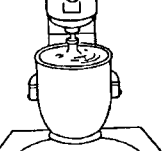

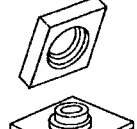
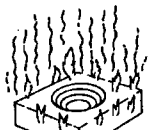
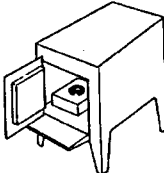
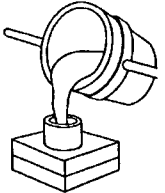
Estes dois processos diferem entre si no modo de estabilização dos constituintes da moldação cerâmica. Define-se estabilização da moldação como o tratamento que a película cerâmica ou toda a moldação sofre quando esta ainda se encontra em “verde” (antes da queima e estabilização), isto é, sem a consistência que é possível obter após todas as etapas de processamento. O processo Shaw utiliza uma estabilização física (ignição logo após desmoldação) enquanto que o Unicast utiliza uma estabilização química (estabilização por imersão ou pulverização com álcool etílico) (Butler, 1970).

3.3.2.1 Processo Shaw (com estabilização física)

O processo Shaw foi desenvolvido a partir de 1938, em Inglaterra, pelos irmãos Clifford e Noel Shaw, os quais licenciaram o processo na Europa em 1951. Posteriormente fundaram a empresa Avnet Shaw Corporation, a qual licenciou o processo nos E. U. A. em 1955 (patente americana nº 2.795.022 de Noel Shaw (Brinsmead, 1970)). Em 1961 foi desenvolvido e implementado o processo Shaw compósito (casca cerâmica e “back-up” (enchimento) de chamote (Clegg, 1980; Recusani Filho, 1968)). As primeiras utilizações industriais foram na obtenção de ferramentas metálicas para injeção de plásticos para fabrico de brinquedos (Recusani Filho, 1968). Utiliza-se industrialmente desde 1959 para fazer moldes para prensas, moldes para machos “shell”, moldes para injeção de plásticos, moldes permanentes para outros processos de fabrico, etc. (Butler, 1970). Neste processo, após desmoldação da moldação cerâmica, procede-se de imediato à estabilização física (ignição do álcool) designada por queima e nela são consumidos e/ou libertados os produtos voláteis (álcool etílico e água).

Pelo processo Shaw podem fazer-se dois tipos de moldações cerâmicas: uma totalmente cerâmica e outra compósito. A selecção do tipo a usar, depende exclusivamente do tamanho da peça a produzir, e do custo atribuído à moldação no preço final do produto a fabricar (as compósitas pelo facto de usarem apenas uma película cerâmica de elevada qualidade são as mais baratas) (ASM, 1988; Brinsmead, 1970). Na tabela 3.5 esquematizam-se as principais etapas do processo Shaw.

Tabela 3.5 - Etapas principais do processo Shaw (ASM, 1988; Desai e Heinen, 1986; Duarte, 1992).

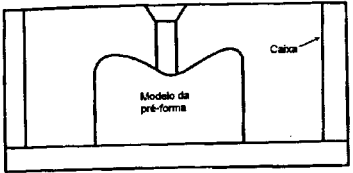
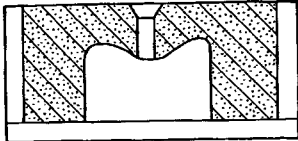

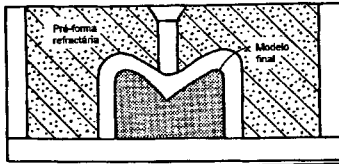
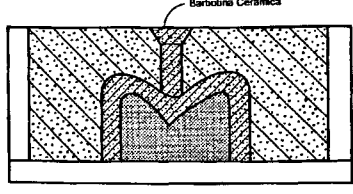
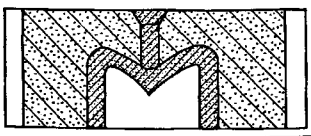
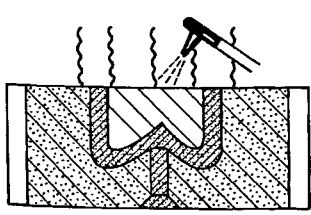
	<p>Mistura refractária</p> <p>Mistura de alguns materiais refractários de várias granulometrias e composições químicas (por exemplo, misturas de zircão e mulite calcinada).</p>
	<p>Ligante</p> <p>O meio líquido é normalmente baseado em silicato de etilo hidrolizado, o qual fornece a sílica que vai promover a ligação entre as partículas.</p>
	<p>Mistura</p> <p>Uma percentagem de agente gelificante (catalisador) é adicionada ao ligante e é misturada com o pó refractário para produzir uma barbotina.</p>
	<p>Vazamento sobre o modelo e gelificação</p> <p>A mistura é vazada sobre um modelo colocado previamente dentro de uma caixa. Endurece transformando-se em gel ao fim de algum tempo.</p>
	<p>Desmoldação</p> <p>A barbotina refractária transformada em gel é desmoldada, sendo esta operação executada manual ou mecanicamente. É uma operação crítica para evitar distorções e empenos.</p>
	<p>Estabilização e queima</p> <p>Procede-se à ignição da moldação cerâmica com uma tocha. A combustão dá-se até todos os voláteis serem consumidos. A microfissuração desenvolve-se nesta fase.</p>
	<p>Sinterização</p> <p>A moldação agora imune ao choque térmico é colocada numa mufla a temperatura elevada (superior a 480 °C) ou é aquecida com uma tocha para retirar todos os vestígios de humidade e voláteis. A sílica coloidal deixada pelo ligante, forma uma ligação de SiO₂, que é estável até ao ponto de fusão, conferindo resistência suficiente para suportar a erosão pelo metal líquido.</p>
	<p>Vazamento do metal</p> <p>Reúnem-se todas as partes que constituem a moldação. A temperatura de pré-aquecimento da moldação pode situar-se entre 20 e 540 °C dependendo dos pormenores da ferramenta a obter e do metal a vaziar. Quanto mais finos forem os pormenores mais alta deverá ser a temperatura de pré-aquecimento, para que o metal consiga preencher todos os pormenores da cavidade.</p>

3.3.2.2 Processo Shaw compósito

Este processo está descrito na patente americana nº 2.931.081 de A. Dunlop (Brinsmead, 1970). Neste processo são necessários dois conjuntos de modelos para a produção de moldações cerâmicas compósitas: um conjunto inicial de tamanho superior que vai moldar a areia grosseira de enchimento e um segundo conjunto, representativo da forma da peça a obter, para moldar o revestimento cerâmico. Sendo assim, para produzir a parte superior e inferior da caixa de moldação são necessários 4 modelos. Os modelos iniciais são dimensionados com um excesso de 3 a 10 mm de espessura (Greenwood, 1967) acima do tamanho desejado para permitir moldar a espessura necessária de revestimento cerâmico. Em algumas aplicações, para moldar a configuração da areia grosseira de enchimento, o modelo inicial pode ser eliminado, usando-se o modelo final revestido por uma folha de plástico, cartão ou outro material de espessura conveniente. As etapas deste processo encontram-se descritas na tabela 3.6.

A mistura refractária geralmente utilizada para constituir o enchimento (“back-up”) é composta por chamote e silicato de sódio como ligante, sendo posteriormente endurecido com CO_2 (Desai e Heinen, 1986; Greenwood, 1984). Podem usar-se outras alternativas de acordo com as temperaturas que podem ser atingidas durante a sinterização e vazamento, de modo a evitar diferenças significativas de variações dimensionais entre os vários materiais utilizados, o que poderia contribuir para a fissuração entre os dois tipos de camadas (Greenwood, 1984; ASM, 1988; Clegg, 1980; Ping, 1989). Uma vantagem deste processo é a recuperação de cerca de 80 a 90% da chamote de enchimento, que após vazamento, pode ser reutilizada no fabrico de outras moldações (ASM, 1988; Brinsmead, 1970). O manuseamento destes moldes é mais simples pois são mais leves que os integralmente cerâmicos já que a densidade da chamote é mais baixa que a das barbotinas cerâmicas. Para preparar a face cerâmica cobre-se a pré-forma obtida com uma barbotina de um material cerâmico fino, como por exemplo zircão, mulite calcinada, etc., misturada com o silicato de etilo hidrolizado e o agente gelificante, numa proporção adequada às propriedades desejadas. Logo a seguir à adição do catalisador, a mistura está pronta para ser vazada. Esta operação é sempre feita por gravidade. Se o detalhe da moldação for crítico pode colocar-se todo o conjunto numa câmara de vácuo para retirar bolhas de ar e preencher pormenores finos, ou ainda efectuar vibração. A realização da sinterização só da face cerâmica, com maçaricos ou com fontes de aquecimento eléctrico evita distorções entre a face cerâmica e o “back-up”.

Tabela 3.6 - Etapas do Processo Shaw composto (ASM, 1988; Duarte, 1992; Brinsmead, 1970; Dittrich, 1972; Twarog et al., 1993).


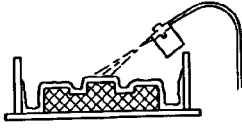
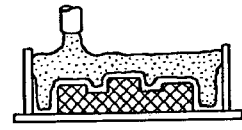
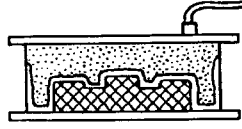
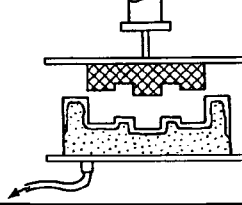
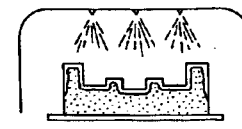
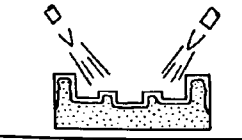
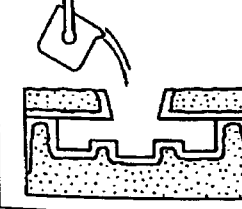
	<p>Conjunto utilizado para fabricar a moldação inicial ("back-up")</p> <p>Modelo da pré-forma dentro da caixa.</p>
	<p>Criação da pré-forma</p> <p>A mistura refractária (chamote) é misturada com silicato de sódio. Depois de vazada na caixa esta mistura é endurecida com CO₂.</p>
	<p>Modelo final</p>
	<p>Conjunto utilizado para obter a moldação final</p>
	<p>Vazamento da barbotina cerâmica entre o modelo final e a pré-forma.</p> <p>A barbotina é idêntica à do processo anteriormente descrito (agregado refractário + ligante + catalisador). A espessura varia entre 3 e 10 mm.</p>
	<p>Gelificação</p> <p>A ligação entre a barbotina vazada e a pré-forma é uma ligação mecânica. A gelificação dá-se ao fim de 2 a 3 minutos.</p>
	<p>Queima</p> <p>Após desmoldação a face cerâmica é queimada (estabilização física) com uma tocha para retirar a humidade, voláteis e criar uma rede de microfissuras. As etapas seguintes são idênticas às do processo descrito anteriormente. A temperatura de sinterização não deve ultrapassar os 650 °C para evitar grandes variações dimensionais entre a camada cerâmica e o "back-up". A realização da sinterização só da face cerâmica, com maçaricos ou com fontes de aquecimento eléctrico evita distorções entre as duas camadas.</p>

Uma maneira de tornar mais económico este processo é a utilização de moldações cerâmicas com préformas permanentes de cimentos, aluminossilicatos, sílica vítrea sinterizada e chamote endurecida com silicato de sódio e CO_2 . Também podem usar-se “back-ups” metálicos permanentes com ancoramentos para que o cerâmico possa ficar ancorado na superfície da moldação (Brinsmead, 1970). Brinsmead, 1970 sugere um processo de produção de moldações que apresenta uma resistência superior aos processos mais comuns. Neste caso as moldações cerâmicas sofrem um tratamento com soluções de ácido fosfórico. Apesar da química envolvida não ser totalmente compreendida parece que os íões fosfato reagem com a sílica gel para produzir uma ligação mais forte com as partículas cerâmicas. Esta técnica foi aplicada a moldações produzidas pelo processo Shaw que foram utilizadas com sucesso como moldes semi permanentes para o vazamento de ligas de alumínio e de zinco.

3.3.2.3 Processo Unicast (com estabilização química)

Tal como já foi referido, o processo Unicast difere do processo Shaw principalmente no método de estabilização utilizado. No processo Unicast a estabilização é feita por imersão ou pulverização durante cerca de 10 a 60 minutos (Greenwood, 1969; Clegg, 1980) de toda a moldação numa solução estabilizante (álcool etílico ou silicato de etilo ou qualquer hidrocarboneto em que o álcool não seja solúvel) ou ainda colocação da moldação cerâmica numa atmosfera de vapor estabilizante (Greenwood, 1967; ASM, 1970). As patentes americanas que suportam este processo são as nºs 3.172.176 de R. Greenwood e 3.213.497 de R. Scott (Brinsmead, 1970). Neste caso a moldação é estabilizada por reacções posteriores, sem perda dos constituintes voláteis e por isso não há contracção na secagem. Esta fase, realizada antes da queima da moldação, provoca uma alteração de pH para uma zona de estabilidade do silicato de etilo, isto é, para pH superior a 7. Tal como no processo Shaw, a estabilização molecular (durante a queima) dá-se pela criação de uma estrutura com microfissuras. Esta estrutura permite que haja saída de gás e expansão durante o vazamento, sem danificar a moldação. A tabela 3.7 apresenta as principais etapas do processo Unicast.


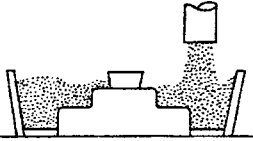
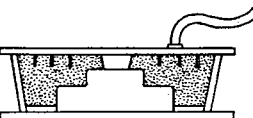
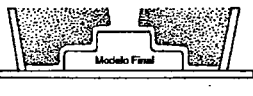
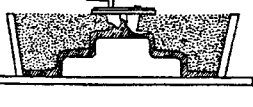
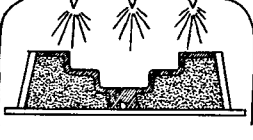
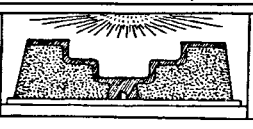
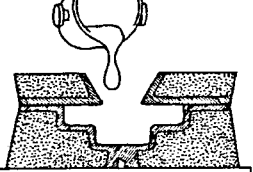

Tabela 3.7 - Etapas do Processo Unicast (ASM, 1988; Duarte, 1992).

	<p style="text-align: center;">Posicionamento do modelo</p> <p>O modelo é colocado sobre uma placa, dentro da caixa de moldação.</p>
	<p style="text-align: center;">Revestimento</p> <p>Aplica-se uma fina camada de pasta cerâmica na superfície do modelo. Este revestimento torna-se rapidamente viscoso e pode receber o reforço cerâmico. A espessura deste revestimento é de 5 a 10 mm.</p>
	<p style="text-align: center;">Enchimento com barbotina cerâmica</p> <p>Vaza-se a barbotina cerâmica (que pode ou não ser igual à primeira camada) até ao cimo da caixa de moldação. O endurecimento demora cerca de 2 a 3 minutos.</p>
	<p style="text-align: center;">Saída da caixa de moldação</p> <p>A caixa de moldação é retirada com a ajuda ou não de um sistema de vácuo. O conjunto é invertido e colocado na máquina de desmoldação.</p>
	<p style="text-align: center;">Remoção do modelo</p>
	<p style="text-align: center;">Estabilização da moldação cerâmica</p> <p>Aplica-se o fluido estabilizador por spray ou imersão. Esta operação demora entre 10 e 60 minutos.</p>
	<p style="text-align: center;">Queima e Sinterização</p> <p>A moldação é queimada por colocação num forno ou por aplicação de calor através de uma tocha. A temperatura atingida situa-se à volta dos 1000 °C.</p>
	<p style="text-align: center;">Vazamento do metal</p> <p>A outra metade da moldação é preparada pelo mesmo processo. Juntam-se as duas partes e o metal é vazado. Pode ou não realizar-se o pré-aquecimento.</p>

3.3.2.4 Processo Unicast composto

O processo Unicast composto é menos frequente do que o processo Shaw composto. A espessura da camada cerâmica varia entre 6 e 13 mm. A descrição deste processo é apresentada na tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Processo Unicast composto (Greenwood, 1976).

 <p>Modelo da pré-forma</p>	<p>Colocação do modelo na caixa de moldação</p> <p>Este modelo tem uma sobresspessura de 10 mm.</p>
	<p>Formação do "back-up"</p> <p>É constituído por chamote misturada com um ligante (silicato de sódio).</p>
	<p>Endurecimento do "back-up" com CO₂</p>
 <p>Modelo Final</p>	<p>Colocação do modelo final</p>
	<p>Vazamento da barbotina</p>
	<p>Estabilização por pulverização</p>
	<p>Sinterização</p> <p>Deve ser realizada a temperatura elevada mas de modo rápido para evitar distorções do "back-up".</p>
	<p>Vazamento do metal</p>
	<p>Ferramenta final</p>

3.3.3 Outros processos de obtenção de moldações cerâmicas menos utilizados

Na bibliografia consultada (ASM, 1988; ASM, 1970; Dittrich, 1972; Twarog et al., 1993; UCPI) aparecem, por vezes, referidos outros processos, contudo a informação disponível sobre estes é bastante escassa. Além disso, o princípio de cada um deles é, geralmente, parecido com os dois descritos anteriormente (processos Shaw e Unicast).

3.3.3.1 Processo Romicast

É usado para fazer moldações monobloco e moldações compósitas sobre modelos permanentes ou em cera. É um processo patenteado pela empresa UCPI (UCPI) semelhante ao processo Shaw para vazamento de vários tipos de ligas metálicas que vão desde os aços a ligas de zinco, etc.. Os agregados cerâmicos podem ser misturas de zircão, alumina calcinada, aluminossilicatos, mulite calcinada ou ainda mulite, alumina e sílica electrofundidas, dependendo a escolha de um ou outro do metal a vaziar (para evitar reacções superficiais) e da qualidade final pretendida.

3.3.3.2 Processo Ceramicast

Utiliza modelos de plástico. A construção da moldação cerâmica faz-se por imersão do modelo numa barbotina seguida de pulverização com um agregado cerâmico mais grosseiro (processo idêntico ao "investment casting"). Quando a carapaça está completa esta é aberta e os modelos são retirados. Este processo faz a ponte entre o "investment casting" – para peças relativamente pequenas, e os processos Shaw e Unicast para peças maiores (Dittrich, 1972).

3.3.3.3 Processo Schott

Por este processo conseguem-se fazer grandes moldes metálicos. Sobre um modelo de poliestireno expandido é realizada uma carapaça cerâmica (8 a 10 mm) por pulverização com uma barbotina. Em seguida é sinterizada a cerca de 1000°C e colocada dentro de uma moldação em areia (Dittrich, 1972).

3.3.3.4 Processo Replicast

Este processo é idêntico ao de "investment casting" mas em vez de modelos em cera utilizam-se modelos em poliestireno expandido. A forma de construção da carapaça em volta do modelo é idêntica. Esta depois é colocada dentro de um caixa com areia sendo aplicado vácuo para aguentar as pressões do metal líquido durante o vazamento (Bralower, 1989).

3.3.3.5 Processo Solid Mold Investment Casting ou Block Mould

Neste processo, em vez de se criar uma carapaça cerâmica em volta de um modelo em cera, fabrica-se um bloco monolítico em volta de um cacho de cera (modelo a reproduzir conjuntamente com sistema de alimentação e gitagem) por vazamento de uma barbotina numa mesa vibratória, com aplicação ou não de vácuo (figura 3.14) (Twarog et al., 1993; Richards, 1979). A sinterização, em simultâneo com a queima do modelo, faz-se a 650 °C entre 17 a 48 horas dependendo da geometria e tamanho dos modelos. O vazamento das diversas ligas metálicas pode ser realizado com as moldações ainda quentes e/ou com a ajuda de vácuo. Como as paredes são espessas o arrefecimento do metal dentro da moldação é lento, por isso, as propriedades das ferramentas metálicas assim obtidas são mais baixas do ponto de vista mecânico e metalúrgico.

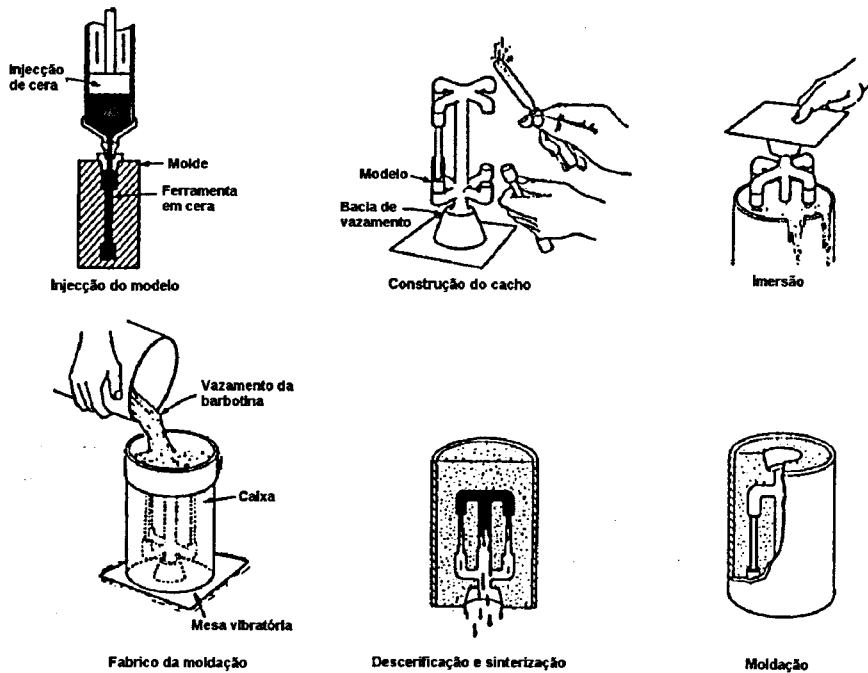


Figura 3.14 – Diferentes fases do processo Solid Mold Investment Casting (Twarog et al., 1993).

3.3.3.6 Processo Refractomix #1 da Ransom & Randolph

Processo idêntico ao processo Shaw (patente americana nº 3690366), mas que utiliza vibração durante o vazamento da barbotina e a menor relação possível entre ligante e refractário, pois a existência de líquido em excesso piora a resistência. As cerâmicas utilizadas praticamente não fissuram nem empenam e por isso não são necessários processos especiais de queima e endurecimento. A sinterização é realizada a cerca de 760°C durante 2 horas (Ranson & Randolph).

3.4 LIGANTES E REACÇÕES SOL-GEL

3.4.1 Introdução

De acordo com a pesquisa bibliográfica efectuada, verifica-se que em fundição de precisão os ligantes mais frequentemente utilizados – descritos na tabela 3.9 - se baseiam em dispersões aquosas (sílica coloidal) ou alcoólicas (tetraetilortossilicato ou silicato de etilo) de pequenas partículas coloidais de sílica. Partículas coloidais são suspensões em que a fase dispersa é tão pequena (1 a 1000 nm) que as forças da gravidade são desprezáveis sendo as interacções entre partículas dominadas por ligações a curta distância do tipo ligações de Van der Waals. Essas partículas têm carga eléctrica, tamanho muito pequeno (de 1 a 200 nm, embora nos ligantes utilizados em fundição de precisão o tamanho se situe à volta dos 30 nm (Mills, 1989)) ao qual corresponde uma área superficial muito grande (100 a 400 m²/g de SiO₂ segundo Schiefelbein, 1988; Dick, 1986). Na presença de um líquido as partículas coloidais produzem um “sol” (dispersão uniforme de partículas coloidais num meio líquido). É esse comportamento que as diferencia de partículas menores, que dão soluções, e de partículas maiores que dão suspensões ou barbotinas por fenómenos de floculação e precipitação (Mills, 1989). Os “sols” tem propriedades únicas, que são a sua capacidade de produzir um “gel” (formação de uma estrutura tridimensional de partículas coloidais ou poliméricas ligadas entre si) por reacção com um catalisador adequado. O desenho esquemático deste comportamento pode ser observado na figura 3.15.

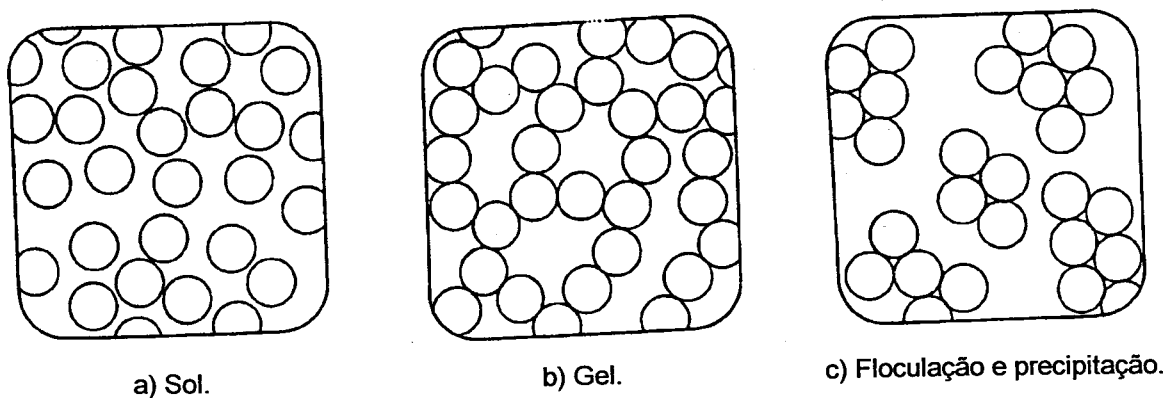


Figura 3.15 – Formação de sílica gel versus precipitação (Iler, 1979).

Estes dois tipos de ligantes são utilizados com cargas ou agregados refractários para preparar barbotinas que, consoante o caso vão gelificar (silicato de etilo) ou endurecer (sílica coloidal). Por acção de um catalisador, o silicato de etilo forma um aglomerado de massa refractária ligado por um gel de sílica duro e insolúvel, enquanto que a sílica coloidal deposita, por evaporação, as partículas de sílica amorfa que provocam a gelificação da massa. Após sinterização, a temperaturas superiores a 950 °C, obtém-se o mesmo tipo de ligação refractária com os dois tipos de ligantes (Monsanto, 1984).

Tabela 3.9 – Comparação entre propriedades do silicato de etilo puro e da sílica coloidal tendo em vista a sua utilização como ligante em fundição de precisão (Wales e Martin, 1974; Carlier, 1981; Schielfelbein, 1988; Burditt, 1988).

	Silicato de etilo puro	Sílica coloidal
Forma	Líquido claro	Dispersão coloidal
Teor em SiO₂ (% Peso)	28 a 40	15 a 50
Pronto a usar	Não (requer hidrólise)	Sim
Solvente	Álcool	Água
Utilização nos processos		
Shaw/Unicast	Sim	Não
Endurecimento químico	Sim	Não
Secagem ao ar	Rápida	Lenta
Resistência ao congelamento	Sim	Não
Resistência mecânica	Boa	Excelente
Estabilidade da barbotina	Fraca	Boa
Qualidade superficial	Boa	Excelente
Destruição e limpeza	Muito fácil	Fácil a difícil
Sinterização	Temp. elevadas	Temp. mais baixas
Inflamabilidade	Sim	Não

Analisando a tabela 3.9 verifica-se que a sílica coloidal sofre secagem lenta ao ar. Por isso, este ligante não é susceptível de ser utilizado no fabrico de moldações cerâmicas, onde uma das características que se pretende conseguir é rapidez de processamento. Sendo assim, todo o desenvolvimento relativo ao ligante irá considerar apenas os ligantes de base alcoólica e em especial os baseados em silicato de etilo.

De uma forma genérica pode dizer-se que as moldações cerâmicas são produzidas, misturando um agregado refractário de composição química e granulometria variável com um ligante líquido à base de silicato de etilo hidrolizado e um catalisador. O silicato de etilo puro é uma substância estável e sem poder de ligação. Para se obter uma solução com poder ligante torna-se necessário hidrolizá-lo. A hidrólise é obtida promovendo a reacção do silicato de etilo com água. Todavia, este não se mistura facilmente com a água, sendo por isso necessária a ajuda de um solvente à base de álcool e de um catalisador para desencadear a reacção de hidrólise. Para promover rapidamente o endurecimento da barbotina cerâmica é necessário adicionar ao silicato de etilo hidrolizado um outro catalisador para acelerar a reacção “sol-gel”.

A função do ligante não é só dar uma ligação refractária cerâmica entre as partículas do agregado cerâmico usado, mas também dar à moldação resistência mecânica para suportar as tensões que se desenvolvem durante a sua preparação. As ligações de sílica originadas pelo silicato de etilo hidrolizado, conferem-lhe esta resistência e ainda resistência ao choque térmico e à erosão provocada pelo metal líquido durante o vazamento (Chakrabarti et al., 1985).

Para uma melhor compreensão desta forma de processamento dos materiais cerâmicos faz-se de seguida uma revisão genérica sobre o processo “sol-gel”, começando por definir alguns termos utilizados, descrevendo sucintamente as etapas que ocorrem e desenvolvendo, posteriormente, cada uma dessas etapas tendo em conta o processo de fabrico de moldações cerâmicas.

3.4.2 O processo “sol-gel”

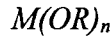
O processo correntemente designado por “sol-gel” baseia-se nas reacções de hidrólise e condensação (polimerização seguida de desidratação) de alcóxidos metálicos e é correntemente designado por “método dos alcóxidos”. Permite obter materiais inorgânicos (óxidos) a partir da hidrólise e condensação de alcóxidos metálicos. Este processo tem sido utilizado cada vez com maior frequência nos últimos anos na preparação de materiais cerâmicos, materiais vítreos e vitrocristalinos, fibras, pós cerâmicos de elevada pureza, na deposição de filmes finos, etc. (Iler, 1979; Shoup, 1991). O método dos alcóxidos tem a vantagem de, controlando as reacções de hidrólise e de condensação se poderem introduzir modificações estruturais, sem alteração da composição do material. Pode alterar-se a coesão reticular global dos polímeros formados, o que vai determinar as características microestruturais e morfológicas dos materiais obtidos (Salvado, 1990).

3.4.2.1 Definição de alguns termos utilizados

Para se perceberem alguns dos conceitos é necessário definir alguns termos utilizados na descrição do processo sol-gel (Jones, 1989; Brinker e Scherer, 1990):

- Um alquilo é um constituinte formado por remoção de um hidrogénio (protão) de uma molécula de um alcano - metano, CH_4 ou etano, C_2H_6 - produzindo, por exemplo, um metil ($.\text{CH}_3$) ou etil ($.\text{C}_2\text{H}_5$), respectivamente. O “.” indica um electrão disponível para formar uma ligação.
- Um álcool é uma molécula formada por adição de um grupo hidróxilo (OH) a uma molécula de alquilo, tal como no metanol (CH_3OH) ou etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).
- Um alcóxido é um composto formado por remoção de um protão do grupo hidróxilo de um álcool, tal como no metóxido ($.\text{OCH}_3$) ou etóxido ($.\text{OC}_2\text{H}_5$) e adição de um átomo metálico. Os alcóxidos metálicos são membros da família dos compostos organometálicos que têm um ligante orgânico associado a um átomo metálico ou de um metalóide. Apesar de a designação de “alcóxido” dever ser aplicável apenas a produtos obtidos a partir de álcoois, por substituição

de hidrogénios dos grupos hidróxilo por um metal, a sua utilização generalizou-se a todos os compostos do tipo:



independentemente do seu processo de obtenção, em que:

M - Metal

R - Protão ou grupo alquilo, isto é: CH_3 - metil

C_2H_5 - etil

C_3H_7 - propil

C_4H_9 - butil

n - nº de valência do átomo metálico (Shoup, 1991; Salvado, 1990).

Um exemplo de um alcóxido de silício é o tetraetilortossilicato (até aqui designado por silicato de etilo):



A utilização de alcóxidos para a preparação dos mais diversos materiais, baseia-se na sua elevada sensibilidade à humidade. Esta sensibilidade permite, após adição de água em condições controladas, a ocorrência de reacções de hidrólise e de condensação, as quais conduzem à formação de redes macromoleculares, em que as unidades constituintes são espécies do tipo $M(OR)_n$, que posteriormente se transformam nos óxidos hidratados correspondentes aos alcóxidos usados.

- Agentes electrofílicos: Átomo, grupo de átomos ou iões que tenham grande atracção por electrões. São desse tipo os seguintes exemplos: H^+ , H_3O^+ , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 (Jones, 1989).
- Agentes nucleofílicos: Dadores de electrões por transferência, para os átomos ou iões exteriores ou por partilha de electrões com um átomo ou ião. Alguns exemplos são: OH^- , H_2O , álcoois, NH_3 , NH_2OH , $C_6H_5NHNH_2$ (Jones, 1989).

3.4.2.2 Etapas do processo sol-gel - generalidades

As principais etapas da reacção sol-gel estão esquematizadas sucintamente na figura 3.16. Considera-se que os "sols" são suspensões de partículas coloidais na gama de 1 a 1000 nm, que gelificam por agregação e condensação numa rede tridimensional dentro do líquido, por efeito de um catalisador. Considera-se que os "geles" são suspensões de macromoléculas contínuas com muitas ramificações, em que não se detectam as partículas. A rede tridimensional assim formada vai ser responsável pela rigidez e resistência do material cerâmico final. Retirando, por extracção (secagem em condições hipercríticas) ou por evaporação (secagem em condições de equilíbrio), o solvente do gel obtém-se um

aerogel ou xerogel, respectivamente. Estes podem ver a sua resistência aumentada, por aquecimento, durante a fase de densificação ou sinterização.

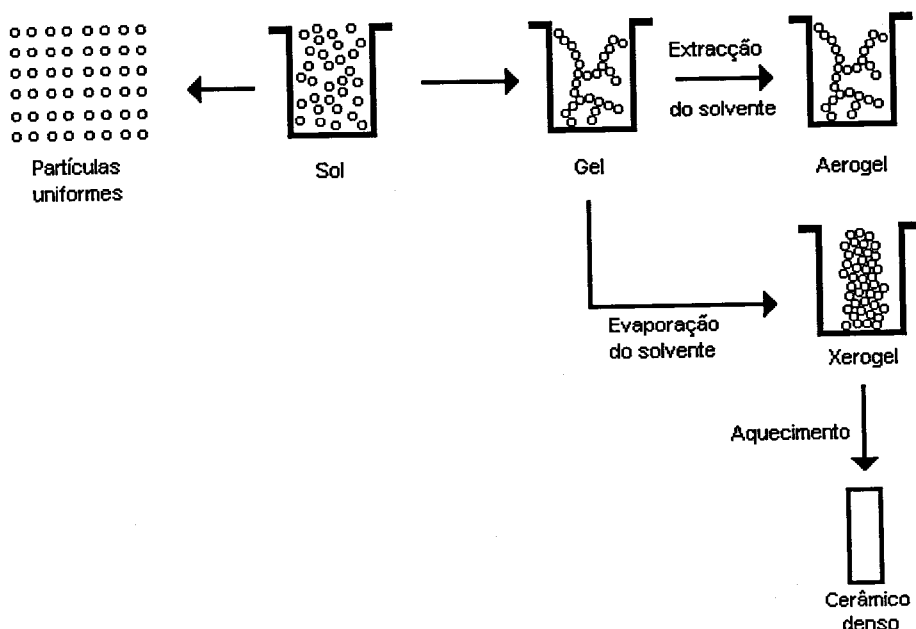
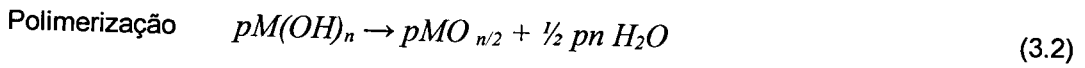
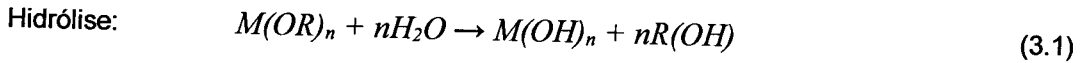


Figura 3.16 – Principais etapas do processo sol-gel (Brinker e Scherer, 1990).

Este processo desenrola-se em diversas etapas que sucintamente se descrevem (Brinker e Scherer, 1990):

- Hidrólise:

Os alcóxidos metálicos são precursores bastante utilizados porque reagem facilmente com a água (através da chamada reacção de hidrólise). A reacção de hidrólise em meio ácido ou básico ocorre por ataque nucleofílico do oxigénio da água ao átomo de silício, processando-se a substituição parcial ou total dos grupos OR por grupos OH. As espécies polimerizáveis formadas durante a hidrólise devem ser solúveis para que possam ocorrer os processos de polimerização e gelificação. No caso contrário, obtém-se a precipitação de pós. Posteriormente, devido a reacções de condensação, formam-se redes poliméricas tridimensionais. Policondensação posterior leva à formação de uma rede de óxido. Estes passos reaccionais processam-se simultaneamente e a sua extensão depende de factores como a quantidade de água, temperatura, tipo de grupos de OR e de solvente, pH do meio (adição de catalisadores), entre outros. O processo reaccional total para um sistema com um componente pode esquematizar-se do seguinte modo, sendo R um grupo alquilo e M um metal:



Estas reacções ocorrem simultaneamente. A reacção de polimerização rearranja as várias espécies hidrolizadas ($M(OR)_{n-1}(OH)$, $M(OR)_{n-2}(OH)_2$, por exemplo), numa rede polimérica, tal como de descreve na figura 3.17. Estes geles têm uma estrutura semelhante à estrutura de um vidro de SiO_2-Na_2O em que os iões Na^+ foram substituídos por iões OH^- tal como se mostra na figura 3.18.

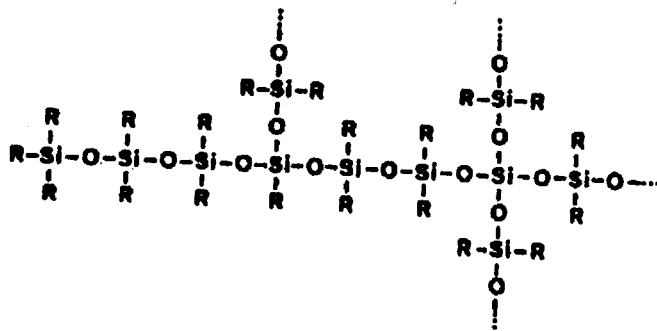


Figura 3.17 – Unidades estruturais dum polímero em crescimento para o caso de hidrólise e condensação de um alcóxido de silício em que $R = OH^-$ ou $R = C_nH_{2n+1} O^-$ com $n > 1$ (Salvado, 1990).

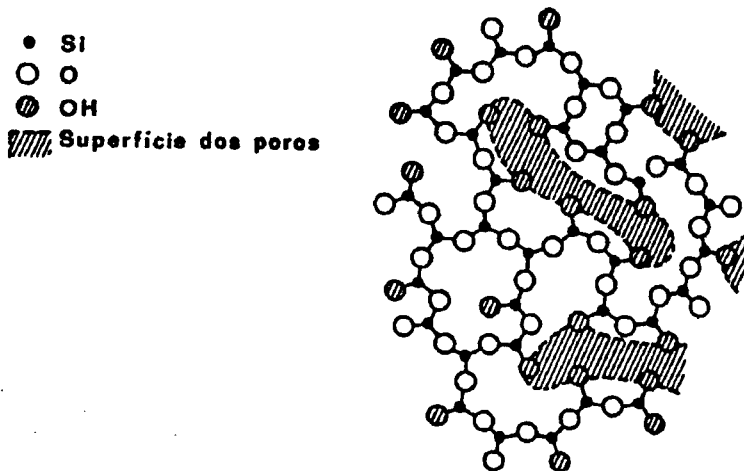
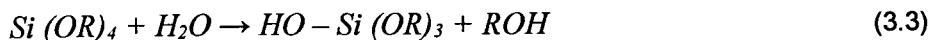


Figura 3.18 – Estrutura proposta para geles de sílica (Salvado, 1990).

Considerando como átomo metálico o Si já que os ligantes mais utilizados em fundição de precisão são alcóxidos de Si, têm-se as seguintes reacções:



em que:

R – Protão ou grupo alquilo

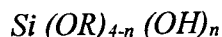
ROH – Álcool

-- Ligação química

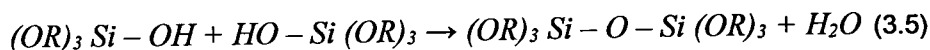
Dependendo da quantidade de água e de catalisador, a hidrólise pode ser completa, na qual todos os grupos OR são substituídos por grupos (OH), obtendo-se sílica hidratada:



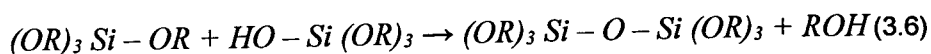
Ou parar, entretanto, e obtendo-se apenas uma substância parcialmente hidrolizada:



Duas moléculas parcialmente hidrolizadas podem ligar-se por uma de duas reacções possíveis de condensação, as quais libertam uma molécula de H_2O (3.5) ou álcool (3.6), respectivamente:



Ou:



Este tipo de reacção pode prosseguir para constituir moléculas cada vez maiores contendo vários átomos de silício. Este processo é chamado de polimerização. O número de ligações que um monómero pode formar é chamada a sua funcionalidade, f . Por exemplo, a polimerização do alcóxido de Si pode levar à formação de uma rede tridimensional de ligações complexas, distribuída aleatoriamente porque o monómero totalmente hidrolizado $Si(OH)_4$ é tetrafuncional ($f=4$). Por outro lado, sob certas condições como por exemplo baixos teores de água, a funcionalidade é inferior a 4 e ocorrem menores ramificações das ligações.

- **Gelificação:**

Se um monómero pode formar mais do que duas ligações não há limite de tamanho para a macromolécula que ele pode formar. Se a macromolécula atinge dimensões macroscópicas

que se estendem ao longo de toda a solução essa substância diz-se que é um gel. A reacção de polimerização descrita anteriormente passa a designar-se de gelificação. O tempo de gelificação é o tempo de formação da última ligação que completa a molécula gigante. Assim, um gel é uma rede de moléculas ligadas entre si numa estrutura tridimensional no seio de uma fase líquida. A continuidade da estrutura sólida dá elasticidade ao gel. As ligações, entre as partículas que constituem o gel, são do tipo covalente. Também se pode definir um gel como sendo a conjugação de uma fase sólida contínua numa fase fluída, também contínua, de dimensões coloidais. A continuidade significa que se pode viajar de um lado ao outro da amostra através da fase sólida. O processo de gelificação inicia-se com a formação de pequenos agregados que começam a crescer e a tocar uns nos outros. Se a menor dimensão do gel for superior a alguns milímetros, o objecto é designado de monolítico. Na realidade, a gelificação é o fim da hidrólise, pois durante esta começam a formar-se as cadeias constituídas por grupos de átomos e a sua formação termina com a ocorrência da gelificação (formação de uma só macromolécula). Nos processos industriais, nomeadamente no fabrico de moldações cerâmicas, adiciona-se um outro catalisador para acelerar a gelificação, promovendo uma alteração brusca de pH, para além do catalisador já adicionado para promover o início da hidrólise, de modo a acelerar o processo de formação da macromolécula (Brinker e Scherer, 1990; Iler, 1979).

- **Envelhecimento:**

A formação de ligações não termina no ponto de gelificação. O sistema não é estático e por isso segmentos da rede do gel podem mover-se e formar novas ligações pois a reacção de condensação contínua a ocorrer. Por outro lado, existe dentro da rede mais sol que continua a ligar-se à rede principal. O termo envelhecimento indica a variação de estrutura e propriedades que ocorrem após gelificação. Alguns geles podem mesmo exibir contracção espontânea já que a formação de ligações ou a atracção entre partículas induz contracção da rede e expulsão do líquido dos poros o que provoca a deformação da rede. Isto acontece porque a força capilar de sucção tem sentido negativo exercendo pressão sobre a amostra, sendo esta o motor que faz expulsar o líquido dos poros (Iler, 1979; Salvado, 1990).

- **Secagem:**

A secagem por evaporação sob condições normais origina um aumento da pressão capilar que origina, por sua vez, contracção da rede do gel. O gel resultante chamado “xerogel” (xero significa seco) fica reduzido em volume cerca de 5 a 10% quando comparado com o inicial. Se o gel for seco em condições hipercríticas (colocado num autoclave ou submetido a temperaturas elevadas) não há interface entre o líquido e o vapor, não há pressão capilar e praticamente não ocorre contracção. Este processo produz um “aerogel” (Suh et al., 1999). Neste caso, considera-se que há como que um “congelamento” da estrutura não ocorrendo praticamente contracção. Os xerogeles e aerogeles são úteis na preparação de cerâmicos densos mas também são interessantes só por si porque a sua elevada porosidade e área superficial tornam-nos úteis como substratos catalíticos, filtros, etc.. No fabrico de moldações

cerâmicas obtém-se um aerogel, pois a secagem dá-se em condições hipercríticas – a ignição do álcool durante a fase de estabilização provoca um aquecimento muito rápido e um “congelamento” da estrutura do gel.

- Densificação ou sinterização:

Muitos geles são amorfos mesmo depois da secagem, mas muitos cristalizam quando aquecidos. Se o objectivo do processamento é produzir um cerâmico isento de poros é necessário aquecer o gel até ocorrer a sinterização – processo de eliminação de poros por diminuição da energia de superfície. Noutros casos, isso pode não ser necessário ocorrendo apenas um tratamento térmico para eliminação de resíduos (álcool, por exemplo) e da água de hidratação (Iler, 1979; Brinker e Scherer, 1990).

3.4.2.3 Reactividade química dos alcóxidos metálicos

As reacções químicas envolvidas no processo sol-gel e que foram apresentadas anteriormente (equações 3.3 a 3.6) baseiam-se no ataque de grupos OH^- aos átomos metálicos M^+ de modo a aumentar o nº de coordenação (N) do átomo metálico, no estado de transição. Em seguida, o protão carregado positivamente é transferido para um grupo alcóxido e o grupo ROH é removido. O resultado final é um gel hidratado constituído por uma rede tridimensional de agregados de moléculas de óxidos do metal M hidratados (Jones, 1989).

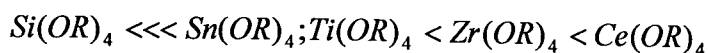
Sendo assim, a reactividade química dos alcóxidos metálicos vai depender principalmente da “força” do agente nucleófilo, do carácter electrofílico do átomo metálico (medido pela sua electronegatividade) e da capacidade do átomo metálico para aumentar o seu nº de coordenação. O grau de insaturação da coordenação do metal pode ser expresso pela diferença $N-Z$, sendo N o nº de coordenação e Z o estado de oxidação do metal. Na tabela 3.10 estão indicados, para diferentes alcóxidos metálicos tetravalentes, a electronegatividade (χ) do metal, o raio iónico (r_i), o nº de coordenação e o grau de insaturação do metal. Como regra geral (e simplista) à medida que se “desce” na Tabela Periódica a electronegatividade dos átomos metálicos diminui enquanto o seu tamanho aumenta e, desta forma, a reactividade química dos alcóxidos respectivos aumenta.

Por observação da tabela 3.10 pode constatar-se que o silício tem um baixo valor de electronegatividade, permanecendo com coordenação 4 nos alcóxidos monoméricos $\text{Si}(\text{OR})_4$, tal como acontece na sílica. Isto explica o facto de estes alcóxidos de silício não apresentarem uma elevada reactividade. Com efeito, a gelificação tarda vários dias após adição de água num meio com pH neutro. Através da adição de catalisadores (ácidos ou básicos) podem acelerar-se as reacções de hidrólise e condensação.

Tabela 3.10 – Electronegatividade (χ), raio iónico (r_i), número de coordenação (N) e grau de insaturação ($N-Z$) de alguns alcóxidos de metais tetravalentes ($Z = 4$). Prⁱ = isopropil ($H_3C(C)HCH_3$) (Brinker e Scherer, 1990).

Alcóxido	χ	r_i (Å)	N	$(N-Z)$
Si(OPr ⁱ) ₄	1,74	0,40	4	0
Sn(OPr ⁱ) ₄	1,89	0,69	6	2
Ti(OPr ⁱ) ₄	1,32	0,64	6	2
Zr(OPr ⁱ) ₄	1,29	0,87	7	3
Ce(OPr ⁱ) ₄	1,17	1,02	8	4

Os outros alcóxidos metálicos, incluindo os alcóxidos de metais de transição, lantanídeos, alumínio e estanho, são muito mais reactivos que os de silício. O critério de electronegatividade não é suficiente, só por si, para explicar a maior ou menor reactividade dos alcóxidos. Este critério tem que ser complementado pelo grau de insaturação ($N-Z$), que é, afinal, o principal factor determinante da reactividade dos alcóxidos. Sendo particularmente sensíveis à humidade, devem ser manuseados cuidadosamente para evitar a sua precipitação. Assim sendo, as reacções de hidrólise e condensação dos alcóxidos metálicos não silicatados deverão ser controladas pela utilização de aditivos químicos modificadores da sua reactividade. Para alcóxidos metálicos tetravalentes com fórmula genérica $M(OR)_4$ pode estabelecer-se uma sequência de reactividade por ordem crescente, tal como se indica a seguir:

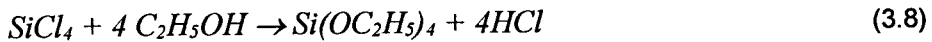


3.4.2.4 Obtenção do silicato de etilo - ligante utilizado no fabrico de moldações cerâmicas

O silicato de etilo é um ligante orgânico baseado em sílica, isento de sais alcalinos que são muitas vezes responsáveis pela redução da refractariedade das moldações (Clegg, 1980). O seu nome técnico é tetraetilortossilicato, conforme já foi referido, sendo a sua abreviatura, TEOS (deriva do "tetraethoxysilane"). No entanto, ao longo deste texto é designado apenas por silicato de etilo. É utilizado, na Europa desde 1946, como ligante para os diversos processos de fundição de precisão, sobretudo nos processos Shaw e Unicast (Libouton, 1994a). O silicato de etilo obtém-se da seguinte forma: A partir do cloro (Cl_2) e do silício (Si) obtém-se a alta temperatura, o tetracloreto de silício ($SiCl_4$) (Carrier, 1981):



Em seguida o silicato de etilo puro ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) é produzido pela reacção do tetracloreto de silício e álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), libertando-se ácido clorídrico (HCl) (Clegg, 1980; Duffey, 1995):

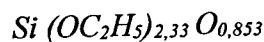


Este silicato de etilo não está polimerizado e possui cerca de 28,9% de silício. O ácido clorídrico resultante deve ser removido uma vez que afecta as características posteriores da gelificação (Carlier, 1981; Clegg, 1980). As principais propriedades do silicato de etilo puro são (Brinker e Scherer, 1990):

- Peso molecular – 208,3
- Ponto de ebulição – 169 °C
- Índice de refração (20 °C) – 1,3838
- Densidade (20 °C) – 0,93
- Solubilidade – nos álcoois
- Momento dipolar* – 1,63

* Esta propriedade tem a ver com o carácter mais ou menos polar das moléculas. A parte polar destas moléculas concentra-se à volta dos oxigénios, enquanto as cadeias do silício constituem a parte não polar. O momento dipolar tem a ver com o modo como as características polares variam ao longo da molécula, isto é, com uma espécie de "gradiente". Isso explica porque o momento dipolar diminui com o aumento do comprimento da cadeia polimérica. Por outras palavras, quanto maior for o momento dipolar, maior é o carácter polar da molécula e maior será a sua reactividade com a água.

A hidrólise completa de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, de modo a formar sílica pura é impossível de realizar. Geralmente, um ligante pré-hidrolisado é isolado após hidrólise parcial com água, ficando com 1 a 9 átomos de silício por molécula. A fórmula empírica é (Wacker, 1994):



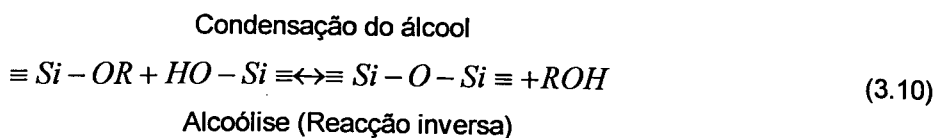
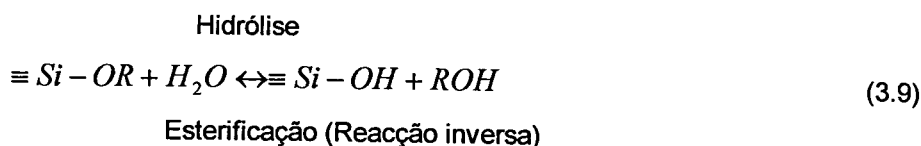
Tanto o silicato de etilo puro como o silicato de etilo pré-hidrolisado, curam muito lentamente para poderem ser usados como ligantes. São por isso hidrolizados de acordo com várias formulações. Nos ligantes usados na produção de moldações cerâmicas o grau mais usado é o que contém cerca de 40% de sílica, sendo designado de TEOS 40 (silicato de etilo com cerca de 40% de sílica). Resulta do facto de durante a produção do silicato de etilo, se utilizar álcool etílico industrial que contém alguma água. Na prática escolhem-se condições de hidrólise que originem moléculas com cerca de 40% em peso de SiO_2 o que corresponde a cerca de 5 átomos de silício. O teor de sólidos no ligante (% de sílica) é importante, pois uma concentração insuficiente de SiO_2 cria ligações muito fracas na moldação em verde. Por outro lado, uma concentração elevada, aumenta a frequência de contacto entre as partículas de SiO_2 o que causa uma gelificação prematura (Dick, 1986). Na tabela 3.11 compilaram-se as propriedades das duas principais variedades de silicato de etilo.

Tabela 3.11 – Características do silicato de etilo puro e pré-hidrolisado (Wacker, 1994)

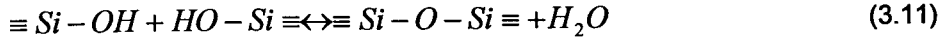
	Silicato de etilo puro	Silicato de etilo pré-hidrolisado
Fórmula química	Si(OC ₂ H ₅) ₄	Si (OC ₂ H ₅) _{2,33} O _{0,853}
Aspecto/nº (APHA)	Claro/abaixo de 20	Claro/abaixo de 30
Peso específico (Mg/m³)	0,926 – 0,931	1,055 – 1,065
Teor em sílica (% em peso)	28,5 – 29,5	40,0 – 42,0
Viscosidade a 25°C (Pa/s)	1,0	3,5 – 4,5
Teor de ácido (HCl) (ppm)	Abaixo de 20	Abaixo de 10
Ponto de ignição (°C)	230	240
Ponto de congelação (°C)	-50	-50
Tempo de armazenamento (contentores selados)	Mínimo 12 meses	Mínimo 12 meses

3.4.2.5 Hidrólise dos alcóxidos de silício

Os geles de sílica são muitas vezes sintetizados pela hidrólise de um alcóxido tetrafuncional utilizando um ácido ou uma base como catalisador. A formação de geles de sílica foi exaustivamente estudada (existem na literatura inúmeras referências à sua preparação) uma vez que é mais fácil o controle das reacções de hidrólise e condensação dos alcóxidos de silício devido à sua baixa reactividade, do que a dos outros alcóxidos (Iler, 1979; Jones, 1989), conforme já foi referido. O silício tem um valor de electronegatividade bastante baixo permanecendo com coordenação 4 nos precursores monoméricos, tal como aparece na sílica (SiO₂). Por este motivo os alcóxidos de silício não são muito sensíveis às reacções de substituição nucleofílica. É necessário utilizar catalisadores nucleofílicos, ácidos ou básicos (por exemplo, HCl ou NH₃, respectivamente), para aumentar a velocidade das reacções de hidrólise e condensação destes compostos. Em condições ácidas, os catalisadores vão protonar grupos alcóxido carregados negativamente, seguido-se um ataque promovido pela molécula de água. Desta forma aumenta-se a cinética da reacção de hidrólise através da formação de grupos fáceis de remover. As 3 reacções que ocorrem para descrever o processo sol-gel são:



Condensação da água

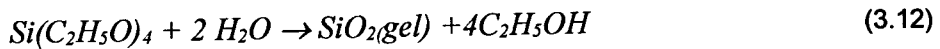


Hidrólise (Reacção inversa)

A reacção de hidrólise 3.9 substitui os grupos alcóxido (OR) pelos grupos hidróxilo (OH), através do ataque nucleofílico do átomo de oxigénio contido na água ao átomo de Si. As reacções subsequentes de condensação (3.10 e 3.11) envolvendo os grupos (Si-OH) produzem ligações (Si-O-Si) e os subprodutos álcool ROH (3.10) e água H₂O (3.11), respectivamente (Brinker e Scherer, 1990; Ponton et al., 2002).

3.4.2.5.1 Hidrólise do silicato de etilo utilizado em fundição de precisão

O silicato de etilo puro é uma substância estável sem poder de ligação. É necessário hidrolizar a solução e fazê-la reagir com água de modo a conseguir uma solução que produza a sílica na forma que se pretende para ligar os agregados refractários (Clegg, 1980). O silicato de etilo não se mistura facilmente com água, e por isso a hidrólise tem de ser realizada com a ajuda de um solvente, tal como o álcool etílico ou álcool isopropílico. Genericamente, a reacção de hidrólise é a seguinte:



Na presença de água e de um catalisador, o silicato de etilo sofre fenómenos de hidrólise muito complexos conforme se apresentou anteriormente. Variando o teor de H₂O e de silicato de etilo podem ser obtidas diferentes cadeias poliméricas de sílica hidratada.

Em muitos casos a condensação começa mesmo sem a hidrólise ter terminado. Como a água e o silicato de etilo são imiscíveis, conforme se pode ver no diagrama ternário da figura 3.19, utiliza-se um solvente comum tal como o álcool.

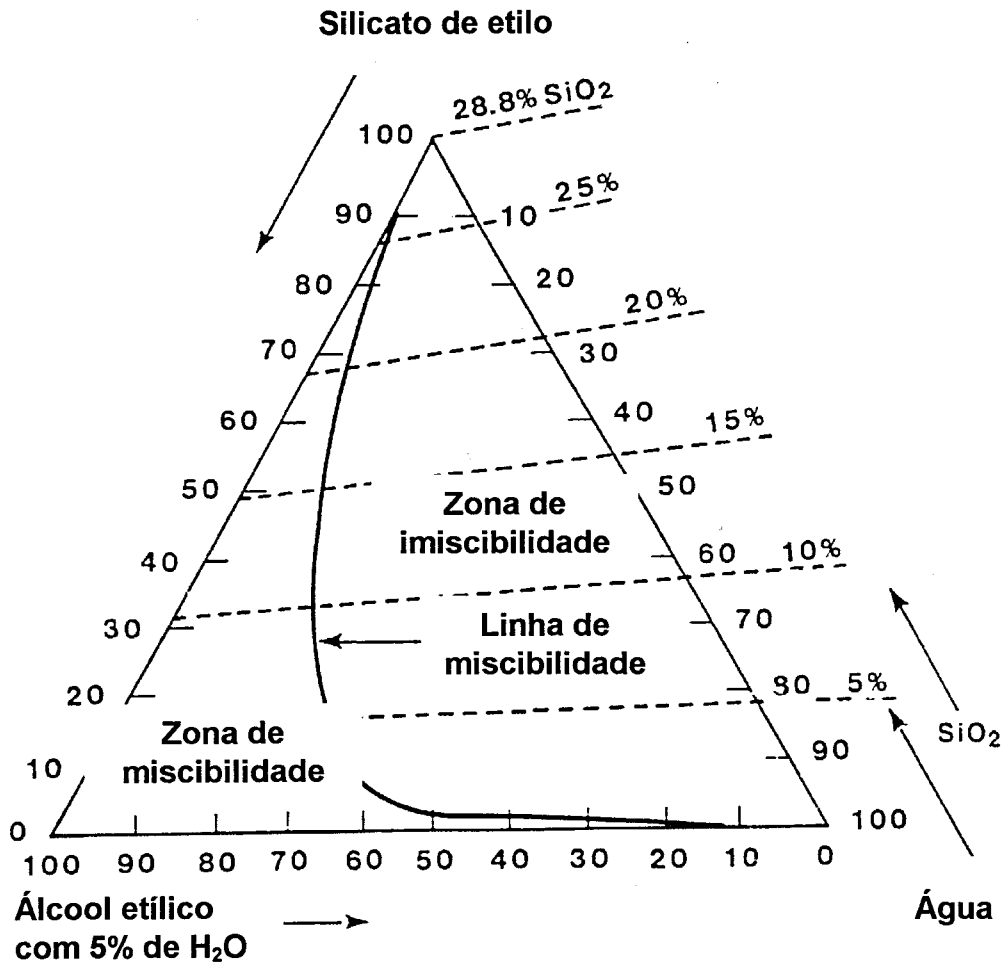


Figura 3.19 – Diagrama ternário do sistema silicato de etilo puro, álcool e água onde estão indicadas as zona de imiscibilidade e de miscibilidade dos três componentes em função da composição química. Para o álcool etílico puro a linha de miscibilidade desloca-se ligeiramente para a direita (Brinker e Scherer, 1990).

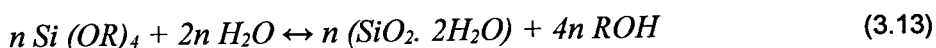
3.4.2.5.2 Efeito do solvente (concentração da solução)

Os solventes fazem com que a hidrólise se dê apenas numa fase. Os solventes miscíveis em água tais como etanol, etilglicol, metilpropanol, isopropanol e acetona podem ser usados sem restrições. Os solventes são adicionados para evitar a separação entre as fases líquidas no início da hidrólise (ver figura 3.19) e também para controlar as concentrações de silicato de etilo e de água que vão influenciar a cinética da gelificação. Num sistema diluído é mais fácil controlar a hidrólise o que tem especial interesse quando se usam alcóxidos com velocidades de reacção muito elevadas. Se a solução estiver muito diluída são menores as probabilidades de interacção química entre as espécies e obtêm-se moléculas poliméricas de menor tamanho. Neste caso as velocidades de difusão das espécies vão determinar o tamanho e a forma das moléculas de polímero. De uma forma geral as soluções mais concentradas conduzem a um maior grau de polimerização e a um maior teor em óxidos existente no

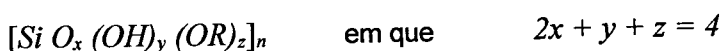
gel. Devido à necessidade de adicionar um teor mínimo de álcool para garantir a miscibilidade entre o alcóxido e a água, a concentração máxima da solução está limitada e depende da razão teor em água/teor em álcool existente em cada caso (Salvado, 1990).

3.4.2.5.3 Efeito do teor em H₂O

A razão molar água/alcóxido (r) influencia a natureza das espécies poliméricas formadas no início da hidrólise além de influenciar a extensão das reacções de hidrólise. Para hidrolizar completamente uma mole de $M(OR)_4$ a água estequiometricamente necessária está entre 2 e 4 moles. Como a água é um subproduto da reacção de condensação, um valor de $r = 2$ é teoricamente suficiente para ocorrer a hidrólise completa e condensação para produzir sílica hidratada:



Contudo, mesmo com excesso de água ($r >> 2$), a reacção não fica completa. Em vez disso aparecem uma série de espécies intermédias do tipo:



Se a quantidade de água adicionada for inferior à estequiometricamente necessária permanecem no gel radicais R sem reagir e obtêm-se um produto final que se pode representar por $(MO)_x(OH)_y(OR)_z$. A utilização de elevados teores em água tem efeito semelhante ao da utilização de um catalisador básico, observando-se a formação de agregados e a diminuição da densidade aparente dos geles. De acordo com um estudo realizado (Yoldas, 1982 a, citado por Salvado, 1990) um excesso de água permite obter maiores tamanhos moleculares o que conduz a produtos de hidrólise com maiores teores em óxido e à existência de uma maior interligação ou coesão reticular. A tendência que os geles preparados com elevados teores em água apresentam para permanecer monolíticos deve-se à maior coesão reticular da rede de óxido. No entanto, o mais provável é que ao favorecer-se a polimerização obtém-se uma estrutura de rede mais aberta, com poros de maiores dimensões que permitam a saída dos gases antes do fecho dos poros. Na tabela 3.12 podem analisar-se várias composições de formulações possíveis, para obtenção de produtos cerâmicos por reacções sol-gel, com diferentes teores de solução H₂O/Si.

Apesar de um aumento do valor de r geralmente promover a hidrólise, se o r for aumentado, mantendo a relação teor de solvente/teor de silicato de etilo (alcóxido) constante, a concentração em sílica é reduzida. Este efeito reduz a velocidade de hidrólise e de condensação o que faz aumentar o tempo de gelificação, conforme é mostrado na figura 3.20.

Tabela 3.12 – Descrição de várias formulações de hidrólise possíveis para a obtenção de componentes cerâmicos pelo processo sol-gel. A relação molar (r) H_2O :Silicato de etilo variou de 1 a cerca de 50 e as concentrações de ácidos ou bases de 0,01 M a cerca de 21 M, dependendo do produto final desejado (Brinker e Scherer, 1990).

Formulação % [mole]						
Tipo de gel de SiO_2	Silicato de etilo	Álcool etílico	H_2O	HCl	NH_3	Relação H_2O/Si
Cerâmico monolítico						
Numa só etapa - ácido	6,7	25,8	67,3	0,2	-	10
Numa só etapa - básico	6,7	25,8	67,3	-	0,2	10
Duas etapas						
1ª ácida e 2ª ácida	10,9	32,8	55,7	0,6	-	5,1
1ª ácida e 2ª básica	12,9	39,2	47,9	0,01	0,016	3,7
Fabrico de fibras	11,31	77,26	11,31	0,11	-	1,0
Fabrico de filmes	5,32	36,23	58,09	0,35	-	10,9
Fabrico de esferas monodispersas	0,83	33,9	44,5	-	20,75	53,61

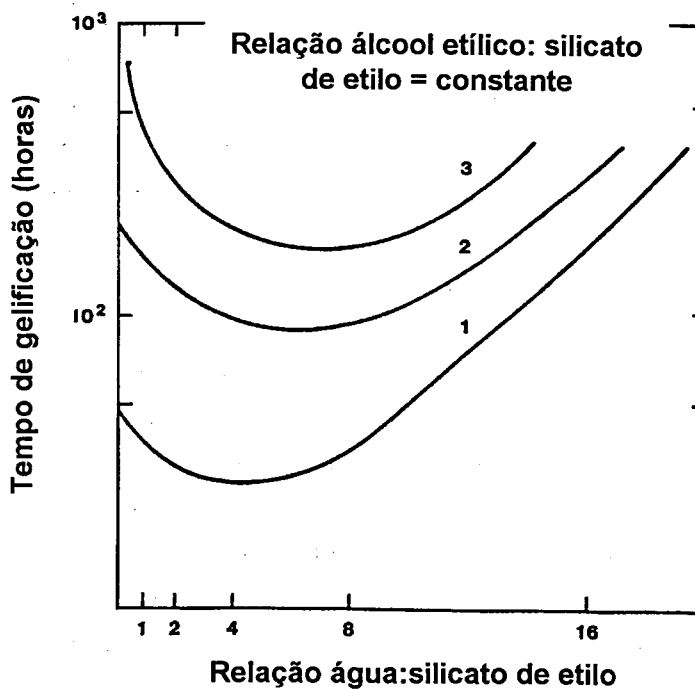


Figura 3.20 – Tempo de gelificação para formulações de silicato de etilo com catalisador ácido em função de r , para 3 relações álcool:silicato de etilo (1, 2 e 3) (Brinker e Scherer, 1990).

3.4.2.5.4 Efeito do catalisador

A hidrólise é mais rápida e completa se se utilizarem catalisadores. Brinker e Scherer 1990, observaram que a velocidade e extensão da reacção de hidrólise eram mais influenciadas pela força e concentração do catalisador, sendo a temperatura e o solvente de menor importância. A influência no tempo de gelificação de diversos catalisadores é mostrada na tabela 3.13, para uma formulação de silicato de etilo com $r = 4$, tendo sido utilizado como solvente o álcool etílico.

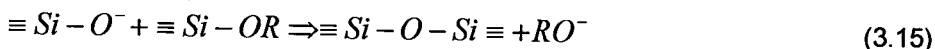
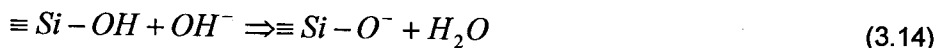
Tabela 3.13 – Variação do tempo de gelificação e do pH da solução, para um sistema de silicato de etilo em função de diversos catalisadores (Brinker e Scherer, 1990).

Catalisador	pH inicial da solução	Tempo de gelificação (h)
HF	1,90	12
HCl	0,05	92
HNO ₃	0,05	100
H ₂ SO ₄	0,05	106
HOAc	3,70	72
NH ₄ OH	9,95	107
Sem catalisador	5,00	1000

A hidrólise pode ser conseguida tanto em meio ácido como em meio básico. A maioria dos artigos publicados sobre preparação de geles refere a adição de um ácido ou uma base à solução de alcóxidos no papel de catalisador (Suh et al., 1999). De uma certa forma esta adição pode ser encarada igualmente como uma modificação química do alcóxido e, frequentemente, a adição de um ácido pode contribuir para a estabilização destes compostos.

- Hidrólise ácida: A condensação vai ocorrer preferencialmente entre grupos Si-OH neutros e grupos protonados (Si-OH_2^+) localizados em monómeros e nos extremos das cadeias do polímero. Isto explica a observação experimental segundo a qual, em condições ácidas, se formam preferencialmente polímeros lineares. A utilização de HCl (0,1 a 0,5% em peso em relação ao silicato de etilo) como catalisador da hidrólise conduz a uma suspensão estável para pH entre 1,5 e 2. Podem também usar-se HF e H₂SO₄ (0,05 a 0,25% em peso em relação ao silicato de etilo). Em condições ácidas e com baixos teores de água formam-se polímeros lineares ou ramificados aleatoriamente que se entrelaçam e formam ramificações adicionais provocando a gelificação (Salvado, 1990).
- Hidrólise alcalina: Em condições básicas, vão existir no meio reaccional aniões hidróxido (OH⁻) e grupos desprotonados, Si-O⁻. Estes grupos são agentes nucleófilos mais fortes do que a água e que as espécies Si-OH, atacando rapidamente o átomo de silício. Neste caso, a

condensação envolve o ataque de um grupo Si-O^- a espécies neutras Si-OH ou Si-OR (equações 3.14 e 3.15) e ocorre, preferencialmente, entre espécies mais condensadas, localizadas no meio das cadeias. Como consequência deste tipo de agregação obtém-se uma estrutura mais ramificada localmente:



Para teores elevados em amónia o tempo de gelificação diminui notoriamente, o que indica que o processo de polimerização é acelerado não permitindo a eliminação completa do solvente que vai permanecer no interior dos geles. Além disso permanece no gel um grande número de grupos OR sem hidrolizar. Neste caso ocorre a formação de agregados altamente ramificados que se comportam como espécies discretas até ocorrer a gelificação que se processa por interligação destes agregados. Para valores de pH muito elevados ocorre despolimerização devido à solubilidade da sílica e o crescimento de partículas processa-se através da dissolução de outras partículas de maiores dimensões. Este mecanismo designa-se por “engrossamento de Ostwald” (Iler, 1979).

Nestes casos o catalisador utilizado em fundição de precisão é geralmente uma amina. Esta pode ser misturada com o silicato de etilo numa concentração pré determinada (normalmente 2% em volume). Esta solução será estável durante vários meses desde que esteja totalmente isenta de água. A escolha da amina correcta é importante, pois nem todas as disponíveis são suficientemente alcalinas para provocar uma hidrólise rápida. A concentração utilizada determina a duração do tempo de presa resultante da hidrólise e da gelificação (Monsanto, 1984).

Yamane et al., 1984, citado por Salvado, 1990, observaram que um gel formado em meio ácido além de apresentar baixa porosidade não apresenta compostos orgânicos sem hidrolizar, ao contrário de um gel preparado em meio básico que é altamente poroso e contém grupos orgânicos que não reagiram. De acordo com estes autores a hidrólise é favorecida em meio ácido e a polimerização em meio básico. Desta forma alguns autores referem a utilização de ácido e base simultaneamente para otimizar as reacções de hidrólise e polimerização. Em todas as publicações é comum a utilização prévia de ácido para promover a hidrólise, adicionando-se a base em seguida para promover a polimerização das espécies hidrolizadas. A representação esquemática das estruturas formadas como consequência dos dois tipos de hidrólise é mostrada na figura 3.21. Em conclusão, o meio alcalino origina uma gelificação posterior mais fraca mas rápida, por isso prefere-se o meio ácido.

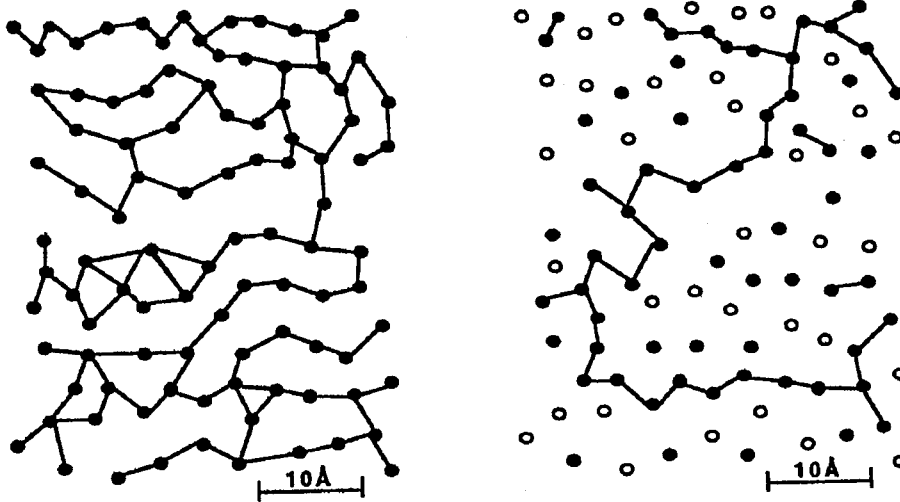


Figura 3.21 – Estruturas após hidrólise ácida (do lado esquerdo) e básica (do lado direito). Os pontos negros simbolizam agregados ramificados e os brancos não ramificados (Hench, 1998).

A formulação usada influencia fortemente a hidrólise e a eficácia do gel obtido como ligante e deve ser otimizada em função do sistema específico esperado (Monsanto, 1984). Deve ser estabelecida em função do teor em silício desejado, da estabilidade necessária, do método de gelificação e do tipo de solvente. Uma formulação típica de hidrólise para o fabrico de moldações cerâmicas é (Wacker, 1994):

- 10 partes em peso de silicato de etilo com cerca de 40% de sílica,
- 10 partes em peso de álcool etílico industrial,
- 0,9 partes em peso de H₂O destilada, e
- 0,02 partes em peso de H₂SO₄ como catalisador.

A reacção de hidrólise é exotérmica e uma elevação de temperatura de 10 a 15 °C é normal. O pico de temperatura dependerá da evaporação, da agitação, da libertação de calor, do volume do recipiente, etc. (Monsanto, 1984).

Em conclusão pode dizer-se que a hidrólise é favorecida para baixos valores de pH (adição de um catalisador ácido) enquanto que a gelificação é favorecida para valores elevados de pH (adição de um catalisador básico). Na tabela 3.14 indicam-se as proporções e concentrações de alguns catalisadores utilizados no processo Shaw e o correspondente tempo de gelificação.

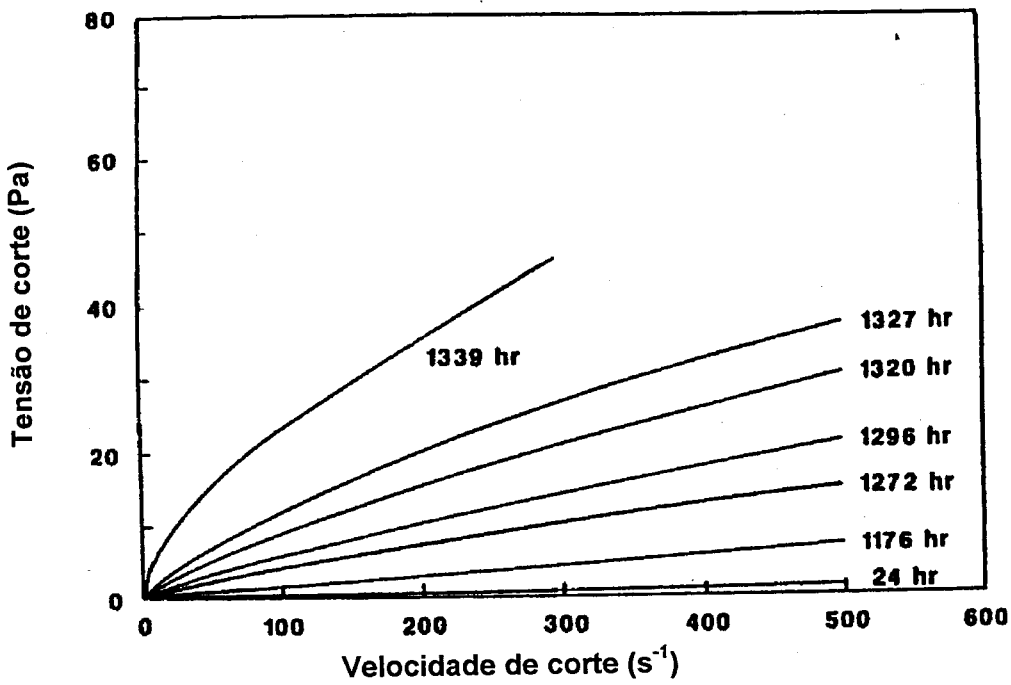
Tabela 3.14 – Eficiência de vários catalisadores utilizados no processo Shaw (Wacker).

Catalisador	Concentração do catalisador em água (% em peso)	Quantidade de catalisador face ao ligante (% em peso)	Tempo de gelificação (min)
Amónia	2,5	2	7
Amónia	2,5	4	1,5
Carbonato de amónia	5	2	30
Carbonato de amónia	5	3	4
Carbonato de amónia	5	10	1
Hidróxido de sódio	4	1	130
Hidróxido de sódio	4	2	5
Hidróxido de sódio	4	4	1

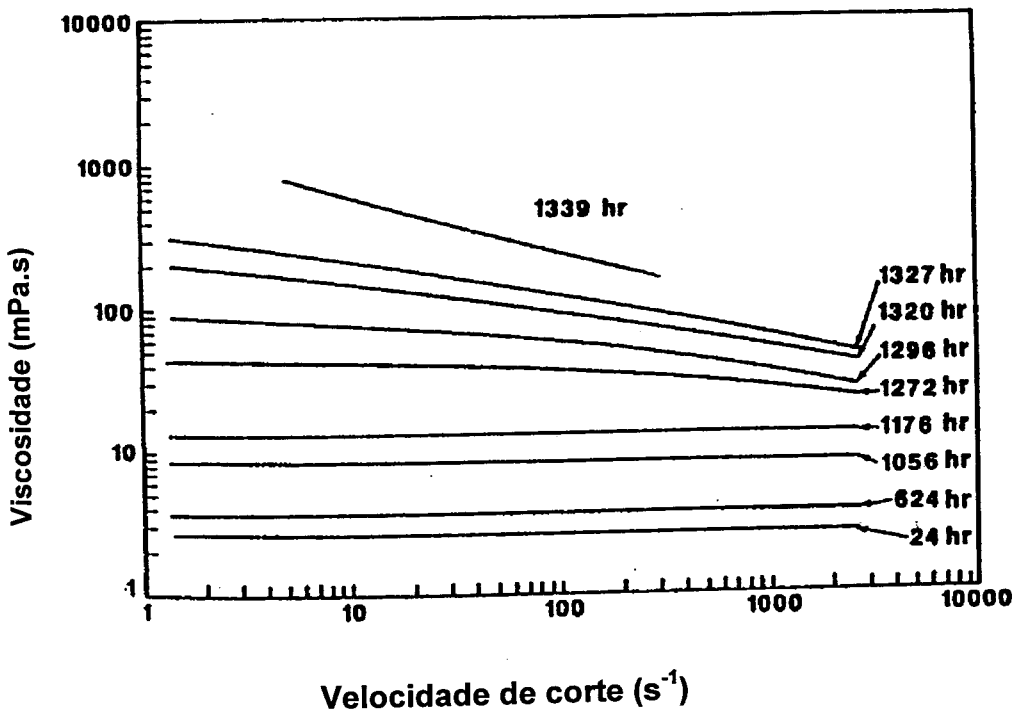
3.4.2.6 Gelificação

As reacções de hidrólise e condensação descritas anteriormente conduzem ao crescimento de agregados. Estes agregados colidem posteriormente formando ligações entre eles. Este processo leva à formação de um agregado de grandes dimensões designado por “gel”. De acordo com esta descrição o gel forma-se quando se estabelece a última ligação entre agregados de grandes dimensões, criando-se assim uma rede sólida contínua. À medida que o processo de gelificação avança os polímeros crescem, aumentando a viscosidade do “sol”. A transformação de um “sol” em “gel” (ponto de gelificação) corresponde a um aumento brusco de viscosidade. Uma alteração repentina no comportamento reológico é, geralmente, usada para indicar de uma forma grosseira o ponto de gel. No entanto, esta definição não é consensual pois torna-se muitas vezes difícil estabelecer essa mudança de comportamento, além de que depende de muitos factores, nomeadamente, das condições de processamento, temperatura, etc. (Ponton et al., 2002).

Por exemplo, o intervalo de tempo decorrido entre a preparação do “sol” e a formação do gel (tempo de gelificação) é definido, muitas vezes, como a altura em que se verifica o aparecimento de comportamento elástico. Uma forma de estudar a evolução sol → gel é através da representação da tensão de corte e da viscosidade em função da velocidade de corte, conforme se apresenta na figura 3.22 a) e b). De acordo com os resultados expressos na figura 3.22 b), no início, o “sol” apresenta um comportamento do tipo “newtoniano”, que nestes gráficos se verifica até às 1176 horas (Brinker e Scherer, 1990).



a)



b)

Figura 3.22 - Variação da tensão de corte (a) e da viscosidade (b) em função da velocidade de corte, para uma formulação de silicato de etilo. A passagem de sol a gel dá-se quando o declive da recta que traduz um comportamento newtoniano muda bruscamente. A partir das 1176 h a viscosidade diminui à medida que a velocidade de corte aumenta (Brinker e Scherer, 1990).



Até às 1176 h a velocidade de corte (γ_c), aumenta proporcionalmente à tensão de corte e por isso a viscosidade é constante:

$$\tau_c = \eta \gamma_c \quad (3.16)$$

onde:

η - Viscosidade (Pa.s)

γ_c - Velocidade de corte (s^{-1})

τ_c - Tensão de corte (Pa)

Ao efectuarem-se medidas da evolução da viscosidade de um "sol", o aparecimento de comportamento elástico é detectado pelo "romper" da estrutura do gel. Quando os agregados atingem grandes dimensões (figura 3.22 > 1176 horas), o "sol" apresenta um comportamento do tipo pseudoplástico: a viscosidade diminui com o aumento da tensão de corte. Quando se inicia a formação da rede tridimensional o "sol" pode suportar uma carga estática sem que se observe fluência e comporta-se como um sólido elástico (gel) (figura 3.22 > 1327 horas).

Diversos factores influenciam o tempo de gelificação. São basicamente os mesmos factores que influenciam as reacções de hidrólise e condensação. Sendo assim, o valor do tempo de gelificação depende das condições experimentais utilizadas na preparação do "sol". Por exemplo, existe uma relação inversamente proporcional entre o tempo de gelificação (t_{gel}) e a temperatura que pode ser determinada pela equação de Arrhenius (Brinker e Scherer, 1990; Ponton et al., 2002).

$$\ln(t_{gel}) = Constante + E / (R_g T) \quad (3.17)$$

Sendo:

R_g – Constante dos gases ideais ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

T – Temperatura (K)

E – Energia de activação para a polimerização ($J.mol^{-1}$)

A energia de activação é uma função complexa da velocidade de hidrólise, condensação e difusão. Para os geles de sílica é de 41,85 a 83,70 J/mol dependendo do catalisador e do grupo alcóxido. Estudos realizados por Ponton et al., 2002 revelaram que o tempo de gelificação pode ser dado por uma expressão do tipo potência, dependente da relação molar H_2O/SiO_2 para o TMOS (tetrametilortossilicato ou "tetramethoxysilane" – $Si(OCH_3)_4$).

Na figura 3.23 pode observar-se a influência dramática da relação molar $\text{NH}_4\text{OH}:\text{TMOS}$ (variação de pH) na evolução da viscosidade com o tempo. Na figura 3.24 mostra-se a influência da concentração do alcóxido e do teor de água no tempo de gelificação e na figura 3.25 pode observar-se a diminuição do tempo de gelificação à medida que o teor de água aumenta, apesar de o sol ficar mais diluído. Estes resultados foram obtidos pela análise da estrutura de diversos geles por técnicas de ressonância magnética nuclear, tendo-se observado que a rede de sílica é mais ramificada quanto mais elevado é o teor de água/alcóxido.

Para valores de pH baixos, isto é, meio muito ácido, a sílica tende a formar moléculas lineares que só ocasionalmente se cruzam. Os prótons que procuram regiões de elevada densidade de electrões são electrofílicos. Relacionando com a sílica, verifica-se que os átomos de O do grupo alcóxido vão atrair os prótons H^+ (reagentes electrofílicos). Neste caso as cadeias lineares tem uma baixa densidade de cruzamentos, tornando o gel fraco e reversível, podendo ser redispersado em solução. À medida que aumenta o pH, aumenta o nº de cruzamentos entre cadeias de polímeros, ficando estas mais ramificadas, sendo por isso mais fácil ocorrer a gelificação. Verifica-se assim que, o teor em H_2O é bastante importante para garantir que a reacção sol-gel ocorra nas proporções pretendidas.

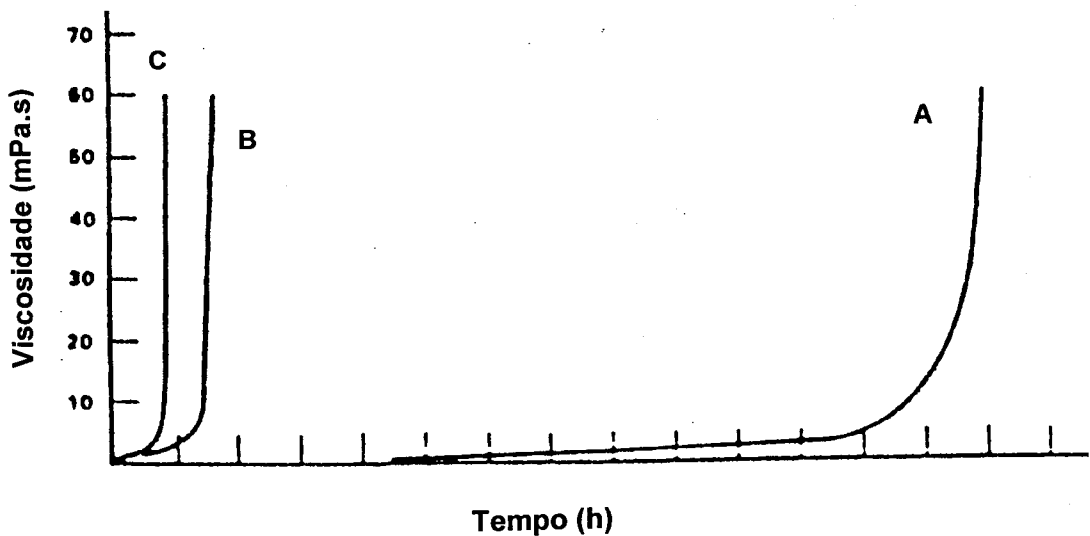


Figura 3.23 – Efeito de diversas adições de NH_4OH na viscosidade durante a transição sol-gel de uma solução com $r = 4$ contendo 5 g de SiO_2 por 100 ml de solução. Curva A relação molar $\text{NH}_4\text{OH}:\text{TMOS} = 0,00075:1$; curva B relação molar $\text{NH}_4\text{OH}:\text{TMOS} = 0,00225:1$ e curva C relação molar $\text{NH}_4\text{OH}:\text{TMOS} = 0,006:1$ (Brinker e Scherer, 1990). Daqui conclui-se que aumentando o pH diminui o tempo de gelificação.

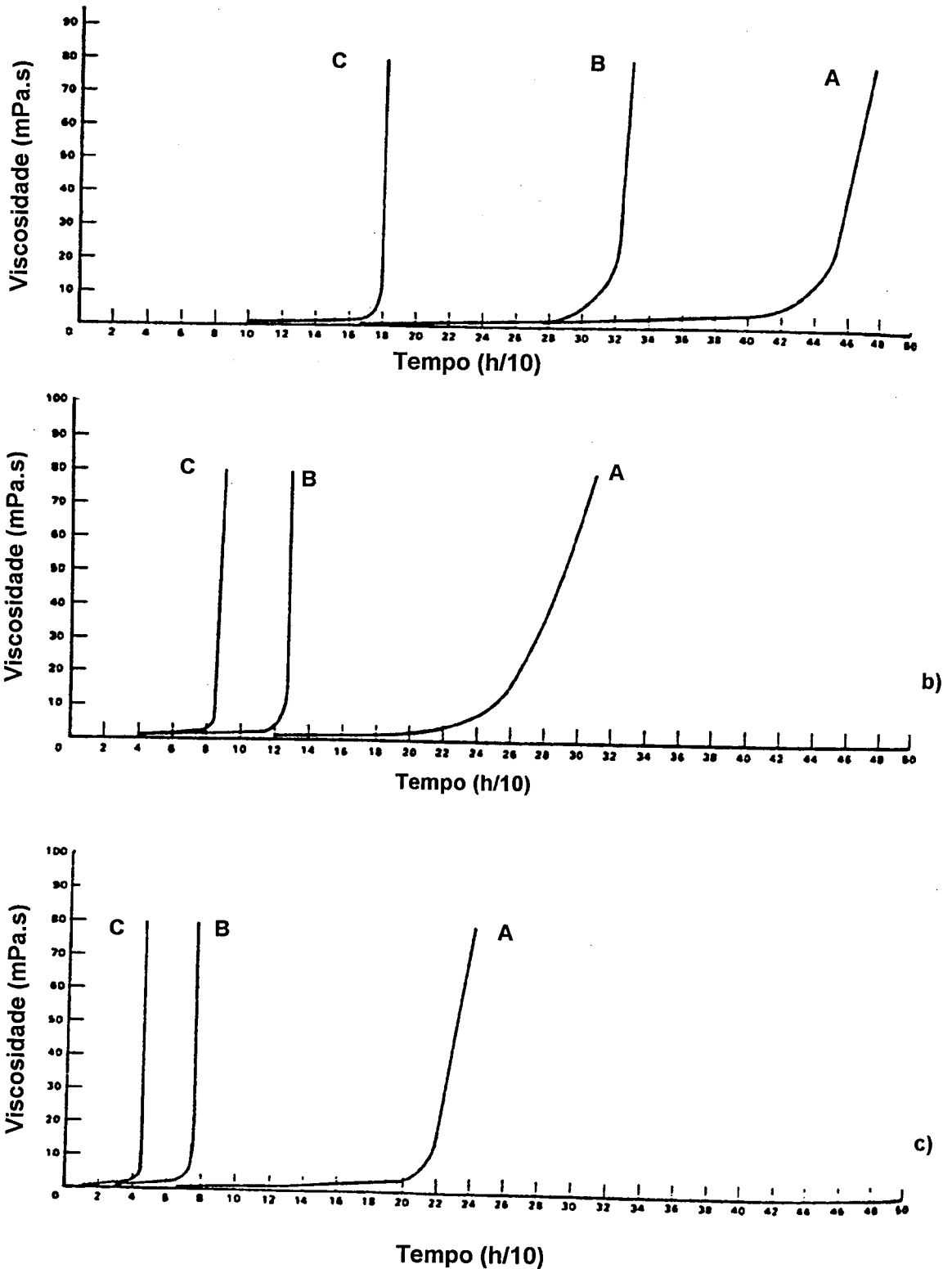


Figura 3.24 – Efeito da concentração da solução na variação de viscosidade durante a transição sol-gel para soluções de TMOS com r (moles de H_2O /moles de TMOS) = 2:1 (curva A), 4:1 (curva B) e 6:1 (curva C), em sols contendo 50 (a), 75 (b) e 100 (c) g/l de SiO_2 , respectivamente (Brinker e Scherer, 1990). Através desta figura conclui-se que aumentando o teor em sílica e r (moles de H_2O /moles de TMOS) diminui o tempo de gelificação.

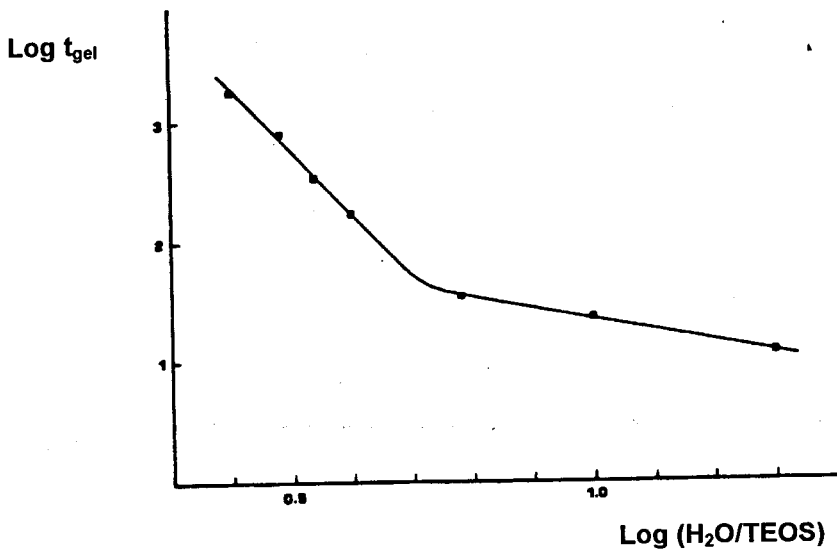


Figura 3.25 – Variação do tempo de gelificação em função das concentrações de H₂O (moles) e de silicato de etilo - TEOS (moles) (escalas logarítmicas) (Brinker e Scherer, 1990).

Em resumo, o tempo de gelificação diminui por influência dos mesmos factores que aumentam a velocidade de condensação e que são:

- Aumento do teor de água face ao ligante,
- Aumento da concentração do ligante,
- Diminuição do tamanho do grupo alcóxido, e
- Aumento da temperatura.

3.4.2.6.1 Gelificação do silicato de etilo utilizado em fundição de precisão

De modo a unir as partículas do agregado refractário, o silicato de etilo deve tornar-se em gel. Durante o aquecimento a sílica hidratada resultante da hidrólise e gelificação condensa para formar um cimento refractário de sílica, que confere elevada resistência mecânica à moldação cerâmica (Clegg, 1980). Há várias maneiras de promover a gelificação do silicato de etilo hidrolizado (pH 1,5 a 2). No fabrico de moldações cerâmicas usa-se o princípio de variação de pH. As soluções de silicato de etilo hidrolizado são estáveis para valores de pH entre 1,5 e 3 e superiores a 7, mas muito instáveis para valores de pH entre 5 e 7. Adicionando uma quantidade adequada de um catalisador alcalino (por exemplo, hidróxido de amónia ou carbonato de amónia) a uma solução de silicato de etilo hidrolizado, o seu pH é alterado para 5, tornando-se a solução instável. Esta instabilidade faz com que a sílica hidratada se transforme em sílica gel com a libertação de água. A figura 3.26 ilustra o efeito da variação de pH do silicato de etilo hidrolizado no tempo de gelificação. Na figura 3.27 pode observar-se um exemplo da variação do tempo de gelificação de um ligante de silicato de etilo hidrolizado em função dos teores de água (na formulação da hidrólise) e de catalisador adicionado para desencadear a gelificação.

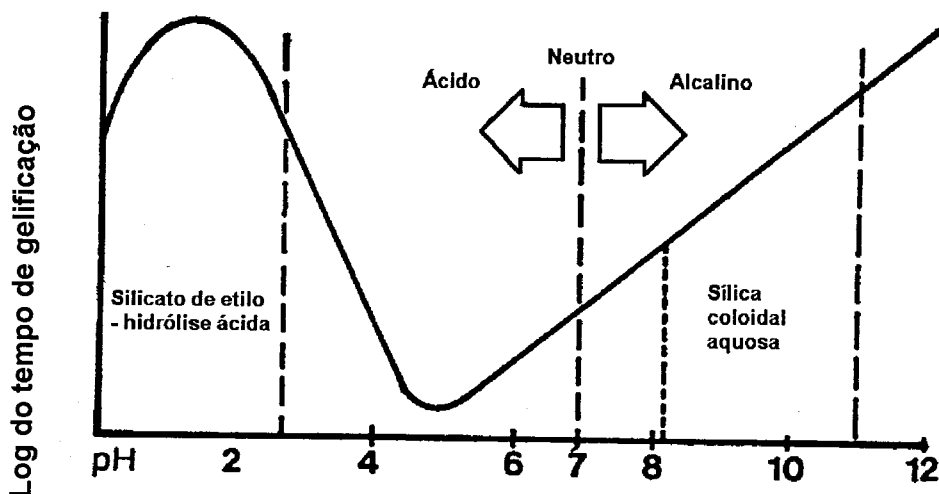


Figura 3.26 - Efeito da variação de pH no tempo de gelificação do ligante (Burditt, 1988).

Podem usar-se vários catalisadores: amónia, sais de amónia (acetato, carbonato, hidróxido), etc.. O tempo de gelificação pode ser ajustado através da quantidade de catalisador. O ideal é que a barbotina activada endureça e adquira a consistência da borracha em alguns minutos, para formar uma moldação cerâmica “verde”.

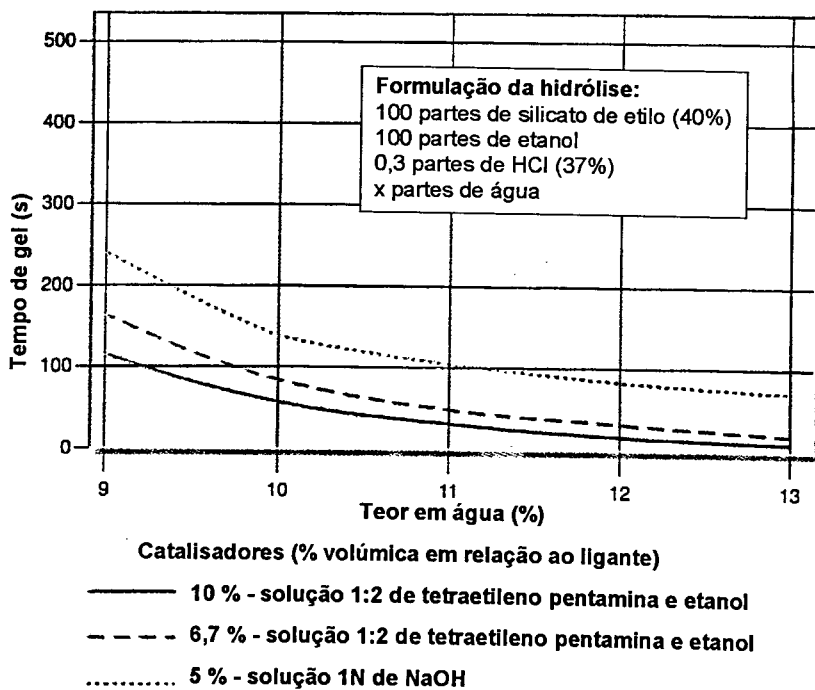


Figura 3.27 - Tempo de gelificação de um silicato de etilo hidrolizado em função do teor de água na formulação da hidrólise e de catalisador adicionado para ocorrer a gelificação (Wacker, 1994)

Na figura 3.28 apresenta-se a variação do tempo de gelificação em função do tempo de envelhecimento do silicato de etilo hidrolizado (idade da hidrólise). Pela análise desta figura, verifica-se que à medida

que a idade da hidrólise avança, diminui o tempo de gelificação, como já seria de esperar, pois apesar de não ter sido ainda adicionado o catalisador que faz desencadear rapidamente a reacção de gelificação, as reacções de hidrólise e condensação continuam a desenrolar-se, verificando-se alguma união entre partículas e o início da formação de agregados e ramificações.

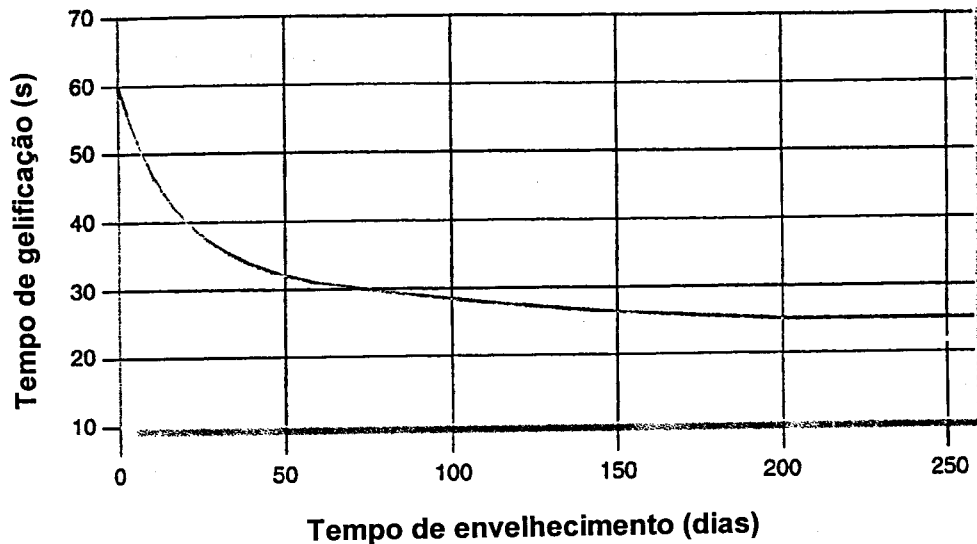


Figura 3.28 - Tempo de gelificação de um silicato de etilo hidrolizado em função do tempo de envelhecimento. O catalisador utilizado foi uma solução de tetraetilo pentamina 1:2 na proporção de 10% em volume face ao ligante (Wacker, 1994).

3.4.2.7 Envelhecimento

As reacções que provocam a gelificação continuam a decorrer muito para além do chamado “ponto de gelificação”. Isto significa que o “tempo de envelhecimento” dos geles é um factor importante que vai influenciar as características do produto obtido. Durante o “envelhecimento” os geles vão reair, endurecer e frequentemente, fragmentam.

O intervalo de tempo durante o qual se mantém um gel à temperatura de gelificação antes de se efectuar a sua secagem designa-se por “tempo de envelhecimento”. Durante o envelhecimento dos geles se existir um teor suficiente em água, as reacções de hidrólise podem prosseguir desde que este seja suficiente para impedir a ocorrência de esterificação (reacção inversa da hidrólise – 3.9). O prosseguimento das reacções de condensação acompanhado de expulsão do líquido dos poros, durante o envelhecimento vai promover a formação de ligações que provocam a acentuada redução de volume observada nos geles durante o seu envelhecimento. A contracção é uma consequência da perda de líquido que é trazido do interior para a superfície por acção das forças capilares. Desta forma o aumento do tempo de envelhecimento a temperatura constante vai conduzir a um maior grau de polimerização e simultaneamente ao aumento da rigidez da estrutura à medida que se eliminam grupos hidróxilo. Isto significa que a gelificação não afecta a evolução do sistema podendo ocorrer modificações no seu grau

de polimerização. O tempo de envelhecimento é muito importante para a reprodutibilidade de propriedades e deve ser controlado cuidadosamente. Uma maior temperatura de envelhecimento favorece a ocorrência dos processos de hidrólise e condensação (Salvado, 1990).

O envelhecimento dá-se em duas etapas: polimerização, e “coarsening” (dissolução – reprecipitação) (Brinker e Scherer, 1990):

- Polimerização: O processo de polimerização deve-se ao aumento do número de ligações na rede do gel, aumento esse produzido pelas reacções de condensação já apresentadas (3.5 e 3.6). Devido à presença de grupos (OH), o processo de condensação continua a decorrer após a gelificação. Durante o envelhecimento dos geles pode também ocorrer a reacção inversa da hidrólise. Para evitar que tal aconteça usa-se frequentemente água em excesso (mais do que a estequiometricamente necessária para substituir os grupos OR do alcóxido ou alcóxidos, por grupos OH). Devido ao avanço progressivo das reacções de condensação e à perda gradual de líquido, dá-se a contracção do gel e o aumento da sua resistência. No início do envelhecimento do gel vão existir inúmeros grupos M–OH agrupados dois a dois. As reacções de condensação que ocorrem entre estes grupos vão dar origem a ligações do tipo M–O–M que ocupam menos espaço que os grupos M–OH que lhes deram origem conforme se vê na figura 3.29 a). Por isso, a fase sólida vai contrair como resultado da condensação (Brinker e Scherer, 1990). Por outro lado, através de “difusão” ou “flexão” das cadeias, podem formar-se novas ligações entre elas, que as impedem de voltar às posições iniciais, dando-se a contracção irreversível e extensiva do gel, enquanto a rede permanecer flexível. Este efeito está esquematizado na figura 3.29 b).

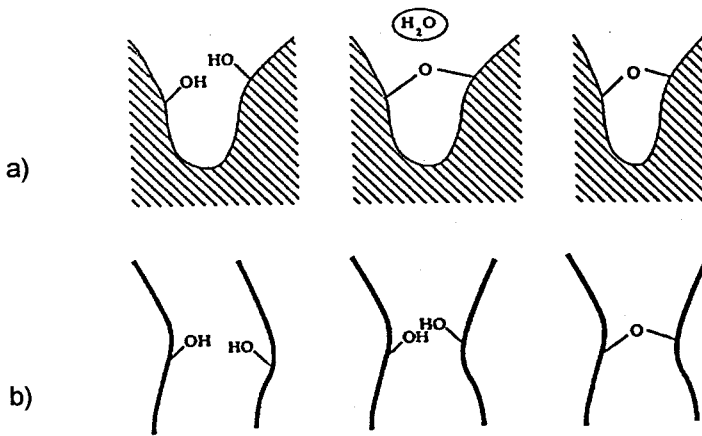


Figura 3.29 – Reacções de condensação que ocorrem durante o envelhecimento dos gels, mostrando a redução de ocupação do espaço pelos grupos $\text{M} - \text{OH}$. A contracção é o resultado das reacções de condensação entre grupos vizinhos (a). O movimento flexível das cadeias vai favorecer a formação de novas ligações e impedir as cadeias de voltarem às suas posições iniciais. Isto vai originar a perda de líquido e provocar contracção enquanto a rede permanecer flexível (b) (Brinker e Scherer, 1990).

Considere-se que a velocidade de formação de ligações, dn/dt , depende da energia de activação para formação de ligações, ΔE_b :

$$dn/dt \propto \exp(-\Delta E_b/R_g \cdot T) \quad (3.18)$$

Sendo:

R_g – Constante dos gases ideais ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T – Temperatura (K)

e que a viscosidade do gel, η , é caracterizada pela energia de activação necessária para provocar o fluxo ou a deformação do gel, ΔE_f :

$$\eta \propto \exp(\Delta E_f/R_g \cdot T) \quad (3.19)$$

Se a velocidade de contracção, dV/dt , for dada por: $dV/dt \propto (1/\eta) \cdot (dn/dt)$ tem-se:

$$dV/dt \propto \exp[-(\Delta E_b + \Delta E_f)/R_g \cdot T] \quad (3.20)$$

Isto significa que a energia de activação para que haja contracção é a soma das energias necessárias para formação de ligações e para a deformação do gel. A ocorrência de contracção do gel é uma consequência directa do movimento do líquido existente nos poros. As propriedades mecânicas da rede, a sua permeabilidade e a viscosidade do líquido existente nos poros, tal como a cinética das reacções de condensação, vão influenciar a velocidade de contracção. Estes diferentes processos interactuam entre si. Por exemplo, se se aumentar a velocidade das reacções de condensação (ou seja, se se aumentar dn/dt) 10 vezes, sem que isso seja acompanhado de uma redução de 10 vezes da viscosidade do líquido dos poros, a contracção da rede não é igual a 10 vezes. Isto porque não é possível expulsar o líquido suficientemente depressa e, desta forma, a tensão provocada na rede de gel durante a secagem, vai libertar-se por deformação, em vez de se libertar por redução de volume.

- “Coarsening” (dissolução-reprecipitação): O processo de “coarsening” é um processo de dissolução e reprecipitação que é controlado por diferenças na solubilidade, S , de superfícies com diferentes raios de curvatura, r_c . A solubilidade é definida por:

$$S = S_0 \exp(2E_{SL}V_m/R_g.T.r_c) \quad (3.21)$$

Sendo:

S_0 - Solubilidade de uma superfície plana da fase sólida

E_{SL} - Energia interfacial sólido-líquido ($J.mol^{-1}$)

V_m - Volume molar do sólido

R_g - Constante dos gases ideais ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

T - Temperatura (K)

r_c - Raio de curvatura de uma superfície (m)

Conclui-se assim que as partículas com raio de curvatura positivo (r_p), são mais solúveis do que uma zona plana do mesmo material: quanto menor a partícula maior a sua solubilidade. Desta forma as partículas pequenas dissolvem-se e o soluto precipita junto às partículas maiores conforme se vê na figura 3.30.

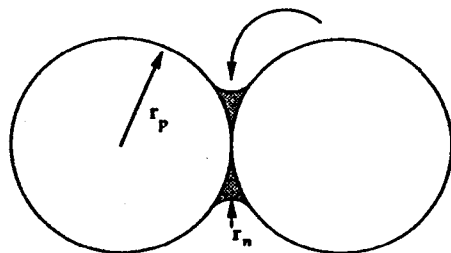


Figura 3.30 – Definição de raio de curvatura positivo (r_p) e negativo (r_n). O raio de curvatura da ligação entre partículas é negativo (r_n) porque o centro de curvatura se situa fora da fase sólida. O raio da partícula é positivo (r_p). O material tende a dissolver-se a partir da superfície com curvatura positiva e a depositar-se em regiões de curvatura negativa. O aumento do colo (a sombreado) aumenta a resistência do gel (Brinker e Scherer, 1990).

Os interstícios e estrangulamentos existentes entre as partículas têm um raio de curvatura negativo (porque o centro de curvatura encontra-se no exterior da fase sólida), pelo que a sua solubilidade é muito baixa. O material que resulta da dissolução das partículas menores vai ter tendência para se depositar nesses interstícios e estrangulamentos, e conseqüentemente as pequenas partículas desaparecem e os poros pequenos são preenchidos, aumentando o tamanho médio dos poros. A deposição de material nos interstícios favorece o aumento da resistência e rigidez do gel, conforme se esquematiza na figura 3.31. Se o gel envelhecer em condições de “elevada solubilidade”, a rede vai poder resistir melhor à acção das forças capilares durante a secagem. Com efeito, uma vez que a pressão capilar que se desenvolve durante a secagem, é proporcional à área interfacial do gel, se esta área se reduz devido ao processo de dissolução – reprecipitação então reduzem-se as forças capilares sobre o gel. Este processo é influenciado por parâmetros que afectam a solubilidade: temperatura, pH, concentração, tipo de solvente (Iler, 1979; Brinker e Scherer, 1990).

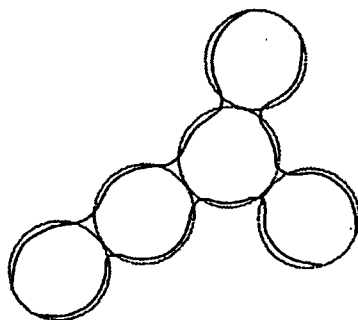


Figura 3.31 – Evolução das zonas de contacto entre partículas individuais na fase de dissolução-reprecipitação (envelhecimento de gels). O aumento da zona de ligação entre as partículas aumenta a resistência e a rigidez do gel (Brinker e Scherer, 1990).

Se a moldação for deixada muito tempo neste estado de “verde” o crescimento macromolecular provocará suficiente pressão nas partículas cerâmicas em suspensão de forma que estas tem tendência a mover-se e a separar-se. A moldação vai desenvolver uma rede de fendas e fissuras microscópicas. As condições pioram à medida que o crescimento molecular continua. As fissuras tornam-se maiores e toda a estrutura da moldação expande, distorce e desintegra-se. Um método comum de parar o crescimento macromolecular será fazer a ignição da moldação logo após esta estar dura, permitindo assim a queima e volatilização do álcool a partir da fase líquida do gel (secagem em condições hipercríticas). O calor desenvolvido pela queima natural é suficiente para desidratar parcialmente a sílica hidratada da fase sólida tornando-a mais estável. O controle da fissuração microscópica e conseqüentemente as dimensões da moldação dependem do controle adequado entre a gelificação e a estabilização (Greenwood, 1967).

3.4.2.8 Secagem

Após a gelificação permanecem nos geles misturas de álcoois e água e se a hidrólise foi incompleta orgânicos residuais. Para eliminar estas fases líquidas os geles são tratados termicamente a temperaturas elevadas. Este tratamento térmico é precedido de um processo de secagem. Durante o processo de secagem ocorre uma diminuição apreciável do volume do gel acompanhada de endurecimento e de remoção do líquido existente no interior dos poros. Este processo conduz normalmente à ocorrência de fragmentação devido ao facto de a rigidez da rede não permitir a relaxação da estrutura, o que provoca a contracção não uniforme do bloco de gel. Este é o principal problema que surge na preparação de materiais monolíticos pelo método dos alcóxidos. Nos casos em que se pretendam preparar blocos monolíticos directamente a partir da secagem e tratamento térmico de um gel é particularmente importante controlar e evitar a ocorrência de fragmentação. Uma conclusão geral comum a muitos trabalhos de investigação é a necessidade de utilização de elevados tempos de secagem e de baixas velocidades de aumento de temperatura para evitar a fragmentação, conforme refere Salvado, 1990.

A facilidade de remoção do líquido existente nos poros depende da sua interacção química ou física com as paredes do poro. Esta interacção deve-se à presença de grupos OH^- nas paredes dos poros que se ligam por pontes de hidrogénio com o líquido e depende do tamanho e forma dos poros, da forma de interligação entre os poros, do número de grupos OH^- ou outros grupos hidrofílicos e da temperatura. Quanto maior for esta interacção maiores serão as tensões que se vão desenvolver quando se processa a saída do líquido.

Assim, o problema da secagem dos geles pode ser encarado de forma a relacionar as tensões que se criam no interior do gel durante a secagem com a textura e estrutura do gel. Alguns investigadores citados por Salvado, 1990, relacionam as tensões que se criam no interior dos geles com a existência de forças capilares que surgem quando se criam interfaces líquido-vapor nos poros devido ao volume

de líquido perdido ser superior à contracção do gel. Devido à formação de inúmeros meniscos nos poros as forças de atracção capilar vão pressionar as partículas tal como se mostra na figura 3.32. Devido à acção destas forças o gel apresenta deformação elástica e, se existir rigidez suficiente, ocorre a sua fragmentação.

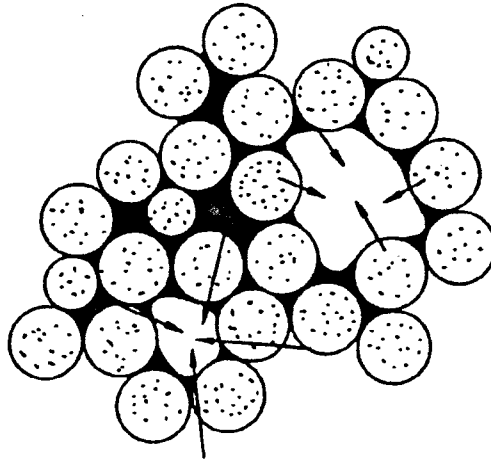


Figura 3.32 – Acção das forças capilares durante a secagem de um gel (Salvado, 1990).

Scherer, referido por Salvado, 1990, apresentou uma série de estudos sobre secagem de geles. Segundo este autor e admitindo um tamanho de poros uniforme, nos geles formados a partir de alcóxidos as forças capilares produzem deformações elásticas que são devidas essencialmente a alongamento das ligações e a reorientação dos polímeros ou agregados. Segundo este autor, a fragmentação depende das tensões que surgem nos geles devido à ocorrência dos seguintes processos independentes: evaporação, deformação visco-elástica do sólido e fluxo de líquido nos poros do gel. Quando a velocidade de evaporação é muito elevada a redistribuição do fluido nas zonas húmidas do gel é dificultada e as regiões do gel que estão mais secas contraem e ficam em tracção. Se estas tensões forem superiores à resistência do gel à tracção este fragmenta-se. Este autor relaciona o aparecimento de tensões e a fragmentação com o aparecimento de interface líquido-vapor no interior dos poros de gel. A probabilidade de obtenção de blocos monolíticos é maior nos casos em que a evaporação de líquido do gel é suficientemente lenta e permite a ocorrência de contracção sem o aparecimento de interface líquido-vapor nos poros até que o gel seja suficientemente denso para suportar o desenvolvimento de tensões.

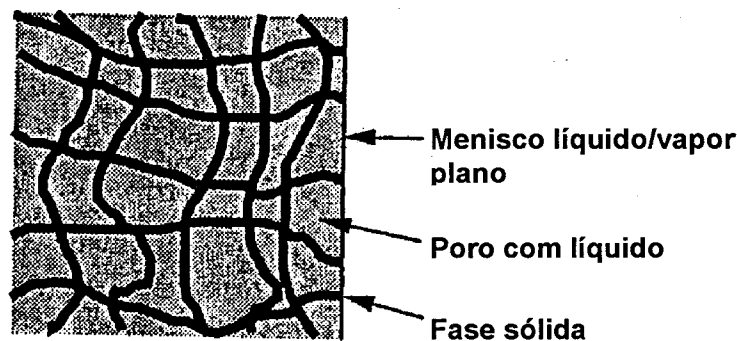
O período de secagem do gel pode dividir-se em várias etapas, conforme se esquematiza na figura 3.33. Como se pode ver na figura 3.33 a tensão capilar aparece quando o líquido flui para evitar a exposição da fase sólida devido à evaporação. No início a rede é suficientemente “maleável” e pode permanecer submersa sem que isso provoque o aparecimento de tensões elevadas no líquido (nesta altura o raio de curvatura dos meniscos é demasiado grande para que os meniscos entrem nos poros). À medida que aumenta a rigidez da rede de gel, a tensão no líquido começa a aumentar e diminui o raio de curvatura dos meniscos, permitindo o aparecimento de zonas expostas do gel.

A descrição dos fenómenos que se passam nas diferentes fases é a seguinte:

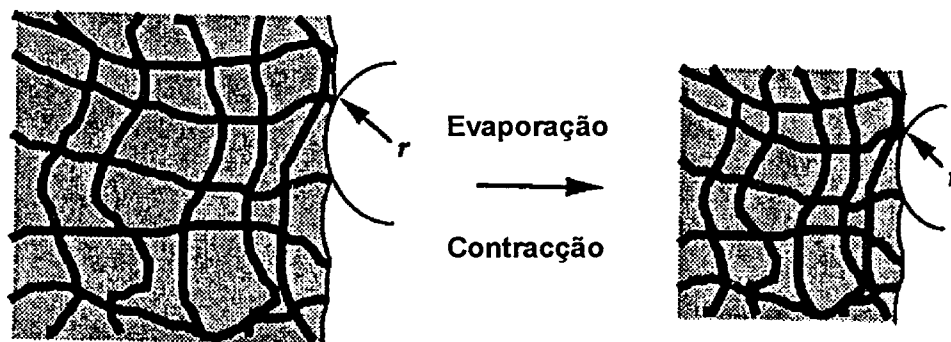
- 1º - Período de velocidade de secagem constante: A contracção do gel é "igual" ao volume de líquido perdido por evaporação. A velocidade de evaporação do líquido, por unidade de área da superfície a secar é independente do tempo.
- 2º - Ponto crítico: Termina a contracção e aumenta a probabilidade de fragmentação. No ponto crítico, o raio de curvatura dos meniscos é igual ao raio dos poros e o líquido retrai-se para o interior dos poros, o que provoca um aumento considerável da pressão capilar máxima.
- 3º - 1º período de decaimento da velocidade: O fluxo de líquido desde o interior dos poros até à superfície processa-se através de poros parcialmente vazios. Após terminar a contracção da rede do gel, a continuação da evaporação leva os meniscos a entrar cada vez mais no interior dos poros. Nesta fase, o líquido ainda pode fluir e a superfície interna dos poros continua coberta por líquido.
- 4º - 2º período de decaimento da velocidade: Estádio final da secagem: o líquido só pode sair por difusão do seu vapor até à superfície.

Etapas de secagem:

a) Condição inicial:



b) Período de secagem - velocidade constante:



c) Período de secagem - diminuição da velocidade:

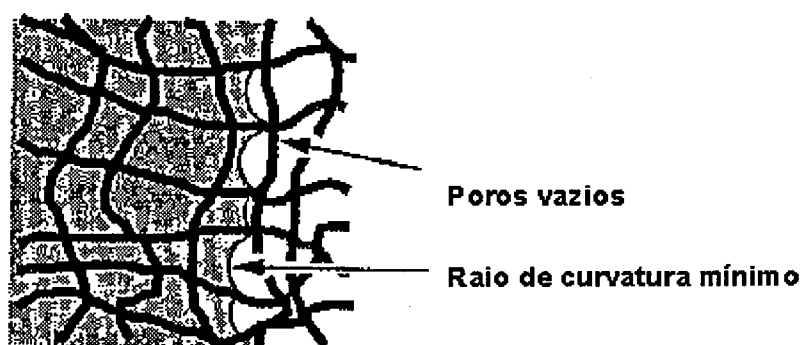


Figura 3.33 – Apresentação esquemática do processo de secagem. A tensão capilar desenvolve-se à medida que o líquido flui para evitar a exposição da fase sólida devido à evaporação e a rede é arrastada para dentro do líquido. No início, a rede é tão concordante que apenas é necessária uma pequena tensão para a manter submersa. Nessa situação a tensão no líquido é baixa e o raio do menisco é elevado (b). À medida que a rede endurece a tensão aumenta e o raio do menisco diminui. No ponto crítico o raio do menisco fica igual ao raio do poro, o período de velocidade constante termina e o líquido retrocede para dentro do gel (c) (Brinker e Scherer, 1990).

- Tensões desenvolvidas durante a secagem

À medida que o líquido existente nos poros de gel se evapora, a rede de gel vai ficar exposta e aparece uma interface sólido-vapor (com energia interfacial sólido-vapor γ_{SV}) onde antes existia uma interface sólido-líquido com uma energia interfacial sólido-líquido associada (γ_{SL}). Isto vai contribuir para o aumento da energia do sistema ($\Delta E = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} - \gamma_{SV}$), porque $\gamma_{SV} > \gamma_{LV}$ (energia interfacial líquido-vapor) e desta forma, o líquido tem tendência a fluir desde o interior do gel para cobrir o sólido exposto e fica em tensão. Ao mesmo tempo que aumenta o gradiente de pressão capilar também aumenta a velocidade de deformação da rede e a superfície do gel vai retrair mais do que as camadas interiores. Esta deformação diferencial vai criar tensões que levam à ruptura do gel. Se a pressão capilar exercida sobre o líquido fosse uniforme a rede estaria uniformemente sujeita a forças de compressão e não ocorreria fragmentação. As tensões capilares surgem quando o líquido dos poros flui para evitar a exposição da fase sólida à evaporação.

No início a rede é suficientemente “maleável” e assim pode permanecer “submersa” sem que as tensões desenvolvidas no processo sejam excessivas: a tensão exercida sobre o líquido vai aumentar e o raio dos meniscos é elevado. À medida que aumenta a rigidez da rede de gel, a tensão exercida sobre o líquido vai aumentar e o raio dos meniscos diminui permitindo o aparecimento de zonas expostas do gel. No entanto, devido ao aparecimento de um gradiente de pressão capilar, a tensão exercida sobre o líquido é maior junto à superfície onde, naturalmente, a contracção da rede vai ser maior. A diferença entre a velocidade de contracção de zonas superficiais e de zonas internas do gel é o factor que determina as chamadas “tensões de secagem”. Esta diferença é obviamente maior para geles de maiores dimensões e processos de secagem mais rápidos. Este processo de contracção diferencial está esquematizado na figura 3.34. A camada superficial não pode retrair livremente pois encontra-se ligada a outras camadas (internas) que sofrem menor contracção. A tensão de tracção desenvolvida em cada camada (σ_x) é dada aproximadamente por:

$$\sigma_x \cong H\eta_L V_E / 3D \quad (3.22)$$

Sendo:

H – Metade da espessura da camada de material (m)

D – permeabilidade da rede (m^3)

η_L – viscosidade do líquido (Pa.s)

V_E – velocidade de evaporação (s^{-1})

Esta equação tem em conta a maior tendência para a fragmentação manifestada pelos geles de maiores dimensões e dá relevo ao papel da permeabilidade neste processo, considerando igualmente a velocidade de secagem (que é directamente proporcional à tensão).

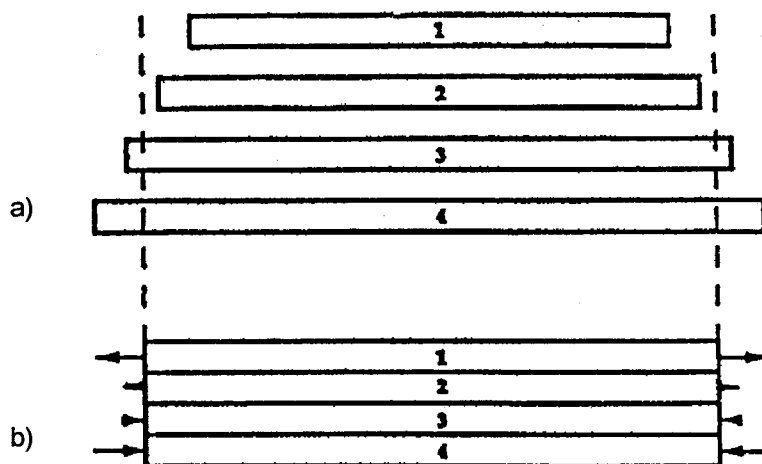


Figura 3.34 – Origem das tensões desenvolvidas durante a secagem. Se o corpo que está a sofrer a etapa de secagem for cortado em fatias paralelas à frente de secagem, as fatias mais próximas da superfície contraem mais devido à maior tensão no líquido. Contudo, como estão ligadas umas às outras, elas devem contrair o mesmo, por isso a superfície fica em tração e o interior em compressão.

- Deformações livres (se as fatias fossem independentes).
- Deformações reais (bloco unido) (Brinker e Scherer, 1990).

Existem vários processos para diminuir a fragmentação dos geles. Alguns deles são citados a seguir:

- Utilização de tempos de envelhecimento mais longos ajudam a fortalecer a rede (aumento do número de ligações) e podem reduzir a fragmentação;
- Adição de aditivos químicos tais como agentes surfactantes, para reduzir a energia interfacial e reduzir a tensão capilar nos poros;
- Secagem do gel em condições hipercríticas. O procedimento mais referenciado é a secagem em autoclave. Consoante o tipo de solvente utilizam-se diferentes temperaturas e pressões críticas. Neste caso a remoção do líquido dos poros a temperaturas e pressões superiores aos valores críticos impede a contracção da rede de gel e evita a fragmentação. Isto porque não vai existir distinção entre as fases líquida e de vapor: as densidades vão ser iguais, não vai existir interface líquido-vapor e não vai existir pressão capilar. Os geles secos nestas condições designam-se por "aerogeles". São hidrófobos e apresentam uma resistência mecânica suficiente para que a eliminação dos radicais orgânicos adsorvidos não provoque a sua fragmentação. Enquanto um xerogel (gel seco por eliminação gradual do meio líquido por tratamento térmico à pressão atmosférica) apresenta uma estrutura distorcida e completamente diferente da do gel inicial, um aerogel apresenta uma estrutura muito

semelhante à estrutura do gel antes de secar com valores de porosidade até 98% e caracterizam-se por apresentarem, após a secagem, um volume igual ao do “sol” inicial (situação que interessa no fabrico de moldações cerâmicas). São extremamente porosos e friáveis e têm de ser submetidos a tratamentos térmicos para aumentar a sua densidade. Este caso é o aplicado no fabrico de moldações cerâmicas, pois a operação de estabilização realiza-se a temperatura elevada (Brinker e Scherer, 1990; Iler, 1979).

3.4.2.9 Sinterização ou densificação

Para obter um material vítreo a partir de um gel é necessário elevar a temperatura para facilitar a densificação do sistema através da eliminação progressiva de poros e de grupos OH⁻ e OR. O processo de densificação de geles tem sido amplamente estudado e pode descrever-se como sendo um processo de sinterização cuja ocorrência se deve à diminuição da energia superficial do gel poroso. Vários investigadores referidos por Salvado, 1990, referem a existência de três zonas de temperatura nas quais predomina um dos mecanismos de densificação que se referem a seguir. A temperaturas inferiores a 150 °C predomina a contracção capilar que é igual a cerca de 3% da diminuição total de volume. A polimerização de condensação e a relaxação estrutural vão provocar a densificação da rede e influenciar a diminuição de volume entre 150 e 525 °C. Correspondem a cerca de 33% da contracção total e não alteram significativamente o número de coordenação original das unidades que formam a matriz. Acima de 525 °C predomina o mecanismo de sinterização viscosa que corresponde a cerca de 63% da contracção total. No entanto, as temperaturas às quais predomina um destes mecanismos dependem do tamanho dos poros e da densidade dos geles. Durante a densificação ocorrem dois processos que estão parcialmente relacionados entre si: colapso dos poros, desaparecendo os poros mais pequenos a menores temperaturas e condensação dos grupos Si-OH da superfície para formar ligações Si-O-Si.

Nas figuras 3.35 e 3.36, apresenta-se a evolução da percentagem de contracção linear e da perda em peso em função da temperatura para geles de sílica. A partir destas figuras é possível seguir a densificação do material ao longo do tratamento térmico. Esta densificação está relacionada com a eliminação de água e de álcool adsorvidos (traduzida pela acentuada perda de peso), com a remoção de orgânicos e com um processo de relaxação estrutural. A remoção de orgânicos apesar de contribuir para a perda em peso, tem associada uma percentagem de contracção não muito elevada (zona entre os 200 e 260 °C). Após a saída de água, álcool e combustão dos orgânicos, a densificação vai continuar por um processo designado de relaxação estrutural. Este processo é irreversível e envolve a reestruturação ou rearranjo de ligações (sem perdas de peso associadas ao processo) (Brinker e Scherer, 1990; Jones, 1989).

Em resumo pode dizer-se que a densificação ocorre através de 4 mecanismos que se manifestam às várias temperaturas de tratamento (Jones, 1989):

1. Temperatura muito baixa (até 150 °C) – Contracção devido às tensões capilares.

2. Temperatura baixa (de 150 a 525 °C) – Polimerização por condensação aumentando o número de cruzamentos entre ramificações
3. Perto de T_g (Temperatura de transição vítrea) – Relaxação estrutural, diminuindo o volume livre e deste modo a energia livre da rede.
4. Temperatura máxima – Sinterização viscosa com transporte de material, até obtenção do sólido denso final.

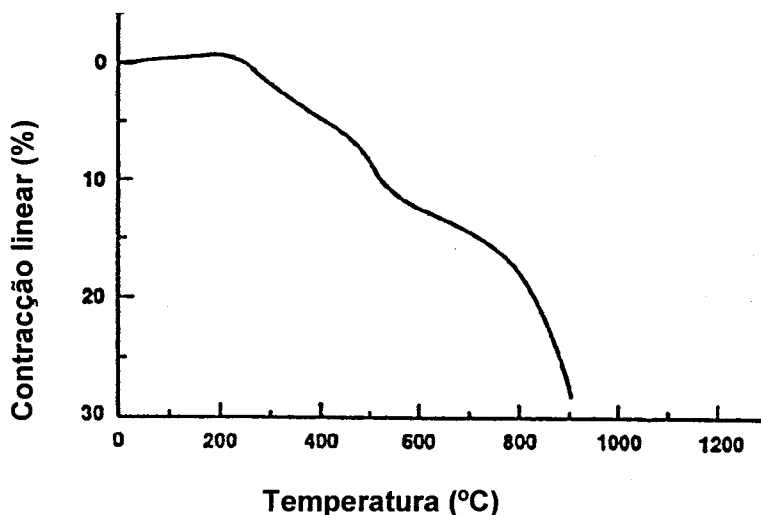


Figura 3.35 – Evolução da contração linear em função da temperatura para geles de sílica (Brinker e Scherer, 1990).

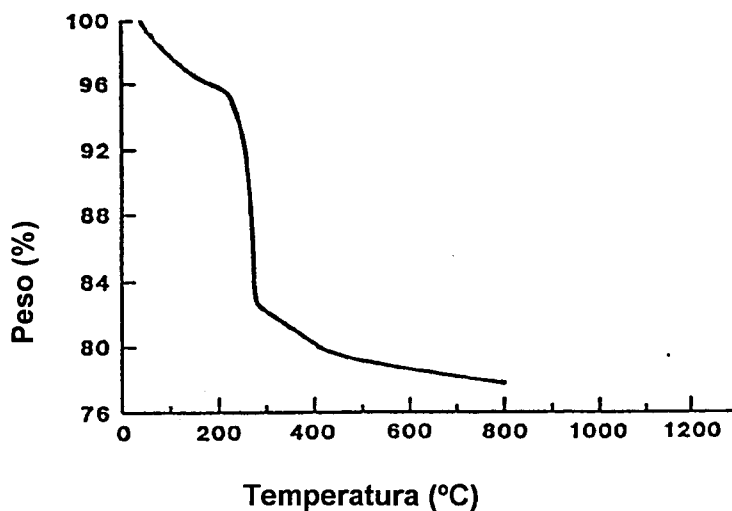


Figura 3.36 – Evolução da perda de peso em função da temperatura para geles de sílica (Brinker e Scherer, 1990).

3.4.3 Análise dos ligantes

A análise dos ligantes de silicato de etilo pode ser efectuada por vários processos: microscopia electrónica de varrimento, difracção de raios X e análise química, entre outros. O objectivo é determinar se durante os processos de fabrico há variações na composição mineralógica e química que provoquem alterações em toda a moldação.

Estudos realizados por Jones e Marquis em 1995, revelaram que nos ligantes baseados em silicato de etilo, a sílica se encontra no estado amorfo e que as etapas de queima e sinterização não alteram a forma em que a sílica se apresenta, até temperaturas da ordem de 1350°C. No entanto, esta afirmação não parece ser muito verdadeira, já que a sílica amorfa se transforma em cristobalite a cerca de 1200 °C.

A composição química do ligante também deverá ser controlada pois a presença de impurezas é de evitar já que pode afectar as reacções de hidrólise e gelificação, por alteração dos valores de pH.

3.4.4 Legislação sobre emissões de produtos nos processos de fundição de precisão

Na Europa o uso de silicato de etilo é tratado por regulamentos europeus que proibem a libertação de certos teores de vapores alcoólicos para a atmosfera. Em fundição de precisão a poluição para o ar é causada pelo álcool etílico ou isopropílico, que se evapora (Libouton, 1994a). Até agora não há legislação europeia específica para a fundição de precisão. Para contornar este problema de poluição ambiental, as empresas que lidam com esta técnica tem duas hipóteses:

- Usar sistemas baseados em água, ou
- Purificar os vapores alcoólicos que se libertam (Libouton, 1994a).

No caso do fabrico de moldações cerâmicas, conforme já foi explicado (página 82), não é viável a utilização de sistemas baseados em água, por isso é necessário purificar os vapores de álcool que se libertam. Em Inglaterra foi fixado, em 1 de Abril de 1991, como limite de emissão dos vapores de álcool etílico e isopropílico, o valor de 50 mg/m³. Na Alemanha, o valor autorizado pela T. A. Luft é de 150 mg/m³. enquanto que no resto da Europa ainda não existe legislação. O silicato de etilo é irritante para os olhos e ligeiramente irritante para a pele. Os utilizadores deste tipo de produtos devem usar luvas e óculos. Deve-se evitar respirar os vapores e assegurar uma boa ventilação extractora do local. Estes produtos são inflamáveis, por isso devem tomar-se as precauções relativas a este tipo de produtos (Libouton, 1994a). Em Portugal não existe legislação específica para a fundição de precisão, mas segundo a NP (norma portuguesa) 1796 de 1988 o teor máximo admissível de emissão de álcool etílico é de 1900 mg/m³.

3.4.5 Outros ligantes

Chakrabarti et al., 1985, desenvolveram um ligante de acetona e sílica hidratada, com um máximo de 14% de SiO_2 e 0,5% de Na. Este ligante promove também a ligação entre partículas refractárias e é mais barato que o silicato de etilo ou a sílica coloidal. É preparado a partir de silicato de sódio comercial ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, relação molar 3,3:1), H_2SO_4 , acetona e cloreto de sódio (Iler, 1979). A reacção sol gel deste ligante ao ar só ocorre ao fim de 2 a 3 dias e, em tubos fechados só ao fim de 30 dias, não se podendo por isso utilizar no fabrico de moldações cerâmicas.

As moldações cerâmicas constituídas por ligantes siliciosos reagem com as ligas de titânio vazadas devido à elevada reactividade entre o silício e o titânio. Conforme se pode analisar na figura 3.37, a linha que indica a formação de TiO_2 , está abaixo da de formação de SiO_2 o que indica que o Ti vai reagir fortemente com a sílica. Vários estudos realizados (Feagin, 1981; Matzek, 1997; Calvert, 1981) com ligantes baseados em alumina e zircónia, permitiram obter, com sucesso, peças em ligas de titânio, por vazamento destas ligas em carapaças cerâmicas obtidas com esses ligantes e utilizando como agregado refractário a zircónia. No entanto, todos os ligantes não siliciosos referidos na bibliografia são de base aquosa, daí não serem susceptíveis de utilização no fabrico de moldações cerâmicas pois o tempo de execução é demasiado elevado, o que inviabiliza a sua utilização neste processo.

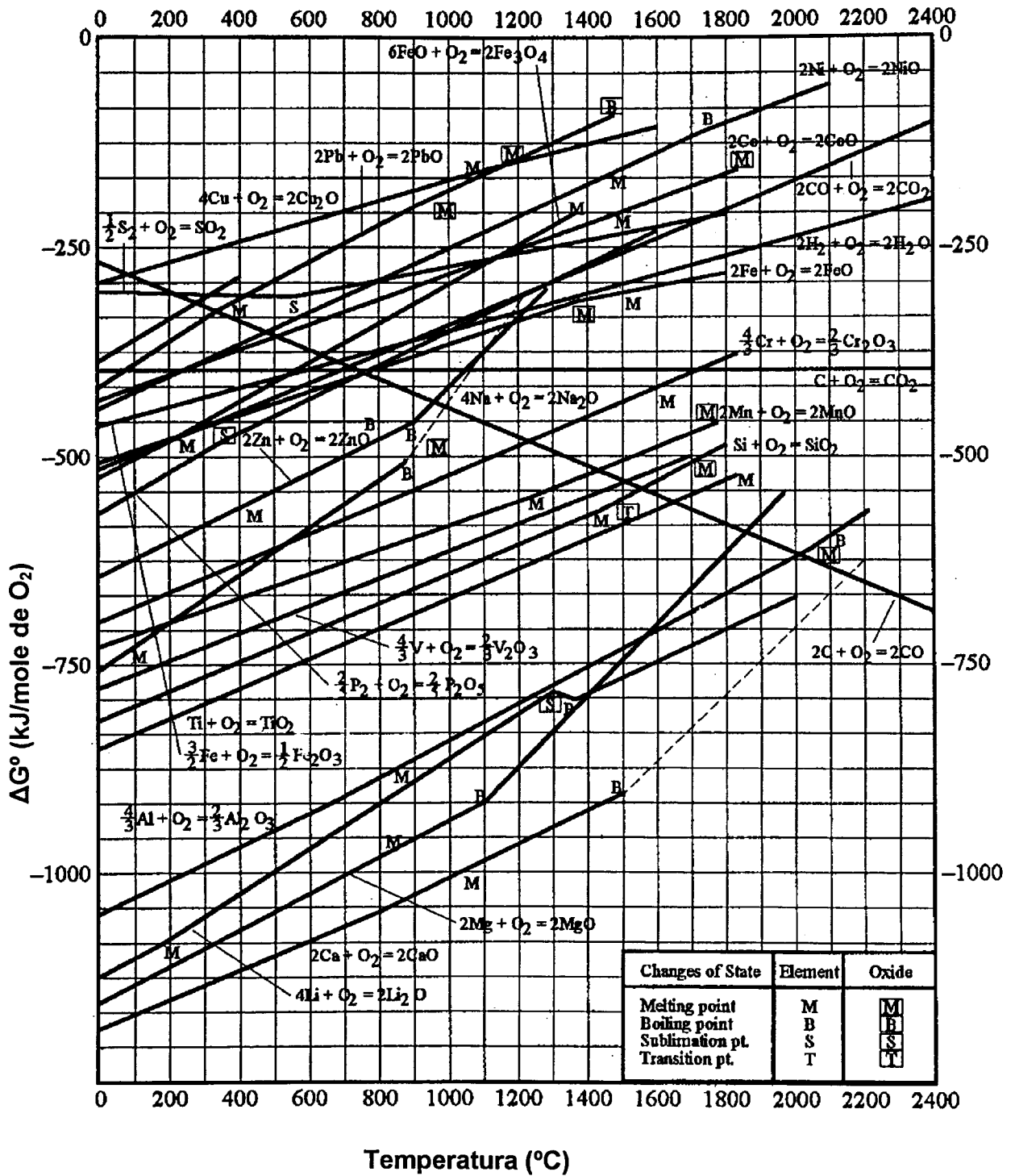


Figura 3.37 – Entalpias livres de formação de diversos óxidos em função da temperatura (Barsoum, 1997).

3.5 AGREGADOS CERÂMICOS

3.5.1 Características gerais

Os agregados refractários são as partículas cerâmicas que conjuntamente com o ligante vão constituir a barbotina, que após gelificação e sinterização dará origem à moldação cerâmica. Na escolha dos materiais cerâmicos devem ser considerados os seguintes factores (Clegg, 1980):

- Pureza,
- Refratariedade,
- Estabilidade química,
- Expansão térmica,
- Forma das partículas e sua distribuição granulométrica,
- Disponibilidade, e
- Custo.

De acordo com a pesquisa bibliográfica (Clegg, 1980; ASM, 1988; Murao e Mino, 1965; Ping, 1989) realizada verificou-se que existem vários materiais cerâmicos que podem ser utilizados. Na tabela 3.15 apresenta-se a compilação desses materiais.

Tabela 3.15 - Materiais cerâmicos que podem ser utilizados no fabrico de moldações cerâmicas (Clegg, 1980; Barsoum, 1997).

Material	Notação química	Temperatura de fusão (°C)
Magnesia	MgO	2852
Zircónia	ZrO ₂	2677
Cálcia	CaO	2927 ± 50
Zircão	ZrO ₂ .SiO ₂	2420
Zirconato de cálcio	CaO.ZrO ₂	2345
Espinela de magnésia	MgO.Al ₂ O ₃	2135
Alumina	Al ₂ O ₃	2054 ± 6
Mulite	3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	1850
Sílica fundida	SiO ₂	1723

Desde que o material seja puro, o ponto de fusão é um bom indicador para avaliar a refratariedade, pois pequenas quantidades de sais metálicos alcalinos (impurezas) diminuem o seu valor. Os refractários escolhidos devem ser estáveis, não hidratarem e não reagirem com os materiais do modelo ou do metal a vaziar. A estabilidade térmica é também importante. A expansão térmica é inevitável, no entanto, se se garantir que ela é previsível, constante e reprodutível ela pode ser contabilizada quando

se determinam as tolerâncias. A condutividade térmica da moldação cerâmica é em parte propriedade do material, mas também é função do tamanho das partículas e da sua distribuição granulométrica já que a existência de porosidade vai afectar esta propriedade. A condutividade térmica determina a velocidade de solidificação e a transferência de calor através da moldação o que pode ter influência na integridade metalúrgica da ferramenta metálica a obter (Clegg, 1980). O custo é afectado pela pureza, disponibilidade do material e tamanho das partículas cerâmicas a utilizar. O material refractário escolhido deve ter estabilidade química e térmica para evitar interacção com o metal líquido. A qualidade superficial das peças obtidas pode ser muito boa se a distribuição granulométrica for correctamente escolhida (Ping, 1989). A escolha criteriosa da distribuição granulométrica do material refractário é bastante importante uma vez que: a utilização de grãos finos faz com que a superfície da peça vazada tenha uma rugosidade baixa, no entanto, a permeabilidade decresce sendo necessário mais ligante. Consegue-se o máximo da resistência quando se misturam vários tamanhos de partículas uma vez que os espaços deixados pelas partículas grandes são preenchidos com partículas pequenas (Clegg, 1980).

A escolha dos materiais cerâmicos adaptados a este processo é uma questão de compromisso, já que devem ser dimensionalmente estáveis, resistentes ao ataque por metais líquidos e escórias e ao mesmo tempo baratos. Por isso, os mais utilizados são o zircão e os aluminossilicatos (Brinsmead, 1970). A selecção de materiais refractários de grande estabilidade térmica assegura que o molde não ficará sujeito a variações dimensionais não previstas o que traria alterações dimensionais à ferramenta final.

Neste trabalho considerou-se a disponibilidade dos materiais cerâmicos em Portugal, pois tratando-se de uma tecnologia a implementar no país, não faz sentido desenvolver formulações com matérias primas difíceis de encontrar.

3.5.2 Descrição dos principais cerâmicos

3.5.2.1 Silicato de zircónio (Zircão) - $ZrSiO_4$

É um dos cerâmicos mais utilizados devido à sua elevada refractariedade (elevado ponto de fusão), baixa expansão térmica e baixa condutividade térmica. É proveniente da Austrália, E.U.A. (Florida) e África do Sul. É um produto natural que pode ser usado calcinado ou não. É um coproduto da recuperação de minérios de titânio, tais como a ilmenite e o rutilo. É quimicamente inerte com a maior parte dos metais, escórias e vidros. Permite o vazamento de aços, ligas de titânio e superligas. Apresenta consistência de composições químicas e de pH, sendo pouco sujeito à existência de impurezas e é compatível com os diversos ligantes (Bralower, 1986; Remet, 1991; Libouton 1992a). A resistência ao choque térmico é superior às da mulite e da alumina sinterizadas (Du et al., 1999). O zircão apresenta partículas arredondadas e por isso área superficial mais baixa e menor número de pontos de contacto do que as partículas mais anisométricas. Isto garante boa reprodução dos modelos mas resistência mais baixa devido ao facto de haver poucos pontos de contacto.

3.5.2.2 Aluminossilicatos

Os aluminossilicatos são agregados refractários obtidos pela calcinação de argilas (por exemplo, silicato de alumínio hidratado – caulinite $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) a 1525 °C. Esta calcinação converte a argila numa mistura de cristais de mulite e sílica vítrea amorfa (nalguns casos pode aparecer uma pequena quantidade de sílica sob a forma de cristobalite). Dependendo dos fornecedores, aparecem com diferentes nomes comerciais (moločite, cerametal, valerite, etc.). Apresentam baixo teor em óxido de ferro, o qual se encontra uniformemente distribuído. A baixa expansão térmica uniforme dos aluminossilicatos dá-lhes excelente resistência ao choque térmico enquanto que a textura das partículas dá bom ancoramento ou ligação química. Têm baixos teores em elementos fundentes do tipo óxidos de sódio e potássio os quais reduzem a refractariedade. São quimicamente inertes até 1500-1600 °C, e físico-química e dimensionalmente estáveis até 1700-1800 °C, no entanto, apresentam a desvantagem de reagirem com o Ti (UCPI, 1994; IMC Alusil 46; ECC International, 1991; Foundry Trade Journal, 1987).

3.5.2.3 Sílica fundida – SiO_2

É obtida através da fusão eléctrica do quartzo a temperaturas acima de 2000 °C. É utilizada em fundição de precisão porque tem excelente resistência ao choque térmico, elevada pureza, grande consistência de composições químicas, características ferromagnéticas muito baixas, estabilidade a temperaturas elevadas (até 1000 °C), menos de metade da expansão térmica dos aluminossilicatos, densidade baixa, e baixo coeficiente de expansão térmica (Libouton, 1992b). Reage com o Ti.

3.5.2.4 Titania – TiO_2

Na indústria cerâmica a titania é normalmente utilizada para colorir as pastas cerâmicas. No entanto, no fabrico de moldações cerâmicas, e segundo um estudo de Ping em 1989, este cerâmico é utilizado em diversas formulações uma vez que, permite manter as partículas em suspensão durante a fase de fabrico da barbotina e enquanto ocorre a reacção sol-gel. A titania sofre uma transformação de fase passando de anatase a rutilo à temperatura de 780 °C, para a titania pura. Dependendo do tipo e quantidade de aditivos, método de preparação dos pós e atmosfera, esta temperatura pode variar de 400 a 1200 °C (Yang e Ferreira, 1998).

3.5.3 Resumo das principais propriedades

Na figura 3.38 apresenta-se um gráfico que indica a evolução das variações dimensionais, com a temperatura, para os diversos materiais cerâmicos utilizados no fabrico de moldações cerâmicas e na tabela 3.16 apresenta-se um resumo das propriedades e características dos principais materiais cerâmicos, utilizados no fabrico de moldações cerâmicas. Os valores apresentados são valores médios das várias referências bibliográficas.

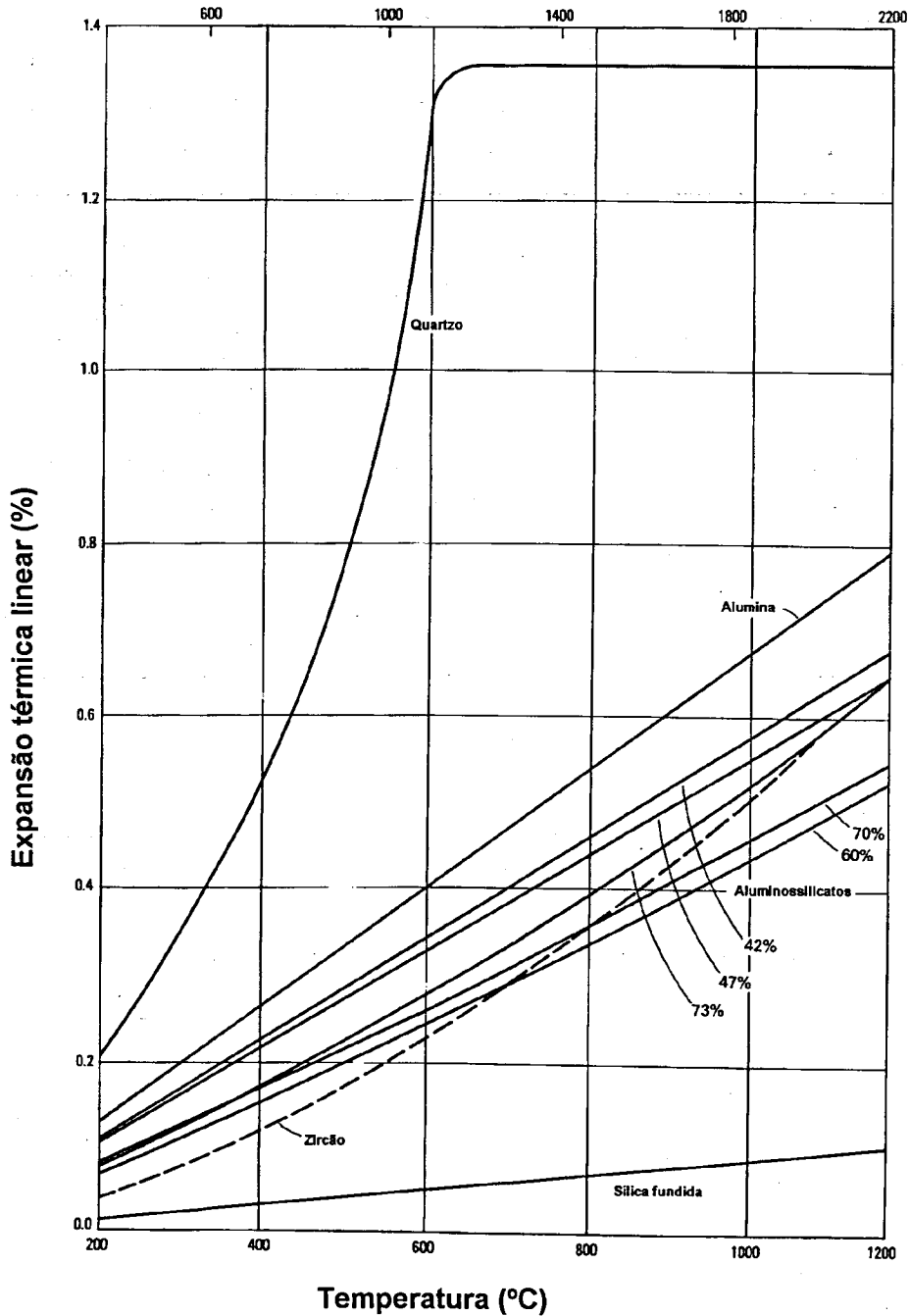


Figura 3.38 – Variação da expansão térmica linear, com a temperatura, dos materiais cerâmicos utilizados no fabrico de moldações cerâmicas (ASM, 1988).

Tabela 3.16 – Resumo das principais propriedades dos materiais cerâmicos a utilizar no fabrico de moldações cerâmicas (Miyayama et al., 1991; Brands e Brook, 1992; Remet, 1991; ECC International, 1991; UCPI, 1994; ASM, 1988; Barsoum, 1997; Richerson, 1992).

	Alumina Al ₂ O ₃	Zircão ZrSiO ₄	Silica fundida SiO ₂	Titania TiO ₂	Aluminossilicatos (misturas de mullite e silica amorfa)		
					Molochite	Cerametal	Valerite
Temperatura de fusão (°C)	2015 a 2050	2100 a 2550	1710 a 1723	1855			Alusil 46
Densidade Real/Aparente (g/cm ³)	3,95 a 3,97	4,5 a 4,72, 6,4 a 2,8	2,16 a 2,32		2,4 a 2,9	2,70 a 2,45H, 38	2,7
Conductividade térmica à temperatura de x °C (W/m.K)	39 a 20 9,2 a 600 5,9 a 1400 4,5 a 1600	6,1 a 100 4,2 a 800 4,0 a 1400	1,5 a 20 2,5 a 1600	7,14	Mullite 7,1 a 25 4,0 a 800 3,8 a 1400	Mullite 7,1 a 25 4,0 a 800 3,8 a 1400	Mullite 7,1 a 25 4,0 a 800 3,8 a 1400
Coefficiente de expansão térmica até x°C (x 10 ⁻⁴)	7,6 até 500 8,5 até 1000 8,9 a 9,1 até 1400	3,8 a 500 4,6 a 1000 5,3 a 1500	0,5 a 0,6 a 1000	10,4 (// eixo c) 7,4 (pp eixo c) 8,4 a 300	4,44 de 20 a 1000 5,9 até 1000	5,5 até 1000	5,6 até 1000
Resistência mecânica (MPa)	Compressão 2940 a 20°C 48 a 1600°C Corte 203 a 20°C 23 a 1500°C	Corte 60 a 20°C 16 a 1300°C		Compressão 800 - 940			
Composição química média (%)	99,5 Al ₂ O ₃ 0,06 SiO ₂ 0,06 Fe ₂ O ₃ 0,02 Na ₂ O	2,0 Al ₂ O ₃ (máx) 33,0 SiO ₂ 0,05 Fe ₂ O ₃ (máx) 0,02 Na ₂ O 0,02 CaO 0,02 K ₂ O 0,02 MgO 0,35 TiO ₂ (máx) 65 a 66 ZrO ₂ 1,5 HfO ₂	Al ₂ O ₃ <0,1 SiO ₂ >99,8 Fe ₂ O ₃ <0,035 Na ₂ O <0,005 CaO <0,01 K ₂ O <0,01 MgO <0,01 TiO ₂ <0,015		42,5 Al ₂ O ₃ 54,5 SiO ₂ 1,1 Fe ₂ O ₃ 0,10 Na ₂ O 0,06 CaO 2,0 K ₂ O 0,30 MgO 0,07 TiO ₂	40 a 42 Al ₂ O ₃ 53 a 55 SiO ₂ 1,6 TiO ₂ 1,6 Fe ₂ O ₃ 0,4 CaO+MgO 0,4 Na ₂ O+K ₂ O	44 a 48 Al ₂ O ₃ 50 a 56 SiO ₂ 1,5 TiO ₂ (máx) 1,5 Fe ₂ O ₃ (máx) 0,8 CaO+MgO (máx) 0,5 Na ₂ O+K ₂ O (máx)
Constituintes mineralógicos		Zircão 97% (min) Kyanite <2% Rutilo <0,35% Fe ₂ O ₃ <0,04% Silica livre <0,1% Alumina <1%			55 % Mullite 3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ 45% Silica vítreo amorfa	50 % Mullite 3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ 25% Silica vítreo amorfa 25% Cristobalite	62 % Mullite 8% Cristobalite 40 % Silica vítreo amorfa
Porosidade (%)					8	4	
Dureza (Mohs)		7,0 a 7,5			7 a 8		
pH	8,5 a 8,9	5,5 a 7,5	6,0 a 7,5	Angular	6,5 a 7,8		6,5
Forma dos grãos	Angular	Redondos					
Distribuição granulométrica (mesh)	80 a 220	100 a -325	30 a -200	Angular -200	-8 a -325	-8 a -200	-16 a -200 -16 a -325

3.6 EXEMPLOS DE FORMULAÇÕES

3.6.1 Descrição das formulações encontradas na bibliografia

Nas tabelas seguintes (3.17 a 3.25) apresentam-se as formulações recolhidas através da bibliografia consultada, para o fabrico de moldações cerâmicas. A sua apresentação tem como objectivo salientar o facto de existirem muitas lacunas na descrição técnica do modo de obtenção de moldações cerâmicas, tais como indicação das proporções de mistura dos diversos componentes, granulometrias utilizadas, catalisadores, tempos e temperaturas de sinterização, etc., o que reforça ainda mais a necessidade e interesse deste estudo.

Tabela 3.17 – Formulação segundo Ping, 1989 – moldações compósitas.

Agregado cerâmico:
Barbotina que define a face da ferramenta - Mistura de molochite e rutilo com a seguinte composição:
Al_2O_3 – 69,6%
SiO_2 – 25,4%
Fe_2O_3 – 1,36%
TiO_2 – 2,8%
$\text{CaO} + \text{MgO}$ – 0,62%
$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ – 0,13%
“Back-up” - Chamote
Ligante:
Não é indicado.
Endurecimento do “back-up” é realizado com um ligante à base de fosfatos.
Catalisador:
MgO
Sinterização:
Não são indicadas as condições utilizadas.

Tabela 3.18 – Formulação segundo Murao e Mino, 1965 – moldações compósitas.

Agregado cerâmico:
Barbotina que define a superfície da ferramenta: 85% de farinha de zircónio e 15% de areia de zircónio. “Back-up” – Chamote com cerca de 8% de H ₂ O
Ligante:
Não indica qual é o utilizado. Proporção de 1 l de ligante para 5,2 kg de agregado refractário. Endurecimento do “back-up” – Com CO ₂ .
Catalisador:
Não é indicado.
Sinterização:
Sinterização do “back-up” durante 1,5 h a 870 °C. A queima da face é realizada com uma tocha de propano.

Tabela 3.19 – Formulação segundo Foundry, 1971.

Agregado cerâmico:
1. Areia de sílica + zircão + chamote + alumina. 2. 75 % zircão + 25 % mulite calcinada.
Ligante:
1. Synasol híbrido P 18. Proporção de 1 l de ligante/4 kg de agregado refractário. 2. Silicato de etilo P20.
Catalisador:
Acetato de amónia ou hidróxido de amónia 0,154 g de NH ₄ OH/l de ligante.
Sinterização
4 a 6 h a 980 °C.

Tabela 3.20 – Formulação segundo ASM, 1988.

<p>Agregado cerâmico: 75% zircão + 25% mulite calcinada. “Back-up” – Chamote aluminosa e silicato de sódio.</p>
<p>Ligante: Não diz qual é. Proporção de 0,9 kg de agregado refractário/l ligante.</p>
<p>Catalisador: Não é indicado.</p>
<p>Sinterização: Moldações compósitas: 4 a 6 h a 650 °C. Moldações bloco: 4 a 6 horas de 815 a 980 °C.</p>

Tabela 3.21 – Formulação segundo Monsanto, 1984

<p>Agregado cerâmico: 1. 100% molochite. 2. 50% farinha de zircão + 50% areia de zircão. 3. 100% mulite.</p>
<p>Ligante: Silester AR. Proporção de 3,5 a 5,5 kg de agregado refractário/l de ligante.</p>
<p>Catalisador: Solução de acetato de amónia (260 g em 140 ml de H₂O). Proporção de 4% em peso face ao ligante.</p>
<p>Sinterização: 900 a 1000 °C.</p>

Tabela 3.22 – Formulação segundo UCPI – Processo Romicast.

Agregado cerâmico:
<ol style="list-style-type: none"> 1. Zircão. 2. Alumina calcinada. 3. Alumina electrofundida. 4. Mulite electrofundida. 5. Sílica electrofundida.
Ligante:
<p>Não diz qual é mas indica a proporção:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 0,16 a 0,17 l de ligante/kg de agregado cerâmico. 2. 0,19 a 0,21 l de ligante/kg de agregado cerâmico. 3. 0,19 l de ligante/kg de agregado cerâmico. 4. 0,19 a 0,20 l de ligante/kg de agregado cerâmico. 5. 0,23 a 0,25 l de ligante/kg de agregado cerâmico.
Catalisador:
Não é indicado.
Sinterização:
Não são indicadas as condições utilizadas.

Tabela 3.23 – Formulação segundo Libouton, 1994b.

Agregado cerâmico:
<ol style="list-style-type: none"> 1. 100% molochite ou 100% silimanite. 2. 60% zircão + 40% molochite. <p>“Back-up” – Chamote endurecida com CO₂.</p>
Ligante:
<p>Não indica qual é o utilizado.</p> <p>Proporção de 3 a 3,5 kg de agregado refractário/ l de ligante.</p>
Catalisador:
<p>Pó de MgO calcinado (não indica proporção).</p> <p>Solução de “piperidine” a 50% na proporção de 8% em volume face ao ligante.</p>
Sinterização:
1000 °C durante 8 horas (dependendo do tamanho da moldação, mas no mínimo 1 h).

Tabela 3.24 – Formulação segundo Ranson & Randolph.

Agregado cerâmico:
Agregado “refractomix”.
Ligante:
Não indica qual é. Proporção de 1l de ligante/10 kg de agregado cerâmico.
Catalisador:
Solução a 75% de carbonato de amónia. Proporção de 30 ml/l de ligante.
Sinterização:
650 a 980 ° C durante 1 h por cada 25 mm de espessura.

Tabela 3.25 – Formulação segundo Libouton.

Agregado cerâmico:
40% Zircão – 200 mesh + 20% Zircão areia + 20% Molochite 30/80 mesh + 20% Molochite 16/30 mesh.
Ligante:
Silester AR (Silester OS hidrolisado). Proporção de 1l de ligante/3 a 3,5 kg de agregado cerâmico.
Catalisador:
Não indica.
Sinterização:
Não indica as condições utilizadas.

3.7 CARACTERIZAÇÃO DAS MOLDAÇÕES CERÂMICAS

A determinação de propriedades de moldações cerâmicas não aparece descrita na bibliografia. Apenas foram encontrados dois estudos realizados, um por Clegg em 1980 e outro por Bulankin e Vozzhin em 1975, os quais descrevem algumas propriedades obtidas sobre várias formulações de moldações cerâmicas testadas, nomeadamente, resistência à compressão, resistência à tracção, condutividade térmica e permeabilidade. Não descrevem, no entanto, como foram realizados esses ensaios. Por isso, estes resultados não são apresentados já que não podem servir de comparação com os ensaios que vão ser realizados.

Capítulo 4

PRODUÇÃO DE FERRAMENTAS METÁLICAS

Capítulo 4 – PRODUÇÃO DE FERRAMENTAS METÁLICAS

4.1 PRODUÇÃO DE FERRAMENTAS METÁLICAS - QUE POSSIBILIDADES?

O processo de fabrico de ferramentas através de moldações cerâmicas permite obter por fundição, ferramentas metálicas em praticamente todo o tipo de metais. Como exemplos podem citar-se:

- Moldes para injeção de solas de sapatos – Ferro fundido,
- Moldes para injeção de plásticos (pequenas séries) – Ligas de zinco (por exemplo, zamak),
- Matrizes para forjamento – Aços de ferramentas,
- Moldes para o fabrico de peças em vidro – Ligas de alumínio,
- Coquilhas para vazamento de latão – Ligas de Cu-Be, etc..

Neste trabalho serão apenas estudadas as ligas de Cu-Be de fundição uma vez que são as mais adequadas para o fabrico de moldes ou insertos de moldes, para a injeção de plásticos a partir de moldações cerâmicas por possuírem elevada condutividade térmica e serem fáceis de processar por fundição.

4.2 AS LIGAS DE Cu-Be EM FUNDIÇÃO

4.2.1 Principais características

As ligas de Cu-Be apresentam as seguintes características (Harkness et al., 1990; Mast, 1970; Berylco):

- Elevada fluidez: Permite a reprodução de pormenores e obtenção de paredes finas. Esta característica é a que determina o facto das ligas de Cu-Be serem muito usadas na obtenção directa por vazamento em moldações cerâmicas de precisão, de ferramentas metálicas para injeção de plásticos.
- Excelente vazabilidade: Estas ligas não necessitam de equipamentos de fusão especiais, podendo ser fundidas em fornos a gás ou outros e usando refractários de vários tipos. Mesmo pequenas fundições podem adaptar-se facilmente ao vazamento de ligas de Cu-Be.
- Acabamento: As peças vazadas exibem um acabamento superficial excelente. Obviamente, que quanto menor for a rugosidade do material da moldação onde se vaza a liga de Cu-Be mais lisa será a superfície da peça metálica obtida. O metal líquido é bastante fluído às temperaturas de vazamento e solidifica numa estrutura densa (sem porosidades) e de grão fino. As superfícies polidas não necessitam de tratamentos posteriores de cromagem e niquelagem, mas apenas polimento para obtenção de uma superfície brilhante.
- Resistência à corrosão: As ligas de Cu-Be tem resistência à corrosão igual ou superior à do cobre puro. A maior parte dos plásticos, lubrificantes, silicones e outros materiais não atacam estas ligas. Também resistem bastante bem a ambientes marítimos e atmosferas industriais

ácidas ou alcalinas. A presença de um filme de óxido superficial bastante aderente às peças de Cu-Be garante lubrificação natural e também resistência à corrosão.

- Possibilidade de sofrer tratamento térmico para melhoria das propriedades mecânicas. Após vazamento podem sofrer dois tipos de tratamentos térmicos:
 - Tratamento de solubilização (homogeneização) e têmpera, seguido de envelhecimento. Obtêm-se as propriedades mecânicas máximas que podem atingir valores de dureza de 38 a 47 HRC e tensões limite elástico de 1070 MPa. Quanto mais elevado é o teor em Be melhor é a resposta ao envelhecimento (até teores máximos de cerca de 2,8% de Be), ou
 - Endurecimento através de tratamento térmico a baixas temperaturas (isto é, sofrem apenas envelhecimento). Obtêm-se também um aumento de propriedades mecânicas, mas cerca de 30% inferior ao conseguido com o tratamento térmico anterior.
- Excelente condutividade térmica: A condutividade térmica das ligas de Cu-Be (de 90 a 250 W/mK) é cerca de 3 a 10 vezes superior à do aço de ferramentas (cerca de 25 W/mK) e semelhante à do alumínio (155 W/mK). Esta propriedade é bastante importante, uma vez que vai permitir a redução dos ciclos, de tempo de injeção para obtenção de peças em plástico, ou de outros processos de fabrico (forjamento, embutidura, etc).
- Estabilidade dimensional: As ligas de Cu-Be não sofrem transformações polimórficas às temperaturas de trabalho por isso, as ferramentas fabricadas com estas ligas exibem elevada estabilidade dimensional.
- Excelente resistência ao choque térmico: É determinante na duração das ferramentas. Como a resistência ao choque térmico é elevada, os moldes têm uma “vida longa”.
- Excelente resistência à abrasão, erosão e boa tenacidade: As ligas de Cu-Be aliam a uma elevada dureza, uma tenacidade elevada. Consoante a aplicação da ferramenta, estas ligas podem ser tratadas termicamente de modo a obter uma determinada dureza ou tenacidade, o que permite uma utilização prolongada dos moldes.
- Boa resistência ao desgaste (em contacto com o aço podem ser usadas sem lubrificação).
- Boa resistência ao impacto (é importante no caso do fecho de máquinas de injeção de plásticos de elevada pressão).
- Fácil maquinagem (sobretudo antes do tratamento térmico de envelhecimento).
- Possibilidade de soldadura por diversos processos.
- Fácil de revestir por técnicas de electrodeposição, sem afectar as propriedades físicas.
- Valor de revenda elevado, quando comparado com outras ligas.

É evidente que todos estes pontos favoráveis para utilização de ligas de Cu-Be no fabrico de ferramentas por fundição de precisão podem ser confrontados com algumas características desfavoráveis tais como:

- Custo bastante elevado (cerca de 30 €/kg) em comparação com o aço de ferramentas (cerca de 3,5 €/kg).
- Necessidade de cuidados especiais durante as operações de fusão e vazamento de modo a evitar a inalação de Be, já que o contacto com este elemento pode causar problemas pulmonares e de irritação de pele.

No entanto, há determinadas vantagens que quando comparadas com o fabrico tradicional de moldes em aço de ferramentas devem ser realçadas:

- Ausência de canais de refrigeração, devido à sua elevada condutividade térmica.
- Ausência quase total de operações de maquinaria, pois as formas saem directamente de fundição.
- Ciclos de produção mais curtos, devido à melhor condutividade térmica.

4.2.2 Composição química

As ligas de Cu-Be usadas em fundição possuem teores em Be que se situam entre os 0,45 e 2,85%, podendo ser divididas em dois grupos: as de elevada condutividade (com teores de Be até cerca de 0,8%) e as de elevada resistência (com 0,8 a 2,85% de Be). O teor em Be é determinante, já que teores elevados deste elemento originam temperaturas de vazamento mais baixas, melhor fluidez e resistências mecânicas mais elevadas. Em contrapartida, o custo destas ligas torna-se mais elevado. De uma forma geral, as ligas de Cu-Be de fundição e de elevada resistência podem conter ainda titânio (Ti), cobalto (Co) ou níquel (Ni). Estes elementos promovem a afinação de grão durante o vazamento, impedem o seu crescimento durante a homogeneização, e reduzem a possibilidade de amaciamento da liga devido a sobreenvelhecimento. O Co é o elemento mais frequentemente empregue, pois para além dos efeitos já referidos, promove o aparecimento de uma fase resistente ao desgaste, a qual é responsável pelo aumento da vida das ferramentas (moldes para injeção de plásticos e coquilhas para vazamento de latão). A presença de silício (Si) nas ligas de fundição, em teores de 0,20 a 0,35%, tem como objectivo aumentar a fluidez do metal fundido. Este aspecto é extremamente importante na produção de moldes metálicos para injeção de plásticos, quando estes apresentam pormenores muito finos, os quais serão devidamente reproduzidos se a liga possuir este elemento (Harkness et al., 1990). A composição química das ligas de Cu-Be comerciais é indicada na tabela 4.1. Adoptou-se a designação segundo as normas americanas ASTM (American Society for Testing Materials), devido à ausência de norma portuguesa.

A existência de outros elementos químicos em teores superiores aos definidos para cada liga tem consequências nas suas propriedades (por exemplo, geralmente, a condutividade eléctrica diminui com o aumento de outros elementos de liga). Um alto teor em ferro (Fe) aumenta o carácter magnético das ligas de Cu-Be, enquanto que elevados teores em estanho (Sn), zinco (Zn) ou chumbo (Pb) causam fragilidade a quente. Elevados teores em crómio (Cr) diminuem a resposta ao envelhecimento. Na tabela 4.6, que se encontra no ponto 4.2.5.4 deste capítulo, indicam-se, os teores máximos admissíveis de cada elemento químico para cada liga de fundição.

Tabela 4.1 - Composição química das ligas Cu-Be comerciais utilizadas em fundição (Harkness et al., 1990; Dunlevey, 1990).

Composição química (% em peso)					
Designação segundo norma ASTM	Be	Ni	Co	Si	Cu
Ligas de elevada condutividade					
C 81 800	0,30-0,55	0,20(máx.)	1,40-1,70	0,15(máx.)	Restante
C 82 000	0,45-0,80	0,20(máx.)	2,40-2,70	0,15(máx.)	Restante
C 82 200	0,35-0,80	1,0-2,0	0,20	0,15(máx.)	Restante
Ligas de elevada resistência					
C 82 400	1,65-1,75	0,10(máx.)	0,20-0,40	0,20-0,35	Restante
C 82 500	1,90-2,15	0,20(máx.)	0,35-0,70	0,20-0,35	Restante
C 82 600	2,25-2,45	0,20(máx.)	0,35-0,70	0,20-0,35	Restante
C 82 800	2,50-2,85	0,20(máx.)	0,35-0,70	0,20-0,35	Restante

4.2.3 Tratamento térmico

O diagrama de equilíbrio binário completo e diagramas parciais das ligas Cu-Be estão representados nas figuras 4.1 e 4.2, respectivamente. Na tabela 4.2 apresentam-se as diferentes fases existentes no diagrama de equilíbrio bem como a sua composição química em % em peso de Be. A fase α tem uma estrutura cúbica de faces centradas (CFC), após solubilização. O parâmetro de malha "a" é de 0,357 nm (até teores de 2,2% de Be em solução sólida) passando a 0,361 nm após endurecimento por precipitação (envelhecimento), o que origina uma dilatação volumica de cerca de 0,2%.

Tabela 4.2 – Fases do diagrama de equilíbrio das ligas Cu-Be e sua composição química (ASM, 1992).

Fase	Composição (% em peso de Be)
<i>Cu</i> (α) ou α	0 a 2,2
β	4,3 a 9,8
γ	10,3 12,4
δ	20,4 a 38,5
<i>Be</i> (β)	40,4 a 100
<i>Be</i> (α)	57,5 a 100

Be-Cu

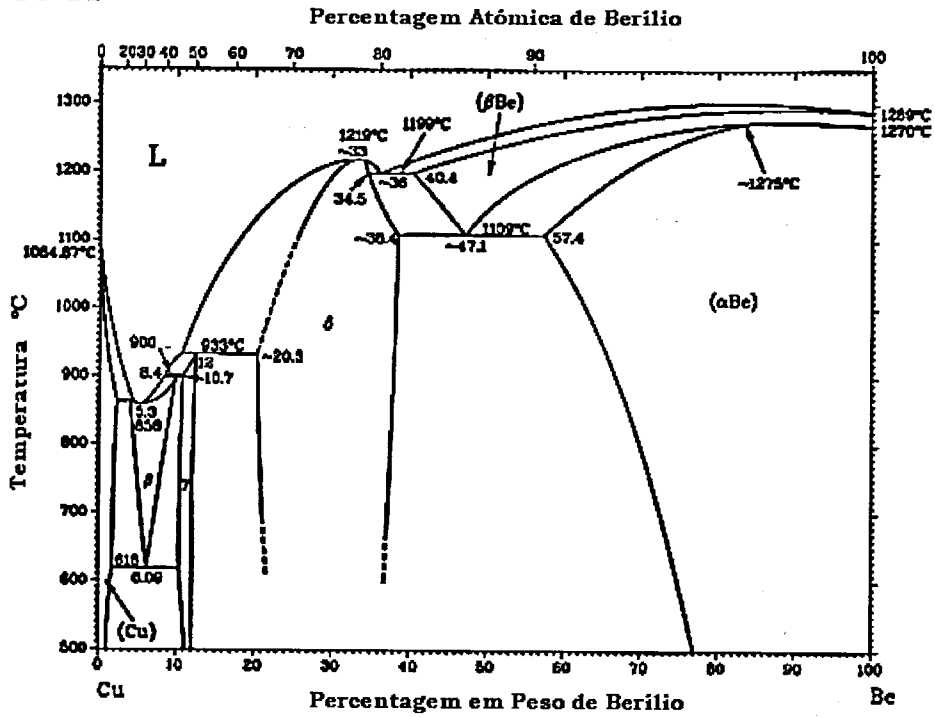
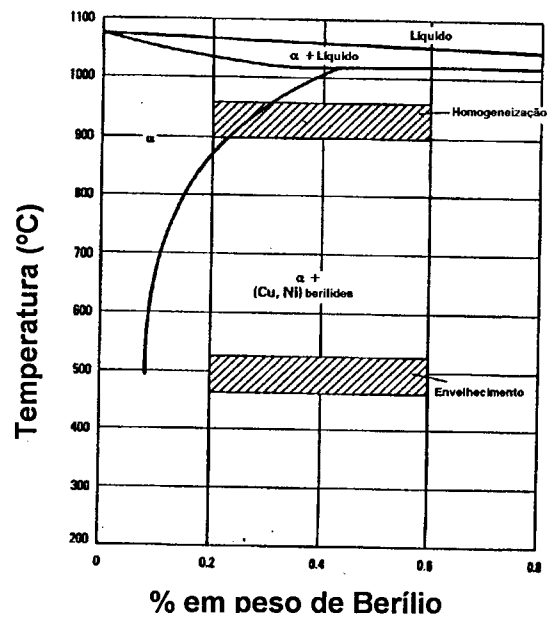
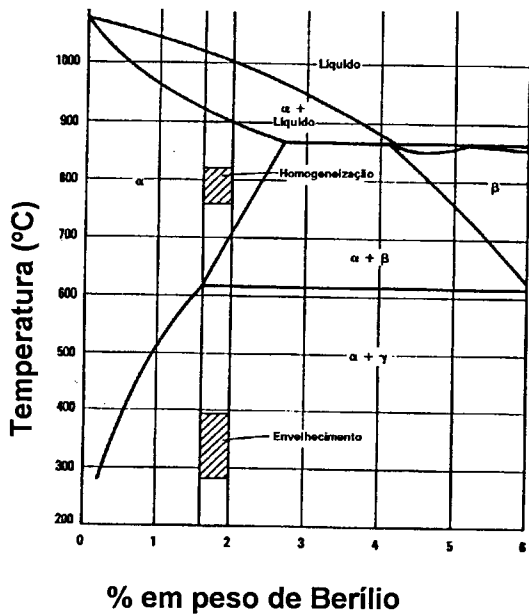


Figura 4.1 - Diagrama de equilíbrio das ligas de Cu-Be (ASM, 1992).



a) Composições para as ligas de fundição de elevada resistência (1,6 a 2,0% de Be).

b) Composições para as ligas de fundição de elevada condutividade (0,2 a 0,6% de Be).

Figura 4.2 - Diagramas de equilíbrio parciais para as ligas Cu-Be de fundição com indicação dos intervalos de temperatura a que devem ser realizados os tratamentos térmicos (Harkness et al., 1990).

A sombreado estão assinaladas, as gamas de temperaturas às quais devem ser realizados os tratamentos de homogeneização (solubilização - temperaturas mais elevadas) e envelhecimento (temperaturas mais baixas) para os dois tipos de ligas de fundição. É de salientar que estes diagramas parciais diferem entre si na localização das linhas limite de solubilidade dos vários campos, pois a presença de elementos de liga, para além do Be, afecta a sua posição. Por exemplo, as ligas de elevada condutividade térmica apresentam teores elevados de Co (tabela 4.1) o que faz deslocar as linhas limite de solubilidade das diferentes fases do diagrama de equilíbrio para a esquerda.

O diagrama de equilíbrio da figura 4.1 mostra que a solubilidade no estado sólido do Be na matriz α de cobre (estrutura CFC), diminui de cerca de 2% até zero, à medida que a temperatura baixa, fazendo com que as ligas de Cu-Be sejam susceptíveis de endurecimento por precipitação. Este tratamento térmico de endurecimento divide-se em duas fases: a homogeneização e o envelhecimento.

4.2.3.1 Homogeneização

A primeira fase consiste num tratamento de solubilização (homogeneização) realizado entre 750 e 825 °C, seguido de arrefecimento rápido. O objectivo desta fase é reduzir a segregação química e eliminar estruturas heterogéneas resultantes de elevadas velocidades de solidificação, através da dissolução da máxima quantidade possível de berílio, por forma a obter, à temperatura ambiente, uma solução sobressaturada neste elemento. A têmpera em água é o meio mais comum para rapidamente arrefecer a liga, obrigando o Be a ficar retido em solução sólida. Contudo, devido à complexa geometria de algumas peças vazadas, poderá ser necessário realizar o arrefecimento em óleo ou mesmo ao ar, afim de evitar empenos ou fissuração. Qualquer atraso nesta operação origina arrefecimentos mais lentos podendo promover a precipitação. A precipitação dá-se rapidamente a temperaturas elevadas afectando significativamente as propriedades obtidas após o envelhecimento. O tempo necessário para a homogeneização varia com o grau de homogeneização pretendido, estando geralmente compreendido entre 3 e 10 horas. É normalmente realizado acima da temperatura eutectóide (618 °C) e até cerca de 50 °C abaixo da linha de solidus (ver figura 4.2 a) (Harkness et al., 1990; Berylco; ASM, 1992; ASM, 1986).

- Efeito do tempo: O tempo de aquecimento necessário (1/2 a 1 h por 25 mm de espessura) para o tratamento térmico de homogeneização depende da quantidade de fase rica em berílio a dissolver. A dissolução desta fase deve ser completa para se obter a máxima resistência após envelhecimento. Nos produtos vazados, a estrutura "bruta de vazamento" contém geralmente uma grande quantidade de micro-segregações na estrutura dendrítica. É então necessário que as peças vazadas sejam aquecidas durante um período de tempo suficiente para homogeneizar a estrutura (3 h no mínimo). Contudo, um tempo prolongado de homogeneização a uma dada temperatura não aumenta a dissolução de berílio, podendo promover um crescimento indesejado de grão.

- Efeito da temperatura: Um controle rigoroso da temperatura é extremamente importante, uma vez que pequenas variações afectam o tempo necessário para se desenvolverem as propriedades máximas. Temperaturas mais elevadas diminuem os valores das propriedades obtidas, originam crescimento exagerado de grão e o sobreaquecimento pode mesmo induzir a fusão de alguns constituintes, diminuindo a ductilidade da liga. Tratamentos abaixo da temperatura indicada resultam numa dissolução insuficiente da fase rica em berílio, o que origina durezas mais baixas após envelhecimento. Baixas temperaturas de solubilização dão origem a estruturas de grão fino, todavia se a temperatura for demasiado baixa para que haja dissolução da fase rica em berílio, a resposta ao envelhecimento será afectada, anulando-se os benefícios conseguidos pela obtenção de um tamanho de grão pequeno. Por esta razão, não se conseguem obter, para a maioria das ligas de Cu-Be, tamanhos de grão abaixo de 15 μm (Harkness et al., 1990; ASM, 1986).
- Efeito da oxidação: Durante a solubilização ao ar ou em atmosfera oxidante poderão ocorrer dois tipos de oxidação (Harkness et al., 1990; ASM, 1986):
 1. Nas ligas de elevado teor em berílio forma-se uma camada de óxido contínua e tenaz, que apesar de não afectar significativamente as propriedades mecânicas do material envelhecido, é bastante abrasiva, causando desgaste às ferramentas e moldes, devendo por isso ser removida.
 2. Nas ligas de baixo teor em berílio formam-se óxidos pouco aderentes que não evitam a oxidação interna. Nestas ligas além do efeito abrasivo do óxido, há também uma diminuição das propriedades mecânicas. Este facto deve-se à oxidação interna da camada superficial, a qual reduz a espessura da secção efectiva do material.

4.2.3.2 Envelhecimento

O tratamento de envelhecimento (segunda fase do tratamento térmico) consiste no reaquecimento do material homogeneizado a uma temperatura abaixo da temperatura de solidus, durante um período de tempo suficiente para nuclear e fazer crescer os precipitados ricos em Be, os quais são os responsáveis pelo aumento significativo da resistência mecânica da liga. Contudo, deve ter-se em atenção que o tempo de estágio não deve ser muito prolongado, pois pode correr-se o risco de os precipitados se tornarem incoerentes (estáveis) com a matriz, o que reduziria bastante as propriedades mecânicas. O endurecimento estrutural é obtido quando a liga tenta voltar ao seu estado de equilíbrio, isto é, aparecimento das fases α e γ , as quais resultam da transformação eutectóide da fase β (figura 4.1). Com o arrefecimento rápido da homogeneização evita-se a precipitação das fases α e γ , favorecendo-se a precipitação durante o envelhecimento, de diferentes tipos de fase γ . Para a obtenção das propriedades máximas no final do envelhecimento, a estrutura da liga deverá ser constituída apenas por fase α e pela fase metaestável γ' (Harkness et al., 1990; ASM, 1986). A sequência de precipitação durante o envelhecimento é a seguinte (ASM, 1986):

Solução sobressaturada → Zonas Guinier-Preston → γ'' → γ' → γ

Durante o endurecimento por envelhecimento, dependendo da combinação tempo/temperatura, a fase γ de equilíbrio tanto se pode desenvolver homoganeamente na matriz (fase α) bem como heterogeneamente nas fronteiras de grão. Esta fase (γ') é parcialmente coerente com a matriz de cobre (fase α). A passagem de parcialmente coerente para precipitação sob a forma de precipitados incoerentes (γ) é acompanhada de uma perda de tensões de coerência e de uma diminuição de resistência da liga, ocorrendo sobreenvelhecimento.

Para as ligas de elevada resistência, o envelhecimento é realizado a temperaturas entre 260 a 400 °C durante 30 minutos a 5 horas. As ligas de elevada condutividade envelhecem a temperaturas de 425 a 565 °C, com estágios de 30 minutos a 8 horas. Os ciclos de tempo/temperatura aconselhados para obtenção das máximas propriedades mecânicas para as ligas de Cu-Be de fundição são apresentados na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Parâmetros dos tratamentos térmicos de envelhecimento por precipitação para ligas de Cu-Be de fundição e respectivas propriedades mecânicas resultantes (ASM, 1986).

Liga	Temp. de homogen. (°C)	Tempo de homogen. (min)	Temp. de envelhec. (°C)	Tempo de envelhec. (min)	Tensão de rot. (MPa)	Ten. limite elástico (MPa)	Ductilidade (%)	Dureza
C 81 800	900-925	60	480	180	705	515	8	92 HRB
C 82 000	900-925	180	480	180	660	515	6	95 HRB
C 82 200	900-955	60	445-455	120	655	515	7	96 HRB
C 82 400	790-815	60	345	180	1070	1000	1	34 HRC
C 82 500	790-800	60	345	180	1105	1035	1	40 HRC
C 82 600	790-800	60	345	180	1140	1070	1	40 HRC
C 82 800	790-800	60	345	180	1140	1070	1	42 HRC

Nas figuras 4.3, 4.4 e 4.5 pode verificar-se o efeito dos tempos e temperaturas de envelhecimento na variação de dureza de três diferentes ligas de fundição. Como facilmente se depreende é possível obter propriedades mecânicas específicas através da escolha criteriosa dos parâmetros de tratamento térmico, obtendo-se a temperaturas mais baixas maiores resistências mecânicas, contudo o tempo de envelhecimento é mais elevado.

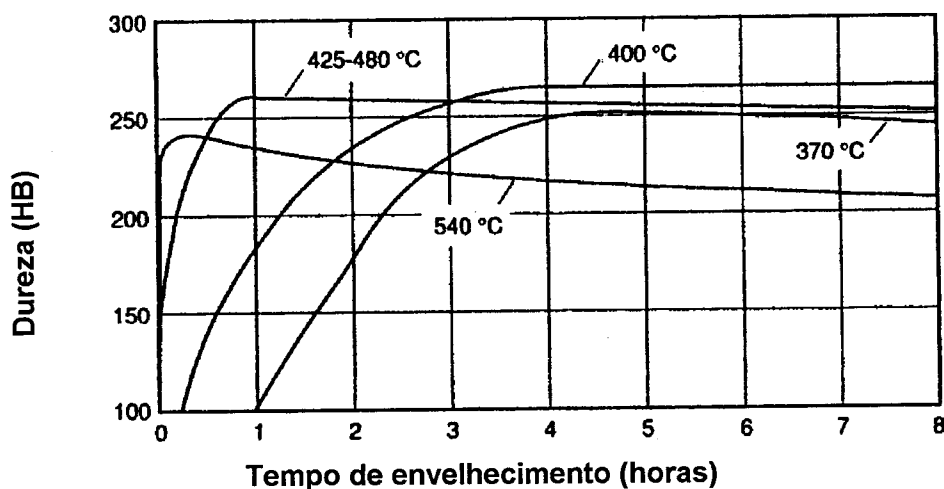


Figura 4.3 – Evolução da dureza em função do tempo e temperaturas de envelhecimento para a liga C 82 000 com teor de Be entre 0,45 e 0,80% (Harkness et al., 1990).

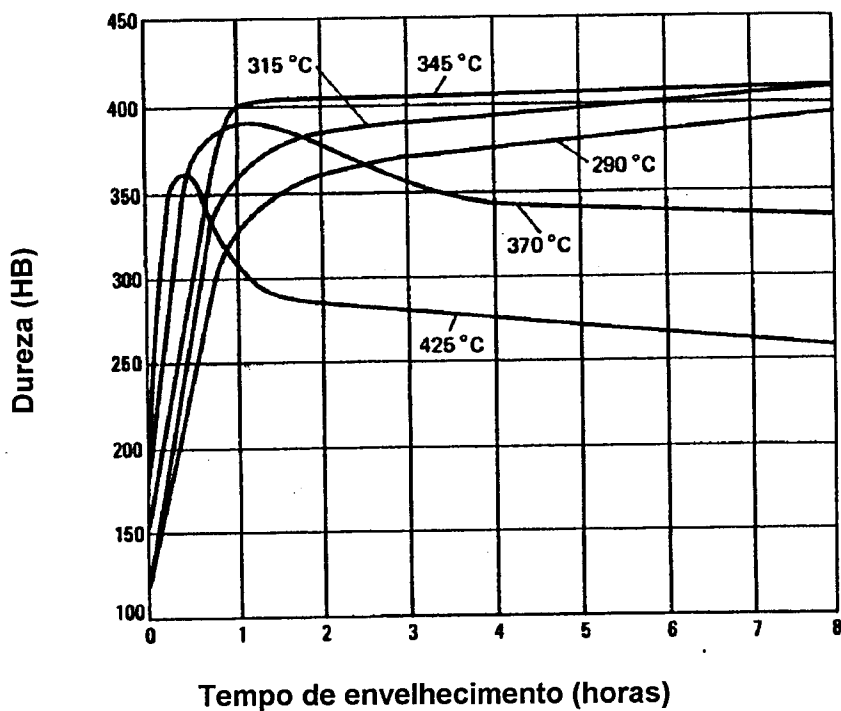


Figura 4.4 - Evolução da dureza em função do tempo e temperaturas de envelhecimento para a liga C 82 500 com teor de Be entre 0,90 e 2,15% (Harkness et al., 1990).

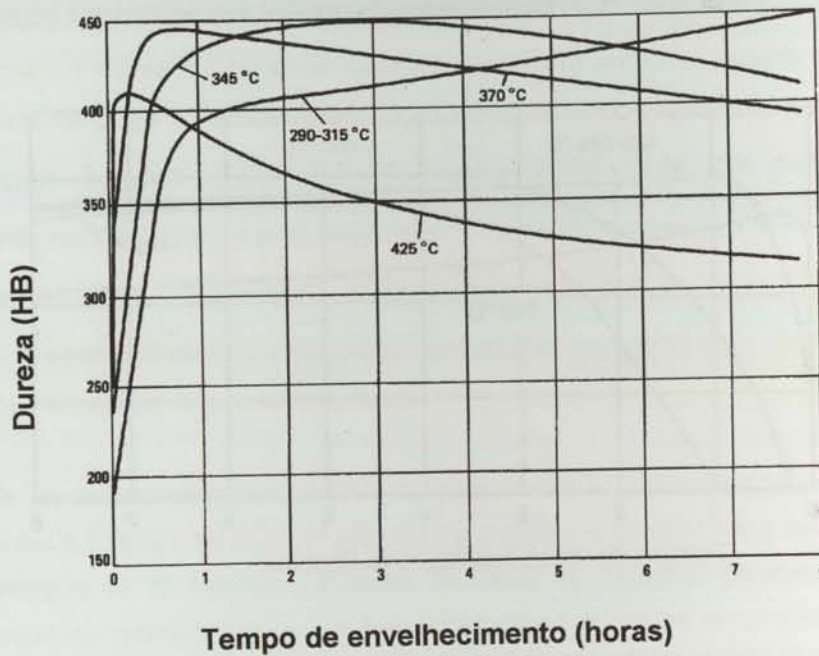


Figura 4.5 - Evolução da dureza em função do tempo e temperaturas de envelhecimento para a liga C 82 800 com teor de Be entre 2,50 e 2,85% (Harkness et al., 1990).

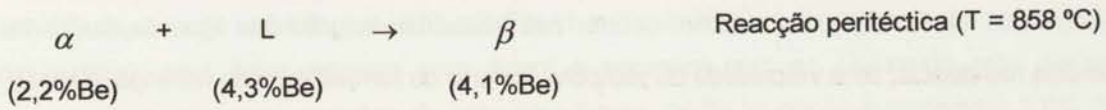
4.2.4 Estrutura

4.2.4.1 Microestrutura

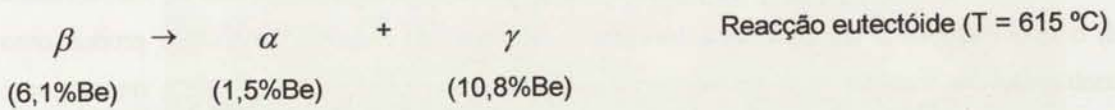
A microestrutura das ligas de Cu-Be é facilmente revelada por técnicas convencionais de metalografia (Harkness e Guha, 1985; Bjerregaard et al., 1992) e utilizando a microscopia óptica e electrónica. As diferentes fases presentes nas ligas de Cu-Be são:

- Fase "berilide" - As ligas comerciais de Cu-Be contém Co e/ou Ni. Estes elementos de liga encontram-se normalmente em solução no metal líquido. Devido à sua elevada afinidade com o Be, combinam-se facilmente com ele, separando-se durante a solidificação sob a forma de partículas intermetálicas com cerca de 10 μm (na direcção da sua maior dimensão). Estas partículas, que tem uma morfologia do tipo escrita chinesa e apresentam cor azul acinzentada, (sem qualquer ataque), chamam-se "berilides" (ver figura 4.6). Durante os subsequentes tratamentos termomecânicos estas berilides podem partir-se, não se dissolvendo durante os tratamentos térmicos de homogeneização e envelhecimento. As berilides e outras fases das ligas de Cu-Be originam determinados efeitos superficiais (relevo) que podem ser observados em amostras polidas sem qualquer ataque químico. Contudo, utilizando reagentes químicos apropriados (Harkness e Guha, 1985) poderão ser estudados outros pormenores metalográficos.

- Fase α - Para temperaturas superiores à da transformação eutectóide (615 °C), as ligas de Cu-Be vazadas apresentam uma microestrutura constituída por dendrites de cobre (fase α) e partículas intermetálicas de berilides de cor azul acinzentada.
- Fase β - A fase β forma-se no arrefecimento, através de uma reacção peritética a 858°C, a partir do líquido e da fase α .



A fase β não aparece à temperatura ambiente, pois decompõe-se nas fases α e γ , através da transformação eutectóide que ocorre à temperatura de 615 °C.



Numa amostra polida, a fase β transformada (em $\alpha + \gamma$) pela reacção eutectóide, aparece sob a forma de traços angulares esbranquiçados rodeados por um contorno escuro. Assim, à temperatura ambiente e para uma liga típica de fundição (com cerca de 2,75% de Be), conforme se descreve na figura 4.6, tem-se:

- Fase α que se formou no início da solidificação (dendrites de cobre),
- Berilides - compostos de Be/Co e/ou Ni/Be, e
- Fase β transformada em ($\alpha + \gamma$) na reacção eutectóide.

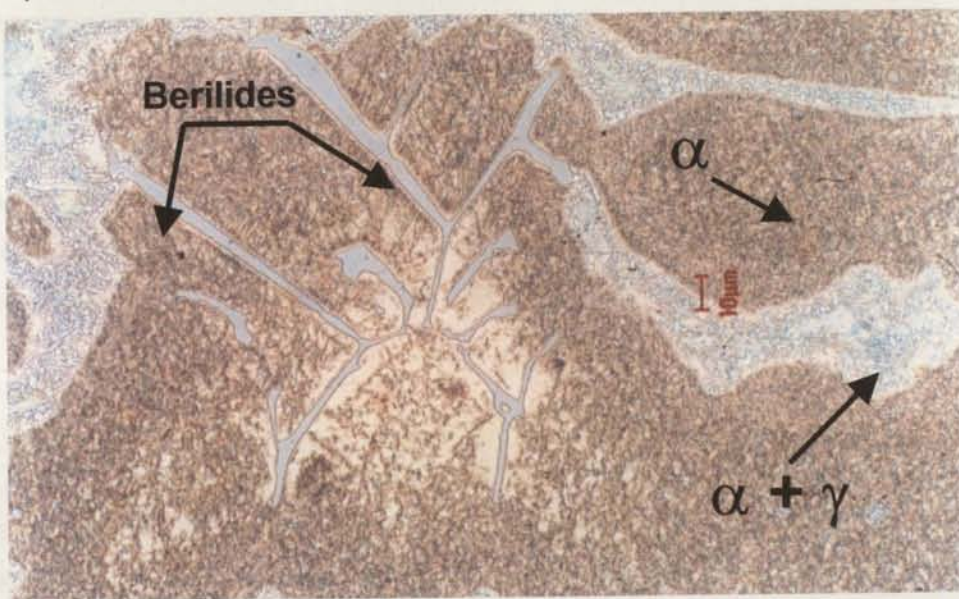


Figura 4.6 - Microestrutura de uma liga com 2,75% de Be e 0,8% de Co, após vazamento.

- Fase γ - Nas ligas sobreenvelhecidas dá-se a precipitação da fase γ como precipitado de equilíbrio. Nas ligas com elevada concentração de Be, a precipitação da fase γ inicia-se nas fronteiras de grão e avança para os grãos adjacentes, consumindo os precipitados finos metaestáveis. Este tipo de precipitação é conhecido por precipitação descontínua ou precipitação celular, tendo os precipitados a forma de plaquetas. No estado envelhecido, as fronteiras de grão que contém os precipitados γ são mais macias do que a matriz. A precipitação da fase γ pode também ocorrer nas fronteiras de grão das ligas de Cu-Be de elevada resistência, se a velocidade de têmpera, a partir da temperatura de homogeneização, não for suficientemente rápida para reter o berílio em solução sólida. A estrutura lamelar da fase γ pode ser visualizada por TEM (Transmission electronic microscopy ou Microscopia electrónica de transmissão) ou por SEM (Scanning electronic microscopy ou Microscopia electrónica de varrimento). A fase γ é uma fase rica em Be (1 átomo em 2) de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). A formação desta fase causa uma redução do teor de Be na matriz α , o que melhora a condutividade térmica e eléctrica, ao mesmo tempo que produz uma contracção do material cuja contracção linear não uniforme é cerca de 0,2% (Harkness e Guha, 1985).
- Precipitados derivados do envelhecimento - As excelentes propriedades mecânicas das ligas de Cu-Be são derivadas do facto de durante o envelhecimento se nuclearem uma série de precipitados metaestáveis. As fases metaestáveis (Zonas Guinier-Preston, γ'' e γ') aparecem antes de se formar a fase de equilíbrio γ . As zonas Guinier Preston são os primeiros precipitados a nuclear-se, em grandes quantidades, os quais são coerentes com a matriz. Os campos de tensões gerados pela sua nucleação aumentam a resistência mecânica da liga. Os precipitados coerentes, responsáveis pelo endurecimento por envelhecimento nas ligas de Cu-Be de elevada condutividade e de elevada resistência, são demasiado pequenos para poderem ser observados por microscopia óptica, recorrendo-se frequentemente à TEM.

Nas ligas de elevada condutividade, as microestruturas de amostras envelhecidas observadas ao microscópio óptico não se distinguem das que não sofreram este tratamento térmico. As tensões associadas aos precipitados metaestáveis são insuficientes para originar zonas escuras em amostras polidas e atacadas. Nestas ligas, a fase γ de equilíbrio não se forma por uma reacção descontínua nas fronteiras de grão, mas sim por uma transformação contínua na matriz.

Após envelhecimento, a microestrutura das ligas de elevada resistência distingue-se do material não envelhecido por uma reacção ao ataque que se traduz pelo aparecimento de uma zona escura com estrias, derivada do relevo superficial provocado pela precipitação metaestável. As ligas de elevada resistência sobreenvelhecidas ou temperadas de forma deficiente e não envelhecidas exibem colónias da fase de equilíbrio γ nas fronteiras de grão. A fina morfologia lamelar destes precipitados celulares

pode ser observada por SEM em amostras metalográficas atacadas (ASM, 1986; Harkness e Guha, 1985).

4.2.4.2 Macroestrutura

A macroestrutura pode ser revelada através da imersão rápida da amostra em ácido nítrico concentrado (HNO_3) seguida de imersão em HNO_3 diluído (1 parte de HNO_3 e 2 partes de água destilada), seguida de lavagem com água, limpeza com álcool e secagem com ar. Utilizando este ataque químico, conseguem-se observar os grãos de ligas com teores de Be iguais ou superiores a 1,6% (Harkness e Guha, 1985). Na figura 4.7 apresenta-se a macroestrutura de uma liga de Cu-Be com cerca de 2,75% de Be.

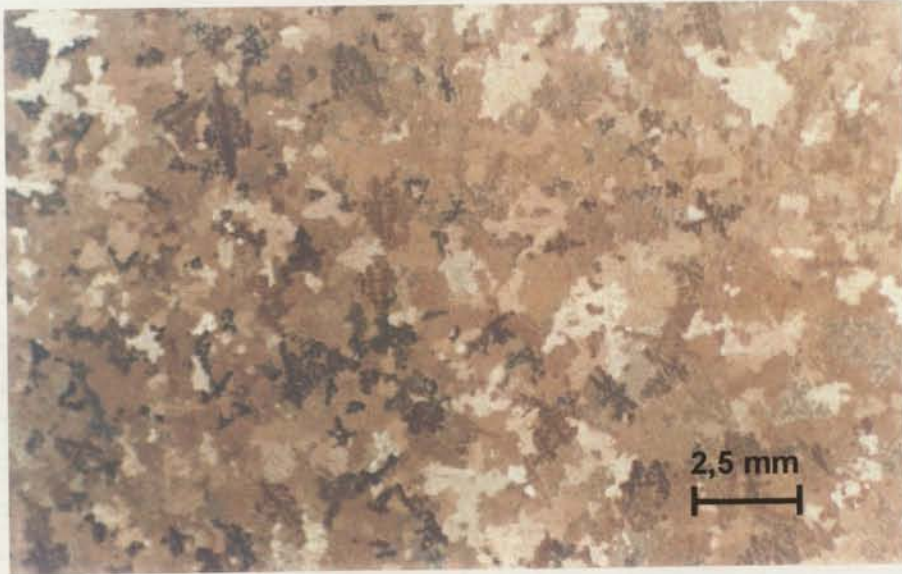


Figura 4.7 – Macroestrutura de uma liga de Cu-Be de fundição, com cerca de 2,75% de Be, obtida por vazamento numa moldação cerâmica. Tamanho de grão equiaxial e de tamanho homogêneo.

4.2.5 Propriedades

4.2.5.1 Propriedades físicas

O Be e os outros elementos de liga modificam as propriedades físicas das ligas de Cu-Be. Contudo, na maioria dos casos os efeitos verificados não são tão dramáticos como acontece com os produzidos nas propriedades mecânicas. As propriedades físicas das ligas de Cu-Be de fundição estão indicadas na tabela 4.4. A análise destes dados conjuntamente com os da composição química da tabela 4.1 permite verificar que o aumento do teor de berílio reduz a densidade e as temperaturas de liquidus e de solidus.

A expansão térmica linear é pouco afectada pelo teor de berílio; as alterações na condutividade térmica e eléctrica são significativas consoante as proporções de adição dos elementos de liga. O módulo de elasticidade e o coeficiente de expansão térmica linear variam pouco com o tipo de liga. O coeficiente de expansão térmica das ligas de Cu-Be ($17 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) é semelhante ao do aço de ferramentas entre 20 e 300 $^\circ\text{C}$ ($13,4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$), o que significa que numa gama alargada de temperaturas as ligas de Cu-Be e os aços são compatíveis nas mesmas estruturas, o que se revela extremamente vantajoso no caso dos moldes para injeção de plásticos. O calor específico destas ligas aumenta com a temperatura e todas as ligas de Cu-Be têm um coeficiente de Poisson de 0,3.

Tabela 4.4 - Propriedades físicas das ligas Cu-Be após homogeneização e envelhecimento (Harkness et al., 1990).

Liga	Peso específico (Mg/m ³)	Módulo de elasticidade (GPa)	Coef. de exp. térmica linear ($\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)	Condutividade térmica (W/m $^\circ\text{C}$)	Intervalo de fusão ($^\circ\text{C}$)
C 81 800	8,62	110	18	218	1010-1070
C 82 000	8,62	115	17,8	218	970-1090
C 82 200	8,75	114	16,2	183	1035-1115
C 82 400	8,31	128	17	109	900-1000
C 82 500	8,26	128	17	105	850-980
C 82 600	8,16	130	17	100	855-955
C 82 800	8,09	133	17	95	860-930

4.2.5.2 Propriedades mecânicas e outras

As propriedades mecânicas típicas das ligas de Cu-Be de fundição são indicadas na tabela 4.5. Estas ligas podem ser usadas em 4 estados diferentes (ASM, 1986 e Harkness et al., 1990):

- C – Cast ou Após vazamento
- CT – Cast and treated ou Após vazamento e envelhecimento
- A – Annealed ou Após vazamento e solubilização ou homogeneização
- AT – Annealed and treated ou Após vazamento seguido de homogeneização e envelhecimento

A resistência máxima é obtida em ligas com o tratamento AT. O tratamento CT dá resistência mecânica um pouco inferior ao tratamento AT. Contudo, muitas vezes faz-se apenas o tratamento CT por ter custos mais baixos. Além disso, os componentes com tratamentos CT sofrem menos contracção e distorção no envelhecimento do que os que têm AT. A resistência mecânica das peças com tratamento CT, indicada na tabela 4.5, diz respeito a peças vazadas em moldes metálicos. As velocidades de solidificação e de arrefecimento mais baixas associadas a vazamentos em areia, moldações cerâmicas ou peças de secções espessas, originam resistências mecânicas mais baixas do que as indicadas para o

tratamento CT. As peças vazadas que sofrem tratamento térmico AT são menos susceptíveis aos efeitos de um arrefecimento lento ou variação de tamanho da secção.

Tabela 4.5 - Propriedades mecânicas das ligas Cu-Be de fundição (Harkness et al., 1990; NGK Berylco).

Liga	Tratamento térmico (designação do tratamento térmico)	Tensão limite elástico 0,2% (MPa)	Tensão de rotura (MPa)	Ductilidade (%)	Dureza
C 81 800	Vazado (C)	140	345	20	50 HRB
	Vazado e homogeneizado (900 a 950 °C) (A)	83	310	25	40 HRB
	Vazado e envelhecido (3 h a 480 °C) (CT)	275	450	15	70 HRB
	Homogeneizado e envelhecido (900 a 950 °C) (3 h a 480°C) (AT)	515	705	8	96 HRB
C 82 000	Vazado (C)	105-170	310-380	15-25	50-60 HRB
	Vazado e homogeneizado (900 a 950 °C) (A)	105	325	25	40 HRB
	Vazado e envelhecido (2 h a 480 °C) (CT)	170-310	380-480	10-15	65-75 HRB
	Homogeneizado e envelhecido (900 a 950 °C) (3 h a 480 °C) (AT)	480-550	620-760	3-15	92-100 HRB
C 82 200	Vazado (C)	170-240	380-410	15-25	55-65 HRB
	Vazado e homogeneizado (900 a 950 °C) (A)	85	310	30	30 HRB
	Vazado e envelhecido (3 h a 480 °C) (CT)	280-380	410-520	10-20	75-90 HRB
	Homogeneizado e envelhecido (900 a 950 °C) (3 h a 480 °C) (AT)	480-550	620-690	5-10	92-100 HRB
C 82 400	Vazado (C)	240-280	450-520	15-25	74-82 HRB
	Vazado e homogeneizado (800 a 815 °C) (A)	140	415	40	59 HRB
	Vazado e envelhecido (3 h a 480 °C) (CT)	450-550	655-720	10-20	20-24 HRC
	Homogeneizado e envelhecido (800 a 815 °C) (3 h a 345 °C) (AT)	930-1000	1000-1070	1-4	34-39 HRC
C 82 500	Vazado (C)	275-345	515-590	15-30	80-85 HRB
	Vazado e homogeneizado (790 a 800 °C) (A)	170	415	35	63 HRB
	Vazado e envelhecido (3 h a 345 °C) (CT)	480-520	690-825	10-20	20-30 HRC
	Homogeneizado e envelhecido (790 a 800 °C) (3 h a 345 °C) (AT)	830-1035	1030-1210	1-3	38-43 HRC
C 82 600	Vazado (C)	310-345	550-590	10-25	81-86 HRB
	Vazado e homogeneizado (790 a 800 °C) (A)	205	485	12	75HRB
	Vazado e envelhecido (3 h a 345 °C) (CT)	410-450	650-825	10-15	20-31 HRC
	Homogeneizado e envelhecido (790 a 800 °C) (3 h a 345 °C) (AT)	1070-1170	1140-1240	1-2	40-45 HRC
C 82 800	Vazado (C)	345-410	550-620	5-25	80-90 HRB
	Vazado e homogeneizado (790 a 800 °C) (A)	240	550	10	85 HRB
	Vazado e envelhecido (3 h a 345 °C) (CT)	410-480	655-860	2-15	20-31 HRC
	Homogeneizado e envelhecido (790 a 800 °C) (3 h a 345 °C) (AT)	1070-1240	1140-1340	0.5-3	43-47 HRC

4.2.5.3 Condutividade térmica e resistência à fadiga

Os sistemas actuais para injeção de plásticos requerem moldes com elevada condutividade térmica por forma a obter-se elevada produtividade. Para isso, é necessário seleccionar materiais com elevada condutividade térmica mas que, por outro lado, sejam bastantes resistentes à fadiga térmica. Em termos de ligas vazadas, as ligas de Cu-Be já são usadas desde há muito tempo (década de 60) para este tipo de aplicações, pois permitem a reprodução de detalhes com grande precisão e têm elevada condutividade térmica. A liga mais usada é a C 82 800 (com teor em Be entre 2,5 e 2,85%), mas qualquer liga de Cu-Be de fundição tem aplicação no campo das ferramentas para injeção de plásticos.

4.2.5.4 Resumo de propriedades das principais ligas Cu-Be de fundição

Na tabela 4.6 apresenta-se um resumo das propriedades mais importantes das ligas de Cu-Be vazadas. Estas propriedades foram obtidas por vazamento em coquilha e serão por isso valores máximos.

Tabela 4.6 – Resumo de propriedades das ligas de Cu-Be utilizadas em fundição, vazadas em coquilha (Harkness et al., 1990; Mast, 1970; Beryco, ASM, 1986; NGK Beryco).

Composição nominal	97Cu-1,5Co-1Ag-0,4Be	97Cu-2,5Co-0,5Be	98Cu-1,5Ni-0,5Be	98Cu-1,Be-0,3Co	97,2C-2Be-0,5Co-0,25Si	97Cu-2,4Be-0,5Co	96,6Cu-2,6Be-0,5Co-0,3Bi		
Designação segundo norma americana	C 81800	C 82000	C 82200	C 82400	C 82500	C 82600	C 82800		
Outras designações	CA 818; 50 C	10 C; CA 820	30 C; CA 822	165 C; CA 824	20 C; CA 825	245 C	275 C; CA 828		
Composição química (%)	0,3 a 0,5 Be; 1,4 a 1,7 Co 0,1 Cu(máx); 0,8 a 0,12 Ag 0,15 Si(máx); 0,2 Ni(máx) 0,10 Fe(máx); 0,10 Al(máx) 0,10 Sn(máx); 0,10 Zn(máx) 0,10 Sn(máx); 0,10 Zn(máx) 0,002 Pb(máx)	0,45 a 0,8 Be; 2,4 a 2,7 Co 0,15 Si(máx); 0,20 Ni(máx) 0,10 Fe(máx); 0,10 Al(máx) 0,10 Sn(máx); 0,02 Pb(máx) 0,10 Zn(máx); 0,10 Cr(máx)	0,35 a 0,8 Be; 1,0 a 2,0 Ni 0,15 Si(máx); 0,20 Co(máx) 0,1 Fe(máx); 0,10 Al(máx) 0,10 Sn(máx); 0,02 Pb(máx) 0,10 Zn(máx); 0,10 Cr(máx)	1,65 a 1,75 Be; 0,2 a 0,4 Co 0,10 Ni(máx); 0,20 Fe(máx) 0,15 Al(máx); 0,10 Sn(máx) 0,02 Pb(máx); 0,10 Zn(máx) 0,10 Cr(máx); 0,20 a 0,35 Si	95,5 Cu(máx); 1,9 a 2,15 Be 0,35 a 0,7 Co; 0,20 a 0,35 Si 0,20 Ni(máx); 0,25 Fe(máx) 0,15 Al(máx); 0,10 Sn(máx) 0,02 Pb(máx); 0,10 Zn(máx) 0,10 Cr(máx); 0,02 a 0,1 Ti	2,25 a 2,45 Be; 0,35 a 0,7 Co; 0,20 a 0,35 Si 0,20 Ni(máx); 0,25 Fe(máx) 0,15 Al(máx); 0,10 Sn(máx) 0,02 Pb(máx); 0,10 Zn(máx) 0,10 Cr(máx)	2,50 a 2,75 Be; 0,37 a 0,7 Co 0,20 a 0,35 Si; 0,20 Ni(máx) 0,25 Fe(máx); 0,15 Al(máx) 0,10 Sn(máx); 0,02 Pb(máx) 0,10 Zn(máx); 0,10 Cr(máx)		
Teores mínimos e máximos									
Propriedades Mecânicas	Vazado	Tensão rotura (MPa)	345	345	485	515	550	550	
		Tensão limite elástico (MPa)	140	140	170	275	275	345	345
		Ductilidade (%)	20	20	20	15	15	10	10
		Dureza	50HRB	52HRB	55HRB	79HRB	81HRB	86HRB	89HRB
Propriedades Térmicas	Trat termicam	Tensão rotura (MPa)	705	660	655	1070	1105	1140	1140
		Tensão limite elástico (MPa)	515	515	515	1000	1035	1070	1070
		Ductilidade (%)	8	6	7	1	1	1	1
		Dureza	96HRB	96HRB	96HRB	38HRC	43HRC	45HRC	46HRC
Propriedades Térmicas		Temperatura de liquidus (°C)	1070	1090	1115	995	980	955	930
		Temperatura de solidus (°C)	1010	970	1040	900	855	855	835
		Coefficiente de expansão térmica (µm/mK) (20 a 300 °C)	18	17,9	16,2	17	17	17	17
		Calor específico a 20 °C J/kg.K	420	420	420	420	420	420	420
Vazamento	T. de vazam	Conductividade térmica (W/mK) a 20 °C	218	218	193	109	105	100	95
		Temperatura de fusão (°C)	1010 a 1070	970 a 1090	1035 a 1115	900 a 1000	850 a 980	855 a 955	860 a 930
		Peças finas (°C)	1175 a 1230	1175 a 1230	1200 a 1260	1080 a 1135	1065 a 1175	1040 a 1150	1040 a 1150
		Peças espessas (°C)	1120 a 1175	1120 a 1175	1150 a 1200	1025 a 1080	1010 a 1065	980 a 1040	965 a 1040
Tratamento		Temp. tempo de homogeneização (°C/h)	900 a 925/1	900 a 925/1	900 a 955/1	790 a 815/1	790 a 800/1	790 a 800/1	
		Temp. tempo de envelhecimento (°C/h)	480/3	480/3	445 a 455/2	345/3	345/3	344/3	345/3
		Módulo de elasticidade a 20°C Tracção /Coma (GPa)	110/41	115/41	115/43	128/50	128/50	130/50	133/51
		Contração (%)	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56
Densidade a 20° (g/cm³)		Densidade a 20° (g/cm³)	8,62	8,62	8,75	8,31	8,26	8,16	8,62

* Homogeneização + Envelhecimento

4.2.6 Fusão das ligas de Cu-Be

Além das elevadas resistências mecânicas conseguidas após envelhecimento as ligas Cu-Be de fundição apresentam ainda elevada fluidez e capacidade de reprodução de finos detalhes, conforme já foi também referido. Os procedimentos recomendados para a fusão e vazamento destas ligas são elaborados por forma a minimizar as perdas de Be por oxidação e garantir as excelentes características de vazabilidade.

As ligas de Cu-Be de fundição podem ser fundidas na maioria dos fornos de resistências, a gás, indução ou fornos de arco eléctrico ao ar ou em vácuo. No entanto, quanto mais rápido for o processo de fusão utilizado, mais baixas serão as perdas de berílio durante a fusão. Os fornos de indução são os que permitem um melhor controle do banho de fusão, reduzindo por isso a incorporação de hidrogénio, a perda de berílio e introdução de elementos contaminantes no banho. Além disso, permitem um controle fácil da temperatura. Os refractários e os cadinhos utilizados para fusão destas ligas podem ser de grafite, carboneto de silício, alumina, magnésia ou zircónia. Os refractários com muita sílica reagem com as ligas de Cu-Be. Os cadinhos devem ser cuidadosamente limpos após utilização, pois a acumulação de escórias reduz o seu tempo de vida e aumenta a probabilidade de aparecimento de inclusões em vazamentos posteriores. Embora não seja absolutamente necessária a protecção do banho fundido com um fluxo redutor, ele contribuirá para: reduzir a perda de cobre e, especialmente, de berílio o qual se oxida facilmente, e reduzir a incorporação de oxigénio na superfície livre do metal fundido.

É de evitar qualquer agitação desnecessária, a qual aumenta a formação de escória e a incorporação de gases. Pode ser importante desgasificar o metal fundido com azoto ou argon para reduzir ao mínimo a incorporação de hidrogénio (Harkness et al., 1990; AFS, 1984). Podem-se usar vários métodos de vazamento: vazamento sob pressão, "investment casting", vazamento em moldações cerâmicas, vazamento em areia, injeção, etc.. A escolha do processo a utilizar depende do tipo de peça ou ferramenta a obter.

4.2.7 Toxicidade

Os procedimentos de fusão, maquinagem e soldadura das ligas de Cu-Be sob condições deficientes de exaustão, podem causar uma concentração de berílio no ar superior ao máximo admissível que é de $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ num período de 8 horas, e $23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ num pico de 0,5 horas, segundo a NP 1796 de 1988 sobre higiene e segurança no trabalho. A experiência mostra que podem manter-se condições ambientais correctas sem precauções exageradas. A combinação de ventilação apropriada, manutenção e limpeza correcta dos equipamentos e procedimentos correctos de utilização destas ligas garantem, na maior parte dos casos, que os teores máximos de exposição não são excedidos. A exposição a teores excessivos de Be pode causar problemas pulmonares e de irritações da pele.

2ª PARTE

DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Capítulo 5

**INSUFICIÊNCIAS DA LITERATURA SOBRE FABRICO DE
MOLDAÇÕES CERÂMICAS, LINHAS GERAIS DA PESQUISA
EXPERIMENTAL, EQUIPAMENTOS, METODOLOGIA DO TRABALHO
EXPERIMENTAL E CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS**

Capítulo 5 – INSUFICIÊNCIAS DA LITERATURA SOBRE FABRICO DE MOLDAÇÕES CERÂMICAS, LINHAS GERAIS DA PESQUISA EXPERIMENTAL, EQUIPAMENTOS, METODOLOGIA DO TRABALHO EXPERIMENTAL E CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

5.1 INSUFICIÊNCIAS DA LITERATURA SOBRE FABRICO DE MOLDAÇÕES CERÂMICAS E VARIÁVEIS ENVOLVIDAS

De acordo com o descrito nos capítulos anteriores, verifica-se que existem várias lacunas na caracterização do processo de fabrico de ferramentas metálicas por vazamento em moldações cerâmicas. A ideia que transparece após elaboração da pesquisa bibliográfica é a de que as tecnologias empregues resultam de um conjunto de experiências realizadas (entre os anos 60 e 70), por diversos utilizadores, havendo bastante confidencialidade em relação às variáveis do processo e à sua influência nas propriedades finais, já que são raros os pormenores técnicos sobre esta tecnologia. Embora seja amplamente reconhecido o interesse da utilização desta tecnologia para o fabrico rápido de ferramentas, actualmente, o processo tornou-se ainda mais promissor, pois utilizando modelos obtidos por RP, consegue-se conjugar rapidez de execução com elevada reprodução de detalhes (alguns impossíveis de obter por outra técnica).

Sendo assim, considerou-se de grande interesse o estudo científico desta tecnologia, de modo a permitir o domínio e a divulgação do processo. O principal objectivo é desenvolver um procedimento experimental, cujos resultados consigam dar resposta à maioria das lacunas encontradas na pesquisa bibliográfica. As principais insuficiências são:

- A falta de optimização das misturas de partículas cerâmicas (de uma só composição química ou de várias?), da distribuição granulométrica que garanta o melhor empacotamento de partículas, da forma mais adequada das partículas, de modo a obter moldações cerâmicas com resistência suficiente para resistir ao manuseamento, erosão pelo metal líquido, mas que sejam fáceis de destruir após vazamento, e que garantam elevada reprodução de detalhes e texturas.
- A formulação das condições de hidrólise mais adequadas, a selecção do ligante a utilizar e a influência das condições ambientais no tempo de gelificação, já que se sabe que a temperatura e as proporções relativas dos constituintes da hidrólise afectam a cinética das reacções sol-gel e, conseqüentemente, as propriedades das moldações cerâmicas.
- A influência de diferentes condições de processamento, quantidade de catalisador, proporção agregado cerâmico/ligante, tempos e temperaturas de sinterização nas propriedades das moldações cerâmicas tais como: rugosidade, resistência mecânica, variações dimensionais, permeabilidade, etc..
- A inexistência de estudos relativos à utilização de modelos (que serão perdidos) obtidos por RP, para realização de moldações cerâmicas.

- A falta de informação acerca das propriedades que se obtêm quando se vazam ligas de Cu-Be em moldações cerâmicas e se realizam subsequentes tratamentos térmicos de envelhecimento por precipitação.
- A influência das condições de vazamento nas propriedades finais (dimensões, propriedades mecânicas, rugosidade) das ferramentas metálicas em ligas de Cu-Be.
- A comparação em termos de custos e de tempos de fabrico entre o processo tradicional de maquinagem e o processo de fabrico de ferramentas por fundição de precisão.

No processo a desenvolver no âmbito deste trabalho, pretende-se adquirir um domínio integrado e simultâneo de todos os parâmetros que permitam não só uma boa reprodução de formas, mas também um bom controlo geométrico (precisão dimensional, finura de pormenores, rugosidade e textura superficial) e ao mesmo tempo a obtenção de características mecânicas e térmicas que permitam o uso das cavidades moldantes assim obtidas para a injeção de séries, mais ou menos elevadas, de peças em materiais poliméricos.

Neste trabalho serão apenas consideradas as moldações cerâmicas integralmente constituídas por barbotina cerâmica, deixando-se assim de parte as moldações compósitas, já que seria impossível no âmbito desta tese estudar os dois processos.

Seleccionaram-se as ligas de Cu-Be de fundição como metal a vazar atendendo ao facto de estas ligas possuírem boas propriedades de fundição (fluidez e excelente vazabilidade), originarem peças com acabamento excelente, serem bastante resistentes à corrosão, serem susceptíveis de sofrer tratamentos térmicos para melhoria das propriedades mecânicas, possuírem estabilidade dimensional às temperaturas de utilização nos moldes de injeção de plásticos e terem elevada condutividade térmica (permite o aumento das cadências de produção). Além disso, estas ligas já entram habitualmente na constituição de partes de moldes de injeção de plásticos (obtidos por maquinagem) e, por isso, a utilização de ferramentas fabricadas por este processo em ligas de Cu-Be não trará alterações aos parâmetros de fabrico de peças em plástico.

Após elaboração da revisão bibliográfica verifica-se que o número de variáveis intervenientes neste processo de fabrico rápido de ferramentas é bastante elevado, tal como se descreve na tabela 5.1. É evidente que, do ponto de vista científico é impossível testar todas estas variáveis no âmbito deste trabalho, pois o número de ensaios a realizar seria incomportável. Sendo assim, vai tentar-se através de ensaios exploratórios e de algumas indicações da bibliografia, determinar quais as variáveis mais relevantes na obtenção das propriedades mais adequadas para o fabrico de ferramentas para injeção de plásticos por fundição de precisão, de modo a colmatar as lacunas existentes a nível científico para a caracterização deste processo.

Tabela 5.1 – Enumeração das variáveis envolvidas no processo de fabrico rápido de ferramentas por fundição de precisão através de moldações cerâmicas.

Em relação a:	Variáveis envolvidas
Modelo	Modelo rígido Modelo flexível Modelo de RP (para utilizar como modelo perdido) Necessidade ou não de desmoldante
Agregado cerâmico	Composição química Estrutura cristalina Densidade Proporções de mistura Distribuição granulométrica
Ligante e hidrólise do ligante	Tipo de hidrólise (ácida ou alcalina) Ligante base (silicato de etilo puro ou pré-hidrolisado) Aditivos (solventes e catalisadores) Proporção de mistura entre os diversos componentes Ordem de mistura Tempo de armazenamento
Catalisador	Composição química Concentração Proporção face ao ligante
Condições de processamento	Proporção agregado cerâmico/ligante/catalisador Condições ambientais (temperatura e humidade) Distribuição granulométrica da mistura final Ordem de mistura Condições de mistura (duração e velocidade)
Estabilização	Imersão em solução Pulverização
Queima	Ignição do álcool ao ar Ignição do álcool dentro de uma mufla Queima com tocha
Sinterização	Ciclo temperatura/tempo Atmosfera da mufla
Condições de vazamento	Composição química do metal a vazar Temperatura de vazamento Condições de fusão Pré-aquecimento das moldações

5.2 OBJECTIVOS E LINHAS GERAIS DA PESQUISA EXPERIMENTAL

Os objectivos genéricos a atingir com a realização deste trabalho são o domínio da técnica de fabrico de ferramentas metálicas por vazamento em moldações cerâmicas de modo a conseguir:

- Elevada qualidade superficial,
- Precisão geométrica e dimensional,
- Resistência mecânica adequada,
- Reprodutibilidade de resultados e independência em relação ao operador, e
- Custo mais baixo do processo em comparação com a maquinaria.

Pretende-se atingir estes objectivos através do estudo de algumas variáveis com grande influência nas propriedades finais das moldações cerâmicas e das ferramentas metálicas.

Atendendo às lacunas anteriormente referidas e tendo em atenção as variáveis do processo que parecem mais relevantes para as propriedades finais das ferramentas, definiu-se o seguinte procedimento experimental de modo a concretizar os objectivos acima enunciados:

1. Caracterização das matérias primas cerâmicas, utilizadas na elaboração das diferentes misturas, em termos de estrutura cristalina, morfologia, composição química, granulometria e densidade (capítulo 5).
2. Realização de várias formulações de hidrólise, variando as proporções dos diversos componentes e estudo da influência das condições ambientais no tempo de gelificação (em função da quantidade de catalisador) (capítulo 6).
3. Elaboração de várias misturas (utilizando matérias primas cerâmicas de diversas composições químicas, morfologias e com diferentes distribuições granulométricas), sua análise granulométrica e fabrico de provetes. Realização de ensaios para determinação da rugosidade, resistência mecânica (determinada pela resistência à flexão), densidade/porosidade e observação da macro e microestrutura (capítulo 6).
4. Após análise dos melhores resultados em termos de resistência à flexão, ausência de fissuras melhor distribuição granulométrica e menor rugosidade, selecção de uma mistura e uma formulação de hidrólise. Realização de ensaios com esta mistura, variando algumas condições de processamento: relação ligante/refractário, quantidade de catalisador, condições ambientais, temperaturas e tempos de sinterização e utilização de vácuo durante a operação de mistura. Determinação da influência dessas variáveis nas seguintes propriedades: resistência à flexão, rugosidade, densidade/porosidade, variações dimensionais, estrutura cristalina, microestrutura e tempo de gelificação (capítulo 6).
5. Realização de moldações cerâmicas utilizando modelos em papel obtidos por uma técnica de RP (LOM) de modo a estudar quais os acabamentos a utilizar na impermeabilização dos modelos, e que não reajam com as barbotinas cerâmicas, na tentativa de conseguir implementar a técnica dos modelos perdidos no fabrico rápido de ferramentas por fundição de precisão (capítulo 6).

6. Obtenção de ferramentas metálicas em ligas de Cu-Be por vazamento em moldações cerâmicas fabricadas em condições seleccionadas. Variaram-se os seguintes parâmetros: temperatura de vazamento do metal líquido e temperatura de pré-aquecimento das moldações cerâmicas. Estudo da influência destes parâmetros nas seguintes características das ferramentas metálicas: dimensões, rugosidade, estrutura metalográfica, composição química, capacidade de reprodução de pormenores e avaliação da reacção metal/cerâmico. Paralelamente, realizaram-se ensaios para determinação da influência da temperatura e da duração dos tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas de três ligas de Cu-Be. O objectivo é determinar quais as propriedades atingidas nas ferramentas obtidas por vazamento em moldações cerâmicas por variação do tratamento térmico (capítulo 7).

Dado o grande número de variáveis envolvidas no processamento de moldações cerâmicas, realizaram-se alguns ensaios preliminares para verificar que condições de processamento poderiam ser mantidas constantes. Após análise desses ensaios e indicações da recolha bibliográfica, fixaram-se as variáveis que a seguir se enumeram:

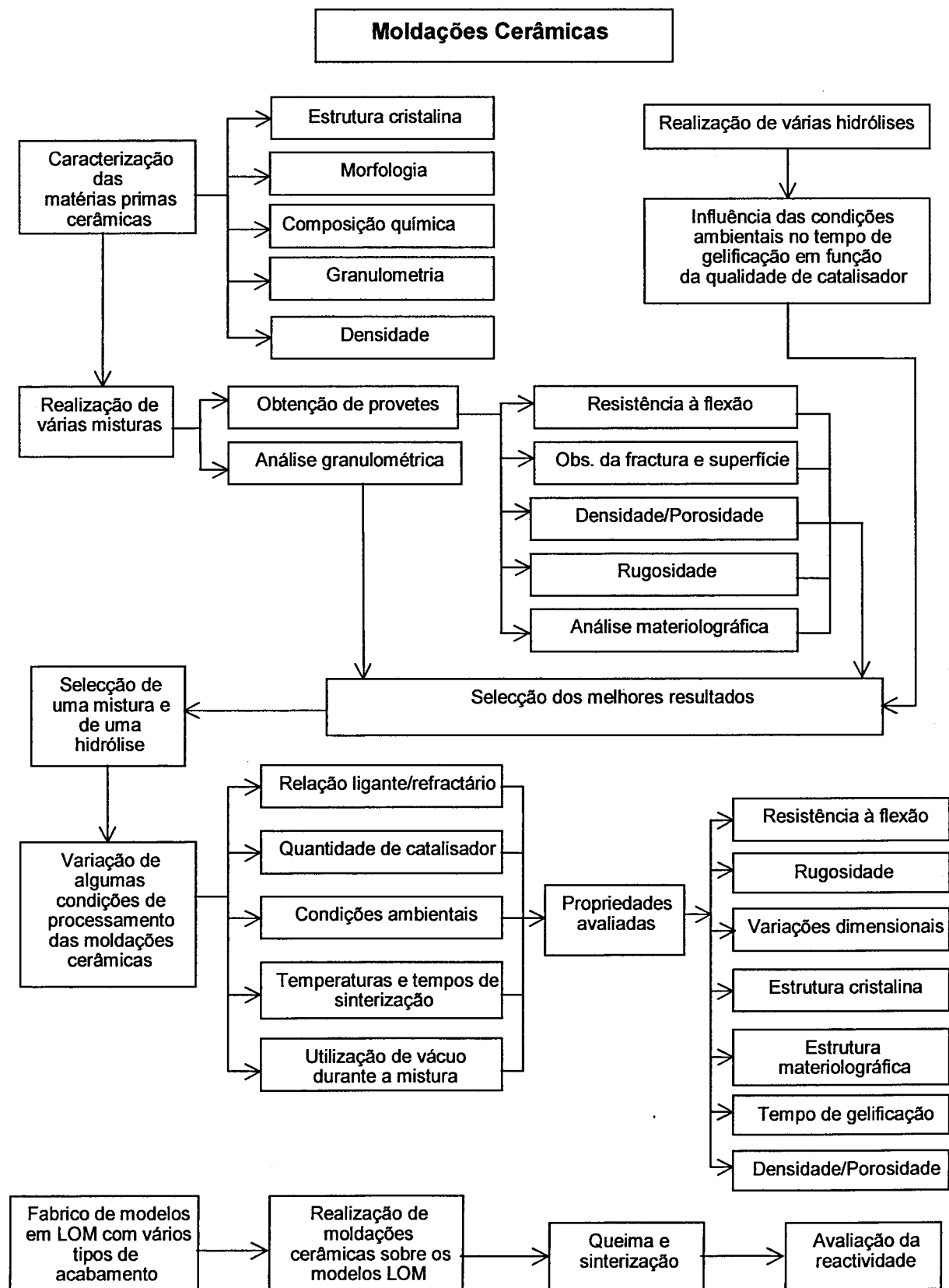
- Modelos – Utilização de modelos flexíveis.
- Hidrólise – Ácida (ácido sulfúrico).
- Ligante – Silicato de etilo pré-hidrolizado TES 40 da Wacker.
- Sequência de preparação da hidrólise – [(ácido + água) + álcool etílico] + silicato de etilo.
- Velocidade de mistura – 1850 rpm (Misturador marca Metalurgia Leiriense, modelo diluidor tipo coluna e misturador em vácuo (800 mbar) marca Protoclick, modelo V1).
- Sequência de mistura – agregados cerâmicos sobre o ligante e, posteriormente, o catalisador.
- Tempo de mistura do ligante com o agregado cerâmico – 3 minutos (após introdução de todos os componentes).
- Tempo de mistura do catalisador – 45 segundos.
- Catalisador – Solução de hidróxido de amónia (NH_4OH) a 2,5% (de acordo com indicação da tabela 3.4, página 100).
- Estabilização – Por pulverização com álcool etílico logo após desmoldação.
- Queima – Logo após desmoldação por ignição do álcool etílico ao ar, já que estudos realizados por Ransom & Randolph revelaram que a ignição logo após a desmoldação origina contracção praticamente nula, já que se impede a ocorrência de envelhecimento (este tratamento não foi realizado em dois lotes de provetes, conforme será referido no capítulo 6).
- Sinterização – Mufla com atmosfera oxidante (favorece à queima dos voláteis residuais) (marca Termolab) para 1200 e 1800 °C, (consoante os ensaios). De acordo com indicações da bibliografia, temperaturas de sinterização em torno de 1000 °C são suficientes para conseguir alguma densificação. Nos ensaios com várias misturas cerâmicas utilizou-se sempre a temperatura de sinterização de 1050 °C, durante duas horas. Posteriormente utilizaram-se outras temperaturas e tempos de sinterização de 750 a 1650 °C, com incrementos de 150 °C e tempos de sinterização de 2, 4 e 6 horas, nos ensaios com a mistura seleccionada.

Em relação à obtenção de ferramentas em ligas de Cu-Be utilizaram-se as seguintes condições no procedimento experimental:

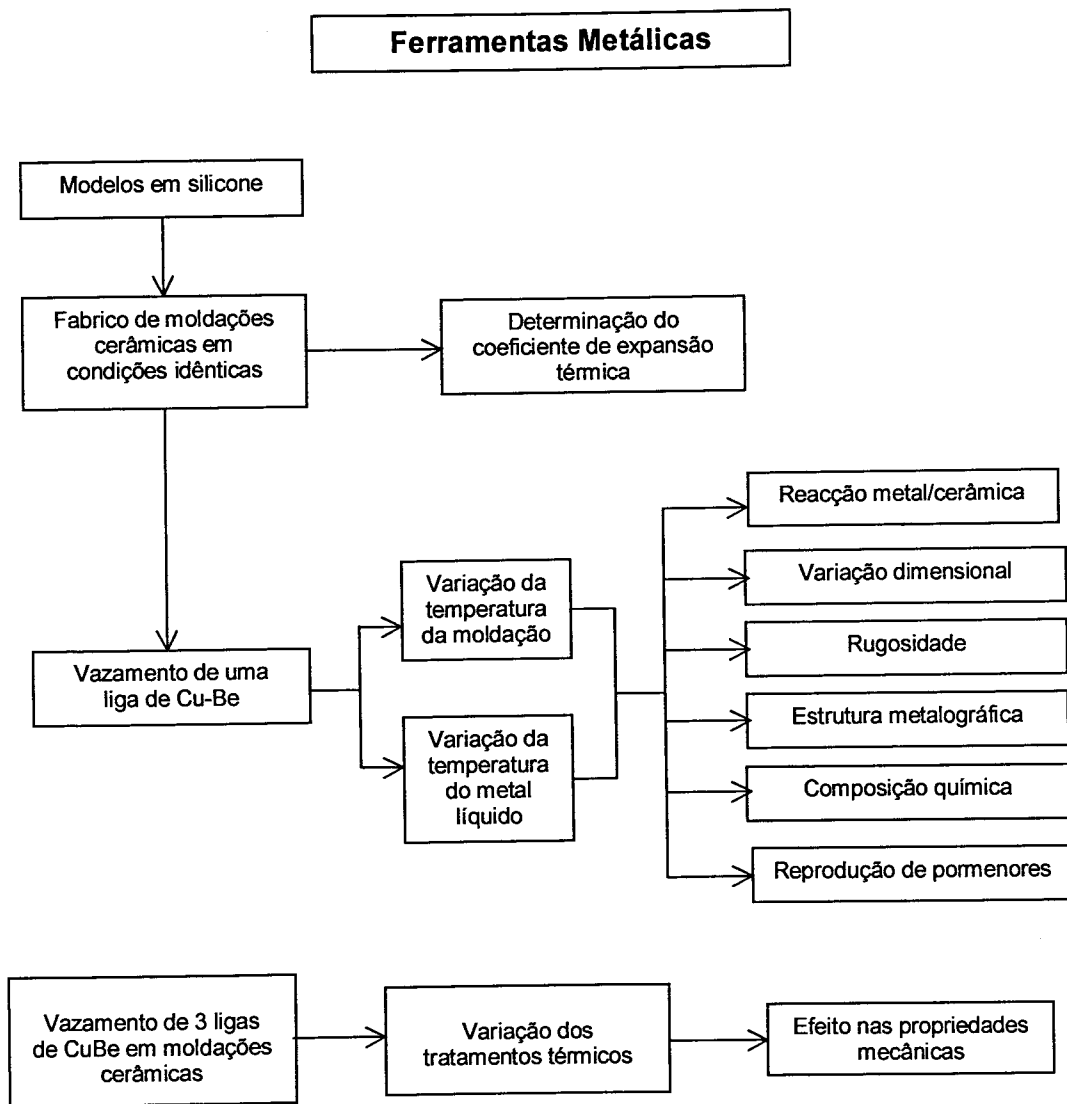
- Carga do forno - Lingote de liga C 82 800 (Ampco Metal, EUA), liga (liga TM) desenvolvida no INEGI (Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial) (restos de contactos eléctricos misturados com liga mãe o que origina uma liga com cerca de 1,5% de Be) e restos de coquilhas de vazamento de latão (liga CIFIAL).
- Fusão em forno de indução (100 Kw) de média frequência, marca Inductotherm, modelo VIP 300R, "drop-coil", com cadinhos de grafite. A temperatura de vazamento do metal líquido foi medida por pirometria de imersão com termopar tipo K. A escolha da fusão em forno de indução relaciona-se com a rapidez de fusão (cerca de 30 minutos) o que permite diminuir as perdas de berílio, reduzir a incorporação de hidrogénio, bem como evitar outras contaminações.
- Pré-aquecimento das moldações cerâmicas - Mufla com atmosfera oxidante (marca Termolab) para 1200 °C. Realizaram-se pré aquecimentos a 150, 300, 450 e 600 °C.
- Tratamentos térmicos - Após vazamento, abate das moldações cerâmicas e limpeza, as ferramentas metálicas obtidas foram submetidas a tratamento térmico de homogeneização (algumas horas a 800 ou 925 °C), seguido de têmpera em água e envelhecimento (várias horas a diversas temperaturas) ou apenas envelhecimento (a diversas temperaturas e tempos de estágio), seguidos de arrefecimento ao ar, numa mufla com atmosfera oxidante (marca Termolab) para 1200 °C.

Um aspecto muito importante a considerar durante a realização do procedimento experimental é o controle ambiental. Sabe-se que emissões de berílio e de álcool etílico são nocivas para o meio ambiente e para a saúde dos operadores. Sendo assim, e como se pretende implementar uma tecnologia que cumpra todos os requisitos em termos de segurança, técnicos especializados do CATIM (Centro de Apoio Tecnológico à Indústria Metalomecânica) realizaram periodicamente, no INEGI – CETECOFF (Unidade de Fundição e Novas Tecnologias), local onde se realizou praticamente todo o trabalho experimental, análises às emissões de Be e álcool durante a fusão e vazamento de ligas de Cu-Be e durante o fabrico das moldações cerâmicas, respectivamente. Os resultados indicaram que os teores máximos de emissões estiveram sempre abaixo dos limites admitidos pela norma NP 1796 de 1988 "Higiene e segurança no trabalho – Valores limites de exposição para substâncias nocivas existentes no ar dos locais de trabalho" e que são de 0,002 mg/m³ para o Be e de 1900 mg/m³ para o álcool etílico.

O resumo do procedimento experimental realizado é indicado na figura 5.1 a) e b), fabrico de moldações cerâmicas e, fabrico de ferramentas metálicas, respectivamente.



a) Fabrico de moldações cerâmicas.



b) Fabrico de ferramentas metálicas.

Figura 5.1 – Resumo do procedimento experimental realizado.

5.3 EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA DO TRABALHO EXPERIMENTAL

Para a realização do procedimento experimental executaram-se diversos ensaios para caracterizar as matérias primas cerâmicas e metálicas, os provetes, as moldações cerâmicas e as ferramentas metálicas. Consideraram-se apenas as propriedades que são determinantes na qualidade dos produtos finais. Consoante o tipo de ensaio a realizar, utilizaram-se diferentes tipos de provetes que serão posteriormente descritos.

5.3.1 Estrutura cristalina

A caracterização da estrutura cristalina (estrutura das fases presentes) das matérias primas cerâmicas e das moldações cerâmicas obtidas, foi realizada através de ensaios de difracção de raios X (Smith, 1998; Sorrell, 1991), no equipamento marca Rigaku, modelo DMX III (Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro), em amostras sob a forma de pó preparadas num almofariz de ágata. Os resultados são apresentados sob a forma de difractogramas nos quais estão assinalados os picos representativos das estruturas cristalinas dominantes (em quantidades superiores a 4%), determinados por comparação com as fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) associadas ao aparelho utilizado. As fichas JCPDS dos diferentes materiais encontrados apresentam-se no Anexo I.

5.3.2 Composição química

5.3.2.1 Amostras cerâmicas

Certos elementos químicos presentes na composição química dos materiais cerâmicos, desempenham um papel preponderante nas reacções de alta temperatura e na reacção com outros materiais, pelo que o conhecimento da sua composição química se revela essencial. A determinação por espectrometria de fluorescência de raios X (Enrique et al., 1991) da composição química das amostras cerâmicas, sob a forma de pó, foi efectuada num espectrómetro marca Philips, modelo PW 1400 (Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro). Apenas se efectuaram análises às matérias primas cerâmicas, pois tratando-se de materiais previamente calcinados a temperaturas relativamente elevadas, não é de prever qualquer alteração de composição química durante a sinterização a temperaturas até 1350°C. Os resultados são apresentados em percentagem ponderal dos diversos óxidos analisados.

A composição química pontual de algumas amostras cerâmicas retiradas de provetes utilizados em ensaios de flexão e de algumas moldações cerâmicas (obtidas através de modelos perdidos) foi determinada através de SEM num microscópio electrónico marca JEOL, modelo 6301F (CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto), utilizando a difracção de electrões. Trata-se apenas de uma análise qualitativa tal como se apresentará nas imagens e nos espectros obtidos.

5.3.2.2 Amostras metálicas (ligas Cu-Be)

Amostras vazadas e devidamente preparadas por rectificação, de todas as ferramentas metálicas e dos lingotes das matérias primas, foram analisadas por espectrometria de emissão num espectrómetro marca Spectrolab, modelo M7 (INEGI - CETECOFF). Dada a impossibilidade do aparelho utilizado ler os valores de Co das ligas de Cu-Be, o teor deste elemento foi determinado por espectrometria de fluorescência de raios X, no aparelho marca Philips, modelo X'Unique II, (Laboratório de Análises Químicas da TecMinho). Os resultados são apresentados (valores médios de 3 medidas) em percentagem ponderal dos diferentes elementos presentes nas amostras, sendo o Cu determinado por diferença.

5.3.3 Resistência à flexão

Dada a ausência de uma norma específica para realização de ensaios de flexão em amostras cerâmicas de dimensões relativamente grandes (a que existe - ASTM C1161 "Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature" - prevê como dimensões máximas dos provetes 80x8x6 mm), definiu-se um tamanho de provete que simula paredes de moldações cerâmicas, tal como sugerido por Quinn, 1991 (utilização de provetes com dimensões próximas das dimensões reais dos componentes a testar). Sendo assim, para cada ensaio utilizaram-se lotes de 10 provetes (para garantir uma amostragem que atenua os possíveis defeitos existentes nas amostras cerâmicas tal como é sugerido na norma ASTM C 674-88 (reapproved 1994) "Standard Test Method for Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials") obtidos através de moldes em silicone flexível (Siliflex RTV-2 CR 901 de reticulação por condensação) (figura 5.2) com dimensões de 100x40x20 mm (figura 5.3). Os ensaios de flexão em três pontos foram realizados numa máquina universal de ensaios marca Instron, modelo 4802 (INEGI - CEMACOM – Unidade de Materiais Compósitos), nas seguintes condições:

- Velocidade de aplicação da carga - 1 mm/min,
- Distância entre apoios - 60 mm, e
- Carga aplicada - 1 e 5 KN, consoante os ensaios.

Obtiveram-se os valores médios e os do desvio padrão (DP) do módulo de rotura à flexão (M_r) de cada lote ensaiado, através da fórmula 5.1 (Richerson, 1992; Bell, 1988). O módulo de elasticidade à flexão não foi determinado devido à grande dispersão de resultados verificada nos ensaios.

$$M_r = \frac{3Fl}{2bd^2} \quad (\text{MPa}) \quad (5.1)$$

Sendo:

F - Força aplicada sobre o provete (N)

l - Distância entre apoios (60 mm)

b - Largura do provete (≈ 40 mm)

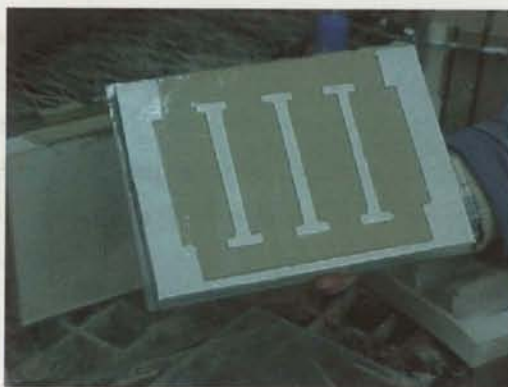
d - Espessura do provete (≈ 20 mm)



a) Caixa em acrílico e moldes em silicone para obtenção de provetes para ensaios de flexão (desmontada).



b) Caixa para obtenção de 12 provetes para ensaios de flexão. A barbotina é vazada por cima.



c) 4 provetes cerâmicos ainda dentro do molde de silicone.



d) 4 provetes cerâmicos após desmoldação, sobre placas em aço inoxidável planas para evitar empenos durante a fase de queima. Os provetes ainda estão ligados através do sistema de alimentação, o qual será em seguida cortado.

Figura 5.2 – Obtenção de provetes cerâmicos para realização dos ensaios de flexão em três pontos.

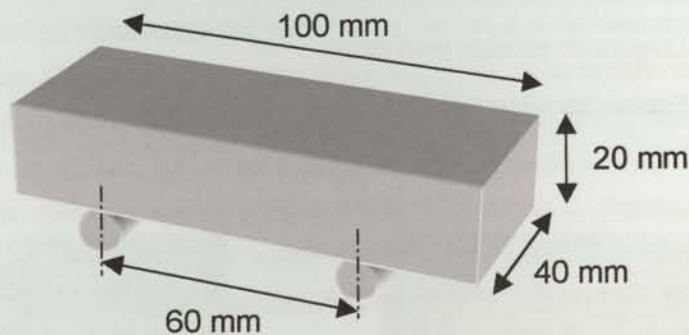


Figura 5.3 – Dimensões dos provetes utilizados nos ensaios de flexão em três pontos.

5.3.4 Densidade

A determinação da densidade (massa por unidade de volume) foi efectuada por diversos métodos, dependendo do produto a analisar (sob a forma pulverulenta ou produto conformado) e o tipo de densidade a avaliar. Podem definir-se vários tipos de densidades (Shields, 1991).

5.3.4.1 Densidade real

Considera-se que pode conter alguma porosidade microestrutural. Foi determinada sobre matérias primas cerâmicas individualmente e sobre as diferentes misturas testadas, sob a forma de pós através do método do picnómetro. Realizaram-se para cada caso pelo menos 3 ensaios (para conseguir variações de resultados inferiores a 3%). Para a determinação da densidade real aplicou-se a fórmula 5.2 (Malghan, 1991):

$$\text{Densidade}_{\text{real}} (\rho) = \frac{P_C - P_V}{P_C - P_{CA} + P_A - P_V} * \rho_{\text{água } T=z^{\circ}\text{C}} \quad (\text{Mg/m}^3) \quad (5.2)$$

Sendo:

P_C - Peso do picnómetro com pó cerâmico

P_V - Peso do picnómetro vazio

P_{CA} - Peso do picnómetro com pó cerâmico e água destilada

P_A - Peso do picnómetro com água destilada

$\rho_{\text{água } T=z^{\circ}\text{C}}$ - Densidade da água destilada à temperatura z °C (z - temperatura da água destilada durante o ensaio)

5.3.4.2 Densidade aparente dos pós cerâmicos

Foi obtida através do método da pancada (“tap test”) (Malgham, 1991), que consiste em colocar pó cerâmico dentro de uma proveta graduada e registar qual o volume final após 60 batidas com uma depressão de 10 mm a uma frequência de 50 Hz. Dá uma ideia da possível compactação dos pós cerâmicos. A densidade aparente obtém-se através da seguinte fórmula:

$$Densidade_{aparente} = \frac{P_a}{V_{60}} \quad (\text{Mg/m}^3) \quad (5.3)$$

Sendo:

P_a - Peso da amostra

V_{60} - Volume ocupado após 60 batidas

A densidade mássica das misturas cerâmicas foi obtida através da equação:

$$Densidade_{mássica} = \frac{1}{\frac{f_1}{\rho_1} + \frac{f_2}{\rho_2} + \dots + \frac{f_n}{\rho_n}} \quad (\text{Mg/m}^3) \quad (5.4)$$

Sendo:

f_1, f_2, \dots, f_n - % na mistura do componente 1, 2, ..., n

$\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n$ - densidade real do componente 1, 2, ..., n

5.3.4.3 Densidade/porosidade dos produtos conformados

Os cálculos das densidades dos produtos conformados (moldações cerâmicas obtidas com diferentes misturas e em diferentes condições) que incluem porosidade, defeitos e diferentes fases, foram realizados por medição com paquímetro digital (precisão 0,01 mm) e pesagem em balança de precisão (0,001 g) dos respectivos provetes (lotes de 10) antes dos ensaios de flexão. A densidade foi determinada através das equações abaixo indicadas (5.5 e 5.6). Define-se porosidade como a fracção volúmica de poros presentes na amostra.

$$Densidade_{aparente} = \frac{Peso}{Volume_{aparente}} \quad (\text{Mg/m}^3) \quad (5.5)$$

$$Porosidade = 1 - Densidade_{aparente} \quad (\%) \quad (5.6)$$

$$Densidade_{relativa} = \frac{Densidade_{aparente}}{Densidade_{real}} * 100 \quad (Mg/m^3) \quad (5.7)$$

5.3.5 Análise granulométrica

O tamanho das partículas cerâmicas é uma propriedade que afecta tanto as características de processamento – vazabilidade das barbotinas, sinterização, etc. – como as propriedades finais, tais como porosidade, densidade, etc.. Dada a grande dispersão de granulometrias verificada nas matérias primas utilizadas, foi necessário realizar ensaios granulométricos por dois processos diferentes (nalguns casos efectuaram-se os dois ensaios com o mesmo material para verificar se havia ou não discrepância). Os dois métodos utilizados são indicados para as seguintes gamas de granulometrias:

- Crivagem: de 20 mm a 63 μm , e
- Difracção de raios laser: de 2 mm a 40 nm (Reed, 1995).

Em ambos os casos foi necessário proceder à recolha de amostras de lotes de grandes dimensões (sacos recebidos). Para isso utilizou-se o procedimento a seguir descrito (Pope e Ward, 1998; Reed, 1995):

1. Escolher aleatoriamente s sacos em que s é a raiz cúbica do número de sacos recebidos.
2. Retirar de cada um, uma amostra de cerca de 800 a 1000 g.
3. Juntar todas as amostras dos diferentes sacos.
4. Proceder à elaboração de um cone e divisão conforme se vê na figura 5.4. O cone deve ser esmagado por uma superfície plana (uma chapa, por exemplo) por igual em todas as direcções e dividido em 4.
5. Retirar dois cantos opostos e proceder de novo da mesma forma (ponto 4) até obter amostras representativas e de tamanho adequado a cada ensaio, isto é de cerca de 100 g, para os ensaios por crivagem, e apenas algumas gramas para os ensaios por difracção de raios laser.



Figura 5.4 – Procedimento para obtenção de amostras para ensaios de análise granulométrica (Pope e Ward, 1998).

5.3.5.1 Ensaios de análise granulométrica por crivagem

Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM E 11-95 "Standard Specification for Wire Cloth and Sieves for Testing Purposes". Utilizou-se um aparelho marca Retsch, modelo AS200 (INEGI – CETECOFF), com peneiros de 250 mm de diâmetro e 50 mm de altura, com malha metálica de abertura quadrada. A duração de cada ensaio foi de 20 minutos. As sequências de crivos (normalmente 8, colocados em coluna por ordem decrescente de tamanhos de abertura de rede e assentes num fundo sem rede) utilizadas em cada ensaio são as indicadas nos gráficos posteriormente apresentados. Na tabela 5.2 apresenta-se a correspondência entre a abertura de malha (em mesh) e a granulometria (em μm) para os crivos utilizados. Realizaram-se pelo menos três ensaios com cada material (matéria prima cerâmica ou mistura) de modo a obter pelo menos três resultados concordantes. Nos gráficos apresentam-se os valores médios desses ensaios. Os resultados são apresentados sob 2 formas:

- Gráfico de barras – quantidade retida em cada crivo e no fundo (%), e
- Gráfico linear - % parcial acumulada nos sucessivos crivos.

Na figura 5.5 apresenta-se um exemplo da folha de recolha de dados de um ensaio de análise granulométrica por crivagem e a respectiva representação gráfica dos resultados.

Tabela 5.2 – Correspondência entre a abertura de malha dos crivos em mesh e μm .

Abertura de malha dos crivos segundo Norma ASTM E 11 – 1995 (mesh)	Correspondência a em μm
18	1000
20	850
30	600
40	425
50	300
60	250
70	212
80	180
100	150
120	125
140	106
170	90
200	75
230	63
270	53
325	45
400	38

Ensaio de Análise Granulométrica

Material: 15% Zircão -325 + 30% Zircão -200 + 15% Zircão areia +
10% Molochite 30/80 + 10% Molochite 16/30 + 10% Molochite 50/80 + 10% Rutilo

Quantidade média ensaiada: 97,91 g

Nº de Ensaios: 4

Mesh	µm	1º Ensaio	2º Ensaio	3º Ensaio	4º Ensaio	Média	% cumulativa	% parcial	%parcial acumulada
40	425	10,81	10,58	10,65	10,78	10,71	89,06%	10,94%	97,63%
60	250	11,44	11,41	11,67	11,91	11,61	86,69%	11,85%	86,69%
80	180	11,22	10,94	11,39	9,74	10,82	85,68%	11,05%	74,84%
100	150	13,73	10,62	5,41	14,80	11,14	82,80%	11,38%	63,79%
140	106	12,86	14,34	9,85	22,41	14,87	72,28%	15,18%	52,41%
200	75	19,40	14,63	13,96	15,75	15,94	58,90%	16,28%	37,23%
270	53	13,14	17,87	17,77	9,63	14,60	36,05%	14,91%	20,95%
325	45	4,51	6,19	11,51	1,44	5,91	28,19%	6,04%	6,04%
		0,70	0,56	5,85	2,17	2,32	82,19%	2,37%	2,37%
TOTAL		97,81	97,13	98,07	98,63	97,91		100,00%	

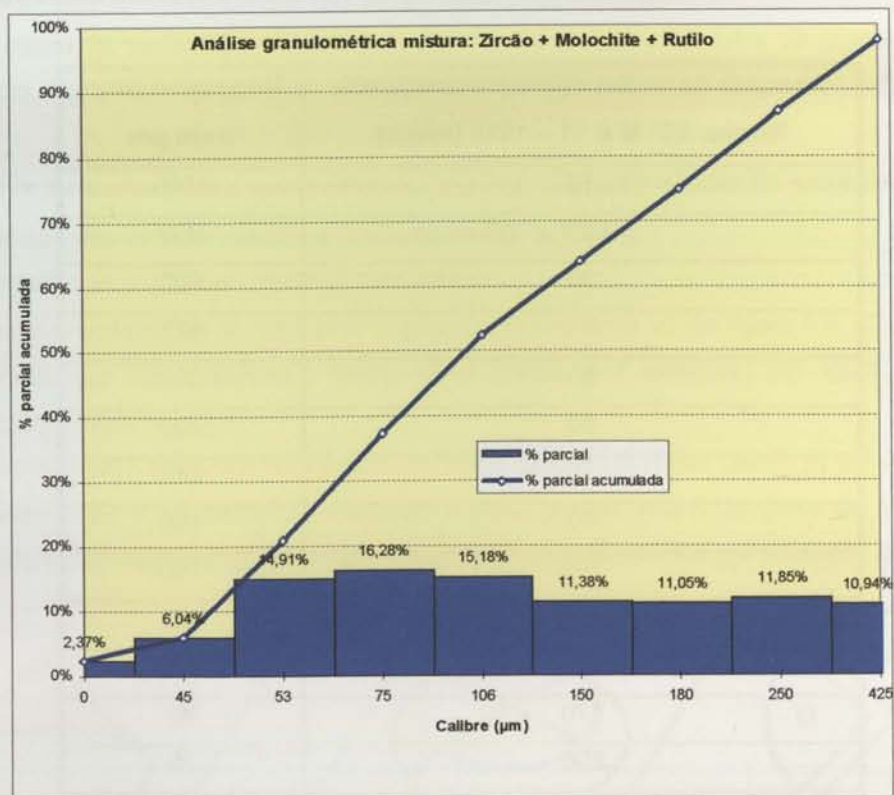


Figura 5.5 – Representação gráfica de um ensaio de análise granulométrica por crivagem (em baixo) e respectiva folha de ensaio (em cima).

5.3.5.2 Ensaios de análise granulométrica por difracção de raios laser

Os ensaios de análise granulométrica por difracção de raios laser são também conhecidos como um dos métodos Coulter. Foram realizados no aparelho marca Coulter, modelo LS 230 (Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro). Utilizou-se como fluido a água. Os resultados obtidos são apresentados sob a forma de gráficos idênticos aos da figura 5.6, em que se indica a distribuição do diâmetro das partículas em função da sua % volúmica.

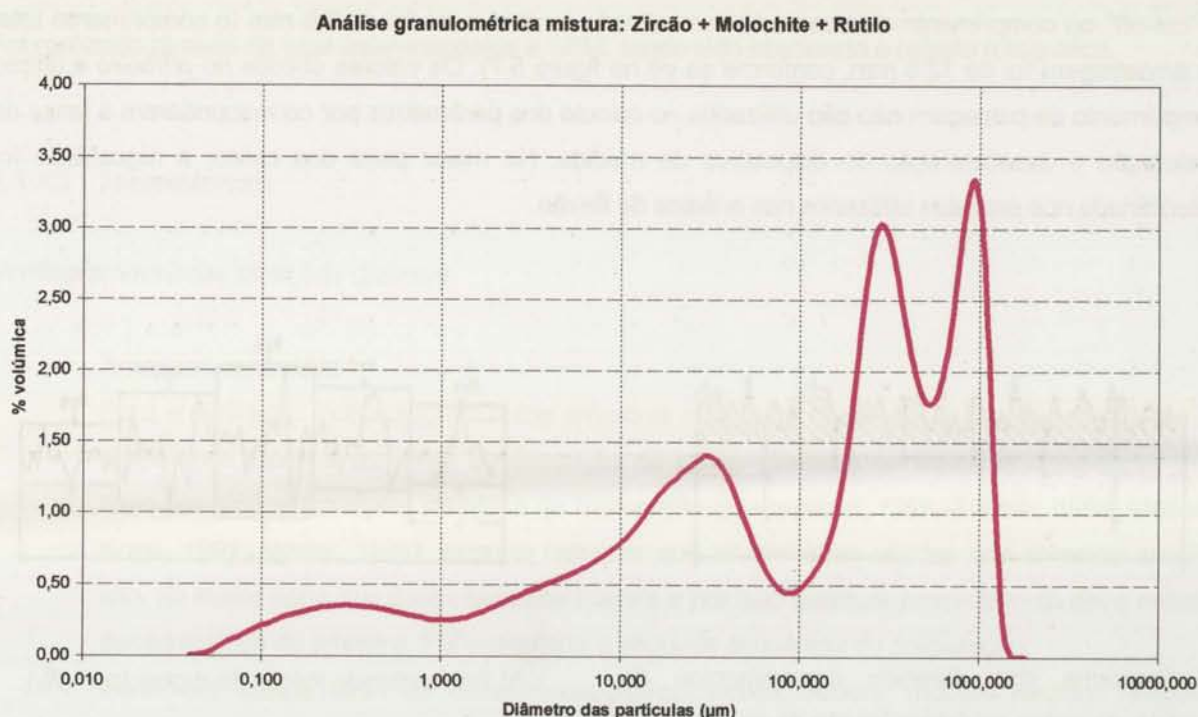


Figura 5.6 – Gráfico de análise granulométrica após tratamento dos dados obtidos por difracção de raios laser.

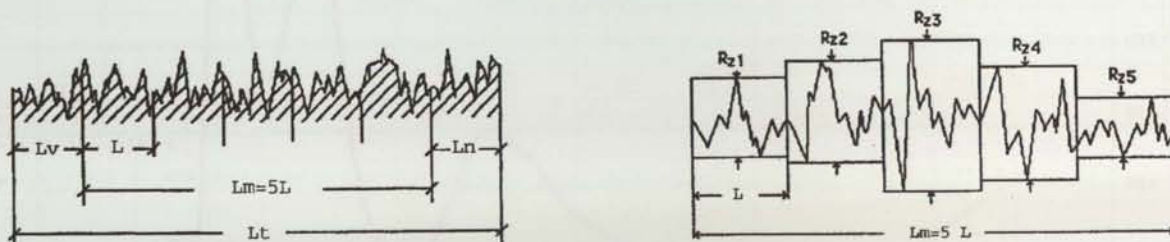
5.3.6 Rugosidade

A rugosidade dos modelos em silicone, provetes utilizados nos ensaios de flexão, moldações cerâmicas e respectivas conversões em ferramentas metálicas, foi determinada com o equipamento marca Mitutoyo, modelo Surfes 201 (INEGI, CETECOP – Unidade de Conformação Plástica). Na figura 5.7 representam-se em esquema as grandezas utilizadas para a determinação dos parâmetros de rugosidade. Realizaram-se em cada amostra 5 ensaios, tendo sido registados os valores médios dos seguintes parâmetros (Davim, 1995):

- R_a – Rugosidade média aritmética. É a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas dos pontos do perfil em relação à linha média (μm).

- R_{zi} – Profundidade individual de rugosidade. Distância na vertical entre o maior pico e o maior vale no comprimento de base (L) (μm).
- R_z – Profundidade média da rugosidade. Média aritmética da profundidade individual da rugosidade de cinco comprimentos de base sucessivos (L) (média dos cinco R_{zi}) (μm).
- $R_{z\text{máx}}$ – Profundidade máxima de rugosidade. Valor máximo da profundidade individual da rugosidade (R_{zi}) detectada no comprimento de cálculo L_m (μm).

O “cut-off” ou comprimento de base está normalizado e neste caso foi de 2,5 mm (o comprimento total de amostragem foi de 12,5 mm, conforme se vê na figura 5.7). Os valores obtidos no primeiro e último comprimento de palpagem não são utilizados no cálculo dos parâmetros por corresponderem a fases de aceleração e desaceleração do dispositivo de medida. Na maior parte dos casos, a rugosidade foi determinada nos provetes utilizados nos ensaios de flexão.



a) Esquema dos diversos comprimentos de medida utilizados na determinação da rugosidade.

b) Profundidade média da rugosidade (R_z).

L – Comprimento de base “cut-off”.

L_m – Comprimento de cálculo.

L_v – Primeiro comprimento de palpagem.

L_n – Último comprimento de palpagem.

L_t – Comprimento de palpagem ou exploração.

Figura 5.7 – Parâmetros de rugosidade determinados (Davim, 1995).

5.3.7 Análise macro e microscópica – morfologia, fractura, microestrutura

5.3.7.1 Morfologia dos pós cerâmicos

A determinação da morfologia dos pós cerâmicos foi avaliada por dois processos diferentes. Para pós cerâmicos de fácil desagregação, de tamanho superior a cerca de 100 μm , a observação foi realizada

através de uma lupa estereoscópica marca Olympus, modelo SZH (INEGI – CETECOFF). Para pós cerâmicos de dimensões inferiores a 100 µm, a desaglomeração é bastante difícil e por isso recorreu-se à microscopia electrónica de varrimento (SEM) para analisar a forma das partículas. Utilizou-se o microscópio marca JEOL, modelo 6301F (CEMUP). Em ambos os casos efectuou-se o registo fotográfico.

5.3.7.2 Fractura e superfície das moldações cerâmicas e ferramentas metálicas

Foi realizada através de lupa estereoscópica e SEM, tendo sido efectuado o registo fotográfico.

5.3.7.3 Microestrutura

Verificaram-se duas situações distintas:

- Amostras cerâmicas

Para a avaliação materiográfica das amostras cerâmicas desenvolveu-se uma sequência de preparação, dada a ausência de descrição de casos idênticos na literatura consultada, com base em alguns exemplos referidos na bibliografia (Bjerregaard, 1992; Täffner, 1998; Müller e Kopp, 1991; Mörtel, 1991). Importa salientar que as amostras obtidas nos diversos ensaios são, na maior parte dos casos bastante friáveis e por isso qualquer procedimento deve evitar a desagregação da amostra. Foi executada a seguinte sequência de preparação:

1. Corte em equipamento de corte metalográfico, marca Struers, modelo Exotom (INEGI - CETECOFF) com disco abrasivo refrigerado, de amostras com dimensões aproximadas de 15x15x15 mm.
2. Montagem em vácuo das amostras cortadas, em suportes de resina epoxídica com cerca de 30 mm de diâmetro em equipamento apropriado, marca Struers, modelo Epovac (INEGI - CETECOFF).
3. Colocação em suporte metálico para realização das fases de desbaste e polimento automático em equipamento marca Struers, modelo Planopol/Pedemax (INEGI - CETECOFF) conforme se descreve nas tabelas 5.3 e 5.4.
4. Lavagem em água, álcool e secagem.
5. Observação e registo fotográfico em microscópio metalográfico marca Olympus, modelo PMG3 (INEGI - CETECOFF) equipado com software de tratamento de imagem Dp-Soft Olympus e em microscópio electrónico de varrimento marca Jeol, modelo 6301 F (CEMUP).

O desenvolvimento da preparação das amostras cerâmicas encontra-se descrito em 2 artigos (Duarte et al., 1999c; Duarte et al., 1999d).

Tabela 5.3 – Etapas do desbaste – amostras cerâmicas.

Condições do desbaste	Lixa de SiC 80 mesh	Lixa de SiC 180 mesh	Lixa de SiC 320 mesh	Lixa de SiC 500 mesh	Lixa de SiC 800 mesh
Velocidade (rpm)	300	300	300	300	300
Força (N)	250	250	250	250	350
Tempo (min)	Até ficar plano	3	3	3	3

Tabela 5.4 – Etapas do polimento – amostras cerâmicas.

Pano de polimento	DP Plan	DP Plan	Pan W	DP Plan
Abrasivo	Spray de diamante 15 µm	Spray de diamante 6 µm	Spray de diamante 3 µm	OP-S
Lubrificante	Azul	Azul	Azul	-
Velocidade (rpm)	150	150	150	150
Força (N)	250	250	200	120
Tempo (min)	18	6	5	2

- Amostras metálicas

Em relação à preparação metalográfica das amostras metálicas das várias ligas de Cu-Be, a sequência de preparação foi a seguinte (Bjerregaard et al., 1992) (utilizaram-se os mesmos equipamentos já descritos na preparação de amostras cerâmicas):

1. Corte com disco abrasivo refrigerado, de amostras de dimensões aproximadas de 15x15x15 mm.
2. Montagem em vácuo das amostras cortadas, em suportes de resina epoxídica com cerca de 30 mm de diâmetro.
3. Colocação em suporte metálico para realização das fases de desbaste e polimento automático conforme se descreve nas tabelas 5.5 e 5.6.
4. Lavagem em ultrasons com água, álcool e secagem.
5. Ataque químico (Harkness e Ghua, 1985):

Microestrutura – 1 parte de hidróxido de amónia (NH₄OH) concentrado, e duas partes de solução de persulfato de amónia ((NH₄)₂S₂O₈) a 2,5% em água destilada.

Macroestrutura – Imersão rápida em HNO₃ concentrado, seguida de imersão numa solução constituída por 1 parte de HNO₃ concentrado e 2 partes de água destilada.

6. Observação e registo fotográfico em microscópio metalográfico.

Tabela 5.5 – Etapas do desbaste – ligas de Cu-Be.

Condições do desbaste	Lixa de SiC 80 mesh	Lixa de SiC 320 mesh	Lixa de SiC 500 mesh	Lixa de SiC 1000 mesh	Lixa de SiC 1200 mesh
Velocidade (rpm)	300	300	300	300	300
Força (N)	250-300	250-300	250-300	250-300	250-300
Tempo (min)	Até ficar plano	3	3	3	3

Tabela 5.6 – Etapas do polimento – ligas de Cu-Be.

Pano de polimento	DP Plan	DP Nap
Abrasivo	Spray de diamante 3 μm	Spray de diamante 1 μm
Lubrificante	Azul	Azul
Velocidade (rpm)	150	150
Força (N)	250	250
Tempo (min)	2-3	2-3

Nota: Todos os consumíveis indicados na preparação de amostras cerâmicas e metálicas são da marca Struers.

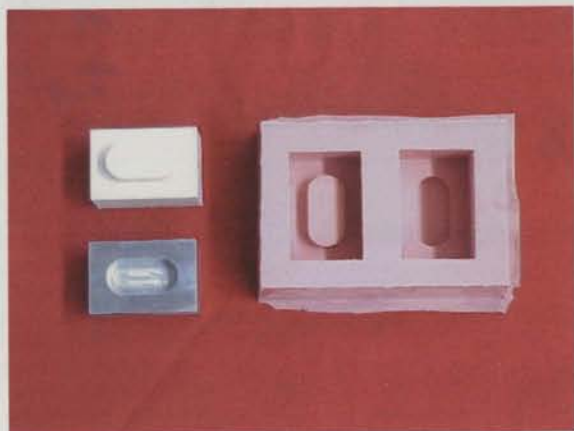
5.3.8 Variações dimensionais

As variações dimensionais determinadas em função das várias condições de processamento (variação do tempo e temperatura do tratamento térmico – sinterização - realizado sobre as moldações cerâmicas e variação das condições de vazamento nas dimensões das ferramentas metálicas) foram medidas em vários tipos de provetes:

- Peça padrão simples (figura 5.8): a utilização deste tipo de provetes pretende simular o fabrico de uma pequena cavidade e bucha a inserir num molde de injeção de plástico.
- Provetes paralelepípedicos utilizados nos ensaios de flexão (figura 5.3). As medições realizadas neste tipo de provetes permitiram também a determinação da variação da densidade em função das diversas condições de processamento.
- Peça padrão (figura 5.9): de forma a estudar a influência das condições de vazamento (temperatura de pré-aquecimento da moldação cerâmica e temperatura de vazamento) nas variações dimensionais, rugosidade e capacidade de reprodução de pormenores, realizaram-se medições em moldações cerâmicas obtidas nas mesmas condições e nas respectivas ferramentas metálicas (cavidade e bucha), de acordo com um plano previamente definido.

De modo a conseguir a reprodução fiel de todos os pormenores dos modelos e a facilitar a desmoldação utilizou-se o processo de reprodução indirecta através de silicões, obtendo-se modelos flexíveis.

Escolheram-se os silicones de polimerização por adição por serem os que apresentam valores mais baixos de contracção (inferior a 0,1%). A medição dos modelos em silicone foi efectuada numa máquina de medição 3D, marca Mitutoyo, modelo BX 303 (INEGI - CETECOP). Para a medição das moldações cerâmicas, ferramentas metálicas e restantes provetes utilizou-se um paquímetro digital.



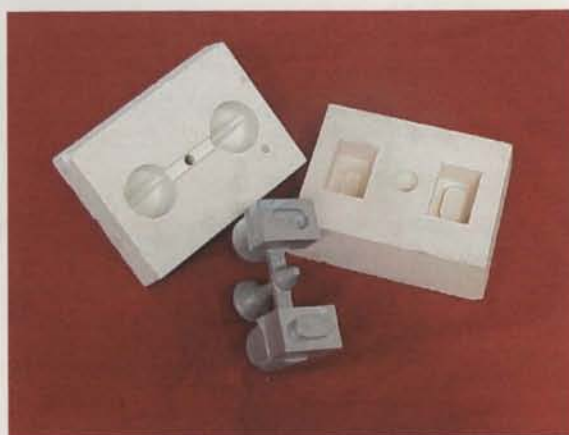
a) Modelo em alumínio polido à esquerda, em baixo (60x40x30 mm), reprodução em resina de poliuretano à esquerda, em cima (F23, Axson) e, reprodução de ambos em silicone (Elastosil M4601, Axson), à direita.



b) Caixa de moldação (200x150x55 mm) (à esquerda) com modelos em resina rígida (F23 Axson) obtidos a partir do silicone rosa da figura anterior, e respectiva moldação cerâmica (à direita).



c) Caixa de moldação (200x150x55 mm) (à esquerda) com modelos dos alimentadores, utilizada para obter a moldação cerâmica (à direita) que vai servir de tampa durante o vazamento.



d) Tampa (à esquerda), moldação cerâmica (à direita) e respectiva ferramenta metálica ainda com o sistema de alimentação e gitagem obtida por vazamento de zamak neste conjunto (ao centro).

Figura 5.8 – Várias etapas da produção de um dos tipos de provetes utilizados para validar o processo em termos de variações dimensionais.



a) Modelo original, com base em acrílico e peças de formas intrincadas (bocados de couro, motor em plástico de um kit de avião e moeda "proof", para avaliação da capacidade de reprodução de detalhes do processo (100x60x10 mm).

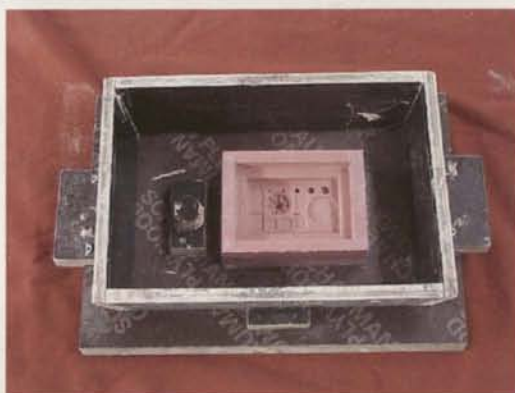


b) Cavidade (150x115x35 mm).



c) Bucha (125x85x20 mm).

Modelos em silicone flexível Elastosil M 4601 (tabela 3.3, página 100) obtidos por reprodução do modelo anterior.

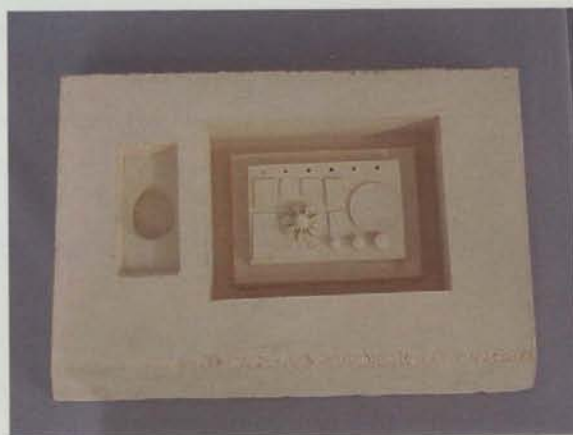


d) Caixa de moldação com modelo da cavidade (330x225x80 mm).



e) Caixa de moldação com modelo da bucha (305x190x60 mm).

Caixas de moldação com paredes inclinadas para facilitar a desmoldação, com os respectivos modelos em silicone.



f) Moldação cerâmica para obtenção da cavidade.

g) Moldação cerâmica para obtenção da bucha.

Moldações cerâmicas obtidas por vazamento de barbotinas nas caixas das figuras d) e e), respectivamente.



h) Cavidade metálica numa liga de Cu-Be.

i) Bucha metálica numa liga de Cu-Be.

Ferramentas metálicas obtidas por vazamento de uma liga de Cu-Be nas moldações cerâmicas (e respectivas tampas) das figuras f) e g).

Figura 5.9 – Modelo, reproduções em silicone (cavidade e bucha), moldações cerâmicas e respectivas ferramentas metálicas de um dos tipos de provetes utilizados para avaliar as variações dimensionais, a capacidade de reprodução de detalhes e a rugosidade.

Não se utilizaram modelos que gerassem cavidades e buchas metálicas de maiores dimensões, pois além de acarretar custos muito elevados em termos de matéria prima cerâmica (cerca de 3 € por litro de barbotina), seria incomportável em termos de realização de ensaios com ligas de Cu-Be, as quais custam cerca de 30 € por Kg (as ligas de Cu-Be tem densidade próxima de 9 Mg/m^3).

5.3.9 Coeficiente de expansão térmica linear

O coeficiente de expansão térmica linear de algumas amostras cerâmicas e de uma liga de Cu-Be foi realizado num dilatómetro marca Bach, modelo 810L (FEUP – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, DEMEGI - Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial, SMPT – Secção de Materiais e Processos Tecnológicos), utilizando provetes com cerca de 6 mm de diâmetro e 50 mm de comprimento para a liga de Cu-Be e de cerca de 40 mm de comprimento para os provetes cerâmicos. Realizaram-se 3 ensaios com cada um dos materiais, tendo sido efectuada previamente a calibração do equipamento para os ciclos de temperatura-tempo utilizados nos ensaios respectivos.

5.3.10 Dureza

Para determinação da dureza das várias amostras de ligas de Cu-Be em função dos vários tratamentos térmicos e após vazamento, realizaram-se ensaios de dureza HB10 (5 medidas em cada amostra), num durómetro marca Encotest, modelo M4U-075 (INEGI - CETECOFF), com os seguintes parâmetros:

- Penetrador – Esfera de aço de 2,5 mm de diâmetro (Φ_e)
- Força aplicada durante o ensaio – 62,5 kgf (P)
- Relação $P/\Phi_e^2 = 10$
- Tempo de aplicação da força – 30 segundos.

5.3.11 Tempo de gelificação

Os ensaios de gelificação consistiram em determinar o tempo de gelificação (passagem à fase de borracha do silicato de etilo hidrolizado simples ou com barbotina cerâmica) em função da quantidade de catalisador e das condições ambientais. Esses ensaios consistiram no seguinte:

1. Pesagem do catalisador.
2. Pesagem do silicato de etilo hidrolizado.
3. Mistura de ambos durante 45 segundos, com vareta de vidro.
4. Medição do tempo até a vareta não se desprender (tempo de gelificação – observação de comportamento elástico).

Estes ensaios não foram realizados num local onde fosse possível impor as condições ambientais. Registaram-se as condições ambientais que se verificaram ao longo do tempo no laboratório de moldações cerâmicas do INEGI - CETECOFF.

Nos casos em que se determinou o tempo de gelificação com barbotina cerâmica, utilizaram-se as condições de processamento já descritas e considerou-se como tempo de gelificação aquele para o qual já não se conseguia deformar a superfície da barbotina vazada na caixa de provetes da figura 5.2. Estes

ensaios foram realizados num laboratório com ar condicionado (já disponível no momento), o que permitiu seleccionar várias temperaturas, para realização dos ensaios (a temperatura e humidade foram registadas por um termo-higrómetro).

5.3.12 Avaliação da reacção entre a barbotina cerâmica e o acabamento dos modelos em LOM

Um dos objectivos inovadores deste trabalho é o estudo da possibilidade de utilização de modelos obtidos por técnicas de RP como modelos perdidos no fabrico de moldações cerâmicas o que corresponderia à utilização de um processo directo de reprodução de modelos. A técnica de RP utilizada no fabrico de modelos foi a LOM por ser a disponível no INEGI.

Neste caso após vazamento e endurecimento da barbotina cerâmica, a eliminação do modelo é feita por carbonização, seguida da combustão completa do carbono, a qual ocorre durante as etapas de queima e sinterização. Um dos problemas que pode existir com a utilização deste tipo de modelos é a ocorrência de alguma reacção entre modelo (ou acabamento do modelo) e moldação, o que prejudicará, obviamente, a qualidade das ferramentas metálicas obtidas.

Os modelos em LOM são constituídos por folhas de papel coladas e sofrem grandes variações dimensionais por efeito da humidade e temperatura ambiente (numa dimensão de 100 mm, no eixo dos zz, um modelo pode “crescer” cerca de 3 mm durante 5 dias, se não tiver sido impermeabilizado (Lino et al, 2001)). Para aumentar a sua estabilidade dimensional e resistência mecânica, é necessário que logo após a descubicagem, se proceda à impermeabilização dos modelos. O método mais simples consiste em fazer a impermeabilização com verniz, tinta, tapa poros ou outros produtos usados normalmente para operações de acabamento de madeiras. Os vernizes ou tintas a utilizar podem ser de natureza celulósica, acrílica, cianoacrílica ou epoxídica. Normalmente, os que são à base de poliuretano são inibidos pelas colas usadas no papel. A vantagem dos produtos celulósicos é essencialmente a rapidez de secagem, o que pode ser útil quando os modelos se destinam à reprodução em moldes de silicone ou para serem usados como modelos de engenharia (verificar atravancamentos, design, etc.), isto é, para utilizações em que a durabilidade não seja um factor crítico. O grande inconveniente deste tipo de acabamento é a fraca resistência mecânica, a baixa resistência a agentes químicos e solventes e o baixo poder de impermeabilização à humidade.

O melhor processo para aumentar a resistência mecânica e conseguir a melhor impermeabilização dos modelos LOM, consiste na impregnação de uma resina epoxídica sob vácuo a pressões em torno de 20 a 30 mbar, durante um período de 15 a 20 minutos, ao qual se segue a cura, a quente (40 a 60 °C durante cerca de 12 h), seguida de pintura com tintas ou vernizes para garantir uma impermeabilização total dos modelos.

As vantagens deste processo são:

- Bom acabamento superficial dos modelos,
- Boa infiltração da resina epoxídica nos modelos (mais de 1 mm),
- Boa estabilidade dimensional e geométrica dos modelos,
- Obtenção de uma superfície isenta de bolhas de ar, e
- Obtenção de razoável resistência mecânica dos protótipos.

As desvantagens são:

- Limitação geométrica a nível de dimensões dos modelos, dado as dimensões da câmara de vácuo, disponível no INEGI – CETECOFF, serem de 600x500x500 mm,
- Dificuldade na impregnação de ranhuras finas e profundas, e
- Tempos de realização elevados.

Uma tinta é constituída por uma suspensão de um componente sólido, finamente pulverizado (pigmentos) num líquido (veículo) constituído, por sua vez, por matéria não volátil (veículo-fixo) e matéria volátil (solventes e diluentes). Um verniz é, genericamente, uma composição não pigmentada líquida, que se aplica sobre uma superfície deixando uma película sólida aderente, transparente, incolor ou corada, mate ou mais ou menos brilhante. Equivale a uma tinta não pigmentada ou ao veículo de uma tinta. As composições das tintas podem ser bastante complexas tal como se descreve na tabela 5.7 (Veloso, 1988).

O procedimento experimental realizado para impregnação e impermeabilização dos modelos foi:

- Obtenção por LOM de 7 paralelepípedos.
- Impregnação dos mesmos com resina epoxídica EPOLAM 2025 da Axson, durante 20 minutos sob um vácuo de 20 mbar, seguida de cura durante 12 horas a 50 °C.
- Pintura com uma das tintas ou vernizes descritas na tabela 5.7 (figura 5.10).
- Fabrico de uma moldação cerâmica sobre os paralelepípedos pintados (durante fase de queima os modelos foram perdidos) (figura 5.11), a qual sofreu todas as etapas de processamento.
- Observação da superfície de reacção entre os vários modelos e a moldação cerâmica por SEM, de acordo com o esquema mostrado na figura 5.12.

Tabela 5.7 – Descrição dos pigmentos utilizados nas tintas.

Pigmentos anticorrosivos	Pigmentos metálicos (Zinco, alumínio, chumbo, aço inoxidável)	
	Mínio de chumbo ($PbO_2 \cdot 2PbO$)	
	Plumato de cálcio ($2CaO \cdot PbO_2$)	
	Carbonato de chumbo ($Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$)	
	Sulfato básico de chumbo ($2PbSO_4 \cdot PbO$)	
	Silicocromato de chumbo ($PbO \cdot CrO_3 \cdot SiO_2$)	
	Cromato de zinco ($K_2CrO_4 \cdot 3ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)$)	
	Tetroxicromato de zinco ($ZnCrO_4 \cdot 2H_2O$)	
	Fosfato de zinco ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$)	
	Cromato de bário ($BaCrO_4$)	
	Cromato de estrôncio ($SrCrO_4$)	
Pigmentos corantes	Branco	Sulfureto de zinco (ZnS)
		Dióxido de titânio (TiO_2)
		Óxido de zinco (ZnO)
		Litopone (ZnS . Ba SO4)
		Óxido de antimónio (Sb_2O_3)
	Azuis	Azul ultramar ($3Na_2O_3 \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2Na_2S$)
		Azul da Prússia [$KFe(Fe(CN_6))_4 \cdot 14H_2O$]
	Amarelos, laranjas e vermelhos	Amarelo de níquel e titânio ($NiO \cdot TiO_2$)
		Amarelo de crómio e titânio
		Cromatos, sulfocromatos e molibdato de chumbo
		Sulfuretos de cádmio (CdS)
Ocres, castanhos e preto	Óxidos de ferro naturais e sintéticos	
Verdes	Óxidos de crómio (Cr_2O_3)	
	Verdes de Crómio (mistura de cromato de chumbo com azul da Prússia)	
Pigmentos auxiliares	Silicatos de alumínio ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)	
	Carbonatos de cálcio (naturais e precipitado) ($CaCO_3$)	
	Sulfatos de bário (naturais e precipitado) ($Ba(SO_4)$)	
	Dolomites ($CaMg(CO_3)_2$)	
	Caulinos ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)	
	Sílicas (SiO_2)	
	Micas ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$)	
	Talcos ($Mg_3H_2(SiO_3)_4$)	
	Asbestine ($Mg_3Ca(SiO_3)_4$)	

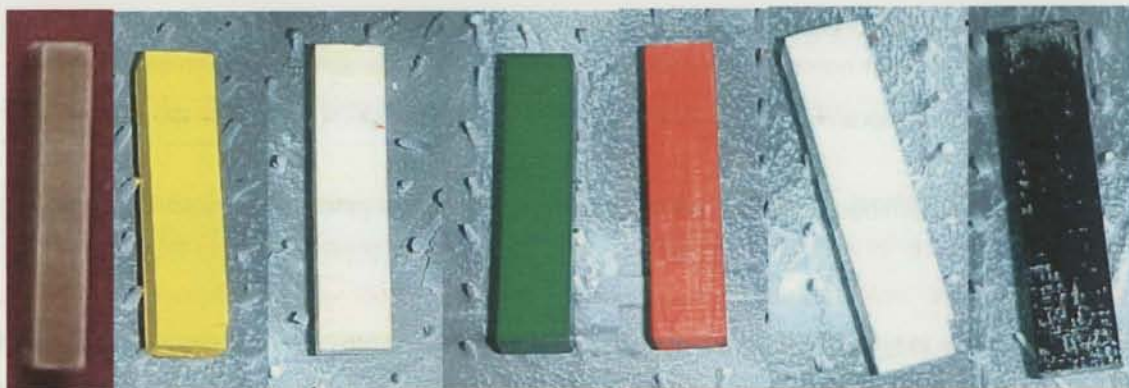


Figura 5.10 - Aspecto das amostras LOM após aplicação de vários tipos de pinturas. Da esquerda para a direita – Verniz de poliuretano, tinta acrílica amarela, tinta celulósica branca, tinta acrílica verde, tinta acrílica vermelha, tinta acrílica branca, tinta acrílica preta.



a)



b)

Figura 5.11 – Aspecto da moldação cerâmica durante a etapa de queima (a) e após todas as etapas de processamento (b).

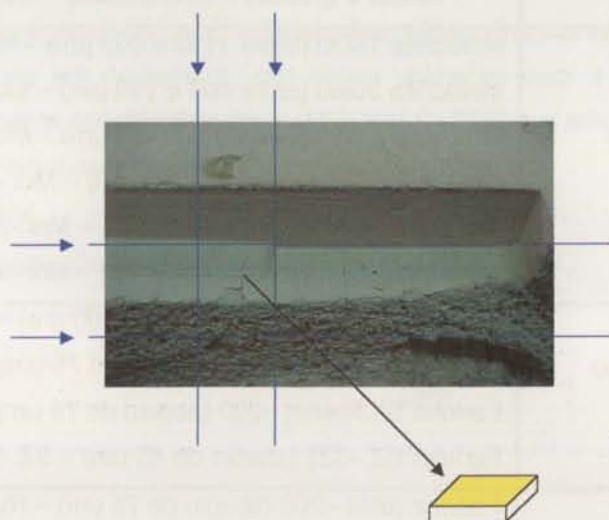


Figura 5.12 – Indicação da forma como foram retiradas as amostras para observação através de SEM, das superfícies da moldação cerâmica que estiveram em contacto com os modelos LOM com diferentes acabamentos.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

5.4.1 Matérias primas cerâmicas

As matérias primas cerâmicas utilizadas para a realização de todos os ensaios foram as indicadas na tabela 5.8.

Genericamente, pode dizer-se que estas matérias primas fazem parte de algumas das formulações descritas no ponto 3.6 (página 128), apresentando baixos valores de coeficientes de expansão térmica, ausência de transformações alotrópicas às temperaturas de utilização das moldações cerâmicas, possibilidade de escolher a granulometria de entre uma gama relativamente alargada, resistência ao ataque químico por diversos metais no estado líquido e elevada refractariedade (avaliada pelos elevados pontos de fusão) o que as torna indicadas para esta utilização.

Apresentam-se em seguida os resultados obtidos através dos ensaios anteriormente descritos - análise granulométrica por crivagem e difracção de raios laser, determinação da densidade real e aparente, determinação da composição química por fluorescência de raios X e das fases presentes por difracção de raios X, observação da morfologia através de lupa estereoscópica e através de SEM - para cada um destes grupos de materiais. Em relação à farinha de silicato de zircónio -200 usaram-se dois fornecedores diferentes, pois a partir de Janeiro de 2000 deixou de existir o SZ Kreutz - 200. Como o SZ Kreutz -200 e o SZ Remet -200 têm densidades e distribuições granulométricas diferentes indicar-se-á ao longo dos ensaios qual foi o utilizado.

Tabela 5.8 – Matérias primas cerâmicas utilizadas na realização de todos os ensaios.

Tipo	Nome e granulometria (mesh) – Nome abreviado
Aluminossilicato (Molochite)	Molochite 16/30 (entre 1180 e 600 μm) – Mol 16/30 Molochite 30/80 (entre 600 e 180 μm) – Mol 30/80 Molochite 50/80 (entre 300 e 180 μm) – Mol 50/80 Molochite -120 (abaixo de 125 μm) – Mol -120 Molochite -200 (abaixo de 75 μm) – Mol -200 Molochite -325 (abaixo de 45 μm) – Mol -325
Silicato de zircónio (Zircão)	Areia SZ 100 a 120 (entre 180 e 100 μm) – SZ Areia Farinha SZ Kreutz -200 (abaixo de 75 μm) – SZ Kreutz -200 Farinha SZ Remet -200 (abaixo de 75 μm) – SZ Remet -200 Farinha SZ -325 (abaixo de 45 μm) – SZ -325
Rutilo	Farinha rutilo -200 (abaixo de 75 μm) – Rut -200
Alumina (Corindon)	Farinha corindon 80 (em torno de 180 μm) – Cor 80 Farinha corindon 150 (em torno de 100 μm) – Cor 150 Farinha corindon 220 (em torno de 70 μm) – Cor 220

Na apresentação das propriedades de cada um dos materiais cerâmicos utilizados indica-se o valor do seu ponto isoeléctrico (PIE). Por se tratar de uma propriedade um pouco fora do comum, mas muito importante na produção de barbotinas, apresenta-se aqui o seu significado:

As partículas sólidas quando suspensas num líquido polar como a água, tendem a desenvolver carga eléctrica superficial como resultado da reacção entre a superfície e os iões H^+ e OH^- da solução, como resultado da adsorção destes iões na superfície das partículas. Por isso, as partículas de um determinado material tendem a apresentar carga positiva a valores de pH baixos (meio ácido) e, carga negativa a valores de pH elevados (meio básico). É assim de esperar que variando as concentrações relativas de iões H^+ e OH^- (iões determinantes do potencial) a densidade de carga superficial também varie. Nesta perspectiva, é fácil de entender que haverá um valor de pH para o qual a densidade carga superficial deverá ser nula, isto é, a densidade de cargas positivas existentes à superfície iguala a densidade de cargas negativas. O valor de pH ao qual isso acontece é então conhecido por ponto de carga zero da superfície das partículas. Obviamente, se tivermos uma partícula electricamente carregada suspensa num líquido, ela mover-se-á sob a acção de um campo eléctrico. O movimento será sempre no sentido do eléctrodo de polaridade oposta à superfície da partícula. Este fenómeno chama-se electroforese. A "pressa" com que a partícula se move (mobilidade electroforética) depende de factores variados que incluem a intensidade do campo eléctrico e a densidade de carga superficial (para além de outros como a concentração a valência dos iões na solução). Quando a carga superficial for nula, a partícula não se move sob a acção do campo eléctrico. O valor de pH para o qual as partículas suspensas apresentam uma mobilidade electroforética nula (ou seja um valor de potencial zeta nulo) é definido como o "ponto isoeléctrico" (PIE) (Ferreira, 2001).

5.4.1.1 Aluminossilicatos (moločite)

Na tabela 5.9 resumem-se algumas propriedades das várias granulometrias de aluminossilicatos, comercialmente designadas por moločites, que foram utilizadas para a elaboração das diferentes misturas. São essencialmente constituídas por mulite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) e sílica amorfa. As propriedades genéricas indicadas pelo fornecedor são (ECC International, 1991):

- Dureza = 7/8 Mohs
- Coeficiente de expansão térmica (20 a 1000 °C) = $4,44 \times 10^{-6} / ^\circ C$
- Ponto isoeléctrico: Mulite = 7 a 8, Sílica amorfa = 3 a 4
- Ponto de fusão: Mulite = 1810 °C, Sílica amorfa = 1650 °C

Tabela 5.9 – Resumo de propriedades dos aluminossilicatos (molochites).

Material cerâmico	Características				
	Densidade (Mg/m ³)			Composição Química	
	Designação abreviada	Real	Aparente	Teórica	Fornecedor
Comparação real/teórica (%)					
Molochite 16/30 Mol 16/30 1180 a 600 µm Preço (Janeiro 2002) 0,48 €/Kg ECC International Inglaterra	2,57	1,37	2,70	54,5% SiO ₂ 42,0% Al ₂ O ₃ 1,1% Fe ₂ O ₃ 0,07%TiO ₂ 0,06% CaO 0,31% MgO 2,0% K ₂ O 0,1% Na ₂ O	51,17% SiO ₂ 44,21% Al ₂ O ₃ 1,08% Fe ₂ O ₃ 0,10%TiO ₂ 0,04% CaO 0,33% MgO 2,24% K ₂ O 0,42% Na ₂ O 0,17% P ₂ O ₅ 0,37% LOI
			95,07		
Molochite 30/80 Mol 30/80 600 a 180 µm Preço (Janeiro 2002) 0,76 €/kg ECC International Inglaterra	2,56	1,36	2,70	54,5% SiO ₂ 42,0% Al ₂ O ₃ 1,1% Fe ₂ O ₃ 0,07%TiO ₂ 0,06% CaO 0,31% MgO 2,0% K ₂ O 0,1% Na ₂ O	51,05% SiO ₂ 44,07% Al ₂ O ₃ 1,07% Fe ₂ O ₃ 0,11%TiO ₂ 0,05% CaO 0,32% MgO 2,07% K ₂ O 0,12% Na ₂ O 0,17% P ₂ O ₅ 0,19% LOI
			94,89		
Molochite 50/80 Mol 50/80 300 a 180 µm Preço (Janeiro 2002) 0,82 €/Kg ECC International Inglaterra	2,59	1,28	2,70	54,5% SiO ₂ 42,0% Al ₂ O ₃ 1,1% Fe ₂ O ₃ 0,07%TiO ₂ 0,06% CaO 0,31% MgO 2,0% K ₂ O 0,1% Na ₂ O	
			96,00		
Molochite -120 Mol -120 Abaixo de 125 µm Preço (Janeiro 2002) 0,58 €/Kg ECC International Inglaterra	2,59	1,45	2,70	54,5% SiO ₂ 42,0% Al ₂ O ₃ 1,1% Fe ₂ O ₃ 0,07%TiO ₂ 0,06% CaO 0,31% MgO 2,0% K ₂ O 0,1% Na ₂ O	
			95,81		
Molochite -200 Mol -200 Abaixo de 75 µm Preço (Janeiro 2002) 0,61 €/Kg ECC International Inglaterra	2,60	1,25	2,70	54,5% SiO ₂ 42,0% Al ₂ O ₃ 1,1% Fe ₂ O ₃ 0,07%TiO ₂ 0,06% CaO 0,31% MgO 2,0% K ₂ O 0,1% Na ₂ O	
			96,22		
Molochite -325 Mol -325 Abaixo de 45 µm Deixou de ser comercializada ECC International Inglaterra	2,66	1,17	2,70	54,5% SiO ₂ 42,0% Al ₂ O ₃ 1,1% Fe ₂ O ₃ 0,07%TiO ₂ 0,06% CaO 0,31% MgO 2,0% K ₂ O 0,1% Na ₂ O	
			98,52		

Analisando a tabela anterior, verifica-se que a densidade real é sempre inferior à teórica (de 5,11 a 1,48% inferior). Isto deve-se concertiza à existência de porosidade no interior dos grãos. Esta diferença diminui à medida que a granulometria das partículas diminui (o valor mais baixo verifica-se para granulometrias de -325 mesh), o que se deve à menor porosidade dentro das partículas, já que estas são mais pequenas.

Em relação à composição química, as diferenças verificadas entre a indicação do fornecedor e a composição química determinada experimentalmente é relativamente pequena (cerca de -2% na quantidade de SiO_2 e de + 2,6% na quantidade de Al_2O_3), o que não terá repercussões significativas nas propriedades finais. Como para as duas matérias primas analisadas não se encontraram grandes diferenças em relação aos dados indicados pelo fornecedor, decidiu-se considerar como composição química de todas as molochites, a indicada pelo fornecedor. Nas figuras 5.13 e 5.14 pode observar-se o aspecto de partículas de molochite, com diferentes dimensões, as quais são angulares e com superfícies de fractura relativamente lisas.



Figura 5.13 – Partículas de molochite 16/30.

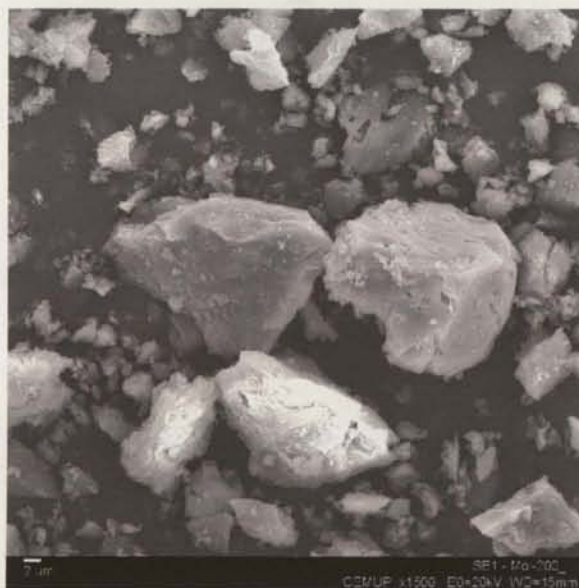


Figura 5.14 – Partículas de molochite -200.

Nas figuras 5.15 a 5.20 apresentam-se as análises granulométricas das diferentes molochites utilizadas determinadas pelos métodos de crivagem e de difracção de raios laser.

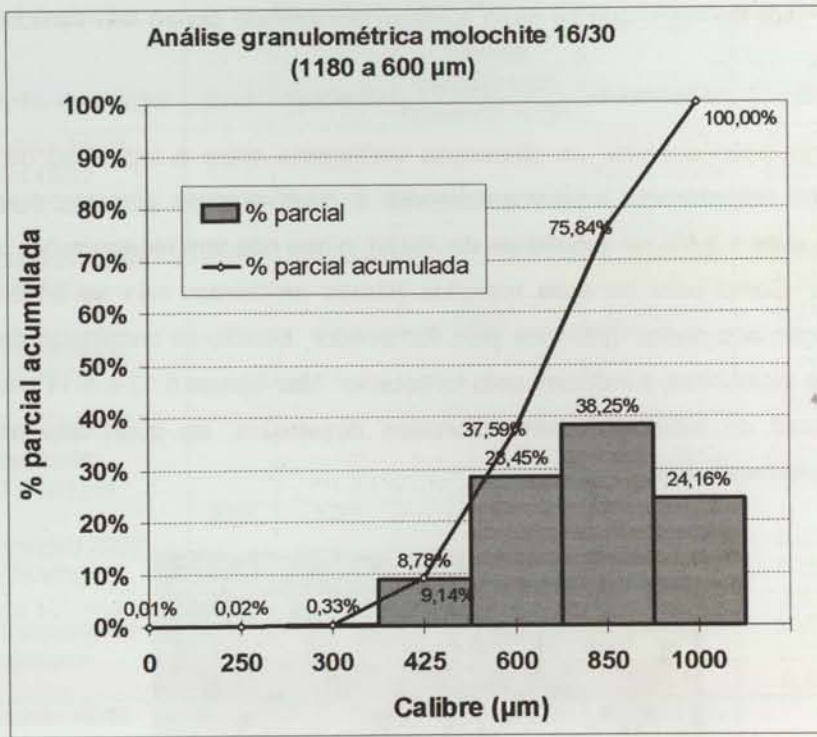


Figura 5.15 a) – Análise granulométrica por crivagem - Molochite 16/30.

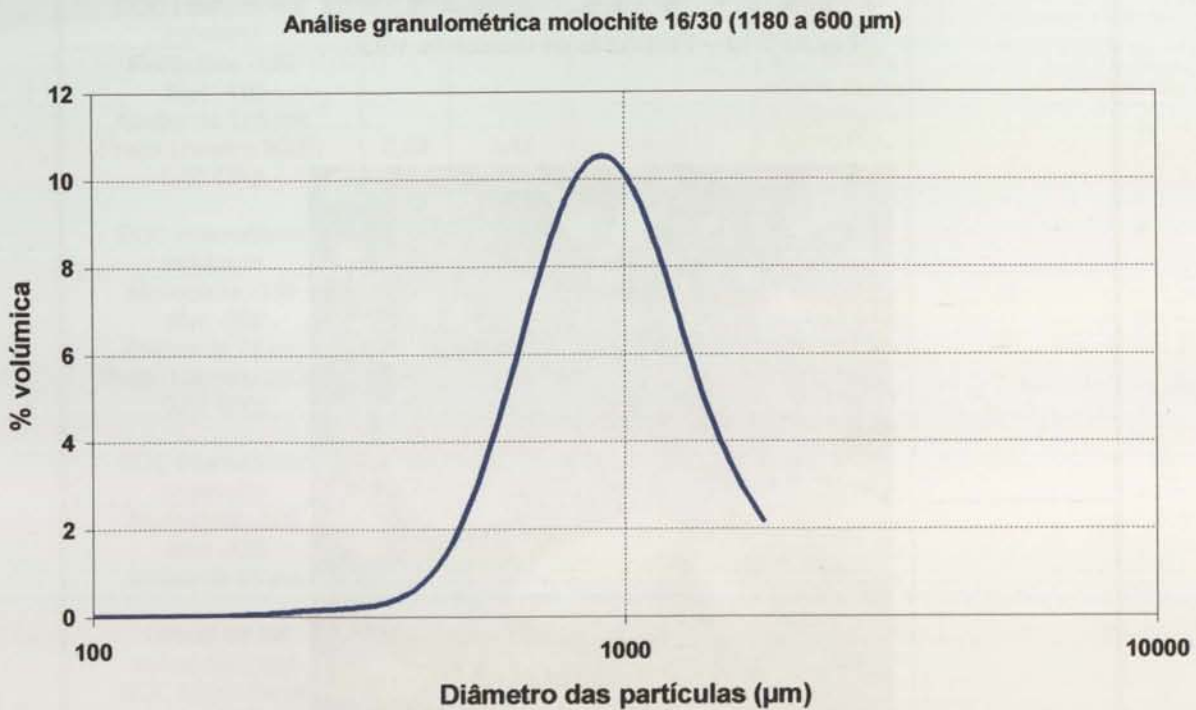


Figura 5.15 b) – Análise granulométrica por difracção de raios laser - Molochite 16/30.

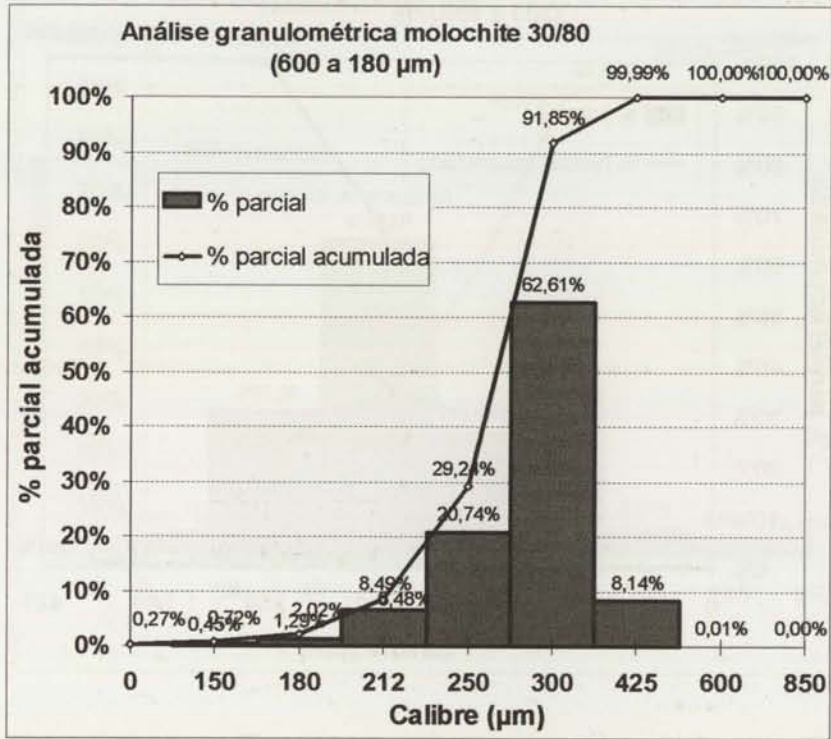


Figura 5.16 a) – Análise granulométrica por crivagem - Molochite 30/80.

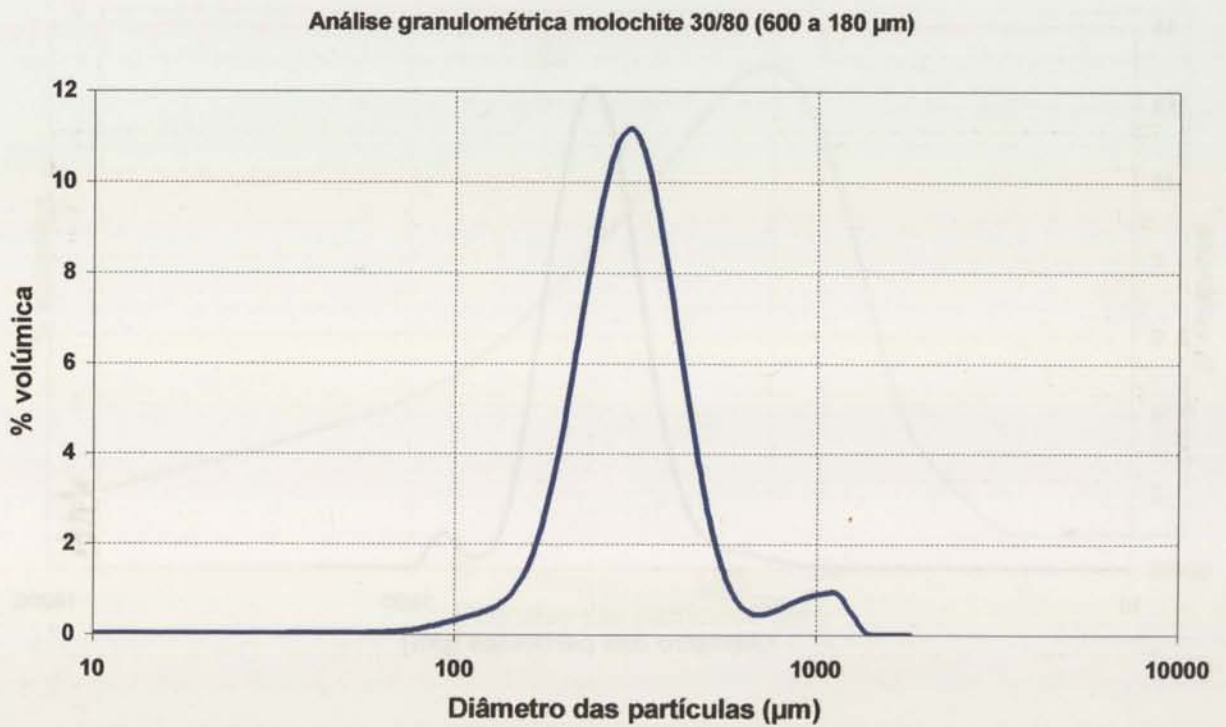


Figura 5.16 b) – Análise granulométrica por difracção de raios laser - Molochite 30/80.

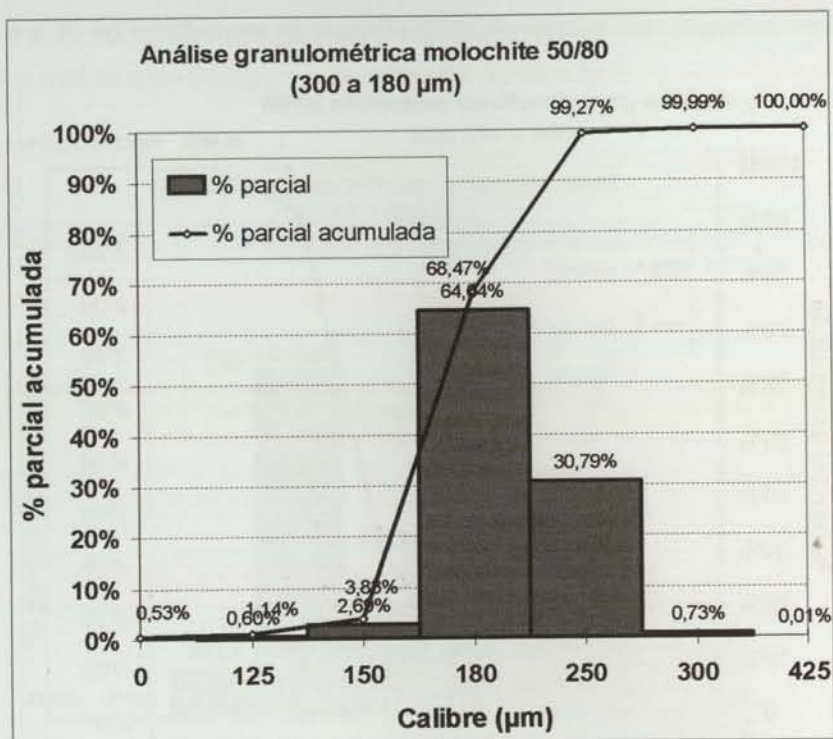


Figura 5.17 a) – Análise granulométrica por crivagem - Molochite 50/80.

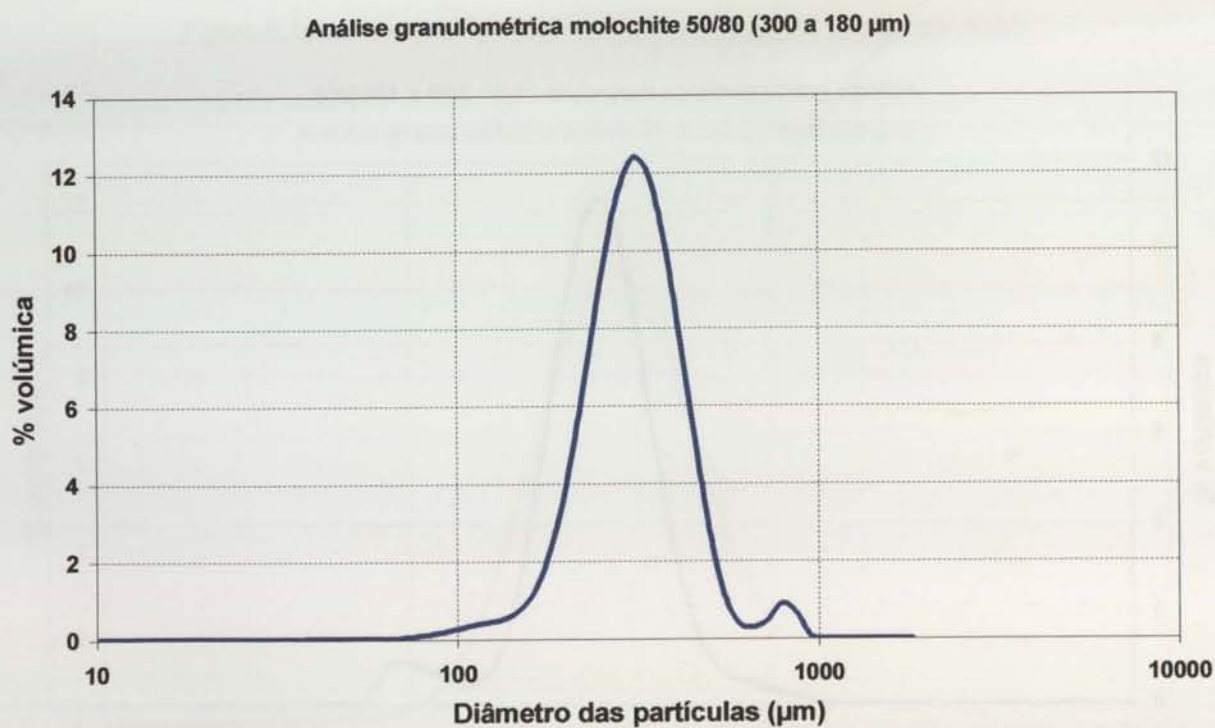


Figura 5.17 b) – Análise granulométrica por difração de raios laser - Molochite 50/80.

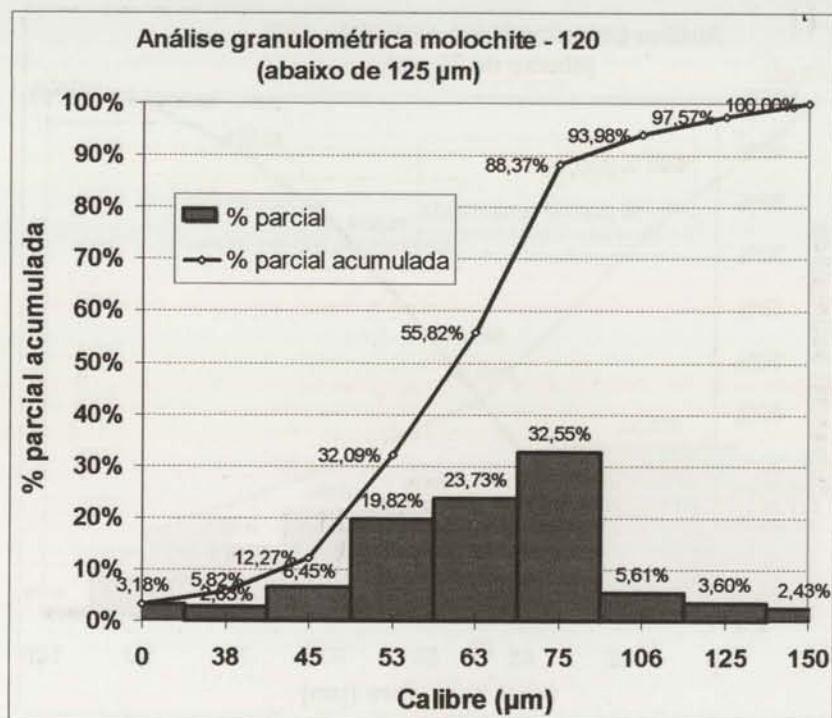


Figura 5.18 a) – Análise granulométrica por crivagem - Molochite -120.

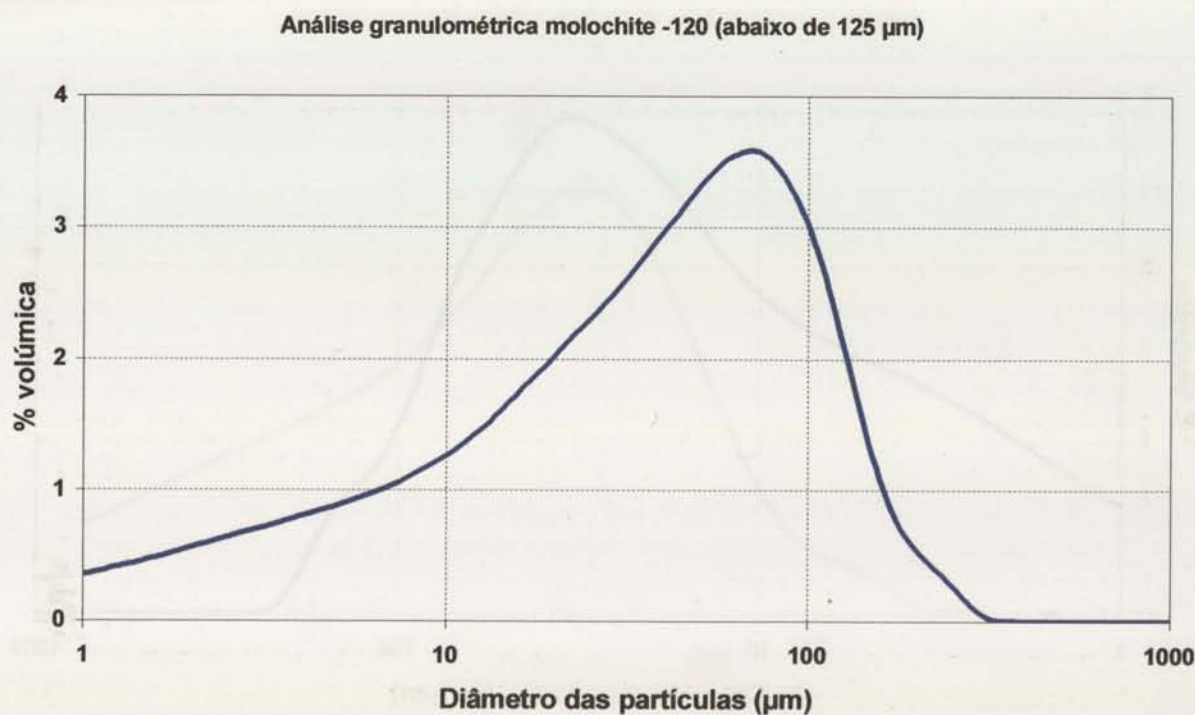


Figura 5.18 b) – Análise granulométrica por difração de raios laser - Molochite -120.

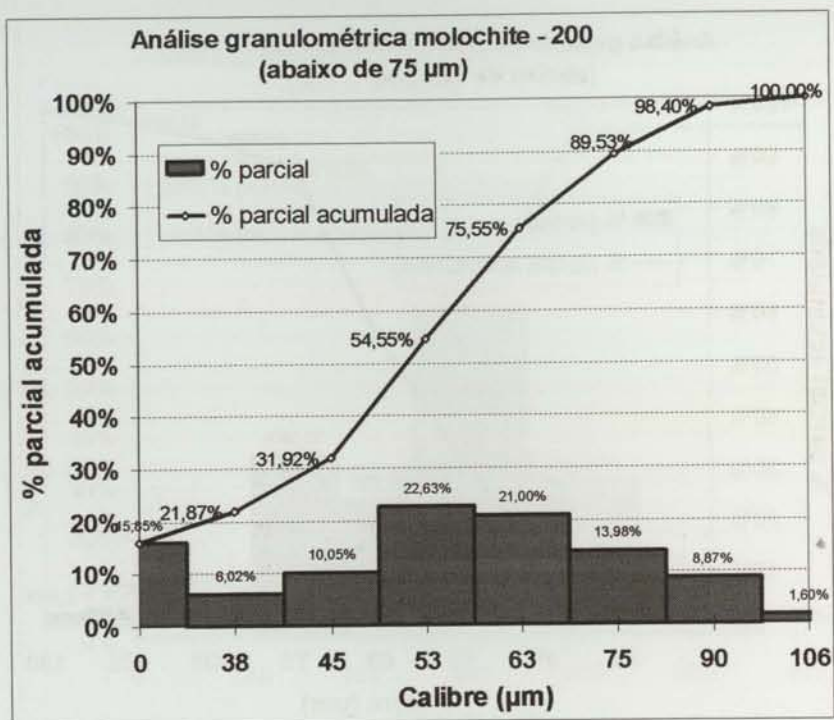


Figura 5.19 a) – Análise granulométrica por crivagem - Molochite -200.

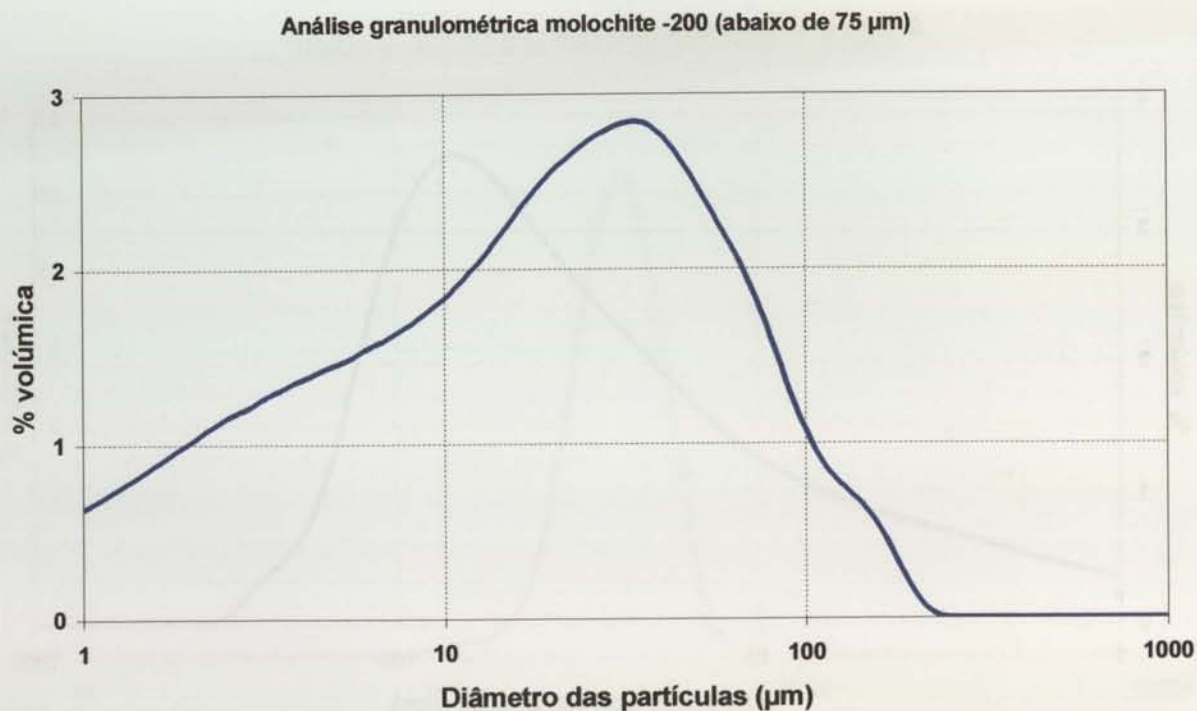


Figura 5.19 b) – Análise granulométrica por difração de raios laser – Molochite -200.

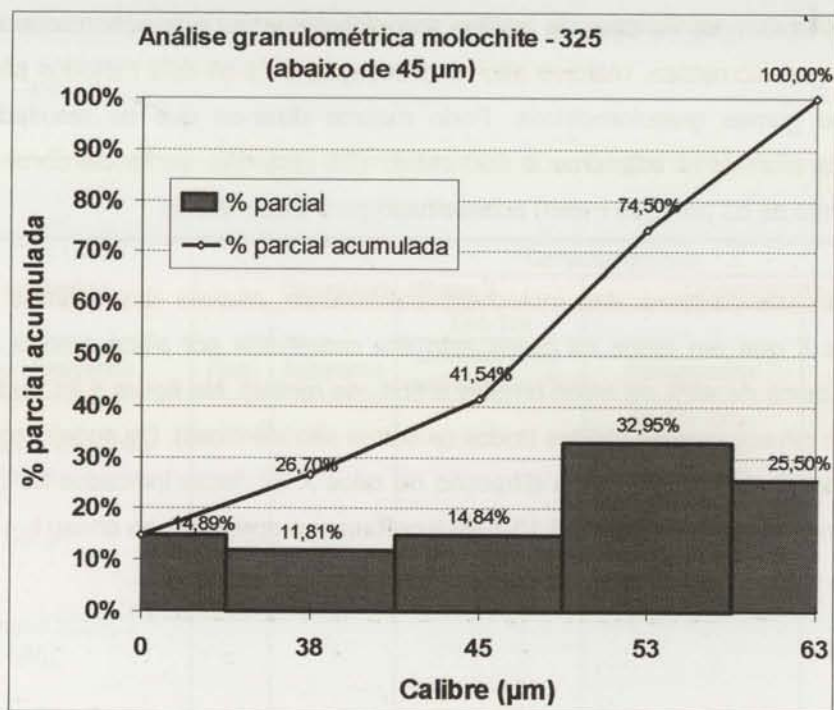


Figura 5.20 a) – Análise granulométrica por crivagem - Molochite -325.

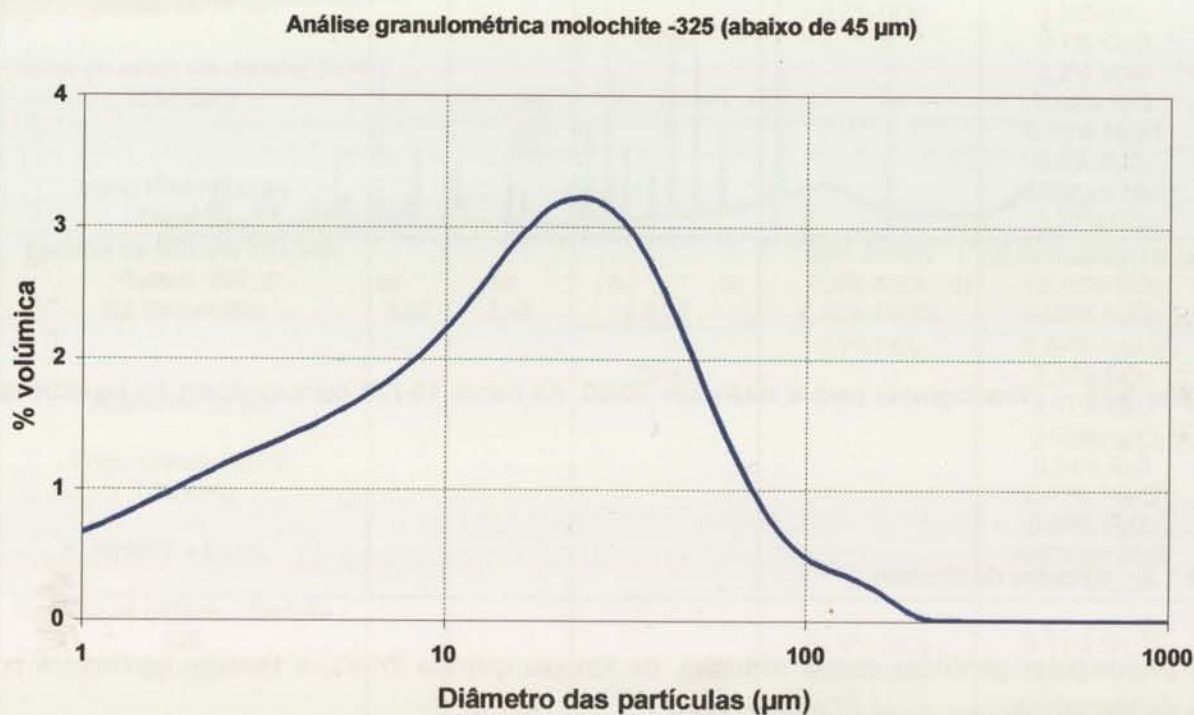


Figura 5.20 b) – Análise granulométrica por difração de raios laser – Molochite -325.

Os resultados obtidos pelos dois métodos de análise granulométrica são, de uma maneira geral, concordantes. As diferenças observadas devem-se às diferenças inerentes aos próprios métodos de ensaio e à forma como os resultados são apresentados - % mássicas no caso de análise granulométrica

por crivagem e, % volúmicas no caso da análise granulométrica por difracção de raios laser. Quanto mais finas são as granulometrias, maiores são as diferenças, pois os dois métodos são aconselhados para determinadas gamas granulométricas. Pode mesmo dizer-se que os resultados obtidos por crivagem para granulometrias inferiores a 200 mesh (75 μm) não serão de considerar, devido à proximidade do limite de 63 μm (230 mesh) aconselhado para este método.

Em relação à estrutura cristalina das molochites verificou-se, através das análises efectuadas por difracção de raios X que em todos os casos esta era constituída por sílica amorfa e por mulite (o fornecedor indica cerca de 45% de sílica amorfa e 55% de mulite). Na figura 5.21 pode observar-se o aspecto de um dos difractogramas obtidos (todos os outros são idênticos). De acordo com o software de tratamento de dados do equipamento de difracção de raios X as riscas indicadas no gráfico da figura 5.21 correspondem à mulite (ficha JCPDS 15-776), conforme se apresenta no anexo I.

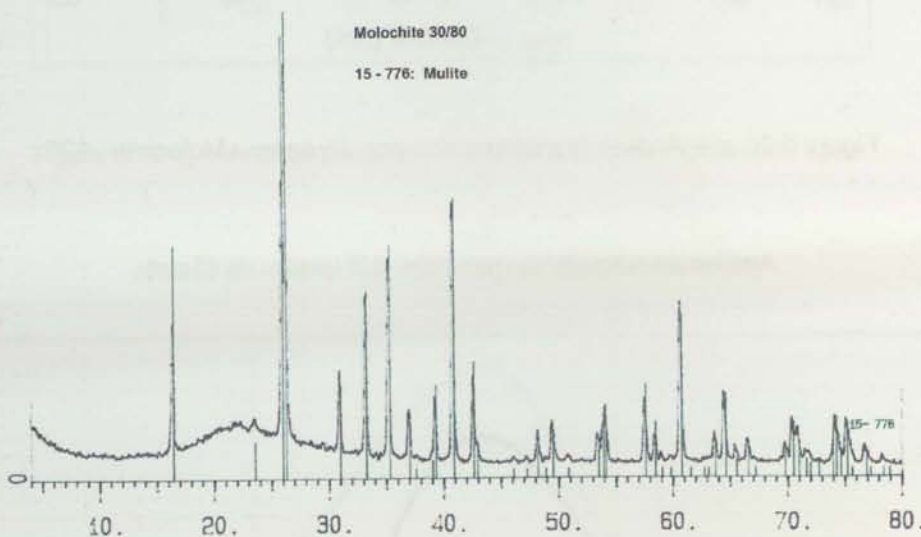


Figura 5.21 – Difractograma para a molochite 30/80. As riscas 15-776 correspondem ao espectro da mulite (anexo I).

5.4.1.2 Silicatos de zircónio

As propriedades genéricas destes materiais, de fórmula química ZrSiO_4 e também conhecidos por zircão, são as descritas a seguir (Remet, 1991).

- Dureza = 7/8 Mohs
- Coeficiente de expansão térmica (20 a 1000°C) = $3,7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (pp. ao eixo c) e $6,2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (∕ ao eixo c). O coeficiente de expansão térmica médio é $4,95 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$.
- Ponto isoelectrico = 5 a 6
- Ponto de fusão = 2495 °C

Na tabela 5.10 resumem-se as propriedades das várias granulometrias dos silicatos de zircónio utilizados.

Tabela 5.10 – Resumo de propriedades dos silicatos de zircónio.

Material cerâmico	Características				
	Densidade (Mg/m ³)			Composição Química	
	Designação abreviada	Real	Aparente	Teórica	Fornecedor
Comparação real/teórica (%)					
Areia de Silicato Zircónio SZ Areia 100 a 125 µm Preço (Janeiro 2002) 0,75 €/Kg Mário Pilato Blat Sa Espanha	4,66	3,00	4,67	64,4% ZrO ₂ 32,55% SiO ₂ 0,85% Al ₂ O ₃ 0,06% Fe ₂ O ₃ 0,09% TiO ₂ 0,12% P ₂ O ₅ 1,22% HfO ₂	68,01%(ZrO ₂ +HfO ₂) 26,76% SiO ₂ 0,49% Al ₂ O ₃ 0,05% Fe ₂ O ₃ 0,15% TiO ₂ 0,59% P ₂ O ₅ 3,22% MgO 94ppm K ₂ O 0,15% Na ₂ O 0,01% CaO <200ppm MnO 0,39% LOI
99,83					
Farinha de Silicato Zircónio Kreutz-200 SZ Kreutz -200 Abaixo de 75 µm Deixou de existir em Janeiro 2000 0,95 €/Kg Mário Pilato Blat Sa Espanha	4,55	2,53	4,67	66,4% (ZrO ₂ +HfO ₂) 32,5% SiO ₂ 0,5% Al ₂ O ₃ 0,07% Fe ₂ O ₃ 0,2% TiO ₂	67,07%(ZrO ₂ +HfO ₂) 27,3% SiO ₂ 0,96% Al ₂ O ₃ 0,11% Fe ₂ O ₃ 0,16% TiO ₂ 0,1% CaO 3,2% MgO 0,02% K ₂ O 0,11% Na ₂ O 0,6% P ₂ O ₅ <200ppm MnO 0,37% LOI
97,52					
Farinha de Silicato Zircónio Remet -200 SZ Remet-200 Abaixo de 75 µm Preço (Janeiro 2002) 1,25 €/Kg REMET – E.U.A.	4,62	2,43	4,67	99% ZrSiO ₄ 0,5% Al ₂ O ₃ 0,05% Fe ₂ O ₃ 0,1% TiO ₂	66,55%(ZrO ₂ +HfO ₂) 28,16% SiO ₂ 0,66% Al ₂ O ₃ 0,04% Fe ₂ O ₃ 0,10% TiO ₂ 0,01% CaO 2,86% MgO 0,04% K ₂ O 0,17% Na ₂ O 0,58% P ₂ O ₅ <200ppm MnO 0,17% LOI
98,91					
Farinha de Silicato Zircónio - 325 SZ -325 Abaixo de 45 µm Preço (Janeiro 2002) 0,82 €/Kg Mário Pilato Blat Sa Espanha	4,53	2,29	4,67	64,4% ZrO ₂ 32,5% SiO ₂ 0,9% Al ₂ O ₃ 0,06% Fe ₂ O ₃ 0,13% TiO ₂ 0,14% P ₂ O ₅ 1,2% HfO ₂ 1,2% HfO ₂	0,11% Na ₂ O 0,6% P ₂ O ₅ <200ppm MnO 0,37% LOI 0,08% TiO ₂ 0,01% CaO 3,18% MgO 0,02% K ₂ O 0,04% Na ₂ O 0,57% P ₂ O ₅ 0,33% LOI
97,09					

Tal como no caso das molochites, a densidade real é ligeiramente inferior à teórica. Isto pode dever-se provavelmente à presença de poros fechados no interior das partículas ou à existência de aglomerados de partículas, embora tal não tenha sido confirmado pela observação na lupa estereoscópica e no microscópio electrónico. Em relação à composição química, verificaram-se alguma diferenças. A SiO_2 aparece numa quantidade cerca de 6% inferior à indicada pelos fornecedores. Verifica-se que a ZrO_2 aparece em teores superiores e detecta-se também a presença de MgO . No entanto, estas diferenças não parecem muito significativas para as propriedades finais dos componentes cerâmicos.

Nas figuras 5.22 e 5.23 pode observar-se o aspecto das partículas de silicato de zircónio, as quais são arredondadas, para granulometrias superiores a cerca de $125 \mu\text{m}$, e angulares para granulometrias inferiores a $75 \mu\text{m}$.



Figura 5.22 – Partículas arredondadas de areia de silicato de zircónio.

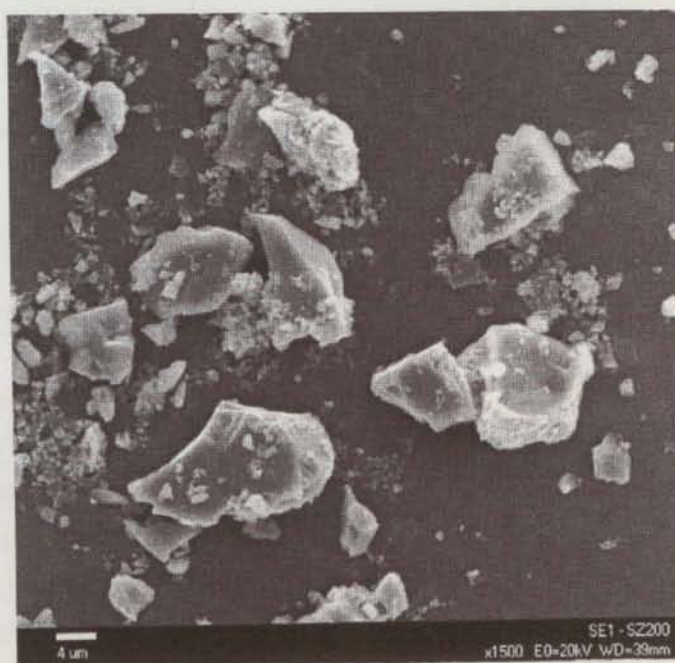


Figura 5.23 – Partículas angulares de farinha de silicato de zircónio -200.

Nas figuras 5.24 a 5.27 apresentam-se as análises granulométricas obtidas.

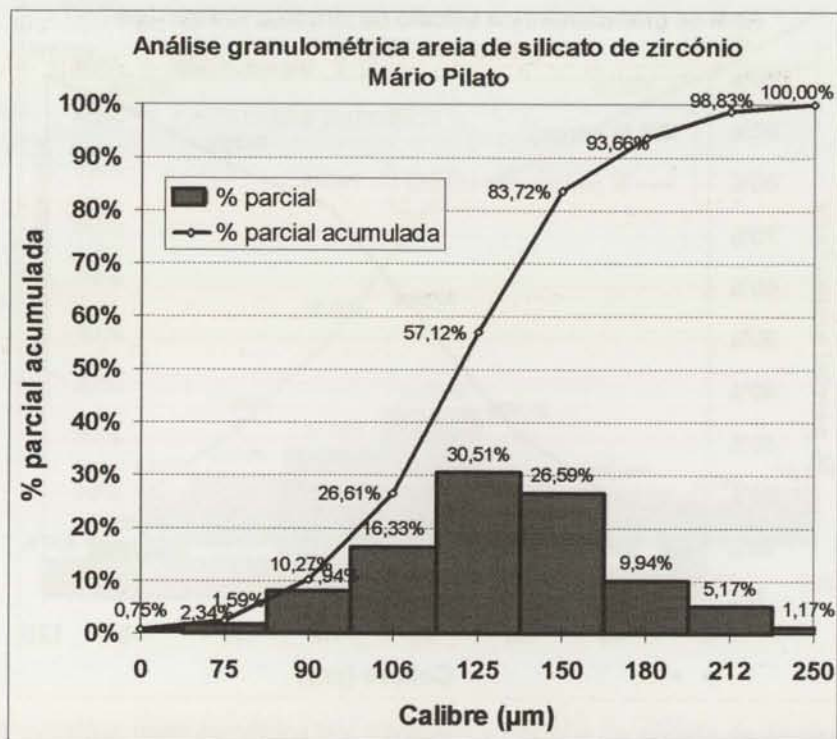


Figura 5.24 a) – Análise granulométrica por crivagem - Areia de silicato de zircônio.

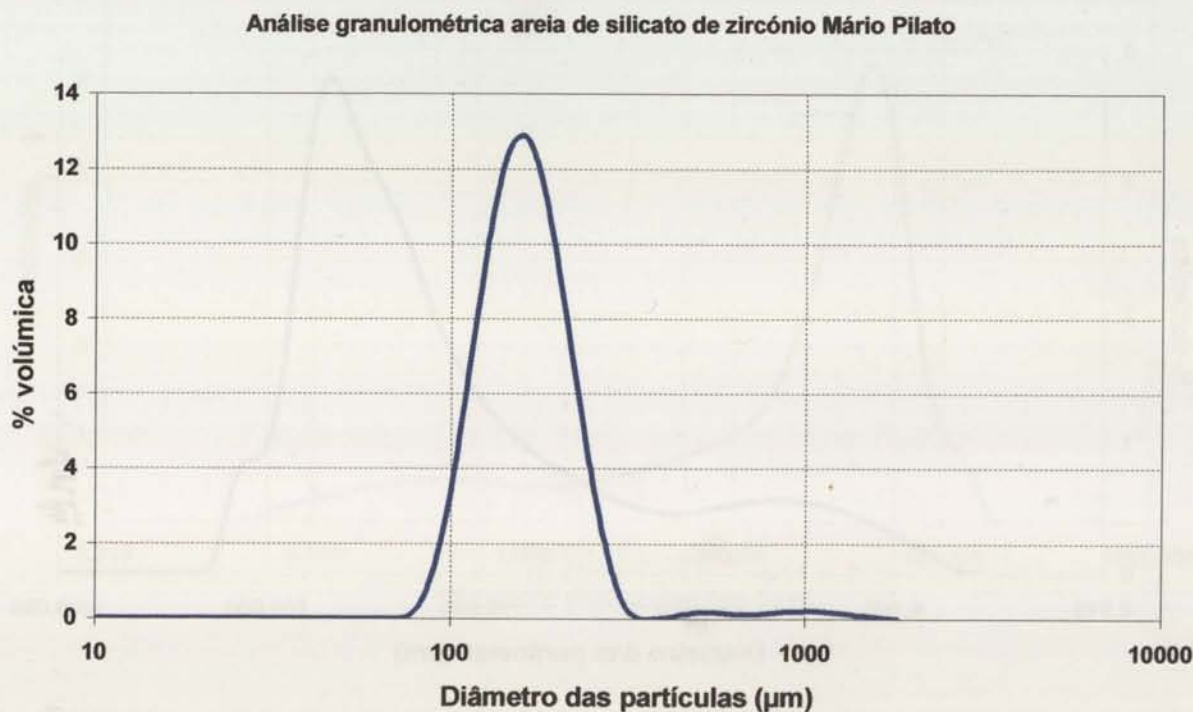


Figura 5.24 b) – Análise granulométrica por difração de raios laser - Areia de silicato de zircônio.

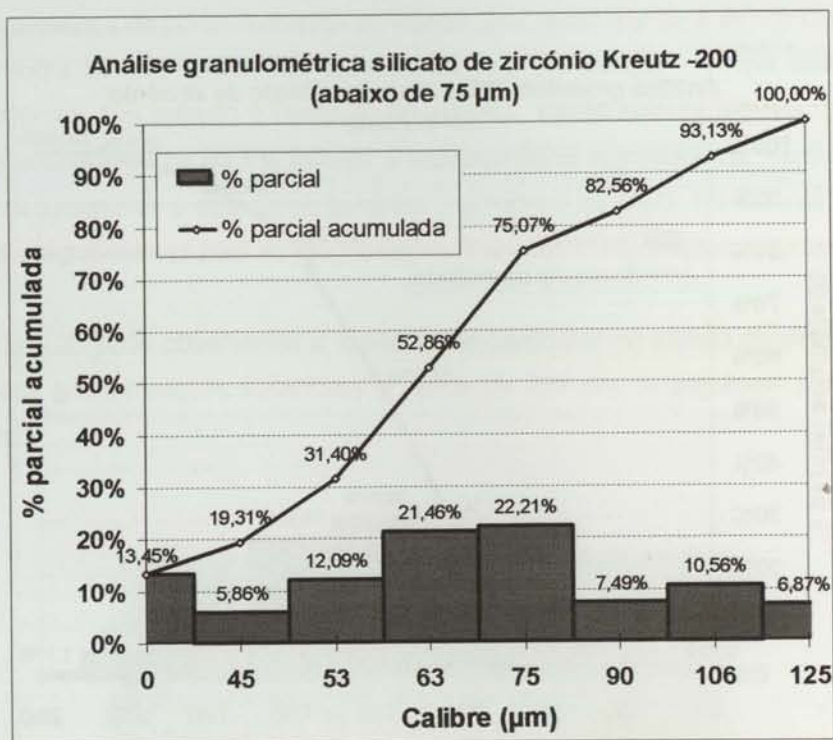


Figura 5.25 a) – Análise granulométrica por crivagem – Farinha de silicato de zircónio Kreutz -200.

Análise granulométrica silicato de zircónio Kreutz -200 (abaixo de 75 µm)

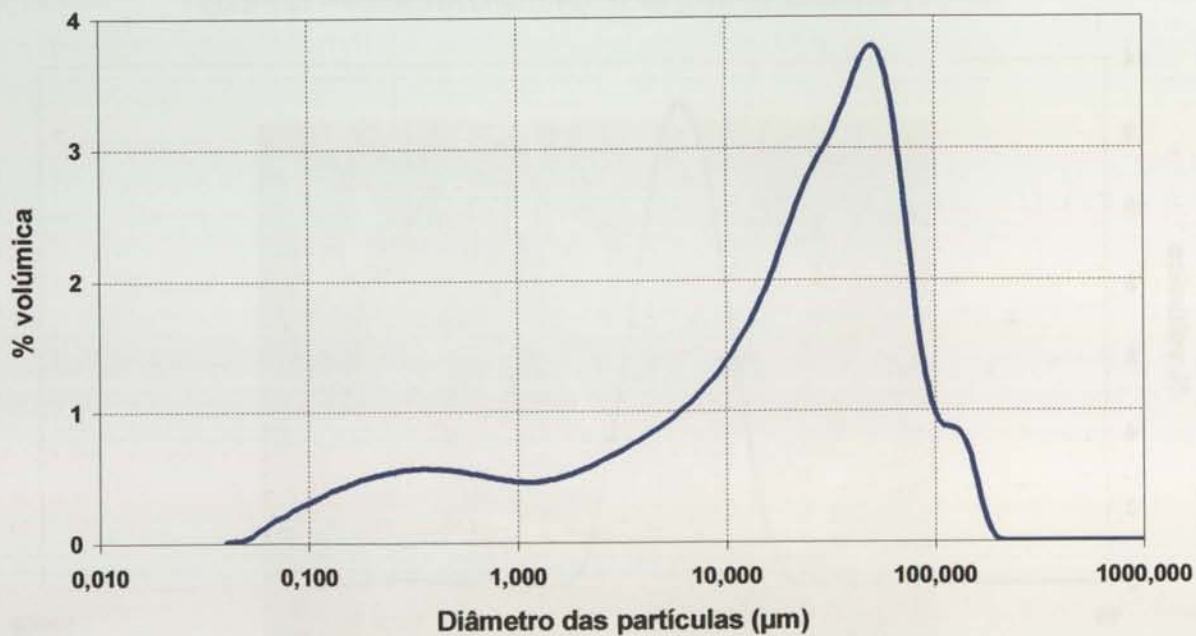


Figura 5.25 b) – Análise granulométrica por difracção de raios laser – Farinha de silicato de zircónio Kreutz -200.

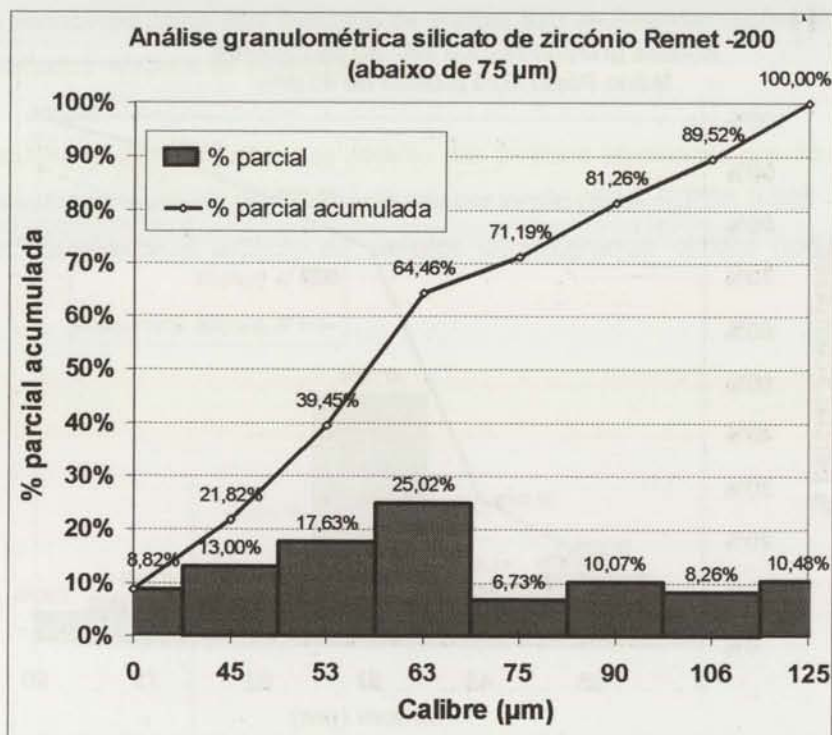


Figura 5.26 a) – Análise granulométrica por crivagem – Farinha de silicato de zircônio Remet -200.

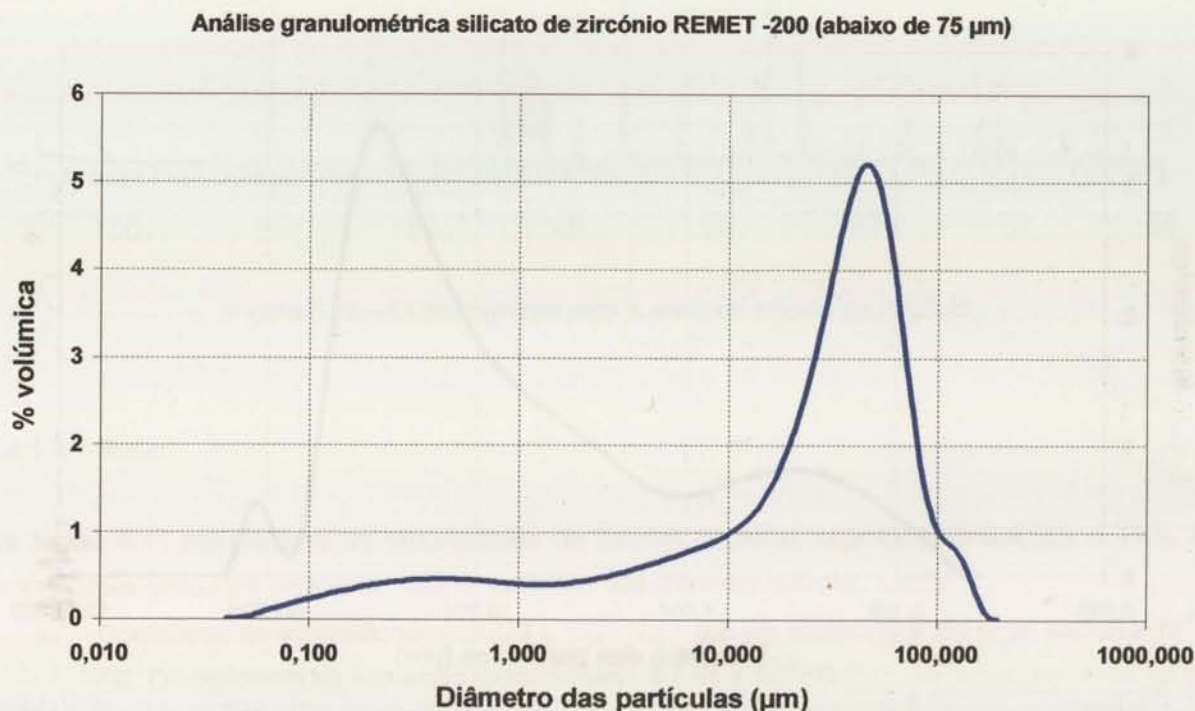


Figura 5.26 b) – Análise granulométrica por difração de raios laser – Farinha de silicato de zircônio Remet -200.

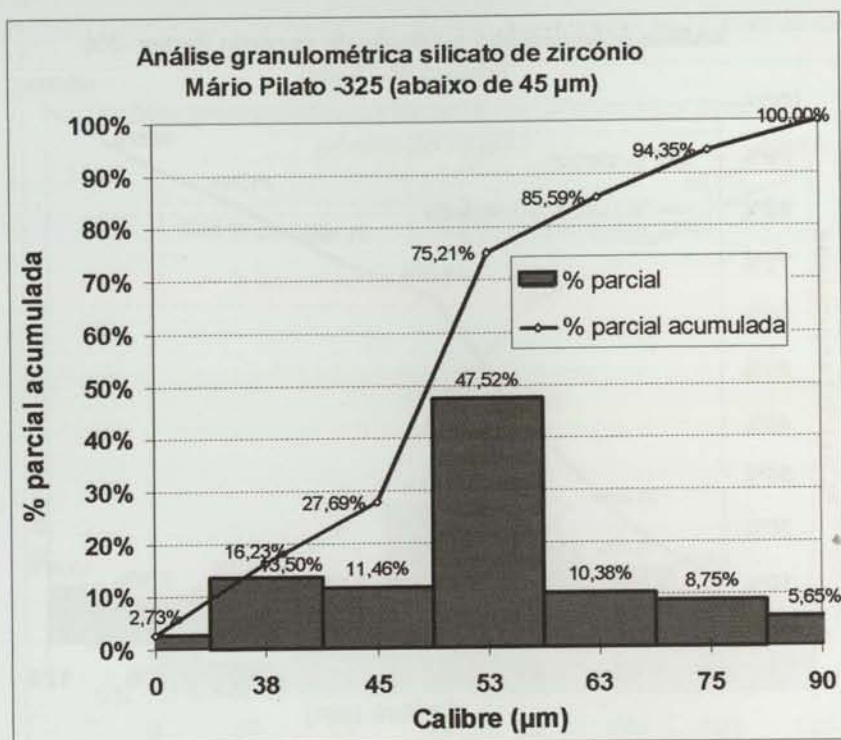


Figura 5.27 a) – Análise granulométrica – Farinha de silicato de zircônio -325.

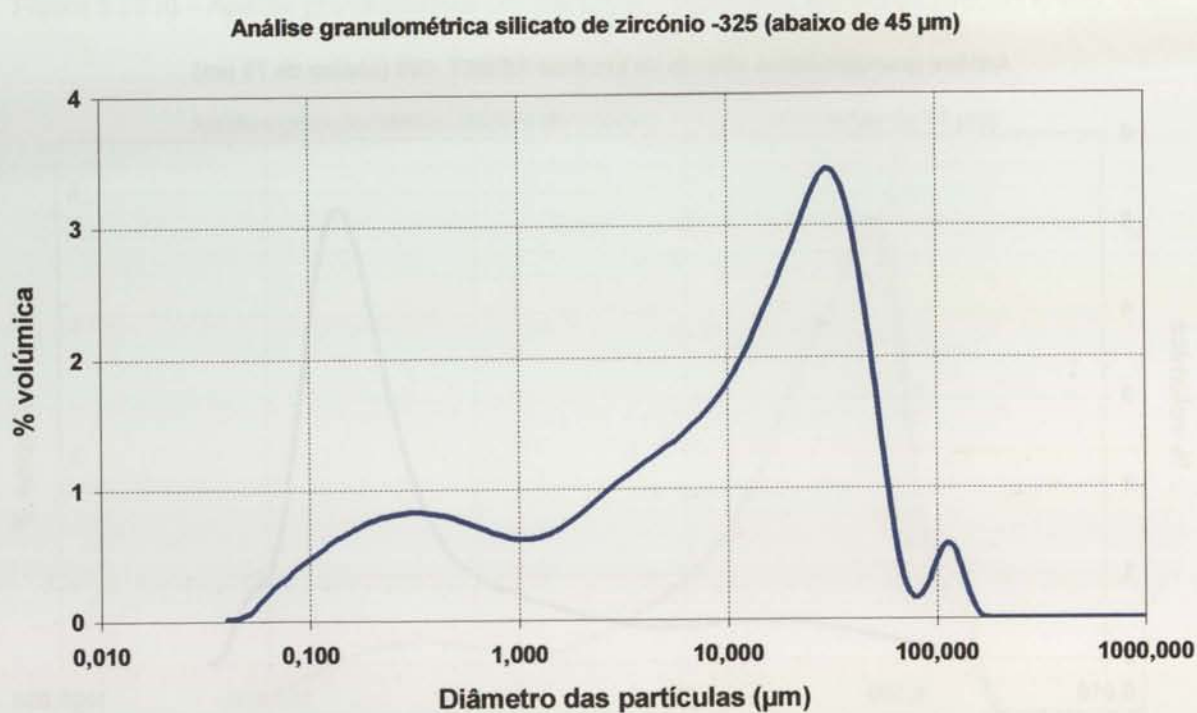


Figura 5.27 b – Análise granulométrica por difração de raios laser – Farinha de silicato de zircônio -325.

As discrepâncias verificadas pelos dois métodos de análise têm as mesmas razões já apresentadas na discussão dos resultados relativos às molochites.

Em relação à estrutura cristalina verificou-se através das análises efectuadas por difracção de raios X. que esta era para todas as matérias primas constituída por zircão (ficha JCPDS 6-266 – ver anexo I). Na figura 5.28 pode observar-se o aspecto de um dos difractogramas obtidos (todos os outros são idênticos).

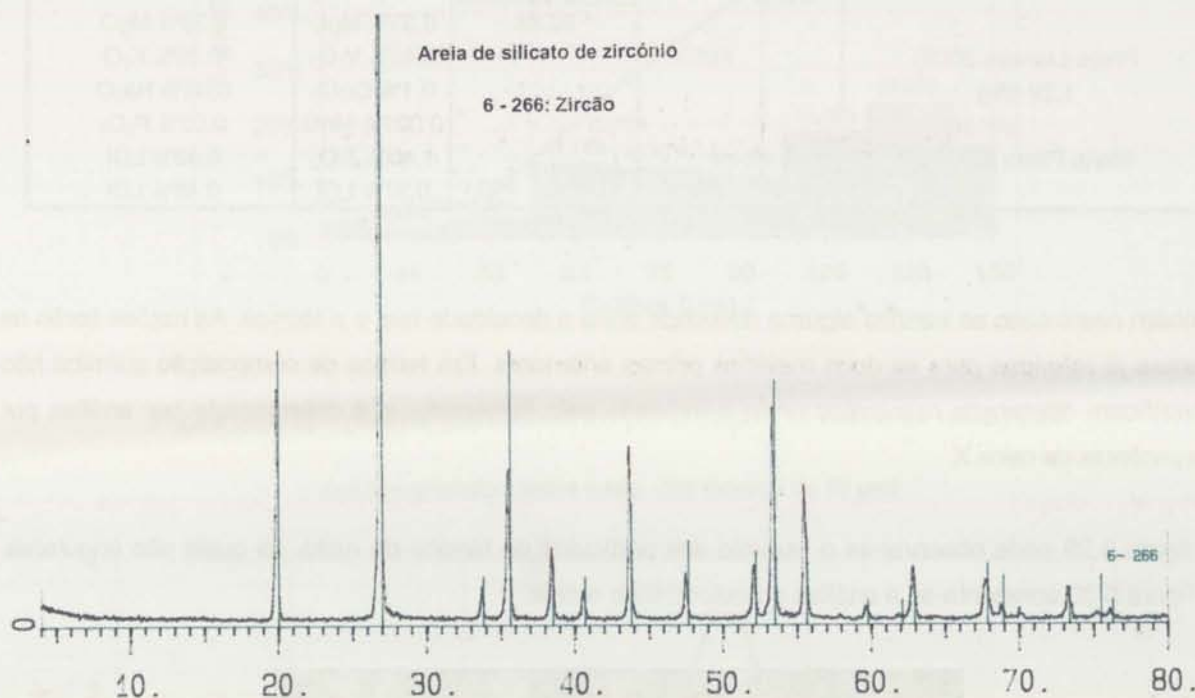


Figura 5.28 – Difractograma para a areia de silicato de zircónio.

5.4.1.3 Rutilo

Na tabela 5.11 resumem-se as propriedades da farinha de rutilo, cuja fórmula química é TiO_2 . As propriedades genéricas para este material cerâmico são (Brandes e Brook, 1992):

- Coeficiente de expansão térmica (20 a 1000 °C) = 6,8 (pp ao eixo c) e 8,3 (// ao eixo c) $\times 10^{-6}$ /°C. O coeficiente de expansão térmico médio é $7,55 \times 10^{-6}$ /°C.
- Ponto isoelectrico = 4 a 5
- Ponto de fusão = 1605 °C

Tabela 5.11 – Resumo de propriedades do rutilo.

Material cerâmico	Características				
	Densidade (Mg/m ³)			Composição Química	
	Designação abreviada	Real	Aparente	Teórica	Fornecedor
Comparação real/teórica (%)					
Farinha de Rutilo -200 Rut -200 Abaixo de 75 µm Preço (Janeiro 2002) 1,29 €/kg Mario Pilato Blat Sa	3,99	2,20	4,25	93,90% TiO ₂ 1,93% SiO ₂ 0,45% Al ₂ O ₃ 0,55% Fe ₂ O ₃ 0,11% CaO 0,03% MgO 0,45% V ₂ O ₅ 0,1% Cr ₂ O ₃ 0,001% MnO 1,40% ZrO ₂ 0,37% LOI	95,22% TiO ₂ 1,97% SiO ₂ 0,41% Al ₂ O ₃ 0,82% Fe ₂ O ₃ 0,09% CaO 0,33% MgO 0,09% K ₂ O 0,02% Na ₂ O 0,05% P ₂ O ₅ 0,48% LOI 0,48% LOI
			93,88		

Também neste caso se verifica alguma diferença entre a densidade real e a teórica. As razões serão as mesmas já referidas para as duas matérias primas anteriores. Em termos de composição química não se verificam diferenças relevantes entre a indicada pelo fornecedor e a determinada por análise por fluorescência de raios X.

Na figura 5.29 pode observar-se o aspecto das partículas de farinha de rutilo, as quais são angulares. Na figura 5.30 apresenta-se a análise granulométrica obtida.

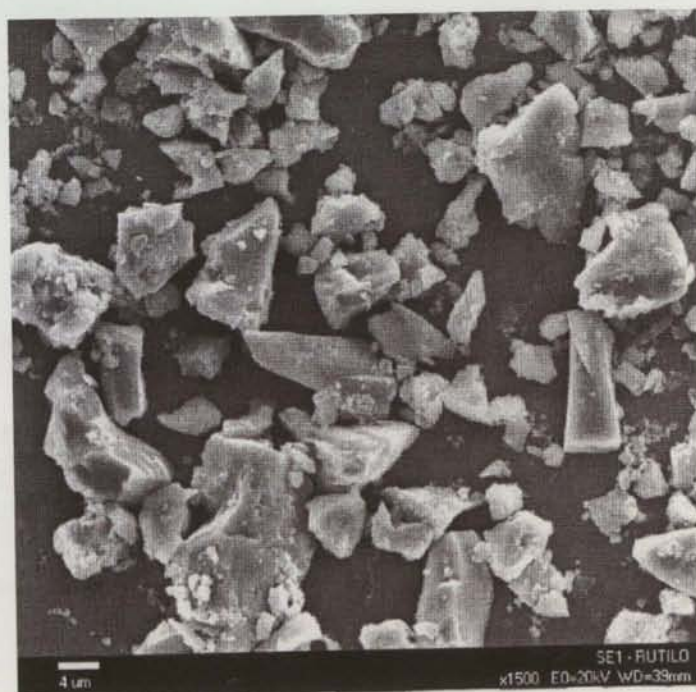


Figura 5.29 – Partículas de farinha de rutilo.

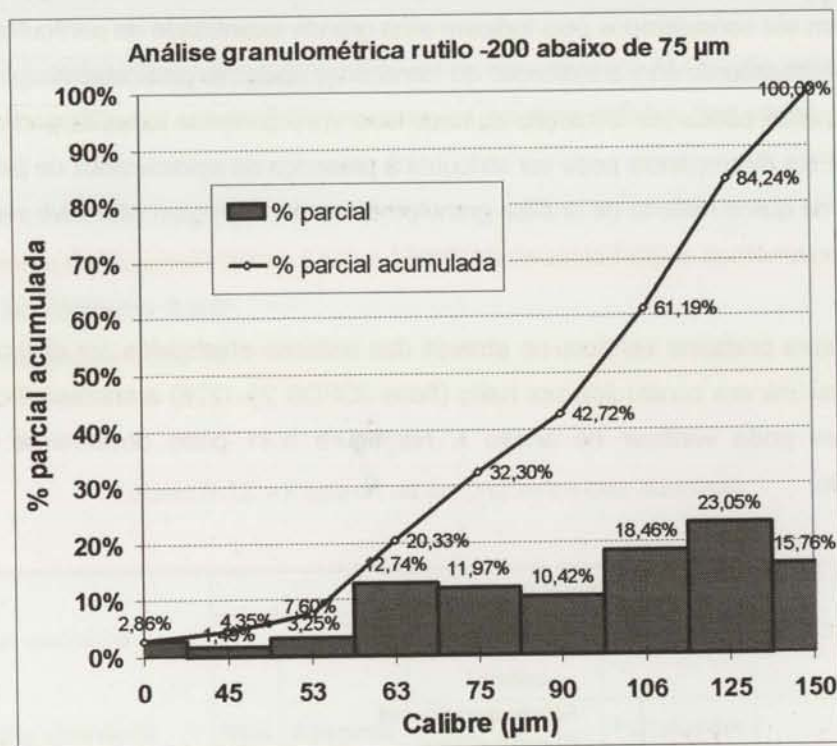


Figura 5.30 a) – Análise granulométrica por crivagem - Farinha de rutilo -200.

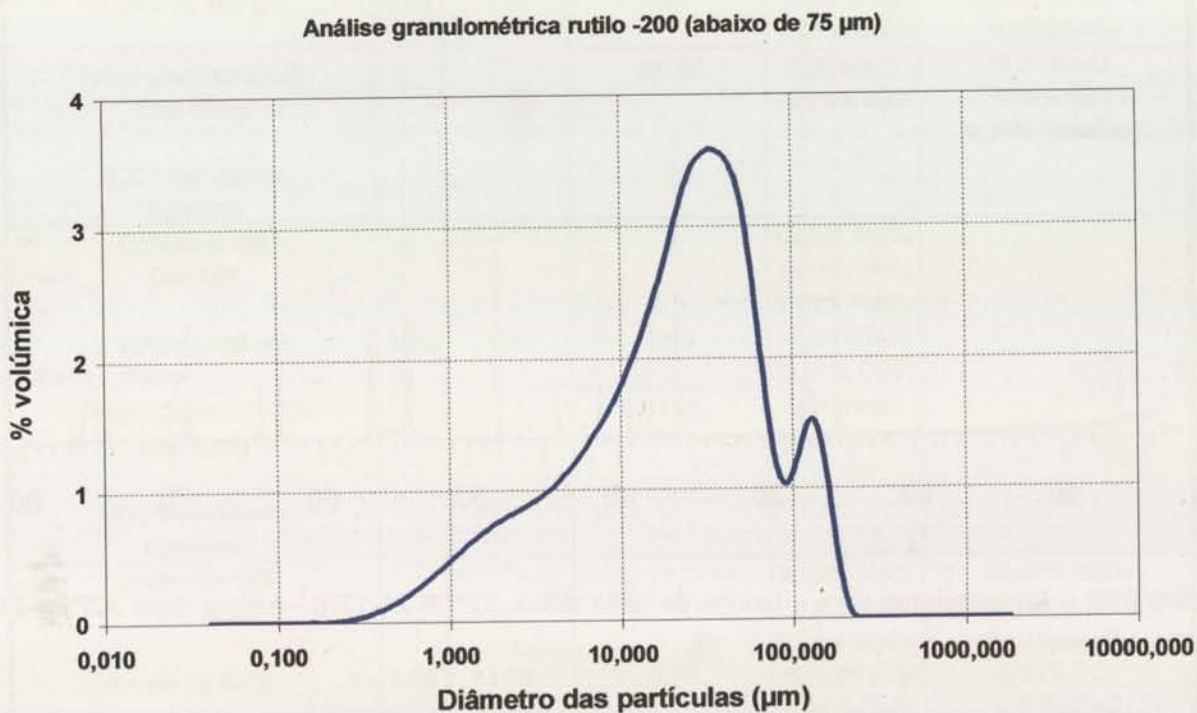


Figura 5.30 b) – Análise granulométrica por difração de raios laser - Farinha de rutilo -200.

Os resultados obtidos para esta matéria prima através dos ensaios de análise granulométrica por crivagem não devem ser considerados pois indicam uma grande quantidade de partículas acima de 200 mesh o que está em desacordo com a indicação do fornecedor (todas as partículas abaixo de 200 mesh) e também com a análise obtida por difracção de raios laser (praticamente todas as partículas se situam abaixo de 75 μm). Esta discrepância pode ser atribuída à presença de aglomerados de partículas. Este é um exemplo nítido de que o método de análise granulométrica por crivagem não deve ser usado para a caracterização granulométrica de partículas muito finas.

Em relação à estrutura cristalina verificou-se através das análises efectuadas por difracção de raios X que a estrutura cristalina era constituída por rutilo (ficha JCPDS 21-1276) e anatase (ficha JCPDS 21-1272), conforme se pode verificar no anexo I. Na figura 5.31 pode observar-se o aspecto do difractograma obtido.

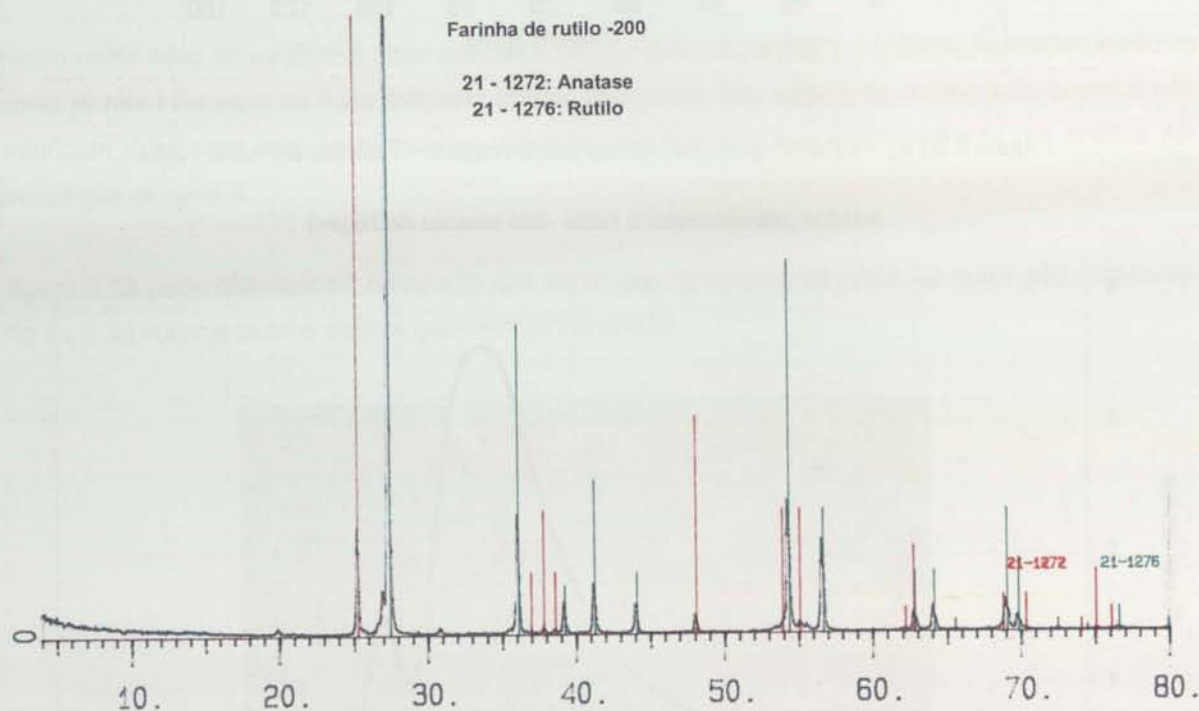


Figura 5.31 – Difractograma para a farinha de rutilo (ficha JCPDS 21-1276 - rutilo e ficha JCPDS 21-1272 - anatase).

5.4.1.4 Alumina

As propriedades genéricas da alumina (corindon) de fórmula química Al_2O_3 , são apresentadas a seguir (Brandes e Brook, 1992). Na tabela 5.12 resumem-se as propriedades das várias granulometrias de alumina utilizadas.

- Dureza = 9 Mohs
- Coeficiente de expansão térmica (20 a 1000°C) = $6,0 \times 10^{-6} / ^\circ C$
- Ponto isoeléctrico = 8 a 9
- Ponto de fusão = 2050 °C

Tabela 5.12 – Resumo de propriedades das aluminas.

Material cerâmico	Características				
	Densidade (Mg/m^3)			Composição Química	
	Designação abreviada	Real	Aparente	Teórica	Fornecedor
Comparação real/teórica (%)					
Corindon 80 Cor 80 à volta de 180 μm Preço (Janeiro 2002) 0,48 €/Kg ECC International Inglaterra	3,95	1,99	3,95	99,6% Al_2O_3 0,02% SiO_2 0,03% Fe_2O_3 <0,01% TiO_2 0,01% CaO 0,20 Na_2O <0,01% K_2O	97,3% Al_2O_3 1,86% SiO_2 0,06% Fe_2O_3 0,01% TiO_2 0,02% CaO 0,37 Na_2O 0,03% K_2O 0,35% Resíduos
100,00					
Corindon 150 Cor 150 à volta de 100 μm Preço (Janeiro 2002) 0,48 €/Kg ECC International Inglaterra	3,89	1,83	3,95	99,6% Al_2O_3 0,02% SiO_2 0,03% Fe_2O_3 <0,01% TiO_2 0,01% CaO 0,20 Na_2O <0,01% K_2O	
98,48					
Corindon 220 Cor 220 à volta de 70 μm Preço (Janeiro 2002) 0,48 €/Kg ECC International Inglaterra	3,88	1,74	3,95	99,6% Al_2O_3 0,02% SiO_2 0,03% Fe_2O_3 <0,01% TiO_2 0,01% CaO 0,20 Na_2O <0,01% K_2O	99,04% Al_2O_3 <200ppm SiO_2 0,07% Fe_2O_3 0,01% TiO_2 0,01% CaO 0,53 Na_2O 0,02% K_2O 0,31% Resíduos
98,23					

Tal como nos casos anteriores verifica-se alguma diferença entre a densidade real e a densidade teórica pelas mesmas razões já enunciadas. Em termos de análise química não se verificam diferenças relevantes entre a composição química indicada pelo fornecedor e a determinada por fluorescência de raios X.

Nas figuras 5.32 e 5.33 pode observar-se o aspecto das partículas de alumina. Trata-se de partículas angulares para todas as granulometrias. Nas figuras 5.34 a 5.36 apresentam-se as análises granulométricas.

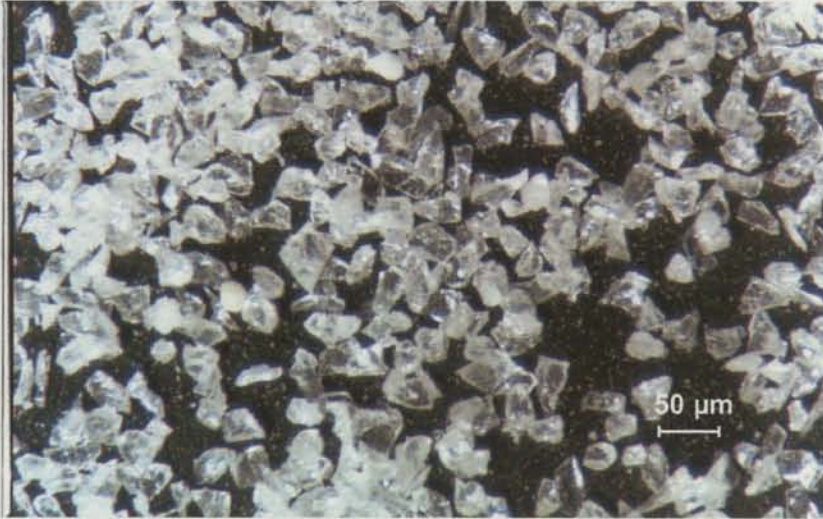


Figura 5.32 – Partículas angulares de farinha de corindon 80.



Figura 5.33 – Partículas de farinha de corindon 220.

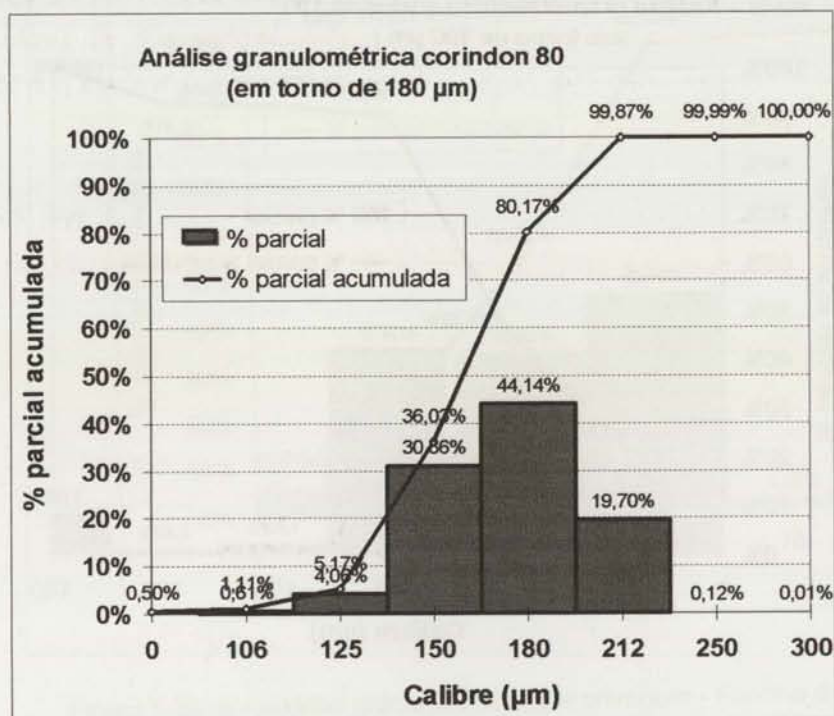


Figura 5.34 a) – Análise granulométrica por crivagem - Farinha de corindon 80.

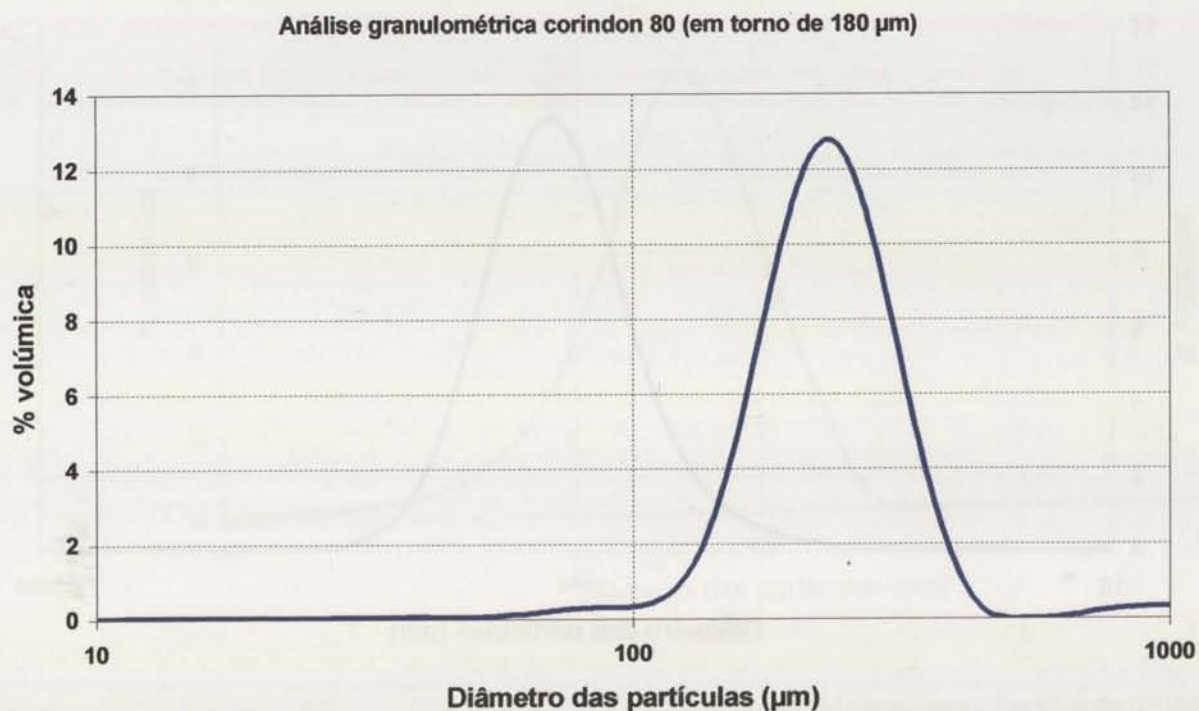


Figura 5.34 b) – Análise granulométrica por difração de raios laser - Farinha de corindon 80.

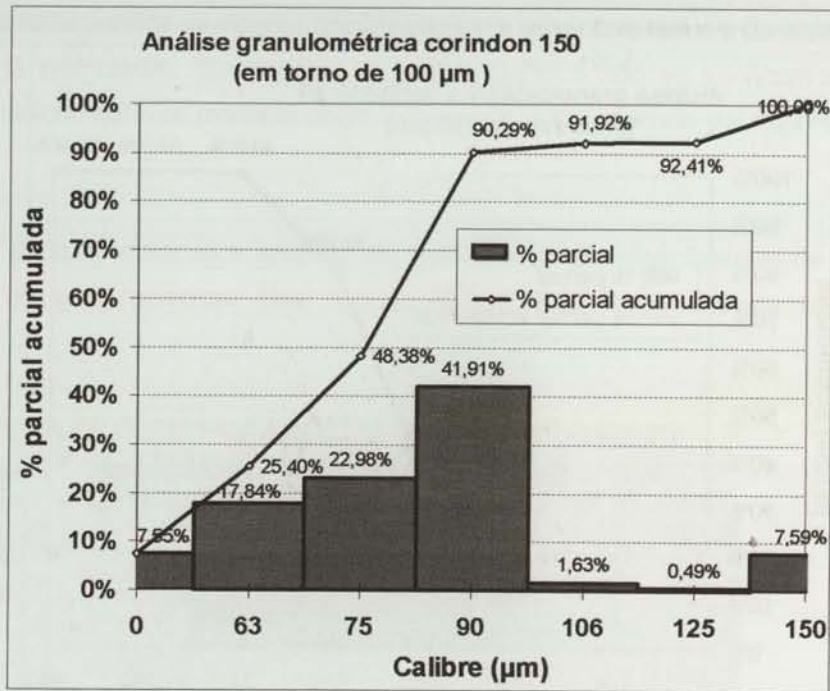


Figura 5.35 a) – Análise granulométrica por crivagem - Farinha de corindon 150.

Análise granulométrica corindon 150 (em torno de 100 µm)

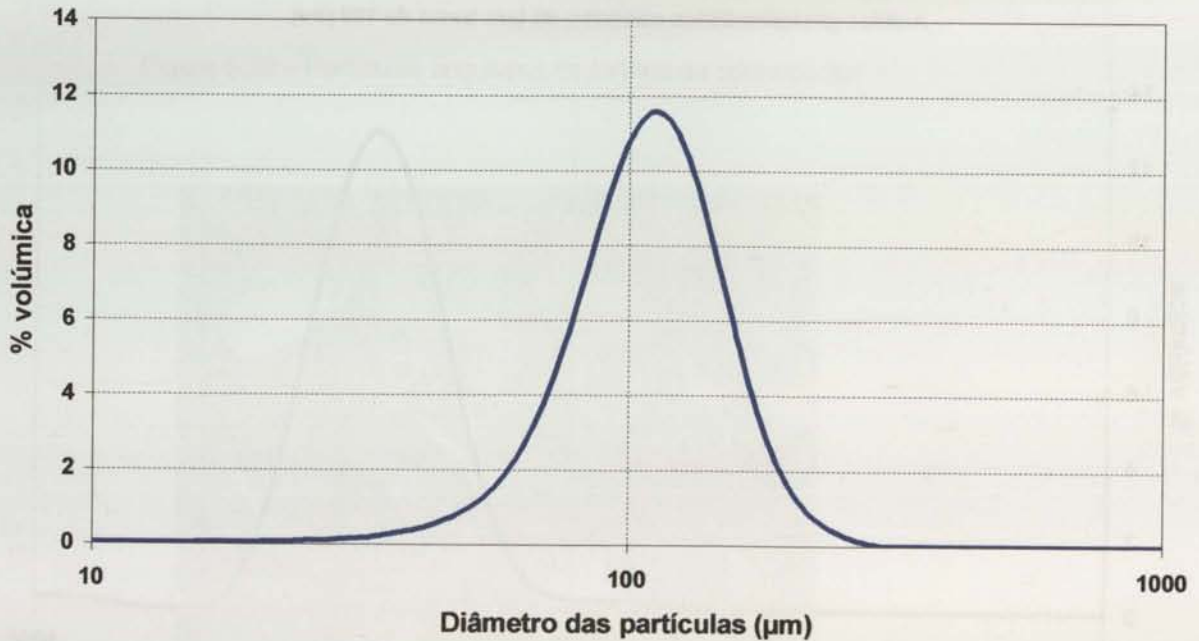


Figura 5.35 b) – Análise granulométrica por difracção de raios laser - Farinha de corindon 150.

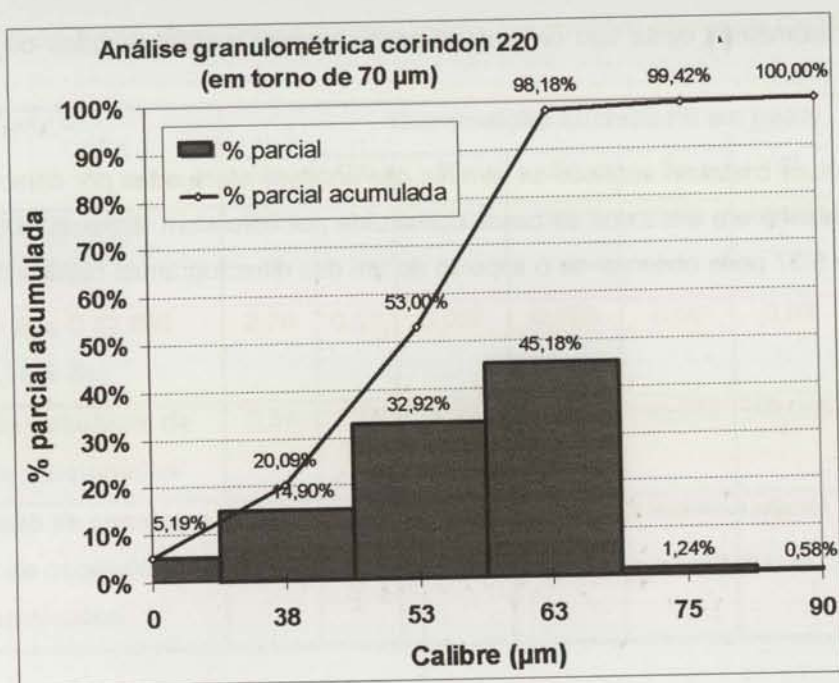


Figura 5.36 a) - Análise granulométrica por crivagem - Farinha de corindon 220.

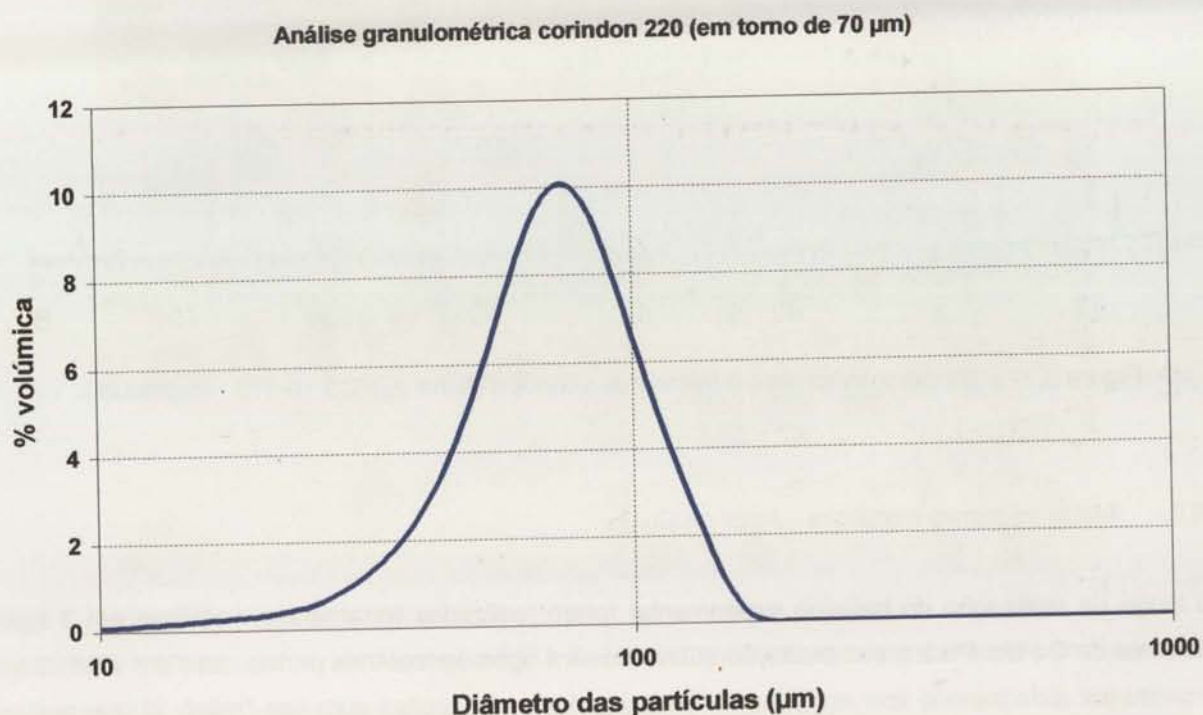


Figura 5.36 b) – Análise granulométrica por difração de raios laser - Farinha de corindon 220.

A distribuição granulométrica deste tipo de matéria prima é muito menos alargada do que nos casos anteriores.

Em relação à estrutura cristalina verificou-se através das análises efectuadas por difracção de raios X que a estrutura cristalina era em todos os casos constituída por corundum (ficha JCPDS 10-173 – ver anexo I). Na figura 5.37 pode observar-se o aspecto de um dos difractogramas obtidos (todos os outros são idênticos).

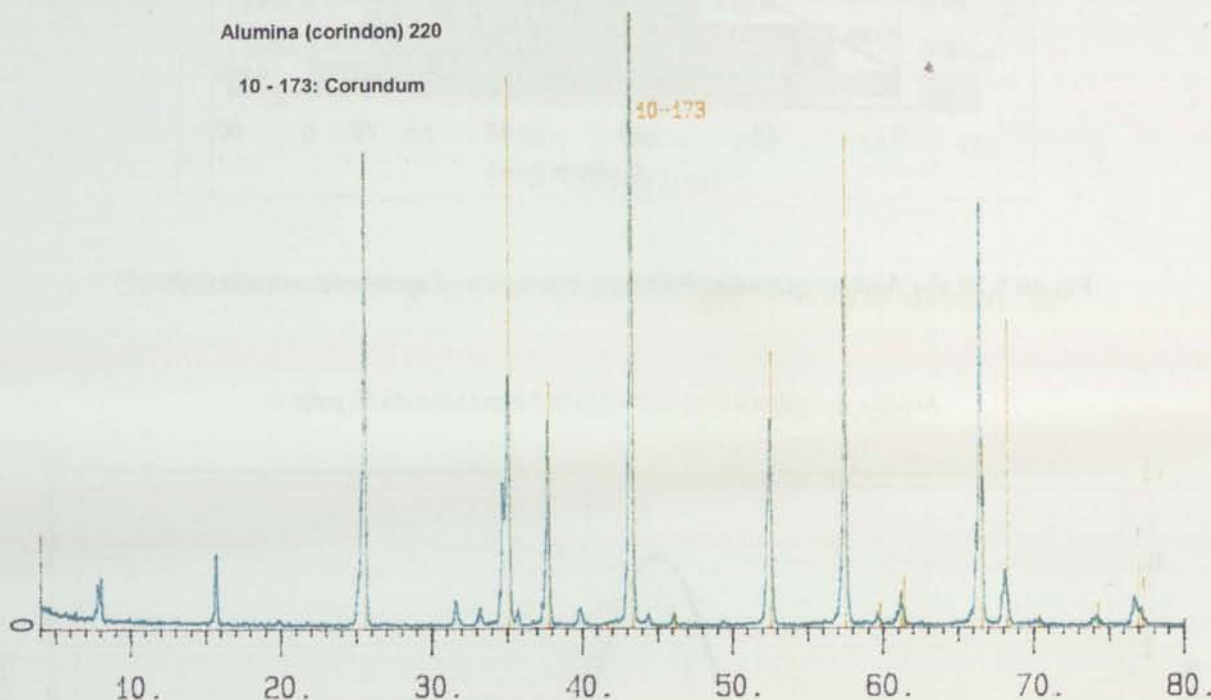


Figura 5.37 – Difractograma para a farinha de corindon (ficha JCPDS 10-173 - corundum).

5.4.2 Matérias primas metálicas – ligas de Cu-Be

Ao longo da realização do trabalho experimental foram realizadas ferramentas metálicas em 3 ligas diferentes de Cu-Be. Para a sua produção utilizaram-se 4 tipos de matérias primas, pois por vezes para se conseguir determinado teor em Be foi necessário fazer correcções com liga “mãe”, já que podem ocorrer perdas de Be durante a fusão. A composição química média (% em peso dos elementos principais) das diferentes matérias primas utilizadas é indicada na tabela 5.13. As microestruturas destas matérias primas podem ser visualizadas nas figuras 5.38 a 5.40.

Tabela 5.13 – Composição química média das matérias primas de Cu-Be.

	Composição química (% em peso)						
	Be	Co	Ni	Si	Fe	Al	Cu
Lingote liga mãe (4% Be)	3,96	-	<0,005	<0,001	0,03	<0,001	Restante
Lingote liga C 82 800 (2,75% Be)	2,76	0,51	0,007	0,292	0,09	0,03	Restante
Restos de coquilhas de fundição maquinadas	0,54	1,15	1,23	<0,005	<0,002	<0,005	Restante
Recuperação de sucatas e restos de contactos electrónicos	1,43	-	1,79	0,07	0,04	0,04	Restante

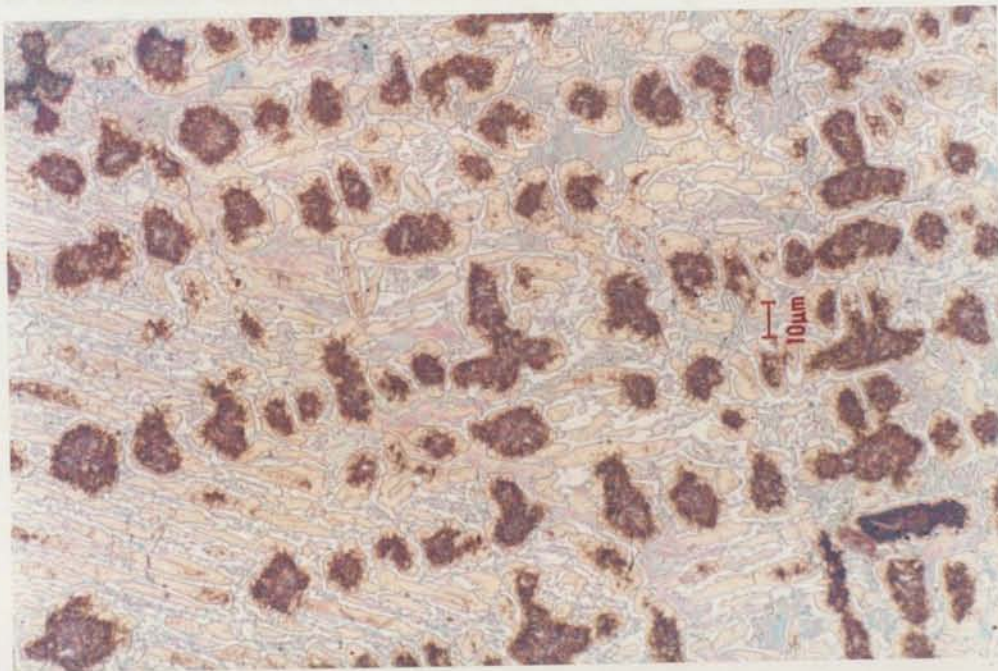


Figura 5.38 – Microestrutura de lingote da liga mãe. Zonas mais escuras (acastanhadas) correspondem à fase Cu (α) e as zonas envolventes (esbranquiçadas) correspondem à presença do constituinte resultante da reacção eutectóide, lâminas de ($\alpha + \gamma$).

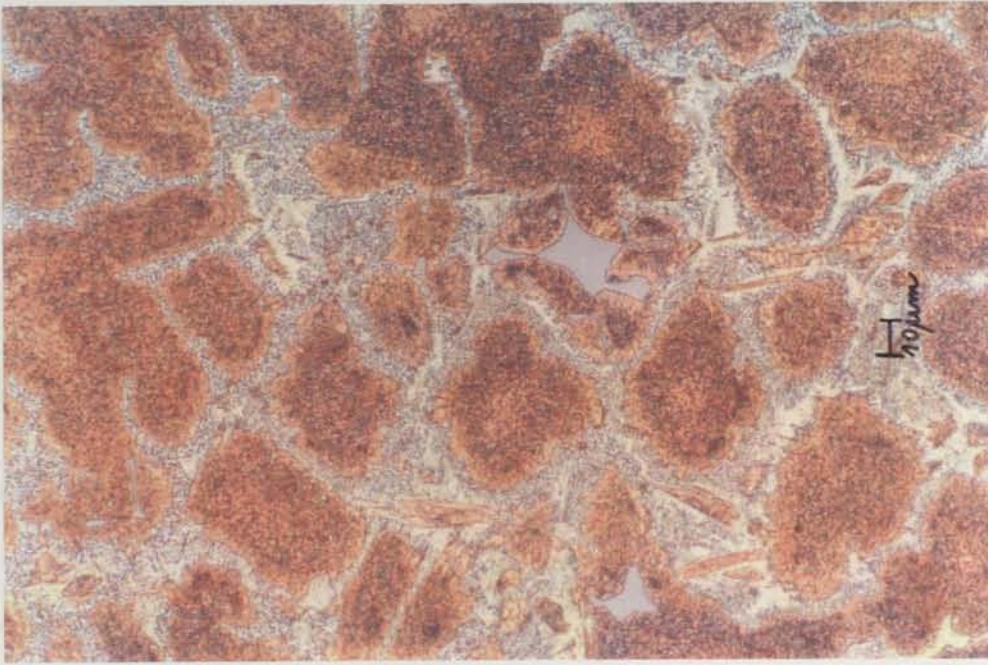


Figura 5.39 – Microestrutura de lingote da liga C 82 800. Fase α (zonas acastanhadas em grande quantidade), berilides (zonas geométricas a cinzento) e o constituinte eutectóide ($\alpha + \gamma$) a rodear a fase α .



Figura 5.40 – Microestrutura de liga de maquinagem (aproveitamento de coquilhas de vazamento de latão em desuso). Matriz constituída por grãos alongados de fase α (a forma dos grãos é resultante do processo de fabrico, a laminagem) e berilides (compostos de Be/Ni/Co) (de cor azulada) dispersas pela matriz.

Capítulo 6 - FABRICO DE MOLDAÇÕES CERÂMICAS - MONTANHAS 2

INTRODUÇÃO

Este capítulo trata da fabricação de moldações cerâmicas, abordando os aspectos teóricos e práticos envolvidos no processo. O objetivo principal é fornecer uma visão geral das técnicas utilizadas na produção de moldes cerâmicos, desde a escolha dos materiais até a execução final das peças.

Capítulo 6

FABRICO DE MOLDAÇÕES CERÂMICAS

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos durante a fabricação das moldações cerâmicas foram analisados e discutidos neste capítulo. Foram observadas variações nas propriedades físicas e químicas das peças produzidas, dependendo das condições de fabricação adotadas. A análise de falhas e a discussão dos resultados permitem identificar os pontos críticos do processo e sugerir melhorias para otimizar a produção de moldes cerâmicos.

Capítulo 6 – FABRICO DE MOLDAÇÕES CERÂMICAS – RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 INTRODUÇÃO

As características fundamentais a conseguir nas moldações cerâmicas, de modo a obter ferramentas metálicas por este processo indirecto de RT, são:

- Elevada qualidade superficial,
- Resistência mecânica suficiente para permitir o manuseamento e suportar a erosão pelo metal líquido, mas não excessiva para não dificultar a desmoldação,
- Elevada reprodução de pormenores, e
- Elevada precisão dimensional e geométrica.

Antes de descrever o procedimento experimental realizado, apresentar os resultados obtidos e realizar a sua discussão, apresentam-se resumidamente os princípios teóricos que estiveram na escolha destes ensaios, no que diz respeito ao fabrico de moldações cerâmicas e que, conforme já foi referido, tem como principal objectivo contribuir para um melhor conhecimento e domínio desta técnica de fabrico de ferramentas metálicas, no que diz respeito ao fabrico de moldações cerâmicas.

Esses princípios são:

- Utilização de ligantes que sofrem reacções sol-gel: As reacções sol-gel baseiam-se em reacções de hidrólise e condensação tal como foi amplamente referido no ponto 3.4, originando estruturas constituídas por macromoléculas com muitas ramificações. Estas redes tridimensionais são responsáveis pela rigidez e resistência mecânica final do material cerâmico. A cinética destas reacções depende das proporções relativas entre os diversos constituintes utilizados na formulação da hidrólise e na aceleração da gelificação (catalisador da gelificação) e ainda das condições ambientais, factores determinantes nas características finais dos geles. O controle das fases posteriores à gelificação - envelhecimento, secagem e densificação – condiciona também as propriedades dos geles obtidos. A utilização do processo sol-gel para o processamento de materiais cerâmicos não origina grandes variações dimensionais entre modelo e moldação cerâmica, devido ao “congelamento” da estrutura que ocorre durante a fase de secagem em condições hipercríticas (Iler, 1979; Brinker e Scherer, 1990; Salvado, 1990).
- Formulação e processamento das barbotinas: Para obtenção da moldação cerâmica deve preparar-se uma barbotina constituída por uma mistura de pós refractários contendo uma elevada proporção de finos, de extrema importância para garantir uma boa reprodução de detalhes e baixa rugosidade, e de grossos, para dar resistência à moldação. A morfologia e dimensões das partículas dos grãos do material refractário são de extrema importância para as características das moldações. Os melhores resultados são obtidos com uma mistura que dê

hidrólise (variando a proporção dos diversos componentes) e selecção da que apresentar resultados mais consistentes.

2. Selecção de uma mistura - Elaboração de várias misturas (utilizando as matérias primas cerâmicas de diversas composições químicas, morfologias e com diferentes distribuições granulométricas caracterizadas no capítulo 5), sua análise granulométrica e fabrico de provetes. Realização de ensaios para determinação da rugosidade, resistência à flexão, densidade/porosidade e observação da macro e microestrutura. Selecção da mistura que apresentou os melhores resultados em termos de resistência à flexão, ausência de fissuras, distribuição granulométrica mais homogénea, rugosidade e porosidade mais baixas.
3. Caracterização da mistura seleccionada - Realização de ensaios sobre a mistura seleccionada variando algumas condições de processamento tais como: relação ligante/refractário, quantidade de catalisador, condições ambientais (sua influência no tempo de gelificação), temperaturas e tempos de sinterização e utilização de vácuo durante a mistura. Determinação da influência dessas variáveis nas seguintes propriedades: resistência à flexão, rugosidade, densidade/porosidade, variações dimensionais, estrutura cristalina, microestrutura e tempo de gelificação.
4. Estudo dos acabamentos dos modelos LOM a utilizar como modelos perdidos - Realização de moldações cerâmicas utilizando modelos em papel obtidos pela técnica de RP LOM, de modo a estudar os acabamentos a utilizar na impermeabilização dos modelos que não reajam com as barbotinas cerâmicas, com o objectivo de implementar a técnica dos modelos perdidos no fabrico rápido de ferramentas por fundição de precisão.

Em resumo, neste capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados dos ensaios realizados sobre moldações cerâmicas (através do ensaio de provetes adequados, descritos no capítulo 5) tendo em conta a obtenção de ferramentas metálicas com as propriedades indicadas, com o intuito de contribuir para um melhor domínio e conhecimento científico deste processo de RT.

6.2 ESTUDO DA HIDRÓLISE

6.2.1 Descrição dos ensaios realizados

Para determinação da influência de várias formulações de hidrólise e das condições ambientais no tempo de gelificação, variando a quantidade de catalisador (adicionado para acelerar a gelificação), realizaram-se os ensaios descritos na tabela 6.1. De acordo com os princípios explicados no capítulo 3, para que ocorra a hidrólise (ataque nucleofílico do oxigénio da água ao átomo de silício, processando-se a substituição total ou parcial dos grupos OR por grupos OH) é necessário misturar o silicato de etilo com água, com um solvente (para promover a miscibilidade entre o silicato de etilo e a água) e ainda adicionar um catalisador para desencadear as reacções de hidrólise e condensação (Brinker e Scherer, 1990). Neste caso utilizou-se o silicato de etilo pré-hidrolisado TES 40 da Wacker (ligante), ácido sulfúrico concentrado (96%) como catalisador e álcool etílico comercial como solvente. Trata-se de uma hidrólise ácida, o que deverá promover a formação de polímeros lineares ou ramificados aleatoriamente que se entrelaçam até promover a gelificação. De acordo com a Wacker a formulação da hidrólise deve ser composta por:

- 100 partes em peso de silicato de etilo pré-hidrolisado TES 40 Wacker,
- 100 partes em peso de álcool etílico,
- 9 partes em peso de água destilada, e
- 0,2 partes em peso de ácido sulfúrico concentrado.

Esta formulação de hidrólise considera uma relação molar $r = 3$, isto é 3 moles de silicato de etilo pré-hidrolisado ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{2,33}\text{O}_{0,853}$) para uma mole de água, o que está de acordo com a teoria (Brinker e Scherer, 1990) – de que para ocorrer a hidrólise r deve ser igual ou superior a 2 (ponto 3.4.2.5.3, página 95 e equação 3.4). Em relação à gelificação do silicato de etilo utilizado em fundição de precisão, utiliza-se o princípio de variação de pH. As soluções de silicato de etilo hidrolizado são estáveis para valores de pH entre 1,5 e 3 e superior a 7 (figura 3.26, página 106). Adicionando uma quantidade adequada de um catalisador básico ao silicato de etilo hidrolizado o seu pH é alterado para 5, tornando a solução instável ocorrendo a gelificação. O tempo de gelificação pode ser ajustado pela variação da quantidade de catalisador. O catalisador básico adicionado para desestabilizar a hidrólise e acelerar as reacções de condensação de modo a ocorrer a gelificação foi uma solução de NH_4OH a 2,5%, em percentagens variáveis (de 0,8 a 2,5 com incrementos de 0,1 em peso face ao ligante). Os resultados obtidos estão apresentados nas figuras 6.1 a 6.4, indicando-se apenas os resultados até 25 minutos de tempo de gelificação, apesar de terem sido realizados alguns ensaios até 60 minutos (daí o aparecimento de gráficos cortados nos 25 minutos). Considera-se que tempos de gelificação superiores a 25 minutos não satisfazem um dos requisitos do processo de fabrico de moldações cerâmicas que é a rapidez.

Testaram-se sete formulações de hidrólise diferentes para avaliar a influência das quantidades de alguns dos componentes (ver tabela 6.1) face à formulação de hidrólise proposta pelo fornecedor, para várias condições ambientais. A escolha das formulações de hidrólise apresentadas pretende ter em

conta a influência dos diferentes componentes da hidrólise na cinética desta reacção – variação da relação $H_2O/silicato$ de etilo (r), variação do teor de ácido (catalisador da hidrólise) e variação do teor de solvente (álcool etílico). Apesar da hidrólise nº 1 ser a indicada na bibliografia como a mais adequada, pretendeu-se compará-la com outras eventualmente possíveis de realizar, de modo a seleccionar a mais adequada para o processo em estudo.

Tabela 6.1 – Ensaio de gelificação realizados para testar o efeito das condições ambientais e quantidade de catalisador na velocidade da hidrólise.

Nº	Descrição	Formulação da hidrólise (partes em peso)	Condições ambientais Temp. e Humidade	Observações
1	Normal $r = 3$	100 Sil. de etilo TES 40 Wacker 100 Álcool etílico 9 Água destilada 0,2 H_2SO_4 concentrado	T=16°C H=84% T=19°C H=87% T=23°C H=62% T=23°C H=90% T=25°C H=64% T=27°C H=62% T=30°C H=54%	Gráfico na figura 6.2
2	Metade da água e metade do ácido $r = 6$	100 Sil. de etilo TES 40 Wacker 100 Álcool etílico 5 Água destilada 0,1 H_2SO_4 concentrado	T=19°C H=80% T=23°C H=90% T=27°C H=60%	Gráfico na figura 6.3.
3	Dobro do ácido $r = 3$	100 Sil. de etilo TES 40 Wacker 100 Álcool etílico 9 Água destilada 0,4 H_2SO_4 concentrado	T=23°C H=90% T=24°C H=66%	Grande oscilação de resultados. Gráfico na figura 6.1
4	Dobro da água $r = 1,5$	100 Sil. de etilo TES 40 Wacker 100 Álcool etílico 18 Água destilada 0,2 H_2SO_4 concentrado		Não gelifica para tempos inferiores a 1 hora, para qualquer quantidade de catalisador. Não se apresentam resultados.
5	Dobro da água e dobro do ácido $r = 1,5$	100 Sil. de etilo TES 40 Wacker 100 Álcool etílico 18 Água destilada 0,4 H_2SO_4 concentrado		Não gelifica para tempos inferiores a 1 hora, para qualquer quantidade de catalisador. Não se apresentam resultados.
6	Metade do álcool $r = 3$	100 Sil. de etilo TES 40 Wacker 50 Álcool etílico 9 Água destilada 0,2 H_2SO_4 concentrado	T=19°C H=82% T=23°C H=90% T=27°C H=60%	Gráfico na figura 6.4
7	1,5 x o álcool $r = 3$	100 Sil. de etilo TES 40 Wacker 150 Álcool etílico 9 Água destilada 0,2 H_2SO_4 concentrado		Só ocorreu gelificação para teores de catalisador superiores a 2%, de uma forma rápida (2,25 min para 2,3% e 1,15 min para 2,5%). Não se apresentam resultados.

Como a temperatura afecta o tempo de gelificação tal como foi descrito no capítulo 3, equação 3.17 (página 102), pretende-se com estes ensaios verificar em condições reais (ambiente fabril, durante o

ano), qual a influência desse parâmetro. As condições ambientais apresentadas na tabela 6.1 não foram provocadas, mas sim as que se verificaram ao longo de vários meses no laboratório de moldações cerâmicas do INEGI – CETECOFF (no momento da realização deste ensaios ainda não existia nenhum local onde fosse possível impor a temperatura ambiente, como mais tarde veio a acontecer). De entre as duas condições ambientais registadas (temperatura e humidade) a que vai ser considerada para a análise dos resultados é a temperatura, salvo se ocorrer alguma alteração muito relevante na relação tempo de gelificação/quantidade de catalisador, provocada pela variação de humidade.

6.2.2 Apresentação e discussão dos resultados – estudo da hidrólise

As observações apresentadas na tabela 6.1 originam os seguintes comentários:

- Verifica-se que determinadas alterações nas quantidades de certos constituintes não permitem que ocorra a gelificação, como é o caso da utilização do dobro da água e/ou do dobro do ácido (formulações de hidrólise nºs 3, 4 e 5). A explicação é a de que em relação às hidrólises nºs 4 e 5 verificou-se uma redução da relação de r para cerca de 1,5, o que em teoria não faz desencadear a reacção de hidrólise (r deve ser igual ou superior a 2). Não existem agentes electrofílicos (átomos ou iões que têm grande atracção por electrões) em quantidade suficiente para que ocorram as reacções de hidrólise e condensação. Daí também não ter ocorrido a gelificação. Em relação aos resultados obtidos com a hidrólise nº 3 (dobro do ácido e da água) pode dizer-se que um excesso de água tem o mesmo efeito que a adição de um catalisador básico (adição de átomos de OH) formando-se agregados em vez de polímeros lineares o que não favorece a gelificação controlada. Um excesso de ácido provoca a floculação do sistema já que haverá na solução uma força iónica elevada. As macromoléculas em vez de crescerem de uma forma linear, tendem a crescer desordenadamente e a aglomerar-se em coágulos. Não ocorre por isso uma gelificação gradual ao longo do tempo, mas sim uma gelificação descontrolada e imprevisível quando os aglomerados se encontram. Daí a grande oscilação de resultados patente na figura 6.1 (para 2,1 e 2,4% de catalisador e $T=23\text{ }^{\circ}\text{C}$; $H=90\%$ e 2,1 e 2,2% de catalisador para $T=24\text{ }^{\circ}\text{C}$; $H=64\%$). Estas condições de hidrólise não são por isso recomendáveis.
- A utilização de quantidades de álcool em excesso (formulação de hidrólise nº 7) origina gelificações demasiado rápidas mas só para teores muito elevados de catalisador. Se houver um excesso de solvente as probabilidades de interacção química entre as espécies são menores e por isso obtêm-se macromoléculas de menor tamanho o que se traduz num menor grau de polimerização. A gelificação só ocorre para teores de elevados de catalisador tal como se verificou nos ensaios e se descreve na tabela 6.1.
- Os resultados relativos às restantes hidrólises (1, 2 e 6) apresentam-se nas figuras 6.2 a 6.4. Em todas elas verificou-se uma variação do tempo de gelificação mais ou menos gradual, em função das condições ambientais (aumentando a temperatura ambiente diminui o tempo de gelificação) e também em função da quantidade de catalisador adicionada para acelerar a

gelificação (aumentando a quantidade de catalisador diminui o tempo de gelificação), tal como já era esperado pela equação 3.17.

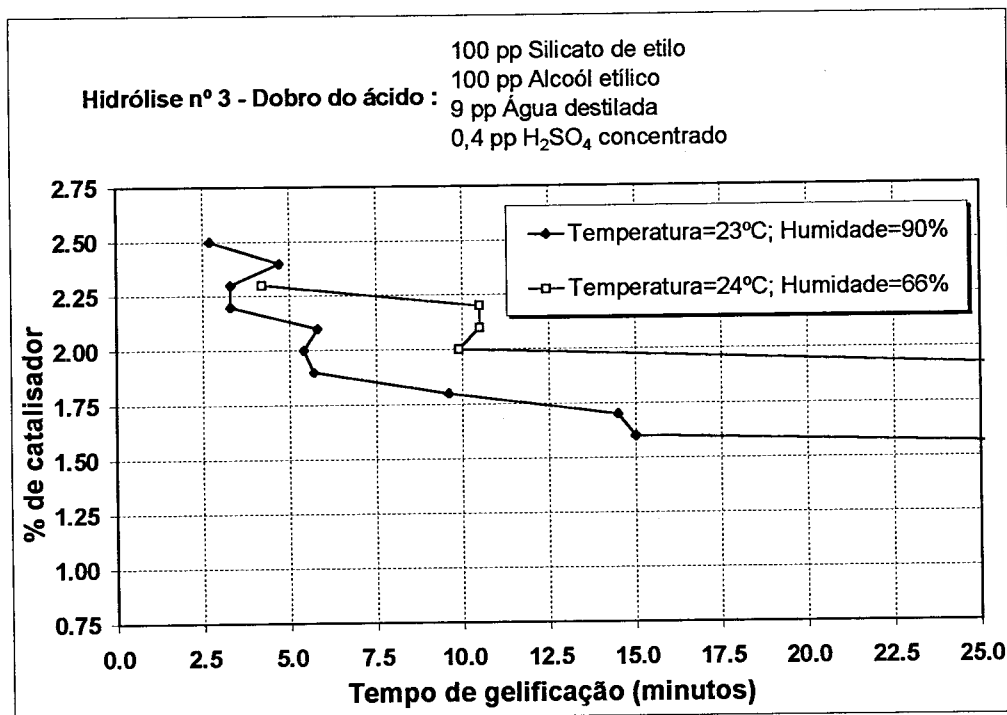


Figura 6.1 – Tempo de gelificação em função das condições ambientais e da quantidade de catalisador para a formulação de hidrólise nº 3 (dobro do ácido).

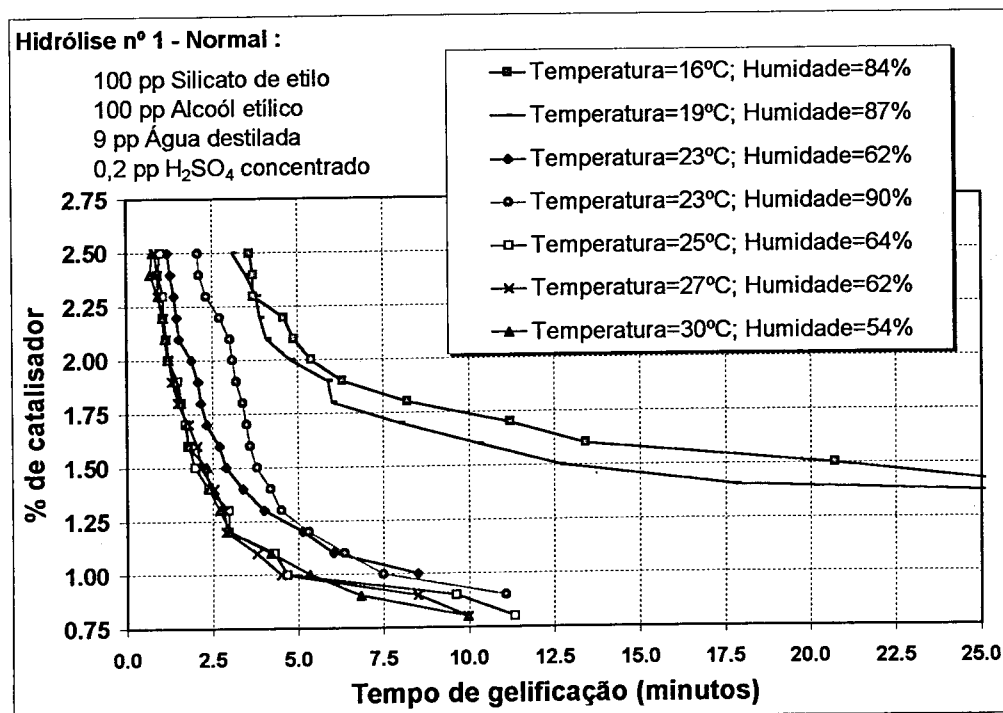


Figura 6.2 – Tempo de gelificação em função das condições ambientais e da quantidade de catalisador para a formulação de hidrólise nº 1 (normal) com $r = 3$.

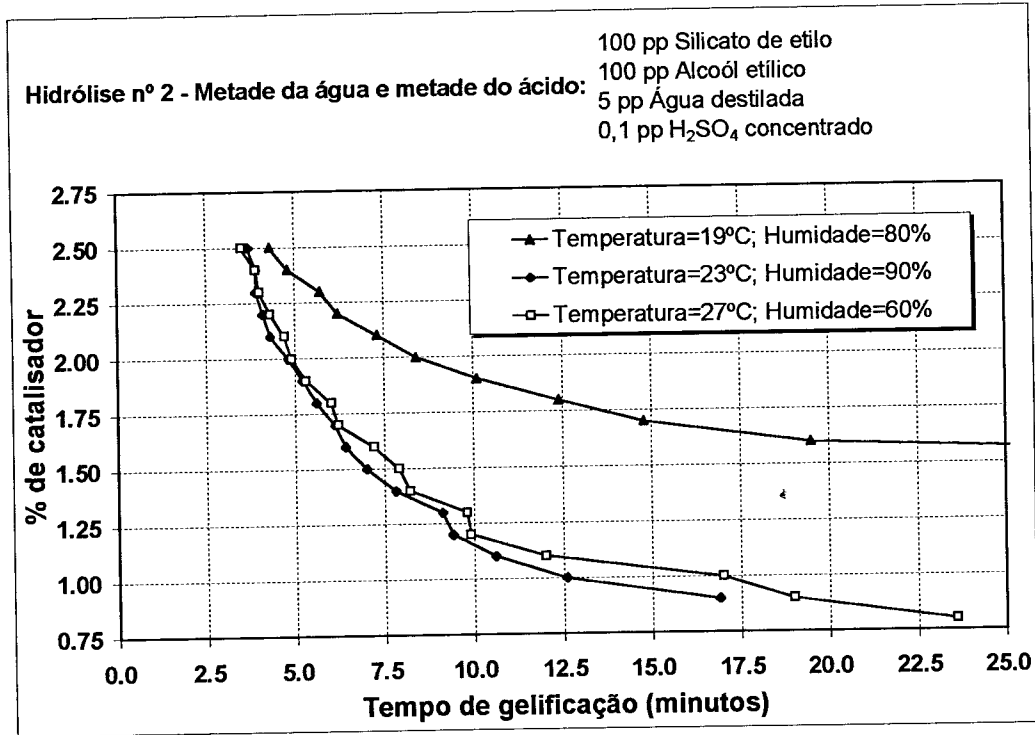


Figura 6.3 – Tempo de gelificação em função das condições ambientais e da quantidade de catalisador para a formulação de hidrólise nº 2 (metade da água) com $r = 6$.

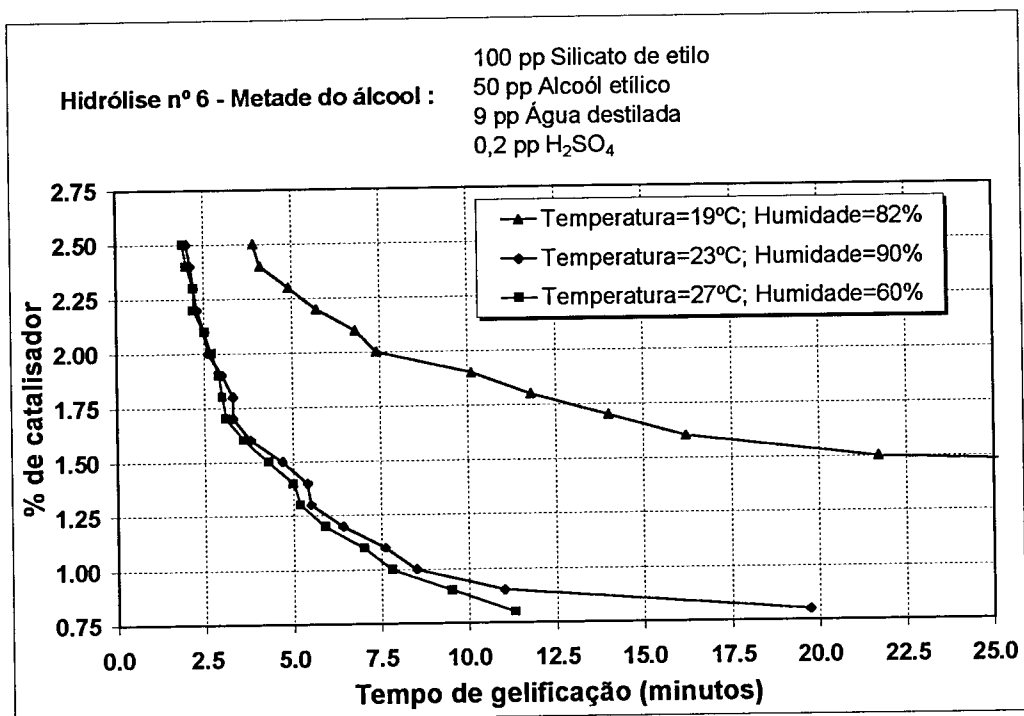


Figura 6.4 – Variação do tempo de gelificação em função das condições ambientais e da quantidade de catalisador para a formulação de hidrólise nº 6 (metade do álcool) $r = 3$.

Através da análise dos gráficos das figuras anteriores verifica-se que em todos eles o tempo de gelificação aumenta com a diminuição da quantidade de catalisador. Essa variação depende também das condições ambientais, verificando-se que o aumento da temperatura ambiente diminui o tempo de gelificação. No entanto, em todos eles parece haver dois tipos de regimes os quais dependem da existência de temperaturas ambiente elevadas (23 a 30 °C) ou mais baixas (16 a 19 °C). Para temperaturas baixas, a curva representativa da variação do tempo de gelificação com a quantidade de catalisador não tem uma queda tão acentuada, para quantidades elevadas de catalisador, como no caso de temperaturas ambiente mais elevadas. Isto significa que neste regime de temperaturas (23 a 30 °C), um engano na % de catalisador é menos crítico do que para temperaturas mais baixas (16 a 19 °C), onde uma variação de 0,1% faz variar bastante o tempo de gelificação. Esta constatação torna o processo mais fácil de controlar e não tão dependente do operador, nesta gama de temperaturas. O comportamento destas curvas está em todos os casos de acordo com a equação de Arrhenius (3.17, página 102) onde se diz que quanto mais elevada é a temperatura mais baixo é o tempo de gelificação.

Para valores de pH baixos, isto é, meio muito ácido (baixos teores de catalisador da gelificação), a sílica tende a formar moléculas lineares que só ocasionalmente se cruzam. Os protões que procuram regiões de elevada densidade de electrões são electrofílicos. Verifica-se que os átomos de O do grupo alcóxido vão atrair os protões H^+ (reagentes electrofílicos). Neste caso as cadeias lineares tem uma baixa densidade de cruzamentos, tomando o gel fraco e reversível, podendo ser redispersado em solução. À medida que aumenta o pH (aumento da quantidade de catalisador da gelificação), aumenta o nº de cruzamentos entre cadeias de polímeros, ficando estas mais ramificadas, sendo por isso mais fácil ocorrer a gelificação. Daí a conclusão: o aumento da quantidade de catalisador adicionado para desencadear a gelificação, diminui o tempo de gelificação.

A comparação entre hidrólises para as mesmas condições ambientais é apresentada nas figuras 6.5 a 6.7.

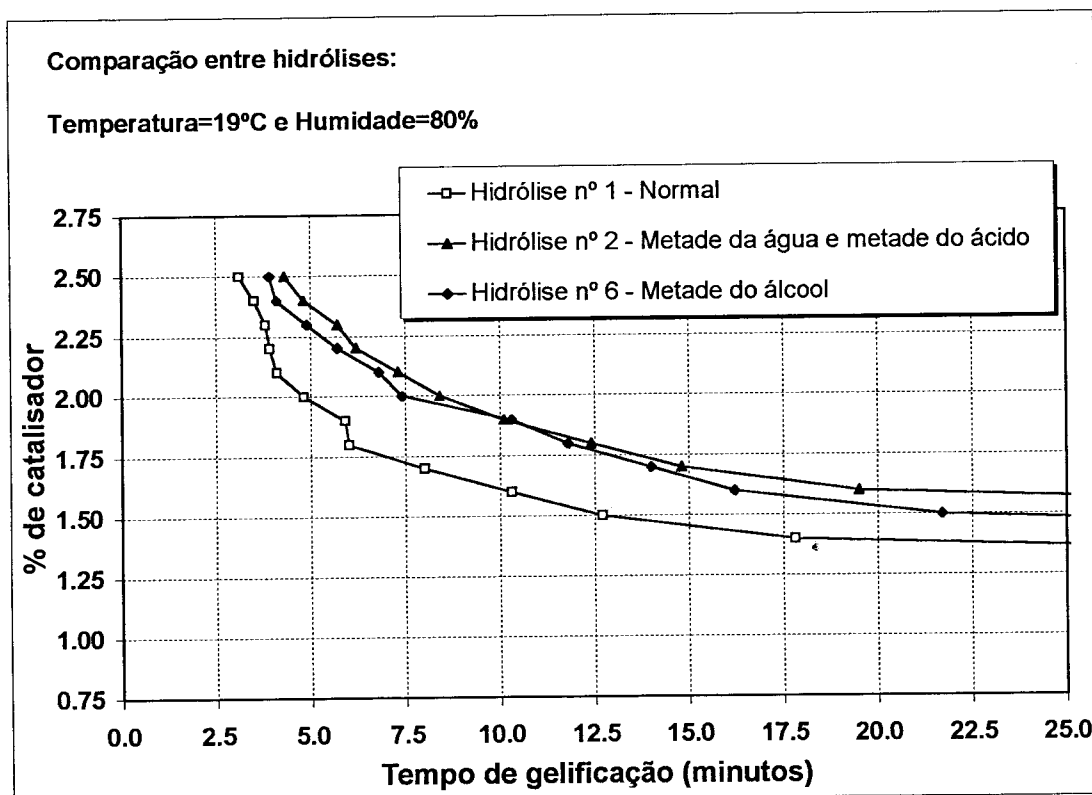


Figura 6.5 – Comparação entre hidrólises, do tempo de gelificação em função da quantidade de catalisador, para as mesmas condições ambientais.

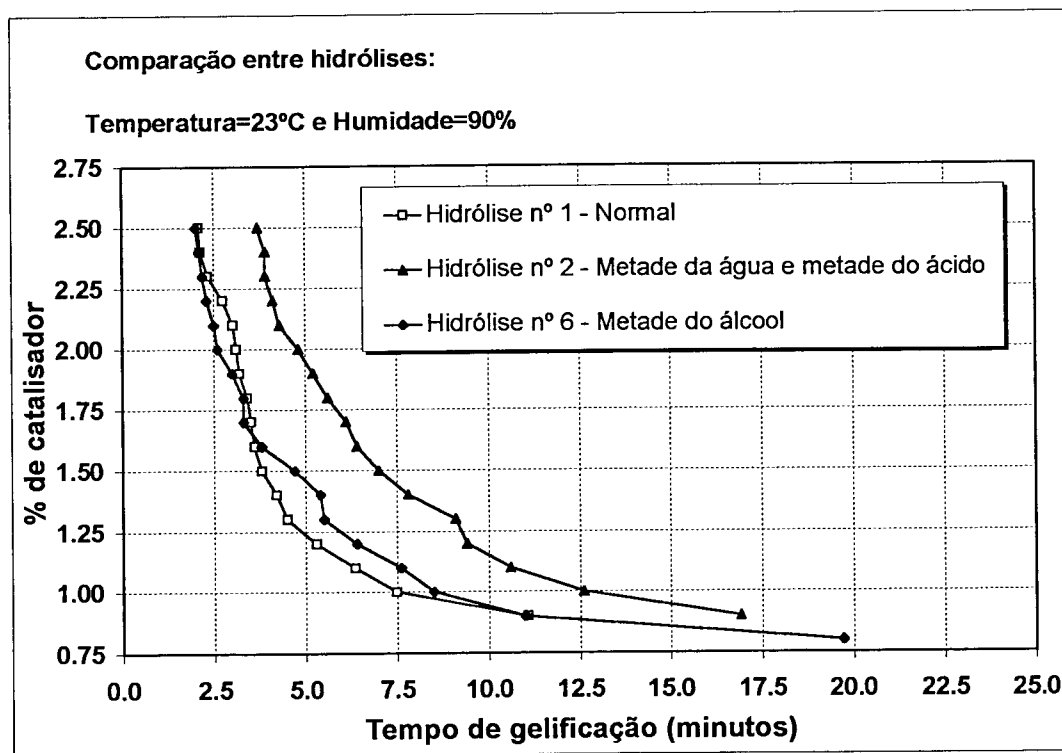


Figura 6.6 – Comparação entre hidrólises, do tempo de gelificação em função da quantidade de catalisador, para as mesmas condições ambientais.

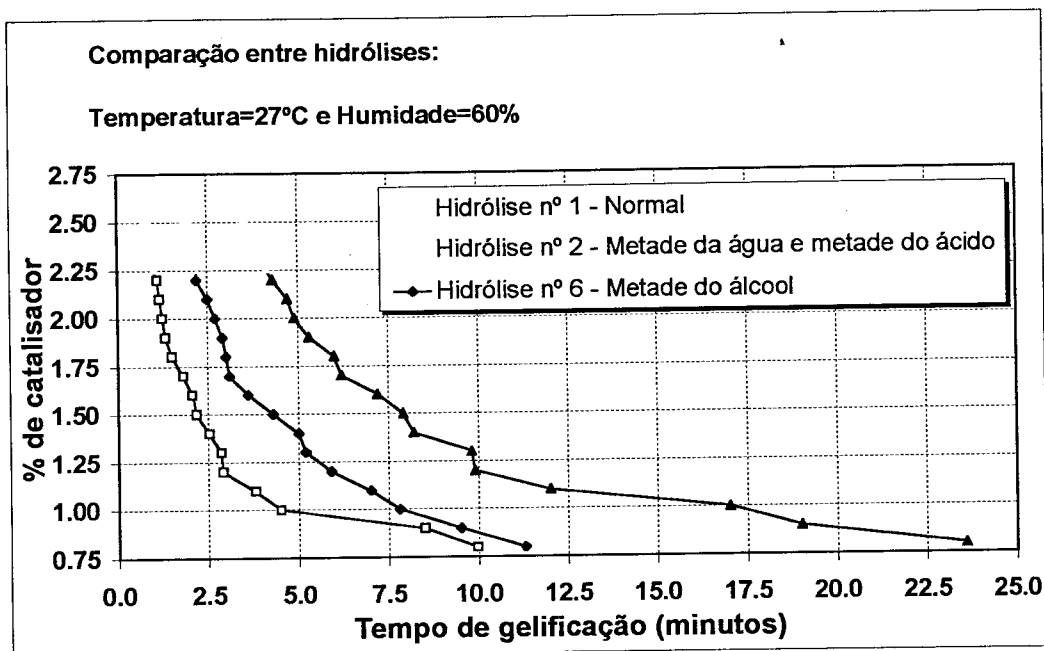


Figura 6.7 – Comparação entre hidrólises, do tempo de gelificação em função da quantidade de catalisador, para as mesmas condições ambientais.

Verifica-se que para todas as condições ambientais, a formulação de hidrólise que apresenta valores mais rápidos de tempo de gelificação é a nº 1, seguida da nº 6 e por último da nº 2. Isto significa que uma diminuição da quantidade de água e de ácido (hidrólise nº 2) diminui menos a velocidade da reacção de hidrólise do que a diminuição da quantidade de solvente (hidrólise nº 6 – aumento da concentração do silicato de etilo). De facto pode dizer-se que a diminuição do teor de água e de ácido na formulação de hidrólise faz aumentar a concentração de silicato de etilo, contudo existem menos agentes electrofílicos para desencadear a reacção. Esta torna-se mais lenta e as cadeias menos ramificadas, dando origem a produtos de menor resistência mecânica. Contudo, quando se diminui a quantidade de solvente, aumenta-se a concentração em sílica no ligante, mas existem os agentes da H_2O e do ácido em quantidade suficiente para se desencadear a hidrólise e a gelificação.

A concentração em sílica no ligante é determinante nas propriedades finais dos produtos cerâmicos, já que uma concentração insuficiente cria ligações muito fracas, enquanto que uma concentração elevada devido à menor quantidade de solvente (hidrólise nº 6) aumenta a probabilidade de contacto entre as partículas, criando mais ramificações e gelificação prematura (Dick, 1986), o que não acarreta vantagens ao processo.

Verifica-se também que uma pequena alteração na quantidade de catalisador afecta muito o tempo de gelificação, sendo esse efeito mais acentuado para a hidrólise nº 2, em seguida para a nº 6 e menos grave para a hidrólise nº 1. Esta constatação indica que uma pequena variação na quantidade de catalisador pode fazer variar bastante o tempo de gelificação, o que dificulta o controle do processo.

Para modelar matematicamente o comportamento da variação do tempo de gelificação com a quantidade de catalisador, para as diferentes condições ambientais e formulações de hidrólise, aplicaram-se equações do tipo potência (por serem as que mais se aproximavam), às curvas dos diferentes gráficos. O objectivo é arranjar expressões matemáticas que consigam prever a variação destes parâmetros. Na tabela 6.2 apresenta-se o resumo desse tratamento matemático (equações e correlações obtidas). Verifica-se que a aplicação de uma equação do tipo potência a todos os resultados obtidos é correcta uma vez que a correlação obtida para todos eles é bastante próxima de 1. Os gráficos obtidos estão indicados nas figuras 6.8 a 6.10. Tal como tinha sido indicado no capítulo 3 página 102, para o TMOS, também para o TEOS se verifica que se pode aplicar uma relação do tipo potência para explicar a dependência entre o tempo de gelificação e quantidade de catalisador.

Tabela 6.2 – Equações matemáticas para as várias formulações de hidrólise testadas em função das condições ambientais, aplicando uma correlação do tipo potência. y é a quantidade de catalisador (% em peso) e x é o tempo de gelificação (minutos).

Hidrólise nº	Condições ambientais	Equação	Correlação R^2	Equação (considerando apenas 2 algarismos significativos)
1	T=16°C H=84%	$Y = 3.2855 x^{-0.2694}$	0,9615	$Y = 3.3 x^{-0.3}$
	T=19°C H=87%	$Y = 3.1360 x^{-0.2694}$	0,9216	$Y = 3.1 x^{-0.3}$
	T=23°C H=90%	$Y = 4.0863 x^{-0.6903}$	0,9515	$Y = 4.1 x^{-0.7}$
	T=23°C H=62%	$Y = 2.6516 x^{-0.4886}$	0,9869	$Y = 2.7 x^{-0.5}$
	T=25°C H=64%	$Y = 2.2156 x^{-0.4552}$	0,9594	$Y = 2.2 x^{-0.5}$
	T=27°C H=62%	$Y = 2.2093 x^{-0.4714}$	0,9764	$Y = 2.2 x^{-0.5}$
	T=30°C H=54%	$Y = 2.1631 x^{-0.4593}$	0,9877	$Y = 2.2 x^{-0.5}$
2	T=19°C H=80%	$Y = 3.4640 x^{-0.2486}$	0,9555	$Y = 3.5 x^{-0.2}$
	T=23°C H=90%	$Y = 5.9548 x^{-0.6969}$	0,9898	$Y = 6.0 x^{-0.7}$
	T=27°C H=60%	$Y = 5.2847 x^{-0.6089}$	0,9895	$Y = 5.3 x^{-0.6}$
3	T=19°C H=82%	$Y = 3.4464 x^{-0.2599}$	0,9760	$Y = 3.4 x^{-0.3}$
	T=23°C H=90%	$Y = 3.4018 x^{-0.5368}$	0,9761	$Y = 3.4 x^{-0.5}$
	T=27°C H=60%	$Y = 3.6826 x^{-0.6283}$	0,9953	$Y = 3.7 x^{-0.6}$

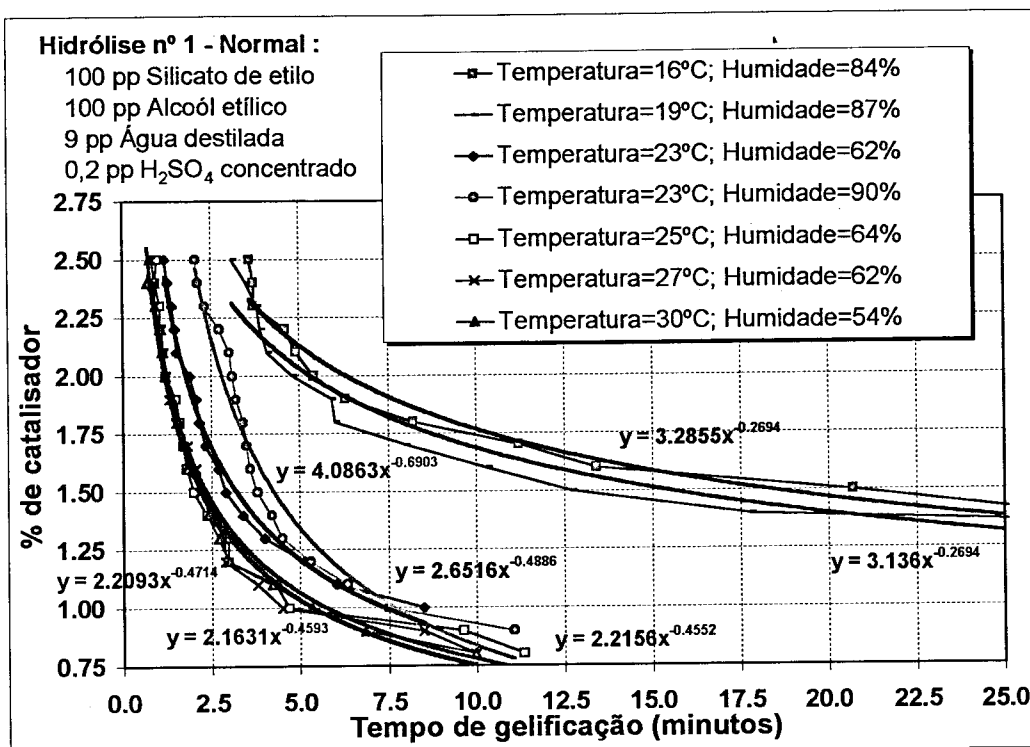


Figura 6.8 – Tempo de gelificação em função da quantidade de catalisador para a hidrólise nº 1 (as equações estão próximas das curvas que representam).

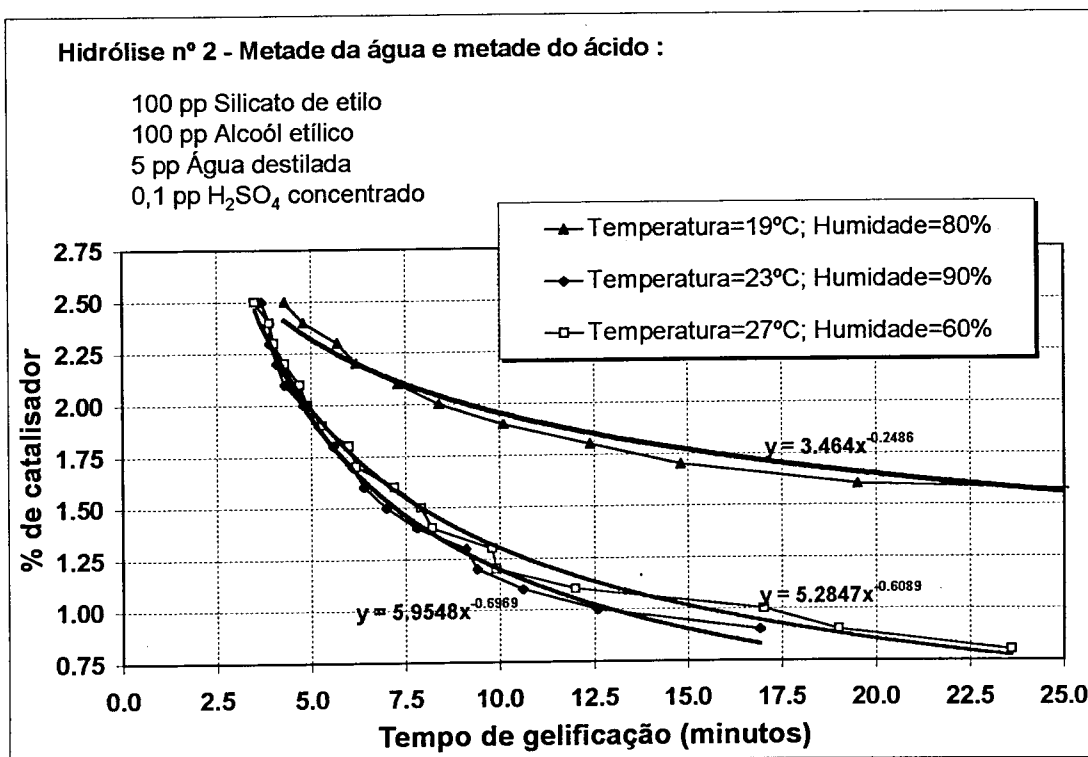


Figura 6.9 –Tempo de gelificação em função da quantidade de catalisador para a hidrólise nº 2 (as equações estão próximas das curvas que representam).

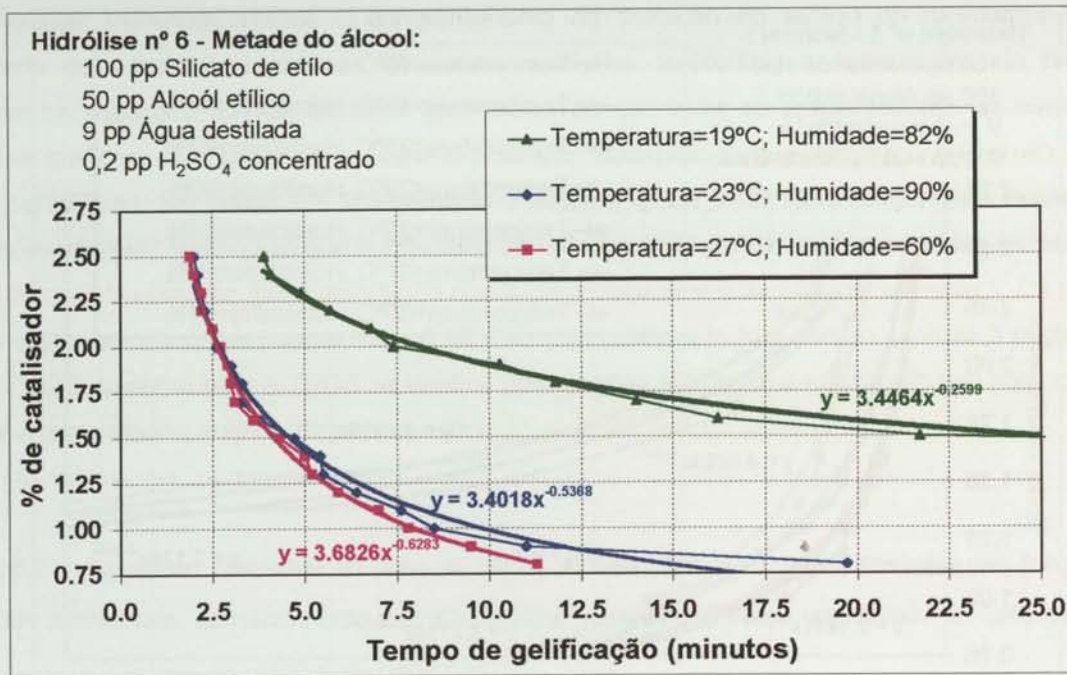


Figura 6.10 – Tempo de gelificação em função da quantidade de catalisador para a hidrólise nº 6 (as equações estão próximas das curvas que representam).

Analisando estes resultados verifica-se que para a hidrólise nº 1 há nitidamente dois grupos de curvas, um na zona de temperaturas ambiente altas (25 a 30 °C) e que é de $Y = 2,2 x^{-0,5}$ e outro na zona das temperaturas mais baixas (16 e 19 °C), $Y = 3,3 x^{-0,3}$ e $Y = 3,1 x^{-0,3}$, respectivamente. Para temperaturas intermédias o comportamento é diferente, alterando as curvas: para T=23°C H=62% têm-se $Y = 2,7 x^{-0,5}$ e para T=23°C H=90% têm-se $Y = 4,1 x^{-0,7}$, respectivamente. Apesar de parecerem diferentes estas equações não indicam grandes diferenças no tempo de gelificação (por exemplo, para um tempo de gelificação de 10 minutos a quantidade de catalisador a utilizar será de 0,82% para T = 23 °C e H = 90% e de 0,85% para T = 23 °C e H = 62%). Daí a constatação de que a variação da humidade afecta pouco o tempo de gelificação. Para a hidrólise nº 2 os resultados são também diferentes para as altas, médias e baixas temperaturas e para a hidrólise nº 6, em qualquer uma das condições de ensaio as equações não são muito diferentes, tal como se pode observar na tabela 6.2.

Atendendo a estes resultados parece que a hidrólise nº 1 é a que permite, para diferentes condições ambientais prever com mais rigor qual a evolução do tempo de gelificação em função da quantidade de catalisador já que é a que apresenta comportamentos distintos, para várias temperaturas ambiente, mais nítidos, sendo por outro lado a menos sensível à influência da quantidade de catalisador no tempo de gelificação. Por estas razões será esta a adoptada na elaboração de todas as misturas cerâmicas descritas a seguir e, posteriormente, nos ensaios realizados com a mistura cerâmica seleccionada. Será também estudado o comportamento do conjunto mistura cerâmica + ligante hidrolizado em função da quantidade de catalisador, para diversas condições ambientais, o que poderá comprovar as equações encontradas.

Em resumo pode concluir-se que: para as formulações de hidrólise testadas, baseadas em silicato de etilo pré-hidrolisado o tempo de gelificação aumenta em função de:

- Diminuição do teor em água,
- Diminuição da concentração de ligante (silicato de etilo),
- Aumento da quantidade de catalisador (ácido) da hidrólise (ácido sulfúrico concentrado),
- Diminuição do teor de catalisador (básico) (NH_4OH a 2,5%) utilizado para acelerar a reacção de hidrólise e condensação, e
- Diminuição da temperatura ambiente.

Seleccionou-se a hidrólise nº 1 (100 partes em peso de silicato de etilo pré-hidrolisado TES 40 Wacker, 100 partes em peso de álcool etílico, 9 partes em peso de água destilada, e 0,2 partes em peso de ácido sulfúrico concentrado) por ser aquela em que uma pequena alteração na quantidade de catalisador não afecta muito o tempo de gelificação, o que torna o processo mais independente em relação a eventuais enganos por parte do operador ou devido à ocorrência de deficiências na mistura.

Para a formulação de hidrólise nº 1, a utilizar como ligante no fabrico das barbotinas cerâmicas espera-se uma variação do tempo de gelificação (x) em função da quantidade de catalisador (y) do tipo:

- $Y = 3.3 x^{-0.3}$ para temperaturas de 16 °C,
- $Y = 3.1 x^{-0.3}$ para temperaturas de 19 °C,
- $Y = 2.7 x^{-0.5}$ para temperaturas de 23 °C e humidade de 62%,
- $Y = 4.1 x^{-0.7}$ para temperaturas de 23 °C e humidade de 90%, e
- $Y = 2.2 x^{-0.5}$ para temperaturas de 25 °C ou superiores.

6.3 ENSAIO DE VÁRIAS MISTURAS CERÂMICAS

6.3.1 Caracterização das várias misturas desenvolvidas

De acordo com o que foi indicado no esquema do procedimento experimental e tendo em conta alguns exemplos de formulações indicadas no final do capítulo 3 (Murao e Mino, 1965; ASM, 1988; Ping, 1989; Foundry, 1971) e, ainda a disponibilidade de matérias primas cerâmicas, fabricaram-se e testaram-se provetes com as misturas apresentadas na tabela 6.3 para determinação da porosidade, resistência à flexão, rugosidade e análise da superfície dos provetes e da superfície de fractura. Os parâmetros fixos foram os indicados no capítulo 5, página 157 e utilizou-se sempre a formulação de hidrólise nº1, atendendo às conclusões do ponto anterior.

Realizaram-se para cada mistura ensaios de análise granulométrica com o objectivo de desenvolver uma combinação de matérias primas que integre todas as gamas de tamanhos de partículas, já que isso permitirá o máximo preenchimento dos espaços e, conseqüentemente, o máximo empacotamento e resistência mecânica. É aconselhável utilizar em todas elas a máxima quantidade possível de partículas finas para obtenção de baixas rugosidades, sem contudo esquecer que as partículas grossas conferem resistência mecânica (Clegg, 1980).

As variações entre as misturas apresentadas na tabela 6.3 foram realizadas à medida que se obtiveram os resultados de resistência à flexão, rugosidade e porosidade apresentados na tabela 6.5, e têm que ser consideradas em conjunção com os resultados das análises granulométricas indicadas nas figuras 6.11 a 6.23.

As análises granulométricas das misturas B e C correspondem às apresentadas no capítulo 5, figuras 5.19 e 5.18, respectivamente, pois utilizou-se 100% de molochite -200 e 100% de molochite -120. Não se apresentam os resultados dos ensaios de análise granulométrica das misturas M1 e M2, pois a substituição de 5 e 15% de silicato de zircónio (-200 mesh) por 5 e 15% de rutilo (também -200 mesh), respectivamente, praticamente não provoca alterações na distribuição granulométrica já que a distribuição granulométrica de ambos se situa abaixo dos 200 mesh e, além disso estas duas matérias primas cerâmicas têm densidades idênticas ($4,55 \text{ Mg/m}^3$ para o silicato de zircónio e $3,99 \text{ Mg/m}^3$ para o rutilo).

Tabela 6.3 – Composição química, distribuição granulométrica e densidade mássica (calculada através da fórmula 5.4, página 165) de todas as misturas cerâmicas utilizadas.

Mistura	Composição (% em peso)	Densidade mássica	Observações
A	30% Mol -200 + 30% Mol -120 + + 40% Mol 50/80	2,592	Mistura de molochites
B	100% Mol -200	2,598	Um só tipo de molochite
C	100% Mol -120	2,587	Um só tipo de molochite
D	40% Mol -200 + 60% Mol -120	2,591	Mistura de molochites
E	30% SZ -325 + 40% SZ -200 + + 30% SZ Areia	4,576	Mistura de silicatos de zircónio
F	20% SZ -325 + 35% SZ -200 + + 45% SZ Areia	4,595	Mistura de silicatos de zircónio
G	25% SZ -325 + 30% SZ -200 + + 20% Cor 150 + 25% Cor 80	4,240	Mistura de silicatos de zircónio e aluminas
H	40% SZ -200 + 20% SZ Areia + + 20% Mol 30/80 + 20% Mol 16/30	3,487	Mistura de silicatos de zircónio e molochites
I	15% SZ -325 + 40% SZ -200 + + 15% SZ Areia + + 20% Mol 30/80 + 10% Mol 16/30	3,701	Mistura de silicatos de zircónio e molochites
J	15% Mol. -325 + 30% Mol. -200 + + 10% Mol -120 + 15% Mol 50/80 + + 20% Mol 30/80 + 10% Mol 16/30	2,595	Mistura de molochites
K	15% SZ -325 + 30% SZ -200 + + 15% SZ Areia + + 20% Mol 30/80 + 10% Mol 16/30 + + 10% Rut -200	3,659	Mistura de silicatos de zircónio, molochites e rutilo
L	15% SZ -325 + 40% SZ -200 + + 15% SZ Areia + + 10% Mol 50/80 + 10% Mol 30/80 + + 10% Mol 16/30	3,707	Mistura de silicatos de zircónio e molochites Introdução de molochite 50/80 em relação à mistura I
M	15% SZ -325 + 30% SZ -200 + + 15% SZ Areia + + 10% Mol 16/30 + 10% Mol 50/80 +	3,665	Mistura de silicatos de zircónio, molochites e rutilo Substituição de 10% de SZ -200 por 10% de Rut -200 em relação à mistura L
M Remet	+ 10% Mol 30/80 + + 10% Rut -200	Com SZ Remet -200 3,678	
M1	15% SZ -325 + 35% SZ -200 + + 15% SZ Areia + + 10% Mol 16/30 + 10% Mol 50/80 + + 10% Mol 30/80 + + 5% Rut -200	3,686	Mistura de silicatos de zircónio, molochites e rutilo Substituição de 5% de SZ -200 por 5% de Rut -200 em relação à mistura M
M2	15% SZ -325 + 25% SZ -200 + + 15% SZ Areia + + 10% Mol 16/30 + 10% Mol 50/80 + + 10% Mol 30/80 + + 15% Rut -200	3,644	Mistura de silicatos de zircónio, molochites e rutilo Substituição de 15% de SZ -200 por 15% de Rut -200 em relação à mistura M
N	15% SZ -325 + 30% SZ -200 + + 15% SZ Areia + + 10% Mol 16/30 + 10% Mol 50/80 + + 10% Mol 30/80 + + 10% Cor -220	3,655	Mistura de silicatos de zircónio, molochites e alumina Substituição de 10% de Rut -200 por 10% de Cor 220 na mistura M

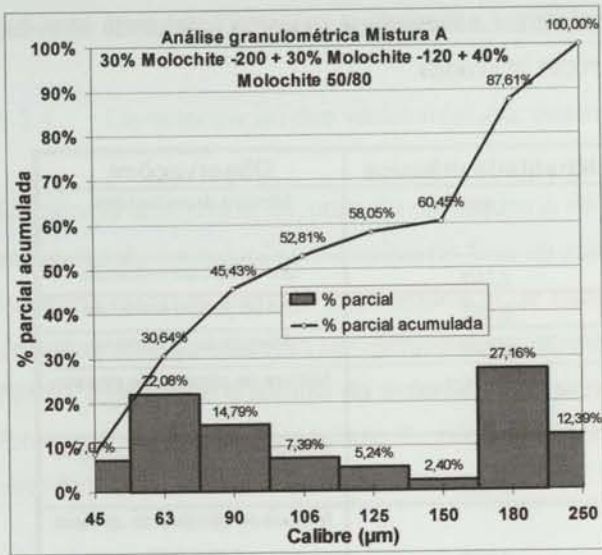


Figura 6.11 - Análise granulométrica da mistura A. Distribuição pouco homogênea, com poucas partículas entre 106 e 150 µm e acima de 250 µm.

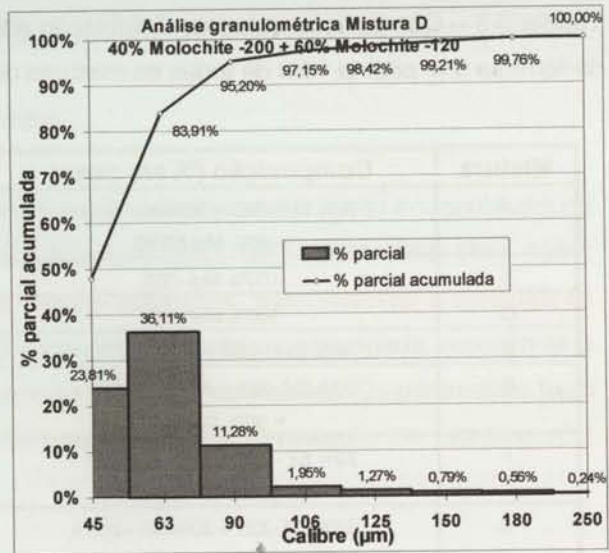


Figura 6.12 - Análise granulométrica da mistura D. Mistura com pequena quantidade de partículas acima de 106 µm e grande quantidade de partículas muito pequenas (abaixo de 63 µm).

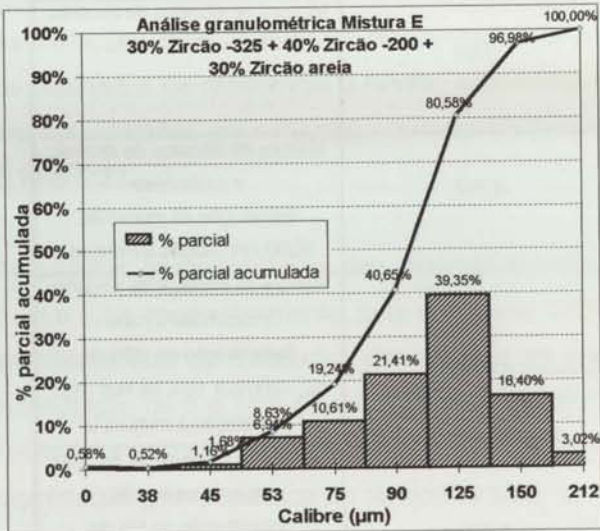


Figura 6.13 - Análise granulométrica da mistura E. Esta mistura abrange de uma forma relativamente homogênea toda a gama de tamanhos de partículas disponíveis para o silicato de zircônio, havendo apenas algum excesso na gama de tamanhos à volta de 125 µm.

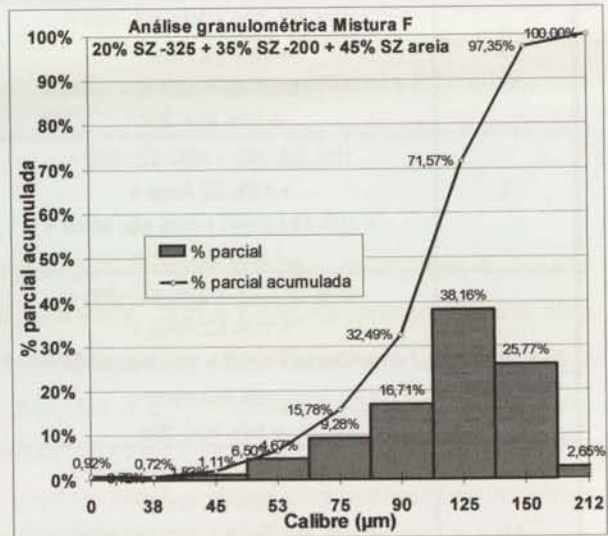


Figura 6.14 - Análise granulométrica da mistura F. Esta mistura abrange de uma forma relativamente homogênea toda a gama de tamanhos de partículas disponíveis para o silicato de zircônio, havendo apenas algum excesso na zona de 125 µm. Em relação à anterior a quantidade de partículas para o tamanho de 90 µm diminuiu e para o de 150 µm aumentou.

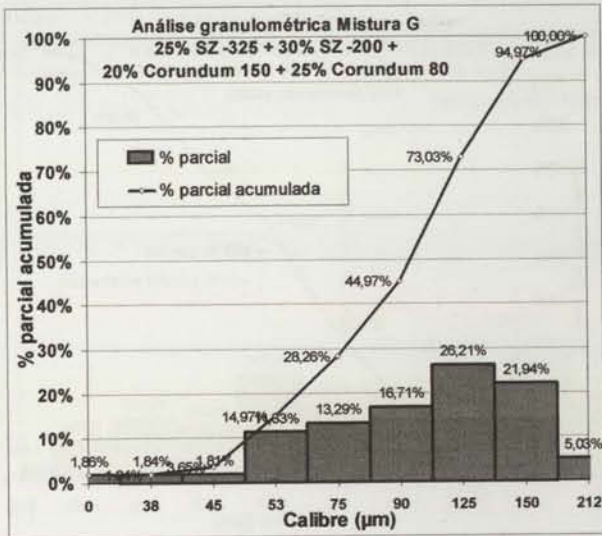


Figura 6. 15 - Análise granulométrica da mistura G. Mistura que abrange uma grande gama de tamanhos de partículas, relativamente bem distribuídas pelos vários tamanhos. Não integra partículas acima de 212 µm.

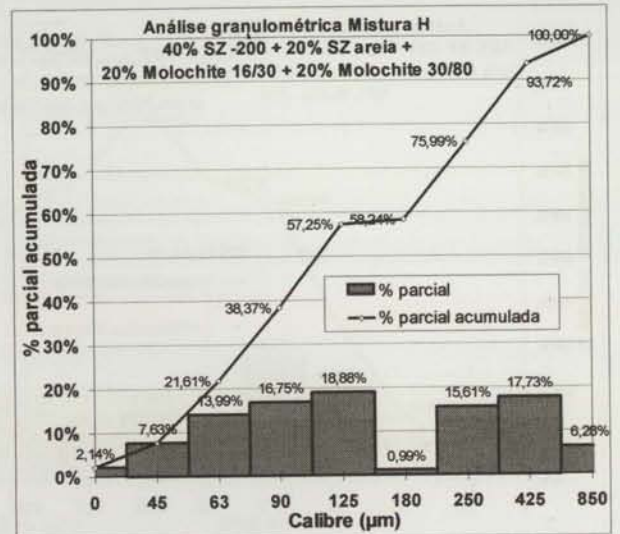


Figura 6. 16 - Análise granulométrica da mistura H. Distribuição bastante homogênea pelos diversos tamanhos de partículas, excepto para a gama de 180 µm que apresenta uma quantidade muito baixa.

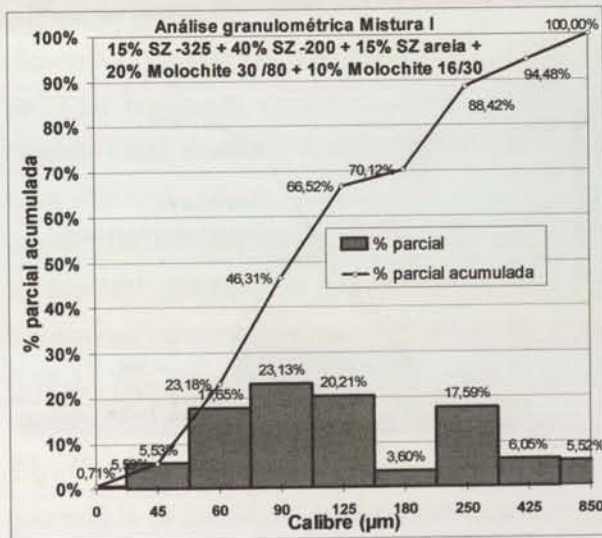


Figura 6. 17 - Análise granulométrica da mistura I. Distribuição pouco homogênea com poucas partículas na zona de 180 µm e acima de 425 µm.

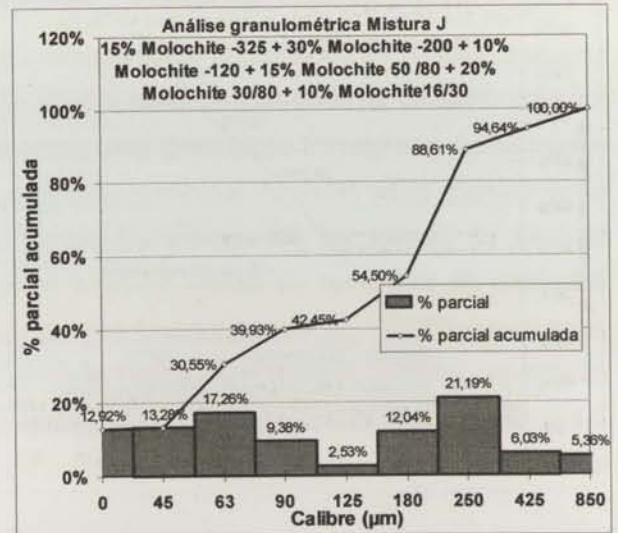


Figura 6. 18 - Análise granulométrica da mistura J. Distribuição idêntica à anterior com poucas partículas na gama de 180 µm e acima de 425 µm, mas grande quantidade abaixo de 45 µm.

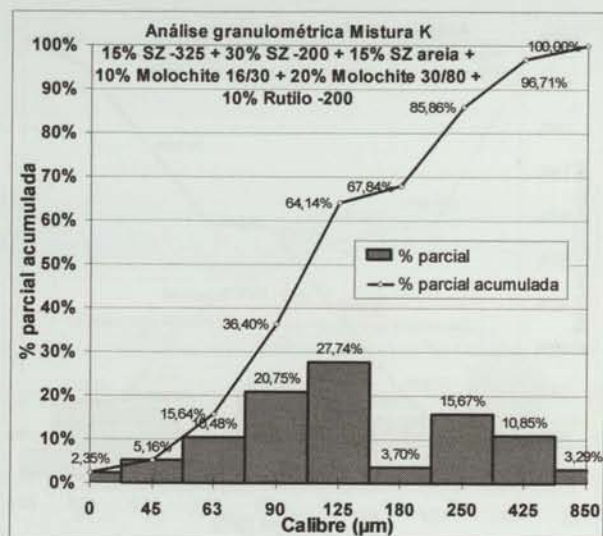


Figura 6.19 - Análise granulométrica da mistura K. Distribuição relativamente homogénea excepto na gama de 180 µm.

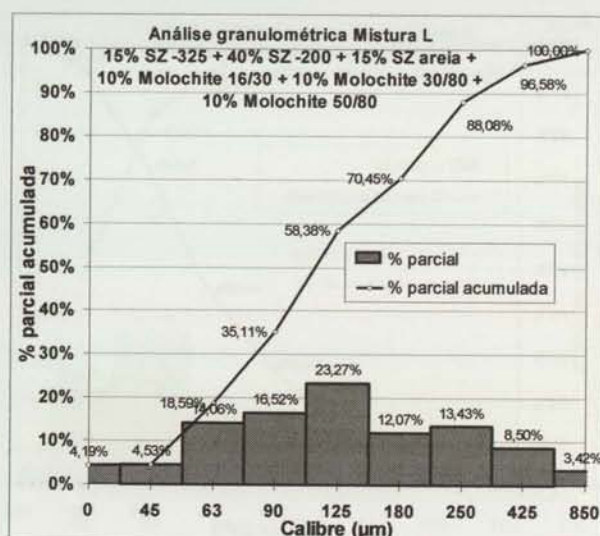


Figura 6.20 - Análise granulométrica da mistura L. Distribuição relativamente homogénea excepto na zona de 125 µm que parece um pouco exagerada, em relação aos restantes tamanhos.

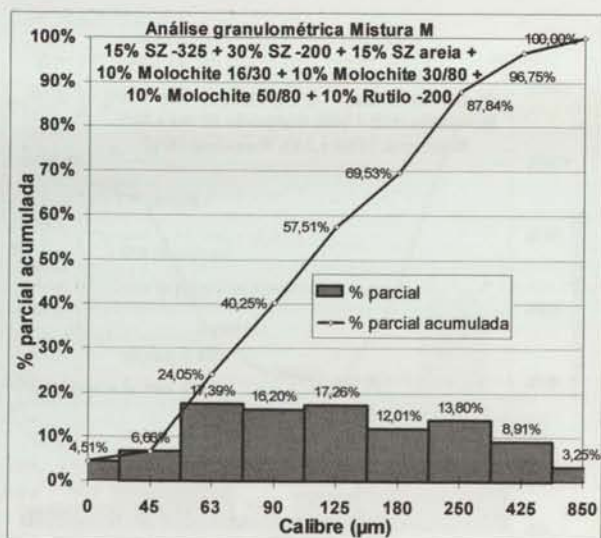


Figura 6.21 - Análise granulométrica da mistura M. Distribuição bastante homogénea de partículas sendo as quantidades presentes nas diversas granulometrias, mais ou menos iguais.

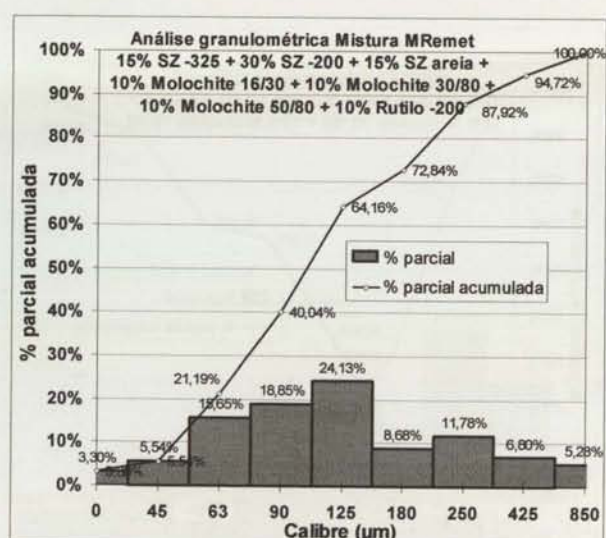


Figura 6.22 - Análise granulométrica da mistura MRemet. Distribuição idêntica à anterior, excepto na zona de 125 µm, onde há uma maior quantidade de partículas e na zona de 180 µm onde há uma quantidade menor do que nas outras granulometrias.

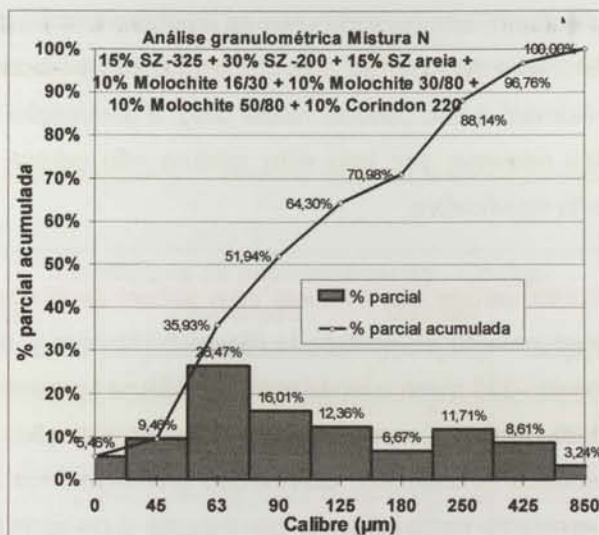


Figura 6.23 - Análise granulométrica da mistura N. Distribuição não tão homogênea como as duas anteriores (misturas M e MRemet), com um excesso de partículas na zona de 63 µm e falta na zona de 180 µm.

A mistura A (figura 6.11) apresenta uma distribuição granulométrica com uma quantidade relativamente grande de partículas finas, mas uma pequena quantidade de partículas entre 150 e 106 µm. A mistura B (figura 5.19) apresenta uma distribuição granulométrica relativamente homogênea de partículas abaixo de 75 µm possuindo, no entanto, uma quantidade relativamente baixa de partículas de tamanho superior (apenas cerca de 10%). A mistura C (figura 5.18) apresenta uma distribuição homogênea de partículas finas abaixo de 90 µm. A mistura D praticamente só apresenta partículas de muito baixa granulometria (abaixo de 90 µm) (figura 6.12). As misturas E e F, constituídas apenas por silicato de zircónio apresentam distribuições granulométricas que englobam todas as gamas de tamanhos de partículas disponíveis comercialmente para esta matéria prima e de uma forma bastante bem distribuída (figuras 6.13 e 6.14). Estas misturas são uma boa alternativa para o fabrico de moldações cerâmicas, no entanto têm como inconveniente o facto de utilizarem uma matéria prima de elevada densidade (4,5 a 4,6 Mg/m³) o que implica um consumo mais elevado de matéria prima cerâmica para obter a mesma quantidade de barbotina, encarecendo o processo.

Indicações da bibliografia (ASM, 1988; Foundry, 1971; Libouton, 1994b) referem que a utilização de misturas de materiais cerâmicos de diferentes composições químicas, densidades e morfologia pode trazer vantagens (melhor empacotamento e diminuição da densidade) ao fabrico de moldações cerâmicas. Para confirmar esta indicação elaboraram-se algumas misturas englobando materiais com densidade, morfologia e composição química diferentes (utilização de partículas angulares e redondas de aluminossilicatos, silicato de zircónio, rutilo e alumina) e que originaram as misturas G, H, I, K, L, M e N. A mistura G (figura 6.15) apresenta uma distribuição granulométrica homogênea (abrange todas as gamas de tamanhos de partículas, disponíveis para as duas matérias primas utilizadas – silicato de zircónio (com densidade de 4,5 a 4,6 Mg/m³) e corindon (com densidade de 3,9 Mg/m³), em quantidades

relativamente idênticas), no entanto, comparando com as misturas E e F, a diminuição de densidade (tabela 6.3) é muito pequena (cerca de $-7,7\%$), pois a substituição de silicato de zircónio por corindon (materiais de densidades próximas) a isso conduz. Neste caso, a diminuição da quantidade de material cerâmico a usar seria muito pequena, por isso esta mistura não parece ser uma alternativa que introduza uma vantagem muito significativa.

Observando as análises granulométricas das misturas com silicato de zircónio e molochite verifica-se que estas melhoram significativamente da mistura H (figura 6.16) para a mistura I (figura 6.17), por introdução de silicato de zircónio -325 mesh e ainda mais da mistura I para a mistura L (figura 6.20), por introdução de molochite 50/80. Fazendo nesta altura o ponto da situação, parece ter-se obtido uma mistura que satisfaz os requisitos enunciados: distribuição granulométrica homogénea, que engloba partículas finas para obter excelente reprodução de pormenores e de partículas grossas para garantir resistência mecânica. No entanto, indicações da bibliografia (Ping, 1989), referem que o rutilo pode ser usado, em certas quantidades, como desfloculante (promove melhoria na dispersão das partículas criando suspensões muito homogéneas) atendendo ao que o seu ponto isoeléctrico (definido na página 183) varia entre 4 e 5 (Brandes e Brook, 1992). Surgem assim as misturas K, M, M1 e M2. Verificou-se que a mistura K (figura 6.19) tinha uma lacuna na distribuição granulométrica na zona das partículas com tamanho à volta de $180\ \mu\text{m}$. Introduzindo molochite 50/80 essa lacuna desaparece e obtêm-se então uma distribuição granulométrica bastante homogénea (mistura M, figura 6.21).

A realização da mistura N (figura 6.23) teve como objectivo confirmar o efeito do rutilo. A substituição de rutilo por corindon, matéria prima com ponto isoeléctrico de 8 a 9 e, conseqüentemente, com efeito na promoção das suspensões também diferente, serviu para explicar o efeito do rutilo, o que veio a ser confirmado com os ensaios de flexão, apresentados mais adiante. A discussão destes resultados será realizada posteriormente (ponto 6.3.3). Além disso, importa também referir que a distribuição granulométrica da mistura N não é tão homogénea como a da mistura M (ver figuras 6.21 e 6.23). Por último, apresenta-se a análise granulométrica da mistura MRemet (figura 6.22), já que devido à supressão do fornecimento da matéria prima SZ Kreutz -200 , foi utilizado um fornecedor alternativo desta gama de granulometrias. Em termos de características (densidade e distribuição granulométrica) esta mistura é ligeiramente diferente da mistura M. A quantidade de partículas nas diferentes gamas de granulometrias não é tão homogénea como na mistura M (esta mistura foi utilizada em muito poucos ensaios).

6.3.2 Resultados obtidos

Com estas misturas realizaram-se lotes de 10 provetes (figura 5.2, página 163) para cada uma (conforme descrito no capítulo 5) para determinação da porosidade, rugosidade e resistência à flexão em três pontos. Foram também analisadas as superfícies externas e de fractura e a estrutura materiográfica dos provetes. As condições de ensaio escolhidas resultaram de dados recolhidos nas diversas referências bibliográficas consultadas (ASM, 1988; Murao e Mino, 1965; Ping, 1989; Clegg,

1980) e tendo em conta os parâmetros fixos apresentados no capítulo 5, página 157. Nas tabelas 6.4 e 6.5 resumem-se os ensaios realizados e os resultados obtidos, respectivamente.

Tabela 6.4 – Resumo de todos os ensaios realizados sobre as diferentes misturas.

Condições de processamento - Código				
Mistura	Proporção Ligante/Refractário (% em peso)	Proporção Ligante/Catalisador (% em peso)	Queima (ignição)	Sinterização Temperatura (°C)/tempo (h)
A	1/2,5	2	S	1050/2
B	1/2,22	2	S	1050/2
C	1/2,2	2	S	1050/2
D	1/2,3	2	S	1050/2
E	1/7	2	S	1050/2
F	1/8	2,1	S	1050/2
G	1/6	2,2	S	1050/2
H	1/7	2,2	S	1050/2
I	1/7,5	2	S	1050/2
J	1/3	2,1	S	1050/2
K	1/7,5	2	S	1050/2
L	1/7,5	2	S	1050/2
M	1/7,5	2,0	S	1050/2
M1	1/7,5	2,0	S	1050/2
M2	1/7,5	2,0	S	1050/2
N	1/7,5	2,0	S	1050/2

Tabela 6.5 – Resultados obtidos: densidade, porosidade, resistência à flexão e rugosidade para todos os ensaios descritos na tabela 6.4.

Condições de processamento Código (consoante tabela 6.4)				Resultados											
				Densidade		Porosi- dade	Resistência à flexão		Rugosidade						
				Teórica	Real		Média	DP	Ra (µm)		Rz (µm)		Rmáx (µm)		
				Mg/m ³	Mg/m ³	%	MPa	MPa	Média	D. P.	Média	D. P.	Média	D. P.	
A	1/2,5	2	S	1050/2	2,59	1,34	48,30	1,10	0,17	4,20	0,32	30,63	4,40	40,08	11,96
B	1/2,22	2	S	1050/2	2,60	1,40	46,11	0,85	0,13	2,32	0,24	15,73	0,69	21,13	2,44
C	1/2,2	2	S	1050/2	2,59	1,52	41,24	0,81	0,14	2,86	0,68	22,20	4,81	28,47	6,33
D	1/2,3	2	S	1050/2	2,59	1,49	42,49	1,45	0,17	2,39	0,36	21,00	4,16	31,28	14,18
E	1/7	2	S	1050/2	4,58	2,78	39,36	1,30	0,44	1,24	0,10	10,40	1,18	12,20	2,45
F	1/8	2,1	S	1050/2	4,60	2,91	36,74	0,85	0,13	1,93	0,19	19,53	1,66	34,63	11,90
G	1/6	2,2	S	1050/2	4,24	2,48	41,44	0,90	0,14	2,57	0,58	21,00	4,40	30,43	4,44
H	1/7	2,2	S	1050/2	3,49	2,28	34,61	0,74	0,09	3,90	0,29	25,40	3,73	32,87	6,51
I	1/7,5	2	S	1050/2	3,70	2,47	33,18	1,62	0,21	2,83	0,19	22,13	3,14	27,00	5,33
J	1/3	2,1	S	1050/2	2,60	1,45	44,12	0,72	0,11	3,44	0,22	30,57	4,70	41,70	8,41
K	1/7,5	2	S	1050/2	3,66	2,43	33,59	1,43	0,09	2,79	0,20	18,50	1,57	24,87	4,58
L	1/7,5	2	S	1050/2	3,71	2,45	33,83	1,07	0,16	2,99	0,70	19,27	2,24	24,40	3,64
M	1/7,5	2	S	1050/2	3,67	2,48	32,22	2,70	0,36	2,74	0,73	22,03	5,60	32,10	8,49
M1	1/7,5	2	S	1050/2	3,69	2,49	32,53	2,34	0,23	3,44	0,81	27,98	6,01	51,33	13,13
M2	1/7,5	2	S	1050/2	3,64	2,45	32,74	1,65	0,16	2,88	0,40	20,07	3,79	30,97	17,52
N	1/7,5	2	S	1050/2	3,66	2,48	32,04	2,14	0,18	2,81	0,76	22,60	5,11	44,50	19,87

A qualidade superficial das moldações cerâmicas obtidas com as diferentes misturas testadas foi avaliada pela observação macroscópica da superfície dos provetes. As imagens obtidas apresentam-se nas figuras 6.24 a 6.37. Praticamente todas apresentam na sua superfície fissuras visíveis a olho nu. Apenas as amostras das misturas E e N não apresentam fissuras.



Figura 6.24 - Mistura A: 30% Mol -200 + 30% Mol -120 + 40% Mol 50/80.

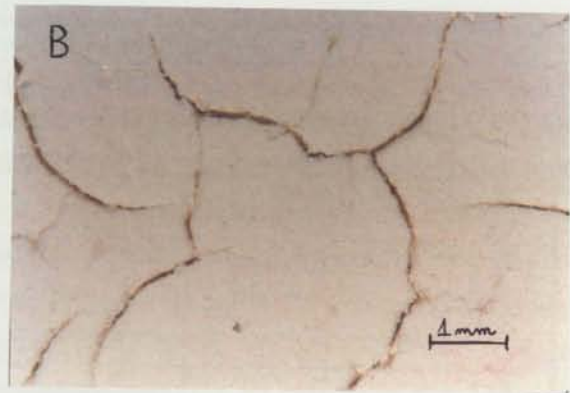


Figura 6.25 - Mistura B: 100% Mol -200.



Figura 6.26 - Mistura C: 100% Mol -120.



Figura 6.27 - Mistura D: 40% Mol -200 + 60% Mol -120.



Figura 6.28 - Mistura E: 30% SZ -325 + 40% SZ -200 + 30% SZ Areia.

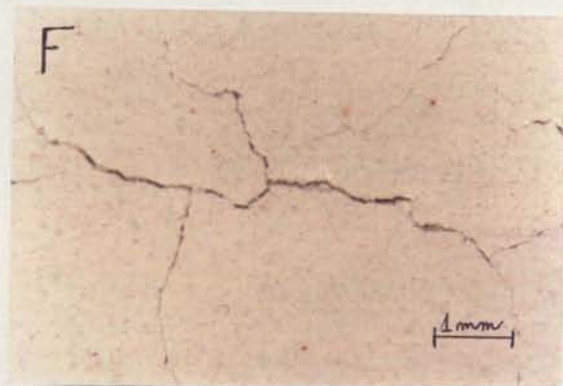


Figura 6.29 - Mistura F: 20% SZ -325 + 35% SZ -200 + 45% SZ Areia.



Figura 6.30 - Mistura G: 25% SZ -325 + 30% SZ - 200 + 20% Cor 150 + 25% Cor 80.



Figura 6.31 - Mistura H: 40% SZ -200 + 20% SZ Areia + 20% Mol 30/80 + 20% Mol 16/30.

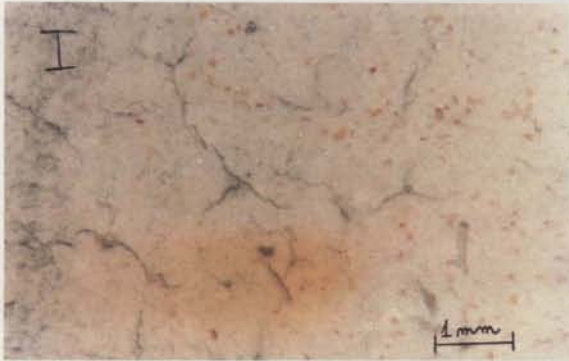


Figura 6.32 - Mistura I: 15% SZ -325 + 40% SZ - 200 + 15% SZ Areia + 20% Mol 30/80 + 10% Mol 16/30.

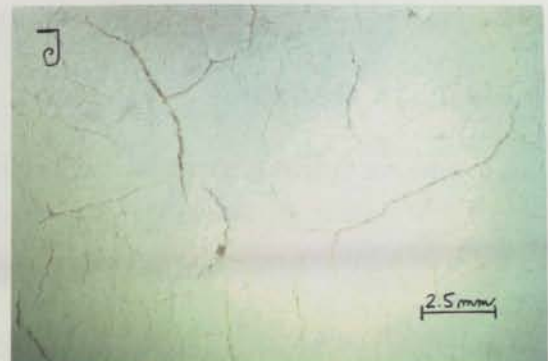


Figura 6.33 - Mistura J: 15% Mol. -325 + 30% Mol. -200 + 10% Mol -120 + 15% Mol 50/80 + 20% Mol 30/80 + 10% Mol 16/30.



Figura 6.34 - Mistura K: 15% SZ -325 + 30% SZ - 200 + 15% SZ Areia + 20% Mol 30/80 + 10% Mol 16/30 + 10% Rut -200.



Figura 6.35 - Mistura L: 15% SZ -325 + 40% SZ -200 + 15% SZ Areia + 10% Mol 50/80 + 10% Mol 30/80 + 10% Mol 16/30.



Figura 6.36 - Mistura M: 15% SZ -325 + 30% SZ -200 + 15% SZ Areia + 10% Mol 16/30 + 10% Mol 50/80 + 10% Mol 30/80 + 10% Rut -200.

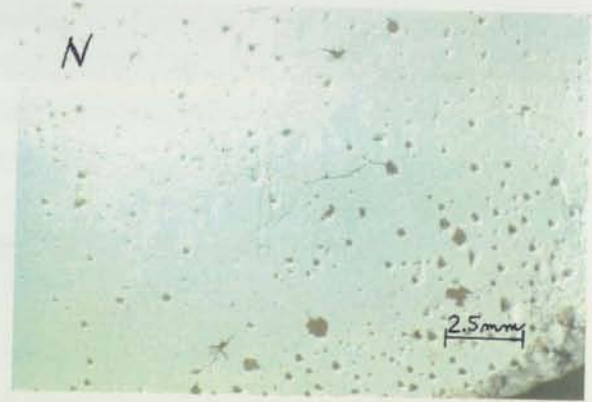


Figura 6.37 - Mistura N: 15% SZ -325 + 30% SZ -200 + 15% SZ Areia + 10% Mol 16/30 + 10% Mol 50/80 + 10% Mol 30/80 + 10% Cor - 220.

Apresentam-se nas figuras 6.38 a 6.51 imagens representativas das superfícies de fractura de provetes utilizados nos ensaios de flexão de cada uma das misturas ensaiadas. Muitas apresentam uma superfície com grãos colunares de grande tamanho, existência de poros (sob a forma esférica) e ainda fissuras - misturas A, B, C, D, E, F e G, tal como se indica em algumas imagens. As restantes (misturas H, I, J, K, L, M e N) não apresentam grãos colunares mas uma superfície de fractura mais regular (grão mais fino).



Figura 6.38 - Mistura A: 30% Mol -200 + 30% Mol -120 + 40% Mol 50/80.

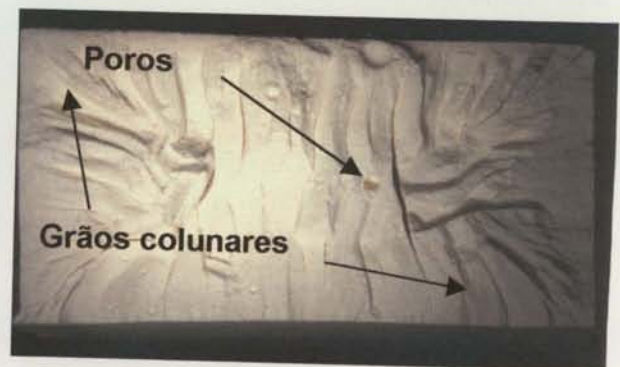


Figura 6.39 - Mistura B: 100% Mol -200.

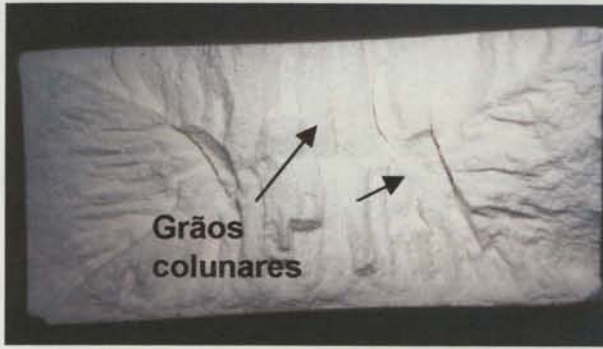


Figura 6.40 - Mistura C: 100% Mol -120.

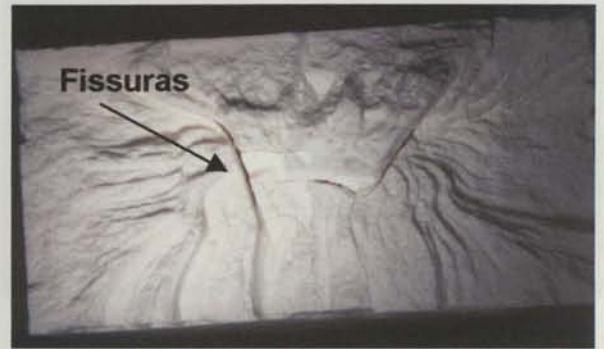


Figura 6.41 - Mistura D: 40% Mol -200 + 60% Mol -120.

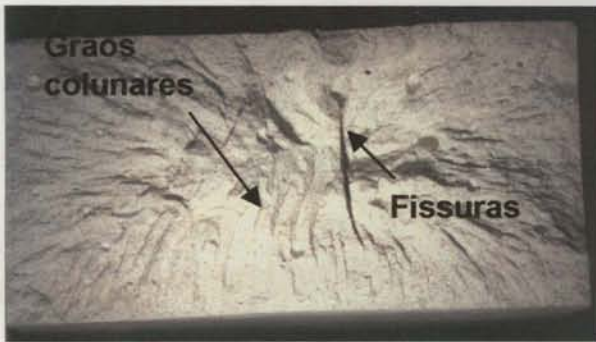


Figura 6.42 - Mistura E: 30% SZ -325 + 40% SZ -200 + 30% SZ Areia.

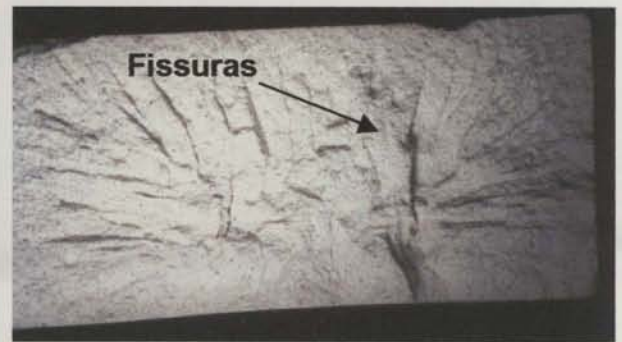


Figura 6.43 - Mistura F: 20% SZ -325 + 35% SZ -200 + 45% SZ Areia.



Figura 6.44 - Mistura G: 25% SZ -325 + 30% SZ -200 + 20% Cor 150 + 25% Cor 80.



Figura 6.45 - Mistura H: 40% SZ -200 + 20% SZ Areia + 20% Mol 30/80 + 20% Mol 16/30.



Figura 6.46 - Mistura I: 15% SZ -325 + 40% SZ - 200 + 15% SZ Areia + 20% Mol 30/80 + 10% Mol 16/30.



Figura 6.47 - Mistura J: 15% Mol. -325 + 30% Mol. -200 + 10% Mol -120+ 15% Mol 50/80 + 20% Mol 30/80 + 10% Mol 16/30.



Figura 6.48 - Mistura K: 15% SZ -325 + 30% SZ - 200 + 15% SZ Areia + 20% Mol 30/80 + 10% Mol 16/30 + 10% Rut -200.



Figura 6.49 - Mistura L: 15% SZ -325 + 40% SZ - 200 + 15% SZ Areia + 10% Mol 50/80 + 10% Mol 30/80 + 10% Mol 16/30.



Figura 6.50 - Mistura M: 15% SZ -325 + 30% SZ -200 + 15% SZ Areia + 10% Mol 16/30 + 10% Mol 50/80 + 10% Mol 30/80 + 10% Rut -200.



Figura 6.51 - Mistura N: 15% SZ -325 + 30% SZ -200 + 15% SZ Areia + 10% Mol 16/30 + 10% Mol 50/80 + 10% Mol 30/80 + 10% Cor -220.

As microestruturas obtidas após análise materiográfica de amostras das diferentes misturas testadas estão representadas nas figuras 6.52 a 6.65. Verifica-se em todas elas uma distribuição bastante homogênea dos vários tamanhos e tipos de partículas cerâmicas.

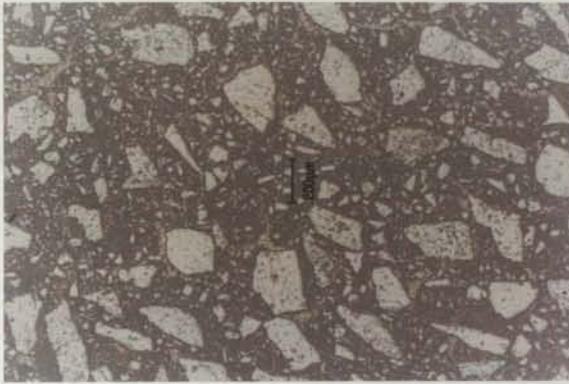


Figura 6.52 - Mistura A: 30% Mol -200 + 30% Mol -120 + 40% Mol 50/80. Ampliação 30 x.

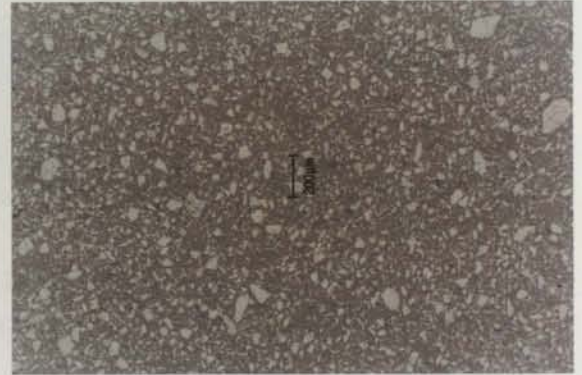


Figura 6.53 - Mistura B: 100% Mol -200. Ampliação 30 x.

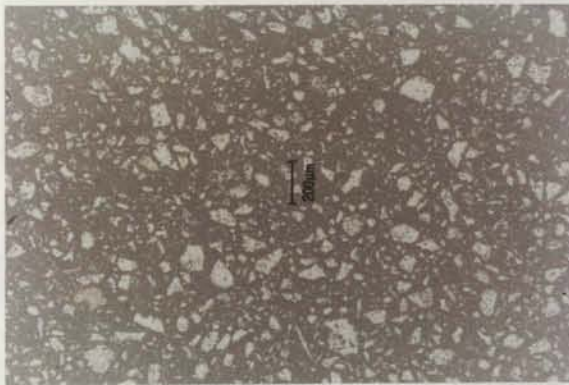


Figura 6.54 - Mistura C: 100% Mol -120. Ampliação 30 x.



Figura 6.55 - Mistura D: 40% Mol -200 + 60% Mol -120. Ampliação 30 x.

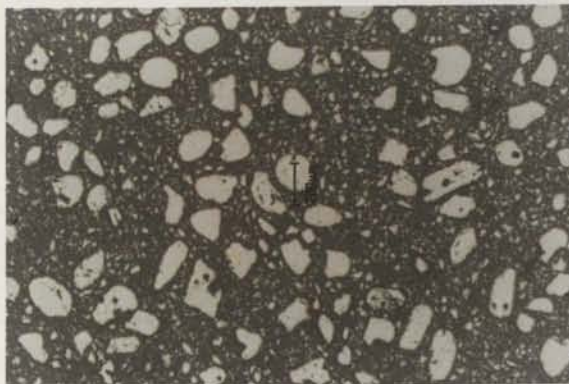


Figura 6.56 - Mistura E: 30% SZ -325 + 40% SZ -200 + 30% SZ Areia. Ampliação 30 x.

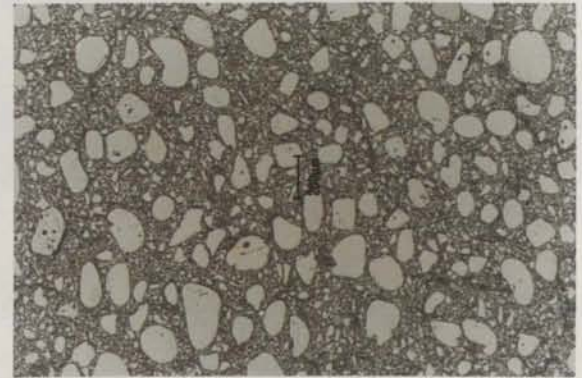


Figura 6.57 - Mistura F: 20% SZ -325 + 35% SZ -200 + 45% SZ Areia. Ampliação 30 x.

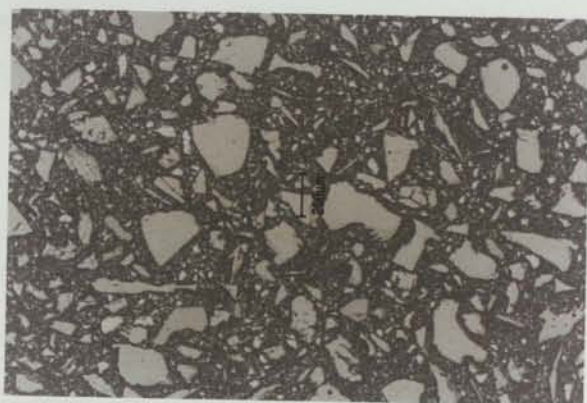


Figura 6.58 - Mistura G: 25% SZ -325 + 30% SZ - 200 + 20% Cor 150 + 25% Cor 80. Ampliação 30x.

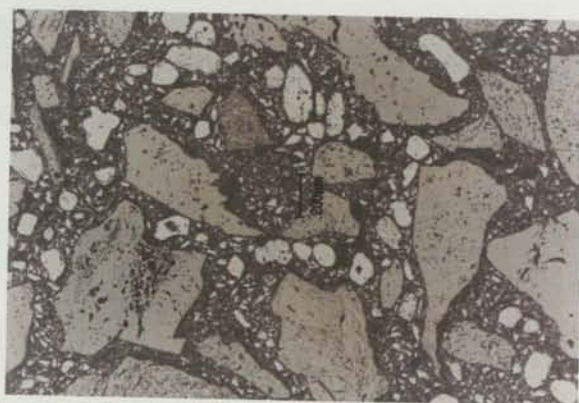


Figura 6.59 - Mistura H: 40% SZ -200 + 20% SZ Areia + 20% Mol 30/80 + 20% Mol 16/30. Ampliação 30 x.

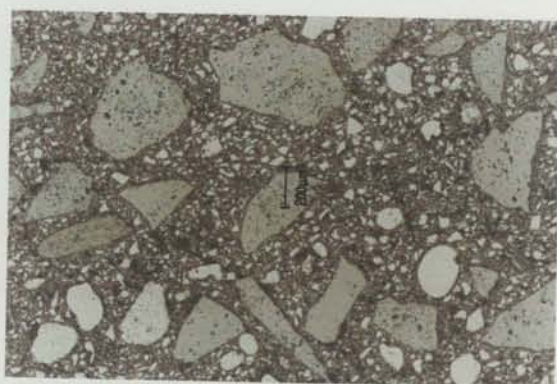


Figura 6.60 - Mistura I: 15% SZ -325 + 40% SZ - 200 + 15% SZ Areia + 20% Mol 30/80 + 10% Mol 16/30. Ampliação 30 x.

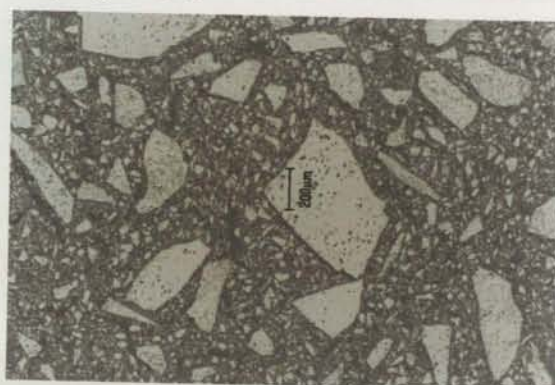


Figura 6.61 - Mistura J: 15% Mol. -325 + 30% Mol. -200 + 10% Mol -120 + 15% Mol 50/80 + 20% Mol 30/80 + 10% Mol 16/30. Ampliação 30 x.



Figura 6.62 - Mistura K: 15% SZ -325 + 30% SZ - 200 + 15% SZ Areia + 20% Mol 30/80 + 10% Mol 16/30 + 10% Rut -200. Ampliação 30 x.

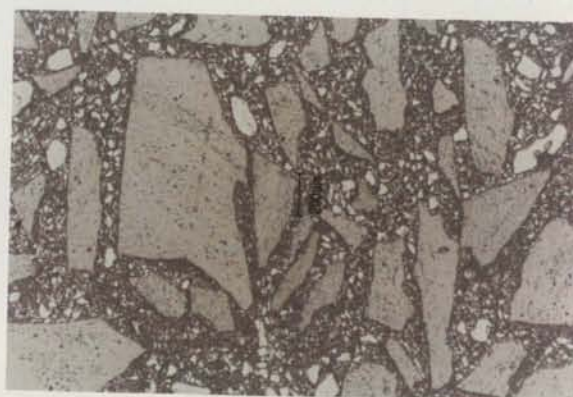


Figura 6.63 - Mistura L: 15% SZ -325 + 40% SZ -200 + 15% SZ Areia + 10% Mol 50/80 + 10% Mol 30/80 + 10% Mol 16/30. Ampliação 30 x.

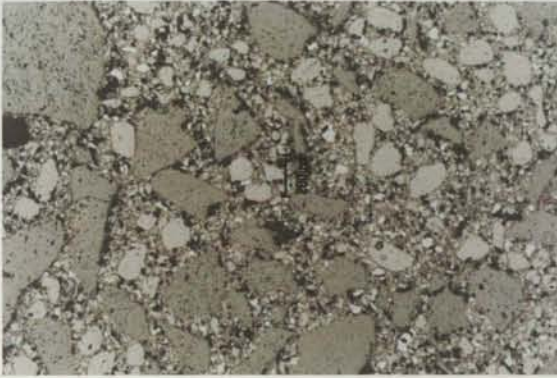


Figura 6.64 - Mistura M: 15% SZ -325 + 30% SZ -200 + 15% SZ Areia + 10% Mol 16/30 + 10% Mol 50/80 + 10% Mol 30/80 + 10% Rut -200. Ampliação 30 x.

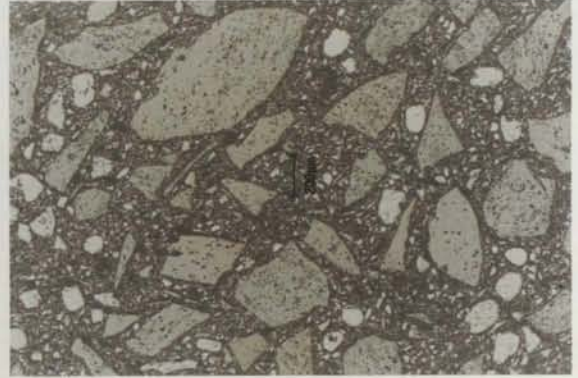


Figura 6.65 - Mistura N: 15% SZ -325 + 30% SZ -200 + 15% SZ Areia + 10% Mol 16/30 + 10% Mol 50/80 + 10% Mol 30/80 + 10% Cor-220. Ampliação 30 x.

6.3.3 Discussão dos resultados - misturas cerâmicas

Nas figura 6.66 a 6.68 compilaram-se, sob a forma de gráficos, os resultados obtidos com os provetes das diferentes misturas cerâmicas e apresentados na tabela 6.5, relativos à resistência à flexão, porosidade e rugosidade média aritmética, respectivamente.

Analisando o gráfico da figura 6.66, verifica-se que a resistência mecânica avaliada através de ensaios de flexão em três pontos, varia desde 0,72 MPa até 2,70 MPa, para as misturas J e M, respectivamente. No entanto, conforme se pode observar na tabela 6.5 e no gráfico 6.66 os desvios padrão são baixos o que leva a considerar os resultados como válidos.

A porosidade (figura 6.67) varia desde cerca de 48% para a mistura A até cerca de 32% para as misturas M, M1, M2 e N. A rugosidade média aritmética não ultrapassa 4,2 μm conforme se pode ver na figura 6.68, o que garante desde já que as superfícies das ferramentas metálicas a obter por vazamento de ligas metálicas em moldações cerâmicas fabricadas com estas misturas terão baixa rugosidade (resultados que serão posteriormente apresentados no capítulo 7 indicam valores de R_a nas ferramentas metálicas de 1 a 2 μm).

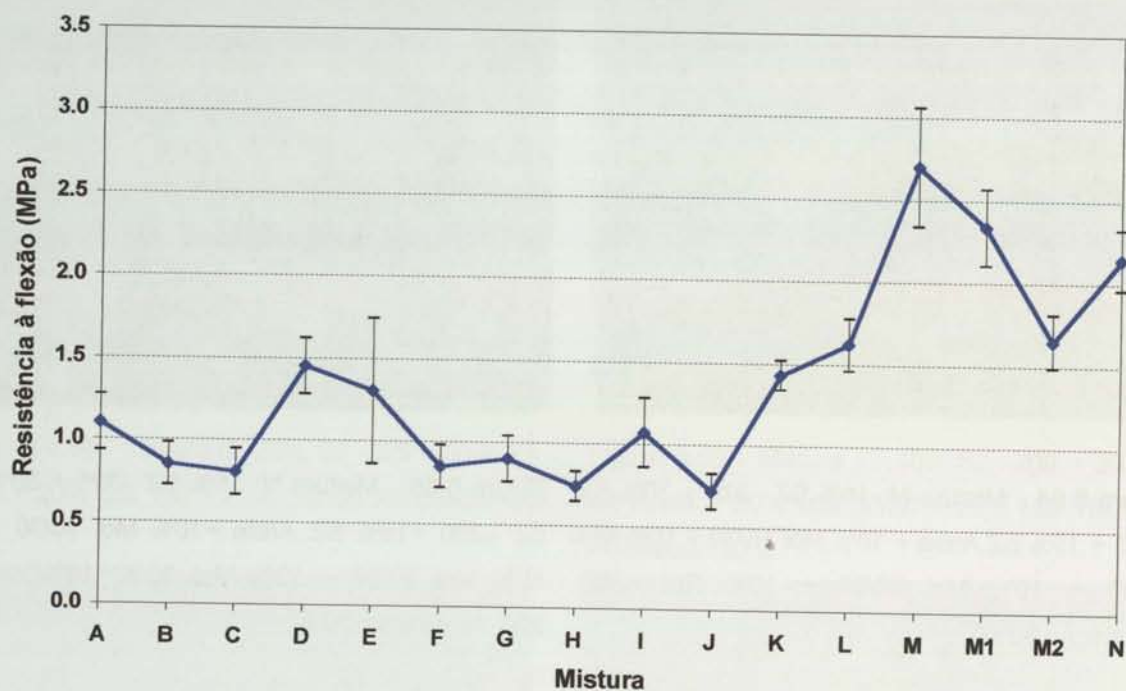


Figura 6.66 - Variação da resistência à flexão (M_r) para as diferentes misturas testadas.

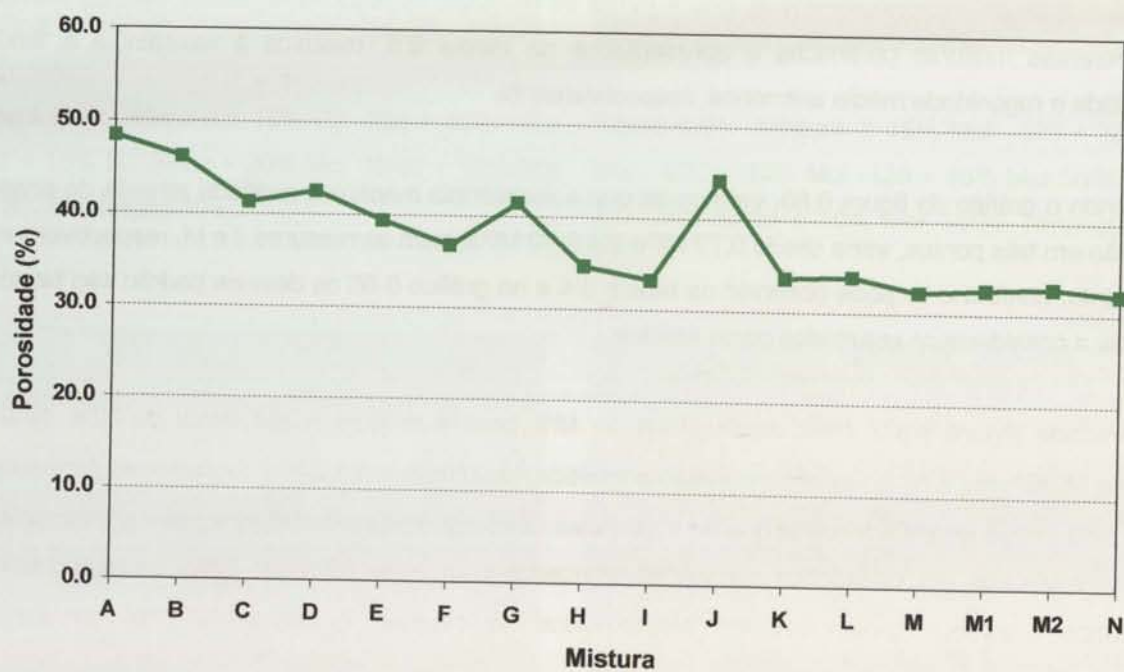


Figura 6.67 - Variação da porosidade para as diferentes misturas testadas.

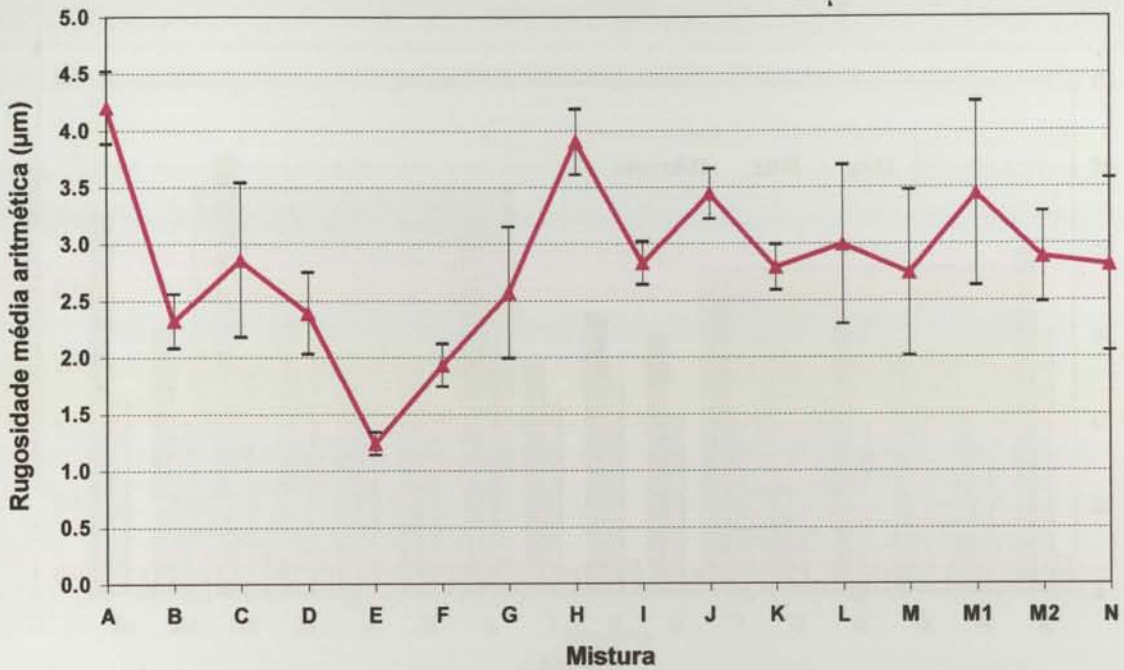


Figura 6.68 - Variação da rugosidade média aritmética (Ra) para as diferentes misturas testadas.

Os resultados dos diversos parâmetros de rugosidade para as diversas misturas são apresentados na figura 6.69. Observa-se que a mistura M não é a que apresenta valores de rugosidade mais baixos (é a mistura E), mas também não é a que apresenta valores mais elevados de $Rz_{máx}$ (são as misturas M1 e N).

As figuras 6.70 a 6.72, pretendem evidenciar a influência da variação das quantidades de alguns constituintes nas propriedades finais. A análise da figura 6.70 permite evidenciar o facto de que a introdução de molochite 50/80 (mistura L) melhora drasticamente a resistência à flexão tal como já seria de supor atendendo aos gráficos das distribuições granulométricas já apresentados. A figura 6.71 evidencia a diferença de resistência mecânica entre misturas com rutilo e com alumina. Comprova-se por estes valores que o rutilo tem na realidade um efeito benéfico melhorando a resistência à flexão. A quantidade ideal de rutilo situa-se nos 10%, tal como se comprova na figura 6.72.

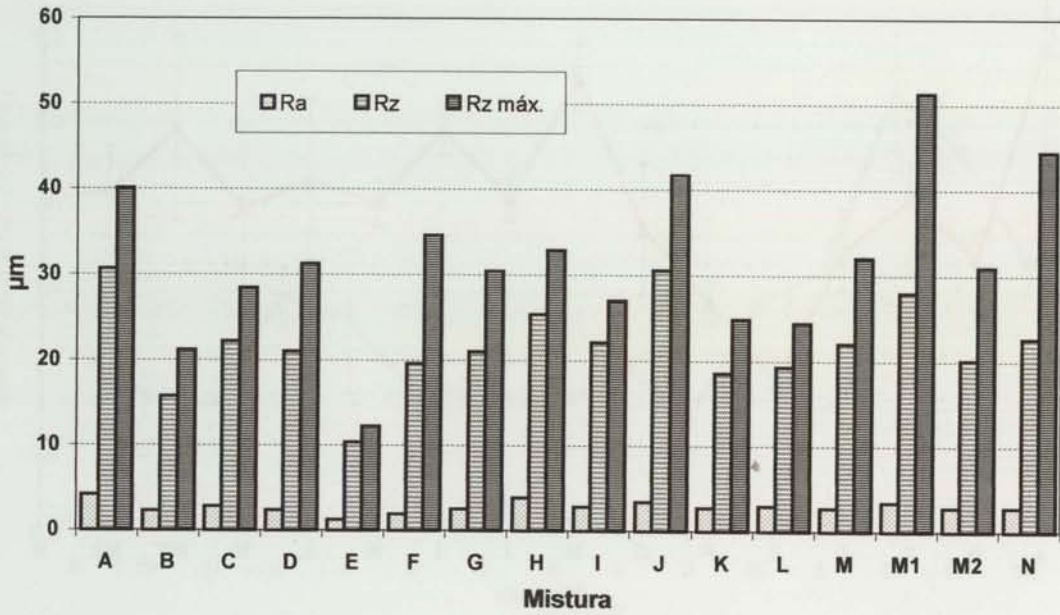


Figura 6.69 – Variação dos diversos parâmetros de rugosidade para as diferentes misturas testadas.

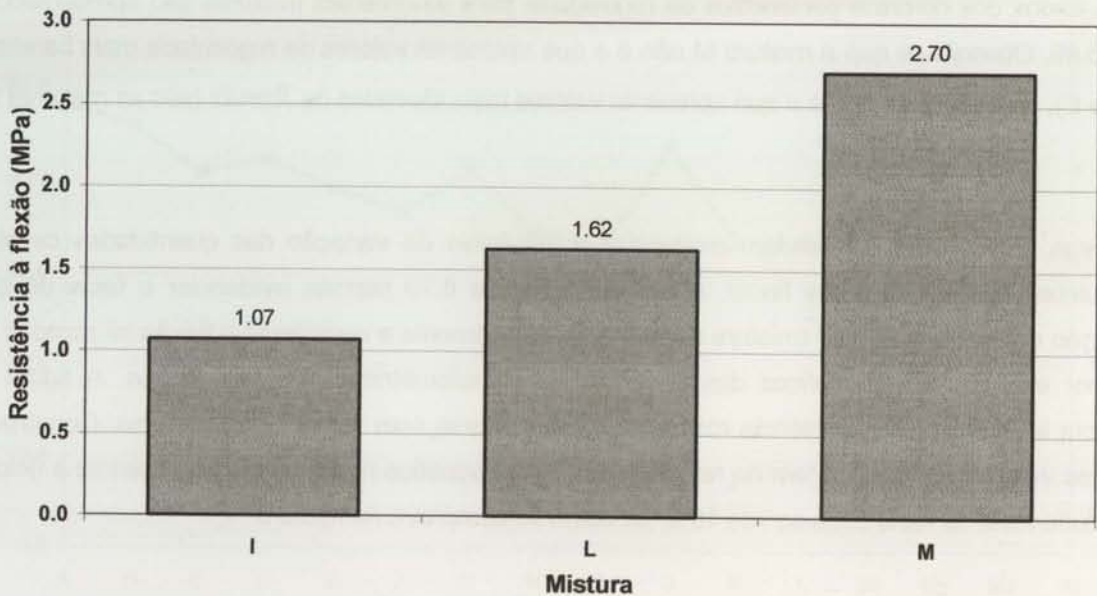


Figura 6.70 - Comparação da resistência à flexão entre as misturas I (15% SZ -325 + 40% SZ -200 + 15% SZ Areia + 20% Mol 30/80 + 10% Mol 16/30), L (15% SZ -325 + 40% SZ -200 + 15% SZ Areia + 10% Mol 50/80 + 10% Mol 30/80 + 10% Mol. 16/30) e M (15% SZ -325 + 30% SZ -200 + 15% SZ Areia + 10% Mol 16/30 + 10% Mol 50/80 + 10% Mol 30/80 + 10% Rut -200).

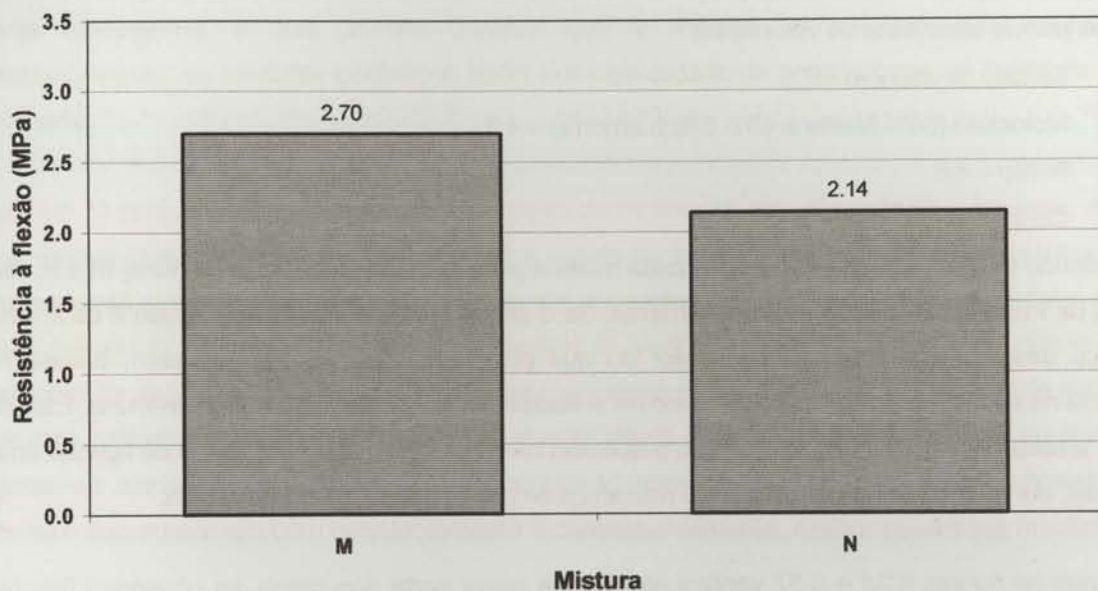


Figura 6.71 - Comparação da resistência à flexão entre misturas com rutilo – M (10%) e com corindon – N (10%).

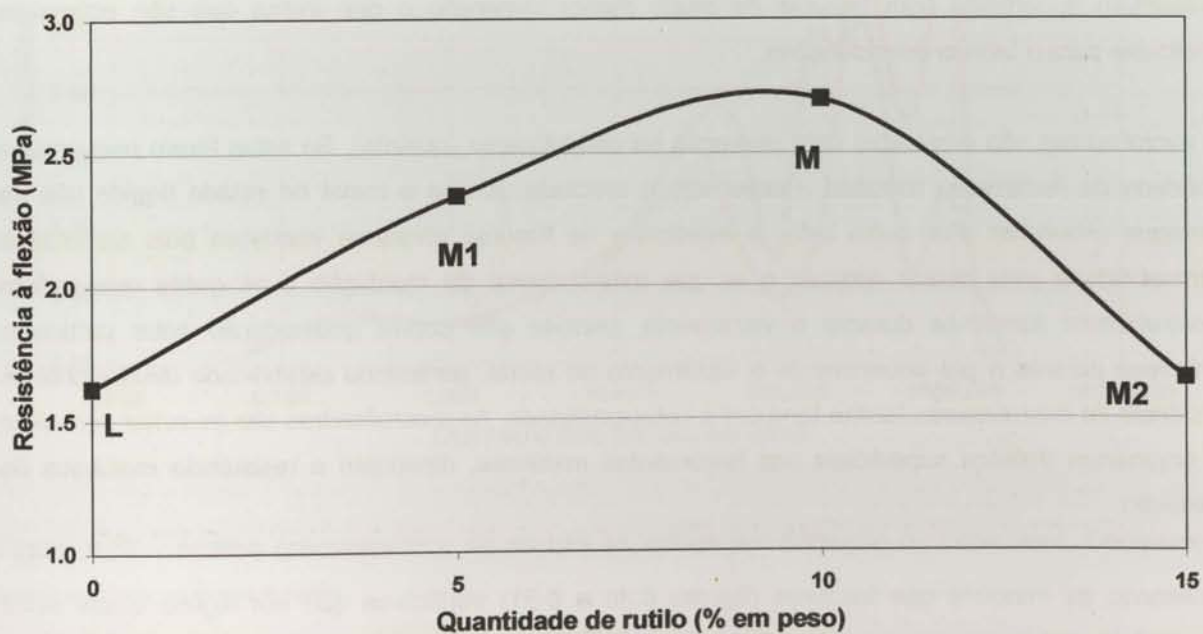


Figura 6.72 – Comparação da resistência à flexão entre misturas com diferentes quantidades de rutilo.

A explicação para estes resultados é a seguinte: O valor do PIE das matérias primas cerâmicas é uma propriedade importante uma vez que quanto maior for a diferença entre esse valor e o pH do ligante

(silicato de etilo hidrolizado), maior será a tendência para a formação de aglomerados, podendo mesmo ocorrer a floculação, em vez de ligações contínuas. Se se considerar como valores médios dos PIE das matérias primas cerâmicas os valores de:

- Silicato de zircónio – 7,5
- Molochite (55% Mulite e 45% Sílica amorfa) – 4,3
- Rutilo – 4,5
- Corindon (Alumina) – 8,5

e, atendendo às quantidades relativas de cada matéria prima na elaboração das misturas M e N, têm-se valores de PIE de 6,24 e 6,64, respectivamente. Se o pH do silicato de etilo hidrolizado é de 2, então a diferença deste para a mistura N é maior do que para a mistura M. Sendo assim, haverá maior tendência na utilização da mistura N em ocorrer a floculação e aglomeração entre partículas. Este efeito diminui a resistência mecânica, atendendo a que não há uma continuidade na forma de ligação entre as partículas, daí os resultados da resistência mecânica serem menores para a mistura N.

Analisando as figuras 6.24 a 6.37 verifica-se que, na maior parte dos casos, se observam fissuras na superfície das moldações cerâmicas. Conforme foi explicado na introdução teórica (capítulo 3), a existência de fissuras é benéfica pois permite a saída de ar durante o vazamento do metal. No entanto, essas fissuras devem ser pequenas (microfissuras) para não prejudicar a qualidade superficial das peças vazadas. Sendo assim, e atendendo exclusivamente a este critério verifica-se que algumas misturas ficariam desde já excluídas – A, B, D, F, I, J, K, e L. As restantes misturas E, G, M e N apresentam superfícies com fissuras de muito menor dimensão o que indica que são potenciais candidatas para o fabrico de moldações.

As microfissuras são originadas pela operação de estabilização (queima). Se estas forem pequenas a qualidade da ferramenta metálica a obter não é afectada, já que o metal no estado líquido não as consegue preencher. Por outro lado, a existência de fissuras revela-se vantajosa pois aumenta a permeabilidade para deixar escapar o ar que existe dentro da moldação e os gases que podem eventualmente formar-se durante o vazamento, permite que ocorra acomodação entre partículas cerâmicas durante o pré aquecimento e vazamento do metal, garantindo estabilidade dimensional. A existência de microfissuras facilita também a colapsabilidade. As microfissuras são de evitar pois além de originarem defeitos superficiais nas ferramentas metálicas, diminuem a resistência mecânica da moldação.

Analisando as imagens das fracturas (figuras 6.38 a 6.51) verifica-se que em alguns casos estas apresentam uma estrutura com grãos de grandes dimensões, separados entre si por vezes por fissuras internas, o que tal como acontece com outras classes de materiais (metais por exemplo), piora a resistência mecânica. Isto verifica-se para as misturas A, B, C, D, E, F, G e I. As restantes misturas apresentam superfícies de fractura de aspecto diferente, muito mais homogêneo, onde é difícil distinguir os grãos. Estas misturas apresentam uma resistência mecânica superior às referidas anteriormente.

Analisando as imagens 6.52 a 6.65 verifica-se que as misturas constituídas por partículas de diferentes composições químicas, distribuição granulométrica e morfologia, apresentam uma microestrutura bastante homogénea, o que permite concluir que a mistura foi correctamente realizada e, conseqüentemente, os produtos cerâmicos terão homogeneidade de propriedades ao longo de todo o componente.

Na figura 6.73 apresenta-se a análise granulométrica da mistura M, por difracção de raios laser. A curva teórica corresponde à distribuição granulométrica obtida considerando as diferentes percentagens das matérias primas que compõem a mistura M e, tendo em conta os resultados de cada uma delas obtidos por este método de análise (apresentados no capítulo 5). Verifica-se que a distribuição teórica se afasta ligeiramente da real, sobretudo para as partículas de maiores dimensões. Este facto não é de estranhar, já que este método de análise granulométrica é mais fiável para granulometrias baixas do que altas. Comprova-se ainda por este ensaio, que a mistura M abrange toda a gama de granulometrias de partículas o que origina um bom empacotamento e conseqüentemente, melhor resistência mecânica.

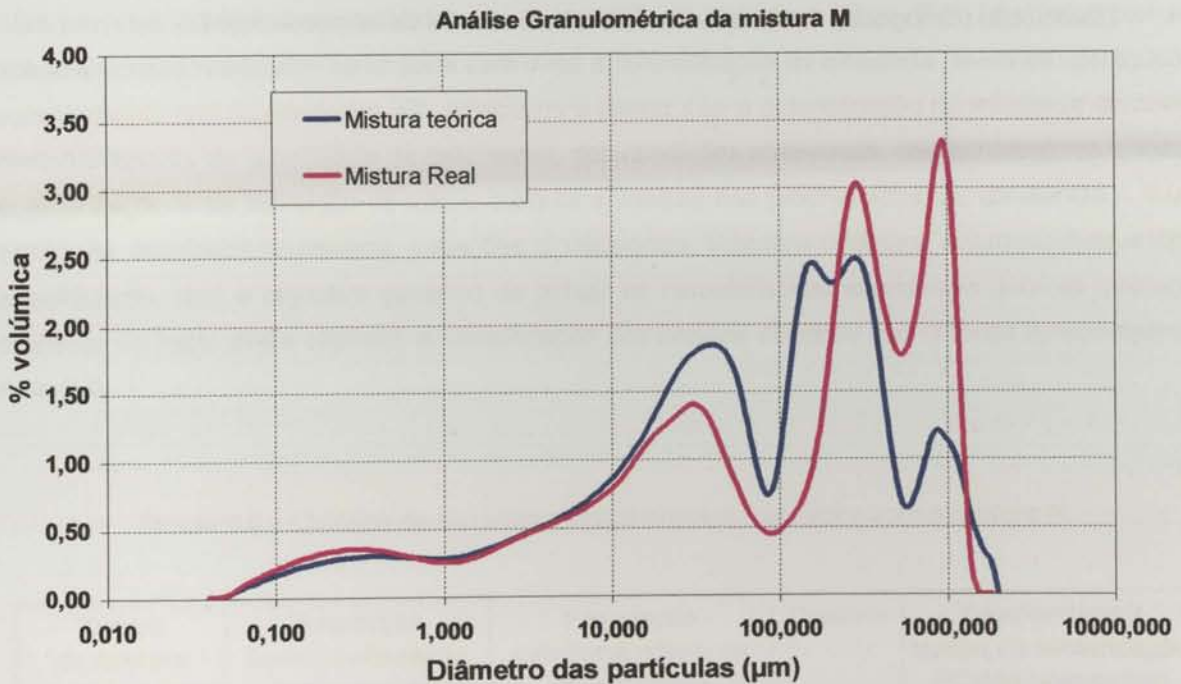


Figura 6.73 – Análise granulométrica da mistura M, obtida por difracção de raios laser. Comparação entre valores teóricos e reais.

Por todas as razões já explicadas, após execução dos ensaios com as várias misturas, concluiu-se pelos resultados obtidos relativos à resistência à flexão, rugosidade, porosidade e presença de fissuras na superfície, que a mistura que apresentava resultados mais promissores para obtenção de moldações cerâmicas era a M, a qual é constituída por silicato de zircónio (60%), aluminossilicatos (30%) e rutilo (10%), com morfologia angular e arredondada, constituída por partículas com tamanho desde 1180 até 0

μm . É de referir também que comparando esta mistura com as outras que apresentaram também uma distribuição homogénea de tamanhos de partículas (misturas E, F e G), esta é a que possui densidade mais baixa, permitindo o fabrico do mesmo volume de barbotina utilizando uma quantidade menor de agregado cerâmico. Além disso, como esta mistura integra matérias primas de custo mais baixo (mlochites) que as referidas acima (só constituídas por silicato de zircónio), o custo por litro de barbotina vai ser mais baixo. Para a mistura M e considerando uma relação ligante/agregado cerâmico de 1/7,5 o custo por litro de barbotina é de 3,88 €.

Em resumo, em comparação com todas as outras misturas testadas, a mistura M apresentou as seguintes características:

- Melhores resultados em termos de resistência mecânica (determinada pela resistência à flexão),
- Ausência de grandes fissuras superficiais,
- Rugosidade relativamente baixa,
- Menor nível de porosidade, e
- Distribuição homogénea de constituintes (revelada através da microestrutura).

6.4 ENSAIOS COM A MISTURA SELECCIONADA

6.4.1 Descrição dos ensaios

Após análise dos resultados obtidos com todas as misturas, seleccionou-se uma mistura – a mistura M – com a seguinte composição química (silicato de zircónio + molochite + rutilo) e granulométrica (figura 6.21):

- 15% SZ –325 (abaixo de 45 μm),
- 30% SZ –200 (abaixo de 75 μm),
- 15% SZ Areia (entre 180 e 100 μm),
- 10% Mol 16/30 (entre 1180 e 600 μm),
- 10% Mol 30/80 (entre 600 e 180 μm),
- 10% Mol 50/80 (entre 300 e 180 μm), e
- 10% Rut –200 (abaixo de 75 μm).

Sobre provetes idênticos aos mostrados nas figuras 5.2 e 5.3 (páginas 163 e 164), fabricados com esta mistura cerâmica realizaram-se ensaios com vista à determinação da influência de várias condições de processamento nas propriedades. Os objectivos a atingir são a determinação da influência da relação ligante/refractário, da quantidade de catalisador, das condições ambientais, das temperaturas e tempos de sinterização e da utilização de vácuo durante a mistura nas propriedades de: resistência à flexão, rugosidade, densidade/porosidade, variações dimensionais, estrutura cristalina, microestrutura e tempo de gelificação, com o objectivo genérico de atingir as características enunciadas para as moldações cerâmicas no início deste capítulo. A classificação dos ensaios obedece aos critérios apresentados na tabela 6.6.

Tabela 6.6 – Critérios de classificação dos ensaios realizados com a mistura M.

Tempo de mistura em vácuo (min)	Proporção ligante/refractário (em peso) 1/x	Proporção catalisador/ligante (% em peso)	Queima	Temperatura e tempo de sinterização (°C)/(h) (exemplos)
0	1/7	1,5	S (sim)	750/2
5	1/7,5	1,7		1050/2
10	1/8	1,8	N (não)	1200/2
		1,9		1350/4
		2,0		1500/2

Utilizaram-se as condições de processamento fixas, indicadas na página 157, e as seguintes condições variáveis:

- Relação ligante/refractário (em peso):
1/7; 1/7,5 e 1/8
- Quantidade de catalisador:
1,5; 1,7; 1,9; 2,0 e 2,1 (% em peso em relação ao ligante)
- Tratamentos térmicos:
Sem qualquer tratamento térmico (“verde”)
Só queima (estabilização)
Só sinterização a 1050 °C/2 h (não foi realizada a queima)
Queima e sinterização a 750 °C/2 h
Queima e sinterização a 900 °C/2 h
Queima e sinterização a 1050 °C/2, 4 e 6 h
Queima e sinterização a 1200 °C/2, 4 e 6 h
Queima e sinterização a 1350 °C/2, 4 e 6 h
Queima e sinterização a 1500 °C/2, 4 e 6 h
Queima e sinterização a 1650 °C/2 h – a realização deste tratamento térmico tinha como objectivo verificar se a utilização de uma sinterização com fase líquida (esta temperatura de sinterização é superior ao ponto de fusão do rutilo (1605 °C) que, de entre as matérias primas utilizadas é a que apresenta este valor mais baixo) acarretava benefícios para as propriedades das moldações cerâmicas.
- Condições ambientais (ensaios para determinação do tempo de gelificação):
16; 18; 22 e 24 °C
- Tempo de mistura em vácuo:
5 e 10 minutos

A utilização da queima logo após a gelificação tem como objectivo evitar que ocorra o envelhecimento, secando o gel em condições hipercríticas, por aumento rápido da temperatura (ignição do álcool etílico). Neste caso a contracção da rede do gel é impedida, por não existir distinção entre as fases líquidas e de vapor, não existe interface líquido vapor e não existe pressão capilar. Obtêm-se então um aerogel que apresenta uma estrutura semelhante à estrutura do gel antes de secar, apresentando um volume igual ao do sol inicial.

6.4.2 Resultados obtidos

6.4.2.1 Porosidade, densidade, resistência à flexão e variação volumétrica

Na tabela 6.7 compilaram-se os resultados obtidos nos diferentes ensaios em relação à porosidade, densidade, resistência à flexão e variação volumétrica em função das diferentes condições experimentais acima enunciadas. A análise desses dados deu origem à elaboração de diversos gráficos

apresentados posteriormente na discussão dos resultados. Não se apresentam resultados relativos ao ensaio realizado a 1650 °C durante 2 horas pois ocorreu a fusão dos provetes.

6.7 - Tabela global de resultados obtidos sobre provetes elaborados com a mistura M.

Condições de processamento			Resultados											
Código (consoante tabela 6.6)	#	N	Densidade				Porosidade			Resistência à flexão		Variação volumétrica		
			Verde Mg/m ³	Real (após sint.) Mg/m ³	Porosidade em verde %	Var. Dens. %	Porosidade %	Média MPa	D. P. MPa	Verde	Após sint.	% variação		
M0	1:7,5	1,7	3,67	-	2,49	-	33,00	1,40	0,16	-	-	-	-	-
M0	1:7	1,5	3,67	-	2,44	-	34,36	1,20	0,11	-	-	-	-	-
M0	1:7,5	1,7	3,67	-	2,50	-	32,75	3,30	0,28	-	-	-	-	-
M0	1:7,5	1,7	3,67	-	2,46	-	33,92	2,80	0,28	-	-	-	-	-
M0	1:7,5	1,9	3,67	-	2,43	-	34,66	1,70	0,20	-	-	-	-	-
M0	1:7,5	1,7	3,67	-	2,40	-	35,45	1,30	0,18	-	-	-	-	-
M0	1:7,5	1,7	3,67	-	2,48	-	33,35	1,80	0,36	-	-	-	-	-
M0	1:7,5	1,7	3,67	-	2,51	-	32,56	4,70	0,54	-	-	-	-	-
M0	1:7,5	2,1	3,67	-	2,35	-	37,01	1,20	0,12	-	-	-	-	-
M0	1:7,5	1,5	3,67	-	2,42	-	35,04	2,80	0,44	-	-	-	-	-
M0	1:7	1,9	3,67	-	2,32	-	37,85	1,20	0,11	-	-	-	-	-
M0	1:7,5	1,7	3,67	-	2,45	-	34,22	1,00	0,16	-	-	-	-	-
M0	1:7,5	1,7	3,67	-	2,50	-	32,91	9,00	1,72	-	-	-	-	-
M0	1:7	1,7	3,67	-	2,36	-	36,62	1,90	0,36	-	-	-	-	-
M0	1:7,5	1,7	3,67	-	2,48	-	33,43	1,90	0,17	-	-	-	-	-
M0	1:7,5	1,7	3,67	-	2,60	-	30,16	12,30	1,58	-	-	-	-	-
M0	1:7,5	1,7	3,67	-	2,51	-	32,64	3,70	0,23	-	-	-	-	-
M0	1:8	1,9	3,67	-	2,51	-	32,45	2,80	0,30	-	-	-	-	-
M0	1:8	1,5	3,67	-	2,51	-	32,42	3,20	0,27	-	-	-	-	-
M0	1:7,5	1,7	3,67	-	2,50	-	32,81	3,35	2,67	0,38	77,38	76,82	-0,73	-
M0	1:7,5	1,7	3,67	2,50	2,48	32,81	33,35	2,67	0,22	78,68	78,32	-0,46	-	-
M0	1:7,5	1,7	3,67	2,48	2,46	33,08	33,90	2,52	0,69	76,35	76,17	-0,25	-	-
M0	1:7,5	1,7	3,67	2,49	2,49	33,08	33,08	5,17	0,47	76,20	75,33	-1,14	-	-
M0	1:7,5	1,7	3,67	2,47	2,47	33,62	33,62	5,12	0,38	77,44	76,61	-1,08	-	-
M0	1:7,5	1,7	3,67	2,47	2,46	33,62	33,90	4,80	0,67	76,52	76,20	-0,42	-	-
M0	1:7,5	1,7	3,67	2,48	2,48	33,35	33,35	5,55	3,20	74,64	73,61	-1,37	-	-
M0	1:7,5	1,7	3,67	2,49	2,49	33,08	33,08	7,72	1,24	76,22	75,05	-1,53	-	-
M0	1:7,5	1,7	3,67	2,49	2,50	33,08	33,08	9,17	2,20	75,65	74,07	-2,10	-	-
M0	1:7,5	1,7	3,67	2,51	2,64	32,53	28,99	12,31	2,26	77,60	72,85	-6,12	-	-
M0	1:7,5	1,7	3,67	2,50	2,64	32,81	28,99	15,46	4,28	77,85	72,74	-6,56	-	-
M0	1:7,5	1,7	3,67	2,51	2,67	32,53	28,17	16,26	8,38	78,04	72,12	-7,59	-	-
M5	1:7,5	1,7	3,68	2,51	-	32,76	-	1,04	0,26	-	-	-	-	-
M5	1:7,5	1,7	3,68	2,49	2,46	33,30	34,12	1,91	0,29	80,94	80,88	-0,07	-	-
M5	1:7,5	1,7	3,68	2,48	2,46	33,57	34,12	2,65	1,05	77,52	77,10	-0,54	-	-
M5	1:7,5	1,7	3,68	2,48	2,44	33,57	34,66	6,28	1,08	79,05	78,42	-0,80	-	-
M5	1:7,5	1,7	3,68	2,49	2,63	33,30	29,49	18,77	2,55	78,77	76,39	-3,02	-	-
M10	1:7,5	1,7	3,68	2,54	-	31,94	-	1,76	0,29	-	-	-	-	-
M10	1:7,5	1,7	3,68	2,54	2,51	31,94	32,76	2,60	0,51	77,86	77,70	-0,21	-	-
M10	1:7,5	1,7	3,68	2,53	2,50	32,21	33,03	4,07	0,43	78,83	78,77	-0,08	-	-
M10	1:7,5	1,7	3,68	2,54	2,53	31,94	32,21	8,58	2,18	81,16	80,45	-0,87	-	-
M10	1:7,5	1,7	3,68	2,53	2,62	32,21	29,77	16,62	3,40	80,34	74,04	-7,84	-	-

6.4.2.2 Estrutura cristalina

Realizaram-se ensaios de difracção de raios X, sobre provetes sujeitos a diferentes tratamentos térmicos, para avaliar a variação de estrutura cristalina. Os resultados são apresentados sob a forma de difractogramas nas figuras 6.74 a 6.82 e basearam-se na comparação com as fichas JCPDS apresentadas no anexo I. O resumo destes resultados apresenta-se na tabela 6.8.

Tabela 6.8 – Resumo dos resultados obtidos através dos ensaios de difracção de raios X sobre amostras com diferentes tratamentos térmicos.

Amostra	Estruturas cristalinas presentes na amostra					
	Zircão	Rutilo	Anatase	Mulite	Cristobalite	Zircónia
Sem qualquer tratamento térmico	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-
Apenas queimada	Sim	Sim	-	Sim	-	-
Queimada e Sint. 750 °C / 2h	Sim	Sim	-	Sim	-	-
Queimada e Sint. 900 °C / 2h	Sim	Sim	-	Sim	-	-
Queimada e Sint. 1050 °C / 2h	Sim	Sim	-	Sim	-	-
Queimada e Sint. 1200 °C / 2h	Sim	Sim	-	Sim	Sim	-
Queimada e Sint. 1350 °C / 2h	Sim	Sim	-	Sim	Sim	-
Queimada e Sint. 1500 °C / 2h	Sim	Sim	-	Sim	-	-
Queimada e Sint. 1650 °C / 2h	Sim	-	-	-	-	Sim

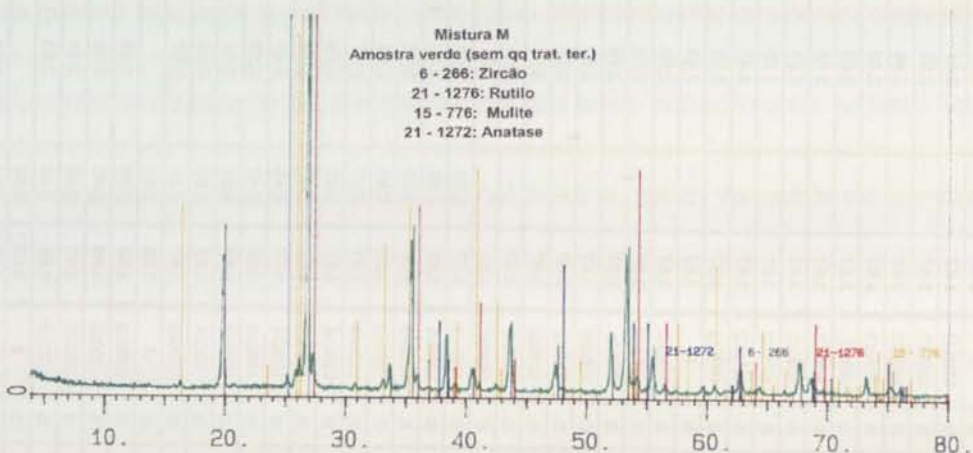


Figura 6.74 - Diffractograma obtido por difracção de raios X sobre amostra da mistura M “verde” (sem qualquer tratamento térmico).

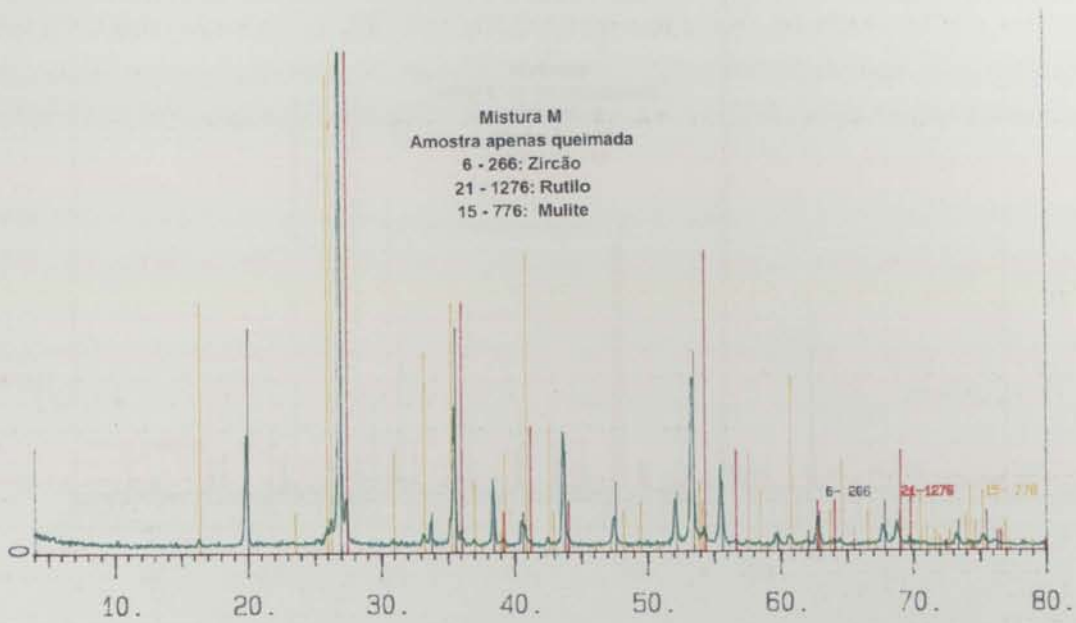


Figura 6.75 - Difractograma obtido por difracção de raios X sobre amostra da mistura M apenas queimada.

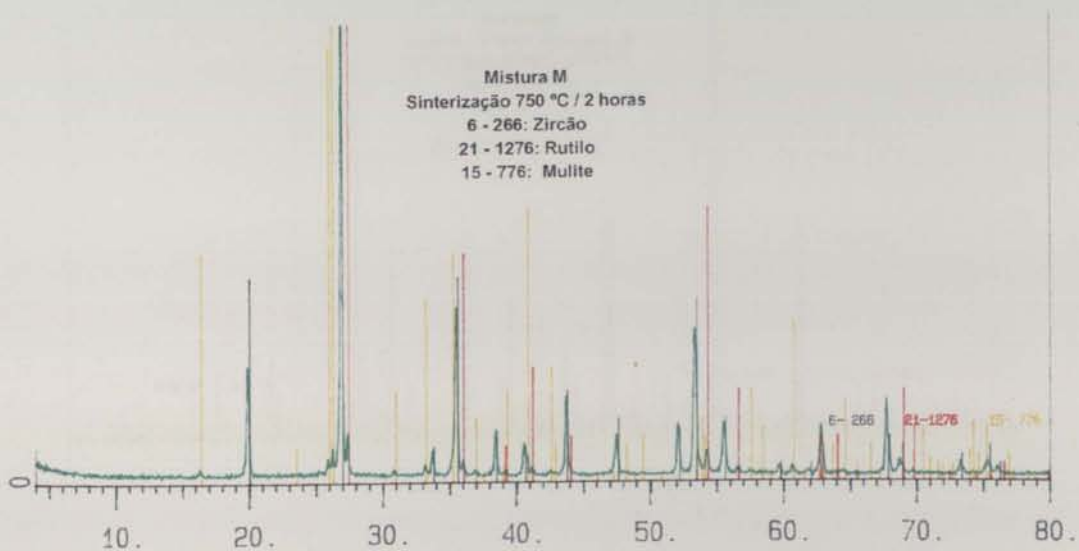


Figura 6.76 - Difractograma obtido por difracção de raios X sobre amostra da mistura M queimada e sinterizada durante 2 horas a 750 °C.

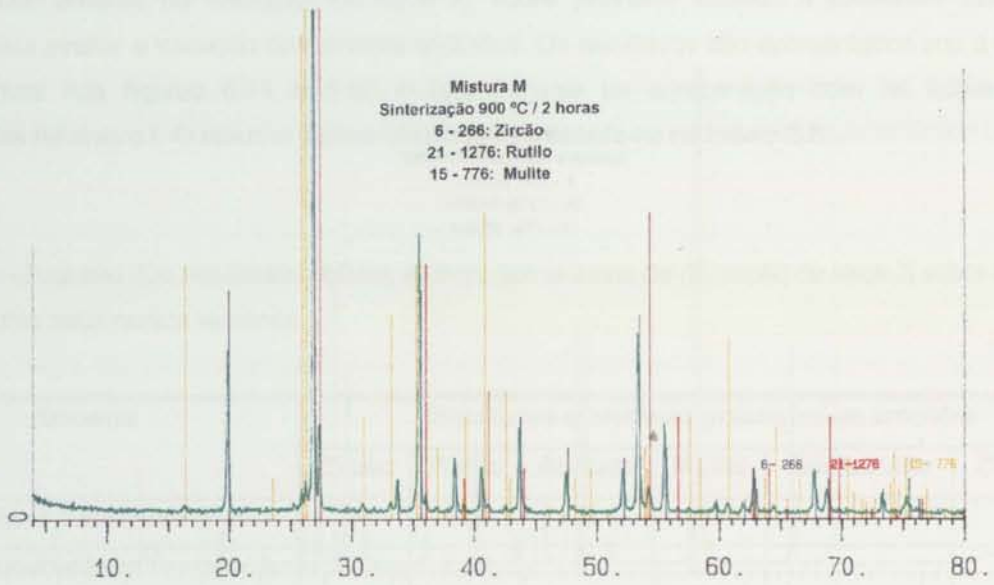


Figura 6.77 - Difractograma obtido por difracção de raios X sobre amostra da mistura M queimada e sinterizada durante 2 horas a 900 °C.

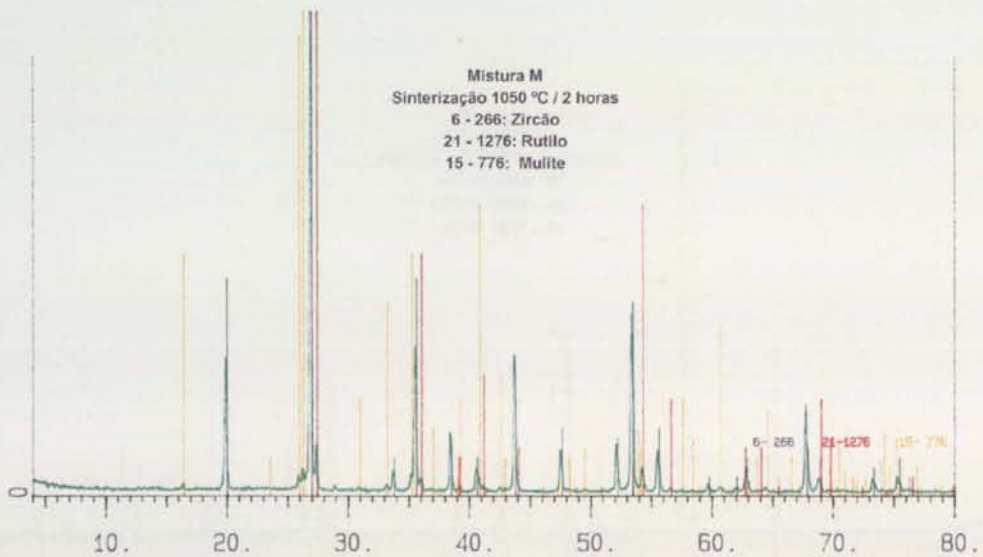


Figura 6.78 - Difractograma obtido por difracção de raios X sobre amostra da mistura M queimada e sinterizada durante 2 horas a 1050 °C.

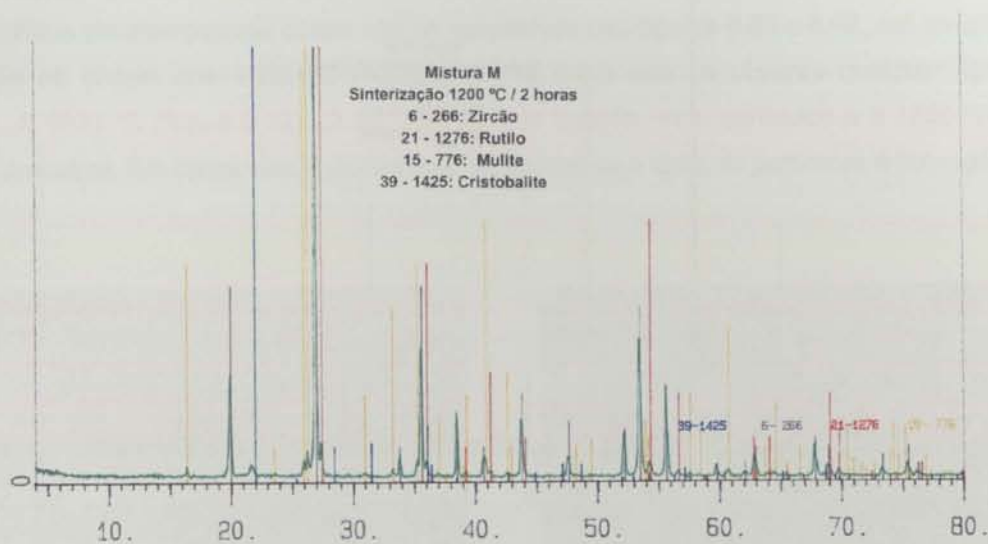


Figura 6.79 - Diffractograma obtido por difracção de raios X sobre amostra da mistura M queimada e sinterizada durante 2 horas a 1200 °C.

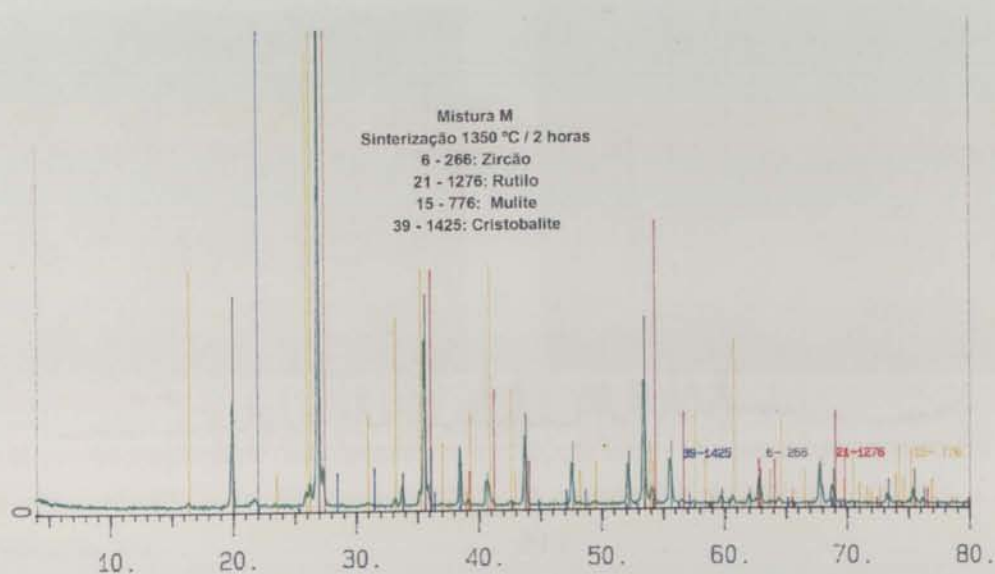


Figura 6.80 - Diffractograma obtido por difracção de raios X sobre amostra da mistura M queimada e sinterizada durante 2 horas a 1350 °C.

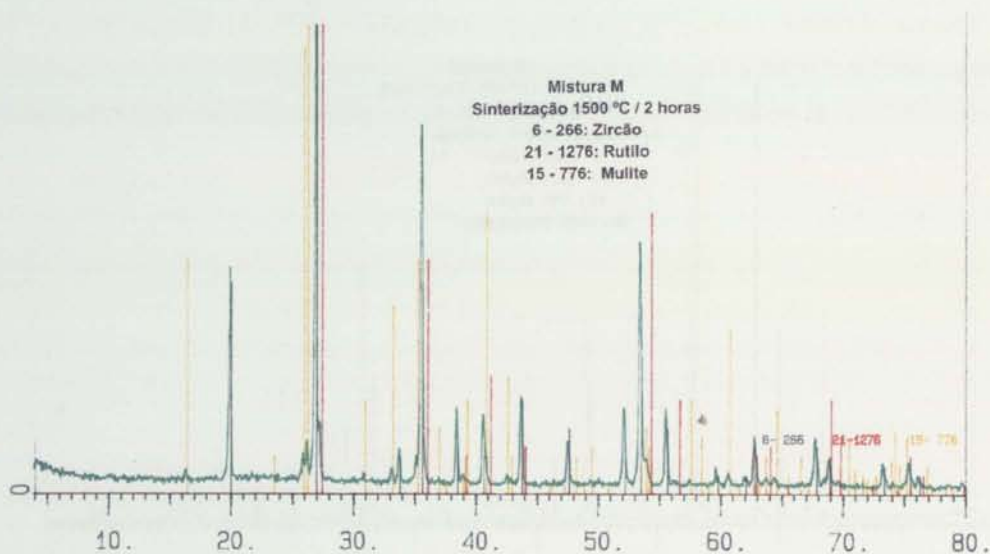


Figura 6.81 - Difractograma obtido por difracção de raios X sobre amostra da mistura M queimada e sinterizada durante 2 horas a 1500 °C.

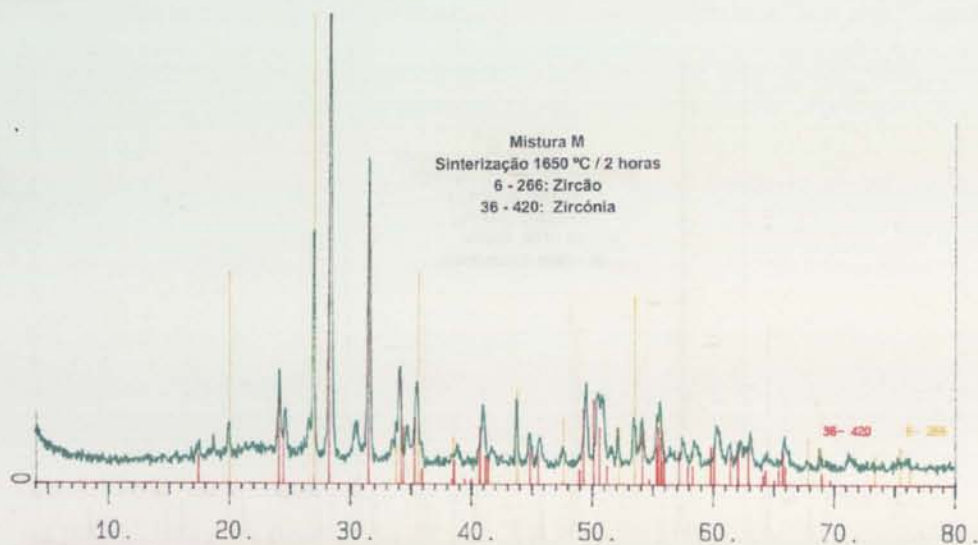


Figura 6.82 - Difractograma obtido por difracção de raios X sobre amostra da mistura M queimada e sinterizada durante 2 horas a 1650 °C.

6.4.2.3 Análise materiográfica

Amostras com diferentes tratamentos térmicos foram também analisadas materiograficamente utilizando microscopia óptica e electrónica, conforme procedimento descrito nas páginas 172 e 173. As imagens obtidas por microscopia óptica são as apresentadas nas figuras 6.83 a 6.92. Até temperaturas de sinterização da ordem dos 1350 °C (figuras 6.83 a 6.90) não se observa qualquer ligação entre partículas. A 1500 °C (figura 6.92), já se nota alguma ligação entre partículas e a 1650 °C ocorreu a fusão das amostras. Em todas elas a distribuição de tamanhos e tipos de partículas é homogénea.



Figura 6.83 - Microestrutura de amostra da mistura M verde (sem tratamento térmico). Ampliação 30 x.

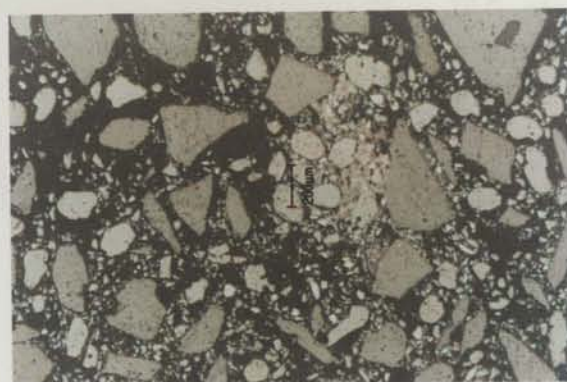


Figura 6.84 - Microestrutura de amostra da mistura M apenas queimada. Ampliação 30 x.

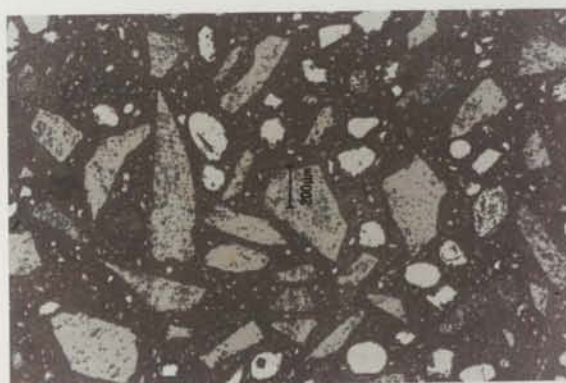


Figura 6.85 - Microestrutura de amostra da mistura M não queimada mas sinterizada - 1050 °C/2 h. Ampliação 30 x.



Figura 6.86 - Microestrutura de amostra da mistura M queimada e sinterizada - 750 °C/2 h. Ampliação 30 x.



Figura 6.87 - Microestrutura de amostra da mistura M queimada e sinterizada - 900 °C/2 h. Ampliação 30 x.

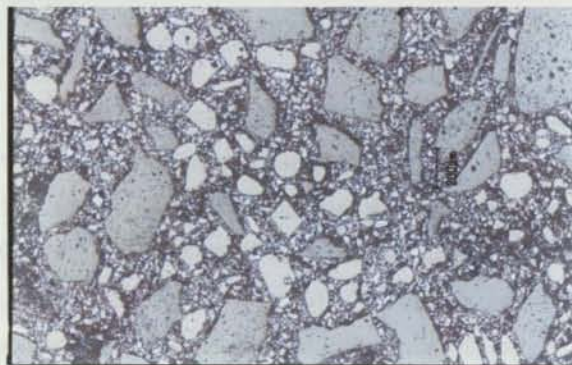


Figura 6.88 - Microestrutura de amostra da mistura M queimada e sinterizada - 1050 °C/2 h. Ampliação 30 x.

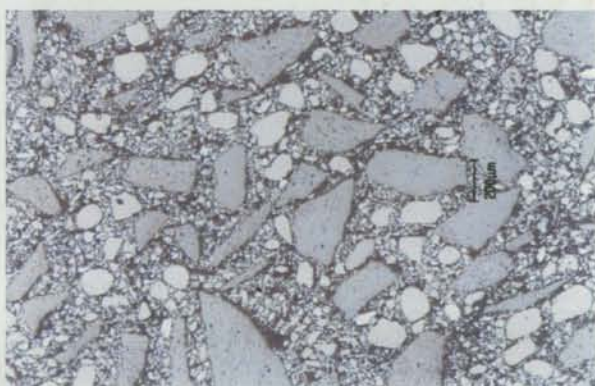


Figura 6.89 - Microestrutura de amostra da mistura M queimada e sinterizada - 1200 °C/2 h. Ampliação 30 x.

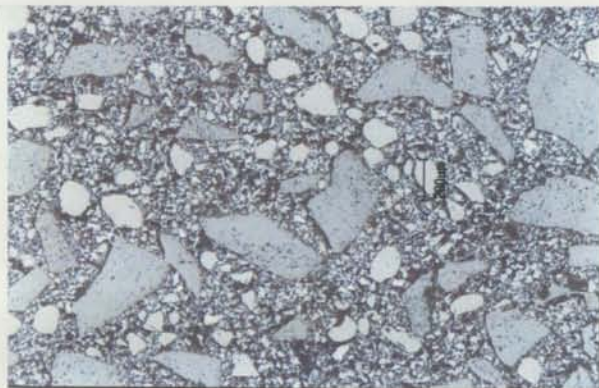


Figura 6.90 - Microestrutura de amostra da mistura M queimada e sinterizada - 1350 °C/2 h. Ampliação 30 x.

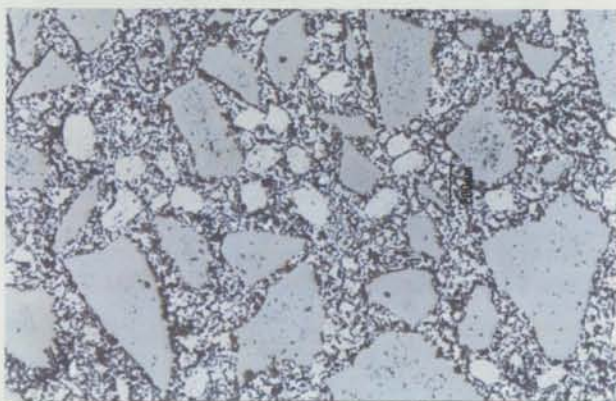


Figura 6.91 - Microestrutura de amostra da mistura M queimada e sinterizada - 1500 °C/2 h. Ampliação 30 x.



Figura 6.92 - Microestrutura de amostra da mistura M queimada e sinterizada - 1650 °C/2 h. Os círculos pretos são poros. Ampliação 30 x.

As imagens seguintes, figuras 6.93 a 6.111, foram obtidas através de SEM:

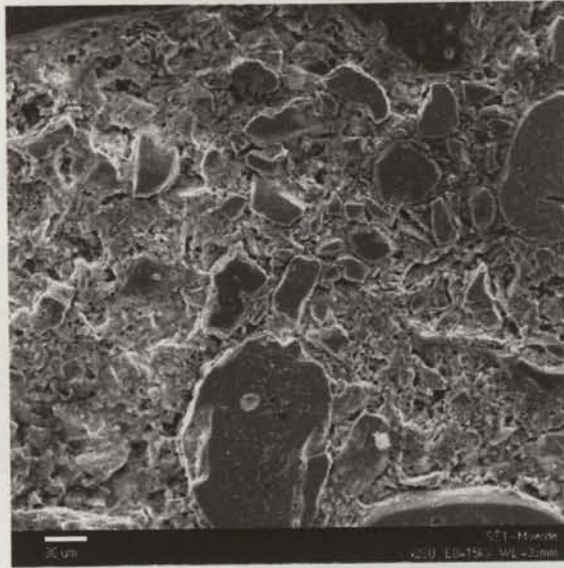


Figura 6. 93 - Microestrutura de amostra da mistura M sem qualquer tratamento térmico - verde. Não há qualquer ligação entre partículas.

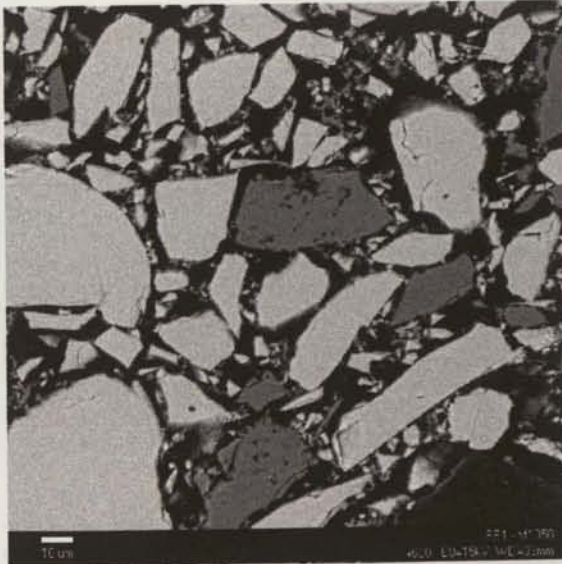


Figura 6.94 - Microestrutura de amostra da mistura M sinterizada a 1050 °C/2 h. As partículas mantêm a sua forma original (angular) o que significa que não há qualquer ligação entre partículas.

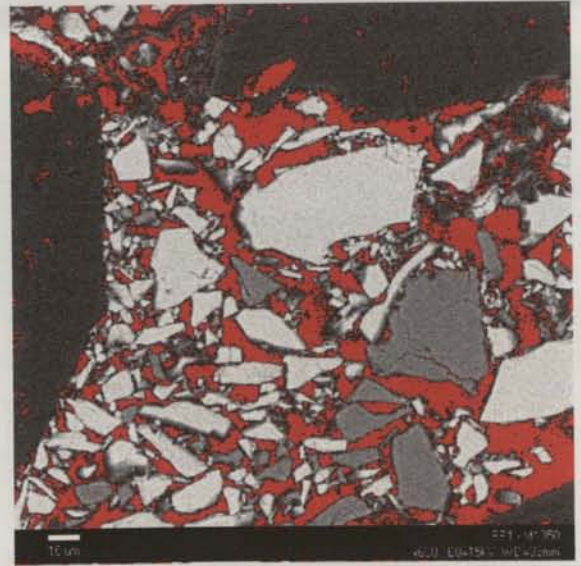


Figura 6.95 - Microestrutura de amostra da mistura M sinterizada a 1050 °C/2 h. A cor vermelha evidencia a presença de espaços vazios (poros).



Figura 6.96 - Microestrutura de amostra da mistura M sinterizada a 1050 °C/2 h. As zonas mais escuras correspondem à porosidade (vermelho da figura 6.95), as mais claras ao silicato de zircónio e as intermédias à molochite.

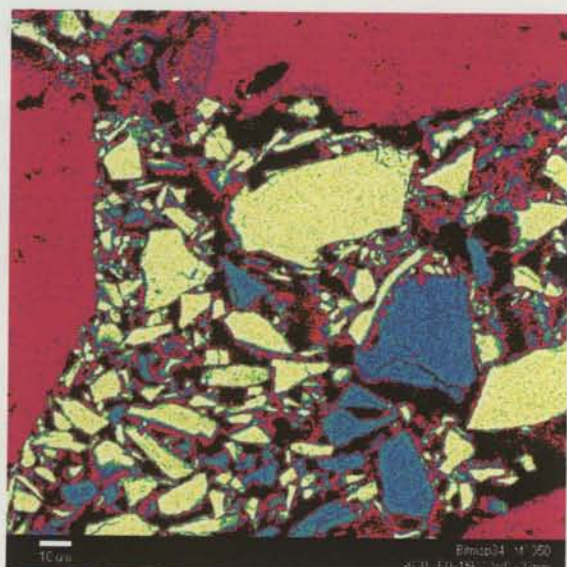


Figura 6.97 - Microestrutura de amostra da mistura M sinterizada a 1050 °C/2 h. A cor permite evidenciar diferenças entre partículas em termos de composição química. As partículas mais densas aparecem de cor mais clara (amarelo) - zircão. As cor de rosa indicam a sílica amorfa (do ligante que envolve todas as partículas e da molochite - partículas maiores). As zonas azuis indicam a presença de rutilo e as pretas correspondem à porosidade.

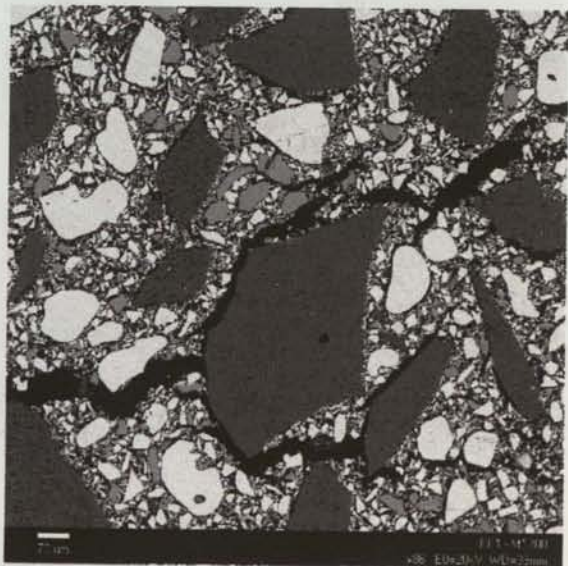


Figura 6.98 - Microestrutura de amostra da mistura M sinterizada a 1200 °C/2 h. Ausência de ligação entre partículas. Presença de uma fissura.

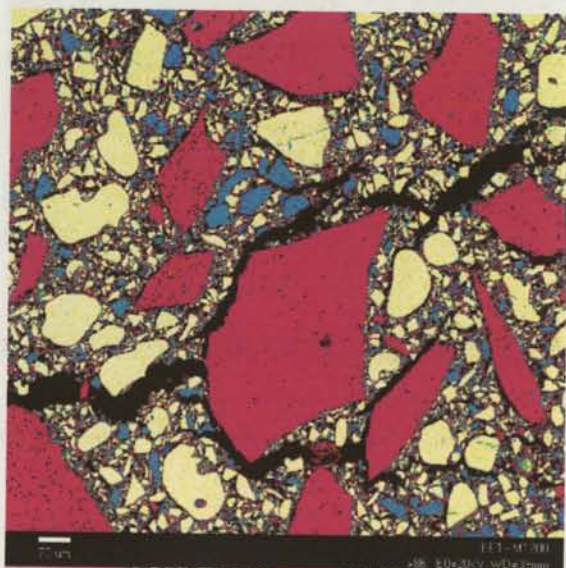


Figura 6.99 - Microestrutura de amostra da mistura M sinterizada a 1200 °C/2 h. Falta de ligação entre partículas realçada pela presença de uma fissura. As cores tem o mesmo significado que na fig. 6.97.

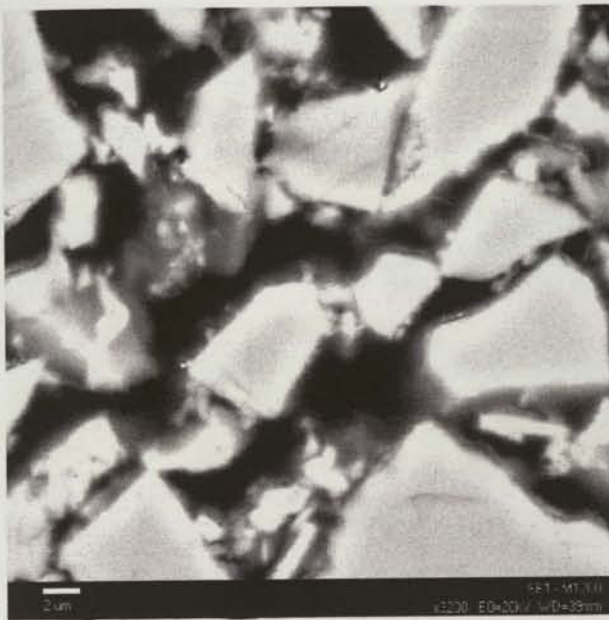


Figura 6.100 - Microestrutura de amostra da mistura M sinterizada a 1200 °C/2 h. Apesar da grande ampliação, não se observa qualquer ligação entre partículas.

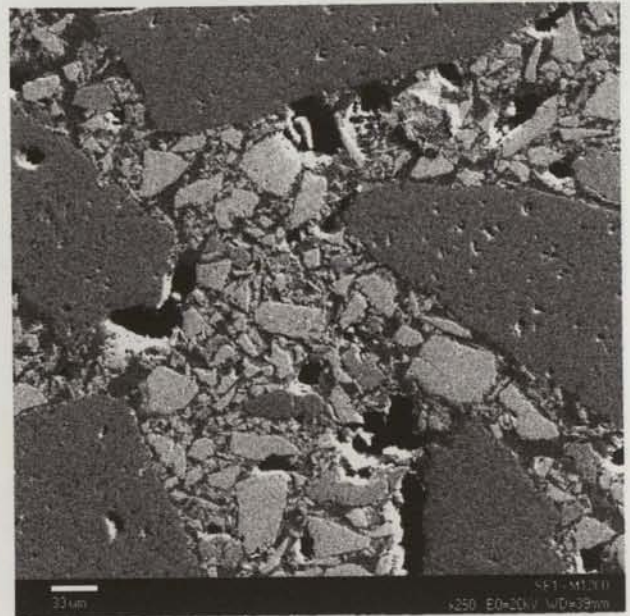


Figura 6.101 - Microestrutura de amostra da mistura M sinterizada a 1200 °C/2 h. Não se verifica ligação entre partículas.

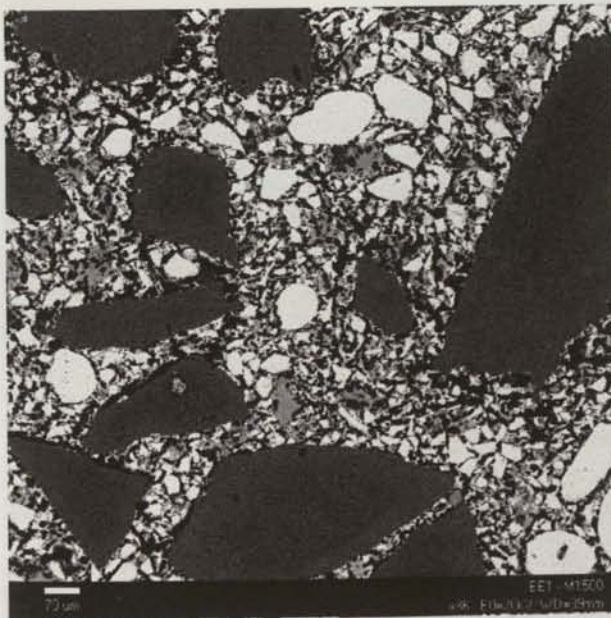


Figura 6.102 - Microestrutura de amostra da mistura M sinterizada a 1500 °C/2 h. Esta temperatura de sinterização já promoveu alguma ligação entre partículas.



Figura 6.103 - Microestrutura de amostra da mistura M sinterizada a 1500 °C/2 h. É visível alguma ligação entre partículas (desvanecimento dos limites das partículas e formação de colos).



Figura 6.104 - Microestrutura de amostra da mistura M sinterizada a 1500 °C/2 h. É bem visível a ligação entre partículas.

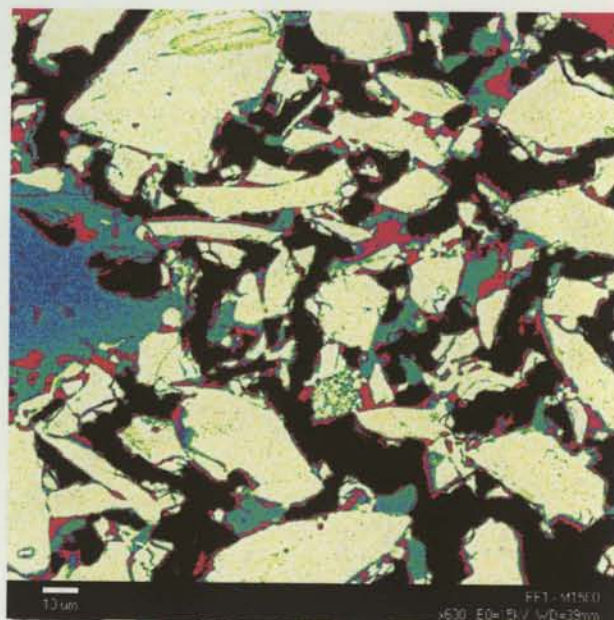


Figura 6.105 - Microestrutura de amostra da mistura M sinterizada a 1500 °C/2 h. Verifica-se ligação entre partículas.

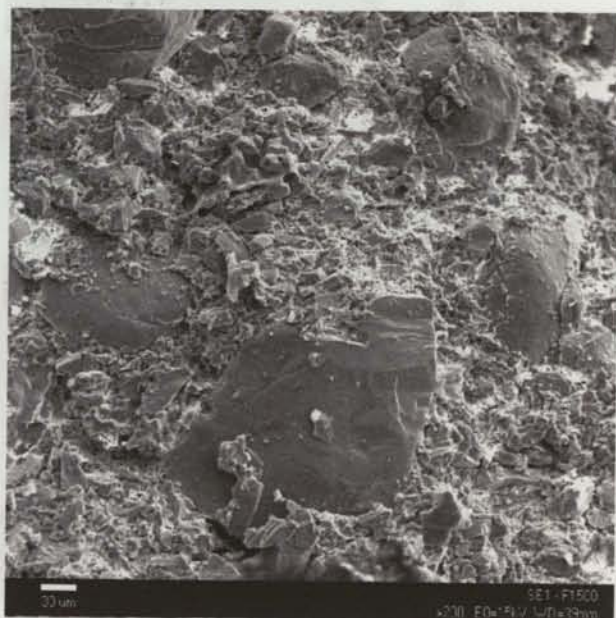


Figura 6.106 - Fractura de amostra da mistura M sinterizada a 1500 °C/2 h. A continuidade de algumas zonas parece indicar fusão localizada.

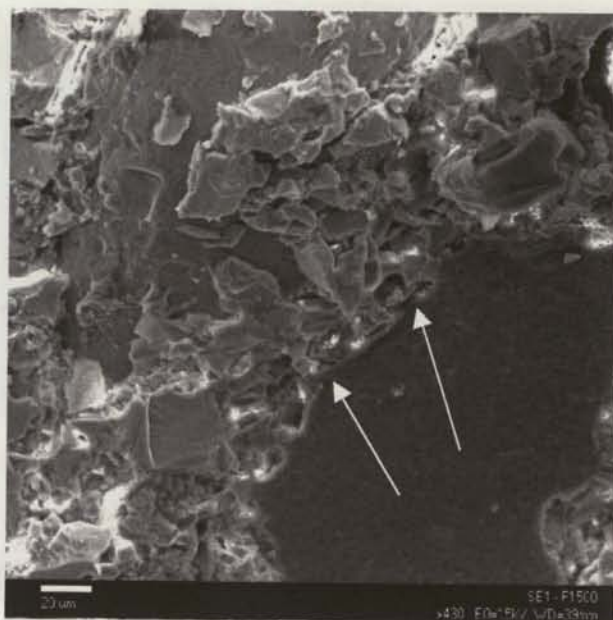


Figura 6.107 - Fractura de amostra da mistura M sinterizada a 1500 °C/2 h. Pormenor da figura anterior de uma zona de ligação entre partículas a maior ampliação. As setas indicam locais de ligação entre partículas.



Figura 6.108 - Microestrutura de amostra da mistura M sinterizada a 1650 °C/2 h. Ocorreu fusão total da amostra, daí o aspecto dendrítico que esta apresenta.

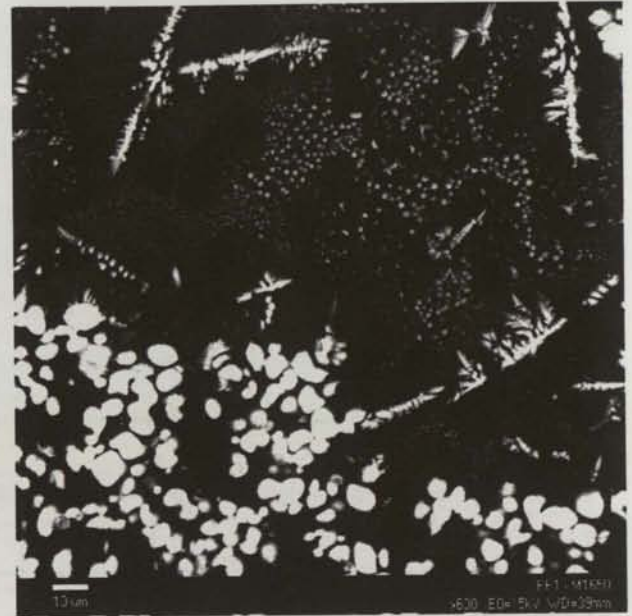


Figura 6.109 - Microestrutura de amostra da mistura M sinterizada a 1650 °C/2 horas. Pormenor da figura anterior a maior ampliação.

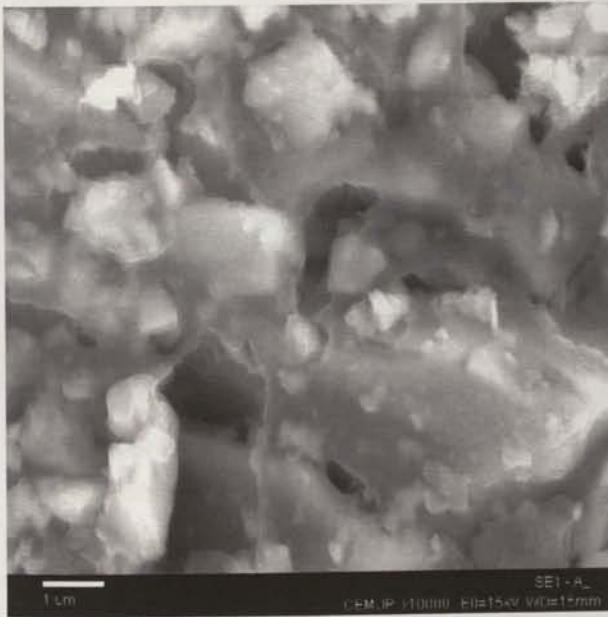


Figura 6.110 - Estrutura de aspecto gelificado, que indica uma distribuição homogénea do ligante sobre os grãos. Imagem obtida com electrões secundários.



Figura 6.111 – Imagem da mesma zona da figura anterior mas obtida com electrões retrodifundidos (só são visíveis os grãos cerâmicos). Deixa de ser visível a fina camada de ligante.

6.4.2.4 Rugosidade

Na tabela 6.9 compilaram-se os dados recolhidos através da medição da rugosidade sobre amostras com diferentes tratamentos térmicos.

Tabela 6.9 – Resultados dos ensaios de rugosidade realizados sobre amostras com diferentes tratamentos térmicos.

Amostra	Parâmetros de rugosidade					
	Ra (μm)		Rz (μm)		Rz _{máx.} (μm)	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Sem qq tratamento térmico	2,82	0,20	17,83	1,10	23,90	3,55
Apenas queimada	4,56	0,34	32,73	2,25	72,70	7,56
Não queimada e sint. 1050 °C / 2h	3,91	0,22	25,73	2,37	28,43	2,06
Queimada e sint. 750 °C / 2h	3,69	0,49	33,30	5,48	63,08	11,74
Queimada e sint. 900 °C / 2h	2,66	0,62	20,40	5,88	28,73	7,42
Queimada e sint. 1050 °C / 2h	2,74	0,73	22,03	5,60	32,10	8,49
Queimada e sint. 1200 °C / 2h	2,76	0,57	23,13	1,29	32,17	2,47
Queimada e sint. 1350 °C / 2h	3,55	0,35	25,47	1,96	33,23	9,41
Queimada e sint. 1500 °C / 2h	3,49	0,24	24,50	1,75	31,17	5,65

6.4.2.5 Tempo de gelificação

Com o objectivo de determinar o tempo de gelificação em função das condições ambientais e da quantidade de catalisador realizaram-se ensaios (3 para cada condição) com e sem mistura cerâmica. Estes ensaios foram realizados num laboratório com ar condicionado onde foi possível seleccionar a temperatura pretendida. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 6.10. Como os valores da humidade são relativamente próximos para as várias temperaturas ambiente, eles não vão ser considerados.

Tabela 6.10 - Tempo de gelificação em função da quantidade de catalisador e das condições ambientais com e sem barbotina cerâmica.

Condições ambientais	Tempo de gelificação (minutos)							
	T=16 °C H=53%		T=18 °C H=58%		T=22 °C H=61%		T=24 °C H=51%	
	Só sil. de etilo	Com cerâm.	Só sil. de etilo	Com cerâm.	Só sil. de etilo	Com cerâm.	Só sil. de etilo	Com cerâm.
Catalisador (% em peso)								
1,5	10,5	22,3	11,8	18,8	4,6	15,3	4,7	9,5
1,65	8,4	-	9,1	-	3,3	-	4,3	-
1,75	6,1	11,6	6,7	12,3	2,9	8,9	3,5	7,2
1,85	5,2	-	5,5	-	2,7	-	3,1	-
2,0	4,5	8,2	4,7	7,1	2,3	5,5	2,5	4,9

6.4.3 Discussão dos resultados – ensaios com a mistura M

Após análise dos resultados apresentados nas tabelas 6.7, 6.8, 6.9 e 6.10 (relativos aos ensaios de difracção de raios X, resistência à flexão em três pontos, determinação da densidade, variações volumétricas, rugosidade e determinação do tempo de gelificação) e análise das microestruturas, apresenta-se agora a discussão de todos estes resultados.

6.4.3.1 Estrutura cristalina

Analisando os resultados da tabela 6.8, verifica-se que até à temperatura de 1050 °C praticamente não há qualquer alteração de estrutura cristalina nas amostras, observando-se em cada uma delas as a soma das fases presentes nas matérias primas cerâmicas utilizadas. Há apenas a considerar o desaparecimento da fase anatase (do TiO_2), após queima, que se deve ao facto de esta se transformar em rutilo por aumento da temperatura (Yang e Ferreira, 1998) ou se transformar em fase vítrea. Essa transformação pode não ser total, mas não se detectar a presença de anatase por ela existir numa quantidade inferior ao limite de detecção do instrumento (5%).

A partir de 1200 °C aparece a fase cristalina da sílica – cristobalite (figura 6.79). A cristobalite é uma fase de alta temperatura da sílica, que só deverá aparecer acima de 1470 °C (Kingery, 1976) no entanto, esta transformação é facilitada quando se parte do estado amorfo, daí o seu aparecimento a temperaturas mais baixas. É bastante mais provável que a sílica que aparece sob a forma de cristobalite seja proveniente da sílica amorfa do ligante, do que da que existe na molochite já que esta última está dentro das partículas (de molochite), homoganeamente misturada com a mulite.

A 1500 °C parte da fase rutilo já se transformou em fase vítrea. Esta transformação verifica-se pelo aumento do ruído de fundo visível no difractograma das amostras sinterizadas a 1500 °C (figura 6.82).

A 1650 °C ocorreu a fusão dos provetes. O ruído de fundo do difractograma aumentou significativamente o que indica a presença de fase vítrea. O rutilo desapareceu por completo porque foi ultrapassado o seu ponto de fusão, sendo provável que todo ele tenha sido consumido na formação de fases vítreas. A mulite também deixa de ser detectada. Na presença de outras fases o aparecimento de fases líquidas nos materiais cerâmicos dá-se a temperaturas mais baixas (em relação ao seu ponto de fusão) do que as que se verificam para os materiais puros. Daí o facto de a mulite ter desaparecido, apesar de o seu ponto de fusão não ter sido ultrapassado (é de 1810 °C). Formou-se uma nova fase, a zircónia, por reacção entre os diversos materiais cerâmicos.

As transformações de fase normalmente são acompanhadas de variações volumétricas, que no caso em estudo (fabrico de moldações cerâmicas) são de evitar ou reduzir ao mínimo, já que originam variações dimensionais e podem provocar empenos. Sendo assim, e atendendo às variações de estrutura cristalina verificadas, as sinterizações acima de 1200 °C são prejudiciais pois provocam o início do aparecimento de novas fases e consequentemente variações dimensionais.

6.4.3.2 Análise materiográfica

Analisando as microestruturas de todas as amostras pode constatar-se que, tal como já tinha sido dito na discussão de resultados relativa a todas as misturas testadas, a mistura foi correctamente realizada (figuras 6.83 a 6.91). As amostras não apresentam aglomerados de um só tipo de partículas, mas sim uma distribuição uniforme tanto a nível de tamanhos de partículas como a nível de composições químicas (este aspecto é realçado pela diferente coloração entre partículas nas imagens obtidas através de SEM).

Até temperaturas de sinterização de 1350 °C (inclusivé), não se verificam alterações microestruturais. Nas imagens das microestruturas de amostras sinterizadas a 1500 °C, verificam-se algumas alterações. Há reacção nas fronteiras entre partículas tendo ocorrido fusões pontuais (figura 6.91). As partículas mais pequenas unem-se por fenómenos de sinterização por fase sólida como descrito por German, 1996, às partículas maiores. A estas temperaturas os mecanismos de difusão são facilitados e por isso há união entre partículas.

A 1650 °C ocorreu a fusão dos provetes. A microestrutura apresenta então dendrites que se formaram durante a solidificação e poros de forma esférica, resultantes da aglomeração de poros mais pequenos (figura 6.92).

Estas constatações em relação à microestrutura foram comprovadas pela observação através de SEM. Amostras sem qualquer tratamento térmico e com sinterizações até temperaturas da ordem dos 1350

°C, não apresentam qualquer tipo de ligação entre partículas (figuras 6.94, 6.96 e 6.98). As partículas cerâmicas estão muitas vezes separadas umas das outras por espaços vazios, ou mesmo por fissuras (figura 6.95, e 6.98). No entanto, pode de novo constatar-se que a sua distribuição é bastante homogénea (figuras 6.97 e 6.99) – distribuição homogénea de cores que representam as partículas das diferentes composições químicas que constituem a mistura.

Só a partir da temperatura de sinterização de 1500 °C é que se observa reacção entre partículas, tendo ocorrido o desvanecimento das fronteiras entre partículas, conforme se pode constatar pela comparação entre as figuras 6.97 (sinterização a 1200 °C) e 6.105 (sinterização a 1500 °C) (à mesma ampliação). Pormenores desta ligação entre partículas são apresentados na figura 6.103. A análise das superfícies de fractura das amostras também permite comprovar esta ligação por fusão localizada (figuras 6.106 e 6.107). A 1650 °C ocorreu a fusão dos constituintes das amostras e a estrutura apresenta dendrites que se formaram durante a solidificação (figuras 6.108 e 6.109). Os poros mais pequenos uniram-se e transformaram-se em poros maiores que aparecem nas microestruturas sob a forma de círculos escuros.

6.4.3.3 Relação ligante/refractário

Apresentam-se na figura 6.112 os resultados relativos à variação da resistência à flexão em função da proporção ligante (silicato de etilo hidrolisado com a formulação nº1, ponto 6.2)/refractário (mistura M) e da quantidade de catalisador (NH_4OH a 2,5%).

Verifica-se que quanto mais elevada é a relação ligante agregado cerâmico, maior é a resistência à flexão (para a proporção de 1/8 atinge-se uma resistência à flexão de 3,7 MPa), verificando-se no entanto, um aumento maior quando se passa de 1/7 para 1/7,5 do que de 1/7,5 para 1/8. Os valores máximos de resistência à flexão verificam-se para o teor de catalisador de 1,7% (% em peso face ao ligante), para cada proporção ligante refractário. Apesar de a proporção 1/8 ser aquela que apresenta valores mais elevados de resistência à flexão, decidiu-se não a utilizar em ensaios posteriores já que sendo a sua viscosidade elevada, é difícil para uma barbotina realizada nestas condições, conseguir reproduzir pormenores finos. Por outro lado, a melhoria nos resultados de resistência à flexão não é muito elevada – 3,3 MPa para 1/7,5 e 3,7 MPa para 1/8. Quantidades elevadas de catalisador (1,9%) pioram a resistência mecânica. O aumento da velocidade da reacção sol-gel provoca envelhecimento prematuro (não se detecta o fim da gelificação) da estrutura do gel e, conseqüentemente, o aparecimento de fissuras causadas pelos fenómenos de contracção que ocorrem nesta fase da reacção sol-gel, fazem diminuir a resistência mecânica.

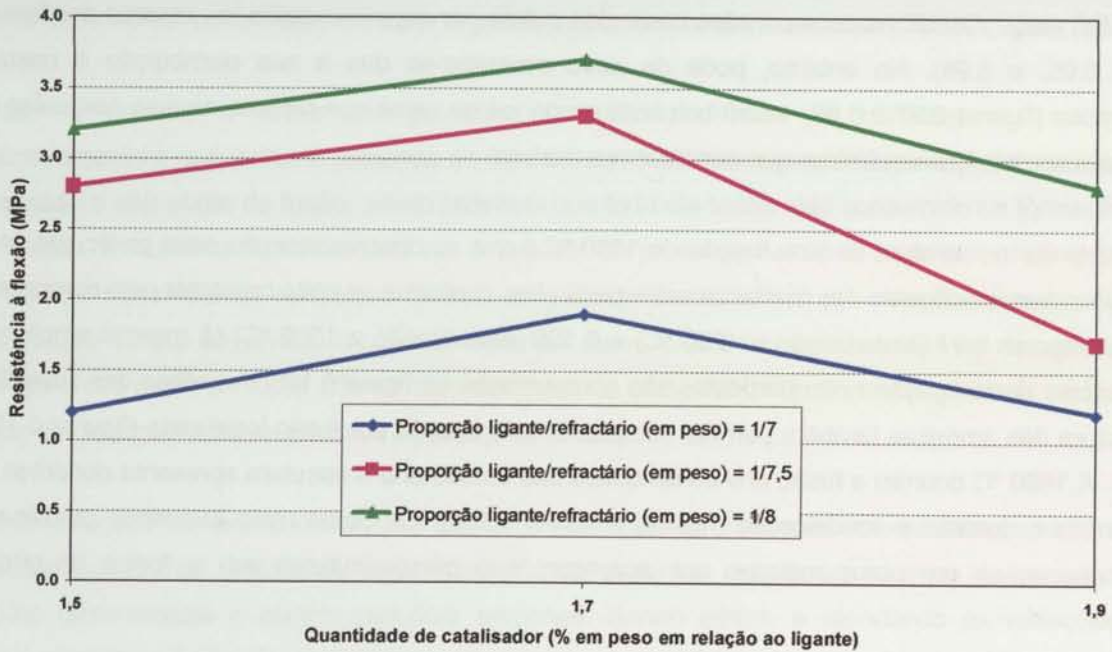


Figura 6.112 – Variação da resistência à flexão em função da proporção ligante/refractário e da quantidade de catalisador. Todas as amostras foram sinterizadas a 1050 °C, durante 2 horas.

Em relação à variação da porosidade e da densidade em função da quantidade de catalisador e da proporção ligante/refractário, os resultados obtidos (tabela 6.7) indicam que as variações são muito pequenas pelo que não se apresentam gráficos com estes resultados.

6.4.3.4 Quantidade de catalisador

Na figura 6.113 apresenta-se a variação da resistência à flexão em função da quantidade de catalisador para amostras processadas nas mesmas condições (M0, 1:7,5, S, 1050/2, tabela 6.7). Verifica-se que o valor máximo da resistência à flexão (3,3 MPa) é atingido para cerca de 1,7% de catalisador, conforme já se tinha constatado na figura 6.112.

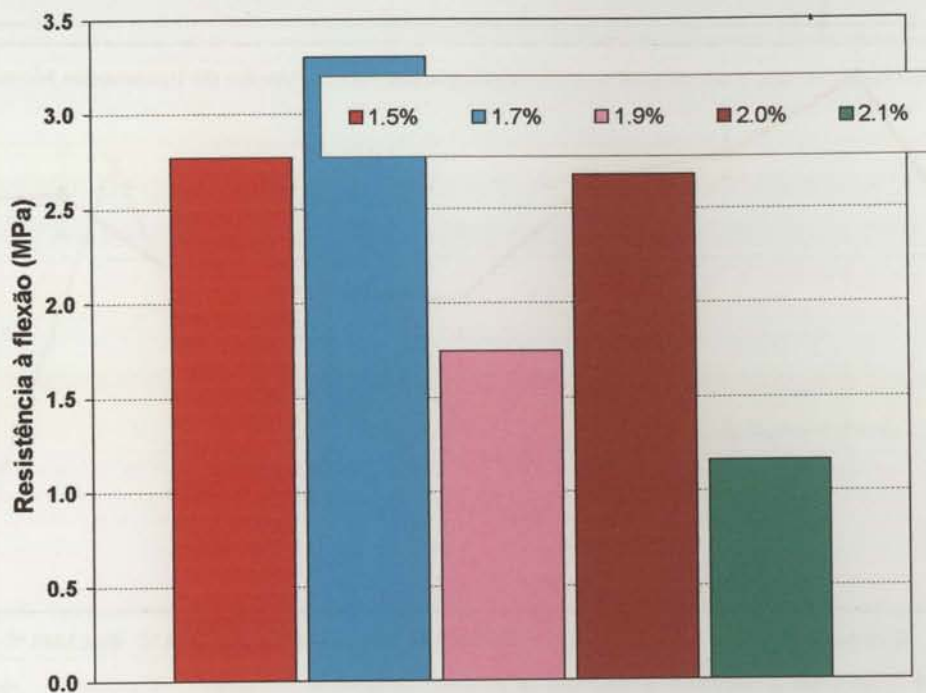
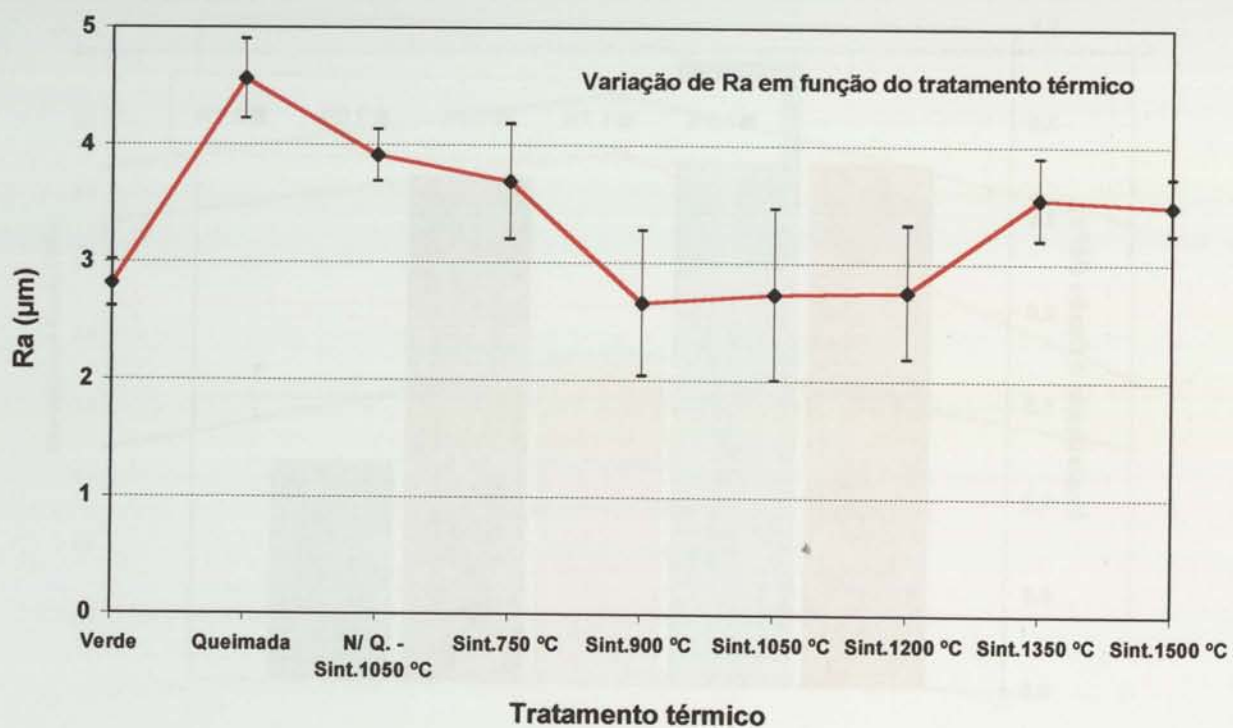


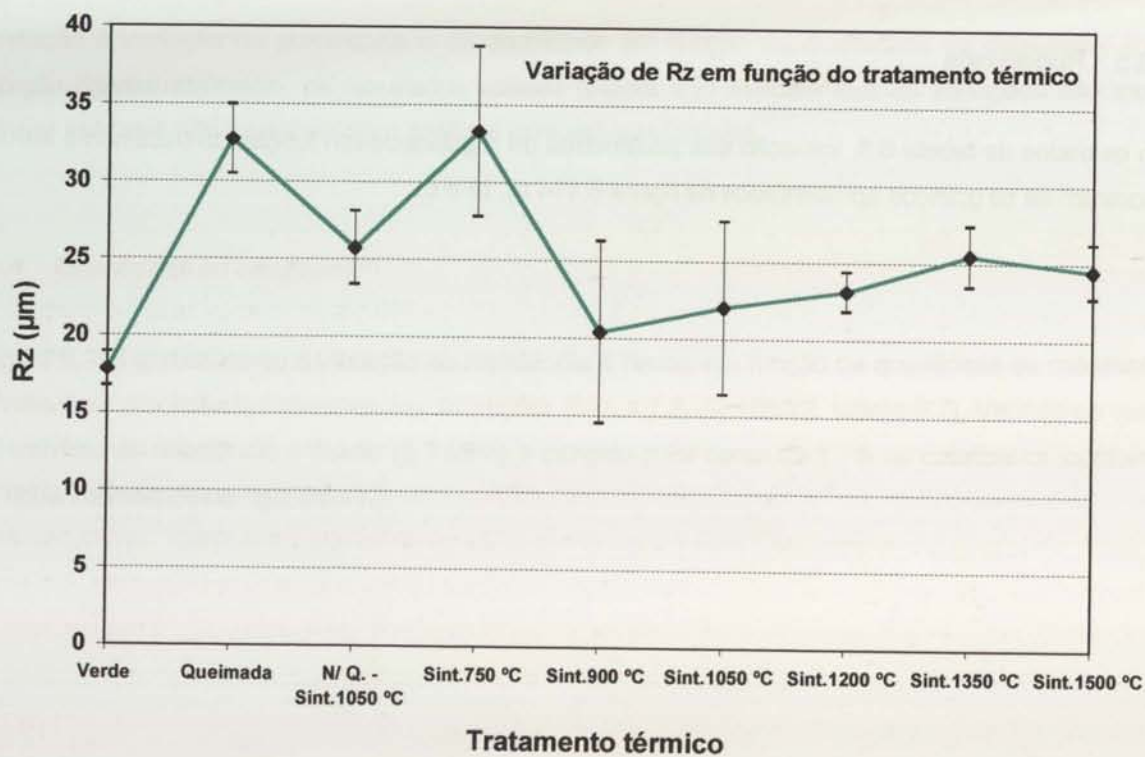
Figura 6.113 – Efeito do teor de catalisador na resistência à flexão.

6.4.3.5 Rugosidade

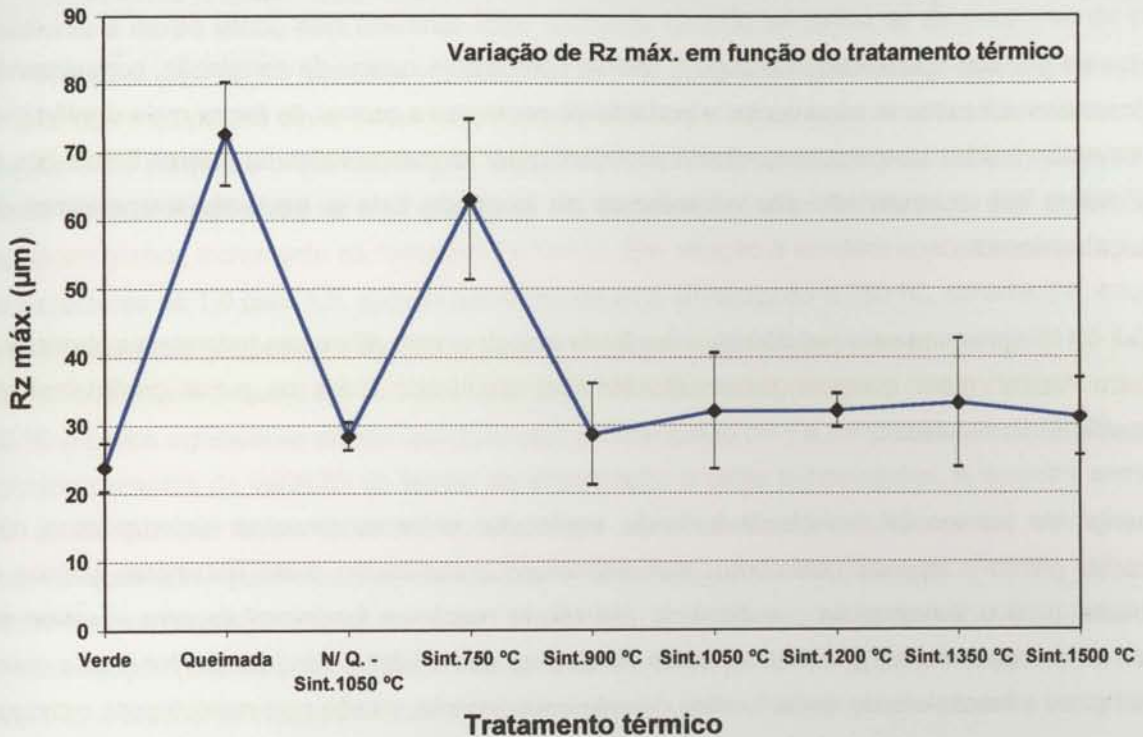
Com os dados da tabela 6.9, variação dos parâmetros de rugosidade em função do tratamento térmico, elaboraram-se os gráficos apresentados na figura 6.114 a), b) e c).



a)



b)



c)

Figura 6.114 - Variação dos parâmetros de rugosidade em função do tratamento térmico.

- Variação da rugosidade média aritmética em função do tratamento térmico.
- Variação da profundidade média da rugosidade em função do tratamento térmico.
- Variação da profundidade máxima da rugosidade em função do tratamento térmico.

Verifica-se que a rugosidade média aritmética varia pouco (de 2 a 5 µm) em função do tratamento térmico, apresentando as amostras sinterizadas a 900, 1050 e 1200 °C os valores médios mais baixos de Ra e que se situam em volta dos 2,5 µm (figura 6.114 a)). No entanto, é de referir que mesmo para temperaturas mais altas em que já há alguma reacção entre as partículas cerâmicas (conforme se constata através das figuras 6.102 e 6.104) os valores de Ra situam-se à volta de 3,5 µm. Pode então concluir-se que as superfícies de moldações cerâmicas sinterizadas na gama de temperaturas ensaiadas, vão originar ferramentas metálicas de baixa rugosidade. Os parâmetros de rugosidade – profundidade média de rugosidade e profundidade máxima de rugosidade, variam mais do que a rugosidade média aritmética (figura 6.114 b) e c), respectivamente), no entanto, para as temperaturas de sinterização a partir de 900 °C verificam-se os valores mais baixos. Isto significa que o tratamento térmico de sinterização é benéfico na obtenção de baixos valores de rugosidade. Apesar de a nível microestrutural não se terem detectado ligações entre partículas para temperaturas de sinterização inferiores a 1500 °C, o facto de a rugosidade diminuir leva a pensar que a estas temperaturas haverá alguma acomodação entre partículas e, conseqüentemente diminuição da rugosidade.

6.4.3.6 Resistência à flexão, variação volumétrica, densidade e porosidade

Em todos os gráficos apresentados a seguir, não se apresentam curvas de correlação, porque sendo estes processos activados termicamente, e portanto só começam a ocorrer de forma mais significativa acima de determinadas temperaturas, não se poderiam tratar as curvas todas da mesma forma, isto é: os fenómenos que ocorrem não são os mesmos ao longo de toda a gama de temperaturas de sinterização ensaiadas.

Na figura 6.115 apresenta-se a resistência à flexão de amostras com diferentes tratamentos térmicos e a amostra "verde" (sem qualquer tratamento térmico), mantendo todos os outros parâmetros de processamento constantes.

A diferença de valores de resistência à flexão verificados entre as amostras sinterizadas e não sinterizadas (verde e apenas queimada), demonstra que a realização deste tratamento térmico é fundamental para o aumento da coesão e da resistência mecânica fundamentais para aguentar as pressões de manuseamento, pressões de saída da cera ou dos modelos perdidos (se for esse o caso) tensões físicas e mecânicas do metal fundido durante o vazamento, erosão pelo metal líquido e choque térmico.

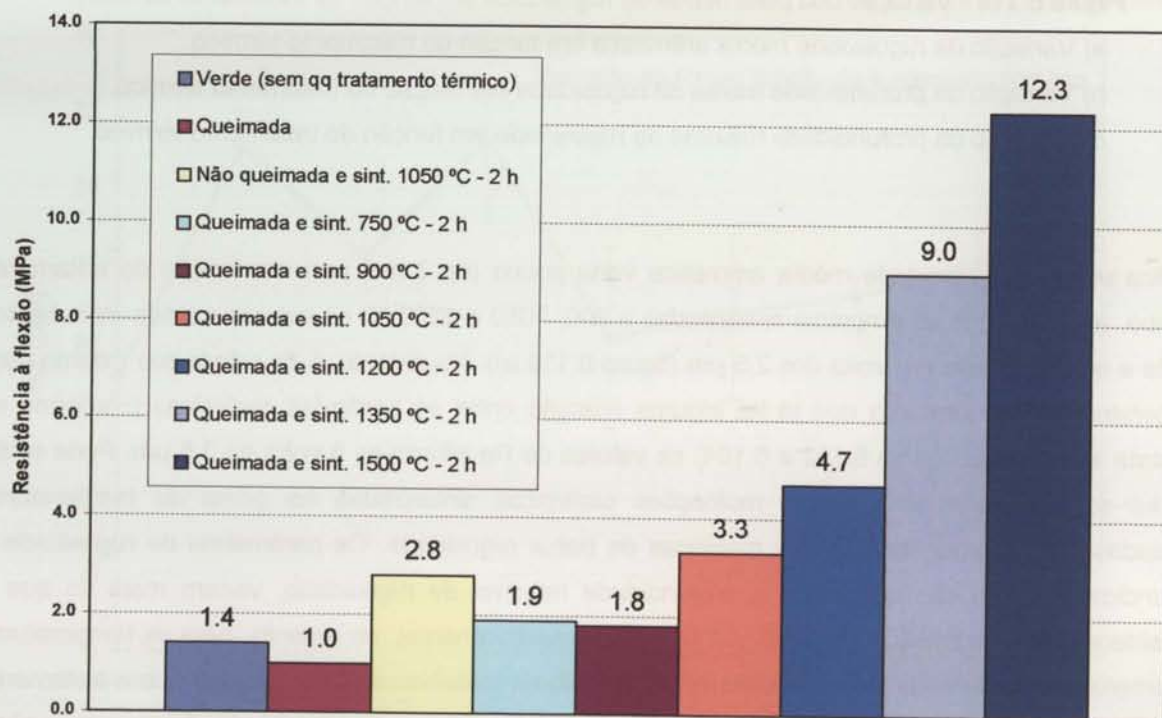


Figura 6.115 - Variação da resistência à flexão em função do tratamento térmico.

Verifica-se ainda que, à medida que a temperatura de sinterização aumenta, aumenta também a resistência à flexão sendo esta diferença mais marcante quando se passa de temperaturas da ordem dos 1350 para 1500 °C, do que para variações de 900 °C para 1050 °C e desta temperatura para 1200 °C. Esta diferença parece dever-se ao facto de que para temperaturas mais elevadas de sinterização, há ligações entre partículas o que aumenta a resistência mecânica, apesar de pela análise microestrutural a 1350 °C essa ligação não ter sido detectada. As sinterizações a temperaturas de 750 e 900 °C não originaram grande incremento na resistência à flexão. Em relação à amostra apenas queimada ocorreu um incremento de 1,0 para 1,9, apenas por efeito de uma sinterização a 750 °C, durante 2 h, enquanto que aumentando a temperatura de sinterização de 750 para 1050 °C houve um incremento de 1,9 para 2,8. Por se considerar que o aumento da resistência à flexão conseguido com as temperaturas de 750 e 900 °C é pouco significativo em comparação com o conseguido com a temperatura de 1050 °C, não se realizaram ensaios de variação do tempo de sinterização a estas temperaturas. A amostra verde que não sofreu qualquer tratamento térmico apresenta uma resistência mecânica mais elevada que a amostra queimada, pois ocorreu o crescimento das redes macromoleculares, ficando estas mais resistentes (estruturas gelificadas muito ramificadas). No entanto, como esta amostra não sofreu a etapa de estabilização (interrupção da reacção sol-gel) apresentou fissuras de grande tamanho na superfície, porque o crescimento exagerado das redes macromoleculares exerce grande pressão nas partículas cerâmicas em suspensão e estas têm tendência a mover-se e separar-se.

Na figura 6.116 apresenta-se a evolução da resistência à flexão em função da temperatura de sinterização. A variação da resistência à flexão em função da temperatura de sinterização tem um comportamento do tipo exponencial sendo a correlação de 0,9543.

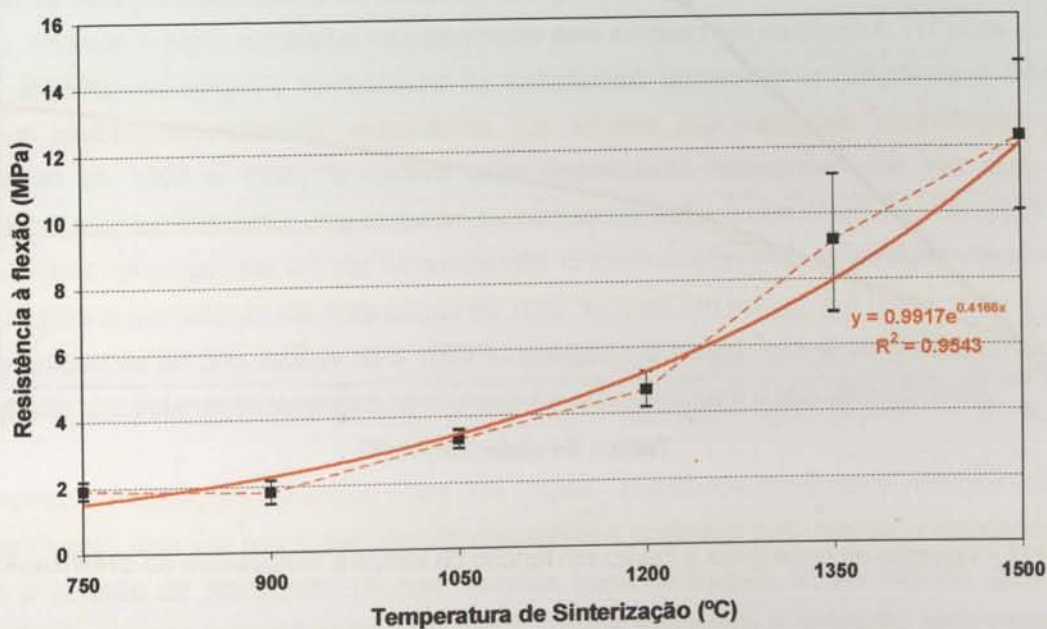


Figura 6.116 – Evolução da resistência à flexão em função da temperatura de sinterização para estágios de 2 horas. Todas as amostras foram queimadas.

Na figura 6.117 apresentam-se os resultados relativos à variação da resistência à flexão em função do tempo e temperatura de sinterização para todas as condições testadas. O aumento do tempo e da temperatura de sinterização aumentam a resistência à flexão. Pela análise da figura 6.115 verifica-se que para baixas temperaturas (1050 e 1200 °C) o efeito do tempo de sinterização não é muito significativo no aumento da resistência à flexão, já que para tempos de 2, 4 e 6 horas não se verificam alterações significativas. Os valores de resistência à flexão mais baixos verificam-se para a temperatura de sinterização de 1050 °C. Os processos de ligação entre partículas dão-se por difusão, esta é directamente proporcional à temperatura e ao tempo de sinterização e por isso, quanto mais elevados são estes dois parâmetros de processamento, mais elevada é a resistência à flexão. Obviamente que a temperatura de sinterização tem um limite que será a temperatura de fusão da matéria prima de ponto de fusão mais baixo que neste caso é o rutilo (1605 °C).

Com a utilização de temperaturas de sinterização de 1500 °C, conseguem-se resultados de resistência à flexão que são quase o dobro dos conseguidos para 1350 °C. Esta diferença é muito mais elevada do que quando se aumenta a temperatura de sinterização de 1050 °C para 1200 °C ou de 1200°C para 1350 °C.

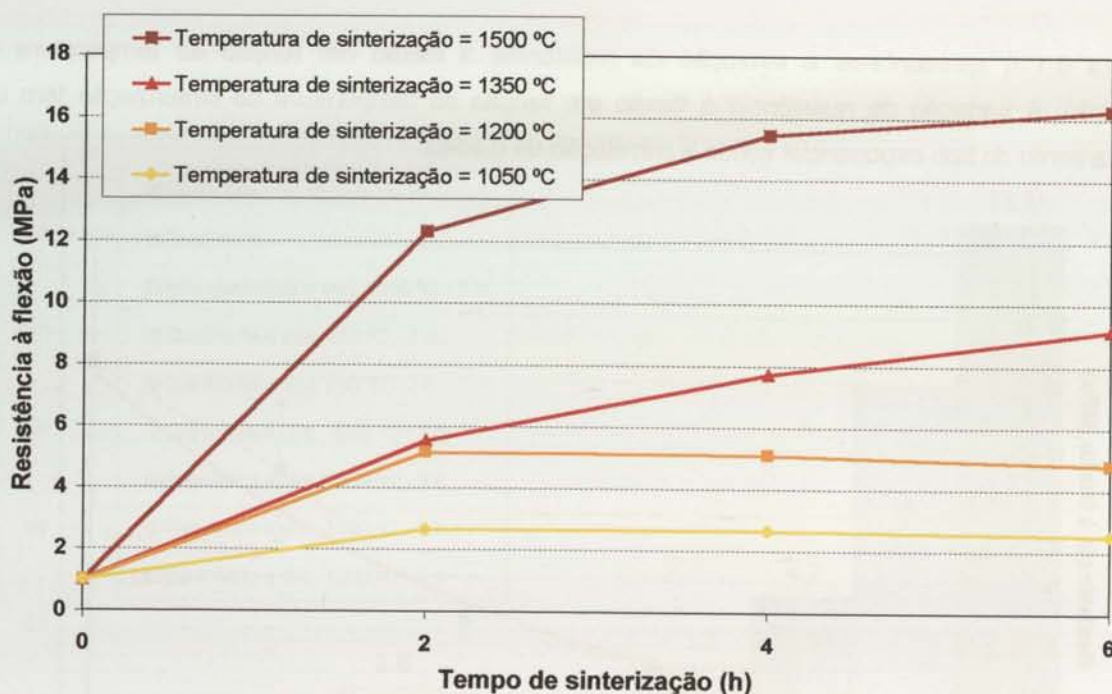


Figura 6.117 - Variação da resistência à flexão em função do tempo e temperatura de sinterização.

Na figura 6.118 apresentam-se os resultados da variação volumétrica em função do tempo e temperatura de sinterização.

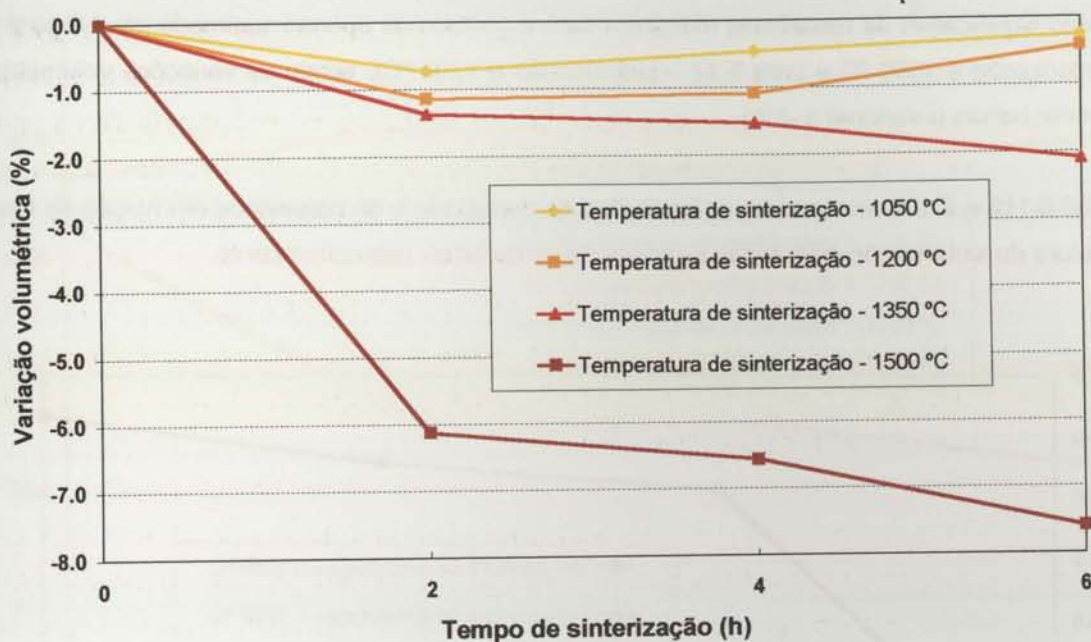


Figura 6.118 - Variação volumétrica em função do tempo e temperatura de sinterização.

Analisando a figura 6.118 verifica-se de novo que o efeito do tempo de sinterização não é muito significativo na variação volumétrica para as temperaturas de 1050 e 1200 °C, tal como acontecia para a resistência à flexão. Para temperaturas de 1350 e 1500 °C as variações volumétricas (contracções) são bastante mais elevadas (atingindo cerca de -2% para 6 h a 1350 °C e cerca de -7,6% para 6 h a 1500 °C). Analisando estes resultados conjuntamente com os descritos na figura 6.117 pode concluir-se que um aumento do tempo e temperatura de sinterização aumentam a resistência à flexão mas aumentam também a contracção volumétrica. Os valores das variações volumétricas para as temperaturas de 1200 e 1350 °C podem estar ligeiramente atenuados uma vez que a estas temperaturas ocorre a formação de cristobalite, tal como se constatou pelos ensaios de difracção de raios X, o que origina uma expansão em vez de contracção. O ligeiro incremento na variação volumétrica que se verifica para a temperatura de sinterização de 1050 °C, com um estágio a 6 horas, pode explicar-se pelo que acabou de ser dito. Apesar de a 1050 °C (estágio a 2 horas), não se ter detectado a presença de cristobalite, um tratamento durante 6 horas pode ser suficiente para o seu aparecimento.

Para o fabrico de moldações cerâmicas estes dois efeitos – resistência mecânica e variação volumétrica – são conflituosos uma vez que o aumento da resistência é desejável para facilitar o manuseamento e suportar a pressão de vazamento da liga metálica (sem destruição de pormenores da moldação cerâmica) mas torna-se indesejável para conseguir destruir facilmente a moldação após vazamento e, por outro lado, pretende-se que a moldação cerâmica sofra o mínimo possível de variações dimensionais durante o processamento. A selecção das condições de sinterização (tempo e temperatura) revela-se assim determinante nas características das moldações cerâmicas. Neste caso,

temperaturas de sinterização entre 1050 e 1200 °C, durante duas horas são suficientes para conseguir um aumento significativo da resistência mecânica face ao estado de apenas queimado (de 1,0 para 2,8 MPa - sinterização a 1050 °C e para 5,17 - sinterização a 1200 °C), sendo as variações volumétricas relativamente baixas (inferiores a -1%).

Nas figuras 6.119 e 6.120 mostram-se as variações da densidade e da porosidade em função do tempo e temperatura de sinterização para todas as condições ensaiadas, respectivamente.

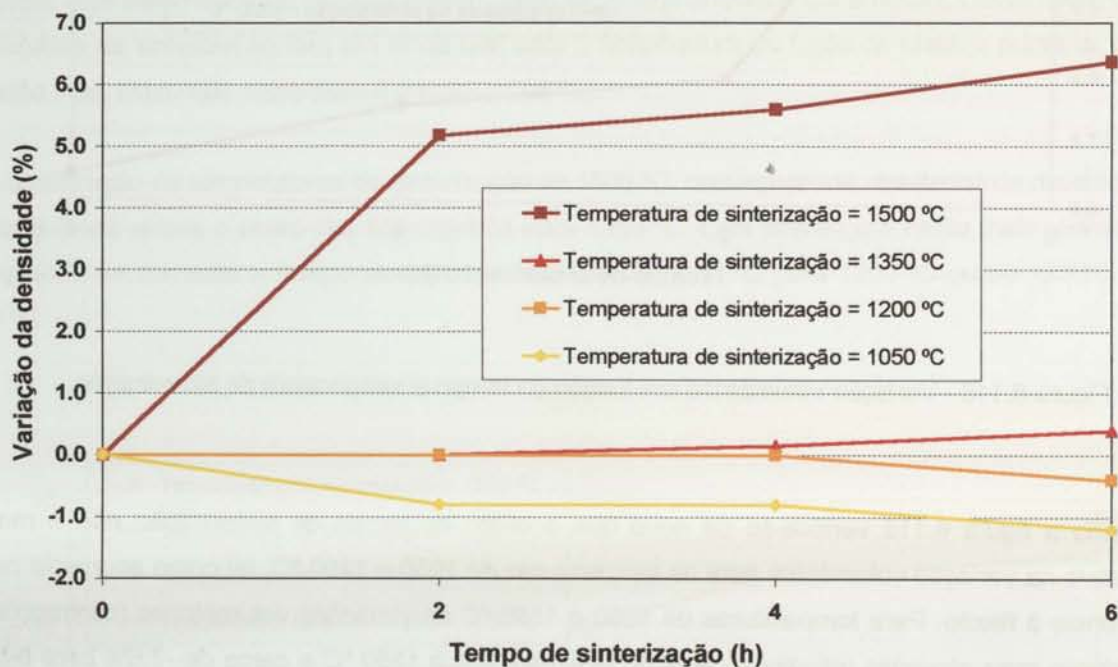


Figura 6.119 - Variação da densidade em função do tempo e temperatura de sinterização.

Como seria de esperar a porosidade e a densidade variam, com o aumento da temperatura e do tempo de sinterização, em sentido inverso, já que à medida que ocorre a densificação a porosidade diminui. Os valores de contracção volumétrica observados na figura 6.118, são conseguidos à custa de uma diminuição da porosidade, que é pouco significativa para as temperaturas de 1050, 1200 e 1350 °C (tal como era a variação volumétrica) mas torna-se elevada (diminuição de cerca de 5% na porosidade) para a temperatura de 1500 °C. As variações de porosidade e densidade são muito pouco afectadas pelo tempo de sinterização para as temperaturas de 1050, 1200 e 1350 °C. Para a temperatura de 1500 °C verifica-se uma redução significativa de porosidade até às 2 horas de tempo de sinterização, sendo para tempos superiores pouco significativa.

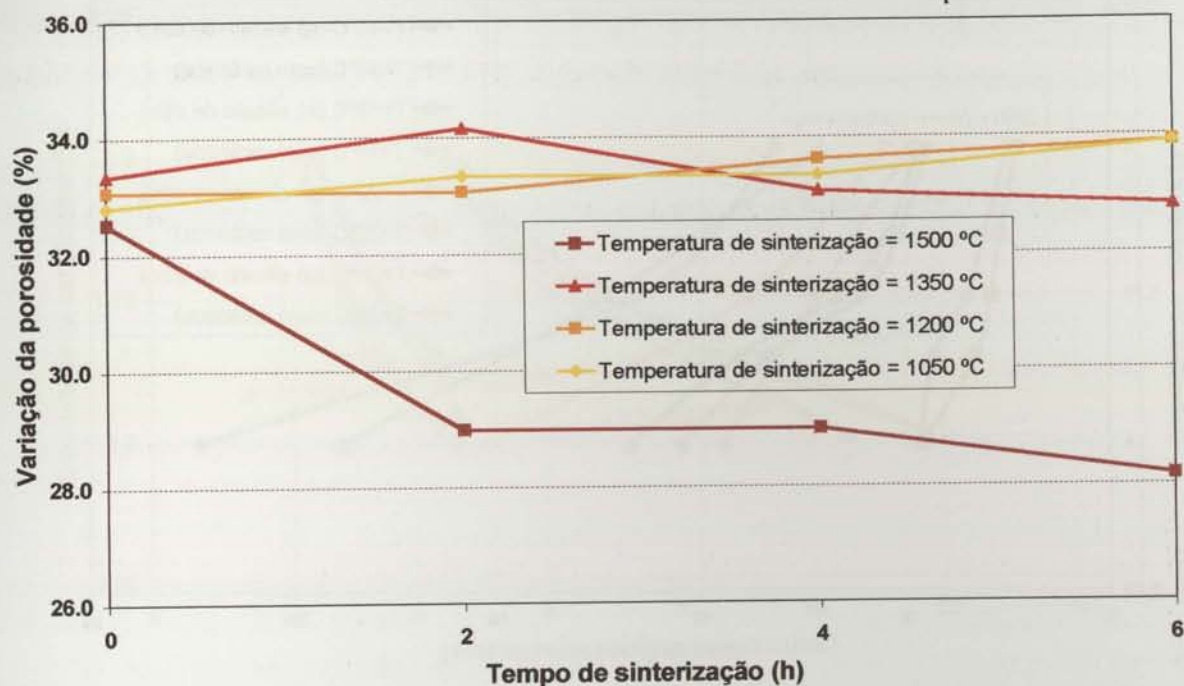


Figura 6.120 - Variação da porosidade em função do tempo e temperatura de sinterização.

6.4.3.7 Tempo de gelificação em função da temperatura ambiente

Nas figura seguinte 6.121 compilaram-se os dados apresentados na tabela 6.10 – variação do tempo de gelificação em função da temperatura ambiente e da quantidade de catalisador só na presença de silicato de etilo e em condições reais de processamento, isto é, utilizando uma mistura cerâmica, tal como foi descrito no procedimento experimental, ponto 5.3.11, página 177. Na figura 6.122 (ensaios só com silicato de etilo a) e ensaios com barbotina cerâmica b)) mostram-se as equações que descrevem o comportamento do tempo de gelificação em função das condições ambientais e da quantidade de catalisador tal como se tinha apresentado no início do capítulo 6 – ensaios de hidrólise e, na tabela 6.11 apresentam-se essas equações e as respectivas correlações.

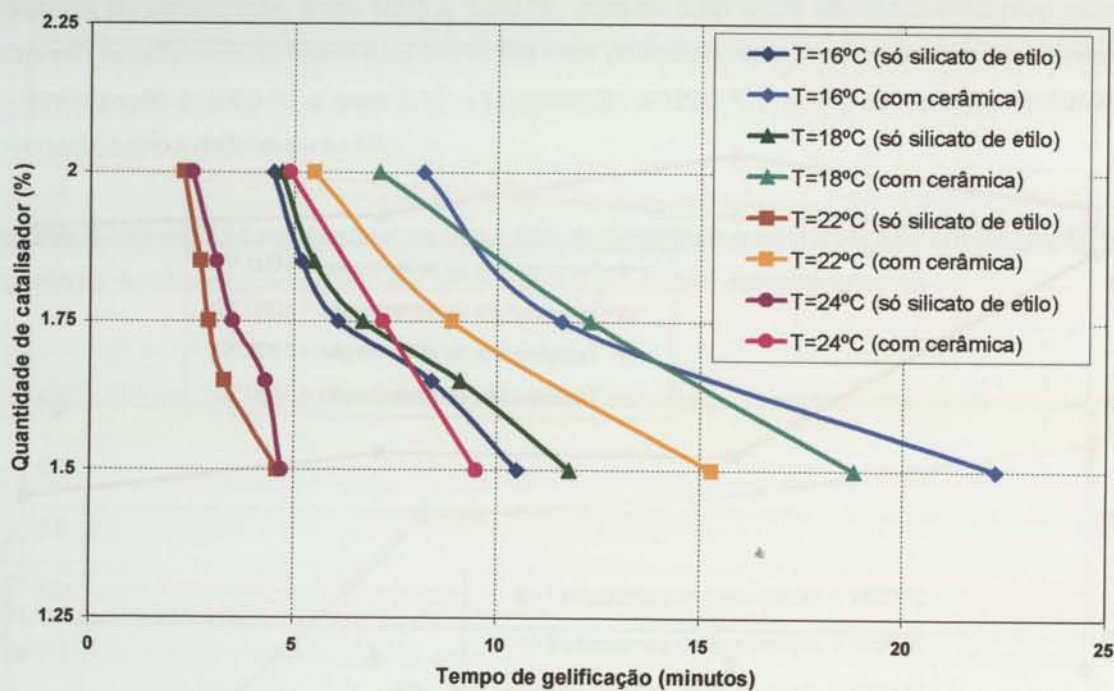
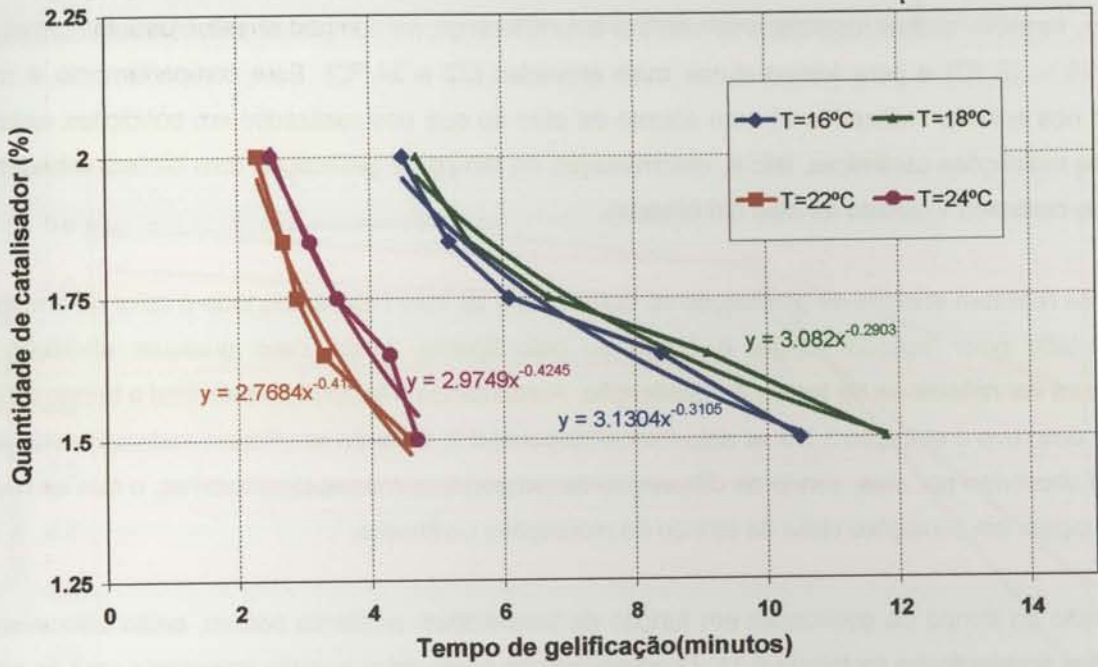


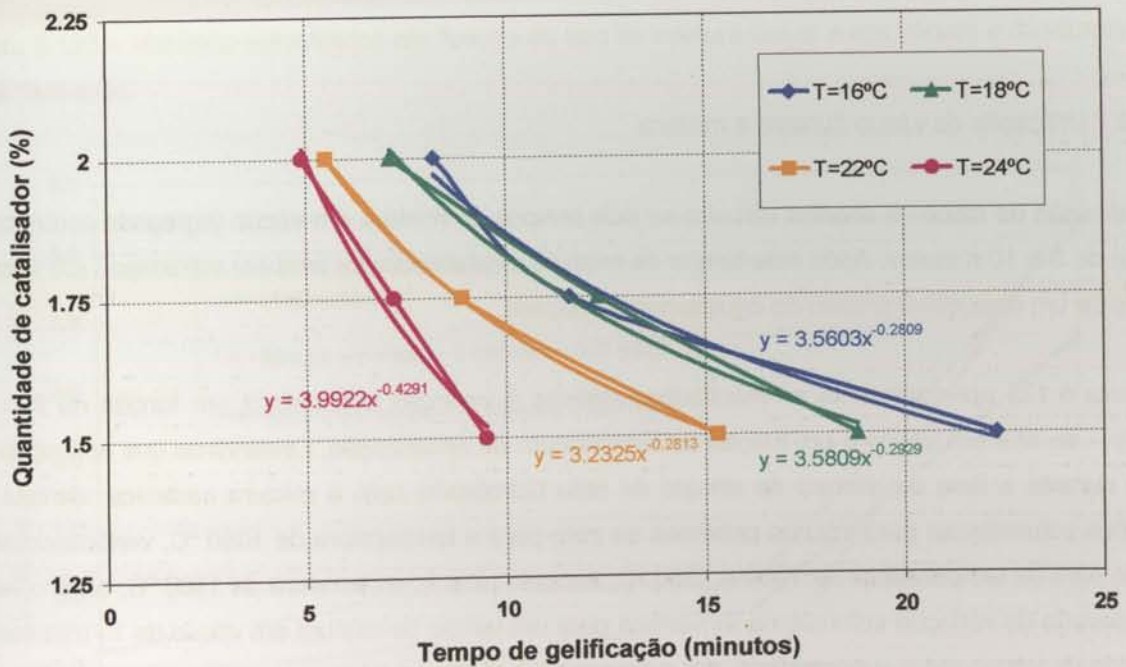
Figura 6.121 – Tempo de gelificação em função da temperatura ambiente para ensaios só com silicato de etilo (cores mais escuras) e com barbotina cerâmica (cores mais claras).

Tabela 6.11 – Resumo das equações que descrevem a evolução do tempo de gelificação (x) em função da quantidade de catalisador (y) para diversas temperaturas ambiente.

Temperatura ambiente	Expressão matemática	Correlação (R ²)	Expressão matemática	Correlação (R ²)
	Só silicato de etilo		Com cerâmica	
16 °C	$Y = 3,082 x^{-0,2908}$	0,9706	$Y = 3,5603 x^{-0,2809}$	0,9822
18 °C	$Y = 3,1304 x^{-0,3105}$	0,9794	$Y = 3,5809 x^{-0,2929}$	0,9867
22 °C	$Y = 2,7684 x^{-0,413}$	0,9653	$Y = 3,23252 x^{-0,2813}$	0,9959
24 °C	$Y = 2,9749 x^{-0,4245}$	0,9635	$Y = 3,9922 x^{-0,4291}$	0,9819
Expressão matemática (apenas dois algarismos significativos)				
Temperatura ambiente	Só silicato de etilo		Com cerâmica	
16 °C	$Y = 3,1 x^{-0,3}$		$Y = 3,6 x^{-0,3}$	
18 °C	$Y = 3,1 x^{-0,3}$		$Y = 3,6 x^{-0,3}$	
22 °C	$Y = 2,8 x^{-0,4}$		$Y = 3,2 x^{-0,3}$	
24 °C	$Y = 3,0 x^{-0,4}$		$Y = 4,0 x^{-0,4}$	



a) ensaios só com silicato de etilo



b) Ensaios com barbotina cerâmica

Figura 6.122 – Tempo de gelificação em função da temperatura ambiente – ensaios só com silicato de etilo e com barbotina cerâmica. Aplicação de expressões matemáticas.

Tal como no caso dos ensaios descritos no início do capítulo 6 relativos ao estudo de diversas hidrólises, também nestes resultados se verifica uma diferença de comportamentos para temperaturas baixas (16 – 18 °C) e para temperaturas mais elevadas (22 a 24 °C). Este comportamento é mais marcado nos ensaios realizados só com silicato de etilo do que nos realizados em condições reais de fabrico de moldações cerâmicas, isto é, determinação do tempo de gelificação com barbotina cerâmica (agregado cerâmico + silicato de etilo hidrolisado).

Quando se realizam ensaios de gelificação só com silicato de etilo hidrolisado todo o calor do ambiente e o libertado pela reacção sol-gel é absorvido pelo ligante. Neste caso qualquer alteração na temperatura vai reflectir-se no tempo de gelificação. Aumentando a temperatura diminui o tempo de gel, tal como descreve a equação 3.7 e se determinou no ponto 6.2. Quando se utilizam materiais cerâmicos o calor é absorvido por eles, sendo as diferenças de temperatura menos significativas, o que se revela uma vantagem em condições reais de fabrico de moldações cerâmicas.

Na previsão do tempo de gelificação em função da temperatura ambiente podem, então utilizar-se as expressões apresentadas na tabela 6.11. O conhecimento deste valor é muito importante para se saber onde termina a reacção sol-gel, para que de imediato se proceda à estabilização da moldação (realizando a queima), de modo a evitar que ocorra o envelhecimento, que conforme já foi amplamente explicado origina o aparecimento de fissuras devido à contracção, o que prejudicará a qualidade superficial das ferramentas metálicas.

6.4.3.8 Utilização de vácuo durante a mistura

Na realização de todos os ensaios utilizam-se dois tempos de mistura em vácuo (agregado cerâmico + ligante) de 5 e 10 minutos. Após este tempo de mistura o catalisador foi também adicionado em vácuo, através de um dispositivo próprio do equipamento utilizado.

Na figura 6.123 apresentam-se os resultados relativos à variação volumétrica em função do tipo de mistura – ao ar e em vácuo e em função da temperatura de sinterização. Observa-se que aplicação de vácuo durante a fase de mistura do silicato de etilo hidrolisado com a mistura cerâmica, diminui as variações volumétricas para valores próximos de zero para a temperatura de 1050 °C, verificando-se o mesmo para as temperaturas de 1200 e 1350 °C, excepto para a temperatura de 1500 °C, onde o valor mais elevado de variação volumétrica se verifica para um tempo de mistura em vácuo de 10 minutos. A aplicação de vácuo reduz a porosidade, daí a menor diminuição de volume, que se verifica por efeito da sinterização, em amostras que sofreram mistura em vácuo face às misturadas ao ar.

Na figura 6.124 apresentam-se resultados idênticos aos da figura anterior mas em relação à variação de densidade e na figura 6.125 em relação à porosidade.

Por último, no que diz respeito aos ensaios realizados em vácuo apresentam-se os resultados relativos à variação da resistência à flexão em função da temperatura de sinterização (figura 6.126).

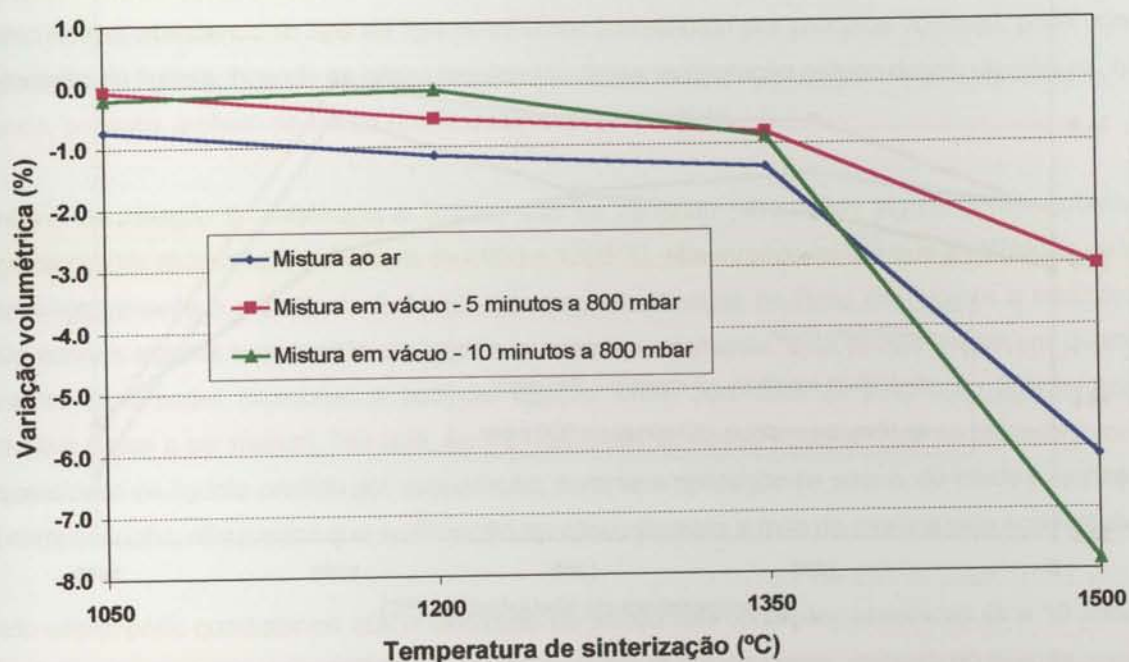


Figura 6.123 – Variação volumétrica em função do tipo de mistura (ao ar e em vácuo) e da temperatura de sinterização.

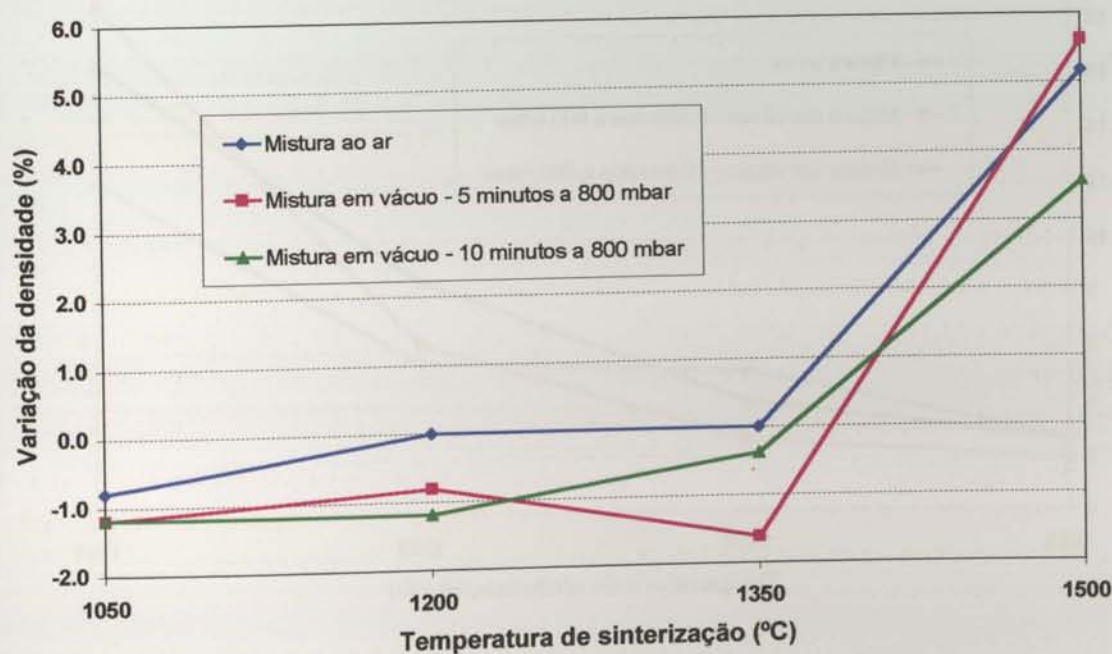


Figura 6.124 – Variação da densidade em função do tipo de mistura (ao ar e em vácuo) e da temperatura de sinterização.

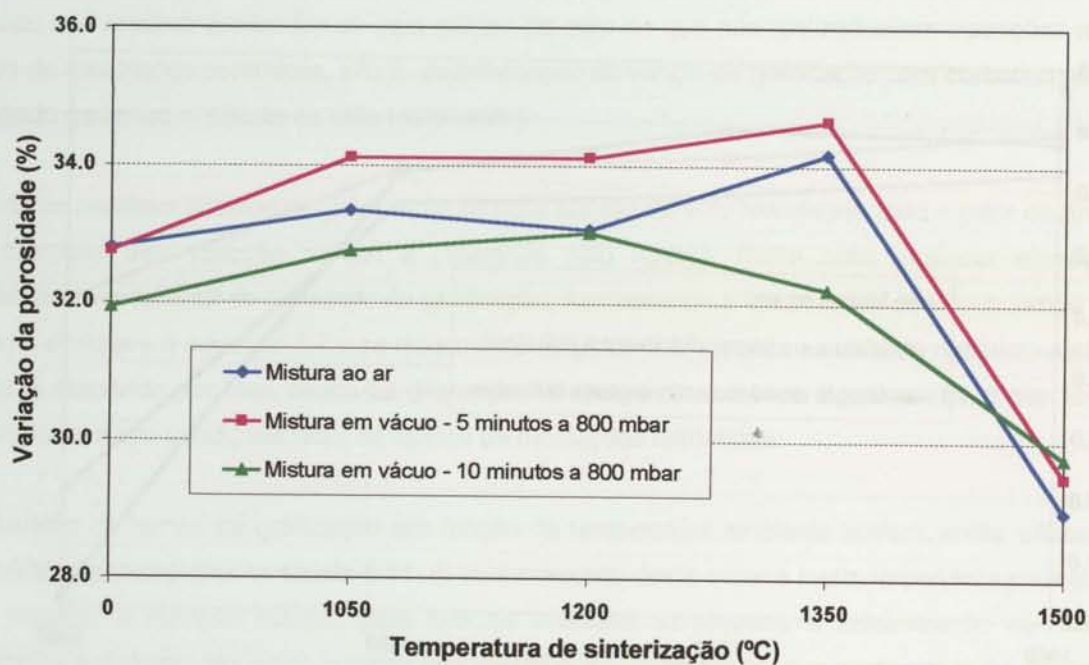


Figura 6.125 – Variação da porosidade em função do tipo de mistura (ao ar e em vácuo) e da temperatura de sinterização.

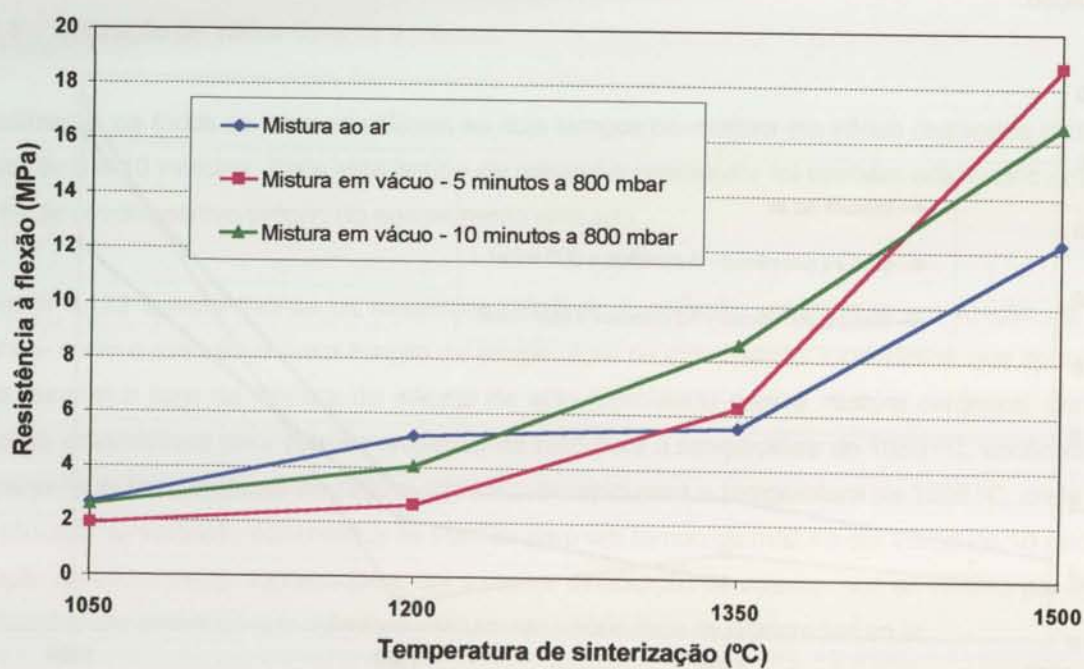


Figura 6.126 – Variação da resistência à flexão em função do tipo de mistura (ao ar e em vácuo) e da temperatura de sinterização.

Analisando estes gráficos verifica-se que a aplicação de vácuo durante a fase de mistura não faz diminuir a porosidade e conseqüentemente aumentar a densidade, ocorrendo até o inverso (diminuição da densidade). Estes resultados não apresentam uma variação contínua e, portanto, tornam-se difíceis de explicar. Uma explicação possível é a de que ao aplicar vácuo pode ocorrer a saída de ar, mas ao mesmo tempo, atendendo ao tipo de ligante utilizado (constituído por produtos voláteis), pode ocorrer a evaporação do ligante, ficando os gases resultantes dessa evaporação retidos dentro da mistura, não se notando, portanto, o efeito do vácuo na diminuição da porosidade.

Também em relação à resistência à flexão, não se verificam alterações significativas, sobretudo a temperaturas de sinterização da ordem de 1050 e 1200 °C, observando-se até que a utilização de vácuo diminui ligeiramente a resistência à flexão. Isto poderá dever-se ao facto de durante a realização do vácuo ocorrer alguma evaporação do ligante e, conseqüentemente, este já não existir em quantidade suficiente para poder promover a correcta ligação entre partículas (a proporção ligante/agregado refractário passa a ser menor). Por isso, sem a realização de novos ensaios onde se proceda à medição da quantidade de ligante perdida por evaporação, durante a aplicação de vácuo, de modo a realizar-se a sua compensação, não parece que a utilização de vácuo durante a fase de mistura seja aconselhável.

Sendo assim pode constatar-se que a utilização de vácuo nas condições ensaiadas (5 e 10 minutos a 800 mbar), não provoca uma melhoria de características digna de realce, excepto no que diz respeito à variação volumétrica para 1050 °C que é de praticamente zero.

6.5 REALIZAÇÃO DE ENSAIOS UTILIZANDO MODELOS EM LOM COM VÁRIOS ACABAMENTOS (MODELOS PERDIDOS)

6.5.1 Ensaio realizados

O objectivo deste estudo é determinar que tintas e vernizes podem ser utilizados na estabilização de modelos obtidos pela técnica de PR LOM, de modo a que possam ser utilizados como modelos perdidos, no fabrico de ferramentas a partir de moldações cerâmicas. Estes ensaios são considerados como ensaios preliminares e por isso estudou-se um leque bastante alargado de tintas e vernizes (todos os disponíveis). Pretende-se avaliar quais os acabamentos que não interferem com a barbotina. Essa reacção foi avaliada através de SEM. Todos os modelos foram impregnados com resina epoxídica e em seguida pintados com várias tintas e vernizes, conforme se descreve na tabela 6.12 e se mostra na figura 5.10, página 181.

Tabela 6.12 - Descrição das várias pinturas aplicadas às amostras em LOM (a descrição exaustiva da composição dos pigmentos foi apresentada na tabela 5.7, página 180).

Descrição da pintura e ou acabamento	Composição da tinta ou verniz
Amostra A Verniz de poliuretano	Mistura de resinas alquídicas e acrílicas que curam por adição de um catalisador à base de isocianatos
Amostra B Esmalte acrílico verde	Resina acrílica com pigmentos corantes verdes, anticorrosivos e auxiliares
Amostra C Esmalte acrílico vermelho	Resina acrílica com pigmentos corantes vermelhos, anticorrosivos e auxiliares
Amostra E Esmalte brilhante amarelo	Resina acrílica com pigmentos corantes amarelos, anticorrosivos e auxiliares
Amostra F Tinta celulósica preta	Resina celulósica com pigmentos corantes pretos, anticorrosivos e auxiliares
Amostra G Tinta celulósica branca	Resina celulósica com pigmentos corantes brancos, anticorrosivos e auxiliares
Amostra H Tinta acrílica branca	Resina acrílica com pigmentos corantes brancos, anticorrosivos e auxiliares

6.5.2 Resultados obtidos e sua discussão

Após sinterização da moldação cerâmica, verificou-se que nos locais onde tinham estado as amostras A, C, E e F, parecia ter havido qualquer reacção entre os modelos LOM e a superfície da moldação cerâmica. Amostras destas superfícies foram analisadas por SEM (análise qualitativa). As figuras 6.127 a 6.132 apresentam os resultados obtidos.

Os resultados de análise de composição química por difracção de raios X, permitem concluir que na generalidade não aparecem vestígios das tintas nas superfícies, já que os elementos presentes nas amostras são os correspondentes à composição química da moldação cerâmica – Al, Si, Zr e Ti. Na amostra C detectou-se em zonas idênticas às das depressões mostradas na figura 6.132, a presença de Mg e Ca que poderão ser vestígios das tintas utilizadas (figura 6.129). Na amostra F também aparecem estes dois elementos (figura 6.131).

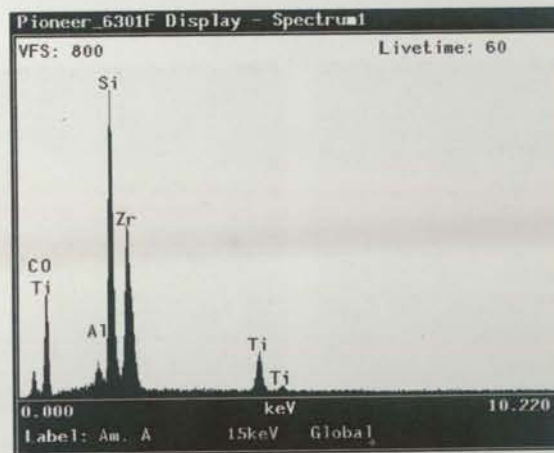


Figura 6.127 – Espectro de composição química da moldação cerâmica que esteve em contacto com a amostra A – verniz de poliuretano.

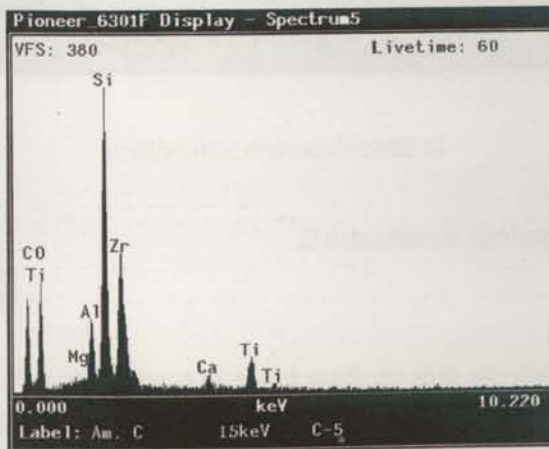


Figura 6.128 – Espectro de composição química da moldação cerâmica que esteve em contacto com a amostra C – esmalte acrílico vermelho.

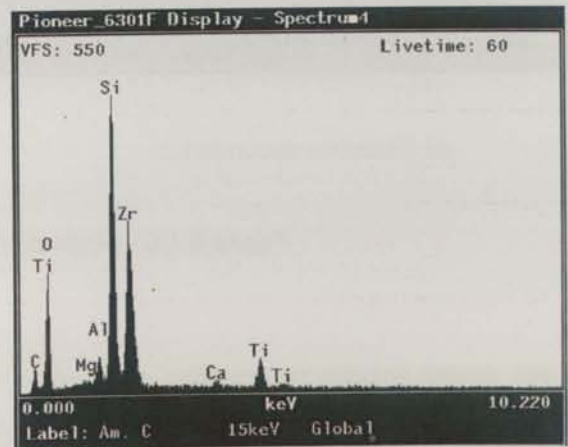


Figura 6.129 – Espectro de composição química da moldação cerâmica que esteve em contacto com a amostra C (depressão da figura 6.132).

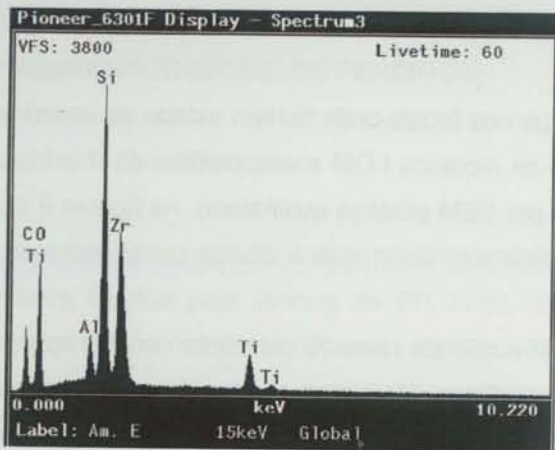


Figura 6.130 – Espectro de composição química da moldação cerâmica que esteve em contacto com a amostra E – esmalte brilhante amarelo.

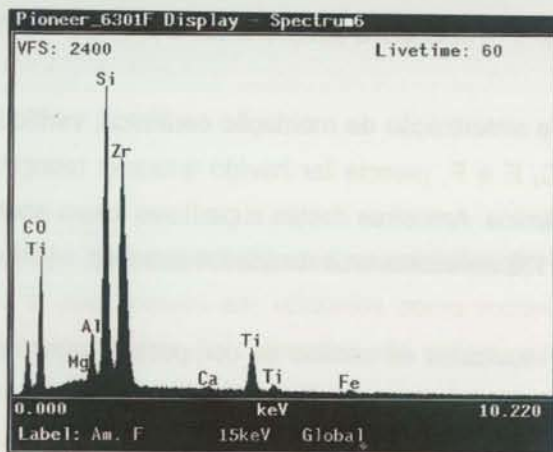
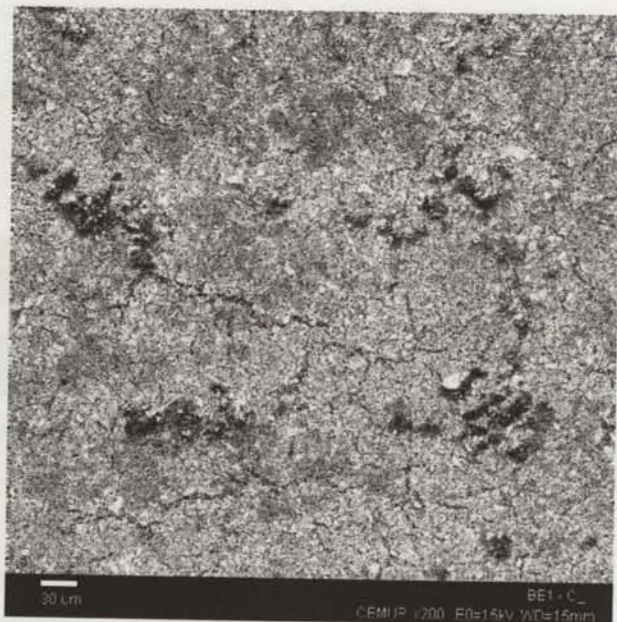


Figura 6.131 – Espectro de composição química da moldação cerâmica que esteve em contacto com a amostra F – tinta celulósica preta.



a) Electrões secundários.



b) Electrões rectrodifundidos.

Figura 6.132 – Aspecto da superfície da amostra C.

Através destes ensaios preliminares pode então constatar-se que as duas tintas que parecem deixar vestígios na superfície das moldações, o que prejudica como é evidente a sua qualidade superficial, são as constituídas por esmalte acrílico vermelho e tinta celulósica preta. Esses vestígios podem ser resultantes da reacção entre as tintas e o ligante. Realizar a análise destes ensaios através de técnicas de análise de superfícies poderá ser mais específica e demonstrativa da existência ou não de reacção.

Capítulo 7

FABRICO DE FERRAMENTAS METÁLICAS

RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.2 ENSAIOS DE FUNDIÇÃO PARA DETERMINAR A INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE VAZAMENTO

7.2.1 Descrição dos ensaios

Nos ensaios de fundição utilizaram-se moldações cerâmicas obtidas com as condições de processamento apresentadas na tabela 7.1, seleccionadas tendo em conta os resultados apresentados e discutidos no capítulo anterior.

Tabela 7.1 – Condições de processamento das moldações cerâmicas utilizadas nos ensaios de variação das temperaturas de pré aquecimento da moldação cerâmica e de vazamento da liga metálica.

Composição da mistura e granulometria (Mistura M) tabela 6.3 e figura 6.21	60% de silicato de zircónio (abaixo de 180 µm) 30% de aluminossilicatos (entre 180 e 1180 µm) 10% de rutilo (abaixo de 75 µm)
Ligante	Silicato de etilo hidrolisado – Hidrólise nº1 (tabela 6.1) (TES 40 da Wacker)
Proporção ligante/agregado cerâmico (Kg)	1 / 7,5
Condições de mistura:	
Tempo de mistura (s)	180
Velocidade de mistura (rpm)	1850
Agente gelificante	Hidróxido de amónia a 2,5% 1,7% em peso em relação ao ligante
Temperatura ambiente (°C)	18-20
Humidade (%)	50-60
Estabilização	Ignição - logo após desmoldação
Sinterização:	Atmosfera oxidante
Temperatura (°C)	1050
Tempo (h)	2

O tempo de gelificação utilizado foi determinado com base nas equações apresentadas na tabela 6.11, para os vários valores de temperatura ambiente que se verificaram no decorrer dos ensaios e para uma quantidade fixa de catalisador (1,7% em peso face ao ligante - y). Através das fórmulas apresentadas nesta tabela, para uma temperatura ambiente de 18 °C ($y = 3,6 x^{-0,3}$), o tempo de gelificação (x) deverá ser de 12,2 minutos e para uma temperatura de 22 °C ($y = 3,2 x^{-0,3}$) deverá ser de 8,2 minutos. Para a temperatura ambiente de 20 °C, considerou-se o tempo de gelificação intermédio entre estes dois e que é de 10 minutos.

Utilizou-se a liga de Cu-Be C 82 800 (com cerca de 2,75% de Be e 0,8% de Co), adquirida à NGK Berylco, Alemanha, cuja composição química, determinada por espectrometria de emissão e de fluorescência de raios X, é a seguinte:

- Zn - 0,013
- Fe < 0,002
- Ni - 0,007
- Si - 0,25
- Al < 0,005
- Be - 2,83
- Co - 0,78
- Cu – Restante

Com efeito, tendo em conta o que foi referido no capítulo 4 esta liga é, de entre todas as ligas de fundição de Cu-Be a mais adequada para a obtenção de ferramentas metálicas por vazamento em moldações cerâmicas e posterior tratamento térmico, atendendo a que o seu elevado teor em Be diminui a temperatura de vazamento e, conseguem-se propriedades mecânicas mais elevadas por tratamento térmico de envelhecimento. A existência de Co na composição química é benéfica já que este elemento promove a afinção do grão durante o vazamento, impede o seu crescimento durante a homogeneização e reduz a possibilidade de ocorrer o sobreenvelhecimento. A presença de Si é também vantajosa pois este elemento faz aumentar a fluidez do metal no estado líquido.

Para determinar qual a influência das condições de vazamento, variação da temperatura de vazamento e da temperatura de pré aquecimento da moldação cerâmica, nas várias características das ferramentas metálicas, definiram-se duas peças tipo, conforme se descreveu nas figuras 5.8 e 5.9 (páginas 174 a 176). Sobre moldações cerâmicas idênticas às da figura 5.8 d), realizaram-se ensaios com as condições descritas na tabela 7.2, tendo em atenção as características de vazamento da liga C 82 800 com cerca de 2,8 % de Be (indicadas no capítulo 4, tabela 4.6, página 151) – temperaturas de vazamento para peças finas entre 1040 e 1150 °C e para peças espessas entre 965 e 1040 °C. Teoricamente, os melhores resultados em termos de reprodução de pormenores devem conseguir-se com as mais altas temperaturas de pré aquecimento das moldações cerâmicas e temperaturas de vazamento, pois o metal mantém-se fluído durante mais tempo. Daí as elevadas temperaturas utilizadas. Contudo, a utilização de temperaturas de vazamento muito elevadas não é aconselhável pois podem ocorrer perdas de Be, o que além de ser prejudicial em termos de saúde dos operadores, faz com que as propriedades mecânicas obtidas nas ferramentas metálicas após tratamento térmico não sejam tão elevadas (se o teor em Be diminuir).

Tabela 7.2 – Condições de vazamento utilizadas para obtenção de peças em moldações cerâmicas idênticas às da figura 5.8, por vazamento de uma liga comercial com cerca de 2,8% de Be.

Temperatura de vazamento (°C)	Temperatura de pré-aquecimento da moldação cerâmica (°C)
1050	700
1030	700
1020	700
1010	700
1050	600
1040	600
1025	600
1015	600
1050	25

Os provetes obtidos foram controlados dimensionalmente. Os resultados da variação dimensional em função da temperatura de pré aquecimento das moldações cerâmicas e da temperatura de vazamento da liga metálica, não apresentaram uma tendência clara de variação, talvez devido ao facto dos provetes serem pequenos (60 x 40 x 30 mm) e, por isso, em termos percentuais as variações dimensionais não se notarem. Atendendo a este facto, estes resultados não são apresentados. Outra hipótese para explicar estes resultados é o facto de as variações dimensionais poderem ser camufladas por folgas originadas na operação de desmoldação manual (é difícil exercer uma força uniforme em todo o modelo ao mesmo tempo).

Realizaram-se então ensaios com diferentes condições de vazamento, conforme se descreve na tabela 7.3, sobre moldações cerâmicas de maiores dimensões, idênticas às apresentadas na figura 5.9 f) e g), cavidades e buchas, utilizando a mesma liga de Cu-Be (com cerca de 2,8% de Be e 0,8% de Co).

Tabela 7.3 - Condições de vazamento utilizadas para produzir ferramentas protótipo (cavidades e buchas da figura 5.9) por vazamento de uma liga com 2,8% de Be e 0,8% de Co.

Temperaturas de vazamento (°C)	Temperaturas de pré-aquecimento das moldações cerâmicas (°C)
1030	25
1010*, 1020*, 1030	150
1010, 1020, 1030	300
1010, 1020, 1030	450
1010, 1020, 1030	600

Nota: As condições assinaladas com * não serão consideradas nos resultados obtidos, atendendo a que o metal não conseguiu preencher correctamente as moldações cerâmicas.

Sobre as ferramentas metálicas obtidas foram realizados ensaios para avaliar a influência das temperaturas de vazamento do metal e de pré-aquecimento das moldações cerâmicas na:

- Reacção metal vazado – moldação cerâmica,
- Variação dimensional (face ao modelo em silicone),
- Rugosidade,
- Variação da estrutura metalográfica da liga vazada,
- Variação da composição química do metal vazado, e
- Capacidade de reprodução de pormenores.

7.2.2 Resultados obtidos

As ferramentas obtidas com as condições de vazamento de:

- Temperatura de vazamento 1010 °C, Temperatura de pré-aquecimento 150 °C, e
- Temperatura de vazamento 1020 °C, Temperatura de pré-aquecimento 150 °C,

originaram ferramentas com muitos defeitos (falta de definição de pormenores e de enchimento), conforme se mostra nas figuras 7.1 e 7.2 (ferramentas de boa qualidade são mostradas nas figuras 7.8 a 7.14). Por esta razão estes ensaios não foram considerados como válidos, podendo desde já concluir-se que estas condições de vazamento não permitem a obtenção de ferramentas metálicas por vazamento da liga C 82 800 (2,8% de Be) em moldações cerâmicas.



Figura 7.1 – Ferramenta metálica obtida nas seguintes condições de vazamento: temperatura de vazamento 1010 °C e temperatura de pré-aquecimento da moldação cerâmica 150 °C. Ausência de definição de pormenores devido ao arrefecimento rápido do metal.



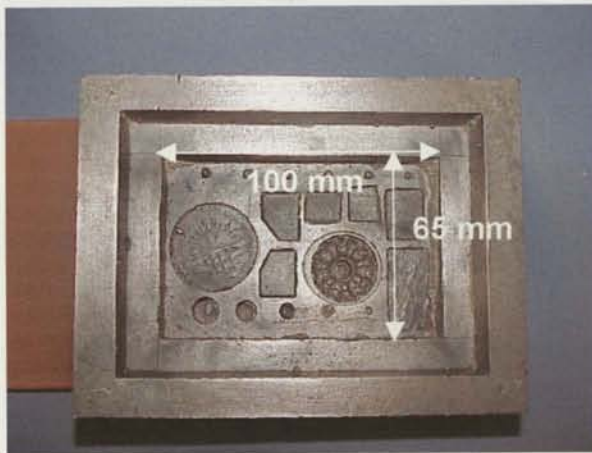
Figura 7.2 – Ferramenta metálica obtida nas seguintes condições de vazamento: temperatura de vazamento 1020 °C e temperatura de pré-aquecimento da moldação cerâmica 150 °C. Ausência de definição de pormenores devido ao arrefecimento rápido do metal.

7.2.2.1 Reacção entre metal vazado e moldação cerâmica

Não se verificou em qualquer vazamento a existência de reacção química entre o metal vazado e a moldação cerâmica, já que as ferramentas metálicas apresentaram sempre, após desmoldação, um aspecto muito limpo e brilhante.

7.2.2.2 Variações dimensionais

As peças obtidas foram medidas segundo as dimensões indicadas na figura 7.3. Os modelos em silicone e as moldações cerâmicas foram também controlados dimensionalmente, antes do vazamento. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 7.4.



a) Cavidade



b) Bucha

Figura 7.3 – Indicação das dimensões medidas nas peças, obtidas a partir dos modelos mostrados na figura 5.9.

Tabela 7.4 – Variações dimensionais (em %) verificadas nas cotas de 65 e 100 mm (média de 5 valores medidos sobre cavidades e buchas vazadas nas mesmas condições) em função da temperatura de pré aquecimento da moldação cerâmica e de vazamento do metal. Verifica-se em todas as situações a ocorrência de contracção, tanto do modelo em silicone para a moldação cerâmica como desta para a ferramenta metálica final.

Modelo (silicone) / Moldação cerâmica											
Temperatura de Pré-aquecimento (°C)											
	25	150	300			450			600		
Temp.de vaz. (°C)	1030	1030	1010	1020	1030	1010	1020	1030	1010	1020	1030
65 mm	-0.06	-0.13	-0.04	-0.41	-0.03	-0.37	-0.03	-0.16	-0.27	-0.33	-0.09
100 mm	-0.17	-0.31	-0.31	-0.41	-0.29	-0.75	-0.09	-0.27	-0.65	-0.72	-0.43
Moldação cerâmica / Ferramenta metálica											
Temperatura de Pré-aquecimento (°C)											
	25	150	300			450			600		
Temp.de vaz. (°C)	1030	1030	1010	1020	1030	1010	1020	1030	1010	1020	1030
65 mm	-0.96	-1.19	-0.62	-1.36	-1.14	-1.47	-1.08	-0.61	-0.54	-0.97	-0.79
100 mm	-1.17	-1.29	-1.39	-1.47	-1.51	-1.55	-1.50	-1.49	-1.38	-1.48	-1.41
Modelo (silicone) / Ferramenta metálica											
Temperatura de Pré-aquecimento (°C)											
	25	150	300			450			600		
Temp.de vaz. (°C)	1030	1030	1010	1020	1030	1010	1020	1030	1010	1020	1030
65 mm	-1.02	-1.32	-0.66	-1.76	-1.17	-1.84	-1.11	-0.77	-0.81	-1.30	-0.87
100 mm	-1.33	-1.60	-1.70	-1.87	-1.80	-2.30	-1.59	-1.76	-2.03	-2.19	-1.84

7.2.2.3 Rugosidade

A variação dos diversos parâmetros de rugosidade com a variação das condições de vazamento é apresentada na tabela 7.5.

Tabela 7.5 – Variação dos parâmetros de rugosidade (Ra , Rzi , $Rz_{máx}$) em função das diferentes condições de vazamento.

Temperatura de pré-aquecimento (°C) / Temperatura de vazamento (°C)	Ra (μm)	Rzi (μm)	$Rz_{máx}$ (μm)
25/1030	1,52	10,3	16,52
150/1030	1,36	9,06	14,4
300/1010	1,32	9,56	12,14
300/1020	1,48	9,5	14,8
300/1030	1,06	8,6	14,22
450/1010	1,56	10,02	15,38
450/1020	1,93	11,68	20,4
450/1030	1,67	10,88	21,26
600/1010	1,14	11,1	26,22
600/1020	1,19	7,88	11,36
600/1030	1,31	9,66	21,24

7.2.2.4 Estrutura metalográfica

Após vazamento determinou-se a dureza das amostras obtidas e realizou-se a análise macro e micrográfica para verificar se as diferentes condições de vazamento utilizadas originavam diferentes estruturas metalográficas (que seriam responsáveis por diferenças nas propriedades). Como se verificou que a estrutura metalográfica de todas as amostras era a mesma tanto a nível de macroestrutura (tamanho de grão) como de microestrutura (constituintes presentes), seleccionaram-se apenas algumas imagens (figuras 7.4 a 7.7) para representar todas as outras. Os resultados dos ensaios de dureza apresentam-se na tabela 7.6. As condições de preparação, ataque e observação utilizadas foram as descritas no capítulo 5, ponto 5.3.7.3, página 171.

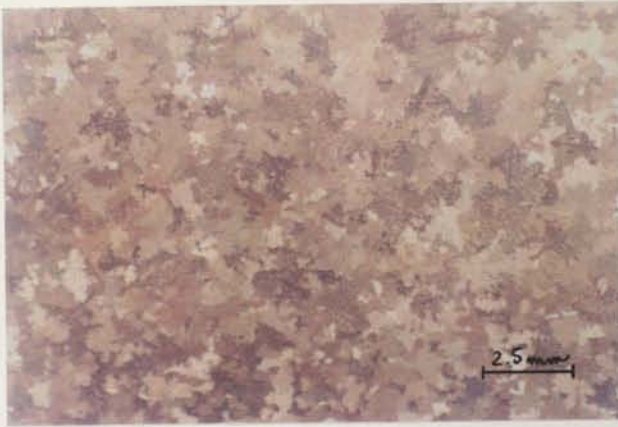


Figura 7.4 – Macroestrutura de amostra obtida após vazamento em moldação cerâmica: pré aquecimento - 300 °C e temperatura de vazamento - 1030 °C. Ampliação 5x.



Figura 7.5 – Macroestrutura de amostra obtida após vazamento em moldação cerâmica: pré aquecimento - 600 °C e temperatura de vazamento - 1020 °C. Ampliação 5x.

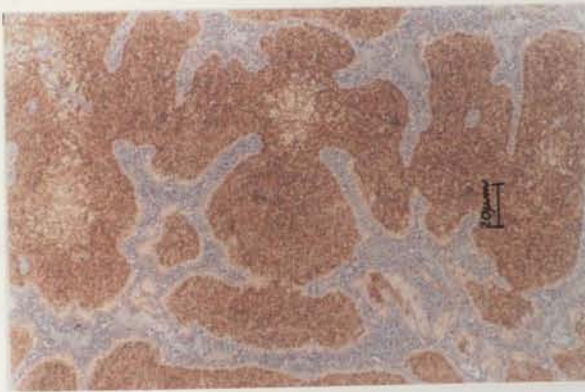


Figura 7.6 – Microestrutura de amostra obtida após vazamento em moldação cerâmica: pré aquecimento - 300 °C e temperatura de vazamento - 1030 °C. Ampliação 300x.



Figura 7.7 – Microestrutura de amostra obtida após vazamento em moldação cerâmica: pré aquecimento - 450 °C e temperatura de vazamento - 1010 °C. Ampliação 300x.

Tabela 7.6 – Valores de dureza HB de amostras em Cu-Be obtidas com diferentes condições de vazamento (temperaturas de vazamento e de pré aquecimento). A dureza não variou significativamente em função das condições de vazamento.

Temp. de pré-aquecimento (°C)	Temp. de vazamento (°C)	Dureza (HB)
25	1030	157
150	1030	169
300	1010	158
	1020	165
	1030	164
450	1010	156
	1020	153
	1030	156
600	1010	167
	1020	155
	1030	158

7.2.2.5 Composição química da liga vazada

A composição química da liga vazada nas diferentes condições foi analisada por espectrometria de emissão. Não se verificaram alterações significativas de composição química em função das condições de vazamento, comparando com a composição nominal já indicada. Estes resultados são apresentados no anexo II. Não ocorreu nenhuma diminuição muito significativa das quantidades dos elementos químicos principais (Be, Co e Si).

7.2.2.6 Capacidade de reprodução de pormenores

Todas as ferramentas metálicas obtidas foram analisadas através de lupa estereoscópica para verificar se conseguiam ou não reproduzir os pormenores do modelo (figura 5.9 a), página 176). Apresentam-se nas figuras 7.8 a 7.15 alguns exemplos. As ferramentas metálicas mostradas nas figuras 7.11 a 7.14 tem um aspecto mais baço do que as das figuras 7.8 a 7.10 atendendo a que não foram fotografadas logo após vazamento, tendo ocorrido alguma oxidação. Posteriormente, foram limpas com granalha e por isso é que ficaram com aspecto que se vê nas figuras 7.11 a 7.14. É de salientar que apesar de não se ter conseguido obter ferramentas com as condições de: temperatura de vazamento 1010 °C, temperatura de pré-aquecimento 150 °C, e temperatura de vazamento 1020 °C, temperatura de pré-aquecimento 150 °C, com um acréscimo de 10 °C, na temperatura de vazamento já é possível obter

ferramentas por este processo, com a moldação cerâmica pré aquecida a 150 °C (figura 7.8) ou mesmo com a moldação cerâmica à temperatura ambiente.

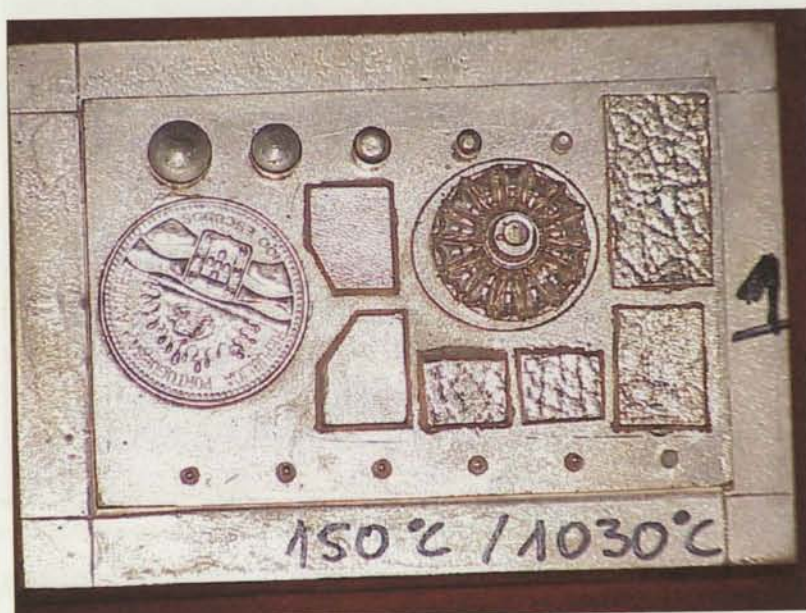


Figura 7.8 – Ferramenta metálica obtida nas seguintes condições de vazamento: Temperatura de pré-aquecimento da moldação cerâmica - 150 °C e temperatura de vazamento da liga de Cu-Be - 1030 °C. Pormenores bem reproduzidos e aspecto brilhante.



Figura 7.9 – Ferramenta metálica obtida nas seguintes condições de vazamento: Temperatura de pré-aquecimento da moldação cerâmica - 300 °C e temperatura de vazamento da liga de Cu-Be - 1010 °C. Pormenores bem reproduzidos e aspecto brilhante.



Figura 7.10 – Ferramenta metálica obtida nas seguintes condições de vazamento: Temperatura de pré-aquecimento da moldação cerâmica - 300 °C e temperatura de vazamento da liga de Cu-Be - 1030 °C. Pormenores bem reproduzidos.



Figura 7.11 – Ferramenta metálica obtida nas seguintes condições de vazamento: Temperatura de pré-aquecimento da moldação cerâmica - 450 °C e temperatura de vazamento da liga de Cu-Be - 1020 °C. Pormenores bem reproduzidos.



Figura 7.12 – Ferramenta metálica obtida nas seguintes condições de vazamento: Temperatura de pré-aquecimento da moldação cerâmica - 600 °C e temperatura de vazamento da liga de Cu-Be - 1030 °C. Pormenores bem reproduzidos.

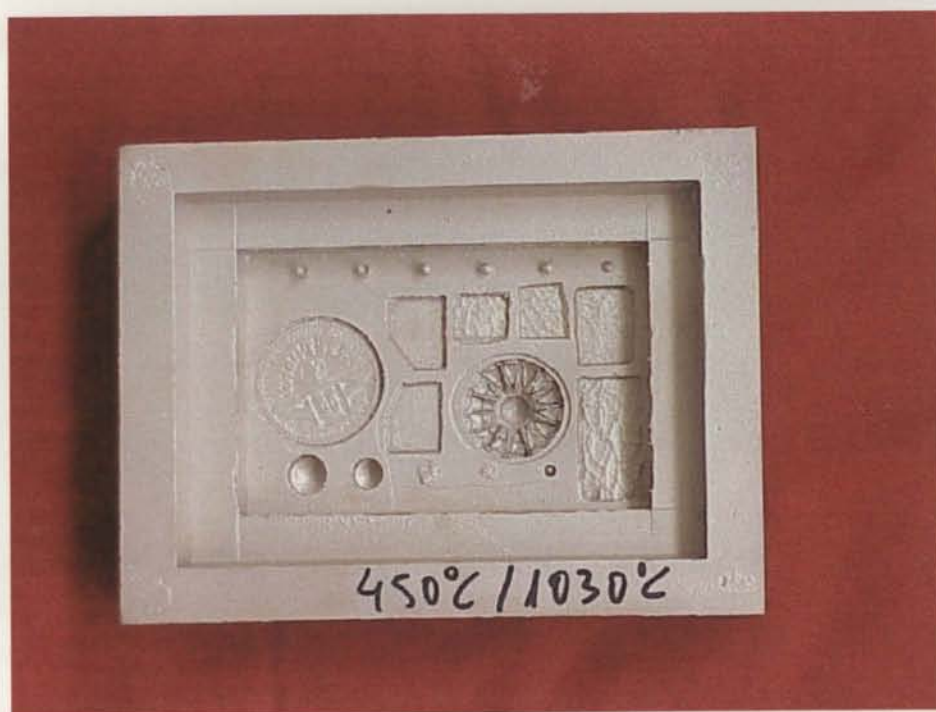


Figura 7.13 – Ferramenta metálica obtida nas seguintes condições de vazamento: Temperatura de pré-aquecimento da moldação cerâmica - 450 °C e temperatura de vazamento da liga de Cu-Be - 1030 °C. Pormenores bem reproduzidos.



Figura 7.14 – Ferramenta metálica obtida nas seguintes condições de vazamento: Temperatura de pré-aquecimento da moldação cerâmica - 600 °C e temperatura de vazamento da liga de Cu-Be - 1020 °C. Pormenores bem reproduzidos.



Figura 7.15 – Pormenores da reprodução da pele (couro) do modelo da figura 5.9, nas ferramentas das figuras anteriores.



Figura 7.16 – Pormenor da reprodução da moeda do modelo da figura 5.9, página 175/176.



Figura 7.17 – Pormenor da reprodução de esquina viva do modelo da figura 5.9, página 175/176.

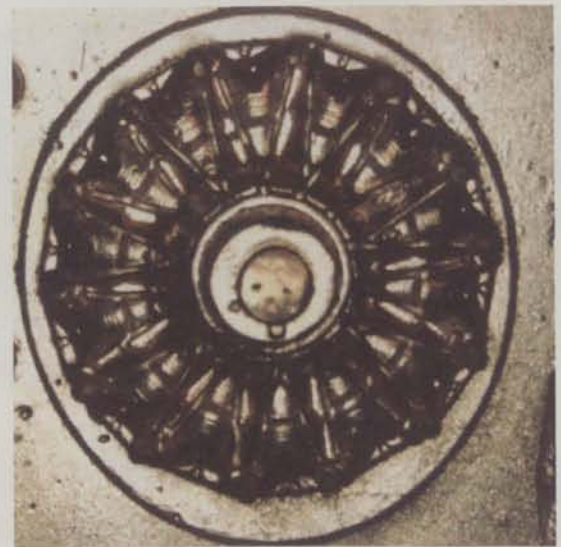


Figura 7.18 – Pormenor da reprodução do motor do modelo da figura 5.9, página 175/176.

7.2.2.7 Determinação do coeficiente de expansão térmico linear da mistura cerâmica e da liga de Cu-Be utilizada

Através da realização de ensaios dilatométricos obtiveram-se os valores reais dos coeficientes de expansão térmica linear da mistura cerâmica ($\alpha_{c \text{ medido}}$) utilizada (figura 7.19) e da liga de Cu-Be C 82 800 ($\alpha_{Cu-Be \text{ medido}}$) (figura 7.20). O coeficiente de expansão térmico linear corresponde ao declive das rectas, determinadas através de uma aproximação linear, realizada sobre os dados recolhidos no ensaio dilatométrico (aumento do comprimento do provete em função do aumento de temperatura – linha a tracejado dos gráficos das figuras 7.19 e 7.20), a dividir pelo comprimento inicial do provete ensaiado (40,55 mm (valor médio) para os provetes da mistura M e 50,61 mm (valor médio) para os provetes da liga de Cu-Be C 82 800). Até 800 °C a mistura cerâmica não sofre qualquer transformação alotrópica, pois o declive da recta mantém-se constante.

Os coeficientes de expansão térmica linear são de:

- $4,34 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, para a mistura cerâmica M ($\alpha_{c \text{ medido}}$), e de
- $21,29 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, para a liga de Cu-Be C 82800 ($\alpha_{Cu-Be \text{ medido}}$).

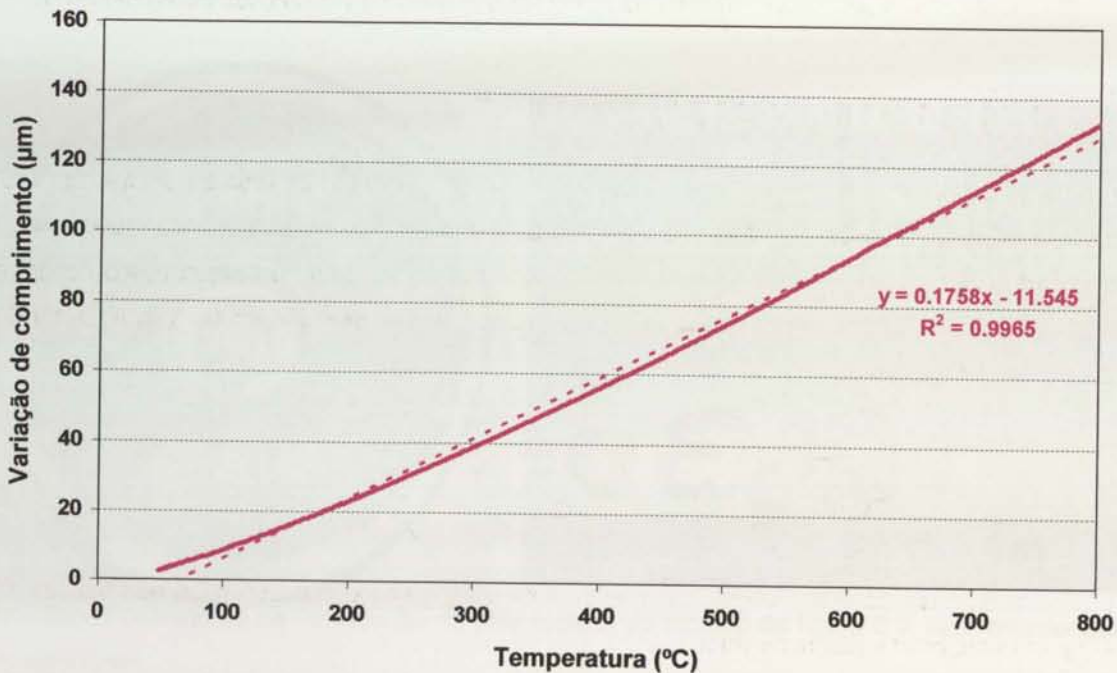


Figura 7.19 – Ensaio dilatométrico da mistura cerâmica utilizada para obtenção das moldações cerâmicas. A linha a cheio representa a correlação linear e a a tracejado os dados recolhidos no ensaio.

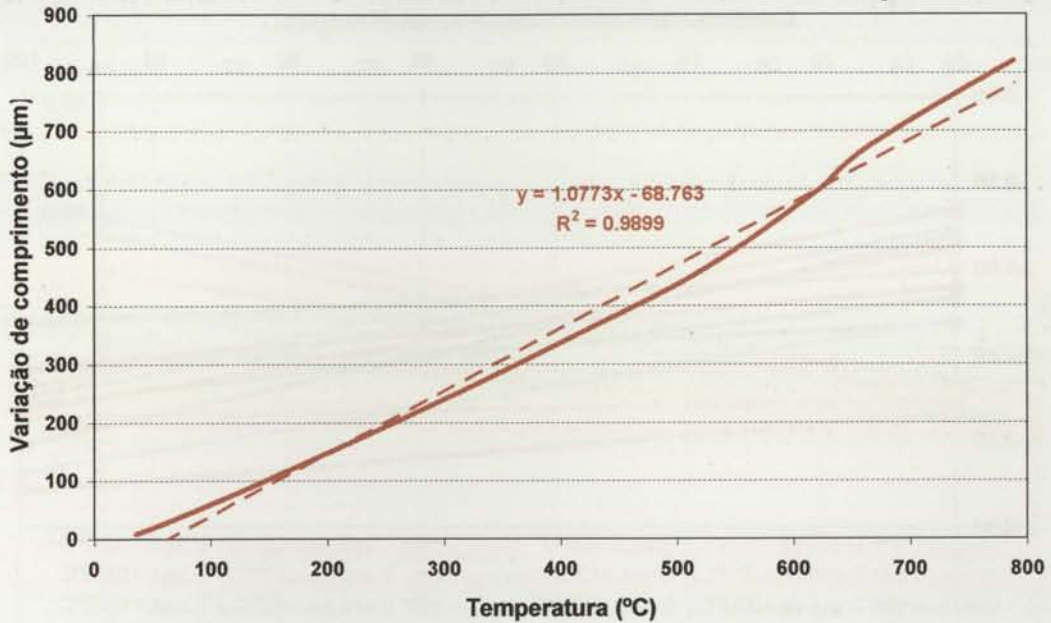


Figura 7.20 – Ensaio dilatométrico da liga de Cu-Be C 82 800 (com 2,8% de Be e 0,8% de Co). A linha a cheio representa a correlação linear e a a tracejado os dados recolhidos no ensaio.

7.2.3 Discussão dos resultados – ensaios de fundição (variação das condições de vazamento)

7.2.3.1 Reacção entre metal vazado e moldação cerâmica

A inexistência de qualquer reacção entre metal e cerâmica, comprovada através de análise por MEV, e pelo aspecto limpo e brilhante que todas as ferramentas metálicas apresentaram após vazamento, leva a concluir que a produção de moldações cerâmicas com as condições de processamento descritas na tabela 7.1 (página 288), pode ser usada com segurança pois estas não reagem com as ligas de Cu-Be testadas, durante o vazamento e a solidificação.

7.2.3.2 Variações dimensionais

Com os dados apresentados na tabela 7.4, realizaram-se os gráficos apresentados nas figuras 7.21 a 7.23 e que correspondem, respectivamente a:

- Variação dimensional em percentagem do modelo em silicone para a ferramenta metálica,
- Variação dimensional em percentagem do modelo em silicone para a moldação cerâmica, e
- Variação dimensional em percentagem da moldação cerâmica para a ferramenta metálica.

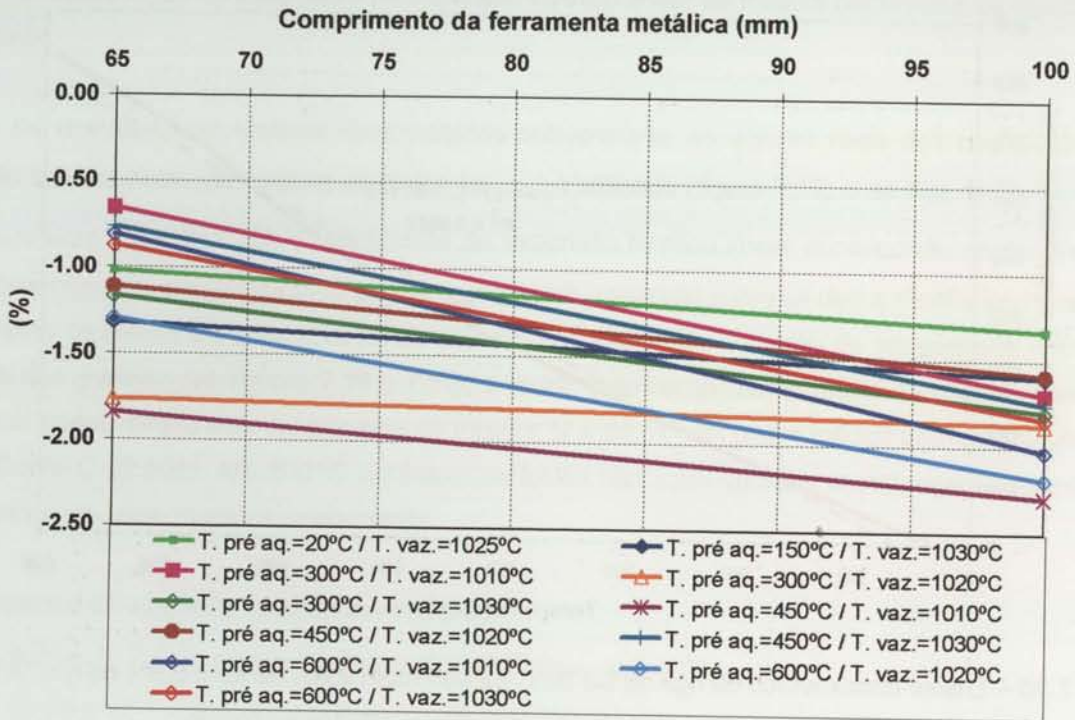


Figura 7.21 – Variação dimensional em percentagem – modelo (silicone)/ferramenta metálica.

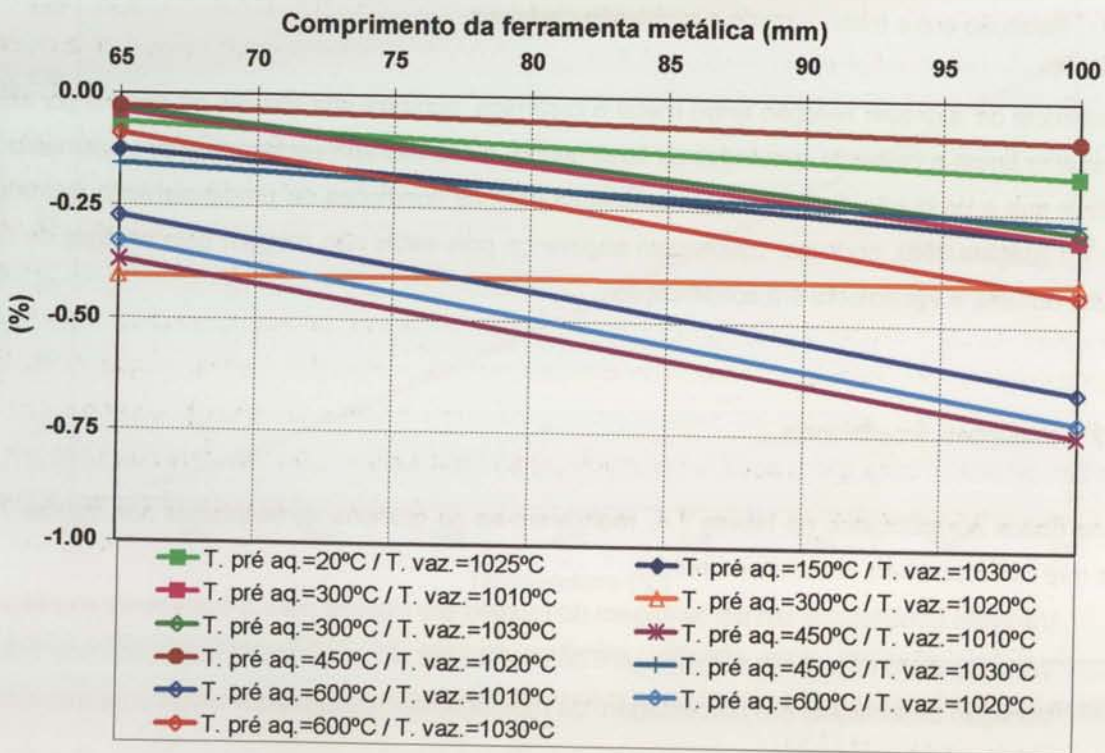


Figura 7.22 – Variação dimensional em percentagem – modelo (silicone)/moldação cerâmica.

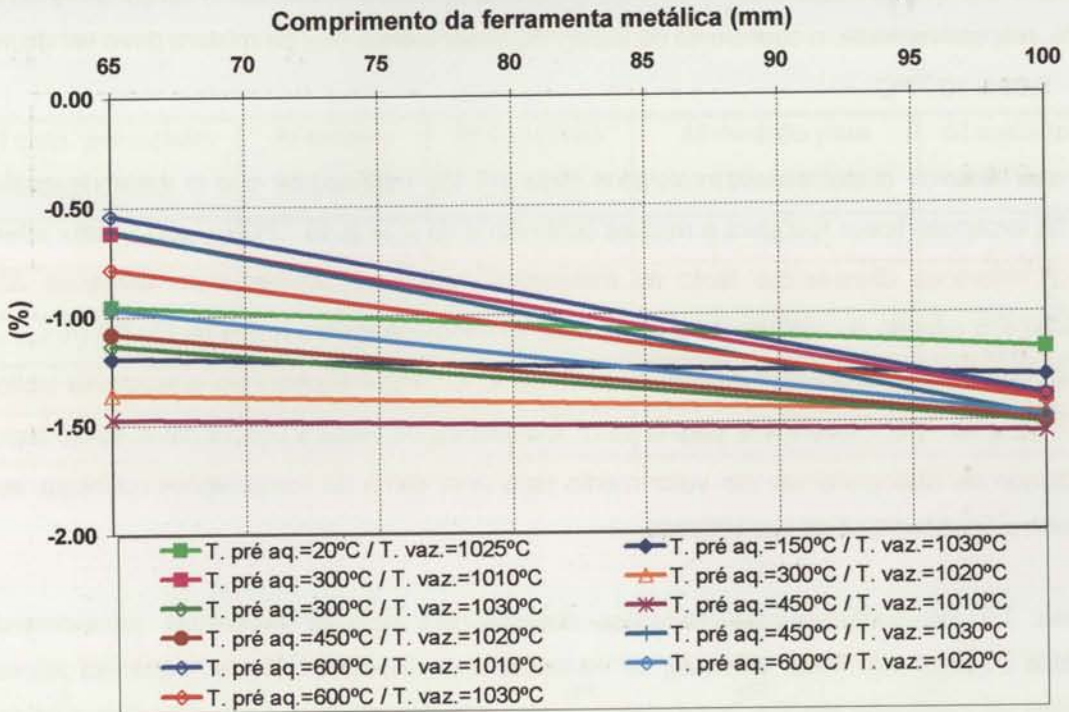


Figura 7.23 – Variação dimensional em percentagem – moldação cerâmica/ferramenta metálica.

Analisando as figuras 7.21 a 7.23 verifica-se que do modelo em silicone para a moldação cerâmica e desta para a ferramenta metálica ocorre sempre uma contracção. Não é possível relacionar a influência das condições de vazamento usadas nas variações dimensionais, já que não se verifica uma tendência clara da influência das temperaturas de pré aquecimento da moldação e de vazamento do metal nas variações dimensionais. Os resultados apresentados nestas figuras apresentam uma certa dispersão, situando-se no entanto, entre -0,66 e -1,8%, com um valor médio de -1,15% para a dimensão de 65 mm e entre -1,33 e -2,30%, com um valor médio de -1,82% para a dimensão de 100 mm (variação total do modelo para a ferramenta metálica). Estes resultados são estranhos, já que tratando-se de variações em percentagem, deveriam ser iguais e não variar com a dimensão. Pensa-se que poderão ser causadas por erros na operação de desmoldação. Atendendo à estrutura ainda pouco consistente da moldação cerâmica após gelificação (mas antes da estabilização - queima), parecida com borracha vulcanizada, qualquer distorção na desmoldação por aplicação não uniforme da força, vai reflectir-se nas dimensões finais e poderá ser a responsável por estes resultados das variações dimensionais.

A previsão das variações dimensionais pode basear-se no seguinte: os valores teóricos dos coeficientes de expansão térmica linear (α_l) dos materiais cerâmicos são:

- Rutilo – $7,55 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
- Zircão – $4,95 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
- Molochite - $4,44 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

Atendendo a que estes componentes entram na composição da mistura cerâmica nas proporções de 10, 60 e 30%, respectivamente, o coeficiente de expansão linear teórico (α_{ct}) da mistura deve ser de:

- $5,06 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$

Através dos ensaios dilatométricos realizados (figura 7.19) verificou-se que o valor do coeficiente térmico de expansão linear real para a mistura cerâmica é de $4,34 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ($\alpha_{c \text{ medido}}$), valor inferior ao teórico. A diferença deve-se ao facto as moldações cerâmicas apresentarem cerca de 32% de porosidade. Em relação ao coeficiente de expansão térmico linear para a liga de Cu-Be ($\alpha_{Cu-Be \text{ medido}}$), verifica-se que o determinado por dilatometria - $21,29 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ é superior ao indicado na bibliografia ($\alpha_{Cu-Be t} = 17 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ - tabela 4.6, página 151). A diferença de valores poderá dever-se ao facto de o valor indicado na bibliografia ser um valor médio para uma gama de composições químicas, sendo o valor obtido o característico da liga utilizada.

Na tabela 7.7 apresentam-se as variações dimensionais teóricas esperadas (considerando os coeficientes de expansão linear teóricos), as variações reais esperadas (considerando os valores dos coeficientes de expansão térmica linear determinados por dilatometria) e as variações medidas nas dimensões de 65 e 100 mm (média dos três valores verificados para as três temperaturas de vazamento). Estes cálculos baseiam-se no facto de o metal contrair durante o arrefecimento e de a moldação cerâmica dilatar por efeito do pré aquecimento. Com os dados da tabela 7.7 construiu-se o gráfico da figura 7.24. Para determinar os valores apresentados na tabela 7.7 utilizaram-se as seguintes expressões:

$$\Delta l_{\text{teórico}} = \alpha_{ct} \times \Delta T_p - \alpha_{Cu-Be t} \times \Delta T_s \quad (7.1)$$

$$\Delta l_{\text{esperado}} = \alpha_{c \text{ medido}} \times \Delta T_p - \alpha_{Cu-Be \text{ medido}} \times \Delta T_s \quad (7.2)$$

Sendo:

$\Delta l_{\text{teórico}}$ - Variação dimensional teórica

$\Delta l_{\text{esperado}}$ - Variação dimensional esperada

α_{ct} - Coeficiente de expansão térmico linear da mistura cerâmica teórico

$\alpha_{c \text{ medido}}$ - Coeficiente de expansão térmico linear da mistura cerâmica medido por dilatometria

$\alpha_{Cu-Be t}$ - Coeficiente de expansão térmico linear da liga C 82 800 teórico

$\alpha_{Cu-Be \text{ medido}}$ - Coeficiente de expansão térmico linear da liga C 82 800 medido por dilatometria

ΔT_p - Diferença de temperatura entre a temperatura de pré aquecimento da moldação cerâmica e a temperatura ambiente

ΔT_s - Diferença de temperatura entre a temperatura de solidus da liga C 82 800 (835 °C) e a temperatura ambiente

Tabela 7.7 – Variações dimensionais (em %) teóricas, esperadas e medidas, para as dimensões de 65 e 100 mm.

ΔT (Temp. pré aquec. – Temp. amb.)	Δl teórico (%) (7.1)	Δl esperado (%) (7.2)	Δl medido para 65 mm (%)	Δl medido para 100 mm (%)
0	-1,38	-1,72	-1,02	-1,33
125	-1,31	-1,67	-1,32	-1,60
275	-1,24	-1,61	-1,20	-1,79
425	-1,16	-1,54	-1,24	-1,88
575	-1,09	-1,47	-0,99	-2,02

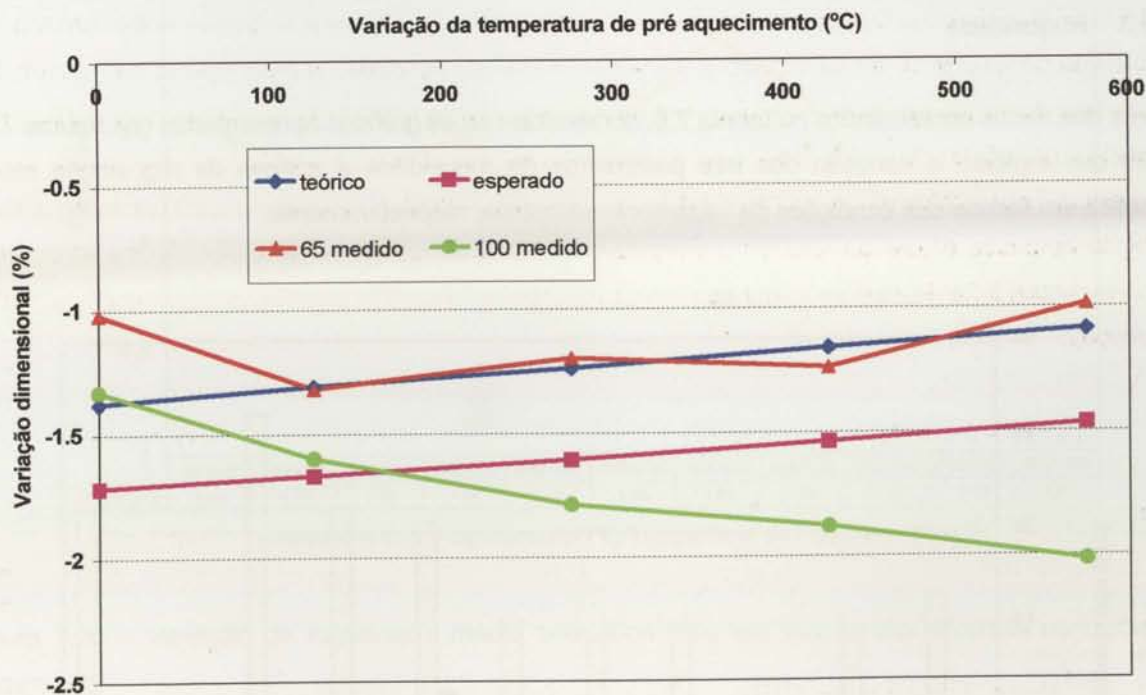


Figura 7.24 – Comparação entre variações dimensional teórica, esperada e medida nas dimensões de 65 e 100 mm, em função da temperatura de pré aquecimento.

Pela análise da tabela 7.7 e da figura 7.24 verifica-se que para qualquer das temperaturas de pré aquecimento a contração medida na dimensão de 65 mm é inferior à esperada estando próxima dos valores teóricos, enquanto que para a dimensão de 100 mm isso só se verifica até $\Delta T = 125$ °C. A partir daí a diferença passa a ser maior ultrapassando grandemente a contração esperada.

Pensa-se que as diferenças verificadas na globalidade se podem dever a factores que não tem a ver directamente com a contracção durante o arrefecimento, mas devidas a problemas na desmoldação que foi feita manualmente. A realização desta operação é muito delicada, sendo extremamente difícil garantir que manualmente se aplica uma força uniforme em todas as zonas da moldação. Se as forças laterais aplicadas aquando da desmoldação deformarem a moldação de um valor fixo e igual em todas as direcções (aumentando-as), o seu efeito na diminuição relativa (%) das dimensões por contracção, torna-se menor (em valor absoluto) para menores dimensões (caso da dimensão de 65 mm).

Ensaio a decorrer no INEGI no âmbito de outro trabalho de investigação que estão a utilizar um equipamento de desmoldação automática, recentemente adquirido, revelaram que realizando automaticamente a desmoldação a diferença entre as variações dimensionais previstas e as medidas são pequenas.

7.2.3.3 Rugosidade

Através dos dados apresentados na tabela 7.5, construíram-se os gráficos apresentados nas figuras 7.25 e 7.26 que indicam a variação dos três parâmetros de rugosidade e apenas da rugosidade média aritmética em função das condições de vazamento utilizadas, respectivamente.

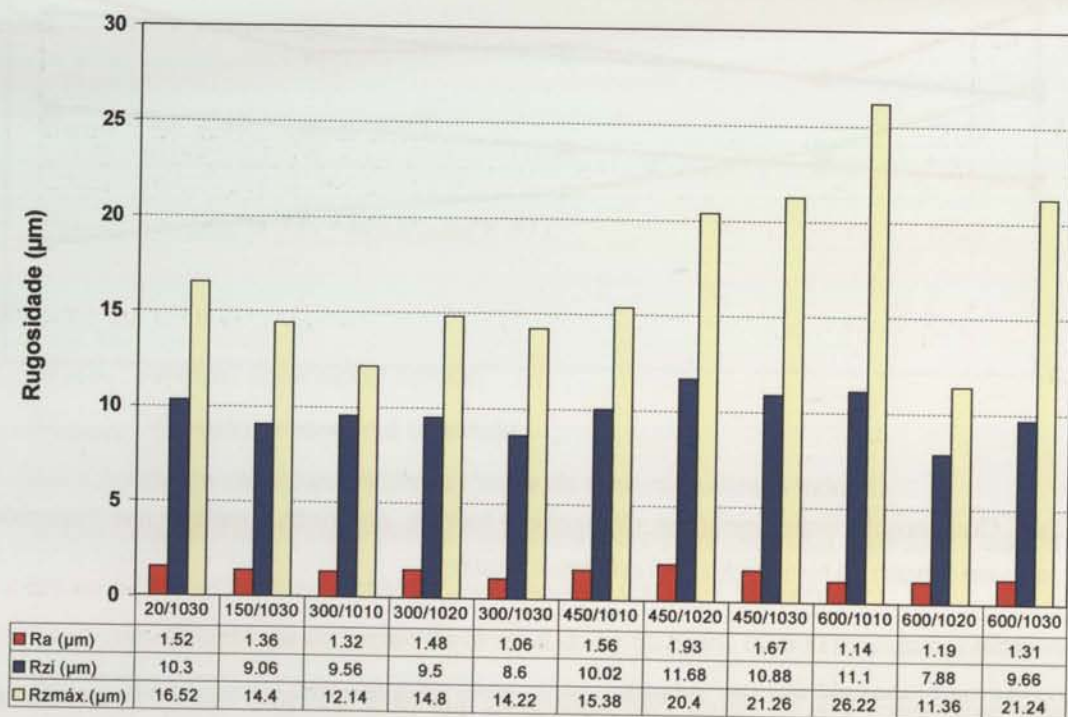


Figura 7.25 – Variação dos diversos parâmetros de rugosidade em função das diversas condições de vazamento (Temperatura de pré-aquecimento da moldação cerâmica (°C)/temperatura de vazamento do metal (°C)).

Verifica-se que a rugosidade média aritmética varia muito pouco com a variação das condições de vazamento, apresentando como valor médio 1,41 μm (com um valor máximo de 1,96 μm e mínimo de 1,06 μm). Os valores de Ra mais baixos verificam-se para o binómio temperatura de vazamento de 1030 $^{\circ}\text{C}$ e temperatura de pré aquecimento da moldação cerâmica de 300 $^{\circ}\text{C}$. A Rzi também varia pouco, sendo todos os valores medidos, relativamente próximos. Em relação ao Rzmáx verifica-se alguma dispersão de resultados para as temperaturas de pré aquecimento de 450 e 600 $^{\circ}\text{C}$. No entanto essa variação não parece relevante para a qualidade global das superfícies obtidas, já que os valores de Ra são, para estas temperaturas, bastante baixos.

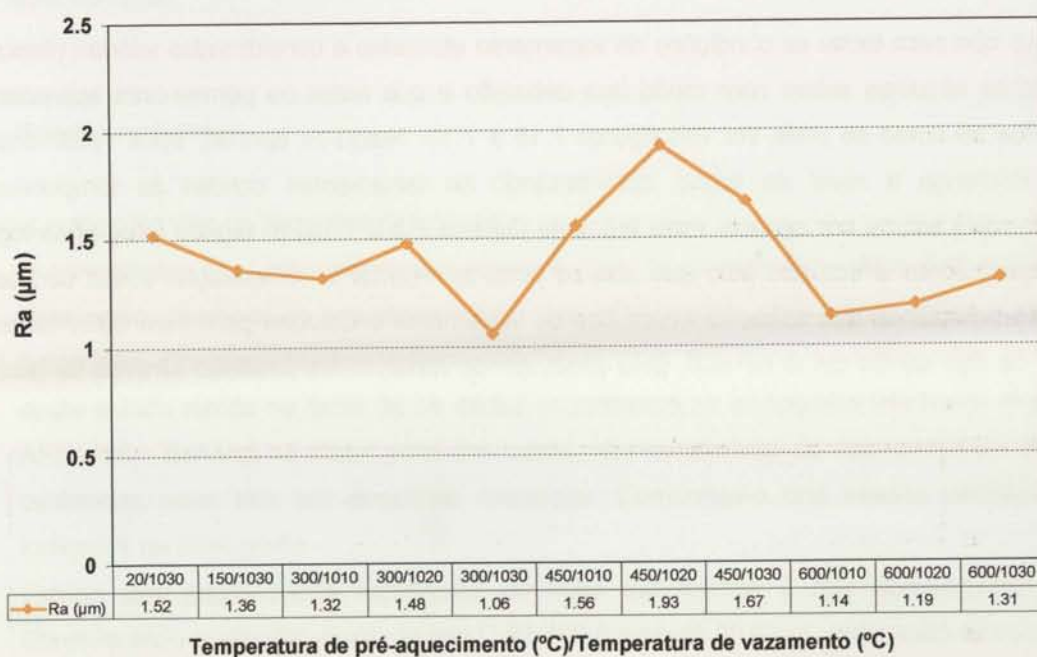


Figura 7.26 – Variação da rugosidade média aritmética (Ra) em função das diversas condições de vazamento.

7.2.3.4 Estrutura metalográfica

A pequenez da variação na dureza observada na tabela 7.6 em função das condições de vazamento ensaiadas indica que a estrutura metalográfica das ferramentas metálicas obtidas nas diversas condições de temperatura de pré aquecimento e de vazamento, não deve variar significativamente de umas para as outras. Na realidade não se verificaram diferenças, conforme se mostra nas figuras 7.4 a 7.7.

7.2.3.5 Composição química da liga vazada

A utilização de diferentes temperaturas de vazamento e, conseqüentemente a necessidade de utilizar temperaturas mais elevadas de fusão, poderá provocar alguma alteração da composição química da liga por perda de Be, apesar das temperaturas utilizadas estarem dentro do que recomenda a bibliografia. Verificou-se, no entanto, que as temperaturas de fusão e vazamento utilizadas não provocaram alterações a nível da composição química da liga vazada, tal como se pode constatar pela análise da tabela do anexo II.

7.2.3.6 Capacidade de reprodução de pormenores

Verificou-se que para todas as condições de vazamento utilizadas e consideradas válidas (descritas na tabela 7.3) as esquinas saíam com muito boa definição e que todos os pormenores apareciam bem reproduzidos tal como se pode ver nas figuras 7.15 a 7.18. Notou-se apenas, após vazamento, uma pequena diferença a nível do brilho, apresentando as ferramentas obtidas às temperaturas de vazamento mais baixas um aspecto mais brilhante (figuras 7.8 a 7.10) (o registo fotográfico logo após desmoldação não foi efectuado pelo que não se pode apresentar a comparação dessa constatação). Pode então concluir-se que todas as condições de vazamento ensaiadas permitem obter ferramentas metálicas na liga de Cu-Be C 82 800, pelo processo de fundição de precisão através de moldações cerâmicas.

7.3 TRATAMENTO TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO POR PRECIPITAÇÃO EM VÁRIAS LIGAS DE Cu-Be

7.3.1 Introdução

A realização do tratamento térmico de envelhecimento por precipitação em ferramentas metálicas para injeção de plástico tem como objectivo principal aumentar-lhes a resistência mecânica (neste trabalho avaliada pela dureza) o que lhes confere uma resistência ao desgaste mais elevada e consequentemente, maior durabilidade. Atendendo a estas razões revela-se extremamente importante determinar quais as condições de tempo e temperatura do tratamento térmico capazes de originar as durezas mais elevadas.

7.3.2 Ensaios realizados

Os ensaios realizados têm os seguintes objectivos:

- Determinação das propriedades mecânicas que se conseguem obter por variação dos tratamentos térmicos de homogeneização e envelhecimento após vazamento em moldações cerâmicas. Comparação dos valores obtidos com os indicados na bibliografia. O interesse deste estudo reside no facto de os dados encontrados na bibliografia (Harkness et al., 1990; AFS, 1984; Berylco) na maior parte dos casos, não se referirem ao vazamento em moldações cerâmicas, mas sim em coquilhas metálicas. Comparação dos valores obtidos com os indicados na bibliografia.
- Estudo das propriedades mecânicas de ligas alternativas à liga comercial C 82 800. Considerando o elevado custo da liga C 82 800 (cerca de 30 €/kg), realizaram-se ensaios com o intuito de desenvolver uma liga (liga TM) de preço mais acessível mas que por tratamento térmico possa ficar com propriedades semelhantes às da liga C 82 800. Por outro lado, atendendo a que a reciclagem de materiais é um assunto de grande interesse pretende-se também com este estudo avaliar qual a viabilidade de utilizar restos de coquilhas em ligas de Cu-Be obtidas por maquinagem (em fim de vida) no fabrico de novas ferramentas por fundição de precisão, tentando obter, por tratamento térmico, as mesmas propriedades mecânicas que os produtos de conformação plástica - placas utilizadas na maquinagem de coquilhas cuja dureza após laminagem é de 220 HB.

A liga C 82 800 é uma liga comercial (adquirida à NGK Berylco), a liga TM foi concebida no INEGI – CETECOFF utilizando restos de contactos eléctricos da indústria electrónica misturados com liga mãe (com cerca de 4% de Be). O objectivo da utilização desta liga é avaliar se o efeito do Ni se pode comparar ao efeito do Co, presente na liga C 82 800, tal como foi descrito no capítulo 4. A liga CIFIAL foi obtida por fusão de coquilhas utilizadas para vazamento de latões (torneiras e ferragens), obtidas por

maquinagem, em desuso. Esta última liga tem na sua composição química Co e Ni. A tabela 7.8 compara as composições químicas das três ligas utilizadas.

Tabela 7.8 – Composição química das três ligas de Cu-Be utilizadas nos ensaios de variação dos tratamentos térmicos.

Composição química (% em peso)			
	Liga C 82 800	Liga TM	Liga CIFIAL
Zn	0,013	0,055	0,008
Fe	<0,002	0,026	0,088
Ni	0,007	0,313	1,220
Si	0,250	0,052	0,045
Al	<0,005	0,055	0,011
Be	2,830	1,530	0,652
Co	0,780	-	0,990

Sobre estas três ligas realizaram-se os tratamentos térmicos de homogeneização e envelhecimento descritos na tabela 7.9. As condições utilizadas nestes tratamentos térmicos foram seleccionadas tendo em conta as indicações da bibliografia para ligas de composição química idêntica, indicadas no capítulo 4 (ASM, 1986; Berylco, Harkness et al., 1990), ponto 4.2.3., figura 4.3, página 143 para a liga CIFIAL, figura 4.4, página 143 para a liga TM e figura 4.5, página 144 para a liga C 82 800.

Tabela 7.9 – Temperaturas e duração dos tratamentos térmicos de homogeneização e envelhecimento realizados sobre amostras das três ligas de Cu-Be.

Tratamento térmico	Homogeneização	Envelhecimento	
	Temp. (°C)/Tempo (h)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Liga C82800	800/3	315	1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15
		345	1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15
		370	1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15
		425	1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15
	Não se efectuou.	315	1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15
		345	1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15
		370	1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15
		425	1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15
Liga TM	800/3	315	1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15
		345	1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15
		370	1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15
		425	1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15
	Não se efectuou.	315	1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15
		345	1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15
		370	1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15
		425	1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15
Liga CIFIAL	925/4	370	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10
		410	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10
		480	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10
		540	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10

7.3.3 Resultados obtidos

7.3.3.1 Dureza em função do tratamento térmico

Sobre amostras com os tratamentos térmicos indicados na tabela 7.9, foram realizados ensaios de dureza HB tendo sido obtidos os valores apresentados nas tabelas 7.10, 7.11 e 7.12.

Tabela 7.10 – Valores de dureza em função dos tratamentos térmicos para a liga C 82 800 (2,8% de Be).

Tempo (h)	Dureza (HB)							
	Homogeneização a 800 °C/3 h				Só envelhecimento			
	Envelhecimento							
	315 °C	345 °C	370 °C	425 °C	315 °C	345 °C	370 °C	425 °C
0	205	195	195	195	172	172	172	172
1	344	400	401	427	220	239	227	252
3	385	430	440	425	251	262	300	289
5	411	432	444	387	270	253	305	289
7	421	450	432	378	257	253	290	277
9	412	439	446	365	265	243	281	284
11	424	428	442	359	272	255	304	274
13	427	439	432	356	267	252	298	269
15	434	436	428	333	258	246	280	254

Tabela 7.11 – Valores de dureza em função dos tratamentos térmicos para a liga TM (1,5% de Be).

Tempo (h)	Dureza (HB)							
	Homogeneização a 800 °C/3 h				Só envelhecimento			
	Envelhecimento							
	315 °C	345 °C	370 °C	425 °C	315 °C	345 °C	370 °C	425 °C
0	137	133	140	136	134	137	137	143
1	231	257	275	254	144	138	135	144
3	289	300	347	281	133	143	152	162
5	310	334	349	271	134	168	137	167
7	320	348	348	273	158	175	179	188
9	307	348	346	266	157	177	194	194
11	312	352	332	249	177	195	195	182
13	325	351	337	256	190	193	195	184
15	325	357	327	251	198	205	204	180

Tabela 7.12 – Valores de dureza em função dos tratamentos térmicos para a liga CIFIAL (0,7% de Be).

Tempo (h)	Dureza (HB)			
	Homogeneização a 925 °C/4 horas			
	Envelhecimento			
	370 °C	410 °C	480 °C	540 °C
0	90	90	90	90
1	118	160	162	141
2	110	177	178	153
3	123	195	186	155
4	132	201	188	152
5	136	191	193	158
6	143	191	185	152
7	158	200	191	147
8	153	196	196	158
9	165	193	184	157
10	151	182	195	156

7.3.3.2 Análise metalográfica

Também foi feita a análise da microestrutura, através de microscopia óptica, das diferentes ligas (figuras 7.26 a 7.36) ao longo dos diferentes tratamentos térmicos. Após análise de todas as amostras, por microscopia óptica constatou-se que o tempo de envelhecimento não influenciava a microestrutura. Os precipitados metaestáveis responsáveis pelo envelhecimento não se detectam por microscopia óptica, por terem dimensões muito pequenas. Por isso, só se apresenta uma microestrutura deste tratamento térmico para cada liga.



Figura 7.27 - Microestrutura da liga C 82 800 após vazamento numa moldação cerâmica. A microestrutura é constituída por fase α (dendrites de cobre de cor escura), por constituinte eutectóide $\alpha+\gamma$ (resultante da transformação eutectóide da fase β) de cor clara rodeando a fase α e por berilides (morfologia do tipo escrita chinesa de cor clara, ao centro). As berilides são partículas intermetálicas constituídas por Be e Ni e/ou Co. Ampliação 500x.

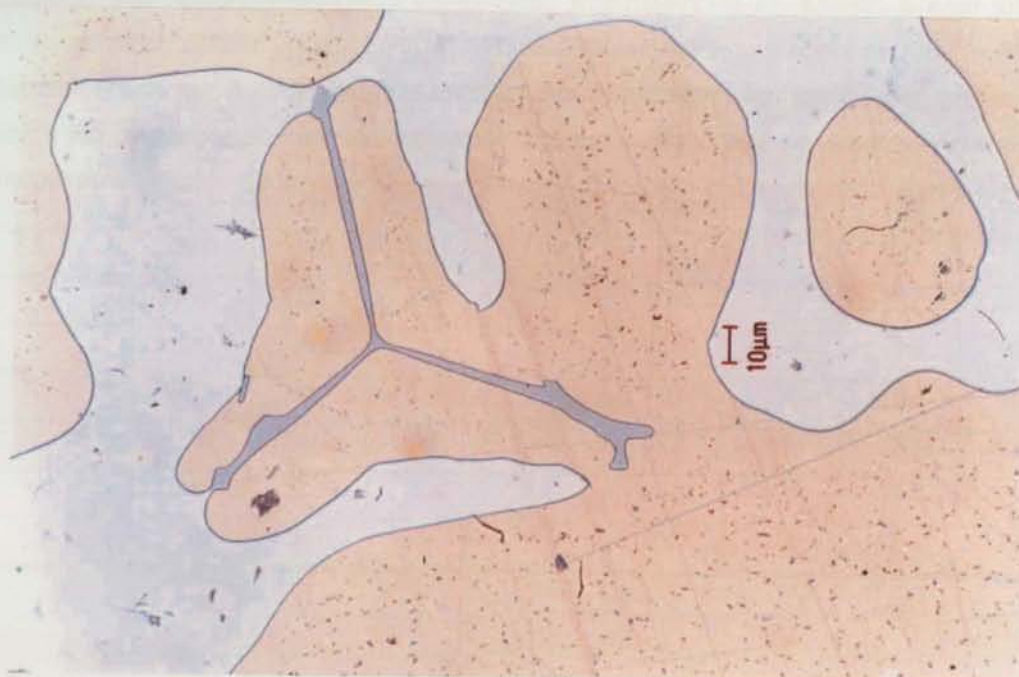


Figura 7.28 - Microestrutura da liga C 82 800 após homogeneização. Dissolução das heterogeneidades formadas durante a solidificação, visíveis na figura 7.27. Ampliação 500x.

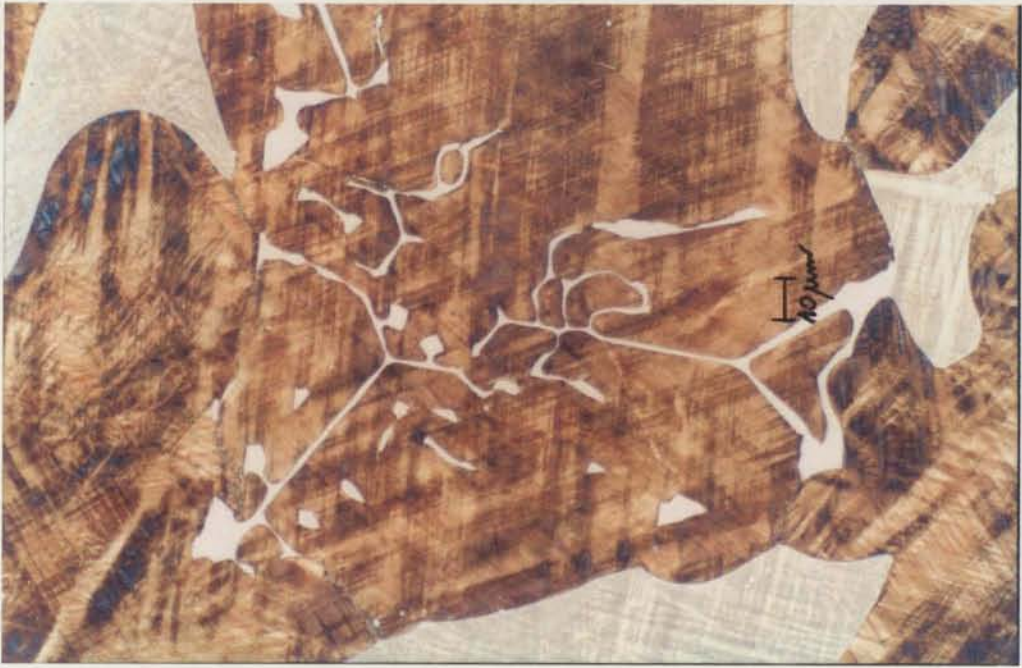


Figura 7.29 - Microestrutura da liga C 82 800 após homogeneização e envelhecimento. No estado homogeneizado e envelhecido a microestrutura das ligas de fundição de elevada resistência, pode ser distinguida do material vazado através da reacção ao ataque químico, o que se traduz pelo aparecimento de uma zona escura com estrias. Este fenómeno provocado pela precipitação metaestável origina um certo relevo superficial. Ampliação 500x.

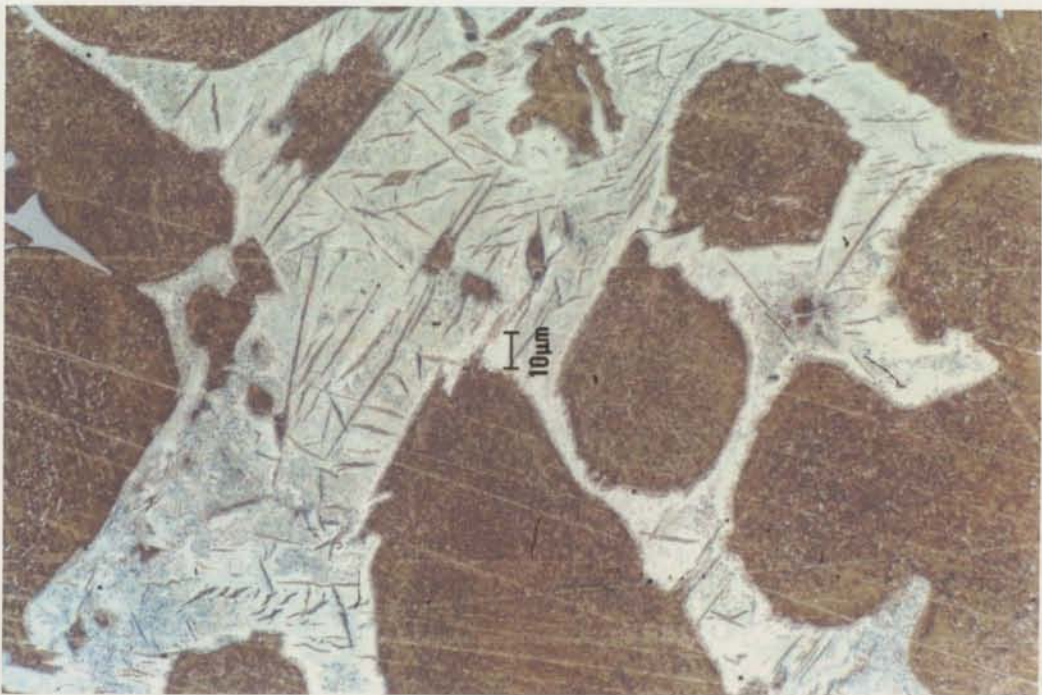


Figura 7.30 - Microestrutura da liga C 82 800 após envelhecimento (não se realizou homogeneização). Ampliação 500x.

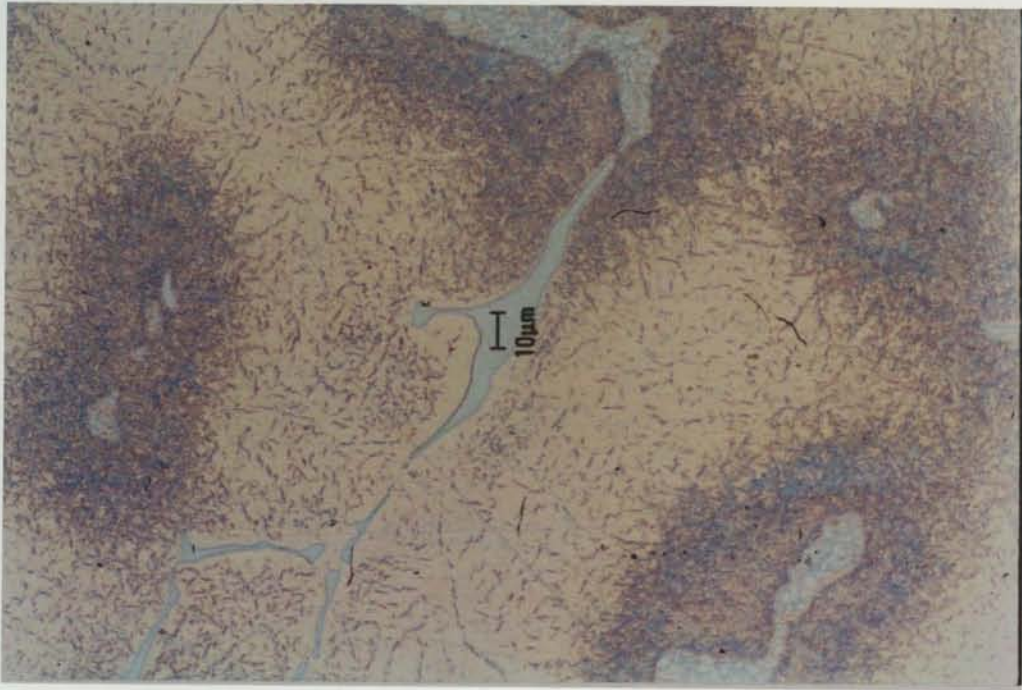


Figura 7.31 - Microestrutura da liga TM após vazamento. Elevada quantidade de fase α de cor clara e mais escura nas zonas em que rodeia o constituinte ($\alpha+\gamma$) e algumas berilides (constituente azulado ao centro). Ampliação 500x.

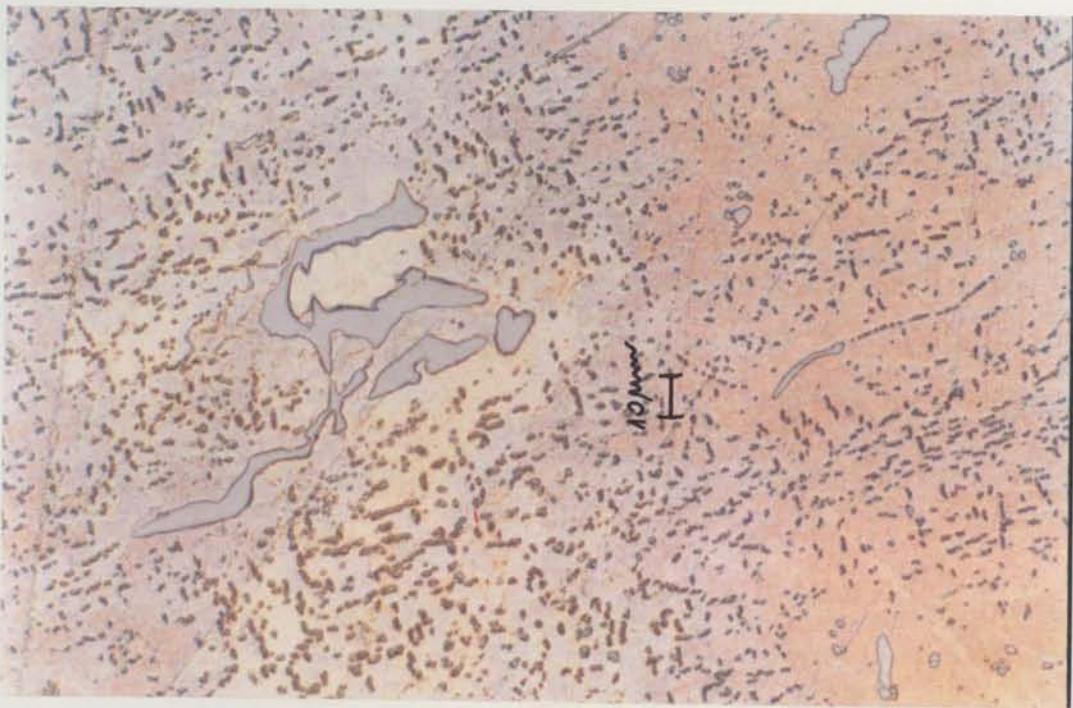


Figura 7.32 - Microestrutura da liga TM após vazamento e homogeneização. Elevada quantidade de fase α de cor clara e algumas berilides. Ampliação 500x.

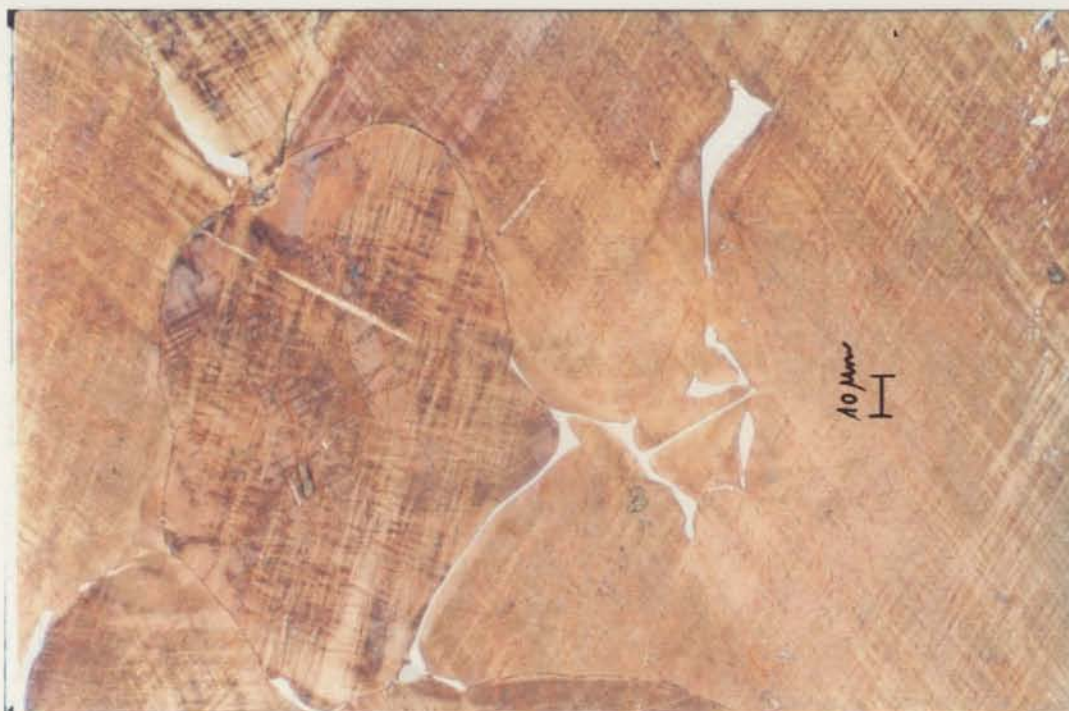


Figura 7.33 - Microestrutura da liga TM após vazamento, homogeneização e envelhecimento. A microestrutura é constituída essencialmente por fase α , com estrias, e por berilides dispersas pela matriz (cor clara). Ampliação 500x.

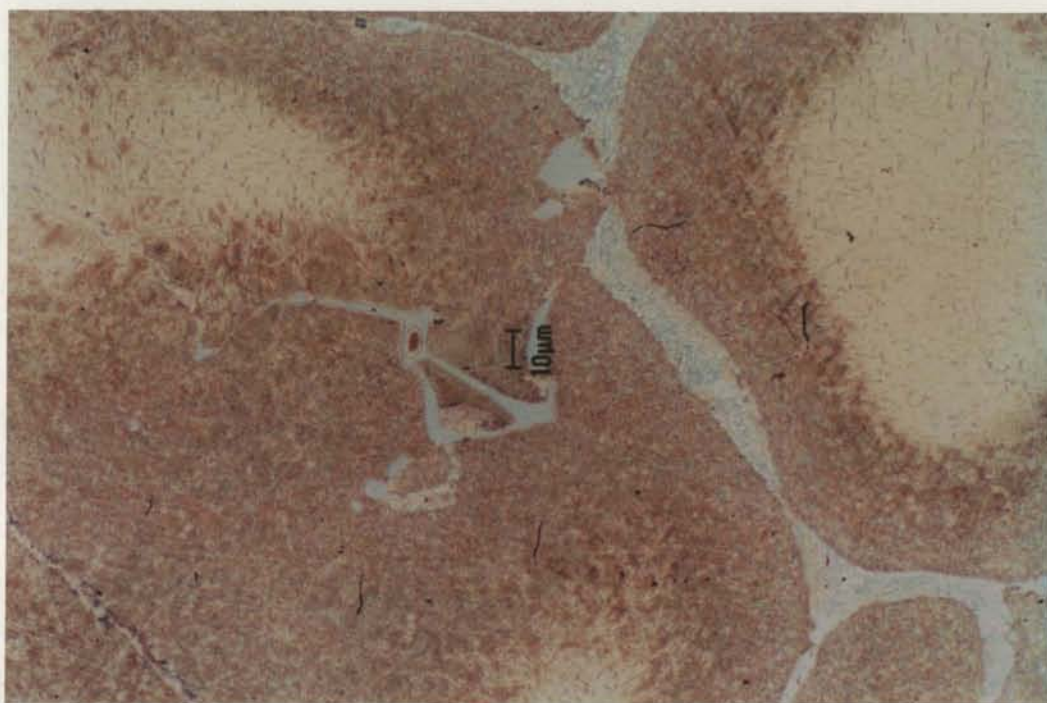


Figura 7.34 - Microestrutura da liga TM após vazamento e envelhecimento (não se realizou homogeneização). Ampliação 500x.



Figura 7.35 - Microestrutura da liga CIFIAL após vazamento. Ampliação 500x.



Figura 7.36 - Microestrutura da liga CIFIAL após vazamento e homogeneização. Não há grandes diferenças em relação à microestrutura da figura anterior. Ampliação 500x.

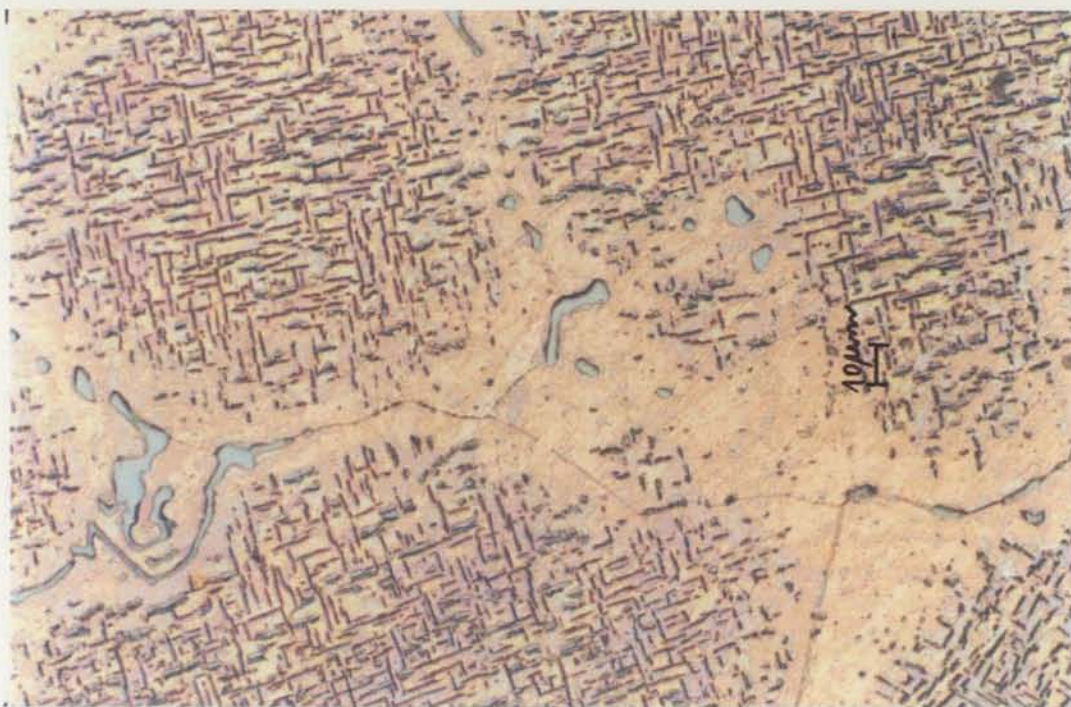


Figura 7.37 - Microestrutura da liga CIFIAL após vazamento, homogeneização e envelhecimento. Ampliação 500x.

7.3.4 Discussão dos resultados – tratamento térmico de envelhecimento por precipitação

7.3.4.1 Dureza em função do tratamento térmico

Com os resultados apresentados nas tabelas 7.10, 7.11 e 7.12, elaboraram-se os gráficos apresentados nas figuras 7.38 a 7.40. Nos gráficos das figuras 7.38 e 7.39 podem visualizar-se a dureza em função de dois tipos de tratamentos térmicos: os valores apresentados na gama mais alta de durezas correspondem aos obtidos com tratamento de homogeneização seguido de envelhecimento e os valores mais baixos de dureza verificam-se para amostras que sofreram apenas o tratamento de envelhecimento.

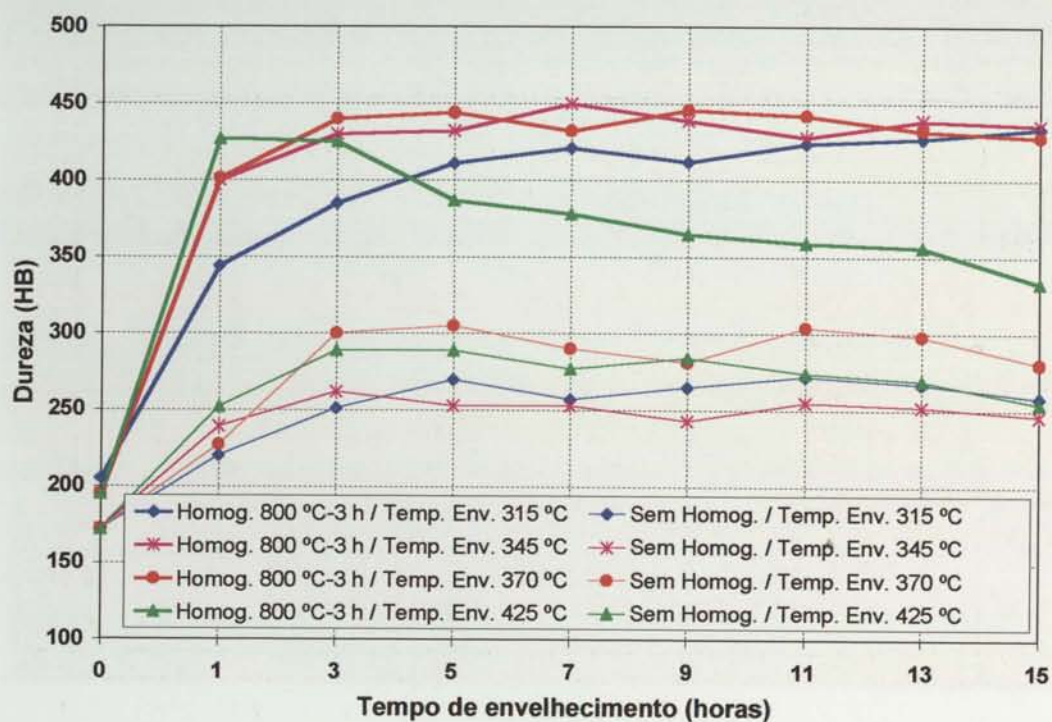


Figura 7.38 – Variação da dureza em função do tempo e da temperatura de envelhecimento para a liga C 82 800 (2,8% de Be), ensaios com e sem homogeneização.

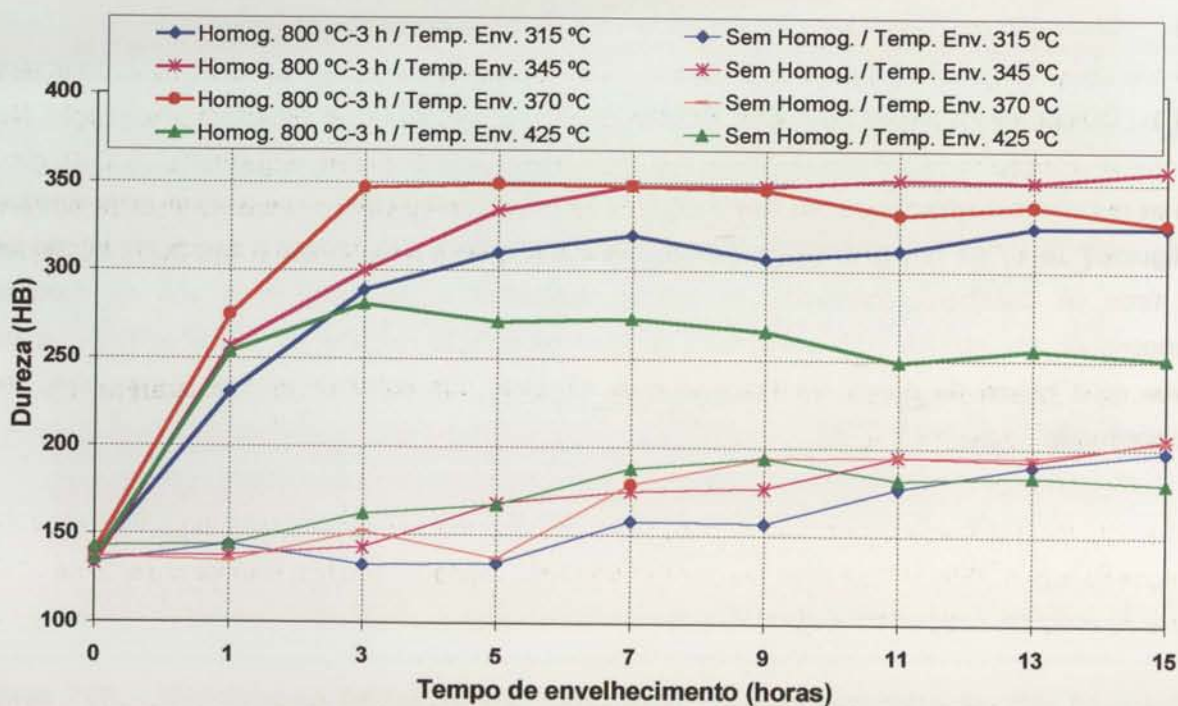


Figura 7.39 – Variação da dureza em função do tempo da temperatura de envelhecimento para a liga TM (1,5% Be), ensaios com e sem homogeneização.

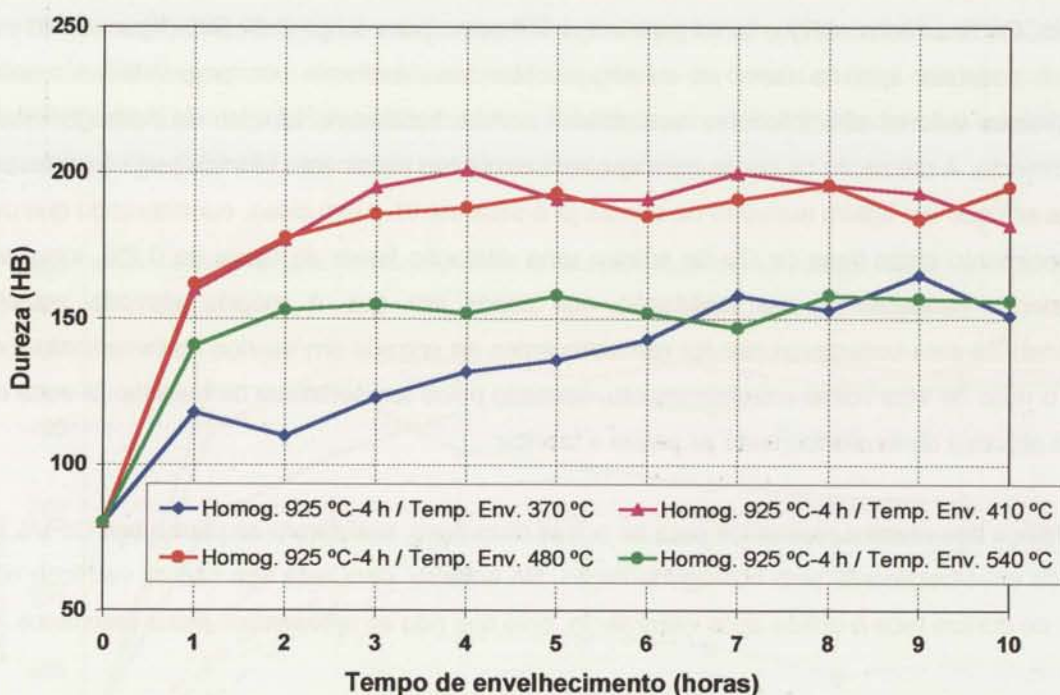


Figura 7.40 – Variação da dureza em função do tempo da temperatura de envelhecimento para a liga CIFIAL (0,7% Be).

A comparação dos gráficos das figuras 7.38 a 7.40 permite constatar que em todas as ligas, se obtém sempre um aumento de dureza por efeito do tratamento térmico de envelhecimento por precipitação. Na fase inicial do tratamento térmico verifica-se um aumento rápido da dureza seguido de estabilização. Tempos de estágio muito longos tendem a fazer baixar a dureza ocorrendo sobreenvelhecimento (por exemplo, para a temperatura de envelhecimento de 425 °C acima de 3 h, para a liga C 82 800, figura 7.38).

Para a liga C 82 800 verifica-se que o valor máximo de dureza (450HB) é obtido com uma temperatura de 345 °C e um estágio de 7 horas.

Para a liga TM a temperatura de tratamento térmico de envelhecimento que origina os valores mais elevados de dureza (350 HB) situa-se em torno dos 345 °C, sendo no entanto, este valor cerca de 20% inferior ao mais alto obtido para a liga C 82 800.

Em relação à liga CIFIAL verifica-se que a utilização de um tratamento térmico de homogeneização a cerca de 925 °C durante 4 h seguido de envelhecimento a cerca de 410 °C durante 4 a 7 h, permite obter praticamente os mesmos valores de dureza (200 HB) que os verificados nas placas maquinadas que servem para a construção de coquilhas por maquinagem (220 HB).

A bibliografia consultada refere-se frequentemente à realização do envelhecimento sem homogeneização prévia como uma possibilidade de tratamento térmico para melhoria das propriedades mecânicas. Os resultados obtidos tanto para a liga TM como para a liga C 82 800 (figuras 7.38 e 7.39), permitiram constatar que de facto se consegue obter uma melhoria nas propriedades mecânicas. Contudo, estes valores são inferiores aos obtidos com o tratamento térmico de homogeneização e envelhecimento. A utilização de peças com apenas este último tratamento térmico pode ser interessante nos casos em que um ligeiro aumento de dureza já é satisfatório. Além disso, considerando que durante o envelhecimento estas ligas de Cu-Be sofrem uma dilatação linear de cerca de 0,2%, torna-se pois extremamente vantajosa a sua realização nos casos em que é exigida elevada estabilidade dimensional. Se este tratamento não for realizado antes da entrada em serviço da ferramenta metálica corre-se o risco de esta sofrer envelhecimento, causado pelas temperaturas de trabalho (à volta de 250 °C) o que afectará dimensionalmente as peças a fabricar.

À semelhança dos ensaios realizados para as outras duas ligas, realizaram-se para a liga CIFIAL alguns ensaios de envelhecimento sem homogeneização. No entanto, para esta liga não se verificou nenhum aumento de dureza face à obtida após vazamento, pelo que não se apresentam esses resultados.

Comparando os resultados obtidos com os dados disponíveis na bibliografia para a liga C 82 800 (figura 7.41), verifica-se que são necessários estágios mais longos (cerca de 5 h) para obter os mesmos níveis de dureza (na bibliografia são indicados estágios de 1 h). Isto deve-se ao facto de nas moldações cerâmicas o arrefecimento ser mais lento do que o que se verifica nas moldações metálicas (vazamento em coquilha), o que origina uma estrutura de grão mais grosseiro e consequentemente propriedades mecânicas mais baixas.

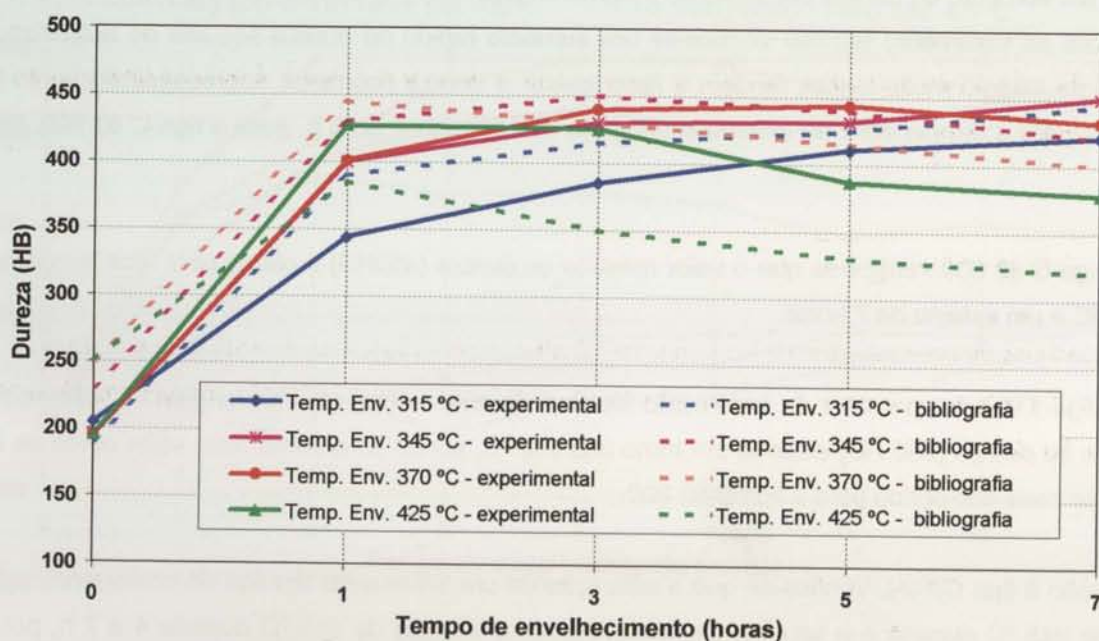


Figura 7.41 – Comparação real - bibliografia para a liga C82800.

Na generalidade, para a liga TM verifica-se que os valores de dureza não são tão elevados como os da liga C 82 800, tal como se comprova na figura 7.42 (comparação de propriedades entre a liga C 82 800 e a liga TM) para as várias temperaturas de envelhecimento (após homogeneização a 800 °C durante 3 horas, seguida de têmpera em água). No entanto, os valores de dureza obtidos são já relativamente elevados (350 HB) e por isso ferramentas metálicas fabricadas com esta liga podem ser uma alternativa muito credível à liga C 82 800, sobretudo após tratamento térmico.

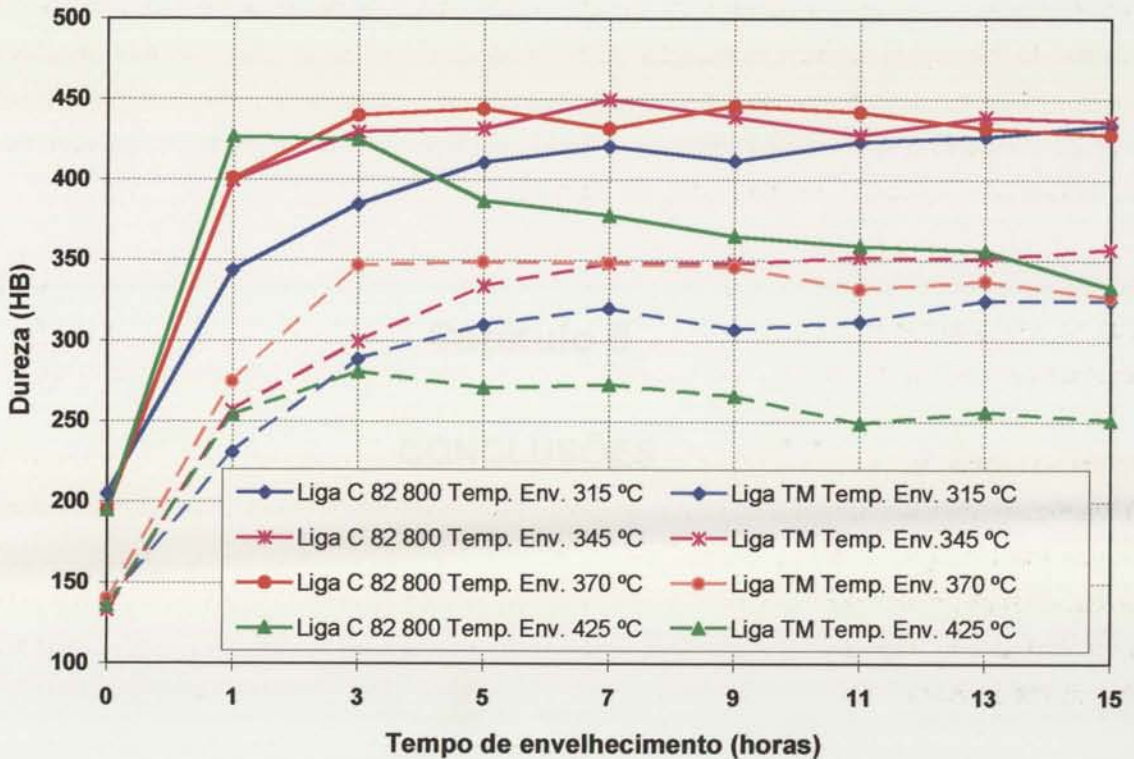


Figura 7.42 – Comparação de propriedades entre a liga C 82 800 e a liga TM obtidas com as mesmas temperaturas e tempos de envelhecimento.

7.3.4.2 Análise metalográfica

As microestruturas obtidas estão de acordo com o indicado pelo diagrama de equilíbrio das ligas de Cu-Be, após vazamento e também de acordo com as estruturas esperadas após tratamento térmico de endurecimento por precipitação.

Capítulo 8

CONCLUSÕES

Capítulo 8 – CONCLUSÕES

No fim deste trabalho pode dizer-se que o objectivo principal foi atingido:

Desenvolvimento de um processo de fabrico rápido de ferramentas metálicas por vazamento em moldações cerâmicas, tendo as ferramentas metálicas as seguintes características:

- Elevada qualidade superficial,
- Elevada capacidade de reprodução de pormenores,
- Resistência mecânica adequada para utilização no processo de fabrico de injeção de plásticos, e
- Razoável precisão dimensional.

O estudo científico de algumas variáveis envolvidas no processo permitiu tirar as seguintes conclusões:

1. Formulação da hidrólise do silicato de etilo:

A hidrólise não ocorre para formulações em que r (relação H_2O /silicato de etilo) seja igual a 1,5 (hidrólises nºs 4 e 5).

Um excesso de ácido e de água (hidrólise nº 3, página 216) face à formulação normal (hidrólise nº1), faz desencadear gelificações não controladas e por isso, pouco reprodutíveis.

Um excesso de álcool (hidrólise nº 7) origina gelificações demasiado rápidas (cerca de 2 minutos), mas apenas para teores muito elevados de catalisador o que dificulta o controle da gelificação.

O tempo de gelificação (hidrólises nºs 1, 2 e 6) aumenta em função de:

- Diminuição do teor em água,
- Diminuição da concentração de ligante (silicato de etilo),
- Aumento da quantidade de catalisador ácido da hidrólise (ácido sulfúrico concentrado),
- Diminuição do teor de catalisador básico (NH_4OH a 2,5%) utilizado para acelerar as reacções de hidrólise e condensação, e
- Diminuição da temperatura ambiente.

A variação do tempo de gelificação em função da quantidade de catalisador é mais acentuada para temperaturas ambiente baixas (16 a 18 °C), do que para temperaturas elevadas (23 a 30 °C). Este facto faz com que haja necessidade de um cuidado redobrado no controlo da gelificação para baixas temperaturas, uma vez que uma pequena variação na quantidade de catalisador afecta grandemente o tempo de gelificação, podendo inviabilizar a obtenção de moldações cerâmicas com qualidade adequada.

A hidrólise realizada com 100 partes em peso de silicato de etilo com cerca de 40% de sílica, 100 partes em peso de álcool etílico industrial, 9 partes em peso de H₂O destilada e 0,2 partes em peso de catalisador (H₂SO₄) (hidrólise nº 1), foi a que apresentou menor dependência do tempo de gelificação em função da quantidade de catalisador, tendo por isso sido a seleccionada para o fabrico das moldações cerâmicas.

Para esta formulação de hidrólise, espera-se uma variação do tempo de gelificação (x) em função da quantidade de catalisador (y) do tipo $Y = a x^{-b}$, em que a e b dependem da temperatura ambiente.

2. Misturas cerâmicas: As misturas cerâmicas (descritas na tabela 6.3), permitiram seleccionar uma mistura que apresentou as melhores características em termos de:

- Distribuição de todos os tamanhos de partículas em quantidades relativamente próximas englobando partículas desde 1180 até 0 µm, o que origina o máximo preenchimento de espaços,
- Resistência mecânica mais elevada,
- Baixa rugosidade (Ra = 2,7 µm),
- Baixa porosidade (cerca de 32%), e
- Ausência de grandes fissuras superficiais,

Esta mistura (M) é constituída por 15% SZ –325 (abaixo de 45 µm), 30% SZ –200 (abaixo de 75 µm), 15% SZ Areia (entre 180 e 100 µm), 10% Mol 16/30 (entre 1180 e 600 µm), 10% Mol 30/80 (entre 600 e 180 µm), 10% Mol 50/80 (entre 300 e 180 µm), e 10% Rut –200 (abaixo de 75 µm).

3. Produção de moldações cerâmicas

Quanto mais baixa é a relação ligante/agregado cerâmico, maior é a resistência à flexão (para a proporção de 1/8 atinge-se uma resistência à flexão de 3,7 MPa). À medida que a relação aumenta, diminui a viscosidade da barbotina, dificultando a reprodução de pormenores.

A máxima resistência à flexão ocorre para um teor de catalisador de 1,7% (% em peso face ao ligante), independentemente da proporção ligante/refractário.

Sinterizações até cerca de 1050 °C praticamente não afectam a estrutura cristalina (apenas desaparece a fase anatase do TiO₂ durante a queima) não provocando variações dimensionais significativas. A partir de 1200 °C aparece a cristobalite, por transformação da sílica amorfa o que acarreta alguma expansão térmica.

A partir de 1500 °C dá-se ligação entre as partículas, por difusão, com a formação de colos.

O aumento da temperatura de sinterização de 1050 para 1500 °C, com incrementos de 150 °C, aumenta significativamente a resistência à flexão, face ao estado verde ou apenas queimado.

Para as temperaturas de sinterização de 1050 e 1200 °C, o aumento do tempo de sinterização (2 a 6 horas) não tem uma influência significativa no aumento da resistência à flexão.

As variações volumétricas (contrações) aumentam à medida que aumenta a temperatura de sinterização, sendo da ordem de 1% para temperaturas de 1200 °C e podendo atingir cerca de 7% para temperaturas de 1500 °C e tempos de sinterização de 6 h.

O tempo de sinterização afecta pouco a variação volumétrica.

Para o fabrico de moldações cerâmicas o aumento simultâneo da resistência mecânica e da variação volumétrica são conflituosos, uma vez que o aumento da resistência é desejável para facilitar o manuseamento das moldações cerâmicas e suportar a pressão de vazamento da liga metálica (sem destruição de pormenores da moldação cerâmica) mas, simultaneamente, pretende-se que a moldação cerâmica sofra variações dimensionais mínimas durante o processamento. Por outro lado, para facilitar a desmoldação, a resistência não deve ser demasiada elevada. A selecção do tempo e temperatura de sinterização é determinante nas características pretendidas das moldações cerâmicas. Para a produção de moldações cerâmicas com propriedades adequadas à obtenção de ferramentas metálicas em ligas de Cu-Be, devem-se utilizar sinterizações entre 1050 e 1200 °C durante 2 h.

A porosidade diminui e a densidade aumenta com a temperatura de sinterização, tendo-se verificado que o tempo de sinterização não afecta significativamente estes dois parâmetros.

Os valores mais baixos de rugosidade (Ra) verificam-se para as temperaturas de sinterização de 1050 e 1200 °C.

A alternativa de mistura em vácuo das barbotinas, não provocou alterações significativas no aumento da resistência mecânica nem na diminuição das variações volumétricas, já que pode ter ocorrido a volatilização do ligante e a incorporação dos gases daí resultantes na barbotina. Assim sendo, a sua utilização não acarreta benefícios ao processo, mas pelo contrário, exige mais equipamentos, encarecendo o processo.

O tempo de gelificação das barbotinas cerâmicas depende da temperatura ambiente, de acordo com a seguinte expressão geral $Y = a x^{-b}$, em que a e b são parâmetros dependentes da temperatura.

4. Obtenção de ferramentas metálicas por vazamento de ligas de Cu-Be:

As condições de vazamento ensaiadas (variação da temperatura de pré aquecimento das moldações cerâmicas e de vazamento da liga de Cu-Be com 2,8 % de Be e 0,8% de Co) (tabela 7.3), permitem obter ferramentas metálicas com elevada reprodução de pormenores, a partir de moldações cerâmicas fabricadas nas condições indicadas na tabela 7.1.

Temperaturas de vazamento entre 1010 e 1030 °C não provocam alterações na composição química final da liga.

Não se verificaram diferenças a nível da micro e macroestrutura das ferramentas metálicas causadas pelas diferentes condições de vazamento (temperatura de pré aquecimento das moldações cerâmicas e temperatura de vazamento da liga metálica).

Os valores de rugosidade (R_a) obtidos em todas as ferramentas metálicas são bastante baixos situando-se entre 1 e 2 μm .

As variações dimensionais medidas em função das condições de vazamento (temperatura de pré aquecimento das moldações cerâmicas e temperatura de vazamento da liga metálica), afastam-se das teóricas previstas. Estas diferenças parecem dever-se a problemas na desmoldação. Através deste processo de fabrico rápido de ferramentas verificam-se contracções do modelo para a ferramenta metálica da ordem de $-1,7\%$ utilizando um pré aquecimento da moldação cerâmica de 25 °C e de cerca de $-1,5\%$ para um pré aquecimento de 600 °C, o que são valores bastante baixos atendendo ao facto de se utilizar um processo que envolve materiais cerâmicos.

O tratamento térmico de envelhecimento por precipitação (homogeneização, seguida de têmpera em água e envelhecimento) das ferramentas metálicas obtidas em ligas de Cu-Be origina um aumento das propriedades mecânicas, variável consoante a liga e dependente também das temperaturas e da duração do envelhecimento. Para as três ligas utilizadas consegue-se um aumento máximo de dureza de 125% para a liga C 82 800 (2,8% de Be), de 150% para a liga TM (1,5% de Be) e também de 150% para a liga CIFIAL, face à dureza obtida após vazamento.

O tratamento térmico de apenas envelhecimento (sem homogeneização) também provoca um aumento da dureza, tendo sido obtido um aumento de 75% para a liga C 82 800 e de 46% para liga TM.

Capítulo 9

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Capítulo 9 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Apesar de se ter desenvolvido um processo de fabrico rápido de ferramentas que está já a ser utilizado numa empresa industrial (Ernesto S. Simão, na Maia) e no INEGI – CETECOFF, existem ainda algumas áreas que podem ser melhoradas e que deverão ser exploradas futuramente. Sendo assim deve realçar-se que é aconselhável:

Realizar o estudo da reciclagem dos materiais cerâmicos utilizados nas moldações cerâmicas, para outras aplicações (incorporação no barro vermelho ou na loiça de grés), ou no fabrico de novas moldações cerâmicas.

Estudar a viabilidade de tornar as moldações cerâmicas permanentes (por incorporação de fibras cerâmicas, por exemplo), e conseqüentemente reutilizáveis.

Realizar o estudo reológico da variação do tempo de gelificação em função das condições ambientais, utilizando equipamentos adequados (recentemente adquiridos na Universidade de Aveiro), com o objectivo de controlar ainda melhor a gelificação.

Quantificar as variações dimensionais que ocorrem nas ligas de Cu-Be por efeito do tratamento térmico de envelhecimento por precipitação.

Estudar a influência das condições de vazamento (temperaturas de vazamento e temperaturas de pré aquecimento) em moldações cerâmicas obtidas por desmoldação automática, nas dimensões finais das ferramentas em ligas de Cu-Be ou noutras ligas (ligas de zinco, por exemplo).

Realizar um estudo mais aprofundado sobre a utilização de modelos perdidos (em LOM ou obtidos por outro processo de PR) para obtenção mais rápida de ferramentas metálicas.

Elaborar de uma base de dados facilmente actualizável de todos os processos, fabricantes, modelos de equipamentos, etc., relativos às técnicas de prototipagem rápida e de fabrico rápido de ferramentas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFS, 1984 - "Casting Copper-Base Alloys", American Foundrymen's Society, pp. 127-141 (1984).
- Ainsley e Gong, 1999 – Chris Ainsley e HaiQing Gong, "Costs And Performance Of Injection Moulding Tools Produced Using Slip Casting", Rapid Prototyping Journal, Vol. 5, nº 1, pp. 35-44 (1999).
- Alves et al., 2001 – Fernando Jorge Lino Alves, Fernando Jorge Sousa Braga, Manuel São Simão, Rui Jorge Lemos Neto e Teresa Margarida Guerra Pereira Duarte, "Protoclick – Prototipagem Rápida", editado por Protoclick, Fevereiro (2001).
- Alves, 1999 – F. Jorge Lino Alves, "Fabrico Rápido De Ferramentas Utilizando A Reprodução De Modelos", FEUP – DEMEGI, INEGI - CETECOFF, Maio (1999).
- APF, 2001 – "Anuário de Fundição 2000-2001", 11ª Edição, APF, Associação Portuguesa de Fundição (2001).
- Archibald e Smith, 1988 – James J. Archibald e Richard L. Smith, "Resin Binder Processes", Metals Handbook, ASM International, Vol. 15, ASM, pp. 214-221 (1988).
- ASM, 1970 - "Forging And Casting", Metals Handbook, Vol. 5, ASM International, pp. 262-264 (1970).
- ASM, 1986 - "Heat Treating", ASM Handbook, Vol. 8, ASM International, pp. 719-773 (1986).
- ASM, 1988 - "Casting", Metals Handbook, ASM International, Vol. 15, ASM, pp. 248-269 (1988).
- ASM, 1992 - "Alloy Phase Diagrams", ASM Handbook, Vol. 3, ASM International, pp. 295 (1992).
- ASTM C 1161-02 – "Standard Test Method For Flexural Strength Of Advanced Ceramics At Ambient Temperature".
- ASTM C674-88 (reapproved 1994) – "Standard Test Methods For Flexural Properties Of Ceramic Whiteware Materials".
- ASTM E 11-95 – "Standard Specification For Wire Cloth And Sieves For Testing Purposes".
- Barnhurst, 1990 – Robert J. Barnhurst, "Properties And Selection: Non Ferrous Alloys And Special-Purpose Materials", ASM Handbook, Vol. 2, ASM International, pp. 527-542 (1990).
- Barsoum, 1997 – Michael W. Barsoum, "Fundamentals Of Ceramics", McGraw-Hill (1997).
- Beeley e Smart, 1995 – Peter R. Beeley e Robert F. Smart, "Investment Casting", The Institute of Materials, U.K. (1995).
- Bell, 1988 – D. A. Bell, "Measurement Of Flexural Strength Of Engineering Ceramics", British Ceramic Transactions Journal, nº 87, pp. 33-38 (1988).
- Berylco - Kawecki Berylco Industries, Inc. "Casting Beryllium Copper: What You Can Do With It, How To Work With It", Bulletin 304 4 – PDI.
- Bettany e Cobb, 1995 – J. S. Bettany e R. C. Cobb, "A Rapid Ceramic Tooling System For Prototype Plastic Injection Mouldings", First Nacional Conference on Rapid Prototyping and Tooling Research, Department of Engineering Technology, Buckinghamshire College of Higher Education, U. K., editado por G. Bennett, pp. 201-210, 6-7 Novembro (1995).
- Bjerregaard et al., 1992 - L. Bjerregaard, K. Geels, B. Ottesen e M. Ruckert, "Metalog Guide", Struers (1992).
- Bralower, 1986 – Paul M. Bralower, "Foundry Sands: Zircon", Modern Casting, pp. 38, Outubro (1986).

- Bralower, 1989 – Paul M. Bralower, “Wealth Of Molding Methods Meet Every Casting Need”, *Modern Casting*, pp. 53-56, Junho (1989).
- Brandes e Brook, 1992 – E. A. Brandes e G. B. Brook, “Smithels Metals Reference Book”, 7ª Edição, Butterworth-Heinemann Ltd., pp. 27-1 a 27-6 (1992).
- Brinker e Scherer, 1990 - C. J. Brinker e G. W. Scherer, “Sol-Gel Science – The Physics And The Chemistry Of Sol-Gel Processing”, Academic Press, Inc. (1990).
- Brinsmead, 1970 – Kenneth Brinsmead, “Low Cost Ceramic Molds For Precision Casting”, Society of Manufacturing Engineers, Engineering Conferences, Technical Paper CM70-164, pp. 1-14 (1970).
- Bulankin e Vozzhin, 1975 – V. P. Bulankin e Yu. V. Vozzhin, “Influence Of The Thermophysical Properties Of Ceramic Moulding Materials”, *Russian Castings Production*, pp. 241-242, Junho (1975).
- Burditt, 1988 – Michael F. Burditt, “Investment Casting’s Future Soars”, *Modern Casting*, pp. 27-30, Outubro (1988).
- Butler, 1970 – M. J. Butler, “Toolroom Techniques, 4. Cast Moulds – Ferrous And Non-Ferrous Materials”, *British Plastics*, pp. 144-148, Junho (1970).
- Calvert, 1981 – E. D. Calvert, “An Investment Mold For Titanium Casting”, Bureau of Mines Report of Investigations, United States Department of the Interior (1981).
- Carlier, 1981 – M. J. C. Carlier, “Le Moulage En Cire Perdue Ou La Fonderie De Precision”, Association pour la Diffusion de la Culture Technique, 24 de Fevereiro (1981).
- Chakrabarti et al., 1985 – B. K. Chakrabarti, M. Chakraborti e B. K. Dhindaw, “Acetone Based Polysilicic Acid Binder For Ceramic Shell Investment Casting Process”, *Journal of Materials Science Letters*, nº 4, pp. 373-376 (1985).
- Chua et al., 1998 - C. K. Chua, S. M. Chou e T. S. Wong, “A Study Of The State-Of-The-Art Rapid Prototyping Technologies”, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, nº 14, pp. 146-152 (1998).
- Chua et al., 1999a - C. K. Chua, K. H. Hong e S. L. Ho, “Rapid Tooling Technology. Part 1. A Comparative Study”, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, nº 15, pp. 604-608 (1999).
- Chua et al., 1999b - C. K. Chua, K. H. Hong e S. L. Ho, “Rapid Tooling Technology. Part 2. A Case Study Using Arc Spray Metal Tooling”, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, nº 15, pp. 609-614 (1999).
- Clegg, 1980 - A. J. Clegg, “The Shaw Process - A Review”, *Foundry Trade Journal*, pp. 429-438, Setembro (1980).
- Davim, 1995 – J. Paulo Davim, “Princípios Da Maquinagem”, Almedina, pp. 196-202 (1995).
- Desai e Heinen, 1986 – J. D. Desai e J. T. Heinen, “Ceramic Mold Casting”, *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, editada por Michael B. Bever, pp. 583-584, Pergamon Press (1986).
- Dick, 1986 – James R. Dick, “Process Controls Of Investment Casting Slurries And Shell Molds”, *Modern Casting*, pp. 23-25, Outubro (1986).
- Dittrich, 1972 – Werner Dittrich, “Precision Casting Processes With Ceramic Moulds – A Review Of The Present Situation And Possible Future Developments”, *Giesserei*, Vol. 59, nº8, pp. 239-249, 20 Abril (1972).
- Du et al., 1999 – Chunsheng Du, Qiming Yuan e Zhengfang Yang, “Lowering The Synthesis Temperature Of Zircon Powder By Ytria Addition”, *Journal of Materials Science Letters*, nº 18, pp. 965-966 (1999).

- Duarte et al., 1999a - Teresa P. Duarte, F. Jorge Lino Alves, Rui J. L. Neto e Manuel S. Simão, "Fabrico De Moldações Cerâmicas Para Obtenção De Moldes Para Injecção De Plásticos Por Fundição De Precisão", 9º Encontro da S. P. M., Guimarães, Universidade do Minho, pp. 2.117-2.122, 21 a 23 de Junho (1999).
- Duarte et al., 1999b - Teresa P. Duarte, F. Jorge Lino Alves e Rui J. L. Neto, "Utilização De Ligas De Cobre-Berílio No Fabrico De Moldes Metálicos Por Fundição De Precisão", 9º Encontro da S. P. M., Guimarães, Universidade do Minho, pp. 1.275-1.280, 21 a 23 de Junho (1999).
- Duarte et al., 1999c - Teresa P. Duarte, F. Jorge Lino Alves e Rui J. L. Neto, "Utilização De Moldações Cerâmicas No Fabrico De Moldes Metálicos", O Molde, Ano 12, nº39, pp. 32-41 (1999).
- Duarte et al., 1999d - T. P. Duarte, F. Jorge Lino Alves e R. J. L. Neto, "Ceramic Materials For Casting Metallic Moulds", Structure, nº34, pp. 9-11 (1999).
- Duarte, 1992 - Teresa Margarida G. P. Duarte, "Estudo De Um Processo Não Convencional Para O Fabrico De Coquilhas", Tese de Mestrado, FEUP - DEMEGI, pp. 93-101, Setembro (1992).
- Duffey, 1995 - Dan Duffey, "Binders - Their Function And Subsequent Slurry Control", Foundry Trade Journal, pp. 574-576, Dezembro (1995).
- Dunlevey, 1990 - Franck Dunlevey, "Casting Beryllium-Copper Alloys", Modern Casting, pp. 43-44, Novembro (1990).
- ECC International, 1991 - ECC International, "Molochite: The Key Properties", ECC International, pp. 1-16 (1991).
- Enrique et al., 1991 - J. E. Enrique, E. Ochandio e M. F. Gazulla, "Chemical Analysis", Ceramics and Glasses, Engineered Materials Handbook, Vol. 4, ASM International, pp. 549-556 (1991).
- EOS, 1995 - Brochura Técnica da EOS (1995).
- Feagin, 1981 - R. C. Feagin, "Alumina And Zirconia Binders", 29th Annual Meeting of the Investment Casting Institute, pp. 3:01-3:10 (1981).
- Ferreira, 2001 - J. M. F. Ferreira, "Reologia De Suspensões Coloidais De Materiais Cerâmicos", cap. 10, editado por A. G. Castro, J. A. Covas e A. C. Diogo, Instituto Piaget, Lisboa, pp. 311-339 (2001).
- Fodran et al., 1997 - Eric Fodran, Martin Koch, Unny Menon e Stephen Sharp, "Rapid Tooling: Composite Wax Injection Dies For Investment Casting", Proceedings of the 6th European Conference on Rapid Prototyping and Manufacturing, University of Nottingham, U. K., pp. 205-211, 1-3 Julho (1997).
- Foundry Trade Journal, 1987 - "From Clay Pit To Precision Casting", Foundry Trade Journal, pp. 672-676, 13/27 de Agosto (1987).
- Foundry, 1971 - "Ready-To-Use Investment Binders", Foundry, Novembro (1971).
- Fritz e Noorani, 1999 - Boris Fritz e Rafiq Noorani, "Form Sheet Metal With RP Tooling", Advanced Materials & Processes, pp. 37-39, nº 4 (1999).
- German, 1996 - Randall M. German, "Sintering Theory And Practice", John Wiley & Sons, Inc. (1996).
- Greenwood, 1967 - R. E. Greenwood, "Ceramic Molding By The Unicast Process", American Society of Tool and Manufacturing Engineers (ASTME), Creative Manufacturing Seminars, Technical Paper nº CM 67-534, pp. 1-5 (1967).
- Greenwood, 1969 - R. Greenwood, "Ceramic Molding In The Pattern Shop", AFS Transactions (1969).
- Greenwood, 1976 - R. E. Greenwood, "High-Volume Production Of Precision Castings By Ceramic Molding (Unicast Process)", AFS Transactions, pp. 76.107-76.110 (1976).

- Greenwood, 1984 – R. E. Greenwood, "Moulded Ceramic Cores For The Production Of Precision-Cast Impellers By The Unicast Process", *Foundry Trade Journal*, pp. 178-182, 15 de Março (1984).
- Harkness e Guha, 1985 – John C. Harkness e Amitava Guha, "Metallography and Microstructures", *ASM Handbook*, Vol. 9, ASM International, pp. 392-398 (1985).
- Harkness et al., 1990 – John C. Harkness, William D. Spiegelberg e W. Raymond Cribb, "Properties And Selection: Non Ferrous Alloys And Special-Purpose Materials", *ASM Handbook*, Vol. 2, ASM International, pp. 356-391 e 403-423 (1990).
- Hartley et al., 1997 – Mike Hartley, Anthony Venus e Simon van de Crommert, "Initial Experiences Of Using DTM's RapidTool™ Metal Process", *Proceedings of the 6th European Conference on Rapid Prototyping and Manufacturing*, University of Nottingham, U. K., pp. 237-243, 1-3 Julho (1997).
- Hench, 1998 – Larry L. Hench, "Sol-Gel Silica Properties, Processing and Technology Transfer", *Noyes Publications* (198).
- Hilton e Jacobs, 2000 – Peter D. Hilton e Paul F. Jacobs, "Rapid Tooling: Technologies And Industrial Applications", *Marcel Dekker, Inc.* (2000).
- Iler, 1979 – R. Iler, "The Chemistry of Silica", *John Wiley & Sons* (1979).
- IMC Alusil 46 – IMC, "Alusil 46 Alumino Silicate For Precision Foundry", *Brochura Técnica*.
- Jacobs, 1996 - Paul F. Jacobs, "Stereolithography And Other RP&M Technologies – From Rapid Prototyping To Rapid Tooling", *Society of Manufacturing Engineers – American Society of Mechanical Engineers*, U. S. A., pp. 209-224 e 273-315 (1996).
- Jensen, 1997 – Karsten Lumbye Jensen "Rapid Tooling: What, Why And How", *Prototyping Technology International '97*, pp. 293-296 (1997).
- Jones e Marquis, 1995 – S. Jones e P. M. Marquis, "Role Of Silica Binders In Investment Casting", *British Ceramic Transactions*, Vol. 94, nº2, pp. 68-73 (1995).
- Jones, 1989 – R. W. Jones, "Fundamental Principles Of Sol-Gel Technology", *The Institute of Metals* (1989).
- Karapatis et al., 1998 - N. P. Karapatis, J. -P. S. van Griethuysen e R. Glardon, "Direct Rapid Tooling: A Review Of Current Research", *Rapid Prototyping Journal*, Vol. 4, nº 2, pp. 77-89 (1998).
- Kingery et al., 1976 – W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, "Introduction To Ceramics", *John Wiley & Sons, Inc.* (1976).
- Kochan, 1993 - D. Kochan, "Solid Freeform Manufacturing: Advanced Rapid Prototyping", Vol. 19 in *Manufacturing Research And Technology*, Elsevier Science Publishers B. V., Netherlands (1993).
- Li et al., 1997 – Yun Li, Michael Keefe e Edward P. Gargiulo, "Studies In Direct Tooling By Stereolithography", *Proceedings of the 6th European Conference on Rapid Prototyping and Manufacturing*, University of Nottingham, U. K., pp. 253-265, 1-3 Julho (1997).
- Libouton – J. M. Libouton, "The Block Mould Process".
- Libouton, 1992a – J. M. Libouton, "Continental Mineral Processing Zircon Flour", *Industrial Marketing Corporation S. A.*, pp. 1-27(1992).
- Libouton, 1992b – J. M. Libouton, "Minsil Minco Fused Silica In The Ceramic Shell Process", *Industrial Marketing Corporation S. A.*, pp. 1-21(1992).
- Libouton, 1994a – J. M. Libouton, "Silica Binders In Precision Foundry", *Huls*, pp. 1-12, Junho (1994).
- Libouton, 1994b – J. M. Libouton, "Min-Sil Fused Silica As Shelling Material", *Industrial Marketing Corporation S. A.*, pp. 1-19 (1994).

- Lino et al., 2000 – F. Jorge Lino, T. Pereira Duarte e J. Manuel Teixeira, "Fabrico De Componentes Cerâmicos Com Resistência À Fractura Optimizada", 7^{as} Jornadas de Fractura, U. B. I., Covilhã, S. P. M., 16-18 Fevereiro (2000).
- Lino et al., 2001 – F. Jorge Lino, Henry Camboa, Bárto Paiva e Rui J. Neto, "Direct Conversion Of Rapid Prototyping Models", 1st Simposium on Materials, SPM, Coimbra, Portugal, 9 a 11 de Abril (2001).
- Malghan, 1991 – S. G. Malghan, "Characterization Of Ceramic Powders", Ceramics and Glasses, Engineered Materials Handbook, Vol. 4, ASM International, pp. 65-74 (1991).
- Mast, 1970 - Hazen S. Mast, "Beryllium Copper Alloys Used For Casting Plastic Molds", CM 70-120, Engineering Conferences of the SME – Society of Manufacturing Engineers, Abril (1970).
- Matzek, 1997 – Charles H. Matzek, "Casting Of Reactive Alloys: An Update Of Current Technology", Canon-Muskegon Technology Conference, 19 de Junho (1997).
- McHugh e Key, 1993 – Kevin M. McHugh e James F. Key, "Spray-Formed Tooling" (1993).
- Mills, 1989 – David Mills, "Understanding Silica Binders", Foundry Trade Journal, pp. 288-291, 21 de Abril (1989).
- Miyayama et al., 1991 – Masaru Miyayama, Kunihiro Koumoto e Hiroaki Yanagida, "Engineering Properties Of Single Oxides", Ceramics and Glasses, Engineered Materials Handbook, Vol. 4, ASM International, pp. 748-757 (1991).
- Monsanto, 1984 – Monsanto Europe S. A., "Les Liantes Siliciques Et Leurs Applications Dans L'Industrie De La Fonderie De Précision" (1984).
- Mörtel, 1991 – Henrich Mörtel, "Microstructural Analysis", Ceramics and Glasses, Engineered Materials Handbook, Vol. 4, ASM International, pp. 570-579 (1991).
- Müller e Kopp, 1991 – G. Müller e W. U. Kopp, "Metallographic Preparation Of Ceramic Materials For Machinery Construction", Structure nº 1, Struers, pp. 3-67 (1991).
- Murao e Mino, 1965 - T. Murao, H. Mino, "Making Of Die Casting Dies By The Shaw Process", Modern Castings, pp. 140-160, Setembro (1965).
- Myers e Norton, 1998 – Yvonne Myers e John Norton, "Rapid Manufacturing With Rapid Tooling", Prototyping Technology International '98, pp. 30-34 (1998).
- Neto et al., 1997 – Rui J. L. Neto, A. Barbedo de Magalhães, Mário J. A. Pinto e Bárto A. C. Paiva, "A Prototipagem Rápida E A Produção De Protótipos Funcionais E Pré Séries Em Fundição", Tecnometal, nº112, pp. 5-8, Setembro/Outubro (1997).
- Neto, 1999 - Rui Neto, "Tecnologias De Conversão Por Fundição A Partir De Protótipos Rápidos", O Molde, Ano 12 nº 39, pp. 24-25, Março (1999).
- NGK Berylco – "Beryllium Copper", Brochura técnica, NGK Berylco.
- NP 1796, 1988 - Norma Portuguesa - NP 1796 de 1988, "Higiene E Segurança No Trabalho – Valores Limite De Exposição Para Substâncias Nocivas Existentes No Ar Dos Locais De Trabalho", Instituto Português da Qualidade (1988).
- Ogg, 1998 – James M. Ogg, "Composite – Successful For Tooling", Prototyping Technology International '98, pp. 40-43 (1998).
- Pham e Dimov, 2001 – D. T. Pham e S. S. Dimov, "Rapid Manufacturing – The Technologies And Applications Of Rapid Prototyping And Rapid Tooling", Springer (2001).
- Pham et al., 1998 – D. T. Pham, S. Dimov e F. Lacan, "Firm tooling – Bridging The Gap Between Hard And Soft Tooling", Prototyping Technology International '98, pp. 196-203 (1998).

- Ping, 1989 - He Xiang Ping, "Precision Cast Dies Produced By A Ceramic Mould Process – A Review", *Cast Metals*, Vol. 2, nº 1, pp. 16-19 (1989).
- Ponton et al., 2002 – A Ponton, S. Warlus e P. Griesmar, "Rheological Study Of The Sol-Gel Transition In Silica Alkoxides", *Journal of Colloid and Interface Science*, nº 249, pp. 209-216 (2002).
- Pope e Ward, 1998 – Lawrence R. Pope e Charles W. Ward, "Manual On Test Sieving Methods – Guidelines For Establishing Sieve Analysis Procedures", ASTM (1998).
- Quinn, 1991 - George D. Quinn, "Strength and Proof Testing", *Ceramics and Glasses, Engineered Materials Handbook*, Vol. 4, ASM International, pp. 585-598 (1991).
- Radstok, 1999 – Eric Radstok, "Rapid Tooling", *Rapid Prototyping Journal*, Vol. 5, nº 4, pp. 164-168 (1999).
- Rahmati e Dickens, 1997 – Sadegh Rahmati e Philip Dickens, "Stereolithography Injection Moulding Tooling", *Proceedings of the 6th European Conference on Rapid Prototyping and Manufacturing*, University of Nottingham, U. K., pp. 213-224, 1-3 Julho (1997).
- Ranson & Randolph – "RefractomixTM nº1 – Refractory Mix", *Brochura Técnica*, pp. 301-303.
- Recusani Filho, 1968 - Adolpho Recusani Filho, "O Processo Shaw Para Fundição De Precisão. Sua Aplicação Para Matrizes De Forja E De Prensa", *Metalurgia*, Vol. 24, nº125, pp. 301-309, Abril (1968).
- Reed, 1995 – James Stalford Reed, "Principles Of Ceramic Processing", John Wiley & Sons, 2ª edição, pp. 92-115 (1995).
- Reinhart, 1997 – Gunther Reinhart, "Rapid Tooling For Simultaneous Product And Process Development", *Proceedings of the 6th European Conference on Rapid Prototyping and Manufacturing*, University of Nottingham, U. K., pp. 179-191, 1-3 Julho (1997).
- Remet, 1991, Remet, " Dupont Standard Zircon Sand, Remet Milled Zircon", *Brochuras Técnicas da Remet* (1991).
- Richards, 1979 – G. Richards, "Precision Casting", *AFS Conference*, pp. 162-167 (1979).
- Richerson, 1992 – David W. Richerson, "Modern Ceramic Engineering", Marcel Dekker Inc., 2ª edição, pp. 181-182 (1992).
- Rusher, 1974 – R. L. Rusher, "Strength Factors Of Ceramic Shell Molds", *AFS Cast Metals Research Journal*, pp. 149-153, Dezembro (1974).
- Salvado, 1990 – Isabel Margarida Miranda Salvado, "Preparação Pelo Processo Sol-Gel E Caracterização De Materiais Dos Sistemas SiO₂ – ZrO₂, SiO₂ – TiO₂ e SiO₂ – Al₂O₃. Aplicação como Revestimentos Protectores", *Tese de Doutoramento*, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro (1990).
- Schiefelbein, 1988 – Glenn W. Schiefelbein, "Optimizing Performance Of Colloidal Silica Binders In Investment Casting - Part 1", *Modern Casting*, pp. 44-45, Setembro (1988).
- Segal e Cobb, 1995 – J. I. Segal e R. C. Cobb "Optimising Arc-Sprayed Metal Tooling For Injection Moulding", *First Nacional Conference on Rapid Prototyping and Tooling Research*, Department of Engineering Technology, Buckinghamshire College of Higher Education, U. K., editado por G. Bennett, pp. 189-199, 6-7 Novembro (1995).
- Shields, 1991 – Joan E. Shields, "Porosity, Density And Surface Area Measurements", *Ceramics and Glasses, Engineered Materials Handbook*, Vol. 4, ASM International, pp. 580-584 (1991).
- Shoup, 1991 – Robert D. Shoup, "Sol-Gel Processes", *Ceramics and Glasses, Engineered Materials Handbook*, Vol. 4, ASM International, pp. 445-452 (1991).

- Smith, 1998 – William F. Smith, “Princípios De Ciência E Engenharia De Materias”, McGraw-Hill, 3ª edição, pp. 103-113 (1998).
- Sorrell, 1991 – Charles A. Sorrell, “Phase Analysis”, Ceramics and Glasses, Engineered Materials Handbook, Vol. 4, ASM International, pp. 557-563 (1991).
- Stierlen et al., 1997 – P. Stierlen, K. –H. Dusel e P. Eyerer, “Materials For Rapid Tooling Techniques”, Proceedings of the 6th European Conference on Rapid Prototyping and Manufacturing, University of Nottingham, U. K., pp. 267-274, 1-3 Julho (1997).
- Suh et al., 1999 – Dong Jin Suh, Tae-Jin Park, Jong Ho Soon e Jong-Choo Lim, “Effect Of Aging On The Porous Texture Of Silica Aerogels Prepared By NH₄OH And NH₄F Catalyzed Sol-Gel Process”, Journal Of Materials Science Letters, nº 18, pp. 1473-1475 (1999).
- Täffner, 1998 – Ulrike Täffner, “Ceramography – An Exciting Area In Materialography”, Structure nº 33, Struers, pp. 3-6 (1998).
- Tsang e Bennett, 1995 – H. Tsang e G. Bennett, “Rapid Tooling – Direct Use Of SLA Moulds For Investment Casting”, First Nacional Conference on Rapid Prototyping and Tooling Research, Department of Engineering Technology, Buckinghamshire College of Higher Education, U. K., editado por G. Bennett, pp. 237-247, 6-7 Novembro (1995).
- Twarog et al., 1993 - Daniel L. Twarog, Bruce Barron, Robert Warren, Jack Helmer, Ted Klemp e Ed Ray, “Handbook Of the Investment Casting Process”, America Foundrimen’s Society, Inc. (1993).
- UCPI - Societé U. C. P. I., “Romicast”, Brochuras Técnicas.
- UCPI, 1994 – UCPI, “Le Cerametal En Fonderie”, Societé pour l’utilisation des céramiques et des plâtres dans l’industrie, Junho (1994).
- Veloso, 1988 – Aureliano Veloso, “Tintas e Vernizes”, Ciência e Tecnologia dos Materiais, UTAD, pp. 645-694 (1988).
- Wacker, 1994 – “Ethyl Silicates TES 28, TES 40 And TES 55”, Wacker-Chemie, nº 4936e. 2/94 (1994).
- Wacker, Wacker Boletim Técnico, “Wacker Ethyl Silicates TES 40 – Binders For Precision Casting”.
- Wales e Martin, 1974 – Wayne F. Wales e William H. Martin, “New Investment Binder Gels On Command”, Foundry, pp. 46-48, Março (1974).
- Wang et al., 1999 – Wanlong Wang, James G. Conley e Henry W. Stoll, “Rapid Tooling For Sand Casting Using Laminated Object Manufacturing Process”, Rapid Prototyping Journal, Vol. 5, nº 3, pp. 134-140 (1999).
- Weiss et al., 1990 – Lee E. Weiss, E. Levent Gursoz, F. B. Prinz, Paul S. Fussell, Swami Mahalingam e E. P. Patrick, “A Rapid Tool Manufacturing System Based On Stereolithography And Thermal Spraying”, Manufacturing Review, Vol. 3, nº 1, pp. 40-48, Março (1990).
- Wohlens, 1999 - Terry Wohlens, “Rapid Prototyping & Tooling - State Of The Industry: 1999 Worldwide Progress Report”, Wohlens Associates, Inc., U.S.A. (1999).
- Yang e Ferreira, 1998 – J. Yang e J. M. Ferreira, “Inhibitory Effect Of The Al₂O₃ – SiO₂ Mixed Additives On The Anatase – Rutile Phase Transformation”, Materials Letters, nº 36, pp. 320-324, Agosto (1998).
- Zajicek, 1997 – Steve Zajicek, “Metal Spraying For Mold Manufacture”, Prototyping Technology International ‘97, pp. 282-283 (1997).
- Zelinski, 1997 – Peter Zelinski, “The Rapid Tooling Alternative”, Modern Machine Shop, MMS Online, Outubro (1997).
- Zhou e He, 1999 – Jack G. Zhou e Zongyan He, “A New Rapid Tooling Technique And Its Special Binder Study”, Rapid Prototyping Journal, Vol. 5, nº 2, pp. 82-88 (1999).

ANEXOS

ANEXO I

Folhas JCPDS de raios X

		d Å	Int.	h k l		
Al Si O 6 2 13		5.39	50	1	1	0
Aluminum Silicate		3.774	8	2	0	0
		3.428	95	1	2	0
Mullite, syn		3.390	100	2	1	0
		2.886	20	0	0	1
Rad: CuKα	Lambda: 1.54056	Filter: Ni	d-sp:			
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/I ₀ :				
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 3 3 (1964)				2.694	40	2 2 0
		2.542	50	1	1	1
		2.428	14	1	3	0
		2.393	<2	3	1	0
		2.308	4	0	2	1
Sys: Orthorhombic	S.G.: Pbam (55)					
a: 7.5456	b: 7.6898	c: 2.8842	A: 0.9812	C: 0.3751		
A:	B:	C:	Z: .75	mp:		
Ref: Ibid.		2.292	20	2	0	1
		2.206	60	1	2	1
		2.121	25	2	3	0
Dx: 3.17 D _m : 3.00 SS/FOM: F30=60(.014,37)		2.106	8	3	2	0
		1.969	2	2	2	1
ea: 1.637	n _w : 1.641	ey: 1.652	Sign: +	2V: 45-50 deg.		
Ref: Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 2 401				1.923	2	0 4 0
		1.887	8	4	0	0
		1.863	<2	1	4	0
Color: Colorless		1.841	10	3	1	1
Pattern taken at 25 C. Sample was prepared from stoichiometric mixture of Al ₂ O ₃ and SiO ₂ ·xH ₂ O. Sample was repeatedly ground and heated up to temperature of 1725 C. Spectrographic analysis: 0.01 to 0.1% Fe, and 0.001 to 0.01% each of Ca, Cr, Mg, Mn, Ni, Ti and Zr. Chemical analysis showed Al ₂ O ₃ 61.6, SiO ₂ 38 (mole%). W used as internal standard. PSC: oP15.75. Mwt: 426.05. Volume[CD]: 167.35.		1.7954	<2	3	3	0
		1.7125	6	2	4	0
		1.7001	14	3	2	1
		1.6940	10	4	2	0
		1.5999	20	0	4	1
		1.5786	12	4	0	1

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.5644	2	1 4 1	1.3266	*	2 1 2	1.1457	<2	4 0 2
1.5461	2	4 1 1	1.3172	4	5 1 1	1.1190	1	2 6 1
1.5242	35	3 3 1	1.3120	3	3 5 0	1.1032	4	2 4 2
1.5067	<2	1 5 0	1.3004	4	5 3 0	1.0981	5	4 2 2
1.4811	<2	5 1 0	1.2814	7	0 6 0	1.0548	<2	2 7 0
1.4731	<2	2 4 1	1.2771	13	2 5 1	1.0172	4	1 7 1
1.4605	8	4 2 1	1.2714	6	2 2 2	1.0133	4	2 5 2
1.4421	18	0 0 2	1.2630	12	5 2 1	1.0065	8	3 7 0
1.4240	4	2 5 0	1.2574	<2	6 0 0			
1.4046	8	5 2 0	1.2396	6	1 3 2			
1.3932	<2	1 1 2	1.2349	2	3 1 2			
1.3494	6	2 0 2	1.2199	2	4 4 1			
1.3462		4 4 0	1.2131	<2	2 6 0			
1.3356	12	1 5 1	1.1924	4	2 3 2			
1.3290	5	1 2 2	1.1855	3	5 3 1			

Strong lines: 3.39/X 3.43/X 2.21/6 5.39/5 2.54/5 2.69/4 1.52/4 2.12/3

				d A	Int.	h k l		
ZrSiO ₄				4.434	45	1	0	1
Zirconium Silicate				3.302	100	2	0	0
Zircon				2.650	8	2	1	1
				2.518	45	1	1	2
				2.336	10	2	2	0
Rad: CuKα1	Lambda: 1.5405	Filter: Ni	d-sp:	2.217	8	2	0	2
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor: 4.30		2.066	20	3	0	1
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 4 68 (1955)				1.908	14	1	0	3
				1.751	12	3	2	1
				1.712	40	3	1	2
Sys: Tetragonal S.G.: I41/amd (141)				1.651	14	4	0	0
a: 6.604	b:	c: 5.979	A:	1.547	4	4	1	1
A:	B:	C:	Z: 4	1.495	4	0	0	4
Ref: Ibid.				1.477	8	4	2	0
Dx: 4.67 Dm: 4.60 SS/FOM: F30=56(.012,46)				1.381	10	3	3	2
ea: nWB: 1.923 ey: 1.963 Sign: + 2V:				1.362	8	2	0	4
Ref: Deer, W., Howie, R., Zussman, J., Rock Forming Minerals, 1 59				1.290	6	4	3	1
				1.259	8	2	2	4
Color: Yellow, gray, green, colorless, brown, black				1.248	4	4	1	3
Pattern taken at 25 C. Spectroscopic analysis: 1.0 to 3.0% Hf; <0.1% Al; <0.1%				1.1883	12	5	1	2
Ca, Fe, Mg; <0.001% Mn; <0.0001% Cu. A natural mineral. Locality not given.				1.1672	2	4	4	0
Zircon group, zircon subgroup. PSC: tI24. To replace I-679. Mnt: 183.30.				1.1079	6	4	0	4
Volume[CD]: 260.76.				1.1006	6	6	0	0
				1.0682	2	6	1	1
				1.0590	8	5	3	2

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
1.0506	8	4 2 4	0.8994	6	3 1 6			
1.0442	8	6 2 0	0.8915	6	5 5 2			
1.0015	2	3 2 5	0.8863	8	6 0 4			
0.9745	6	1 1 6	0.8561	6	5 2 5			
0.9713	6	6 3 1	0.8527	2	4 0 6			
0.9582	2	4 1 5	0.8329	4	7 3 2			
0.9532	2	6 1 3	0.8256	1	7 2 3, 8 0 0			
0.9321	2	7 0 1	0.8116	3	7 4 1			
0.9201	2	4 4 4						
0.9157	4	6 4 0						

Strong lines: 3.30/X 4.43/5 2.52/5 1.71/4 2.07/2 1.91/1 1.65/1 1.75/1

				d A	Int.	h k l		
TiO ₂				3.247	100	1	1	0
Titanium Oxide				2.487	50	1	0	1
Rutile, syn				2.297	8	2	0	0
				2.188	25	1	1	1
				2.054	10	2	1	0
Rad: CuKα	Lambda: 1.54056	Filter: Mono.	d-sp:	1.6874	60	2	1	1
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor: 3.40		1.6237	20	2	2	0
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7 83 (1969)				1.4797	10	0	0	2
				1.4528	10	3	1	0
				1.4243	2	2	2	1
Sys: Tetragonal	S.G.: P42/mnm (136)			1.3598	20	3	0	1
a: 4.5933	b:	c: 2.9592	A:	1.3465	12	1	1	2
A:	B:	C:	Z: 2	1.3041	2	3	1	1
Ref: Ibid.			mp:	1.2739	1	[3	2	0]
Dx: 4.25	Dm: 4.23	SS/FOM: F30=107(.009,32)		1.2441	4	2	0	2
ea: 2.9467	nwB: 2.6505	ey:	Sign: +	2V:				
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 575				1.2006	2	2	1	2
				1.1702	6	3	2	1
				1.1483	4	4	0	0
				1.1143	2	4	1	0
				1.0936	8	2	2	2
Color: Reddish brown				1.0827	4	3	3	0
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. No impurity over 0.001%. Two other polymorphs anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic) converted to rutile on heating above 700 C. Optical data on specimen from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 555. Opaque mineral optical data on specimen from Sweden:				1.0425	6	4	1	1
R3R4=20.3, Disp.=Std., VHM100=1132-1187, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. 02Ti type. Rutile group, rutile subgroup. Also called: titania. M used as internal standard. PSC: tP6. Validated by calculated pattern. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 62.43.				1.0364	6	3	1	2
				1.0271	4	4	2	0
				[1.0167]	<1	[3	3	1]

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
0.9703	2	4 2 1	0.8892	8	2 1 3	0.8196	12	5 2 1
0.9644	2	1 0 3	0.8774	8	4 3 1	0.8120	2	4 4 0
0.9438	2	1 1 3	0.8738	8	3 3 2	0.7877	2	5 3 0
0.9072	4	4 0 2	0.8437	6	4 2 2			
0.9009	4	5 1 0	0.8292	8	3 0 3			

Strong lines: 3.25/X 1.69/6 2.49/5 2.19/3 1.62/2 1.36/2 1.35/1 0.82/1

		d A	Int.	h k l		
TiO ₂		3.52	100	1	0	1
Titanium Oxide		2.431	10	1	0	3
		2.378	20	0	0	4
Anatase, syn		2.332	10	1	1	2
		1.892	35	2	0	0
Rad:	Lambda:	Filter:	d-sp:			
Cutoff:	Int:	I/Icor: 3.3				
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7 82 (1969)				1.6999	20	1 0 5
				1.6665	20	2 1 1
				1.4930	4	2 1 3
				1.4808	14	2 0 4
				1.3641	6	1 1 6
Sys: Tetragonal	S.G.: I41/amd (141)					
a: 3.7852	b:	c: 9.5139	A:	C: 2.5134		
A:	B:	C:	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.				1.3378	6	2 2 0
				1.2795	<2	1 0 7
				1.2649	10	2 1 5
Dx: 3.89	Dm:	SS/FOM: F30=74(.012,35)		1.2509	4	3 0 1
				1.1894	<2	0 0 8
ea:	nmB:	ey:	Sign:	2V:		
Ref:				1.1725	2	3 0 3
				1.1664	6	2 2 4
				1.1608	4	3 1 2
				1.0600	2	2 1 7
				1.0517	4	3 0 5
Color: Colorless						
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Anatase and another polymorph brookite (orthorhombic) are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. O2Ti type. PSC: t112. Validated by calculated pattern. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.31.						
				1.0436	4	3 2 1
				1.0182	2	1 0 9
				1.0070	2	2 0 8
				0.9967	2	3 2 3
				0.9555	4	3 1 6

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
0.9464	4	4 0 0	0.8890	2	2 2 8	0.8268	4	4 1 5
0.9246	<2	3 0 7	0.8819	<2	4 1 3	0.8102	2	3 0 9
0.9192	2	3 2 5	0.8793	2	4 0 4	0.7974	4	4 2 4
0.9138	2	4 1 1	0.8464	2	4 2 0	0.7928	2	0 0 12
0.8966	4	2 1 9	0.8308	<2	3 2 7			

Strong lines: 3.52/X 1.89/4 2.38/2 1.70/2 1.67/2 1.48/1 2.43/1 2.33/1

		d A	Int.	h k l		
Al ₂ O ₃						
Aluminum Oxide		3.479	75	0	1	2
		2.552	90	1	0	4
		2.379	40	1	1	0
Corundum, syn		2.165	<1	0	0	6
		2.085	100	1	1	3

Rad: CuKα1	Lambda: 1.5405	Filter: Ni	d-sp:			
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor: 1.00				
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 9 3 (1960)				1.964	2	2 0 2
				1.740	45	0 2 4
				1.601	80	1 1 6
				1.546	4	2 1 1
				1.514	6	1 2 2

Sys: Rhombohedral (Hex)		S.G.: R-3c (167)				
a: 4.758	b:	c: 12.991	A:	C: 2.7303		
A:	B:	C:	Z: 6	mp: 2050 deg.		
Ref: Ibid.				1.510	8	0 1 8
				1.404	30	2 1 4
				1.374	50	3 0 0
Dx: 3.99 Dm: 4.05 SS/FOM: F30=50(.019,32)				1.337	2	1 2 5
				1.276	4	2 0 8

ea: 1.7604	nwB: 1.7686	ey:	Sign: -	2V:		
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1 520				1.239	16	1 0 10
				1.2343	8	1 1 9
				1.1898	8	2 2 0
				1.1600	<1	3 0 6
				1.1470	6	2 2 3

Color: Blue, colorless, yellow purple to violet, green, pink to deep pigeon-blood red						
Pattern made at 26 C. Sample annealed at 1400 C for four hours in an Al2O3 crucible. Spectroscopic analysis showed <0.1% K, Na, Si; <0.01% Ca, Cu, Fe, Mg, Pb; <0.001% B, Cr, Li, Mn, Ni. Also called: ruby. Also called: sapphire. Al2O3 type. Corundum group, corundum subgroup. Also called: alumina. Also called: alundum. Also called: diamonite. PSC: hR10. Mwt: 101.96.						
Volume[CD]: 254.70.				1.1382	2	1 3 1
				1.1255	6	3 1 2
				1.1246	4	1 2 8
				1.0988	8	0 2 10
				1.0831	4	0 0 12

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
1.0781	8	1 3 4	0.9076	14	3 2 4	0.8137	4	1 1 15
1.0426	14	2 2 6	0.9052	4	0 1 14	0.8072	11	4 0 10
1.0175	2	0 4 2	0.8991	8	4 1 0	0.7988	7	0 5 4
0.9976	12	2 1 10	0.8884	<1	2 3 5	0.7970	14	1 0 16
0.9857	<1	1 1 12	0.8804	4	4 1 3	0.7931	13	3 3 0

0.9819	4	4 0 4	0.8698	2	0 4 8			
0.9431	<1	3 2 1	0.8580	12	1 3 10			
0.9413	<1	1 2 11	0.8502	4	3 0 12			
0.9345	4	3 1 8	0.8460	4	2 0 14			
0.9178	4	2 2 9	0.8303	22	1 4 6			

Strong lines: 2.09/X 2.55/9 1.60/8 3.48/8 1.37/5 1.74/5 2.38/4 1.40/3

		d A	Int.	h k l		
SiO ₂		4.040	100	1	0	1
Silicon Oxide		3.515	<1	1	1	0
		3.136	8	1	1	1
Cristobalite, syn		2.841	9	1	0	2
		2.487	13	2	0	0
Rad: CuKα1	Lambda: 1.540598	Filter: Mono.	d-sp: Diff.			
Cutoff: 17.7	Int: Diffractometer	I/Icor:				
Ref: Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C., Dragoo, A., NBS (USA), ICDD Grant-in-Aid, (1988)		2.467	4	1	1	2
		2.342	<1	2	0	1
		2.1179	2	2	1	1
		2.0196	2	2	0	2
		1.9294	4	1	1	3
Sys: Tetragonal	S.G.: P41212 (92)					
a: 4.9732(4)	b:	c: 6.9236(8)	A:	C: 1.3922		
A:	B:	C:	Z: 4	mp:		
Ref: Wong-Ng, W. et al., Powder Diffraction, 3 253 (1988)		1.8715	4	2	1	2
		1.7591	<1	2	2	0
		1.7303	<1	0	0	4
		1.6922	2	2	0	3
		1.6349	<1	1	0	4
Dx: 2.33	Dm:	SS/FOM: F30=84(.010,36)				
ea:	nwb:	ey:	Sign:	2V:		
Ref:						
		1.6122	3	3	0	1
		1.6013	1	2	1	3
		1.5721	<1	3	1	0
		1.5675	<1	2	2	2
		1.5336	2	3	1	1
Color: Colorless						
The temperature was ~25 C. Cristobalite was prepared by the Trans Tech Company using Berkeley 5 micron MIN-U-SIL(R). A two kilogram sample was heated at 1600 C for eight hours. The sample was then air quenched, treated with 6N HCl and then jet-milled. The #325 mesh fraction was then removed by sieving. There are a number of other forms of SiO ₂ . The structure was determined by Peacor (1). O2Si type. W, FP used as internal standards. PSC: tP12. To replace 11-695 and validated by calculated pattern. Structure reference: 1. Peacor, D., Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 138 274 (1973). Mwt: 60.08. Volume[CD]: 171.24.						
		1.4952	2	3	0	2
		1.4317	2	3	1	2
		1.4210	1	2	0	4
		1.3991	1	2	2	3
		1.3656	2	2	1	4

d A	Int.	h k l			d A	Int.	h k l			d A	Int.	h k l		
1.3528	<1	3	2	1	1.2332	<1	2	2	4	1.1638	<1	3	1	4
1.3465	<1	3	0	3	1.2237	<1	4	0	1	1.1555	<1	3	3	1
1.3340	1	1	0	5	1.2060	1	4	1	0	1.1105	<1	3	3	2
1.2998	1	3	1	3	1.1843	1	3	2	3	1.0978	1	4	2	1
1.2813	1	3	2	2	1.1758	<1	2	1	5	1.0963	1	1	1	6

Strong lines: 4.04/X 2.49/1 2.84/1 3.14/1 2.47/1 1.93/1 1.87/1 1.61/1

ANEXO II

Tabela: Variação da composição química da liga Cu-Be (2,8% Be) em função das condições de vazamento

Análises químicas das ferramentas metálicas obtidas com diferentes condições de vazamento

	Zn	Pb	Sn	P	Mn	Fe	Ni	Si	Cr	As	Sb	Bi	Al	S	Be	Cu
150/1030	<0,005	<0,005	<0,01	0.0151	0.0029	0.1080	0.0055	0.3310	<0,002	<0,002	0.0032	<0,0020	0.0387	<0,005	2.6700	96.7900
Cu-Be	0.0044	0.0021	0.0019		0.0026	0.1040	0.0059	0.3160	0.0014				0.0412		2.7600	96.7700
150/1020	<0,005	<0,005	<0,01	<0,005	0.0029	0.0970	0.0058	0.3110	<0,002	<0,002	0.0043	<0,0020	0.0445	<0,005	2.6700	96.8300
Cu-Be	0.0044	0.0019	0.0022		0.0029	0.0996	0.0064	0.3250	0.0013				0.0409		2.7100	96.8100
150/1010	<0,005	<0,005	<0,01	0.0055	0.0029	0.0991	0.0060	0.3220	<0,002	<0,002	0.0035	<0,0020	0.0456	<0,005	2.6400	96.8500
Cu-Be	0.0049	0.0018	0.0021		0.0021	0.0967	0.0040	0.3380	0.0014				0.0415		2.7500	96.7600
300/1010	<0,005	<0,005	<0,01	0.0072	0.0031	0.1020	0.0074	0.3290	<0,002	<0,002	0.0030	<0,0020	0.0441	<0,005	2.7700	96.7000
Cu-Be	0.0044	0.0023	0.0023		0.0019	0.0956	0.0048	0.3330	0.0014				0.0314		2.7800	96.7400
300/1020	<0,005	<0,005	<0,01	<0,005	0.0036	0.0960	0.0066	0.3090	<0,002	<0,002	0.0031	<0,0020	0.0396	<0,005	2.7100	96.8000
Cu-Be	0.0040	0.0023	0.0024		0.0024	0.0909	0.0050	0.3240	0.0015				0.0355		2.7800	96.7500
300/1030	<0,005	<0,005	<0,01	<0,005	0.0035	0.0946	<0,00519	0.3240	<0,002	<0,002	0.0023	<0,0020	0.0390	<0,005	2.7100	96.7900
Cu-Be	0.0047	0.0023	0.0024		0.0024	0.0916	0.0056	0.3290	0.0015				0.0318		2.7600	96.7700
600/1030	<0,005	<0,005	<0,01	<0,005	0.0034	0.0992	0.0082	0.3200	<0,002	<0,002	<0,0025	<0,0020	0.0390	<0,005	2.7800	96.7100
Cu-Be	0.0041	0.0028	0.0022		0.0024	0.0969	0.0068	0.3270	0.0146				0.0333		2.7800	96.7400
600/1020	<0,005	<0,005	<0,01	<0,005	0.0032	0.0995	0.0084	0.3200	<0,002	<0,002	<0,0022	<0,0020	0.0391	<0,005	2.7300	96.7700
Cu-Be	0.0033	0.0018	0.0023		0.0023	0.0988	0.0066	0.3260	0.0015				0.0343		2.7300	96.8000
600/1010	<0,005	<0,005	<0,01	<0,005	0.0032	0.0992	0.0085	0.3170	<0,002	<0,002	0.0027	<0,0020	0.0385	<0,005	2.7700	96.7300
Cu-Be	0.0037	0.0027	0.0023		0.0023	0.0978	0.0077	0.3230	0.0016				0.0333		2.7800	96.7400
450/1030	<0,005	<0,005	<0,01	<0,005	0.0035	0.0991	0.0082	0.3160	<0,002	<0,002	0.0034	<0,0020	0.0419	<0,005	2.7400	96.7500
Cu-Be	0.0037	0.0017	0.0022		0.0023	0.0952	0.0066	0.3140	0.0016				0.0430		2.7800	96.7500
450/1010	<0,005	<0,005	<0,01	<0,005	0.0034	0.1010	0.0073	0.3230	<0,002	<0,002	0.0036	<0,0020	0.0425	<0,005	2.7200	96.7600
Cu-Be	0.0039	0.0026	0.0027		0.0022	0.0981	0.0057	0.3290	0.0015				0.0330		2.7700	96.7500
450/1020	<0,005	<0,005	<0,01	<0,005	0.0037	0.1000	0.0078	0.3240	<0,002	<0,002	0.0039	<0,0020	0.0404	<0,005	2.7600	96.7200
Cu-Be	0.0038	0.0021	0.0023		0.0019	0.0939	0.0041	0.3250	0.0013				0.0317		2.7600	96.7700
25/1030	<0,005	<0,005	<0,01	<0,005	0.0037	0.1000	0.0078	0.3240	<0,002	<0,002	0.0039	<0,0020	0.0404	<0,005	2.7600	96.7200
Cu-Be	0.0043	0.0129	0.0025		<0,001	0.0151	0.0101	0.2300	0.0020				0.0372		2.8100	96.8800





FACULDADE DE ENGENHARIA

UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



000065143