

Desenvolvimento de Novos Produtos em Estanho INEGI

Sandro Miguel Martins Braga Rodrigues

Relatório do Projecto Final / Dissertação do MIEM

Orientador no INEGI: Engenheiro Rui Neto

Orientador na FEUP: Engenheiro Jorge Lino



FEUP

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica

Fevereiro 2009

Aos meus **Pais**

por todo o apoio que me prestaram para
chegar a esta meta importante da minha vida.

Para **Ana** por toda a paciência nas ocasiões
de mais trabalho, resultando infelizmente
numa carência de afectividade...

Resumo

O projecto que se estende e dá a conhecer na totalidade das páginas seguintes tem como base o estudo do estanho e de uma das suas ligas mais interessantes no trabalho em objectos decorativos, designada por pewter. Esta vertente ornamental do material é uma das suas mais interessantes aplicações, pois o estanho não tem as características desejadas a um metal dito de engenharia ou de construção mecânica.

Ao longo do trabalho realizaram-se várias tarefas, sendo uma das mais importantes a do estudo aprofundado do estanho, a sua origem, extracção, principais processos de fabrico e suas propriedades, dado não se tratar de um material muito estudado no âmbito da engenharia mecânica, como já referido anteriormente, e a outra, toda a parte experimental, desde observação de amostras, determinações de densidades e estudo de peças projectadas. Estudou-se a influência de certos elementos de liga na constituição do pewter, e apresenta-se também uma breve descrição sobre esta liga visto ser de relevante interesse. O projecto foi desenvolvido em conjunto com a empresa Freitas & Dores Lda., onde se contactou directamente com os processos de fabrico de peças ornamentais, posteriores tratamentos como polimento, lixagem, etc. Na tentativa de auxiliar esta empresa em alguns problemas existentes como a do escurecimento do estanho, realizou-se um estudo nesse âmbito, recolhendo também algumas amostras para análises do material como por exemplo dureza, densidade e outras propriedades relevantes bem como uma exaustiva análise metalográfica através de microscopia óptica e electrónica de varrimento. Numa outra fase analisaram-se peças criadas por alunos de uma licenciatura em design, tentando melhor adequá-las ao processo de produção, e reestudar umas outras, devido à impossibilidade do seu fabrico, bem como, descobrir e propor soluções alternativas às existentes.

Após este trabalho realizado, está dado um contributo significativo à indústria deste ramo, bem como a todos os estudantes de engenharia, todos as outras pessoas docentes ou não, que se interessem por este material e as propriedades que permitem a criação e execução de peças com geometrias complexas, que aliado ao facto da possibilidade de combinação de diferentes tipos de materiais, as torna bastante apelativas e abre novas oportunidades para introdução no mercado, de novos produtos capazes de atrair novos tipos de clientes como por exemplo o público mais jovem que na sua maioria não compram certo tipo de artigos por ter um design mais tradicional.

Development of new tin products

Abstract

The project presented in the next pages stand, in its majority, in the study of tin and one of its most interesting ornamental alloys, pewter. Pewter is the most interesting application of tin in decorative pieces, once as a metal, tin doesn't have the desired characteristics of an engineering or mechanical construction metal.

During this project were made several tasks, namely, and one of the most important, a deep study of tin, its origin, extraction, main manufacture processes, and its properties. Some research in the influence of alloy elements in pewter were made, and a full description of this alloy was made because it's one of the most important and valious alloys for decorative purposes, so its importance in tin industry. Some of the work was made in consonance with Freitas & Dorez Lda., a tin industry that manufactures ornamental pewter pieces. There we saw the production process, previous treatments, as grinding and polishing, etc. In order to help this company in some production problems, for example in the pewter darkening, many experiences were done, gathering for that purpose some samples of the material they work with, and making density and hardness measurements, for example, and chemical attacks in order to achieve the darkening goal. Another very important study was made, a metallurgic analysis with optical and scanning electron microscopy. In another stage of this project some ornamental pieces created by design students were studied, in order to improve their conception, and making some adjustments to them, because some could not be produced due to design problems that were incompatible with the finish produced piece and try to replace and suggest some manufacture processes.

After this job complete a great and expressive contribution was made not only to companies that work with tin but also to students, teachers, and all people that shows interest in this peculiar material and its properties, enabling the production of objects with complex geometries, combining different types of materials very appellative and opening opportunities to introduce new products in the market, able to attract new types of costumers including youngsters that usually don't buy that kind of products because it's traditional design.

Agradecimentos

Eng. Jorge Lino Alves pela sua incansável disponibilidade e orientação em todo este projecto

Eng. Rui Neto

Alguns colaboradores do INEGI que tiveram um contacto mais próximo com o meu trabalho, entre eles:

Eng. Bartolo Paiva

Eng. Ricardo Paiva

Eng. José Esteves

Emília Soares

Armanda Teixeira

Sertório Lares

Todas as pessoas do DEMEGI e do INEGI, bem como todos aqueles que directa ou indirectamente contribuíram e estiveram envolvidos na execução deste projecto.

Ao Sr. José Manuel Dores e a todos os elementos da empresa Freitas & Dores Lda.

Um especial agradecimento aos colaboradores do CEMUP na ajuda prestada na análise dos materiais.

Índice de Conteúdos

1 Introdução	1
2 Estanho e suas ligas	2
2.1 Minerais base de onde se obtém o estanho	3
2.1.1 Locais de extracção da cassiterite	4
2.1.2 Métodos de extracção da cassiterite	5
2.2 Tratamento do concentrado de estanho	6
2.2.1 Equipamentos para a fundição dos concentrados de estanho	8
2.3 Refinamento dos produtos da fundição	12
2.4 Aspecto geral do estanho e principais características.....	13
2.5 Campos de aplicação gerais do estanho	19
2.6 Ligas do estanho	21
2.7 Disponibilidade de estanho a longo prazo	27
3 Fabrico e obtenção do Pewter.....	28
3.1 Propriedades	28
3.2 Processos gerais de fabrico de peças	29
3.2.1 Fabrico de peças por fundição em moldes metálicos	30
3.2.2 Fabrico de peças por fundição em moldes de borracha e silicone.....	30
3.2.2.1 Fabrico de moldes para produção em pequena série (moldes em silicone).....	31
3.2.2.2 Moldes em Silicone	31
3.2.2.3 Diferentes tipos de silicones e sua utilização	32
3.2.2.4 Cura dos silicones e sua inibição.....	33
3.2.3 Fabrico de peças por fundição por cera perdida	33
3.2.4 Fabrico de peças por fundição centrífuga.....	34
3.2.5 Fabrico de peças por fundição injectada.....	35
3.2.6 Fabrico de peças por repuxamento	35
3.2.7 Fabrico de peças por martelagem	37
3.3 Prototipagem rápida.....	38
3.3.1 Técnicas de modelação geométrica	40
3.3.1.1 Modelação estrutura arame (linhas rectas e curvas):.....	41
3.3.1.2 Modelação de Superfícies:.....	41
3.3.1.3 Modelação Sólida:	42
3.3.2 Ficheiros STL	42
3.3.3 Estereolitografia (SL)	44

3.3.3.1	Preparação das camadas de resina:	46
3.3.3.2	Escolha do feixe laser	46
3.3.3.3	Reservatório da resina	46
3.4	Polimento das peças terminadas	47
3.5	União de diversos elementos às peças principais através de solda	48
3.6	Acabamentos decorativos das peças em pewter	48
3.7	Saber identificar uma peça legítima.....	49
4	Algumas considerações sobre as bases do trabalho experimental	50
4.1	Preparação para / e análise metalográfica	51
4.1.1	Técnicas gerais de preparação de amostras de estanho.....	51
4.2	Descrição do que se poderá obter por microscopia.....	53
4.3	Microscopia electrónica e espectroscopia.....	54
4.3.1	SE e BSED	55
4.3.2	Contraste das composições através de BSED	55
4.3.3	Contraste das composições através de SE.....	56
4.4	Uso de resinas Termoendurecíveis	56
4.4.1	Resinas Epoxídicas	57
4.4.2	Poliésteres insaturados	58
5	Trabalho experimental	59
5.1	Determinação da densidade das amostras	59
5.2	Medição da dureza das amostras.....	61
5.3	Preparação das amostras recolhidas para observação microscópica.....	63
5.3.1	Fotografias das amostras antes do ataque químico	65
5.3.2	Microestrutura da Amostra I e comparação (microscopia óptica).....	67
5.3.3	Microestrutura da Amostra II e comparação (microscopia óptica).....	70
5.3.4	Microestrutura da Amostra III e comparação (microscopia óptica)	73
5.3.5	Microestrutura da Amostra IV e comparação (microscopia óptica)	76
5.3.6	Microestrutura da Amostra V e comparação (microscopia óptica)	79
5.3.7	Estudo da amostra I (microscopia electrónica de varrimento).....	82
5.3.8	Estudo da amostra III (microscopia electrónica de varrimento)	85
5.3.9	Estudo da amostra V (microscopia electrónica de varrimento)	87
5.4	Escurecimento das amostras	91
5.4.1	Resultados do escurecimento com a solução “a”	94
5.4.2	Resultados do escurecimento com a solução “b”	95

5.4.3 Resultados do escurecimento com a patine da empresa	96
5.4.4 Conclusões da experiência de escurecimento	97
6 Estudo das peças projectadas	98
6.1 Estudo da peça LoveStory	102
6.2 Estudo da peça Bateau	108
6.3 Estudo da peça Synesthesia	110
6.4 Estudo da peça Simbiose	116
6.5 Estudo da peça Bellevalia	119
6.5.1 Execução do módulo através de uma peça extra (anel) de ligação	119
6.5.2 Execução do módulo através de ímanes	121
6.6 Estudo da peça Gutta	124
7 Conclusões	127
8 Trabalhos futuros	128
9 Referências e Bibliografia	129
ANEXO A: LoveStory	133
ANEXO B: Synesthesia (caixilho interior)	134
ANEXO C: Bellevalia (solução íman)	135
ANEXO D: Bellevalia (solução peça de ligação)	137
ANEXO E: Excerto da Norma EN 611	140
ANEXO F: Fichas técnicas de resinas e silicone	145

Índice de ilustrações

<i>Ilustração 1 - Diferentes aspectos de peças em estanho a) Peça com aspecto escurecido e antiquado; b) Peça polida e brilhante de design mais inovador</i>	3
<i>Ilustração 2 - Cassiterite, um dos minerais de onde se retira o estanho [3]</i>	3
<i>Ilustração 3 - Pirite, outro dos minerais de onde se obtém estanho [3]</i>	4
<i>Ilustração 4 - Esquema de um típico forno reverberatório [2]</i>	9
<i>Ilustração 5 - Aspecto real de um forno reverberatório [6]</i>	9
<i>Ilustração 6 - Esquema de um típico forno rotacional [2]</i>	10
<i>Ilustração 7 - Aspecto real de um forno rotacional [7]</i>	10
<i>Ilustração 8 - Aspecto real de um forno eléctrico industrial [8]</i>	10
<i>Ilustração 9 - Esquema de um típico alto-forno [2]</i>	11
<i>Ilustração 10 - Aspecto real de um alto-forno [9]</i>	11
<i>Ilustração 11 - Caldeira de refinamento pirometalúrgico [2]</i>	12
<i>Ilustração 12 - Diagrama de equilíbrio de uma liga de Estanho - Antimónio [13]</i>	16
<i>Ilustração 13 - Estrutura cristalina típica do estanho cinzento [15]</i>	17
<i>Ilustração 14 - Estrutura cristalina típica do estanho branco [15]</i>	18
<i>Ilustração 15 - Diagrama de equilíbrio da liga binária estanho - cobre [13]</i>	22
<i>Ilustração 16 - Diagramas de equilíbrio do sistema ternário estanho - cobre - antimónio [13]</i>	23
<i>Ilustração 17 – a) Exemplo de um molde usado em fundição centrífuga [30]; b) Molde usado na Freitas & Dore; c) aspecto das peças depois de desmoldadas</i>	34
<i>Ilustração 18 - Chapa de estanho a ser laminada para o posterior repuxamento [31]</i>	36
<i>Ilustração 19 - Operário a executar uma peça por repuxamento nas várias etapas até próximo da forma final da peça</i>	36
<i>Ilustração 20 - Artesão a fabricar uma peça pelo processo de martelagem [31]</i>	37
<i>Ilustração 21 - Exemplo de uma modelação por linhas e vértices</i>	41
<i>Ilustração 22 - Exemplo de uma modelação sólida</i>	42
<i>Ilustração 23 - Regra vértice a vértice, para a criação dos triângulos dos ficheiros STL [28]</i>	43
<i>Ilustração 24 - Identificação das faces interiores e exteriores através do vector normal à superfície e pela regra da mão direita [28]</i>	43
<i>Ilustração 25 - Aspecto geral de um equipamento de estereolitografia [32]</i>	44
<i>Ilustração 26 - Esquema geral de produção de um protótipo por SL [27]</i>	45
<i>Ilustração 27 – Operário a polir uma peça terminada</i>	47
<i>Ilustração 28 - Estação de polimento de peças por esferas de aço [31]</i>	47
<i>Ilustração 29 - Gravação, neste caso automatizada de uma peça [33]</i>	49
<i>Ilustração 30 - Guia para reconhecimento do British Pewter, bem como os respectivos símbolos [34]</i>	50
<i>Ilustração 31 - Fotografia da amostra I antes de ser realizado o ataque</i>	65
<i>Ilustração 32 - Fotografia da amostra II antes de ser atacada</i>	65
<i>Ilustração 33 - Fotografia da amostra III, antes de ser atacada</i>	66
<i>Ilustração 34 - Fotografia da amostra IV, antes de ser atacada</i>	66
<i>Ilustração 35 - Fotografia da amostra V, antes de ser atacada</i>	67
<i>Ilustração 36 - Amostra I atacada</i>	68
<i>Ilustração 37 - Amostra I atacada</i>	68
<i>Ilustração 38 - Amostra I atacada com pontos de interesse</i>	68
<i>Ilustração 39 - Amostra I atacada maior ampliação</i>	69
<i>Ilustração 40 - Microestrutura de comparação com 4,5% Sn e 4,5% Cu [35]</i>	69
<i>Ilustração 41 - Microestrutura de comparação com 8% Sn e 8% Cu [35]</i>	70
<i>Ilustração 42 - Amostra II atacada</i>	70
<i>Ilustração 43 - Amostra II atacada</i>	71
<i>Ilustração 44 - Amostra II atacada</i>	71

<i>Ilustração 45 - Microestrutura de referência com 5% de Sb [35]</i>	72
<i>Ilustração 46 - Microestrutura de referência com 5% Sb, apresentado um núcleo dendritico muito grosseiro [35]</i>	72
<i>Ilustração 47 - Amostra III atacada</i>	73
<i>Ilustração 48 - Amostra III atacada</i>	73
<i>Ilustração 49 - Macrofotografia da amostra III com uma ampliação de 9,5x</i>	74
<i>Ilustração 50 - Macrofotografia da amostra III desta vez com uma ampliação de 4,75x</i>	74
<i>Ilustração 51 - Microestrutura de estanho com elevado grau de pureza [35]</i>	75
<i>Ilustração 52 - Microestrutura de estanho puro, onde são visíveis recristalizações [35]</i>	75
<i>Ilustração 53 - Amostra IV atacada</i>	76
<i>Ilustração 54 - Amostra IV atacada</i>	76
<i>Ilustração 55 - Amostra IV atacada</i>	77
<i>Ilustração 56 - Microestrutura de comparação com 4,5% Sn e 4,5% Cu [35]</i>	77
<i>Ilustração 57 - Microestrutura de estanho com 7,2% Sb e 3,1% Cu [35]</i>	78
<i>Ilustração 58 - Microestrutura de estanho com 6% Sb e 2% Cu [35]</i>	78
<i>Ilustração 59 - Microestrutura de estanho com 7% Sb e 3,5% Cu [35]</i>	78
<i>Ilustração 60 - Microestrutura da amostra V atacada</i>	79
<i>Ilustração 61 - Microestrutura V atacada</i>	79
<i>Ilustração 62 - Microestrutura da amostra V atacada</i>	80
<i>Ilustração 63 - Microestrutura da amostra V atacada</i>	80
<i>Ilustração 64 - Microestrutura de estanho com 9,7% Sb, 5,1% Cu e 4,1% Pb [35]</i>	81
<i>Ilustração 65 - Microestrutura de estanho com 12% Sb, 10% Pb e 3% Cu [35]</i>	81
<i>Ilustração 66 - Microfotografia da amostra 1 obtida electronicamente</i>	82
<i>Ilustração 67 - Espectro de emissão da superfície da zona Z1 da amostra 1</i>	83
<i>Ilustração 68 - Espectro de emissão da superfície da zona Z2 da amostra 1</i>	83
<i>Ilustração 69 - Amostra 1, focada em outra zona e com a representação de uma nova zona Z3</i>	84
<i>Ilustração 70 - Espectrómetro mostrando os constituintes da zona Z3</i>	84
<i>Ilustração 71 - Sobreposição dos espectros das zonas Z1 e Z3</i>	85
<i>Ilustração 72 - Microfotografia da amostra 3</i>	85
<i>Ilustração 73 - Espectro de emissão da zona Z1 da amostra 3</i>	86
<i>Ilustração 74 - Microfotografia da amostra 3 obtida por emissão de electrões secundários</i>	86
<i>Ilustração 75 - Microfotografia obtida da amostra 5</i>	88
<i>Ilustração 76 - Espectro de emissão da zona Z1 da amostra 5</i>	88
<i>Ilustração 77 - Espectro de emissão da zona Z2 da amostra 5</i>	89
<i>Ilustração 78 - Espectro de emissão da zona Z3 da amostra 5</i>	89
<i>Ilustração 79 - Espectro de emissão da zona Z4 da amostra 5</i>	90
<i>Ilustração 80 - Espectro de emissão da zona Z5 da amostra 5</i>	90
<i>Ilustração 81 - Amostra de estanho para repuxamento após já ter passado por algumas etapas de laminagem a frio</i>	93
<i>Ilustração 82 – a) Amostra de estanho para usar em fundição centrífuga, fundida e já com os constituintes de liga adicionados; b) Amostra de estanho com um grau de pureza elevada, retirada de um lingote</i>	93
<i>Ilustração 83 – a) Amostra usada para repuxamento, mas retirada de um lingote e ainda sem qualquer trabalho de laminagem; b) Amostra de estanho de uma empresa concorrente, usada no fabrico de medalhas</i>	93
<i>Ilustração 84 – a) Amostra I escurecida com a solução “a”; b) Amostra II escurecida com a solução “a”</i>	94
<i>Ilustração 85 – a) Amostra III escurecida com a solução “a”; b) Amostra IV escurecida com a solução “a”</i>	95
<i>Ilustração 86 - Amostra V escurecida com a solução “a”</i>	95
<i>Ilustração 87 – a) Amostra I escurecida com a solução “b”; b) - Amostra II escurecida com a solução “b”</i>	96
<i>Ilustração 88 – a) Amostra III escurecida com a solução “b”; b) Amostra IV escurecida com a solução “b”</i>	96
<i>Ilustração 89 - Amostra V escurecida com a solução “b”</i>	96
<i>Ilustração 90 - a) Peça em estanho polida; b) A mesma peça que em a) só que com patine de escurecimento</i> ..	97
<i>Ilustração 91 – a) Peça Bellevalia; b) Castiçal LoveStory; c) Peça Bateau [40]</i>	98

<i>Ilustração 92 - a) Peça Espiral; b) Peça Cube; c) Peça Synesthesia [40].....</i>	<i>99</i>
<i>Ilustração 93 - a) Peça Tree; b) Peça Symbiose [40]</i>	<i>99</i>
<i>Ilustração 94 - a) Peça Estamine; b) Peça Fluentia [41].....</i>	<i>100</i>
<i>Ilustração 95 - a) Peça Gutta; b) Peça Unda [41].....</i>	<i>100</i>
<i>Ilustração 96 - a) Peça Carnac; b) Peça Pote; c) Peça Amphora [40].....</i>	<i>100</i>
<i>Ilustração 97 - a) Peça Derrame; b) Peça Lágrima; c) Peça Sombrero; d) PeçaVerte; e) Peça Nirvana [41].....</i>	<i>101</i>
<i>Ilustração 98 - Castiçal LoveStroy desenhado por Hélder Faria [40]</i>	<i>102</i>
<i>Ilustração 99 - Vista lateral da peça LoveStory (sem vela)</i>	<i>102</i>
<i>Ilustração 100 - Vista lateral da peça LoveStory, com uma vela de 35cm e sem lastro</i>	<i>103</i>
<i>Ilustração 101 - Castiçal LoveStory modelado em SW, com lastro e uma vela de 35cm</i>	<i>106</i>
<i>Ilustração 102 - Aspecto real das peças fabricadas, mas criadas em ambiente virtual por SW.....</i>	<i>107</i>
<i>Ilustração 103 - Dois castiçais em comparação.....</i>	<i>107</i>
<i>Ilustração 104 - Peça Bateau desenhada por Hélder Faria [40]</i>	<i>108</i>
<i>Ilustração 105 - Peças de estanho depois de pintadas</i>	<i>109</i>
<i>Ilustração 106 - Pistola e filtro para utilizar em pintura à pistola [42]</i>	<i>109</i>
<i>Ilustração 107 - Peça Synesthesia criada por Hélder Faria</i>	<i>110</i>
<i>Ilustração 108 - Múltiplas cores obtidas nos ensaios com a resina</i>	<i>112</i>
<i>Ilustração 109 - Molde em silicone da peça a produzir, já cortada pelos seus planos de apartação</i>	<i>113</i>
<i>Ilustração 110 - Molde do caixilho, cheio de resina acabada de vazar.....</i>	<i>114</i>
<i>Ilustração 111 - Outra vista do molde preenchido, onde se consegue localizar através da transparência se o molde está bem fechado e se não se formaram bolhas de ar</i>	<i>114</i>
<i>Ilustração 112 - Miríade de caixilhos obtidos: a) amarelo; b) azul bebé; c) amarelo torrado; d) preto; e) dourado; f) amarelo escuro; g) verde água; h) carregado com serrim; i) verde alface; j) violeta; l) vermelho; m) azul</i>	<i>115</i>
<i>Ilustração 113 - Caixilhos em resina montados na peça original de estanho</i>	<i>115</i>
<i>Ilustração 114 - a) Fruteira Symbiose b) Diferentes composições Fruteira/base [40]</i>	<i>116</i>
<i>Ilustração 115 - Mica com a qual foi carregada a resina para o fabrico da base da fruteira.....</i>	<i>116</i>
<i>Ilustração 116 – a) Protótipo da base da fruteira; b) Base da fruteira já vazada no molde e em processo de cura</i>	<i>117</i>
<i>Ilustração 117 - Peça obtida, já desmoldada, curada e pós curada</i>	<i>117</i>
<i>Ilustração 118 - Alguns tipos de acabamentos possíveis no INEGI a) pedras arredondadas em tons de cinzento; b) pedras com um tom rosáceo; c) bocados de cortiça; d) bocados de gravilha de granulometria muito fina; e) coco; f) sisal.</i>	<i>118</i>
<i>Ilustração 119 - Jarra Bellevalia.....</i>	<i>119</i>
<i>Ilustração 120 - Base da Bellevalia, parcialmente em corte, com o rasgo de 5 mm na zona de encaixe das tampas.....</i>	<i>120</i>
<i>Ilustração 121 - Tampa das bases da Bellevalia, em corte, onde se verifica o aumento de uma zona circular de 5 mm.....</i>	<i>120</i>
<i>Ilustração 122 - Peça que irá fazer a união entre duas jarras diferentes</i>	<i>120</i>
<i>Ilustração 123 - Esquema da união entre as peças realizada através do anel de ligação.....</i>	<i>121</i>
<i>Ilustração 124 - Aspecto da tampa a utilizar neste tipo de montagem.....</i>	<i>121</i>
<i>Ilustração 125 - Aspecto da base, com o casulo para inserir o íman e o rasgo para encaixe da tampa</i>	<i>122</i>
<i>Ilustração 126 - Aspecto final de qualquer uma das montagens, vista de frente.....</i>	<i>122</i>
<i>Ilustração 127 - Vista lateral da montagem do módulo</i>	<i>123</i>
<i>Ilustração 128 - Montagem do módulo Bellevalia com 6 bases</i>	<i>123</i>
<i>Ilustração 129 - a) Aspecto do molde da pinha superior, ladeado pelo protótipo que lhe deu origem; b) Molde do anel inferior, com o protótipo que lhe deu origem no seu interior</i>	<i>124</i>
<i>Ilustração 130 - Constituintes da peça Gutta, acabados de ser desmoldados</i>	<i>125</i>

Índice de tabelas

<i>Tabela 1 - 10 Maiores produtores mundiais de estanho refinado (dados relativos aos anos 2006 e 2007) [5].....</i>	<i>5</i>
<i>Tabela 2 - Propriedades físicas do estanho puro [10].....</i>	<i>14</i>
<i>Tabela 3 - Cálculo dos volumes das diferentes estruturas cristalinas do estanho.....</i>	<i>14</i>
<i>Tabela 4 - Propriedades físicas de uma liga com 95% de estanho e 5% de antimónio [10].....</i>	<i>15</i>
<i>Tabela 5 - Propriedades mecânicas para uma liga com 95% de estanho e 5% de antimónio [10].....</i>	<i>16</i>
<i>Tabela 6 - Propriedades mecânicas do estanho puro [10,14].....</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 7 - Excerto da tabela da norma que regula as composições do pewter (todos os valores em %).....</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 8 - Propriedades de pewter com 92% de estanho, 6% de antimónio e 2% de cobre [10].....</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 9 - Amostras fornecidas pela empresa.....</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 10 - Dados relativos às medições efectuadas para o cálculo da densidade.....</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 11 - Valores de dureza obtidos para as diferentes amostras através da medição Vickers.....</i>	<i>62</i>
<i>Tabela 12 - Valores de referência de dureza de outros materiais [10,39].....</i>	<i>63</i>
<i>Tabela 13 - Seguimento de montagem das amostras para análise metalográfica.....</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 14 - Ataques químicos efectuados às amostras para realçar a sua estrutura cristalina [14,15].....</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 15 - Tempos de ataques e respectivas soluções utilizadas.....</i>	<i>94</i>
<i>Tabela 16 - Resinas e suspensões utilizadas para o lastro bem como densidade final obtida.....</i>	<i>104</i>
<i>Tabela 17 - Preços das resinas termoendurecíveis passíveis de serem utilizadas.....</i>	<i>105</i>
<i>Tabela 18 - Preço final do material para execução de um lastro.....</i>	<i>105</i>
<i>Tabela 19 - Posição do centro de massa na ordenada z em milímetros, para diversas condições.....</i>	<i>106</i>
<i>Tabela 20 - Preços dos óxidos utilizados como corantes.....</i>	<i>111</i>

Nomenclatura

FEUP – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

INEGI – Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial

ITRI – International Tin Research Institute

EPU – European Pewter Union

ESTG – Escola Superior de Tecnologia e Gestão

IPVC – Instituto Politécnico de Viana do Castelo

ABPC – Association of British Pewter Craftsmen

LDP – Licenciatura em Design do Produto

Pewter – Liga de estanho com um mínimo de 90% deste e o restante com elementos como o antimónio, o cobre e o chumbo, sendo este último em reduzidas quantidades

PVC – Policloreto de Vinilo

RP – Rapid Prototyping – Prototipagem Rápida

CAD – Computer Aided Design – Desenho Assistido por Computador

CAE – Computer Aided Engineering – Engenharia Assistida por Computador

CNC – Computer Numerical Control – Controlo Numérico Computorizado

CAM – Computer Aided Manufacturing – Produção Assistida por Computador

VP – Virtual Prototyping – Prototipagem Virtual

SL – Stereolithography – Estereolitografia

STL – **EST**erio**L**itography File – Ficheiro de estereolitografia

RT – Rapid Tooling – Fabrico Rápido de Ferramentas

RTV – Room Temperature Vulcanized – Vulcanização à temperatura Ambiente

SLS – Selective Laser Sintering – Sinterização selectiva por laser

3D – 3 Dimensional – 3 dimensões

2D – 2 Dimensional – 2 dimensões

UV – Ultra Violet – Ultravioleta

CLI – Commom Layer Interface

RPI – Rapid Prototyping Interface – Interface de Prototipagem Rápida

LEAF – Layer Exchange Ascii Format – Formato Ascii de troca de camadas

LMI – Layer Manufacturing Interface – Interface de camadas de manufactura

SLI – Slice File - Ficheiro criado a partir do STL, que pode ser interpretado pelo equipamento de prototipagem e divide a imagem em camadas

SW – SolidWorks

CEMUP – Centro de Estudo de Materiais da Universidade do Porto

SEM – Scanning Electron Microscope - Microscópio electrónico de varrimento

EPMA – Micro – análise de amostras por electrões

SE – Secondary Electrons - Electrões secundários

BSED – Backscattered Electrons - Electrões rectro difundidos

LMEV – Laboratório de Microscopia Electrónica de Varrimento

RX – X Rays - Raios X

E-T – Colector de electrões Everthart – Thorney

TEM – Transmission Electron Microscope - Microscópio Electrónico de transmissão

CRT – Cathodic Rays Tube - Tubo de raios catódicos

PMT – Photo Multiplier - Foto multiplicador

EDS – Energy Dispersive Spectrometer - Espectrómetro de energia dispersiva

DP – Diamond Polishing - Polimento com Diamante

OP – Oxide Polishing - Polimento com Óxidos

PG – Plain Grinding - Lixamento Plano

FG – Fine Grinding - Lixamento Fino

NAM – Número Atómico Médio

HMS – Heavy Medium Separation – Separação Média Densidade

PA – Pewter Association

EUA – Estados Unidos da América

Siglas

Sn – Estanho

Sb – Antimónio

Pb – Chumbo

Cu – Cobre

Fe – Ferro

W – Volfrâmio / Tungsténio

Mn – Manganês

O – Oxigénio

Ti – Titânio

S – Enxofre

C – Carbono

Al – Alumínio

Cl – Cloro

N – Azoto / Nitrogénio

Ag – Prata

Cd – Cádmio

Bi - Bismuto

1 Introdução

O projecto de desenvolvimento de novos produtos em estanho é composto por diversas etapas todas de elevado interesse, contudo todas muito distintas. Começa-se assim com um estudo do material em questão, o estanho, desde a sua extracção da natureza e separação do minério em que se encontra, processamento para remoção de impurezas remanescentes até à obtenção de estanho com um grau de pureza de aproximadamente 99,9%, vazamento em lingotes e preparação para expedição comercial.

Faz-se referência também às diversas utilizações deste material, bem como o seu uso em ligas ou com elementos de liga para melhorar algumas das suas características. Apresenta-se um resumo das suas propriedades físicas e mecânicas, pois o estanho é um material que como veremos mais adiante tem alguns comportamentos peculiares, por exemplo no trabalho a frio. A relação deste projecto com uma empresa do sector levou ao estudo mais aprofundado de uma liga em particular, denominada de pewter, que como se verifica na maioria das vezes contém regra geral em média cerca de 90% de estanho e os restantes 10% repartidos entre o antimónio, cobre (até 2,5%) e chumbo (menos de 0,25%), com este último, dada a sua toxicidade, com limites máximos de utilização legislados e regulados pela norma EN 611 que se encontra em anexo a este documento. Podem também ser adicionados outros elementos de liga como prata, índio, cádmio (melhora as características do metal puro) e platina por exemplo.

Foram-nos fornecidas várias amostras diferentes pela empresa colaboradora neste projecto, tendo-se realizado medições de densidade e dureza. Foi feita também uma análise metalográfica por microscopia óptica e electrónica de varrimento, com vista a identificar fases e elementos químicos característicos na microestrutura das amostras. Procederam-se a ensaios de escurecimento do estanho, pois em muitos países o estanho é apreciado não com um aspecto brilhante e reluzente como se vê na maioria das vezes, mas sim com um aspecto escurecido e antiquado. Na antiguidade este aspecto era facilmente obtido com a adição de chumbo, contudo dada a sua redução para teores inferiores aos actualmente máximos permitidos, este acabamento tornou-se mais difícil de obter. Finalmente analisaram-se peças projectadas por alunos da LDP (Licenciatura em Design do Produto) da ESTG (Escola Superior de Tecnologia e Gestão), pertencente ao IPVC (Instituto Politécnico de Viana do Castelo), que estagiaram no INEGI (Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial) no ano lectivo 2007/08, e tentou otimizar-se a sua produção para posterior comercialização, bem como o estudo aprofundado de outras peças, que eram inexequíveis por motivos de design, e até mesmo por motivos adjacentes ao próprio material em questão. Para peças já feitas realizaram-se experiências para, por exemplo, aumentar a criatividade de alguns elementos e aplicação de outros métodos de fabrico.

O trabalho realizado foi na verdade um projecto proposto pelo Professor Jorge Lino do INEGI, um forte aliado da indústria Portuguesa prestando serviços na investigação e desenvolvimento tecnológico. Como intervenientes a nível empresarial, refere-se a empresa de fabrico de peças em estanho com fins decorativos e ornamentais, a Freitas & Dores Lda.,

que forneceu as amostras para estudo e que colaborou na resolução dos problemas já referidos anteriormente. Serviu também para um contacto mais próximo, no que diz respeito aos processos de produção e acabamento de peças bem como as técnicas bem peculiares de trabalhar este material, como por exemplo a fundição centrífuga, o repuxamento e a martelagem.

Seguidamente apresentam-se todos os estudos feitos no âmbito deste projecto. Todos os temas abordados e aqui tratados foram alvo de pesquisas bibliográficas que serão referenciadas no local onde forem citadas, e que podem ser consultadas no final deste trabalho. Entre elas constam diferentes livros sobre estanho, publicações diversas e revistas científicas de associações ligadas a este material, bem como muitos sites fidedignos. Hoje em dia a internet é uma ferramenta poderosa para pesquisa, contudo com algumas reservas dada a existência de muita informação por vezes errada. Convém referir desde já que dado o estanho ser um material usado desde a antiguidade, maior parte dos livros encontrados para o assunto são anteriores a 1970. Contudo continuam actuais pois o material não mudou a sua estrutura e o seu comportamento com o tempo, como é desde já bastante óbvio. Mudaram-se sim algumas técnicas para a produção de peças sobretudo um avanço tecnológico ao nível dos equipamentos quer da extracção, quer do tratamento e do fabrico, contudo esse assunto foi pesquisado em livros mais recentes. Finalmente deve referir-se que ao utilizarmos processos tecnológicos que permitem a concepção de peças onde se combina o estanho com outros materiais, se inova, criando-se assim novas oportunidades para a comercialização deste produto junto de um público mais jovem que tradicionalmente não compra este tipo de objectos por achar o seu design antiquado e mais fora de moda.

2 Estanho e suas ligas

O estanho bem como a sua extracção, remontam à quase 5000 anos atrás, e pode dizer-se que neste momento se encontra num avançado estado de evolução [1]. Até cerca do século XX, a Inglaterra era o único país da Europa onde se efectuava a extracção de estanho. Não se sabe como é que era feita a extracção do estanho nos tempos remotos, crê-se contudo que o homem primitivo descobriu o estanho acidentalmente entre as cinzas frias das suas fogueiras, que eram acesas aparentemente em ricos depósitos do minério de onde se retira o estanho [2].

Nos dias de hoje o estanho é essencialmente um material tecnológico de engenharia (quando ligado a outros metais) mas também comercial, pois é utilizado para fabrico de peças ornamentais com bastante divulgação. Um dos seus pontos fortes é que combina séculos de experiência com a promessa futura de um material em constante estudo na busca de novas soluções de utilização. Outro grande atributo deste material é que é normalmente usado para mais do que um requisito ao mesmo tempo, como por exemplo ao ser adicionado como elemento de liga a outro metal, pode baixar o seu ponto de fusão ao mesmo tempo que melhora as suas capacidades de soldabilidade, o mesmo não se passando com alguns dos materiais alternativos.

Normalmente o estanho não é usado puro mas sim com elementos de liga com diferentes metais, e mesmo também como elemento de liga em outros materiais. Na ilustração 1 podemos ver dois tipos de peças em estanho bastante diferentes, uma escurecida imitando uma peça de estilo antigo e outra brilhante e polida já com um design mais inovador.



Ilustração 1 - Diferentes aspectos de peças em estanho a) Peça com aspecto escurecido e antiquado; b) Peça polida e brilhante de design mais inovador

2.1 Minerais base de onde se obtém o estanho

O estanho é essencialmente obtido a partir de dióxido de estanho, SnO_2 , que é um dos principais compostos dos minerais para a produção de estanho metálico. Um dos minerais tem o nome de cassiterite ou também muitas vezes designado por pedra de estanho. O seu peso específico situa-se entre 6,2 e 7 e a sua dureza segundo a escala de Mohs é de aproximadamente 6 a 7. Tem um ponto de fusão aos 2000°C . É insolúvel em água e ácidos [2]. Na ilustração 2 apresenta-se o aspecto geral do mineral de cassiterite.



Ilustração 2 - Cassiterite, um dos minerais de onde se retira o estanho [3]

Dado que a cassiterite pode apresentar qualquer cor, é facilmente confundida com outros minerais e o contrário também se verifica. Contudo há um teste que distingue a cassiterite dos restantes minerais, esse teste é a redução catódica para Sn.

Este teste é efectuado colocando o material num recipiente de zinco e adicionando um pouco de 5NHCl (partes iguais de concentração de água e ácido). Após alguns minutos o ácido desaparece dando lugar a água evidenciando a existência de SnO_2 , logo de cassiterite [1].

A quantidade de estanho neste minério é pequena comparativamente com as impurezas como chumbo, zinco, antimónio e outros metais não ferrosos, os quais é preciso retirar para se obter então o estanho.

O segundo mineral mais importante e de onde pode ser obtido o estanho é a pirite de estanho ou estanhite, mas este é muito mais raro na natureza e encontra-se representado na ilustração 3 [2].



Ilustração 3 - Pirite, outro dos minerais de onde se obtém estanho [3]

Os cristais de cassiterite pertencem ao sistema tetragonal. As formas comuns são os prismas tetragonais terminados por pirâmides tetragonais. [4]

2.1.1 Locais de extracção da cassiterite

A cassiterite provém essencialmente de dois locais distintos, os depósitos aluviais e as jazidas de minério [1]. Os depósitos aluviais são considerados locais de extracção secundários que se formaram devido à destruição das jazidas, e são constituídos essencialmente por finos grãos de cassiterite interligada com areia ou argila.

As jazidas de estanho são veios ou camadas na rocha, que pode ser quartzo, granito, entre outros minerais. O estanho extraído dos depósitos aluviais é regra geral mais puro do que o das jazidas [2]. Os depósitos aluviais variam consoante a dureza do terreno, desde um terreno firme até uma espécie de terra lamacenta.

Uma das maiores jazidas do mundo situa-se na Bolívia, onde as minas chegam a atingir centenas de quilómetros [1]. Verifica-se contudo na tabela 1, que em 2006/2007, um dos grandes produtores de estanho refinado era também a China.

Tabela 1 - 10 Maiores produtores mundiais de estanho refinado (dados relativos aos anos 2006 e 2007) [5]

	<i>Produtores</i>	<i>Toneladas</i>		<i>Variação Anual (%)</i>
		<i>2006</i>	<i>2007</i>	
1	Yunnan Tin (China)	52.399	61.129	16,7%
2	PT Timah (Indonésia)	44.689	58.325	30,5%
3	Minsur (Peru)	40.977	35.940	-12,3%
4	Malaysia Smelting Corp (Malásia)	22.850	25.471	11,5%
5	Thaisarco (Tailândia)	27.828	19.826	-28,8%
6	Yunnan Chengfeng (China)	21.765	18.000	-17,3%
7	Liuzhou China Tin (China)	13.499	13.193	-2,3%
8	EM Vinto (Bolívia)	11.804	9.448	-20,0%
9	Metallo Chimique (Bélgica)	8.049	8.372	4,0%
10	Gold Bell Group (China)	4.696	8.000	70,4%

2.1.2 Métodos de extracção da cassiterite

A cassiterite é um mineral que contém algumas impurezas e numa primeira fase é necessário separá-la dos restantes minerais a que vem ligada e que são inúteis para a obtenção do estanho. Esta separação pode ser efectuada manualmente ou recorrendo a um processo denominado por HMS (Heavy Medium Separation), que muitas vezes é também denominado por “sink and float”, que pode ser grosseiramente traduzido para português como vai ao fundo ou flutua.

O princípio básico deste processo assenta na utilização de um recipiente com um líquido que tem uma densidade intermédia, isto é, menor que a cassiterite e maior que a maior parte das impurezas contidas no restante mineral. Assim, quando todo o material extraído é submerso nesse líquido, a cassiterite vai ao fundo enquanto o resto do material rochoso não necessário flutua.

Para que isto aconteça a densidade do fluido deve ser na ordem dos 2,6, o que é geralmente conseguido por suspensões de magnetite ou ferro silício em água. O fluido não deve conter mais do que 35% de material sólido na sua composição, pois senão torna-se muito viscoso. Uma das vantagens de usar os dois materiais anteriormente referidos, é que podem ser facilmente removidos através de meios magnéticos para posterior utilização numa nova remessa de minério extraído. A eficácia deste processo é excelente dado que, em circunstâncias favoráveis, cerca de metade do material que é descartado, por flutuar, contém somente cerca de 0,05% de estanho remanescente, representando assim alguma perda de estanho mas pouco significativa [1].

Alguns minerais de cassiterite com uma composição complexa, à base de tungsténio, chumbo, antimónio, arsénio e bismuto tem que, muitas das vezes, ser sujeitos a várias etapas de separação e muitas vezes a outros métodos como veremos mais adiante [2].

Após a extracção da cassiterite (que se encontra no fundo por não flutuar), podemos ter elementos rochosos com cerca de 30 mm, e que contêm em média provavelmente cerca de 1,5% de estanho.

A concentração ou aglomeração deste material é bastante difícil dada a fragilidade da cassiterite. Claramente a cassiterite tem que ser separada de entre as restantes partículas rochosas com as quais se formou. Muitas das vezes ao ser executada esta tarefa, a cassiterite fica reduzida a uma espécie de lama. Este problema pode ser contornado fazendo uma série de reduções controladas de tamanho, e recolhendo a maior quantidade de estanho possível entre cada uma das reduções [1].

De todo este processo o resultado final é um concentrado de estanho que tem que ser posteriormente tratado de modo a remover impurezas residuais que ainda existam.

2.2 Tratamento do concentrado de estanho

Existem vários tipos de tratamentos a efectuar ao concentrado de estanho, tendo como objectivo eliminar todas as impurezas possíveis, de forma a tornar o estanho mais puro. Faz-se aqui uma breve descrição de cada um desses processos bem como a generalidade de impurezas que se podem eliminar com os mesmos.

O primeiro pode ser considerado um tratamento físico dado que a primeira classe de impurezas normalmente presentes nos concentrados de estanho aparecem sobre a forma de compostos de ferro – manganés, tungsténio e volframite (Fe , MnWO_4), que podem ser removidos magneticamente através do uso de ilmenite (FeOTiO_2) [1].

Outro processo de tratamento dos concentrados de estanho é o aquecimento a temperaturas elevadas, processo este denominado por – Roasting. O objectivo é remover as impurezas mais prejudiciais, nomeadamente o enxofre e arsénio, removendo também o antimónio. Durante este aquecimento ocorre um processo de oxidação – redução.

A primeira etapa durante este aquecimento oxidante é precisamente a oxidação dos sulfuretos, pelo oxigénio presente no ar.

A cassiterite não se altera quando aquecida por este processo nem sequer forma compostos voláteis, por conseguinte, a concentração de estanho no concentrado é elevada, cerca de 99%, e as perdas, que ocorrem somente devido aos gases de combustão, são cerca de 1% [2].

De modo a reduzir o fumo de sulfureto de estanho (SnS), que é apreciavelmente volátil, a temperatura é mantida a mais baixa possível de modo a fundir a cassiterite nas primeiras fases de aquecimento [1]. Mais adiante será feita uma breve descrição sobre os fornos onde ocorrem estas oxidações.

Outro processo é o que se chama de lavagem ou dissolução em ácido – Leaching – onde é usado normalmente o ácido clorídrico. Este ácido dissolve os óxidos de ferro e outras impurezas a cerca de 105°C , e mais uma vez tal como no processo anterior a cassiterite não é afectada [1].

A concentração de ácido utilizado depende, claro está, da quantidade de impurezas contidas no concentrado de estanho. Usa-se este método para retirar as impurezas que não conseguiram

ser eliminadas pelos dois processos atrás descritos, o da separação por gravidade e o aquecimento a temperaturas elevadas. Dessas impurezas constam o bismuto, o cobre e o chumbo entre outras [2].

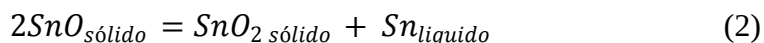
Por fim o último processo de tratamento dos concentrados de estanho é a fusão do mineral restante de cassiterite. Este processo designa-se por – Smelting.

A química base deste mecanismo consiste na redução da cassiterite pelo carbono, com base na seguinte equação [1]:



A redução dos concentrados de estanho, contendo cerca de 55 a 72% de estanho e uma pequena quantidade de impurezas, liberta estanho bruto do qual é obtido o estanho de melhor qualidade depois de refinado. Para concentrados que contém somente 20 a 55% de estanho e uma grande quantidade de impurezas, o estanho obtido após refinamento é de pior qualidade.

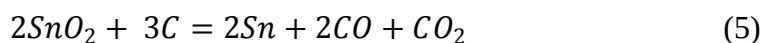
O SnO é um dos compostos de estanho à base de oxigénio, estável até aproximadamente 380°C, acima desta temperatura decompõe-se de acordo com a equação:



No processo de fundição dos concentrados de estanho a altas temperaturas, o carbono sólido e o monóxido de carbono reduzem em primeiro lugar o SnO₂ em SnO, ao mesmo tempo que libertam parte do estanho sobre a forma de metal quente. O dióxido de carbono formado entretanto é reduzido pelo carvão incandescente, em monóxido de carbono, que reduz posteriormente o restante de cassiterite.



Assim, a equação resultante de todo o processo é:



As escórias obtidas no processo de fundição são compostos complexos tendo na sua constituição vários óxidos de metal.

Uma boa selecção de uma escória, com boas propriedades (ponto de fusão, peso específico, viscosidade), assegura uma alta taxa de extracção de estanho e uma boa produtividade da fornalha.

O ponto de fusão da escória deve ser mantido baixo, pois um ponto de fusão elevado leva a um consumo excessivo de combustível, aumentando as perdas de estanho por volatilização e também os custos.

Quanto mais baixo for o seu peso específico mais baixa é a perda de estanho; quanto mais baixa a viscosidade, mais líquida é a escória no ponto de fusão, levando assim a que o estanho se separe mais facilmente, levando conseqüentemente a menores perdas de metal.

Resumindo, os produtos da fundição dos concentrados de estanho são estanho bruto, escórias e cinzas. Quanto mais rico for o concentrado em estanho, e menos em impurezas, mais puro e limpo é o estanho bruto obtido e consequentemente obtém-se um estanho de excelente qualidade [2]. Tirando as referidas anteriormente, as outras impurezas mais abundantes no minério do estanho são a alumina, a sílica e os óxidos de ferro [1].

2.2.1 Equipamentos para a fundição dos concentrados de estanho

Dos processos anteriormente descritos para tratamento dos concentrados de estanho, aqueles que implicam a utilização de máquinas são o aquecimento em fornos e a fundição, pois a lavagem química pode ser efectuada com equipamentos banais. Assim, neste capítulo faz-se uma breve descrição dos equipamentos utilizados por estes dois processos, o de aquecimento e de fusão.

A escolha do equipamento para levar a cabo as reacções atrás descritas tem como base a natureza do concentrado e o combustível disponível para se utilizar.

Existem disponíveis fornos reverberatórios, rotacionais, altos-fornos, e fornos eléctricos [1].

Todos os tipos de fornos servem para fundir os concentrados de estanho, contudo os eléctricos são usados quando os concentrados tem um elevado teor de estanho e um baixo teor em impurezas [2].

Os fornos reverberatórios têm o melhor design, com vista a retirar rapidamente o estanho do seu interior uma vez que este esteja reduzido, levando assim a uma eficiência máxima na recolha do estanho. Carvão, petróleo ou gás natural podem ser usados nos fornos reverberatórios, já nos rotacionais utiliza-se também petróleo, gás natural e carvão pulverizado.

Os altos-fornos têm de conter coque (combustível derivado do carvão betuminoso) e este tem que ser de boa qualidade; madeira também tem sido usada mas em muito pequena escala.

Em todos os casos, excepto no eléctrico, o custo de limpeza dos mecanismos de gás excedem o próprio preço do forno. Os fornos reverberatórios precisam de um mecanismo de alimentação e um sistema de sucção dos gases.

Os altos-fornos além do sistema de alimentação e de sucção de gases necessitam também de um potente alimentador de ar e de água, este último para o sistema de arrefecimento. São necessários também guarda-fogos para os tubos que conduzem o ar, bombas, torres de arrefecimento e reservatórios.

Nos fornos eléctricos um pequeno sistema para os gases é suficiente dado que o volume de gases existente é reduzido uma vez que todos os gases são provenientes da reacção de redução e não da queima de combustível, pois este não existe nestes fornos [1].

↳ Fornos reverberatórios:

Este tipo de fornos (ilustrações 4 e 5) tem um aspecto de uma caixa rectangular, feita em tijolo refractário, com um tecto ligeiramente arqueado, e um chão convexo. A maior parte deles tem um permutador de calor que tanto serve para arrefecer os gases de escape como para aquecer o ar de entrada. São normalmente simétricos, tendo uma porta por onde a fornalha é carregada numa ponta, e uma porta de vazamento do metal no centro de um dos lados mais longos. As portas de carregamento do material a fundir situam-se muitas das vezes no tecto e afastadas das paredes laterais [1,2].

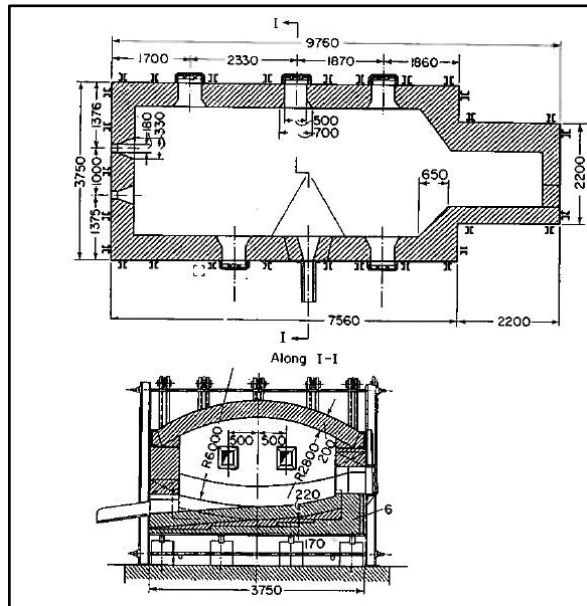


Ilustração 4 - Esquema de um típico forno reverberatório [2]

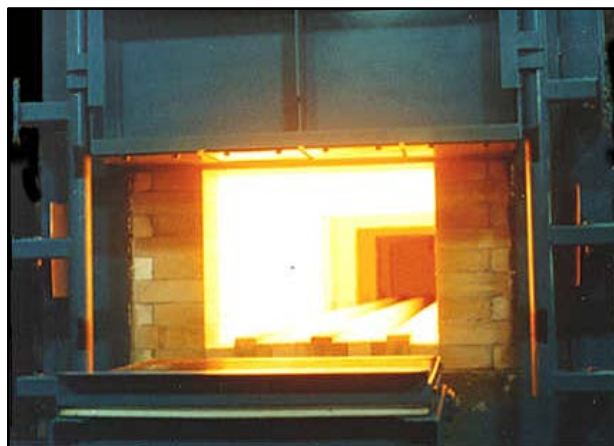


Ilustração 5 - Aspecto real de um forno reverberatório [6]

↳ Fornos rotacionais:

A forma básica é a de um cilindro de comprimento igual ao diâmetro, podendo contudo ser mais compridos. O cilindro está assente em rolos com os seus eixos horizontais. A porta de acesso à fornalha e da saída dos gases estão na mesma ponta do cilindro, e a porta de alimentação e de vazamento na outra. Esta disposição leva a um fluxo dos gases bastante favorável, aumentando assim a eficiência térmica. Neste tipo de fornos o desgaste das paredes

é particularmente elevado devido à constante rotação que impele a cassiterite contra as paredes do forno [1,2]. Nas ilustrações 6 e 7 apresentam-se dois fornos rotacionais.

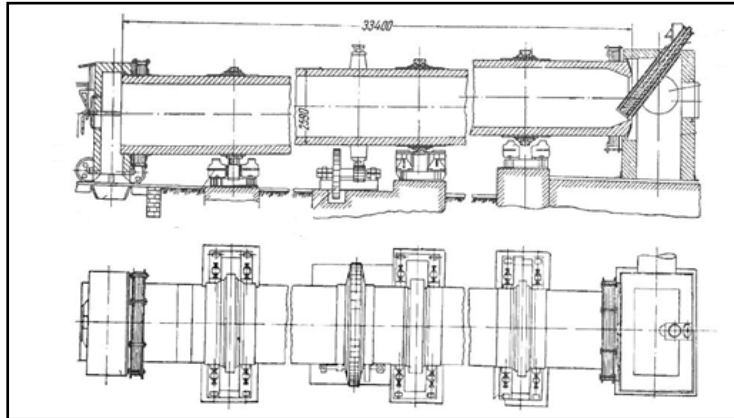


Ilustração 6 - Esquema de um típico forno rotacional [2]



Ilustração 7 - Aspecto real de um forno rotacional [7]

➔ Fornos eléctricos:

Uma das maiores vantagens deste tipo de fornos (ilustração 8) é a sua baixa produção de gases. Na fundição por forno eléctrico a viscosidade da escória é de extrema importância dado que o maior mecanismo de transferência de calor é por convecção. Se houver uma diminuição da viscosidade, existe um aumento da troca de calor por condução. Gases resultantes da fundição contém uma grande proporção de CO, por esta razão, o forno deve ser mantido a uma pressão ligeiramente reduzida [1,2].



Ilustração 8 - Aspecto real de um forno eléctrico industrial [8]

→ Alto-forno:

A sua estrutura consiste numa fornalha feita por uma parede de tijolos refractários, revestido por aço e rodeados por canos de água, os quais fazem parte do sistema de arrefecimento. Tem no cimo uma cobertura em aço directamente ligada ao dispositivo de libertação dos gases de combustão. A fornalha principal está ligada a uma fornalha secundária por onde são vazadas as escórias e o metal. A alimentação do forno é feita por portas laterais deslizantes ao longo das faces laterais da fornalha. O concentrado de estanho é atirado para placas levemente inclinadas situadas em frente a estas portas [1,2].

Existem também fornos deste tipo onde a alimentação é feita pela parte superior que é fabricada ligeiramente mais larga que o restante corpo do forno, provocando assim um pequeno declive tipo funil, retardando a descida da carga e diminuindo a velocidade dos gases ascendentes para melhorar a interacção entre todos os componentes da carga e aumentar a transferência de calor. Os guarda-fogos para os tubos que conduzem o ar estão normalmente colocados na parte inferior do forno e todos ao mesmo nível, provocando assim uma espécie de cintura, a qual se denomina cintura de guarda-fogos – Tuyère Belt. São usados para fornecer ar para o interior do forno e para observar o progresso da fusão [2]. Nas ilustrações 9 e 10 apresentam-se dois altos-fornos.

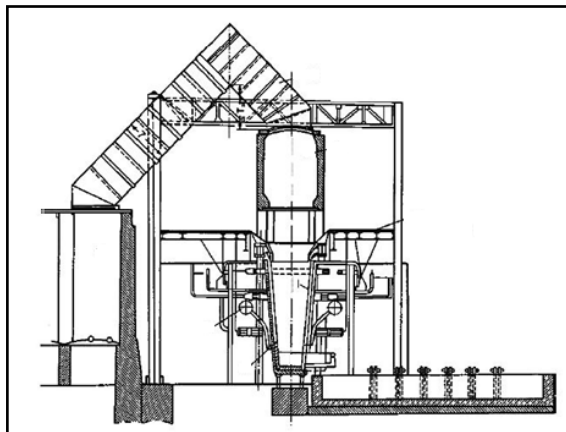


Ilustração 9 - Esquema de um típico alto-forno [2]



Ilustração 10 - Aspecto real de um alto-forno [9]

Após qualquer um destes processos de aquecimento, fundição, lavagem em ácido ou remoção magnética, o estanho obtido é um material em bruto que precisa de um posterior refinamento pois ainda contém uma ínfima parte de impurezas que o impedem de ser ainda utilizado como o estanho que conhecemos e também de ser comercializado com a designação de puro.

2.3 Refinamento dos produtos da fundição

O estanho bruto obtido pela redução dos seus concentrados e depois de convertido em metal contém ainda algumas impurezas e não pode ser ainda utilizado em ligas importantes, ou mesmo sozinho, nem mesmo ser vendido com a designação de puro, sem antes ser completamente limpo de qualquer impureza. Esse processo tem o nome de refinamento e pode ser executado essencialmente através de três métodos: refinamento pirometalúrgico (através do fogo) do estanho fundido, refinamento electrolítico em meio aquoso e fusão zonal. Existem ainda outros métodos de obter estanho de boa qualidade mas não são tão eficazes e têm um custo inconveniente.

➔ Refinamento Pirometalúrgico:

O refinamento do estanho bruto por este método é efectuado em grandes recipientes circulares aquecidos por carvão ou petróleo. Em algumas fundições podem também ser aquecidos electricamente. A sequência de operações durante o refinamento é a seguinte: depois de o estanho bruto no recipiente estar fundido, é ligado um agitador e o metal é então cuidadosamente agitado, e uma amostra é retirada para determinar a quantidade de impurezas que contém e que têm ainda que ser removidas por outros processos como a fusão zonal ou o refinamento electrolítico. Quando o refinamento acaba o estanho é vazado para moldes em forma de lingote, instalados numa máquina de fundição. Durante o vazamento a temperatura é mantida a 280 °C no verão e cerca de 300 °C no inverno. A temperatura do metal no recipiente de refinamento é estritamente mantida durante todo este processo, sendo a temperatura controlada por um termopar, (um sobreaquecimento do metal durante o vazamento não é permitido). Os lingotes que tenham sido aceites na inspecção de qualidade são então desmoldados e todas as imperfeições, rebarbas e rugosidades são eliminadas, estando assim pronto para ser comercializado [2].

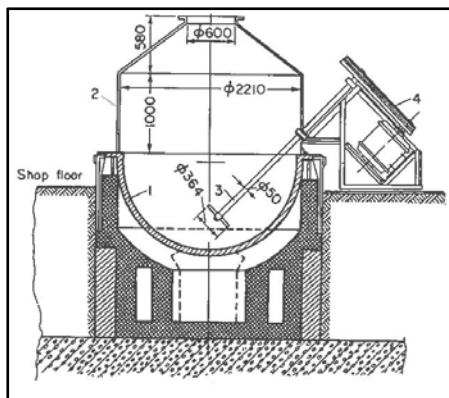


Ilustração 11 - Caldeira de refinamento pirometalúrgico [2]

↪ Refinamento Electrolítico:

O estanho pode ser refinado por este método usando ânodos solúveis. Este processo é usado para produzir estanho com elevada pureza. Estanho com uma grande quantidade de impurezas pode ser tratado por electrólise. A grande desvantagem deste processo é a quantidade de estanho que fica agarrada nos ânodos porque estes dissolvem-se comparativamente devagar em banhos electrolíticos.

O estanho e o chumbo estão muito próximos na série electroquímica e por isso, o cátodo de estanho pode ficar contaminado com chumbo. Para prevenir que isto ocorra é escolhido um electrólito que forme sais insolúveis quando interage com o chumbo. Para o refinamento electrolítico, os ânodos, fundidos de estanho bruto em forma de placas quadrangulares, são suspensos no banho. Entre os ânodos são colocadas finas chapas de estanho puro com a mesma geometria dos ânodos; estes são os chamados cátodos [2].

↪ Fusão Zonal:

Este método é o mais apropriado para a obtenção de estanho refinado com um elevado grau de pureza para utilizações especiais.

A essência deste método baseia-se no facto de que, quando uma estreita zona de calor passa ao longo do lingote de metal a ser refinado, forma-se uma zona fundida, a qual corresponde à largura da zona aquecida (normalmente alguns centímetros). As impurezas que estão a contaminar o metal são deslocadas quando a zona fundida solidifica, e a zona aquecida se move para a frente. Isto deve-se aos seus diferentes graus de solubilidade na fase sólida e líquida. Assim à medida que o metal vai sendo aquecido e deslocado para a frente, as impurezas acumulam-se todas na extremidade oposta [2].

2.4 Aspecto geral do estanho e principais características

O estanho é geralmente descrito como um metal de aspecto prateado, mas os lingotes de estanho podem apresentar uma coloração dourada devido a uma fina camada de óxido na sua superfície provocada pela oxidação pelo ar [1].

O estanho apresenta-se também como sendo muito mais branco ou claro do que a prata ou o zinco. Tem bastante brilho e quando é firmemente polido chega a ser grande reflector de luz, tornando-se bastante espelhado e capaz de reflectir uma imagem. Este brilho obtido depende contudo, em grande parte, da temperatura à qual o metal foi vazado no processo de fundição [4]. É um metal muito maleável mas não muito dúctil e quando dobrado produz um som característico, denominado “choro do estanho” – Tin Cry – causado pela fricção dos cristais uns nos outros [1].

Pode-se verificar na tabela 2 algumas das mais importantes propriedades físicas do estanho puro.

Tabela 2 - Propriedades físicas do estanho puro [10]

Ponto de Fusão	231,9 °C
Ponto de Ebulição	2270 °C
Pressão de Vapor a 1127 °C	$4,4 \times 10^{-2} \text{ mmHg}$
Coeficiente de Expansão na fusão	2,3%
Transformação de fase ($\alpha \rightleftharpoons \beta$)	13,2 °C
Densidade a 20 °C	$7,28 \text{ g/cm}^3$
Calor específico a 20 °C	$222 \text{ J/Kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
Calor latente de fusão	$59,6 \text{ KJ/Kg}^{-1}$
Calor latente de evaporação	2497 J/Kg^{-1}
Coeficiente de expansão linear de 0 a 100 °C	$23,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Condutividade térmica de 0 a 100 °C	$66,8 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
Condutividade eléctrica a 20 °C	15,6 IACS
Resistividade eléctrica a 20 °C	$12,6 \mu \Omega \text{ cm}$

Duas variações do estanho são bem conhecidas: o estanho cinzento ou estanho alfa (α), que é estável a temperaturas inferiores a 13,2 °C, e o estanho comum, o estanho branco ou beta (β) que é estável a temperaturas superiores a 13,2 °C e apresenta características muito semelhantes às dos outros metais [1].

O estanho cinzento com uma pureza de 99,99% tem uma densidade de $5,85 \text{ g/cm}^3$, enquanto o estanho branco no estado fundido tem uma densidade de $7,3 \text{ g/cm}^3$ [11].

Faz-se aqui uma chamada de atenção para o facto de estes dois tipos de estanho terem densidade diferente, devido à mudança de estrutura cristalina que ocorre na passagem de α a β . O estanho branco de estrutura cristalina tetragonal de faces centradas, ao passar a estanho cinzento passa a uma estrutura cúbica de faces centradas. Admitindo que temos a mesma massa de material, seria de esperar que o estanho cinzento tivesse uma densidade maior pois para uma estrutura cristalina cúbica de faces centradas espera-se uma diminuição de volume, logo se a massa se mantém constante de uma fase para a outra e o volume diminui, a densidade aumentaria. Contudo isto não se passa no caso do estanho pois ao mudar de fase na passagem de branco a cinzento, existe também um aumento do parâmetro de malha “a”, que leva a que o volume da estrutura cristalina cúbica também de faces centradas aumente, logo o volume irá aumentar, levando então à esperada diminuição da densidade no estanho cinzento, como se verifica na tabela 3.

Tabela 3 - Cálculo dos volumes das diferentes estruturas cristalinas do estanho

Estanho	Estrutura	Parâmetro “a” [Å]	Parâmetro “c” [Å]	Volume [Å³]
Branco	Tetragonal de faces centradas	5,824	6,42	217,7598
Cinzento	Cúbica de faces centradas	6,46	-	269,5861

O estanho comum ou β , em temperaturas abaixo dos $13,2^{\circ}\text{C}$, fica num estado instável de equilíbrio e com tendência a mudar para estanho cinzento ou α , sendo esta transformação mais rápida e acentuada quanto mais baixa for a temperatura.

A taxa à qual o estanho branco se transforma em cinzento aumenta com o aumento da pureza do estanho e com a redução da dimensão dos cristais. A transformação do estanho branco em cinzento é acompanhada por uma mudança considerável nas suas propriedades como se viu por exemplo com a densidade.

Quando esta transformação ocorre aparecem uma espécie de inchaços na superfície do metal, que depois se desintegram num pó muito fino, ou seja, tornam o metal pulverulento. Este fenómeno é denominado por peste do estanho – Tin Pest [2]. Esta “doença” é infecciosa e pode ser propagada por inoculação, contudo como se propaga muito lentamente, um aumento rápido acima dos $13,2^{\circ}\text{C}$, faz com que este processo de transformação pare, voltando a obter-se o estanho branco estável.

Na tabela 4 podem-se verificar algumas propriedades físicas de uma liga particular de estanho com 95% de estanho e 5% de antimónio.

Tabela 4 - Propriedades físicas de uma liga com 95% de estanho e 5% de antimónio [10]

<i>Liquidus</i>	240 °C
<i>Solidus</i>	234 °C
Densidade	7,25 g/cm ³
Condutividade eléctrica	11,9 IACS
Resistividade eléctrica	14,5 $\mu\Omega\text{ cm}$

O estanho pode ser levemente endurecido por martelagem [4]. Contudo não pode ser endurecido por elevada deformação a frio, como por exemplo por laminagem, como quase todos os metais, pois como tem uma temperatura de recristalização muito baixa, ao ser laminado os cristais em vez de se alongarem e aumentarem a dureza do metal, partem-se em cristais mais pequenos diminuindo então a dureza pois na prática está a ocorrer uma recristalização [11].

Para melhor explicar este fenómeno podemos dizer que um material é normalmente deformado a frio para o tornar mais rígido, sendo que para o amaciar e tornar mais dúctil é necessário aquecê-lo. Se ele for aquecido a uma temperatura suficientemente elevada, durante um intervalo de tempo suficiente, a estrutura do material deformado a frio sofrerá uma série de alterações designadas por recuperação, recristalização e crescimento de grão. Este aquecimento é denominado por recozido [12].

O que se passa com o estanho é que a sua temperatura de recristalização é muito baixa, isto é, ao fazer o recozido, efectua-se normalmente um pouco acima da temperatura de recristalização, e como estamos a falar de valores próximos dos 10°C , ao trabalhar o estanho a frio por laminagem, por exemplo a 24°C , num ambiente fabril, pode considerar-se como estando a fazer um recozido, daí o estanho não encruar nem aumentar a sua rigidez por elevada deformação a frio, pois está-se a trabalhar em temperaturas bastante acima da sua

temperatura de recristalização. O estanho é mais dúctil na vizinhança dos 100 °C, e aproximadamente aos 200 °C, torna-se pulverulento. A resistência eléctrica varia consideravelmente com a temperatura. Não é afectado pela presença de hidrogénio e, quando é aquecido até perto do seu ponto de ebulição, o metal arde com uma chama pálida e branca [4]. É extremamente estável em condições normais, mas a altas temperaturas é oxidado pelo oxigénio formando uma fina mas densa camada de óxido de estanho e prevenindo assim futuras oxidações do metal [2]. Em conjugação da tabela 4 com a ilustração 12, podemos ver que no diagrama, para uma liga com a constituição da tabela 4, consegue-se identificar bem a linha de *líquidus* e *solidus* às respectivas temperaturas citadas nessa tabela. Aproveita-se também para dizer que na ilustração 15 da página 22 se encontra representado um diagrama de equilíbrio de uma liga de estanho e cobre.

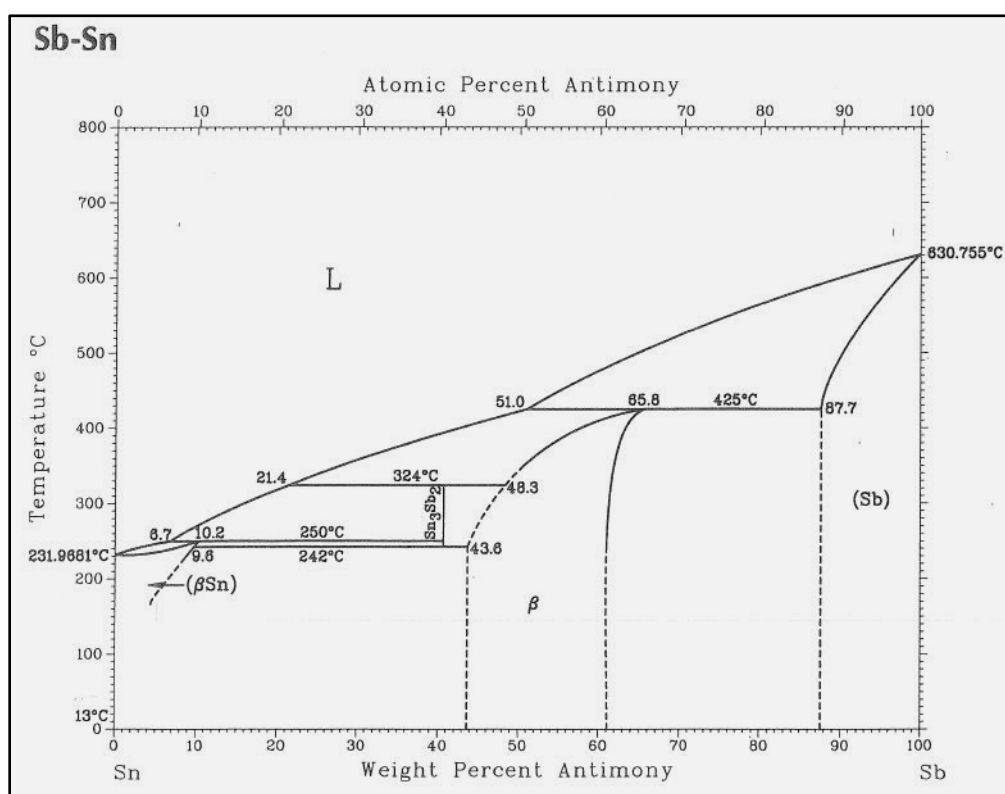


Ilustração 12 - Diagrama de equilíbrio de uma liga de Estanho - Antimónio [13]

Nas tabelas 5 e 6 podem ver-se algumas das propriedades mecânicas da liga citada anteriormente e do estanho puro.

Tabela 5 - Propriedades mecânicas para uma liga com 95% de estanho e 5% de antimônio [10]

Propriedade	Temperatura [°C]	Valor
Tensão de ruptura	20	31 N MPa
	100	20 N MPa
Elongamento	20	25%
	100	21%
Módulo de Young	20	49,9 GPa
Dureza	-	15 HB
Resistência ao impacto	-	27 J

NOTA: A tensão, dureza, etc. são propriedades muito dependentes da carga e da temperatura.

Tabela 6 - Propriedades mecânicas do estanho puro [10,14]

Propriedade	Condições	Valor
Tensão de ruptura	20 °C	14,5 MPa
	100 °C	11,0 N MPa
	200 °C	4,5 N MPa
Tensão de corte	20 °C	12,3 MPa
Dureza	20 °C	3,9 HB
	60 °C	3,0 HB
	100 °C	2,3 HB
	200 °C	0,9 HB
Módulo de Rigidez	20 °C	18,4 GPa
Coefficiente de Poisson	-	0,357
Resistência á fadiga	Após 10^8 ciclos a 15 °C	+/- 2,5 MPa
Fluência a 15 °C	Tempo de vida a $2,3 \text{ Nmm}^{-2}$	170 dias
	Tempo de vida a $1,4 \text{ Nmm}^{-2}$	550 dias
Módulo de Young	Fundido	41,6 GPa
	Recozido	44,3 GPa
Resistência ao impacto	0 °C	44,1 J
	150 °C	22,7 J

NOTA: Todas estas propriedades são muito dependentes da carga aplicada.

Quanto à disposição cristalina, o estanho cinzento apresenta uma estrutura cúbica de faces centradas representada na ilustração 13, denominada A1 (4 átomos por célula) [13], em que cada átomo tem 4 vizinho a uma distância de 2,79 Å. Esta é uma estrutura tipicamente covalente.

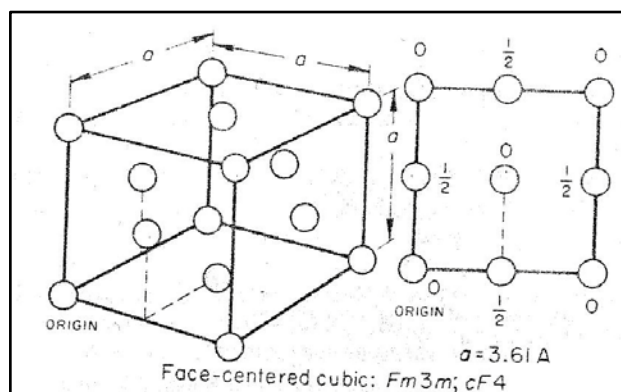


Ilustração 13 - Estrutura cristalina típica do estanho cinzento [15]

O estanho branco tem uma estrutura tetragonal de corpo centrado representada na ilustração 14, denominada A5 (tipo estanho β com 4 átomos por célula) [13], com 4 vizinhos a uma distância de 3,02 Å, e dois a uma distância de 3,18 Å. Este tipo de estrutura é rara entre os metais [1].

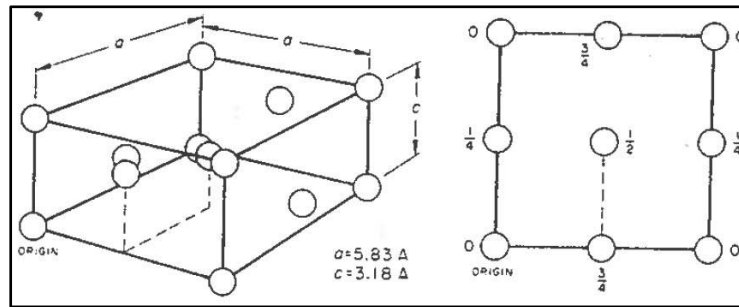


Ilustração 14 - Estrutura cristalina típica do estanho branco [15]

De uma forma muito resumida, após apresentadas as características gerais do estanho, pode-se ainda dizer acerca deste material que:

- O estanho é facilmente fundido;
- Estanho fundido seca e adere a muitos dos comuns metais (tornando-se assim num bom elemento de solda);
- A resistência à corrosão por ataque químico é de uma maneira geral elevada;
- Revestimentos de estanho podem ser executados facilmente por galvanoplastia;
- O estanho não é tóxico;
- Tem baixa resistência mas boa conformabilidade;
- Tem um baixo coeficiente de fricção daí o seu uso em chumaceiras do tipo Babbit, com este nome em honra ao seu criador Isac Babbit;
- O estanho forma uma grande variedade de compostos químicos;
- As ligas de estanho reagem bem com muitos outros metais. [1]

O estanho comercial é considerado puro quando contém um mínimo de 99,9% de estanho. O estanho tal como o chumbo, está sujeito a deformação por fluência e mesmo ruptura à temperatura ambiente, daí a tensão de ruptura possa não ser um dado muito importante no projecto de peças em estanho, pois estas podem fracturar mesmo a tensões abaixo da de cedência.

Ainda não foi referido ao longo deste trabalho, mas para que o leitor se possa situar, nos últimos meses do ano de 2008 (Outubro, Novembro e Dezembro), a cotação do estanho flutou entre os valores de 12150 €/ton e 13125 €/ton, estes valores têm como referência o mercado de cotações de matérias - primas Londrino [16,17].

Através de uma análise rápida das tabelas anteriormente listadas verifica-se que os elementos de liga trazem bastantes benefícios ao estanho quando ligados a este. Estes aumentam por exemplo a tensão de ruptura, a dureza, a resistência ao impacto e aumentam também o módulo de elasticidade.

2.5 Campos de aplicação gerais do estanho

O estanho pode ser utilizado de diversas formas, contudo, se assim se pode chamar, durante muitos anos e até ao aparecimento de alternativas mais baratas, o “ganha - pão” da indústria do estanho era a chapa de estanho (folha de flandres), que correspondia a cerca de 45% da produção mundial de estanho, muito utilizada na indústria alimentar. Assim tem-se os grandes grupos de utilização do estanho:

↪ Chapas de estanho e estanhagem (folha de flandres);

A estanhagem de chapas de ferro apareceu da necessidade de se produzir uma chapa barata, maleável, que não enferrujasse e que pudesse ser unida por uma solda branda. Daí as razões pela qual por vezes ainda é usada serem as mesmas que eram á cerca de seiscentos anos atrás, nomeadamente a resistência à corrosão, fácil conformabilidade, soldabilidade e o custo [18].

É uma das maiores aplicações no mundo do estanho, a estanhagem de chapas de aço, que totaliza cerca de 40% do estanho mundial. Desde 1940 que o método tradicional de deposição quente do estanho foi substituído pela electrodeposição em rolos contínuos de chapas de aço. A folha de flandres pode ser realizada com quantidades iguais ou não de estanho em ambas as superfícies da chapa de aço. Maior parte desta chapa é usada para latas de embalar alimentos. Normalmente são realizadas pela junção de 3 partes dois extremos e um corpo principal. São muito utilizadas para comida, bebidas mas também para latas de tinta, óleo de carros, massas de polir etc., Outras aplicações incluem sinais, filtros, baterias e até brinquedos [14].

A chapa de estanho utilizada no embalamento de produtos alimentares, deriva de estanho ao qual o chumbo, arsénio e outras impurezas foram retiradas, pois são nocivas para a saúde, além de que aumentam a tendência à corrosão do material [2].

↪ Material para soldadura;

Este material é constituído basicamente por ligas de estanho e chumbo de várias composições. É o estanho que confere à liga a propriedade de ligar os metais. O chumbo influencia na escala de temperatura de fusão e reduz o custo.

As soldas com baixo teor de estanho são usadas em radiadores de automóveis, e outro tipo de permutadores de calor [18].

O estanho é bastante usado como um importante constituinte porque molha e adere a muitos dos comuns metais bem abaixo das suas temperaturas de fusão. Muitas vezes a estas ligas são adicionados ainda antimónio ou prata para aumentar a sua resistência. As juntas soldadas com ligas de estanho podem ser usadas a altas temperaturas. Existem diversos tipos de estanho para soldadura, por exemplo, para soldar latas de alimentos utiliza-se estanho quase puro, ao passo que na indústria de electrónica utilizam-se ligas com 40 a 70% de estanho [14].

A existência de impurezas pode afectar as propriedades de molhagem, fluidez e temperatura de fusão e até parâmetros de oxidação. Dos principais elementos que se relacionam como impurezas são o alumínio, o arsénio, o bismuto, o cádmio, o cobre, o fósforo e o zinco [14].

➔ Bronzes;

O bronze é uma liga com base de cobre que contém normalmente estanho, em quantidades de cerca de 10% ou menos.

A excelente combinação entre uma boa resistência química, resistência mecânica e facilidade de produção asseguraram-lhe um lugar na engenharia naval, na indústria alimentar e química, bem como na engenharia mecânica, etc. [18].

➔ Ligas anti-fricção;

Os metais anti-fricção à base de estanho são mais conhecidos por “Babbit”. Esta designação deve-se a Isaac Babbit que introduziu pela primeira vez este metal no fabrico de chumaceiras. Esse metal tem na sua constituição estanho, 4% de cobre e 7,5% de antimónio, contudo são possíveis algumas variações, continuando a ter a designação de “babbit”. [19]

➔ Diversas Ligas;

O estanho é um constituinte, por vezes em percentagem reduzida, de um enorme número de ligas.

O pewter, que será neste projecto alvo de um estudo mais intensivo, contém no mínimo 90% de estanho. Tem a mesma relação para o estanho tal como a prata pura tem para a prata, ou seja a quantidade de estanho é tão elevada que quase é um composto de estanho puro. À cerca de alguns séculos atrás era esta a liga com mais produção, e hoje em dia ainda é bastante utilizada em artigos domésticos, e artigos de decoração ou ornamentais.

O estanho é também usado em associação com chumbo, bismuto e cádmio. A principal característica destas ligas é o seu baixo ponto de fusão. Algumas delas tornam-se líquidas a temperaturas inferiores a 100°C. Devido ao seu baixo peso, resistência mecânica elevada e resistência à corrosão, as ligas de titânio e estanho são também bastante utilizadas na área aeroespacial [18].

Tradicionalmente a indústria do ferro e do aço viam o estanho como um material indesejado, que tinha tendência a causar fragilização. Contudo no que diz respeito ao ferro fundido, sabe-se que se houver estanho dispersamente difundido em quantidades não superiores a 0,1%, pode conseguir daí tirar-se algumas vantagens, sem danificar o material por fragilização. De entre as vantagens salientam-se uma elevada melhoria na resistência ao desgaste, uma distribuição uniforme da dureza, e uma melhor capacidade de manter a forma quando aquecido [18].

Também os plásticos, nomeadamente o PVC (Policloreto de Vinilo), contém cerca de 1% de estanho que é adicionado como uma organotina para assegurar a transparência ou manter a cor do material.

A espuma de poliuretano é também fabricada por um processo que envolve o uso de compostos químicos de estanho. O objectivo do estanho neste caso é assegurar uma maior velocidade de produção. Os efeitos catalíticos dos compostos de estanho têm também o seu papel na produção de silicones. [18]

2.6 Ligas do estanho

Neste breve capítulo apresentam-se algumas das combinações que se podem fazer com o estanho. Trata-se de um estudo essencialmente de ligas binárias, ou seja, o estanho ligado somente a um único elemento de liga. Fala-se também neste capítulo da importante liga Pewter, bastante aprofundadamente.

↳ Estanho e Antimónio:

Estas ligas têm bastante interesse comercial. O antimónio parece estar confinado a um máximo de 25%, uma vez que em valores superiores a este, conferem à liga um aumento da fragilidade.

Estanho no estado fundido é suficiente para dissolver o antimónio e os dois elementos ligam-se assim sem geração adicional de calor. Esta liga pode ser produzida fundindo o sulfureto de antimónio com o estanho, mas a maneira mais comum é misturar os dois metais fundidos. Ligas com antimónio até cerca de 10% são bastante dúcteis, mas com valores de antimónio nos 25%, a ductilidade desce para valores abaixo da do estanho.

Com cerca de 50% de antimónio a liga fica extremamente frágil podendo ser esmagada em pó facilmente, ou seja torna-se numa liga pulverulenta. As ligas de antimónio e estanho podem ser endurecidas através de uma leve laminagem, mas se este processo for executado em demasia, a liga acaba por ficar mais macia do que era inicialmente, pelas razões descritas anteriormente que faziam referência à quebra dos cristais.

A dureza não é constante para variações da carga, e nas ligas ricas nas fases γ e δ , a dureza aumenta com o aumento da carga, até um máximo, decrescendo depois gradualmente. As ligas ricas em fases alfa e beta aumentam a sua dureza até partirem.

O tempo de carga, o envelhecimento, a temperatura ambiente e o recozimento afectam a dureza, dependendo os seus efeitos da estrutura da fase. Existem muitas variações desta liga no mercado combinadas com zinco, bismuto, chumbo e cobre [4]. A ilustração 12 já vista anteriormente na página 16 corresponde a um diagrama de equilíbrio desta liga, e onde se pode observar também que à medida que a quantidade de antimónio na liga vai aumentando, aumenta também bastante a temperatura de fusão, até cerca de 600 °C para uma liga com aproximadamente 95% de antimónio.

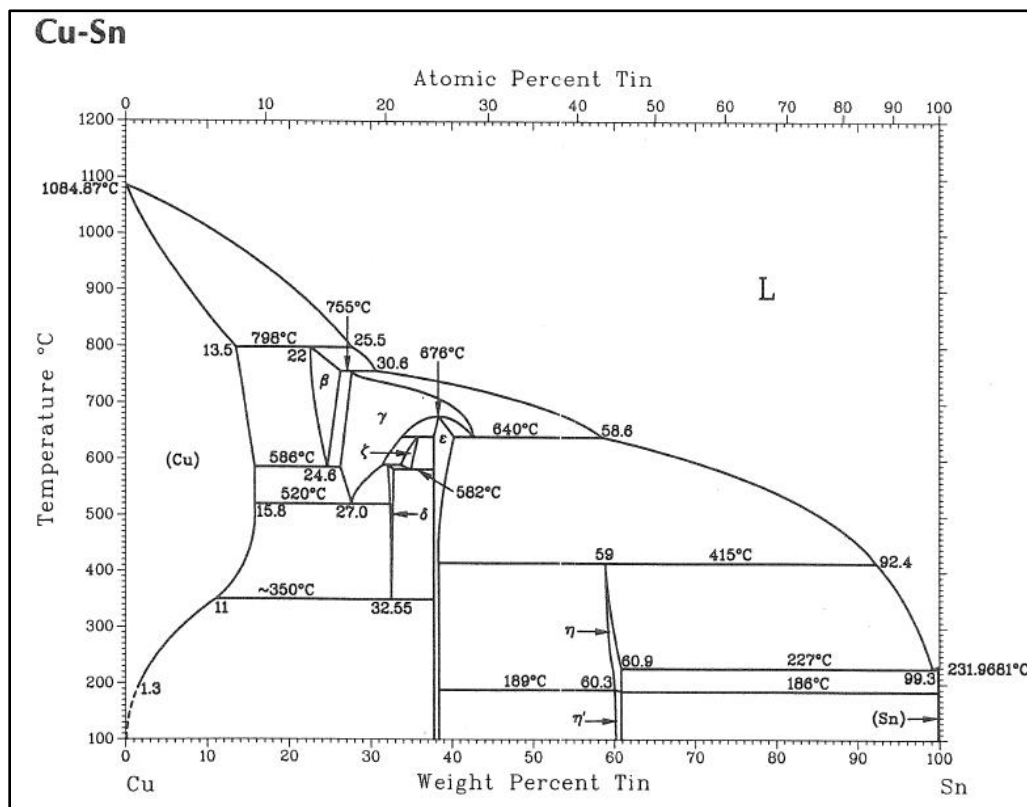


Ilustração 15 - Diagrama de equilíbrio da liga binária estanho - cobre [13]

→ Estanho e Cobre:

Estas ligas (ilustração 15) têm uma importância prática bastante significativa na indústria dos metais não ferrosos e são de uma natureza de tal forma complexa que não é de admirar que existam bastantes estudos cuidados e aprofundados neste campo. A presença do estanho endurece o cobre. O ponto de fusão desta liga (contendo grandes teores de estanho) é relativamente baixo, e pode ser vazada muito facilmente. A adição de estanho ao cobre impede contudo que esta liga possa ser usada na laminagem a quente. O termo bronze é usado para denominar estas ligas, que podem ser temperadas por calor e rapidamente arrefecidas em água. Os bronzes existentes hoje em dia são raramente ligas binárias, são normalmente ligas quaternárias e por vezes mais constituintes são ainda adicionados [4].

→ Estanho e Chumbo:

O estanho e o chumbo podem ser ligados em qualquer proporção, sendo uma liga já fabricada e utilizada pelos Romanos. A dureza destas ligas não é constante para variações da carga aplicada. São muito usadas em objectos de joalharia [4]

Mais importante referir agora é uma liga que não é binária pois tem mais que dois constituintes, sendo que os principais e em maior quantidade são o estanho e o antimónio, aparecendo depois o cobre. Essa liga denomina-se pewter e é estudada de seguida.

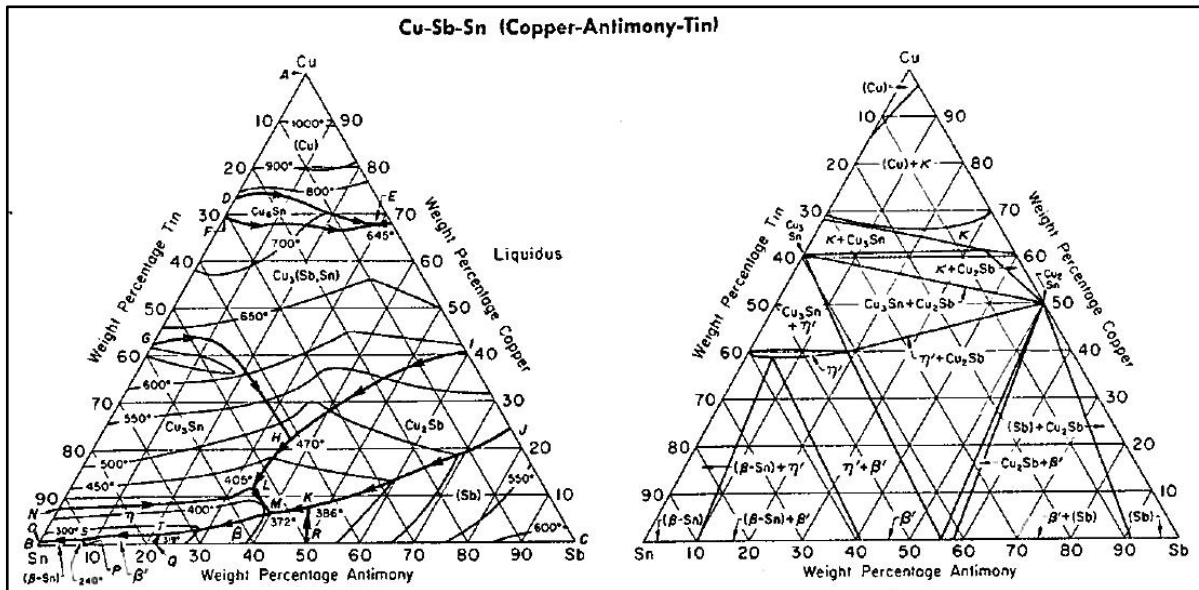


Ilustração 16 - Diagramas de equilíbrio do sistema ternário estanho - cobre - antimônio [13]

O diagrama da ilustração 16 mostra um diagrama de equilíbrio de uma liga ternária composta por estanho antimônio e cobre.

Por causa da complexidade dos 3 sistemas envolvidos, é de esperar relações complicadas na fase sólida deste sistema ternário, e as fronteiras das fases não estão bem definidas. As fases β' e η' , são fases a baixas temperaturas. A fase k é a única produto de uma transformação que tem lugar abaixo da linha de solidus.

A solubilidade do antimônio no composto Cu_6Sn_5 diminui com a temperatura e por esse motivo estas ligas são susceptíveis de endurecer por envelhecimento. O canto da superfície de *liquidus*, rica em estanho, está dividida em 3 áreas, representado a separação primária do estanho β , β' (baseado na baixa temperatura do composto SbSn), e do estanho η (baseada na alta temperatura do composto Cu_6Sn_5), intersectando-se no ponto peritético ternário – S [14].

Este sistema ternário é bastante importante pois é um dos sistemas bases para a constituição da liga que se fala em seguida, o pewter. Essa liga tem na sua composição estanho, antimônio e cobre, com muito pouca quantidade de chumbo. Para poder ver essas 4 fases em conjunto teria que se utilizar um diagrama de equilíbrio quaternário contudo como os compostos que entram em maior quantidade e com mais interesse são o antimônio e o cobre, decidiu-se apresentar somente aqui o diagrama de equilíbrio ternário para esses elementos.

➔ Pewter (estanho, cobre, antimônio e chumbo):

Pewter é uma liga de estanho que tem já uma longa história. Provavelmente a peça mais antiga que é conhecida data de cerca de 1500 anos antes de Cristo, e foi encontrada no Egito. Contudo foi a civilização Romana que desenvolveu o uso do pewter para artigos essencialmente ornamentais. Estas aplicações continuaram até ao dia de hoje, muito embora a composição da liga tenha mudado marcadamente [20].

Era apelidada como a “prata dos pobres”, e de facto na Inglaterra Medieval muitas pessoas faziam uso dela para demonstrar nobreza. Na Inglaterra existiu a *Pewter Association*, que era muito exigente no que dizia respeito aos padrões de qualidade e à presença de chumbo na liga. Em 1958 o uso de chumbo foi internacionalmente banido nos produtos usados para armazenamento de alimentos. Pode eventualmente encontrar-se chumbo em pewter usado em esculturas ou peças ornamentais, contudo porque são somente objectos decorativos e porque a percentagem de chumbo é pequena [21].

Nos tempos antigos a liga mais usualmente usada era à base de chumbo, mas desde que se conhece bem o chumbo e os seus efeitos nefastos na comida e bebida, dada a sua toxicidade, a quantidade permitida foi reduzida de modo a salvaguardar a segurança.

A presença de quantidades consideráveis de chumbo dá à liga um aspecto baço. Peças antigas de pewter feitas por Chineses e Romanos demonstraram não conter mais de cerca de 40% de chumbo, contudo hoje em dia esse valor não ultrapassa os 0,25%.

Na antiguidade, na ausência dos métodos e máquinas avançadas que temos hoje em dia, uma das formas de verificar se o objecto continha muito ou pouco chumbo era através do seu peso específico, porque o do estanho é de aproximadamente $7,29 \text{ g/cm}^3$ e do chumbo de aproximadamente $11,4 \text{ g/cm}^3$. Este método ainda é usado por vezes hoje em dia, quando se pretende fazer uma análise não destrutiva a peças antigas.

A presença de cobre e antimónio na liga não interferia normalmente nesta análise, pois o peso específico destes dois materiais é muito mais próximo do estanho do que o chumbo.

A gama de objectos feitos em pewter era na sua maioria para uso doméstico, mas também objectos de uso especializado em certas profissões, como por exemplo por cirurgiões, pois este material não oxidava, ou seja não se corroía com facilidade. Era também bastante utilizado dada a sua facilidade de produzir e de fundir permitindo formas bastante complexas, e que podiam ser facilmente soldadas [22].

O pewter usado actualmente é uma liga com alta percentagem de estanho, entre 90 e 97%, e com pequenas adições de antimónio e cobre, elementos estes que são adicionados com o objectivo de endurecer e dar resistência à intrínseca maleabilidade do estanho [20]. Constituições mais comuns são aquelas com 92% de estanho, 5 a 6% de antimónio, 1,5% de cobre e por vezes 0,5% de bismuto [21]. Representa-se um excerto da norma EN 611 na tabela 7.

O pewter é dúctil e maleável, podendo ser utilizado para a conformação de peças com geometrias complexas, não necessitando de recozimentos intercalados durante o processo de fabrico [23].

Tabela 7 - Excerto da tabela da norma que regula as composições do pewter (todos os valores em %)

Nº. liga Pewter	Sn	Elemento	Ag	Bi	Cd	Cu	Pb	Sb	Outros elementos
1	Restante mas Sn+Ag não menos de 91%	Mínimo	-	-	-	1	-	5	-
		Máximo	4	0,5	0,05	2,5	0,25	7	0,2
2	Restante mas não menos de 94%	Mínimo	-	-	-	0,5	-	3	-
		Máximo	0,05	0,5	0,05	2,5	0,25	5	0,2
(...)	(...)	(...)	(...)	(...)	(...)	(...)	(...)	(...)	(...)
5	Restante mas não menos de 92,5%	Mínimo	-	-	-	-	-	6,5	-
		Máximo	0,05	0,5	0,05	0,05	0,25	7,5	0,2
6	Restante	Mínimo	-	-	-	-	-	-	-
		Máximo	0,05	0,5	0,05	1,5	0,25	2,5	0,2

Através da observação da tabela 7 verifica-se que os valores de estanho nunca podem, numa liga de pewter, ser inferiores a 90% e verifica-se também à primeira vista e tal como referido anteriormente, o chumbo nunca excede valores superiores a 0,25%, um valor muito reduzido dado tratar-se de um metal bastante tóxico.

O antimónio apresenta diversas variações podendo ir de desde mínimos de 2,5% até máximos próximos dos 7%. O cobre nunca excede a composição da liga em mais de 2,5% e por vezes apresenta valores mínimos na ordem dos 0,5%.

Existem ainda outros elementos de liga como a prata o cádmio e o bismuto que normalmente não têm mínimos definidos mas sim valores máximos, sendo a prata o material com maior quantidade máxima permitida (cerca de 4%).

Os outros elementos permitidos e não listados podem variar a sua composição na liga até máximos de 0,2%.

Não se sabe ao certo quando se começou a utilizar o antimónio como constituinte da liga, o seu efeito endurecedor é muito forte, permitindo contudo que possa ser trabalhado na mesma por repuxamento. O antimónio não afecta a cor final da liga nem gera a tendência para ficar baça, o seu efeito endurecedor é compatível com a adição de cobre. Nas ligas para repuxamento o ideal é uma quantidade de 4% de antimónio, sendo cerca de 8% quando se pretende usar a liga somente para fundição. Por vezes, pequenas quantidades - normalmente menos de 1% - de bismuto, cádmio ou prata, são adicionadas para influenciar na dureza da liga.

O pewter na sua forma fundida é mais duro que em qualquer uma das suas outras formas possíveis. Conclui-se então que uma peça fundida pode durante centenas de anos manter a sua forma original, ao passo que as fabricadas por repuxamento não têm esta característica, pois ao ser laminado o material que lhes dá origem, parte os cristais transformando-os em fragmentos mais pequenos e um metal com esta estrutura pode ter até cerca de metade da dureza do mesmo material fundido [22].

Dada a sua baixa temperatura de recristalização não endurece por deformação a frio, como maior parte dos metais, daí a laminagem em excesso não o endurecer, acabando sim por o amaciar como referido e explicado anteriormente [24]. É evidente que estas laminagens têm

as suas vantagens, tornando o metal mais facilmente moldável pelas ferramentas utilizadas no repuxamento.

Peças deste tipo podem mostrar um comportamento insatisfatório quando usadas com líquidos quentes, podendo provocar uma curvatura no fundo de um recipiente por exemplo, devido à força exercida pelo líquido quente. Alguns estudos do International Tin Research Institute (ITRI) demonstraram ser possível atenuar este efeito adicionando uma pequena quantidade de prata, cerca de 0,1%, no subsequente tratamento térmico desta liga após a operação de repuxamento estar completa.

O designer ao projectar a sua ideia na criação de um objecto nesta liga tem de ter em conta a resistência deste metal, que já de si é reduzida, mas que em solicitações continuadas ao longo do tempo, pode ter para valores muito baixos. Normalmente a dureza que se obtém depois de fundida a liga, pode ser obtida nos outros processos, fazendo um pequeno tratamento térmico a temperaturas entre os 110 e 150°C, variando o tempo entre 3 horas para temperaturas mais baixas, e alguns minutos para temperaturas mais altas. Este tratamento térmico deve ser efectuado antes de terem sido soldadas quaisquer partes à peça final, pois poderiam sair afectadas essas zonas.

As superfícies desta liga não são susceptíveis de sofrer corrosão, por isso não necessitam de nenhum acabamento em especial, somente um polimento para manter a superfície com um aspecto perfeito. Dos acabamentos possíveis podemos escolher entre levemente brilhante, baços, com um aspecto riscado, brilhante como um espelho, escurecido, etc. Uma das formas de escurecer o estanho é quimicamente, através de um tratamento anódico num banho de soda cáustica quente, com polisulfidas de sódio, sulfato de cobre e um pouco de ácido sulfúrico, os quais produzem por momentos uma espécie de patine escura. Após este tratamento as peças devem ser bem lavadas, secas e polidas levemente.

A análise das peças em pewter é bastante interessante, uma vez que dada a presença de certas impurezas é possível datar a peça, contudo estas análises não são conclusivas. Das análises às microestruturas consegue-se também saber se foram fundidas e/ou vazadas, se fabricadas por repuxamento após laminagem, etc.

Uma peça de pewter acabada de fabricar apresenta uma superfície polida e brilhante, sem cor tal como a prata ou o mercúrio líquido. Por vezes ocorrem perdas de brilho devido a finas camadas de pó que se acumulam na peça e que podem aí permanecer pela condensação da humidade. Muita dessa humidade contém por vezes gases que transportam sulfuretos que podem levar o metal a ficar baço, e também o oxigénio do ar contribui para a formação de um filme de óxido.

Quando bastante deteriorada, convém levar a peça a um profissional, que não só tem as ferramentas mas também a experiência necessária para o trabalho do pewter [22].

Fazer e manter este metal flexível (mole e maleável) e dúctil, permite a fabricação de peças por repuxamento de toda a espécie de artigos. Pode também ser fundido, mas ao contrário de muitos metais, dada a sua percentagem de estanho, tem que ser trabalhado enquanto quente e maleável, pois quando frio parte com bastante facilidade [21].

Os tradicionais métodos de fabrico são a fundição em moldes de metal, fundição centrífuga em moldes de borracha de silicone, fundição injectada e fundição em areia. Uma grande quantidade de acessórios é também fabricada em chapa desta liga, a qual pode ser facilmente trabalhada, gravada, repuxada e martelada [20].

Apresenta boa soldabilidade e conformabilidade quer por laminagem, martelagem e estiramento. A laminagem pode levar á obtenção de produtos finais bastante finos [23]. Além de artigos comuns, esta liga é utilizada em bijutaria, acessórios ornamentais e de decoração, artigos domésticos e por exemplo também no fabrico dos órgãos de tubos [20].

Todas estas características e propriedades tornam agradável o trabalho do pewter, contudo é necessário um bom estudo de engenharia e design para produzir um artigo que prevaleça ao longo do tempo, baseado sempre nos requisitos para os quais foi projectado [21].

2.7 Disponibilidade de estanho a longo prazo

Quando se trata de avaliar as disponibilidades de certos recursos naturais é essencial compreender e ter em conta os termos usados neste campo. Existem as reservas confirmadas (reflectem com precisão os factores económicos, técnicos e políticos que influenciam as reservas) e as reservas totais (baseadas em informações geológicas inferidas). Existem enormes dificuldades para avaliar a potencialidade dos recursos existentes nas desconhecidas ou pouco conhecidas áreas geológicas de extracção, e estas dificuldades são reflectidas pelos termos usados para descrever os depósitos. Não é possível neste momento executar um relatório completo sobre os níveis de estanho disponíveis na natureza ou nas reservas, pois todas as informações existentes tendem a ser feitas em diversos padrões internacionais que não são comparáveis entre si.

Como todos os recursos naturais, a indústria trabalha somente com uma parte deles, suficiente para um período de tempo relativo a futuros negócios, relacionando esta quantidade com as diferentes necessidades de cada um dos seus clientes. Para os recursos naturais, essa quantidade corresponde normalmente a um período equivalente a 15-20 anos, contudo para o estanho o valor é mais baixo. É importante contudo referir que ao reportar baixas reservas de estanho, isto não quer dizer que haja uma diminuição automática da quantidade fornecida.

Apesar de todos os dados relacionados com as reservas de estanho e as suas limitações pelo motivo anteriormente descrito, não é correcto acreditar de todo que este nível esteja assim tão baixo. Um estudo desencadeado pela primeira crise do petróleo em 1973 revelou uma reserva de estanho de cerca de 37 milhões de toneladas, ou seja o equivalente a cerca de 130 anos de extracção [24,5].

Este estudo contudo omitia um dado bastante importante, que era não fazer referência a nenhum país mais, além dos produtores de estanho nesse momento, deixando por isso de fora o Peru, neste momento a terceira maior potência mundial em extracção de estanho [5,25].

O estanho é reciclável, para um metal com alto grau de pureza, ou então reutilizado sob a forma de uma liga ou produto químico. Este material reciclado gera uma grande contribuição para o aumento do tempo disponível de recursos. O ITRI acredita que o fornecimento de estanho está assegurado por bem mais que os habituais 15-30 anos referidos em maior parte da bibliografia [5].

Terminada esta secção sobre o estanho na sua forma pura e em ligas binárias com cobre e antimónio ou até em ternárias como o pewter, debruçamo-nos agora sobre os principais processos de fabrico e obtenção de peças em pewter.

3 Fabrico e obtenção do Pewter

Para fazer uma liga de pewter inicia-se pela fusão do estanho, e de seguida adicionam-se os elementos de liga. O cobre é adicionado em fio, tiras ou lâminas. O antimónio pode ser adicionado como um aglomerado sólido, e após o contacto com o estanho (depois de molhado), dissolve-se facilmente. Contudo caso isto não aconteça, o antimónio continuará por dissolver e flutuará à superfície. Por esta razão as adições destes constituintes não devem ser feitas em pó muito fino pois é mais difícil molhar todas as partículas caso estas sejam de menor granulometria. Seguidas estas recomendações uma solução completa pode ser obtida sem que a temperatura do banho de fusão exceda os 400°C. É necessário ter muito cuidado para assegurar que os elementos de liga estejam totalmente dissolvidos, para isso a liga deve ser agitada ou mexida com uma colher de aço para assegurar que pequenos pedaços que ainda não estejam dissolvidos o fiquem.

Quando este processo estiver completo o pewter pode ser vazado em lingotes, ou então deixado num formato de laje para posterior transformação em chapa. Os moldes são normalmente feitos em ferro fundido e arrefecidos a água pela face exterior. Existem vários padrões standard para diferentes tipos de liga deste material, baseados na sua composição, são elas por exemplo as normas B.S. 5140, a DIN 17810, a ASTM B 560 e a EN 611 [26].

3.1 Propriedades

Algumas propriedades gerais já foram abordadas anteriormente na introdução feita a esta liga, contudo é necessário aprofundar mais um pouco para ficarem completamente definidas as suas características. O pewter apresenta uma cor prateada esbranquiçada, e tal como o próprio estanho é bastante macio. Actualmente pode ser usado com alimentos e bebidas sem perigo de contaminação, dado que é fabricado de acordo com as normas internacionais reguladas pela norma EN 611, que pode ser consultada em anexo.

Tem uma boa resistência a quase todos os ácidos fracos e excede quase todos os outros metais no que diz respeito à ductilidade, dado que pode ser riscado, comprimido, martelado ou

dobrado em qualquer forma possível. Contudo o facto de ser macio leva a algumas limitações que tem que ser tidas em conta quando se está a projectar um objecto, como por exemplo a presença de arestas vivas que podem ser facilmente amassadas. Também por exemplo no fabrico de chávenas de café, é necessário ter em conta um tamanho padrão máximo, acima do qual o peso do líquido quente pode provocar deformações permanentes. Isto não significa contudo que os artigos em pewter sejam fabricados para serem vistos e não usados. O método tradicional de ligar peças nesta liga é a soldadura. Dado o baixo ponto de fusão do material, a soldadura pode ser realizada com uma simples pistola de gás - ar. É necessário ter bastante cuidado neste processo pois quer o ponto de fusão do material quer da solda estão muito próximos, o que pode levar à fusão não só da solda mas localmente da peça a soldar [26].

Existem várias ligas deste metal, variando a composição dos seus elementos de liga, daí existirem propriedades que variam, contudo essa variação é pouco significativa estando as propriedades apresentadas de seguida na tabela 8, para uma liga com 92% de estanho e 6% de antimónio e 2% de cobre:

Tabela 8 - Propriedades de pewter com 92% de estanho, 6% de antimónio e 2% de cobre [10]

Propriedade	Valor
Temperatura de <i>Liquidus</i>	295 °C
Temperatura de <i>Solidus</i>	244 °C
Densidade	7,28 g/cm ³
Dureza	23,8 HB
Tensão limite de elasticidade	64,7 MPa
Alongamento	24%

Para se ver esta liga num diagrama de equilíbrio ternário pode-se atentar na ilustração 16 representada anteriormente na página 23.

3.2 Processos gerais de fabrico de peças

Uma abordagem geral sobre os processos de obtenção de artigos em pewter será feita neste capítulo.

As propriedades desta liga são de tal ordem, que tornam o fabrico de peças em algo bastante simples, estando acessível quer para aqueles que o fazem como passatempo ou em pequena escala, quer aos grandes produtores e empresas especializadas.

Muitos dos objectos realizados podem ser feitos simplesmente com ferramentas manuais, contudo tem vindo a ser introduzidas técnicas mais sofisticadas nesta indústria. O equipamento tradicional de uma indústria dedicada a esta actividade consiste num pote de fundição, vários moldes e tornos. Os dois métodos principais de fazer artigos desta liga são a fundição e a conformação manual de chapas por métodos designados de repuxamento e martelagem.

3.2.1 Fabrico de peças por fundição em moldes metálicos

Tal como referido anteriormente a técnica mais utilizada é a fundição por gravidade em moldes permanentes ou semi-permanentes.

Dos processos baseados em produção através de fundição tem-se então:

➔ Fundição por gravidade em moldes metálicos:

Nesta técnica o metal é vazado para um molde e retirado após solidificação. Algumas peças depois obtidas podem ser maquinadas no torno para um acabamento mais brilhante e lustroso. A maioria dos moldes são feitos de ferro fundido mas por vezes são usados também moldes de aço contudo mais caros. São constituídos usualmente por duas partes com parafusos e pinos de guiamento para um perfeito encaixe.

Os moldes são pré aquecidos, quando estão excessivamente quentes podem ser mergulhados em água contendo cal. Isto leva ao aparecimento de uma fina camada na superfície que melhora o acabamento final e ajuda na desmoldagem. Como referido anteriormente por questões de segurança o molde deve estar bem seco para prevenir a formação de vapor quando o metal é vazado. A temperatura do metal fundido tem que ser muito bem controlada e a temperatura de vazamento pode variar bastante consoante o objecto que se está a produzir. Com o objectivo de evitar a turbulência do metal quente enquanto se enche o molde é usual começar o vazamento com o molde na horizontal e ir subindo gradualmente até à posição vertical. O arrefecimento é executado aplicando tecidos molhados em volta do molde ou qualquer outro sistema de arrefecimento. É necessária bastante experiência para saber onde devem ser aplicados estes pontos de arrefecimento mas normalmente situam-se nas zonas de menores espessuras que são pontos de sobreaquecimento.

Para finalizar, depois de solidificada, a peça é levada ao torno para maquinar retirando imperfeições, removendo uma fina camada de pewter, contudo não se pode remover demais pois pode-se enfraquecer o material. Quando é necessário um acabamento especial podem-se usar ferramentas de polir, cera ou sabão e água como lubrificante [26].

3.2.2 Fabrico de peças por fundição em moldes de borracha e silicone

Este método é também bastante utilizado dado que a borracha de silicone é bastante estável à temperatura de fusão do metal, e o molde pode ser reutilizado várias vezes.

Os moldes de silicone são de fácil utilização e fabrico. O silicone e o catalisador são pesados e misturados juntamente, mexendo, usando uma colher ou espátula e procedendo ao vácuo. A parte a ser reproduzida pode ser feita em cera, madeira, plástico ou outro material que são depois revestidos pela mistura anterior tendo bastante cuidado para não permitir a formação de bolhas que podem causar manchas e ocos no molde e comprometer assim o produto final.

Depois de formada uma fina camada o modelo é colocado numa espécie de moldura em formato de caixa com uma separação mínima de 6 mm entre as extremidades da peça e os lados da moldura. O resto do silicone é então vertido para o interior desta caixa começando num canto e deixando o líquido distribuir-se por si próprio à volta do modelo. Quando se estiver a alcançar aproximadamente o meio da caixa, faz-se uma pausa de uns minutos para deixar que a superfície se nivele. O processo não acaba até a caixa estar preenchida de silicone, com cerca de 13mm a mais, a partir do ponto mais alto do modelo. O modelo é depois retirado pela base [26]. Convém nesta fase fazer uma pequena abordagem ao fabrico de moldes em silicone mais aprofundadamente para melhor se perceber esta técnica bastante importante neste método de fabrico.

3.2.2.1 Fabrico de moldes para produção em pequena série (moldes em silicone)

Através da RP (prototipagem rápida) conseguem-se obter protótipos utilizando processos e materiais diferentes dos empregues no processo de fabrico definitivo. Por vezes a necessidade de colocar no mercado rapidamente protótipos funcionais com as características mecânicas próximas das que se obtém com os processos de fabrico definitivos, leva as empresas a ter que satisfazer esses requisitos, tendo que investir em conhecimento e recursos nessa área.

Existem processos de conversão de um protótipo obtido por um processo qualquer, num outro protótipo funcional com características mecânicas, funcionais e tecnológicas muito próximas dos componentes obtidos pelos processos de fabrico definitivos. Assim surgem as chamadas ferramentas de produção de curta tiragem ou de curtas séries Rapid Tooling (RT). O processo mais conhecido e de longe mais usado pelas empresas emprega ferramentas intermédias ou moldes de silicone para converter protótipos em peças de plástico termoendurecível, por exemplo poliuretano.

Este processo é conhecido por vazamento sob vácuo em moldes de silicone (RTV) [27].

3.2.2.2 Moldes em Silicone

As ferramentas de RTV são fáceis de utilizar, relativamente baratas e são um processo rápido de fabricar peças [28].

Existem basicamente dois tipos de silicone diferentes para realizar esta operação e as etapas de uso para cada um deles difere ligeiramente. Os silicões estão disponíveis em opaco ou transparente, sendo este último mais caro [29].

Os passos básicos para a conversão de protótipos (que se verá num capítulo mais adiante como podem ser obtidos) numa peça de plástico de características semelhantes às da peça definitiva são:

1. Definição do plano de apartação;
2. Construção de uma caixa, colocação do protótipo no seu interior com um ou vários suportes que servirão como canais de vazamento. Vazamento de silicone transparente dentro da caixa, previamente desgaseificado em vácuo e seguido de polimerização;
3. Realização de uma série de cortes irregulares no silicone para retirar o protótipo e garantir o posterior guiamento dos vários componentes do molde. Fechar as metades do molde;
4. Misturar e vaziar uma resina de poliuretano (por exemplo) em vácuo;
5. Após a cura do poliuretano, normalmente a uma temperatura de 50 a 70°C, retirar a peça e proceder à sua pós cura e controle dimensional [27].

Um molde em silicone produz geralmente cerca de 20 peças até começar a partir ou a perder as suas propriedades. O número exacto de peças possíveis de produzir depende da quantidade de detalhes da peça bem como o material que está a ser vazado [29]. Existem hoje em dia diversos equipamentos comerciais para efectuar todo este conjunto de operações de uma forma automatizada. Existem outros processos de RTV como por exemplo o vazamento em vácuo que é utilizado para produzir peças com muitos detalhes e paredes muito finas. Este processo requer o investimento numa máquina de vácuo com duas secções. A secção superior para misturar a resina e a inferior para vazá-la no molde [28].

3.2.2.3 Diferentes tipos de silicones e sua utilização

Tal como referido anteriormente existem dois tipos de silicone que se podem utilizar neste processo. Os silicones tem uma característica auto desmoldante que inibe assim a utilização de elementos desmoldantes. Os dois tipos de silicones existentes são:

- Silicones com polimerização por condensação;
- Silicones com polimerização por adição.

Os mais utilizados são os de segundo tipo pois apresentam menos contracção durante a cura. Como foi dito anteriormente normalmente utilizam-se silicones transparentes para facilitar as operações de extracção dos modelos do seu interior.

Os silicones de condensação são mais económicos, mas tem no entanto a desvantagem de serem menos duros e terem maiores contracções. Desaconselha-se por isso a sua utilização em aplicações técnicas com elevada precisão dimensional.

Para serem realizadas as diversas operações no silicone, e para que possa facilmente ser trabalhado é usual realizarem-se cortes com uma faca ou X-acto.

Para se conseguir silicones sem bolhas de ar, indesejáveis no processo de obtenção dos moldes, pode proceder-se da seguinte forma:

- Fazer um vácuo num recipiente largo e fundo (pelo menos 10 vezes a altura de silicone a processar);
- Obter um vácuo de 980 a 985 mbar;
- Abrir a entrada de ar quando o silicone estiver prestes a sair do recipiente. Tornar a realizar o vácuo e repetir esta operação;
- Após uns minutos as bolhas começam a crescer, gera-se uma forte agitação, dando-se na maior parte dos casos o abate do silicone. Após essa fase o silicone pode então ser vazado.

Enche-se de seguida a caixa com o protótipo no interior, e esta deve estar inclinada, gerando-se assim uma única fonte de avanço. Deve-se depois fazer uma segunda desgasificação do silicone, com este já dentro da caixa [27].

3.2.2.4 Cura dos silicones e sua inibição

Os silicones depois de vazados dentro da caixa devem aí permanecer até estarem completamente curados, para que depois possam ser retirados da cofragem e o protótipo do seu interior, e após mais algumas operações está pronto a ser usado como molde.

Existem contudo alguns inibidores do processo de cura, que podem estar presentes no modelo a ser reproduzido. Esta inibição pode ser de tal forma, que impeça a ligação química necessária à cura, dando origem a uma superfície pegajosa na interface silicone - modelo, ou mesmo a ausência total de cura [27].

Alguns agentes inibidores mais comuns são as argilas de modelar, que contém enxofre, a borracha natural (luvas), fitas gomadas e resinas e silicones de condensação [27].

Este assunto sobre moldes em silicone foi referido pelo seu interesse nos processos de fabrico rápido, mas também porque algumas das peças estudadas foram realizadas primeiramente nestes métodos para apresentar à empresa. Também alguns acessórios de algumas peças serão estudados de modo a poderem ser fabricados em resinas vazadas em moldes de silicone. Dado o baixo ponto de fusão do estanho a empresa fabrica muitas das suas peças directamente nos moldes de silicone, apesar de estes aguentarem somente uma série pequena de produção.

3.2.3 Fabrico de peças por fundição por cera perdida

O ponto de início é um modelo em cera e o objecto a ser criado pode ser modelado directamente na cera ou então em madeira ou plástico e depois reproduzido na cera, criando um molde pelo método usado na fundição em silicone. Os alimentadores e as saídas são também feitos em cera e unidos ao modelo aplicando uma chama nas superfícies a unir. A cera é depois revestida com uma camada de pasta refractária. Depois de seca esta superfície

apresenta uma espessura de cerca de 6 mm e os detalhes do modelo de cera são agora reproduzidos nesta pasta. O modelo revestido é então posicionado numa espécie de caixa e uma pasta refractária mas mais grosseira é então vertida. Depois de tudo estar seco o molde é aquecido primeiro suavemente de modo a remover a humidade e posteriormente a alta temperatura para derreter a cera que começa a sair do molde invertido. Finalmente o molde é aquecido a cerca de 1000°C, e depois todo o resto da cera remanescente é derretida. Quando frio o molde está pronto para ser utilizado. O pewter é vazado para o seu interior e depois de solidificado o molde é partido para retirar a peça. Os alimentadores são retirados da peça e esta é limpa e polida. Este método costuma ser usado para o fabrico de peças únicas e invulgares [26].

3.2.4 Fabrico de peças por fundição centrífuga

A fundição por este processo oferece a oportunidade de fabricar peças pequenas, rápida e repetidamente, mesmo as de maior complexidade. No essencial o processo consiste em unir duas metades de um molde circular de borracha, que tem uma abertura central na metade superior, ligada por alimentadores a algumas cavidades do molde.

Enquanto o molde está a rodar rapidamente, o metal é vazado para o seu interior e é alimentado depois a todo o molde e cavidades pela força centrífuga provocada pela rotação do molde. Estes moldes (ilustração 17) podem ser reutilizados inúmeras vezes.



Ilustração 17 – a) Exemplo de um molde usado em fundição centrífuga [30]; b) Molde usado na Freitas & Doreis; c) aspecto das peças depois de desmoldadas

A primeira etapa ao fazer um molde de silicone para este propósito consiste em criar um padrão mestre da parte a ser fundida. Este padrão é normalmente em latão ou outro material duro, que suportará a temperatura e as pressões subsequentes do processo de vulcanização e que apresentará uma boa superfície acabada para melhor reproduzir os detalhes da peça a fabricar. A borracha é vulcanizada submetendo o molde a uma pressão de aproximadamente

$0,7kgf/mm^2$ a uma temperatura entre 165 e 185°C durante cerca de 45 a 60 minutos. Após este processo a borracha encontra-se dura e dimensionalmente estável, contudo bastante flexível. O padrão mestre é agora removido deixando cavidades no molde que reproduzirão fielmente os seus contornos. Para assegurar que o metal fundido não solidifica sem antes chegar a todas as cavidades, reduz-se o caminho que ele tem que seguir ao longo dos jitos. Após o metal ser vazado os moldes continuam em rotação por mais 3 ou 4 minutos para assegurar que todo o metal solidificou. Para este processo foram desenvolvidas máquinas especiais que são constituídas por uma mesa rotativa onde é fixado o molde. Esta mesa é montada num motor eléctrico e pode rodar á velocidade de 500 a 1000 rpm. As metades do molde são cheias com uma espécie de pó de talco para facilitar a remoção da peça fundida.

3.2.5 Fabrico de peças por fundição injectada

Este processo tem nos últimos anos sido adaptado por muitas indústrias para a produção de peças pequenas. Em termos de capital investido neste equipamento, esta tecnologia só se torna rentável quando é necessária uma produção em massa de algum artigo.

Basicamente este processo baseia-se em bombear metal fundido para dentro de um molde por uma bomba colocada no banho de metal. O metal é alimentado rapidamente pelo sistema de alimentadores enquanto o ar no molde se liberta por orifícios para esse efeito. A pressão é mantida constante enquanto o metal solidifica.

O molde é depois aberto e a peça ejectada automaticamente. Para preparar para a próxima peça o molde é limpo, lubrificado e depois fechado para uma nova produção. Este ciclo é repetido inúmeras vezes em intervalos de tempo curtos, permitindo assim produções rápidas e uniformes. Detalhes complexos também podem ser reproduzidos com precisão e no final pouco trabalho de acabamento é necessário [26].

3.2.6 Fabrico de peças por repuxamento

É um dos processos mais utilizados para o fabrico de recipientes ocos e simétricos partindo de uma chapa, contudo dada a baixa dureza do pewter quando comparada com outros metais como latão ou cobre, a produção destes objectos requer técnicas especiais e bastante perícia por quem a fabrica. Para a execução deste tipo de fabrico é necessário laminar o material (ilustração 18) a ser repuxado, para que este se torne mais dúctil, logo com maior capacidade para acomodar deformação, o ideal para quando estiver a ganhar forma através das ferramentas usadas nas várias etapas de repuxamento.



Ilustração 18 - Chapa de estanho a ser laminada para o posterior repuxamento [31]

Este processo tem lugar num torno comum (ilustração 19) onde um disco de metal é preso entre um mandril fixo ao torno e uma espécie de molde. Muitas destas máquinas podem rodar a velocidades controladas entre as 450 e as 1700 rpm. Enquanto o disco roda este é deformado usando uma ferramenta manual, de aço com geometrias da ponta particulares e diferentes, tais como ganchos, bolbos e curvas ligeiras, com as quais se dá forma á chapa. Estas ferramentas são normalmente feitas pelos próprios operários e passam de pai para filho durante sucessivas gerações.



Ilustração 19 - Operário a executar uma peça por repuxamento nas várias etapas até próximo da forma final da peça

Como a ferramenta está assente num pivô móvel, é possível aplicar pressão ao disco de modo a este ser deformado contra o mandril e assim adquirir a sua forma oca de recipiente. Numa primeira etapa a pressão exercida é balanceada por uma segunda ferramenta, normalmente feita de madeira, que é segurada contra a face oposta do disco. Esta operação inicial é

designada por esboço e resulta num simples recipiente que segue a forma do mandril. Numa próxima etapa uma forma mais complexa é gerada, fazendo rodar contra um outro mandril com a forma desejada. Os mandris são normalmente feitos em nylon, outro polímero ou madeira e podem ser desmontados e montados ao longo do torno para assegurar que a peça não fica com marcas de ligação. Quando chega a altura de cortar o metal para obter uma superfície lisa, isto é conseguido com toques hábeis com uma ferramenta cortante [26].

3.2.7 Fabrico de peças por martelagem

As peças em pewter podem também ser obtidas por um método artesanal denominado martelagem (ilustração 20).

Neste processo um hábil artesão dá a forma pretendida à chapa de estanho, baseado num modelo prévio ou em algo da sua imaginação, batendo-lhe com um martelo, e em que a chapa esta encostada no lado inferior (lado oposto à martelagem) a uma espécie de matriz com a forma a da peça. Podem existir várias matrizes dado que peças complexas necessitam de ser realizadas em diversas etapas. Assim se tivermos uma zona curva e depois por exemplo uma dobra ou vinco, tem que ser usadas diferentes matrizes. As matrizes são normalmente fabricadas em madeira, em plástico ou por vezes num metal mais duro que o estanho, o que não é muito complicado dada a baixa dureza deste.



Ilustração 20 - Artesão a fabricar uma peça pelo processo de martelagem [31]

São por vezes utilizadas matrizes padrão só para encostar a chapa, quando a peça a ser criada está a ser imaginada no momento e o artesão lhe vai dando a forma.

Muitas das vezes o artesão que realiza a concepção da peça, guia-se por um protótipo executado muitas das vezes por prototipagem rápida, razão pela qual é de relevante interesse abordar agora este assunto no próximo capítulo.

Após a produção das peças por qualquer um dos métodos, é sempre necessários efectuar uma operação de acabamento que normalmente consiste num polimento, para deixar a peça com um aspecto excelente. Este acabamento é meramente para deixar a superfície lisa e brilhante, existindo também outro tipo de acabamentos, nomeadamente os decorativos, que serão tratados em outros capítulos.

3.3 Prototipagem rápida

A prototipagem rápida (RP) é uma nova e excitante tecnologia desenvolvida para rapidamente criar protótipos funcionais directamente de modelos de desenho assistido por computador (CAD).

A constante concorrência global, a velocidade a que alguns produtos se tornam obsoletos, e contínua demanda no controlo de custos, tem forçado as empresas a procurar novas tecnologias de modo a melhorar os seus negócios, processos de produção e rapidez no desenvolvimento do produto. A RP apareceu como uma solução para estes problemas dado permitir reduções no tempo de design e desenvolvimento de um novo produto.

A prototipagem virtual (VP), é um meio de analisar e simular os produtos, usando modelos digitais 3D dos produtos reais. Este processo permite assim que o desempenho do produto seja testado antes de ser realizada qualquer peça na realidade. A VP está interligada com os sistemas CAD/CAM e muitas vezes também com CAE.

A modelação 3D tem uma enorme vantagem: é imprescindível para se poder recorrer às ferramentas mais avançadas de apoio ao projecto e ao processo produtivo, ou seja, aos sistemas de CAE e CAM, cujas principais potencialidades são:

- CAM:
Estes sistemas, mais ou menos integrados no sistema básico de modelação, permitem, utilizando formas geradas pelo CAD, criar programas de maquinagem para máquinas CNC, automatizando completamente o processo de produção;
- CAE:
No caso de peças em que o projectista tem dúvidas sobre a sua aplicabilidade no equipamento que está a ser concebido, é possível efectuar a análise de funcionamento das mesmas, bem como:
 - Análise estrutural;
 - Análise térmica;
 - Análise termomecânica;
 - Análise de escoamento de fluidos [27].

A RP concebe objectos tangíveis a partir de dados de um computador sem a necessidade de programação numérica computadorizada (CNC). Esta tecnologia tem sido também referenciada como produção por camadas, produção por adição de material, ou impressão tridimensional.

As raízes, ou seja os primórdios da RP podem ser traçados a partir de duas diferentes áreas técnicas, a topografia e a fotoescultura. Em 1890 foi proposto que se fizessem moldes topográficos do relevo do terreno através de uma série de camadas de cera cortadas ao longo dos limites topográficos.

A fotoescultura foi uma técnica proposta durante o século XIX para criar réplicas de objectos 3D. Esta técnica consistia em fotografar o objecto por 24 máquinas fotográficas simultaneamente, regularmente espaçadas numa sala circular e de seguida usar a silhueta de cada uma das fotografias para esculpir ou entalhar 1/24 de uma porção cilíndrica de um objecto. As camadas eram produzidas porque o cilindro estava assente num pistão que ia descendo e adicionavam-se quantidades apropriadas de estabilizador e agente fixador. A pesquisa nesta área de RP continuou ao longo de 1960 e 1970, e nessa altura foram criadas diversas patentes de diferentes métodos de RP.

O exponencial crescimento desta técnica nos anos 90 explica-se com os avanços realizados ao nível da modelação 3D por computador, CAM e CNC [31].

Actualmente a indústria de prototipagem rápida disponibiliza vários sistemas de apoio à concepção. As características essenciais dos equipamentos de prototipagem rápida são:

- Baixo custo de produção;
- Passível de serem usados em ambientes de escritório;
- Operação automática e de fácil uso;
- Elevada rapidez [27].

Por convenção, a fabricação rápida de protótipos só deve ser considerada RP se:

- O processo for baseado em CAD 3D;
- O protótipo for criado quase automaticamente, ainda que possa ser necessário algum trabalho de preparação e acabamento;
- O protótipo ficar pronto no espaço de algumas horas ou dias;
- O modelo for produzido por adição de material (existem também processos de remoção de material);
- O processo dispensar de pessoal especializado;
- O processo for quase ilimitado em termos de capacidade de geração de formas [27].

A RP pode também ser dividida de acordo com o estado físico em que se encontra o material antes de se tornar num protótipo, nomeadamente estado líquido, pó ou lâminas de material. Os processos baseados em material no estado líquido acarretam a solidificação de uma resina em contacto com um feixe laser, a solidificação de um fluido electro-endurecível, ou a fusão e subsequente solidificação do material do protótipo. Os processos que utilizam pós são agregados através de um feixe laser ou pela aplicação selectiva de um agente ligante. Os processos que utilizam laminas de material podem ser classificados de acordo com a forma como se faz a união destas, ou seja, se através de um feixe laser ou se com um agente adesivo [31].

Nos processos de prototipagem rápida por adição de material os modelos são obtidos por adição de material camada a camada, até se obter o objecto pretendido. Por este motivo as peças apresentam irregularidades na superfície, correspondentes à espessura de cada camada, “efeito de escada”, o qual é directamente proporcional à espessura da camada, podendo no entanto ser atenuado com acabamentos posteriores. [27]

Para se obter um protótipo por qualquer um dos métodos atrás mencionados, o ponto de partida é sempre um desenho realizado em computador, que entretanto sofreu várias evoluções até aos dias de hoje. Assim a definição geométrica das peças começa por ser uma estrutura de linhas, depois com alguns pontos definem-se superfícies e depois conjugando várias superfícies, chega-se a uma modelação sólida.

No caso da empresa Freitas & Dores Lda., pode-se por a questão de qual o uso que eles na realidade dão aos protótipos desenvolvidos. Em primeiro lugar é muito mais fácil observar as linhas de uma peça quando ela existe na realidade do que estar somente a ver imagens num computador. Então a utilização dos protótipos pela empresa tem as seguintes vertentes. No caso de repuxamento, em que a peça é executada por um operador, o protótipo serve somente para mera visualização das formas básicas a conferir à peça, e ir verificando se ela está a ficar tal e qual o protótipo.

No caso da martelagem, o protótipo pode muitas das vezes ser usado para servir de mandril para as formas básicas da peça a fabricar ou seja, o operador ao bater no estanho fá-lo de encontro ao protótipo para que o estanho tome a sua forma, e serve também para visualização quando após ter as linhas básicas da peça definidas, se trata dar o aspecto final.

No caso da fundição centrífuga, o protótipo pode muitas vezes ser utilizado para a partir dele criar os moldes em borracha e silicone que irão dar forma às peças em estanho. Para fazer os moldes de centrifugação, as borrachas usadas vão a uma prensa a cerca de 150 °C para serem curadas, contudo como a resina usada em estereolitografia não é muito resistente, e não aguenta temperaturas acima de cerca dos 85°C, não é conveniente usá-la para o fabrico dos moldes pois o protótipo pode partir-se ou derreter. Assim é necessário fazer a conversão do protótipo em resina para um protótipo metálico por exemplo em alumínio, utilizando técnicas como o “quick casting”. Nesta técnica cria-se o protótipo, o qual é preso a um suporte, onde se realizam canais de vazamento, alimentadores e respiros consoante seja necessário, e este é depois mergulhado em várias camadas de barbotina cerâmica. Essa barbotina é depois seca, retira-se a sua humidade, e depois é aquecida de modo a que o protótipo no seu interior derreta e saia. Fica-se assim somente com a carapaça em barbotina cerâmica, com o formato do protótipo no seu interior, e onde depois é vazado o metal liquido. Depois do metal solidificar, a carapaça é destruída tirando-se a peça já solidificada e pronta do seu interior.

3.3.1 Técnicas de modelação geométrica

A capacidade de modelação gráfica da primeira geração de sistemas CAD era muito limitada. Somente formas básicas eram possíveis de realizar e estas aplicações estavam longe de resolver os verdadeiros problemas industriais. As ideias principais assentes neste modelo serviram para o desenvolvimento das ferramentas 3D, que foram depois desenvolvidas e utilizadas. Assim tornou-se possível a realização de geometrias complexas. Existem 3 técnicas básicas de modelação, são elas a modelação em estrutura de arame (em que a geometria representa-se por linhas, aparentando ser uma rede de arame), a modelação de superfícies e a modelação sólida [31].

3.3.1.1 Modelação estrutura arame (linhas rectas e curvas):

A modelação em estrutura de arame consiste num esboço gráfico bastante primitivo do objecto, mas realizado a 3D. O modelo fica assim somente representado por linhas e vértices. As linhas podem ser rectas ou curvas. A construção de modelos 3D válidos através desta técnica é considerada um processo moroso e difícil por causa da quantidade de informação e sequências de comando necessárias. Contudo estes modelos podem ser facilmente armazenados em bases de dados de computadores banais pois consomem pouca memória, podendo ser consultados ou editados muito rapidamente. A principal função desta modelação é suportar ou estar na base da criação de documentação de engenharia e em muitos casos serve de informação de entrada para análise através de elementos finitos.

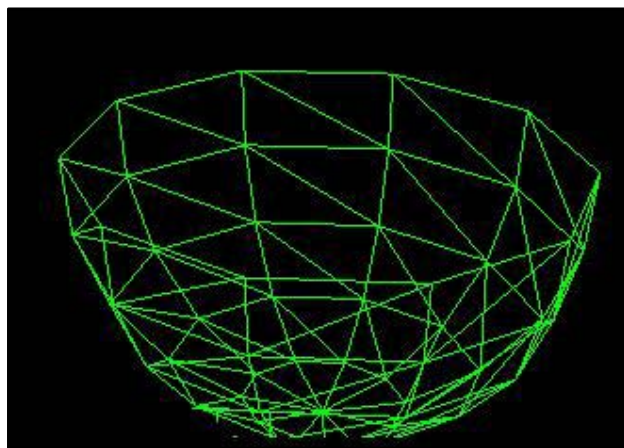


Ilustração 21 - Exemplo de uma modelação por linhas e vértices

A ilustração 21 representa meia esfera mas como se pode ver através da modelação utilizada, esta imagem não é muito explícita existindo sobreposições que poderão confundir um pouco. Infelizmente modelos 3D demasiadamente complexos tornam-se difíceis de compreender e interpretar, dada a quantidade de linhas sobrepostas existentes [31].

3.3.1.2 Modelação de Superfícies:

A modelação de superfícies é mais completa e menos ambígua que a modelação estrutura arame. As suas bases de dados geométricas são mais completas e providenciam informação suficiente para gerar instruções de trabalho, e assim maior parte dos sistemas CAM são baseados nesta representação. Infelizmente mais uma vez este não é o processo ideal pois somente define a geometria do objecto e não a sua topologia, ou seja, o objecto só pode ser visto como um conjunto de superfícies. Se uma linha é comum a duas superfícies esta informação não é guardada no modelo, levando assim ao aparecimento de falhas entre as superfícies levando assim a que estas não possam representar volumes fechados [31].

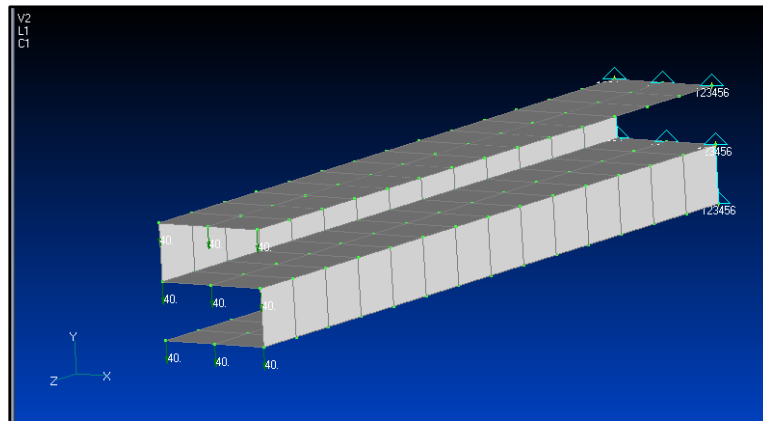


Ilustração 22 - Exemplo de uma modelação sólida

Na ilustração 22, os vértices e as linhas já se conjugaram dando origem a superfícies, e como é visível a imagem não se torna tão confusa como a mostrada na ilustração 21.

3.3.1.3 Modelação Sólida:

A modelação sólida é bastante mais fácil de executar que as duas anteriores. Somente é necessária uma informação de entrada mínima e os comandos sequenciais são muito mais simples. Maior parte dos objectos pode ser criado através da utilização de superfícies primitivas pré-concebidas, variando desde planos, cilindros, cones, esferas e muitas mais. As formas ainda mais complexas podem ser criadas através de revoluções criadas em torno de superfícies 2D. As representações de superfícies sólidas são completas e não são ambíguas.

As informações geradas pelos programas de modelação tridimensionais utilizam diferentes técnicas e formatos, variando de programa para programa. A incompatibilidade desta linguagem torna a troca de informação difícil entre estes softwares e as aplicações de CAM. Existem duas soluções para fazer face a este problema. Uma delas é o desenvolvimento de interfaces entre estes dois sistemas, o que dada a quantidade de modeladores 3D se torna praticamente impossível. A outra solução reside em criar um ficheiro neutro mais fácil de manipular e independente do programa que foi utilizado. Em RP existem diversos ficheiros neutros como por exemplo STL, SLC, CLI, RPI, LEAF e LIM. O mais usado é o ficheiro STL que é considerado o ficheiro standard na troca de informações entre CAD e os sistemas de RP [31]. Em todos os processos de RP recorre-se então a um desenho CAD 3D que é traduzido para um ficheiro STL, no qual todas as superfícies do modelo são convertidas em triângulos. No próximo capítulo aborda-se a criação destes ficheiros [27].

3.3.2 Ficheiros STL

A sigla STL deriva da palavra “stereolithography”, por a estereolitografia ter sido o primeiro processo de RP a ser comercializado [27]. Estes ficheiros são gerados através da criação de

uma espécie de malha precisa dos modelos CAD. As superfícies dos modelos 3D são então aproximadas de facetas triangulares. Cada triângulo é definido independentemente pelos seus três vértices e o seu vector normal. Contudo é necessário ter em consideração dois importantes requisitos durante a criação destes ficheiros.

1. A informação acerca dos vértices dos triângulos deve ser guardada num ordem de modo a identificar as faces interiores e exteriores. Uma ordenação no sentido horário dos vértices define uma superfície interior, ao passo que uma ordenação anti-horária define uma superfície exterior. É como que a aplicação da regra da mão direita. Fazendo rodar a mão direita, temos a ordem a dar aos vértices e o dedo polegar aponta para o facto de a superfície ser interior ou exterior;
2. Um triângulo deve partilhar exactamente dois vértices comuns com o triângulo adjacente. Esta regra é conhecida como a regra vértice a vértice (ilustração 23) [32].

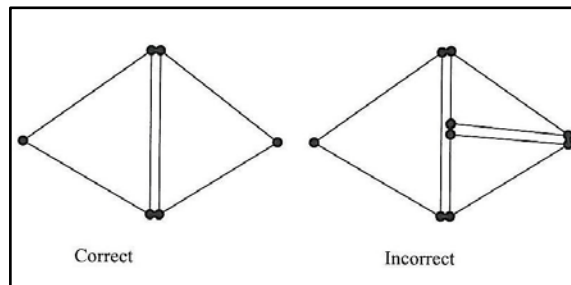


Ilustração 23 - Regra vértice a vértice, para a criação dos triângulos dos ficheiros STL [28]

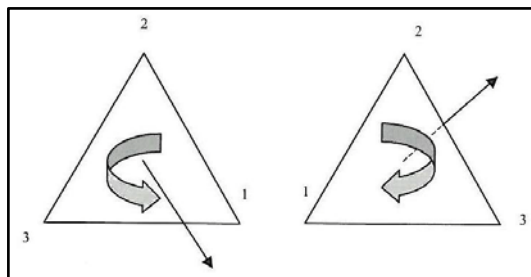


Ilustração 24 - Identificação das faces interiores e exteriores através do vector normal à superfície e pela regra da mão direita [28]

Este ficheiro consiste basicamente nas coordenadas X, Y e Z dos três vértices de cada um dos triângulos, e tal como dito anteriormente um índice que descreve a orientação do vector normal [29]. Os ficheiros STL criados podem ser guardados em dois formatos ASCII ou Binário. Os binários têm um tamanho reduzido sendo por isso os preferidos. Estes ficheiros consistem num cabeçalho com o número de triângulos, seguido de uma lista dos triângulos [31].

Uma vez criado o ficheiro STL, o próximo passo é fazer um ficheiro baseado no anterior mas com instruções por camada, o chamado “slicing the file”. O ficheiro obtido é um SLI, que representa uma série de superfícies fechadas a 2D dos objectos 3D, mas cada um com diferentes valores de coordenadas do eixo Z. Após a criação dos ficheiros SLI estes são todos unidos num único ficheiro para criar o ficheiro final que servirá de orientação à máquina para

começar a produção do modelo. A produção começa com a criação dos suportes da peça caso sejam necessários.

Passa-se então de seguida a explicar um pouco sobre a estereolitografia (SL).

3.3.3 Estereolitografia (SL)

A estereolitografia (SL) é um dos processos de RP mais populares, mais antigo e dos mais usados, tendo sido iniciada a sua produção industrial em 1987 pela 3D Systems Inc., nos E.U.A. [27].



Ilustração 25 - Aspecto geral de um equipamento de estereolitografia [32]

Este processo baseia-se na utilização de uma resina líquida foto-polimerizável, que se transforma num polímero sólido quando exposto a radiação ultravioleta (UV). Devido à absorção do feixe, esta reacção ocorre somente perto da superfície [31]. O feixe laser provoca na resina uma reacção fotoquímica. Esta reacção de polimerização da resina ocorre nas zonas onde o feixe incide e a extensão depende da potência do feixe laser, do seu diâmetro e da velocidade de varrimento [27].

Uma máquina de SL é composta por uma plataforma de montagem (substrato) o qual é montado num recipiente cheio de resina.

A primeira camada do objecto é realizada na superfície da resina pelo laser, usando informação obtida da modelação 3D. Uma vez realizado o contorno exterior e interior desta camada a plataforma é descida para o interior da resina de modo a ser revestida por esta. De seguida é novamente subida de modo a que a parte solidificada fique nivelada com a superfície e uma lâmina remove o excedente de resina de modo a que fique somente uma camada passando-se então à camada seguinte [31].

Como a resina é líquida e relativamente pouco viscosa, a complexidade dos modelos que se pretendem obter pode ser extremamente elevada. No final da construção o modelo está completamente imerso na resina líquida (ilustração 26), não polimerizada, a qual escorre com facilidade de todos os locais que não sejam fechados, dando origem ao modelo.

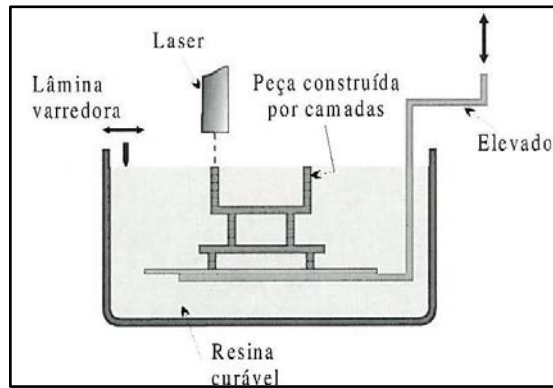


Ilustração 26 - Esquema geral de produção de um protótipo por SL [27]

Como o meio envolvente do modelo em fabricação é líquido, todas as zonas das peças sem apoio necessitam de suportes sólidos em resina, para que seja possível construir os modelos e se evitem distorções. Estes suportes são gerados automaticamente pelo software do equipamento simultaneamente com o número de camadas a utilizar.

Este processo tolera mal os hipotéticos erros de CAD pois se um modelo for constituído por sólidos disjuntos, parte dos subcomponentes da peça a fabricar perdem-se no seio do líquido, inviabilizando a utilização prática do modelo. A polimerização da resina é somente parcial pelo que os modelos têm que sofrer uma pós cura, o que lhes confere uma máxima resistência mecânica [27]. Depois desta etapa os modelos são submetidos a alguns processos de acabamento superficial como lixagem, polimento ou pintura.

Um grande senão deste processo é o elevado preço da resina líquida foto-polimerizável, que pode atingir valores na ordem dos 250 a 1000€/kg [27].

Como qualquer processo existente, o SL tem as suas vantagens e desvantagens.

As principais vantagens são:

- Um dos melhores processos em termos de precisão dimensional;
- Permite obter as formas mais complexas e os detalhes mais finos;
- Densidades máximas absolutas obtidas com resinas de vários tipos, nomeadamente, resistentes a altas temperaturas, rígidas, flexíveis, etc;
- Obtenção de modelos parcialmente ocos reduzindo os custos de produção e possibilitando a sua utilização em fundição por modelos perdidos;
- Óptimas superfícies de acabamento após lixagem e polimento [27].

As principais desvantagens são:

- Elevado custo das matérias-primas;
- Fraca resistência mecânica dos componentes;
- Tempo de fabricação relativamente elevado;
- Custo total dos modelos elevado;
- Necessidade de pós cura e propensão a empenos [27].

3.3.3.1 Preparação das camadas de resina:

A preparação da superfície da resina líquida em SL é análoga á preparação dos alicerces de uma casa. Erros nessa preparação serão reflectidos em toda a estrutura da peça, afectando a resistência do objecto podendo até distorce-lo. A superfície de resina líquida é por assim dizer o alicerce de cada camada no modelo realizado por SL. Assim tem-se:

- A superfície de resina deve ser mantida sempre no plano focal do sistema de imagem;
- A superfície de resina deve estar uniformemente plana, nivelada e sem elementos estranhos do exterior;
- A distância da superfície de resina deve ser controlada acima da última camada executada da peça.

Fazer estas difíceis tarefas parecerem mais complicadas é o facto de existir a necessidade de as executar rapidamente, para maximizar a produção o mais possível [29].

3.3.3.2 Escolha do feixe laser

A escolha do laser deve ser apropriada para a resina a ser usada. O comprimento de onda, a forma de saída do feixe, e a potência disponível são também características muito importantes [29].

Se a resina e o comprimento de onda do laser forem incompatíveis, a resina não solidificará na perfeição. Se a potência do laser for insuficiente, a produtividade do processo será diminuída devido à diminuição da velocidade de desenho da peça na resina [29].

São usados elementos ópticos de reflexão, por exemplo, para que se consiga manter o tamanho do equipamento o mais compacto possível, e para providenciar um tamanho do ponto de laser apropriado na superfície da resina [29].

3.3.3.3 Reservatório da resina

São usados diversos volumes de reservatórios de resina nas máquinas SL. Este dispositivo é somente um recipiente para conter a resina e que serve também para a acomodar aquando do aumento de densidade devido às regiões já curadas das peças. [29] Até ao final do fabrico do protótipo, toda a peça se encontra mergulhada na resina pelo que é preciso ter em conta o aumento de volume desta para não transbordar do recipiente.

3.4 Polimento das peças terminadas

Uma vez concluída a peça as qualidades do metal são atingidas após diversas etapas de polimento. Algumas delas são executadas antes de serem soldados os restantes elementos constituintes da peça, contudo o polimento final ocorre com a peça no seu estado de acabamento final e pronta a ser enviada para comercialização.

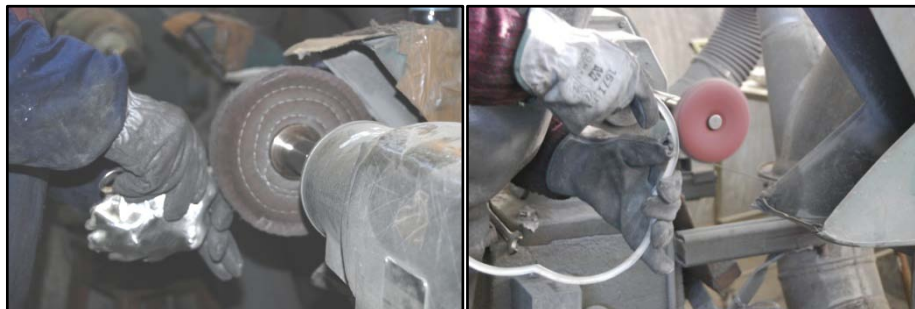


Ilustração 27 – Operário a polir uma peça terminada

O polimento é feito com uma espécie de esfregão feito com tiras de tecido, tal como o “caliço” (tecido de algodão), atado num veio e este por sua vez está ligado a um motor eléctrico que pode rodar em torno do eixo horizontal como se visualiza na ilustração 27.

A superfície do metal é levemente pressionada contra este dispositivo para remover da superfície marcas das ferramentas ou outras imperfeições, caso a pressão seja excessiva podem aparecer riscos na peça. A abrasividade média deve ser suficiente para este processo inicial, sem danificar ou riscar a peça. Por vezes é utilizada areia humedecida com óleo de linhaça e por vezes contendo pomes. O tecido é levemente humedecido com massa lubrificante enquanto roda, para providenciar alguma lubrificação, enquanto areia média é manualmente introduzida entre a peça e o tecido. A areia pode ser reutilizada dado que cai para um recipiente colocado por baixo da roda de polimento. Para fazer o polimento usam-se normalmente velocidades na ordem das 1800 rpm ou mais.

Quando se pretende um acabamento do tipo acetinado é usado um abrasivo mais grosseiro que virtualmente dá um efeito riscado, pelo que estas peças não são depois normalmente polidas. A peça pode também ser polida ao ser depositada num recipiente cheio de esferas de aço, vidro ou outro material (ilustração 28) em constante movimento ou vibração. Este movimento leva as esferas de encontro á peça acabando por provocar abrasão e o consequente polimento.



Ilustração 28 - Estação de polimento de peças por esferas de aço [31]

A peça polida de pewter é de seguida lavada para remover todos os vestígios de areia e lubrificante e deixada a secar num forno de ar quente. As partes a soldar são colocadas nesta fase, tais como pegas, etc. O polimento final é feito com um tecido mais suave que é levemente lubrificado [26].

3.5 União de diversos elementos às peças principais através de solda

O método mais comum para unir componentes desta liga é através de uma solda a uma temperatura branda. Uma tira ou um pedaço do próprio pewter ou de um material baseado em estanho e com baixo ponto de fusão é usado como material de preenchimento, que sobre a acção de calor funde, “molhando” as partes a unir e por capilaridade preenchem os espaços entre elas. É necessária extrema precaução para evitar o sobreaquecimento ou a própria fusão e abertura de um orifício na peça, logo trata-se de um processo que exige bastante técnica e prática. Quando é necessário um ponto de fusão mais baixo, podem ser adicionadas pequenas quantidades de bismuto [26].

3.6 Acabamentos decorativos das peças em pewter

Existem diversas formas de melhorar a aparência decorativa das peças em pewter, desde o polimento, passando por tratamentos químicos e gravação em relevo. A juntar aos acabamentos standard tais como peças brilhantes, com aspecto baço, ou aspecto aveludado, também tratamentos de escurecimento podem ser executados dando ao metal a aparência de antigo. Antigamente isto ocorria naturalmente em parte devido á percentagem de chumbo que continha a liga. Convém referir que todos estes acabamentos, à excepção da gravação, não passam de uma simples camada fina à superfície e podem ser eliminados através de um polimento voltando a dar brilho á peça.

A gravação manual está restringida a um mercado de preços elevados dado que é necessário muito tempo e perícia por parte do operário para executar esta tarefa. Um erro e está a peça estragada pois não há maneira de os eliminar. A gravação mecânica feita por um pantógrafo (ilustração 29) leva a cadências de produção elevadas. Apesar de não se comparar ao trabalho de um artesão, para fazer designs simples e de pouca técnica, é um processo bastante eficiente.

Também é utilizada a gravação através de ácido, que é usado para imprimir imagens e letras na superfície do metal. Um molde é posicionado no local escolhido e faz-se passar o ácido pelas partes que não estão protegidas pelo molde. Desta forma a parte que não entrou em contacto com o ácido fica mais escura e impressa dando o efeito desejado. Este processo só é utilizado em chapa e só depois é que a chapa é transformada em algum objecto. A concentração do ácido e a sua força vão determinar a natureza da gravação. Arestas verticais

aguçadas resultam do uso de um ácido forte, enquanto arestas arredondadas são produzidas por ácidos mais diluídos [26].



Ilustração 29 - Gravação, neste caso automatizada de uma peça [33]

Um dos acabamentos mais interessantes e talvez o mais usado é o acabamento escuro, pois dá à peça um certo ar de antiguidade apreciada por muitos coleccionadores e clientes. Uma forma bastante fácil de obter esta coloração escura nas peças era conseguido adicionando chumbo à liga, contudo, dada a toxicidade deste material, o seu uso foi abolido e está agora reduzido a pequenas quantidades mínimas, reguladas pela norma EN 611.

Convém referir que hoje em dia o aspecto escuro conseguido é simplesmente uma fina camada que, se novamente polido ou lixado, devolve ao estanho a sua superfície brilhante. Têm sido desenvolvidas algumas soluções químicas para efectuar esta coloração. O trabalho tem que ser executado com a peça sem nenhuma camada de óxido, gordura ou lubrificante. Isto pode ser conseguido através de um pequeno e leve polimento com uma pasta de óxido de magnésio e água, seguido de uma pequena lavagem antes de imergir a peça no banho de coloração. Alguns destes compostos contêm elementos venenosos e substâncias corrosivas sendo necessária precaução no seu manuseamento, usando sempre luvas e protecção para os olhos. Quando for necessário adicionar algum ácido, deve ser feito lentamente, e mexendo sempre para dissipar o calor gerado e ao ácido concentrado NUNCA se deve adicionar água.

A intensidade da cor obtida com cada solução existente depende essencialmente do tempo de imersão, que pode variar de 30 segundos até cerca de 4 minutos, dependendo do grau de escurecimento desejado. As peças tratadas devem ser depois lavadas com água e deixadas a secar, se possível numa espécie de estufa ou mufla. Os patines obtidos por este processo são muitas vezes posteriormente revestidos por uma cera de polimento, ou um verniz em spray, para assegurar uma permanência duradoura ao longo do tempo [26].

Num capítulo mais adiante neste projecto veremos quais as patines usadas, no âmbito do estudo feito para escurecer peças em estanho num auxílio à empresa Freitas & Dores Lda.

3.7 Saber identificar uma peça legítima

Tal como a maioria dos metais preciosos, o estanho, considerado por muitos o quarto metal mais precioso do planeta, não está livre que se tentem fazer cópias ou imitações de peças em

estanho, num metal consideravelmente menos nobre, ou até eventualmente em estanho mas com quantidades muito inferiores aos 90% requeridos para que se considere uma peça em pewter e sem elementos de liga como o antimónio cobre ou chumbo. Assim, e para que o cliente possa saber aquilo que compra, e se é justo o valor que está a pagar por esse artigo foi criado o “British Pewter”, que é um tipo de pewter onde estão garantidos no mínimo 91,5%. Para melhor se reconhecer se se está ou não na presença deste metal foram criados 3 símbolos que permitem facilmente identificar a peça em questão e somente as peças em “British Pewter” podem ter estes símbolos. Representam-se de seguida na ilustração 30 os respectivos símbolos, inseridos num pequeno guia explicativo.

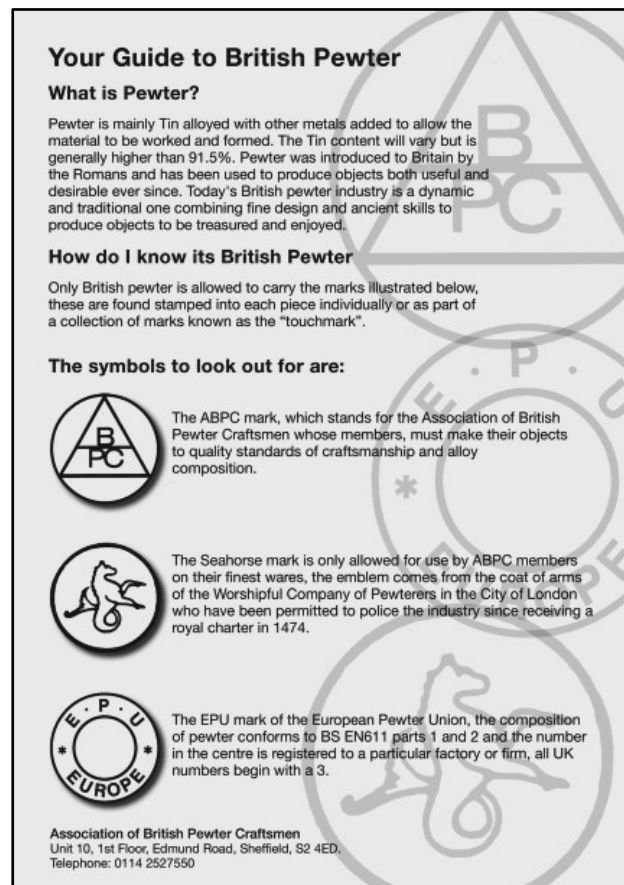


Ilustração 30 - Guia para reconhecimento do British Pewter, bem como os respectivos símbolos [34]

É muito importante referir que a empresa Freitas & Dore Lda. tem licença para utilizar o símbolo da E.P.U. como prova do cumprimento do estabelecido pela regulamentação EN 611-1:1995 e EN 611-2:1995. [31]

4 Algumas considerações sobre as bases do trabalho experimental

Após toda esta exposição sobre o pewter, seu fabrico, métodos de decoração, identificação, etc. vai-se falar um pouco da teoria em que irá assentar algum do trabalho experimental, como por exemplo as técnicas de metalografia e visualização ao microscópio bem como uma introdução ao que será visível nas fotografias, uso de resinas para fabrico de peças em substituição de outros materiais tradicionais.

4.1 Preparação para / e análise metalográfica

A análise destas amostras através da metalografia vai permitir comparar a constituição das ligas usadas, em repuxamento, e fundição, com a amostra de estanho puro, permitindo assim, e dentro das normas vigentes, um melhor ajuste nas quantidades de certos elementos, com vista a melhorar certas e determinadas características importantes no fabrico de determinada peça.

Convém referir aqui, que à excepção do estanho puro, todos os outros são referidos como estanho, mas tratam-se evidentemente de ligas de estanho nomeadamente o pewter.

4.1.1 Técnicas gerais de preparação de amostras de estanho

O estanho e as suas ligas são materiais extremamente maleáveis e macios, e com uma baixa temperatura de recristalização, ou seja a sua preparação para análise metalográfica depara-se com algumas dificuldades, que raramente se encontram na preparação de outros metais.

A preparação da amostra começa a ser feita cortando um pouco de material de um bocado maior, neste caso é aconselhável o uso de uma serra manual e mesmo assim o uso de um líquido arrefecedor como por exemplo água ou álcool, para evitar que o calor gerado pela fricção afecte a superfície e influencie os resultados posteriores.

A montagem das amostras em suportes termoendurecíveis deve ser feita à temperatura ambiente, pois temperaturas elevadas podem levar a mudanças estruturais. Isto pode ser conseguido utilizando poliéster ou acrílicos, tendo mais uma vez o cuidado de escolher o material que atinge a temperatura mínima durante a cura. Após a amostra estar pronta e o molde curado, é necessário polir a superfície que se quer visualizar ao microscópio, pois se existir distorção por recristalização, o que se observará pode não ser uma imagem correspondente à verdadeira estrutura do metal [35].

A primeira etapa da remoção mecânica de material é denominada lixamento. O próprio lixamento remove a superfície danificada ou deformada do material, enquanto são introduzidas somente quantidades limitadas de novas deformações. O lixamento pode ser dividido em dois processos individuais:

➔ Lixamento Plano (PG);

➔ Lixamento Fino (FG).

A primeira etapa de lixamento é geralmente definida como PG e assegura que as superfícies de todas as amostras fiquem similares, não importando as suas condições iniciais e seus tratamentos prévios [36]. Primeiro é necessário lixar a amostra, e faz-se recorrendo a uma lixa de papel constantemente molhada por água, que serve neste caso de lubrificante e para afastar as partículas soltas do metal, pois como o estanho é um material demasiado macio, partículas soltas deste na lixa poderiam provocar inclusões. Durante este processo é de evitar trocar de

lixa e fazer demasiada pressão, pois também as partículas abrasivas da lixa podem com relativa facilidade ficar incrustadas neste metal macio [35].

O FG produz uma superfície com uma quantidade pequena de deformações que podem ser removidas durante o polimento [36]. Assim sendo é necessária bastante precaução ao polir a amostra para que não ocorra este fenómeno [35]. Tal como o lixamento, o polimento deve remover todos os danos introduzidos pelas etapas anteriores. Isto é obtido através de sucessivas etapas e da aplicação de partículas abrasivas mais finas. O polimento pode ainda ser dividido em dois diferentes processos:

→ Polimento à base de diamantes (DP);

→ Polimento à base de óxidos (OP);

No DP é utilizado como um abrasivo uma suspensão de diamante, e consegue-se uma rápida remoção de material e uma melhor planeza possível. Não há outro abrasivo capaz de produzir resultados similares. Devido à sua dureza o diamante pode cortar extremamente bem todos os materiais.

Certos materiais, especialmente aqueles que são moles e dúcteis, requerem um polimento final de óptima qualidade. Neste caso, utiliza-se o polimento à base de óxidos. A sílica coloidal, de tamanho de grão aproximado de 0,04 μm e pH de 9,8 tem demonstrado bons resultados. A combinação da actividade química e a abrasão fina e suave produzem amostras absolutamente sem riscos e deformações [36]

O polimento é feito igualmente aplicando uma ligeira pressão, e cada etapa de polimento deve demorar pelo menos o dobro de tempo da duração da etapa anterior. Usam-se normalmente diversos graus de uma solução de diamante em suspensão em água ou óleo como lubrificantes. Todo o equipamento deve estar isento de lixo ou pó e mesmo de partículas de diamante de um polimento anterior.

Os arranhões da superfície deixados pelo último processo de lixagem são removidos no polimento, durando este processo vários minutos.

O primeiro polimento começa com uma pasta de diamante com partículas entre 3 e 6 μm . De seguida a amostra é novamente polida mas desta vez usando uma pasta de diamante com partículas entre 0,25 e 1 μm , a duração destas etapas dependem da microestrutura do material.

Após cada polimento a amostra deve ser lavada numa solução diluída de detergente, enxaguada em água ou etanol e posteriormente seca através de um dispositivo de ar forçado ou secador. Se necessário mais algum polimento após todo este processo, esse é feito manualmente com um pano impregnado em alumina (Al_2O_3) e um lubrificante adequado, que pode mais uma vez ser água.

Após todas estas etapas é necessário proceder ao ataque químico da amostra para fazer sobressair as juntas de grão e toda a sua estrutura, quando observada ao microscópio. O estanho puro pode ser atacado facilmente por uma solução alcoólica de cloreto de ferro (FeCl_3), ou numa solução com concentração de 2% de ácido clorídrico [35].

4.2 Descrição do que se poderá obter por microscopia

Antes de efectuar a comparação de microestruturas, faz-se aqui uma breve introdução acerca deste tema, bem como das ligas que serão possivelmente as visualizadas, e que são a do sistema **estanho – cobre – antimónio**, a **estanho – cobre**, a **estanho – antimónio** e a **estanho – cobre – antimónio – chumbo**. Faz-se também uma pequena abordagem ao **estanho puro** pois é o material de uma das amostras. Tem-se então:

Estanho puro: Tem uma estrutura alotrópica tetragonal de corpo centrado (fase β) à temperatura ambiente, e cúbica de faces centradas (fase α) abaixo da temperatura de transformação que é de 13,2°C;

Estanho – Antimónio: A solubilidade da fase sólida do antimónio no estanho é consideravelmente elevada a elevadas temperaturas, mas decresce rapidamente à medida que a temperatura baixa. Ligas de fundição fria com percentagens de antimónio até 8% consistem normalmente num núcleo de solução sólida de antimónio em estanho. Arrefecimentos lentos permitem alguma precipitação de SbSn, que é visível como partículas brancas entre as dendrites ricas em estanho (SbSn – β - é uma fase intermetálica entre os 41 e 56% de antimónio). (O diagrama de equilíbrio desta liga representa-se na página 16, ilustração 12)

Tratamentos térmicos ou o envelhecimento natural aumentam a quantidade de SbSn interdendrítico. Após um envelhecimento prolongado aparece novamente SbSn sob a forma de um precipitado acicular (em forma de agulhas) dentro das dendrites. SbSn secundário – β – é visível juntamente com juntas de grão.

Para quantidades de antimónio superiores a 8%, formam-se cubóides de SbSn primários numa matriz rica de estanho que é formada por uma reacção peritética entre o SbSn fundido e o primário. Partículas finamente divididas de SbSn podem precipitar novamente da matriz rica em estanho. Concentrações de antimónio entre 30 e 40%, levam à precipitação de SbSn sobre a forma de dendrites irregulares;

Estanho – Antimónio – Cobre: Adições até 2% de cobre a ligas de estanho e antimónio (cerca de 8%) resultam na formação de agulhas de um primário com a designação de Cu_6Sn_5 , com eutéticos interdendríticos refinados de Cu_6Sn_5 e uma solução sólida de antimónio em estanho. À medida que a percentagem de cobre aumenta gradualmente, formam-se uma enorme quantidade de sucessivos cristais de Cu_6Sn_5 primário. (O diagrama ternário de equilíbrio desta liga representa-se na página 23, ilustração 16).

Quantidades de cobre entre 4 e 5% produzem normalmente longas agulhas de Cu_6Sn_5 , que aparecem na secção transversal como um oco hexagonal, formas em H ou “chevrons” dispostos num padrão hexagonal ou triangular.

Em ligas com quantidades de antimónio inferiores a 9% e cobre 2% ou mais, os cubóides de SbSn que se formam, são com frequência nucleados pelas agulhas do primário de SbSn. As agulhas deste primário aparecem depois interligadas com os cubóides, ou atravessando-os.

Após uma exposição a temperaturas elevadas, durante serviço ou até por tratamento térmico, os cantos destes cubóides tornam-se frequentemente arredondados e partículas irregulares de SbSn precipitam entre as dendrites ricas em estanho e também nos lados das agulhas do primário de Cu_6Sn_5 e nos cubóides de SbSn;

Estanho – Antimónio – Cobre – Chumbo: Quando o chumbo é adicionado ao sistema ternário de estanho, antimónio e cobre, a solubilidade do antimónio na solução sólida rica em estanho fica reduzida, e mais cubóides de SbSn são visíveis, possivelmente contendo algum chumbo. Junta-se a isto a diminuição das dendrites ricas em estanho e a formação de regiões interdendriticas de um eutético ternário, provavelmente compostas por SbSn e por soluções sólidas ricas em estanho e chumbo. As agulhas de Cu_6Sn_5 existentes não são afectadas pela presença de chumbo;

Estanho – Cobre: O estanho e o cobre formam um eutético contendo cerca de 0,9% de cobre que consiste em finas lamelas de Cu_6Sn_5 numa matriz de um virtual estanho puro. As ligas hipoeutéticas do sistema estanho – cobre, são compostas por estanho primário com um eutético interdendritico. Em ligas de estanho e cobre com quantidades de cobre acima da composição eutética, aparecem grandes cristais aciculares de Cu_6Sn_5 primário na matriz eutética de Sn Cu_6Sn_5 . (O diagrama desta liga representa-se na página 22, ilustração 15).

Como dito anteriormente, existem ainda outros sistemas desta liga, contudo não são referenciados dado não terem interesse para os casos em estudo, mas a saber são elas **estanho – chumbo, estanho – chumbo – cádmio, estanho – índio, estanho – zinco e estanho – zinco – cobre.**

4.3 Microscopia electrónica e espectroscopia

Com vista a identificar melhor a composição das amostras decidiu recorrer-se á contribuição do Centro de Estudo de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) onde se fez uma análise de microscopia electrónica de varrimento (SEM) juntamente com uma micro - análise por Raios X (EDS). Para melhor compreender esta análise convém fazer uma breve referência a microscopia electrónica.

Nos tempos que correm da expansão rápida da tecnologia, os cientistas têm que observar, analisar e explicar correctamente os fenómenos que ocorrem à escala de um micrómetro, ou até mesmo de um sub - micrómetro. A microscopia electrónica de varrimento (SEM) e a micro - análise de electrões por sonda (EPMA) são dois instrumentos bastante poderosos que permitem a observação e a caracterização de materiais orgânicos e inorgânicos, homogéneos e heterogéneos. Para tal, a área a ser observada e analisada é exposta com um feixe de electrões finamente focado, que pode ser estático ou varrer a superfície da amostra [37].

Os tipos de sinais produzidos quando o feixe de electrões choca com a superfície da amostra incluem electrões secundários (SE) e retro difundidos (BSED), electrões de Auger, RX típicos e fótons de vários níveis energéticos. Estes sinais são obtidos de emissões de zonas específicas na amostra e podem ser utilizados para examinar múltiplas características (composição, topografia da superfície, cristalografia, etc.) [37]

No SEM os sinais emitidos com maior interesse são os SE e os BSE, uma vez que estes variam de acordo com as diferenças na topografia da amostra à medida que o feixe de electrões varre a superfície. A emissão de SE está relacionada e confinada a um volume próximo da zona de impacto do feixe de electrões, permitindo obter assim imagens de elevada resolução [37].

4.3.1 SE e BSED

Os BSED fornecem um sinal extremamente importante no SEM. Os BSED respondem à composição (número atómico ou composição contrastante), inclinação local da superfície da amostra (topografia ou contraste da forma), cristalografia (canalizador de electrões), e campos magnéticos internos (contraste magnético). Os BSED removem uma parte significativa da energia total do feixe primário, que na ausência de retro difundidos, irá contribuir para a produção de radiação secundária como por exemplo os RX característicos. Estes electrões são dependentes do número atómico, pois a retro difusão aumenta com o aumento do número atómico, isto é, com o aumento do número atómico aumenta o contraste da imagem. Quando a amostra é composta por uma mistura de elementos homogéneos a nível da escala atómica, isto é, uma solução sólida, o coeficiente de retro difusão segue uma regra simples de misturas baseada no peso (massa) e concentração de cada um dos constituintes [37].

Num nível energético bastante baixo, abaixo dos 50 eV, foi descoberto experimentalmente que o número de electrões emitidos da amostra cresce abruptamente para um nível muito mais elevado do que esperado de electrões retro difundidos.

Os SE são então electrões da amostra que são ejectados durante a dispersão inelástica dos electrões energéticos do feixe. São definidos simplesmente na base da sua energia cinética, que é tudo o que é emitido da amostra com uma energia inferior a 50eV. Os SE diminuem a emissão de sinal à medida que a distância aumenta, já os BSED e os RX crescem inicialmente até um pico com o crescimento da profundidade e depois decrescem até zero [37].

4.3.2 Contraste das composições através de BSED

O contraste obtido nas imagens baseado na emissão de RX tem as seguintes características:

- Como o aumento do brilho é quase monótono com o aumento do número atómico, pode-se afirmar que zonas com um elevado número atómico médio aparecem brilhantes relativamente às regiões de número atómico baixo.

- A magnitude do contraste provocado pelo número atómico pode ser prevista, se se fizer uso de um detector sensível ao número de BSED.
- Elementos separados por uma unidade de número atómico produzem um baixo contraste. Para pares largamente distanciados, o contraste é muito maior.
- Quando se está a considerar dois elementos seguidos na tabela periódica, com a diferença de uma unidade atómica, o contraste previsto diminui à medida que o número atómico aumenta, isto é, dois elementos seguidos provocam contraste entre eles, contudo à medida que nos aproximamos do fim da tabela periódica, esse contraste é menos notório.
- A inclinação da amostra influencia o número atómico e logo o contraste, logo, o contraste entre dois elementos quaisquer diminui à medida que a inclinação da amostra aumenta.
- A direcção dos BSE também influencia no contraste

4.3.3 Contraste das composições através de SE

Normalmente para feixes de electrões de elevada energia, 10 a 30 keV, a contribuição dos SE é de uma forma geral igual para os dois materiais.

Para energias do feixe inferiores a 10keV, o coeficiente secundário aumenta e pode influenciar o contraste observado provocado pelo número atómico. A falta de dados fiáveis dos coeficientes dos SE, especialmente a baixas energias, tornam a interpretação do contraste provocado pelo número atómico muito difícil neste nível de energia.

Apesar da contribuição dos SE para este parâmetro contrastante ser geralmente imprevisível, existem algumas excepções nos materiais semi-condutores, onde os sinais dos SE podem variar fortemente com pequenas variações na composição [37].

4.4 Uso de resinas Termoendurecíveis

Nos estudos que se fazem sobre as peças projectadas pelos alunos de design, muitas das soluções propostas como alternativas, ou para que uma peça ou outra se tornem exequíveis, passam pelo uso de resinas termoendurecíveis, não só como veremos mais adiante, no aumento do peso de uma peça para que esta se torne estável, como também no fabrico de um caixilho interior de outra, assim é importante debruçarmo-nos um pouco sobre este tema.

As resinas utilizadas são denominadas termoendurecíveis, que não são mais que materiais plásticos que sofrem uma reacção química, quer por acção do calor, catálise, etc., obtendo-se uma estrutura macro molecular reticulada. Os plásticos termoendurecíveis não podem ser refundidos e reprocessados, porque ao serem aquecidos degradam-se e decompõem-se. Plásticos termoendurecíveis típicos são os fenólicos, os poliésteres insaturados e os epoxídicos [12]. Os plásticos termoendurecíveis são formados por uma estrutura molecular reticulada de ligações primárias covalentes, sendo que alguns formam ligações cruzadas por

aquecimento ou através de uma combinação de calor e pressão. Outros podem formar ligações cruzadas através de uma reacção química que ocorre á temperatura ambiente (curados a frio). Estas mesmas ligações cruzadas são as principais responsáveis para que quando aquecidos novamente, estes plásticos voltem ao estado fluído [12].

As principais vantagens no uso dos termoendurecíveis são:

- Estabilidade térmica elevada;
- Rigidez elevada;
- Estabilidade dimensional elevada;
- Resistência à fluência e á deformação sob carga;
- Baixo peso;
- Boas propriedades de isolamento térmico e eléctrico.

Os termoendurecíveis utilizados neste trabalho e referenciados nos próximos capítulos são utilizados na forma de misturas para moldação constituídas por dois componentes principais: uma resina contendo agentes de cura, endurecedores e plastificantes; materiais de enchimento e/ou reforço, que podem ser materiais orgânicos ou inorgânicos [12]. Como materiais de enchimento utilizam-se muitas vezes granalha de aço, pó de alumínio, alumina (várias granulometrias), serradura de madeira, mica, fibra de vidro, celulose, óxidos de pigmentação, etc.

De uma maneira geral pode-se afirmar que as densidades dos plásticos termoendurecíveis tendem a ser ligeiramente superiores às da maior parte dos materiais plásticos, variando entre 1,34 a 2,3 g/cm³. A sua resistência à tracção é relativamente baixa, verificando-se valores entre 28 e 103 MPa, contudo quando reforçados com certas fibras, podem atingir valores de 210 MPa. Como acontece com a maioria dos materiais plásticos, a sua gama de temperaturas de utilização é reduzida e entre 77 a 288°C [12].

4.4.1 Resinas Epoxídicas

Estas resinas constituem uma família de materiais poliméricos que não dão origem a produtos de reacção durante a sua cura (formação de ligações cruzadas) e que, portanto, têm uma pequena retracção durante a cura. Têm boa adesão a outros materiais, boa resistência química e ao meio ambiente, boas propriedades mecânicas e de isolamento eléctrico [12].

Para formar materiais termoendurecíveis sólidos, as resinas epoxídicas têm de ser curadas utilizando agentes e/ou catalisadores que promovam as ligações cruzadas, de modo a desenvolver as propriedades pretendidas. Na cura à temperatura ambiente, quando a quantidade de calor requerida para formar o material epoxídico sólido é baixa (abaixo de cerca de 100°C), utilizam-se como agentes de cura aminas, como a dietileno triamina e a trietileno tetramina. Algumas resinas formam ligações cruzadas através da utilização de um agente de cura, enquanto outras podem auto-reagir se estiverem em presença de um catalisador adequado [12].

Esta resina dado o seu baixo peso molecular tem excelente mobilidade durante o processamento. Isto permite que esta resina molhe rápida e completamente as superfícies. A alta reactividade dos grupos epoxídicos com os agentes de cura, por exemplo as diaminas, dá origem a uma grande quantidade de ligações cruzadas e provoca boa dureza, resistência mecânica e química [12].

4.4.2 Poliésteres insaturados

Também é um dos termoendurecíveis utilizados devido ao seu baixo custo, têm duplas ligações covalentes carbono - carbono reactivas, que podem formar ligações cruzadas para dar origem a materiais termoendurecíveis. A reacção poliéster insaturada básica pode formar-se por reacção de um diol (um álcool com dois grupos OH) com um diácido (um ácido com dois grupos COOH) que contem uma ligação dupla carbono - carbono reactiva [12]

As resinas de poliéster insaturadas são materiais com baixa viscosidade, susceptíveis de serem misturadas com grande quantidade de material de enchimento e de reforço. Estes enchimentos podem atingir cerca de 80% em peso. Um poliéster reforçado com fibra de vidro por exemplo, depois de curado, tem resistência mecânica excelente e boa resistência ao impacto [12]. Estas resinas podem ser processadas por diversos métodos, sendo na maior parte moldadas. No fabrico de peças com pequeno volume, usam-se as técnicas de molde aberto e de spray. São geralmente usadas com fibra de vidro pois melhora substancialmente as suas propriedades [12].

Existem ainda outros tipos de termoendurecíveis que não foram aqui abordados com profundidade, são eles os fenólicos e as resinas tipo amina (ureias e melaminas).

5 Trabalho experimental

Após o estudo exaustivo e intensivo do estanho e do pewter, bem como todas as suas propriedades, métodos de obtenção e fabrico, equipamentos necessários, processos produtivos, acabamentos, etc., recolheram-se algumas amostras na empresa Freitas & Dore Lda., com vista a executar análises metalográficas, ensaios de dureza, medições de densidade, e também obtenção de patines de escurecimento, entre outras.

As amostras recolhidas variam entre o estanho puro e o pewter, bem como uma outra amostra acerca da qual não se sabe a sua composição. Também existe variação na obtenção das mesmas, isto é, umas foram retiradas directamente de um lingote, outras de material já laminado e outras de material fundido.

Procedeu-se então à recolha de 5 amostras no total que serão referenciadas ao longo de todo o projecto segundo a seguinte numeração e descrição representadas na tabela 9:

Tabela 9 - Amostras fornecidas pela empresa

Número da amostra	Descrição
I	Estanho para repuxamento já laminado
II	Estanho fundido em liga pewter
III	Estanho puro de lingote
IV	Estanho para repuxamento em lingote antes de ser laminado
V	Estanho da concorrência

Nos próximos capítulos serão comentados todos os trabalhos realizados com as amostras, começando com a determinação da sua densidade e dureza, a preparação metalográfica para análise ao microscópico e finalmente os resultados das experiências de escurecimento efectuadas.

5.1 Determinação da densidade das amostras

Na determinação da densidade, todas as 5 amostras foram divididas em 3, ou seja Ia, Ib e Ic, IIa, IIb e IIc, e assim sucessivamente, tornando assim possível várias medições para achar um valor médio e não só um único valor.

A medição da densidade executou-se com base no Principio de Arquimedes, ou seja com base na impulsão criada pelas peças em água, utilizando depois uma expressão que relaciona diversos parâmetros, entre os quais:

- W_D – Peso da amostra seca mais o peso do fio;
- W_i – Peso da amostra imersa mais o peso do fio;
- W_s – Peso do fio;

Existe ainda outro parâmetro que é o peso da amostra molhada mas como a amostra não é porosa, neste caso não se aplica, pois não absorve água.

Para já nenhuma destas designações faz sentido, contudo far-se-á uma abordagem a este princípio. Na execução deste método é necessária uma balança de precisão analítica, e neste caso a balança usada foi uma *Mettler H31AR*.

Para efectuar a medição na referida balança é necessário atar as amostras com um fio para que depois se possa fazer a medição do seu peso quando suspensas e imersas em água. As medições a fazer são então com a amostra seca, com a amostra mergulhada em água, e o peso do fio, para que depois o seu valor possa ser subtraído aos anteriores. Após estas medições é necessário aplicar a seguinte equação [21]:

$$\rho_{amostra} = \frac{W_D - W_s}{(W_D - W_s) - (W_i - W_s)} * \rho_{H_2O} \quad (6)$$

É necessário medir também a temperatura da água. Pois a sua massa volúmica varia com a temperatura. Na altura da medição a temperatura da água era de 24°C o que corresponde a uma massa volúmica da água de 0,9973 g/cm³ [21]. Os dados relativos a estas medições encontram-se na tabela 10.

Tabela 10 - Dados relativos às medições efectuadas para o cálculo da densidade

Amostras		W _D [g]	W _i [g]	W _s [g]	Densidade [g/cm ³]	Densidade média [g/cm ³]
I	a	5,3031	4,5801	0,0395	7,2605	7,22
	b	4,6399	4,0016	0,0475	7,1753	
	c	6,6020	5,6976	0,0422	7,2336	
II	a	14,3145	12,3640	0,0478	7,2946	7,27
	b	12,0122	10,3673	0,0418	7,2576	
	c	21,7118	18,7346	0,0659	7,2509	
III	a	13,3069	11,4817	0,0469	7,2453	7,29
	b	20,0041	17,2875	0,0484	7,3260	
	c	13,1510	11,3568	0,0458	7,2845	
IV	a	11,8048	10,1807	0,0463	7,2652	7,23
	b	9,1001	7,8574	0,0456	7,2723	
	c	18,4241	15,8917	0,0495	7,2955	
V	a	28,3291	24,4299	0,0500	7,2329	7,23
	b	42,7986	36,9064	0,0507	7,2354	
	c	49,2476	42,4447	0,0545	7,2116	

Sabe-se que a densidade do estanho puro é de cerca de 7,28 g/cm³, e pela observação dos dados da tabela verifica-se que os valores obtidos andam muito próximos do valor da densidade deste. Mesmo a amostra 3 que corresponde a estanho puro apresenta um valor exactamente próximo do esperado, todas as outras são ligas de estanho, que podem ter na sua constituição elementos que façam com que a densidade diminua relativamente à do estanho puro.

Admite-se que todas as ligas listadas apresentam teores de antimónio superiores aos de cobre, e nem sequer referindo o chumbo, pois este apesar da sua elevada densidade, entra em quantidades muito reduzidas na composição destas ligas. A partir daí, e sabendo que a densidade do antimónio ($6,6 \text{ g/cm}^3$) é inferior à do estanho e que a sua percentagem na liga é superior à do cobre ($8,96 \text{ g/cm}^3$), pode ser essa uma explicação para a obtenção de valores de densidade das ligas inferiores à do estanho puro. Densidades superiores a estas, na ordem dos 8, 9 ou 10 g/cm^3 , poderiam indicar a existência de altos teores de cobre ou mesmo de chumbo, dado que este tem uma massa volúmica próxima dos $11,5 \text{ g/cm}^3$ [10].

As Amostras I e IV apresentam valores muito próximos, pois são ambos do mesmo material só que um é laminado e o outro não. A amostra V tem uma densidade dentro do esperado contudo poderá ter na sua constituição elementos de liga inesperados.

Pode concluir-se assim que se está possivelmente perante amostras de estanho com elementos de liga mais ricos em antimónio que qualquer um dos outros elementos. Apesar de ser um estudo importante não é de todo conclusivo, pois existem muitos outros materiais ou outras composições que poderiam levar a massas volúmicas semelhantes, daí a realização de outros estudos para uma melhor aproximação da possível composição das amostras.

5.2 Medição da dureza das amostras

Os ensaios de dureza são, sem dúvida, os mais utilizados na indústria, especialmente na metalomecânica, e são por muitas vezes empregues no controlo de qualidade do material e em peças acabadas. A simplicidade de execução e o baixo custo dos equipamentos justificam a sua utilização generalizada.

A dureza de um metal pode definir-se de várias maneiras, sendo no entanto a definição mais usual a resistência do metal à indentação ou penetração. A determinação da dureza tem a finalidade de saber se o material atingiu uma determinada condição metalúrgica e (ou) mecânica, podendo servir como aproximação grosseira à determinação do valor de ruptura.

Os principais tipos de ensaios usados são Brinell, Vickers e Rockwell, existem ainda os ensaios Shore e os de microdureza, estes últimos de aplicação fundamental em zonas de dimensões muito reduzidas [38].

De todos os ensaios possíveis foi executado o ensaio Vickers nas amostras, pois na tentativa de efectuar o ensaio Brinell, a calote produzida pelo indentador era demasiado grande, mesmo usando a carga mínima, sendo impossível obter leituras tão baixas de dureza características deste material.

Este ensaio oferece duas vantagens sobre o ensaio Brinell. O primeiro é o de existir semelhança geométrica entre impressões provocadas por diferentes cargas, o que torna o número de dureza praticamente independente da carga. A segunda vantagem consiste na possibilidade de obter durezas para materiais muito duros (até 1500 HV), o que não é possível com o ensaio Brinell.

O tamanho extremamente pequeno da impressão obriga a que a peça tenha um bom acabamento superficial, contudo é vantajoso pois não deixa marcas em peças já fabricadas [38].

No caso das amostras recolhidas utilizou-se o ensaio Vickers mas com aplicações de carga entre valores de 1 e 1000 gf, pois valores superiores a este danificariam as amostras de estanho. A carga foi aplicada durante 15 segundos e o tamanho das diagonais medido com um microscópio incorporado no durómetro, com uma precisão de 0,01 mm.

Existem certas precauções a ter em conta neste teste de dureza, as mais importantes são:

- A superfície do material deve estar polida;
- Não devem existir vibrações na mesa onde se encontra a máquina de medição;
- As peças devem estar solidamente fixas;
- A distância entre o bordo da peça e o centro de impressão deve ser superior a duas vezes a diagonal [38];

No teste feito às amostras no laboratório foi utilizada uma carga de 25 gf, aplicada durante 15 segundos. O equipamento utilizado foi uma máquina *Shimadzu HM2 – 2000*, e os valores obtidos foram os representados na tabela 11.

Tabela 11 - Valores de dureza obtidos para as diferentes amostras através da medição Vickers

Amostra	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	Medição 5	Média das durezas [HV]	Durezas [HB]
I	11,90	11,70	11,70	-	-	11,8	11,2
II	13,60	14,10	13,80	-	-	13,8	13,12
III	9,77	10,40	8,93	8,13	8,91	9,2	8,8
IV	15,20	16,00	16,10	15,00	-	15,6	14,8
V	18,10	18,70	18,70	-	-	18,5	17,6

Tal como se esperava foram obtidos valores baixos de dureza, verificando-se que o valor mais baixo corresponde à amostra III, que corresponde ao estanho puro retirado directamente de um lingote. A dureza mais alta corresponde à amostra V, uma liga para fabrico de medalhas que ao laminar rachou evidenciando a existência de poros, e que poderá ter quantidades de estanho inferiores a 90%, tendo outros constituintes na sua composição além do antimónio e cobre, ou mesmo estes mas em grandes quantidades principalmente de antimónio dada a dureza obtida.

Numa primeira análise podemos verificar que as amostras I e IV, que apesar de serem do mesmo material, a I é laminada e a IV em lingote, e tal como foi dito anteriormente, a laminagem leva à diminuição da dureza da liga, pois quebra os cristais existentes transformando-os em cristais mais pequenos, com a consequente diminuição da dureza. Outro facto interessante de constatar, e que é também referido na bibliografia, é que quando se pretende aumentar novamente a dureza do estanho, procede-se à sua fusão, levando à formação de novos cristais, e verifica-se então que a amostra II tem a segunda maior dureza, e é precisamente a amostra retirada de material fundido, verificando-se assim mais uma vez o

aumento da dureza por fundição. A amostra IV em lingote é obviamente também ela fundida e apresenta maior dureza que a II, possivelmente por terem composições de liga diferentes, dado que a II é executada na própria empresa e a I é comprada a um fornecedor.

Na tabela 12 estão listados alguns valores de dureza para materiais de uso mais comum, e onde podemos verificar a grande diferença entre o estanho e os outros materiais listados:

Tabela 12 - Valores de referência de dureza de outros materiais [10,39]

Material	Dureza [HB]
Alumínio	15
Ferro	146
Aço CK 45	207
Bronze CuSn7ZnPb	70
Estanho	3,9
Titânio	70
Zircónio	145
Bronze SAE 40	60
Tungsténio	294
Manganês	460
Antimónio	58
Cobre	60
Liga com 5% cobre 5% antimónio restante estanho	17

Pela observação da tabela 12 verifica-se que, tal como previsto, o estanho é o material com a dureza mais baixa dos listados, e mesmo as amostras recolhidas apresentam um valor de dureza superior à dureza tabelada para o estanho, devido aos elementos de liga existentes como o antimónio e o cobre. Existem contudo dados relativos à dureza de uma liga de estanho com 5% de cobre e 5% de antimónio, sendo esta de 17 HB [19]. Baseado nestes dados pode concluir-se que o mesmo se passa com estas ligas, denotando a sua dureza, a presença de cobre e antimónio e outros elementos de liga.

5.3 Preparação das amostras recolhidas para observação microscópica

Para as amostras recolhidas foi utilizada a montagem a frio com uma resina epoxídica, utilizando um kit denominado *EpoFix Kit*. Este kit é constituído por uma resina epoxi – Resin Epofix – e por um endurecedor – Epofix Hardener – que possui uma temperatura de cura bastante baixa em comparação com as outras, contudo o tempo de cura é bastante elevado (cerca de 12 horas).

Quanto ao lixamento este ocorre em três etapas, com lixas de diferentes granulometrias, sendo as primeiras umas lixagens planas, e a última uma lixagem fina. A primeira serve essencialmente para remover restos de resina imperfeitos e para expor o metal. Entre cada uma destas lixagens, a amostra é rodada 90 graus para se assegurar que a lixagem está perfeita

em relação à anterior, ou seja, os riscos na direcção que estavam dão lugar a novos riscos perpendiculares.

Como seguimento de montagem das amostras a efectuar atente-se na tabela 13:

Tabela 13 - Seguimento de montagem das amostras para análise metalográfica

Resina utilizada	Epoxídica
Tempo de cura	12 horas
Temperatura máxima de cura	Aproximadamente 30 °C
Lixamento	Lixas com granulometrias 180, 320, 800, 1200 e 4000
Lubrificante	Água
Velocidade de lixamento	300 rpm
Tempo lixamento	2 a 4 minutos por amostra
Polimento	Suspensões de diamante de 6 μ e 3 μ
Lubrificante	Azul
Panos	MD MOL e MD DUR
Velocidade de polimento	150 rpm
Polimento final	Suspensão de diamante 1 μ

Os ataques químicos serão dois distintos e representam-se na tabela 14, sendo que um deles é utilizado para ataques químicos a estanho puro e para a generalidade das ligas de estanho, e outro para uma certa liga de estanho, nomeadamente pewter. Convém referir que as ligas de estanho antimónio são mais difíceis de atacar do que todas as outras ligas, 2% de nital é considerado um óptimo ataque, segundo a bibliografia consultada [14,15], mas após realização prática deste ataque, constata-se que as amostras ficam muito escurecidas e o nital provoca alguns riscos, levando à impossibilidade de se obter uma boa fotografia da microestrutura, e ocultando por vezes a mesma.

O ataque deve ser feito o mais cedo possível após o polimento final, pois uma fina e porosa camada forma-se na superfície da amostra caso esta esteja muito tempo exposta ao ar ambiente. Caso o ataque não possa ser forçosamente efectuado a seguir ao último polimento, convém reservar as amostras em vácuo.

Tabela 14 - Ataques químicos efectuados às amostras para realçar a sua estrutura cristalina [14,15]

Ataque	Solução	Tempo [min]
1	2ml HCl, 5ml HNO ₃ e 93ml de metanol	1
2	2ml HCl, 5ml HNO ₃ e 93ml de metanol	1

Seguindo a numeração anterior dada às amostras, pode-se dizer que o ataque químico 1 vai ser realizado às amostras III e V, e o ataque químico 2 às amostras I, II e IV. Para todas as amostras listadas anteriormente obtiveram-se várias fotos das microestruturas em várias ampliações, obtendo-se também uma macro, para a amostra de estanho com alto grau de pureza, pois a estrutura já era bem visível a olho nu. Todas as fotografias das microestruturas

serão num próximo capítulo alvo de comparação com imagens já existentes de estanho e ligas de estanho, onde se vai tentar identificar os componentes aí presentes.

5.3.1 Fotografias das amostras antes do ataque químico



Ilustração 31 - Fotografia da amostra I antes de ser realizado o ataque

Pode-se ver na ilustração 31 que a amostra apresenta ainda alguns riscos contudo não muito profundos, e em algumas zonas, encontra-se em perfeito estado para ser atacada e visualizada. O mesmo se vai suceder com as outras amostras pois é típico do estanho, dado ser um material muito macio, riscar com relativa facilidade, mesmo com um polimento muito fino, dado que o polimento executado foi manual e torna-se mais difícil controlar a força com que se empurra a amostra contra o pano.



Ilustração 32 - Fotografia da amostra II antes de ser atacada

Na ilustração 32 verifica-se que também existem riscos, mas também uns pontos negros com aspecto de um cometa, ou seja com uma cauda, provocados por arrancamento do material que depois é arrastado com o pano do polimento ficando incrustado no material. O polimento foi continuado nesta fase contudo provocou ainda mais riscos, levando a que se tivesse que proceder a nova lixagem da amostra.

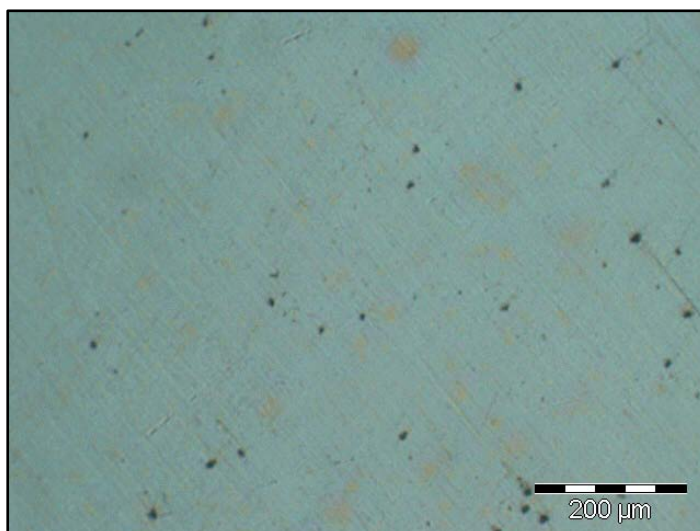


Ilustração 33 - Fotografia da amostra III, antes de ser atacada

Na ilustração 33, a amostra representada está quase que perfeita para o material em questão, pois quase não apresenta riscos, apresenta contudo algumas incrustações de material. São também visíveis alguns poros que não fazem parte da constituição da amostra, mas foram introduzidos pelo processo de lixagem e polimento. As manchas amarelas presentes na fotografia não fazem parte da amostra, mas sim um problema com as lentes do microscópio, pois aparecem em várias fotografias sempre na mesma posição.

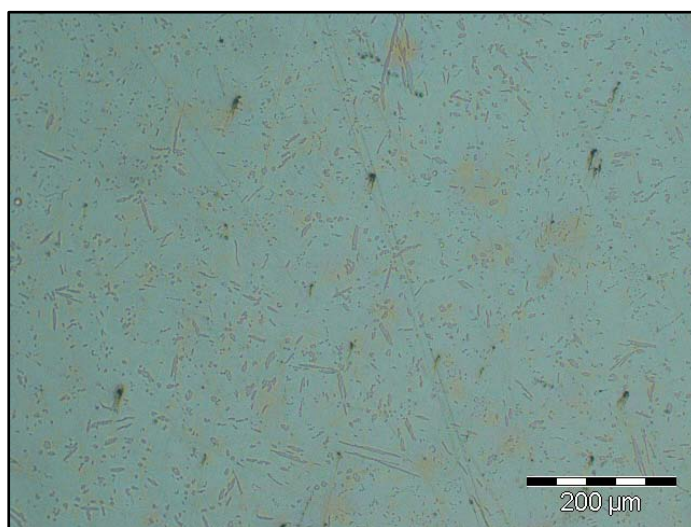


Ilustração 34 - Fotografia da amostra IV, antes de ser atacada

Na amostra IV na ilustração 34, o polimento está de tal maneira bom, que mesmo sem o ataque se consegue ver um pouco do que será a microestrutura desta amostra. Aqui mais uma vez os pontos amarelos são visíveis mas tem a explicação já dada anteriormente.

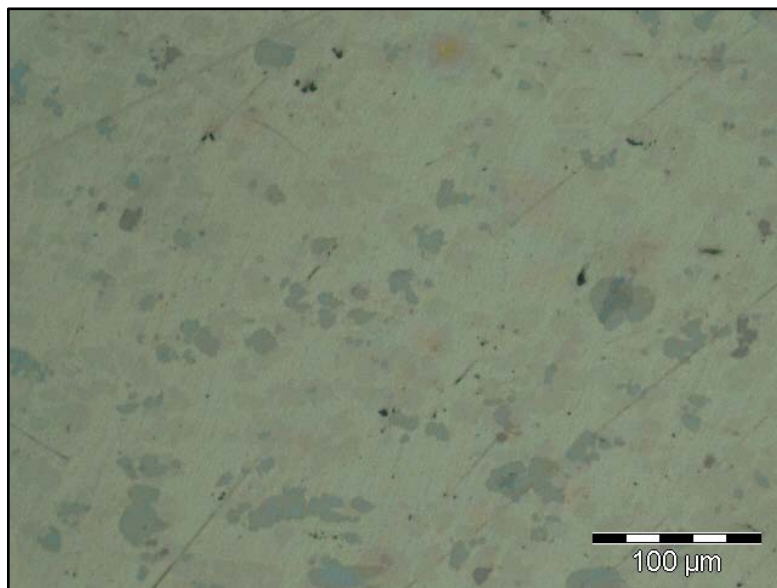


Ilustração 35 - Fotografia da amostra V, antes de ser atacada

Tal como na amostra IV, o polimento da amostra V representado na ilustração 35 foi muito bem executado, eliminando quase por completo todos os riscos da superfície do metal e deixando antever um pouco em fundo, a microestrutura da amostra. Continuam-se a verificar inclusões de material arrancado. Nesta amostra apesar de não visível na fotografia, existiam alguns poros, mas já da própria natureza da amostra (e não provocados pelo processo de polimento), dado o estado em que esta foi fornecida. Após ter as amostras em perfeitas condições, comprovado pelas fotografias anteriores, procede-se então ao ataque para fazer sobressair a microestrutura do metal.

Para mostrar em pormenor a microestrutura convém que a fotografia seja relativamente grande, por isso não era viável por uma fotografia lado a lado com a microestrutura de comparação, por isso vão-se apresentar fotografias seguidas de cada uma das amostras em várias ampliações, e no fim desse grupo, a ou as microestruturas de referência para comparação, seguido de um texto onde se explica a possível composição da liga e o que é mais marcadamente visível. Para uma certeza acerca da constituição das amostras só recorrendo à espectroscopia ou então a um microscópio electrónico com varrimento por feixe de electrões, como se verá mais adiante.

5.3.2 Microestrutura da Amostra I e comparação (microscopia óptica)

As ilustrações seguintes da 36 à 39 representam a amostra I, já devidamente atacada e onde são observáveis várias características da microestrutura.

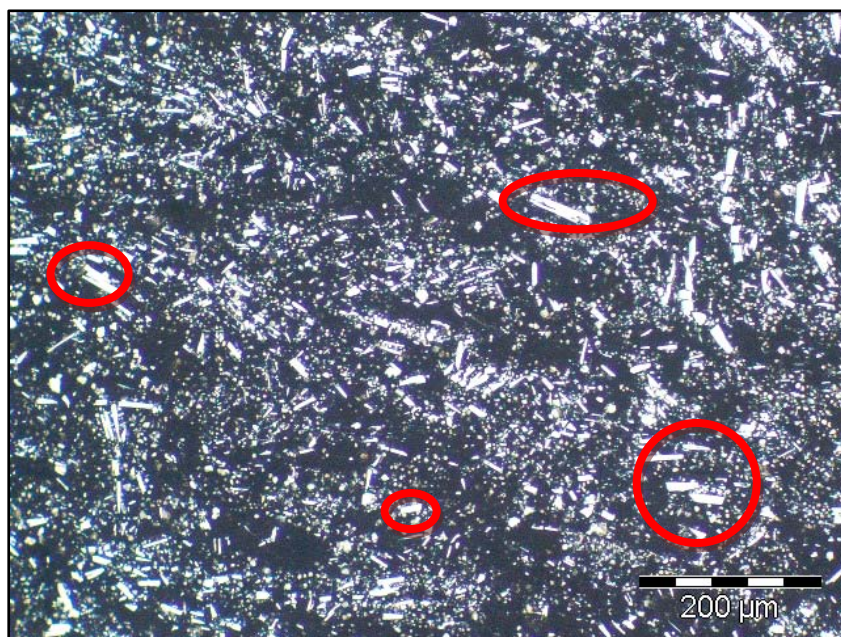


Ilustração 36 - Amostra I atacada

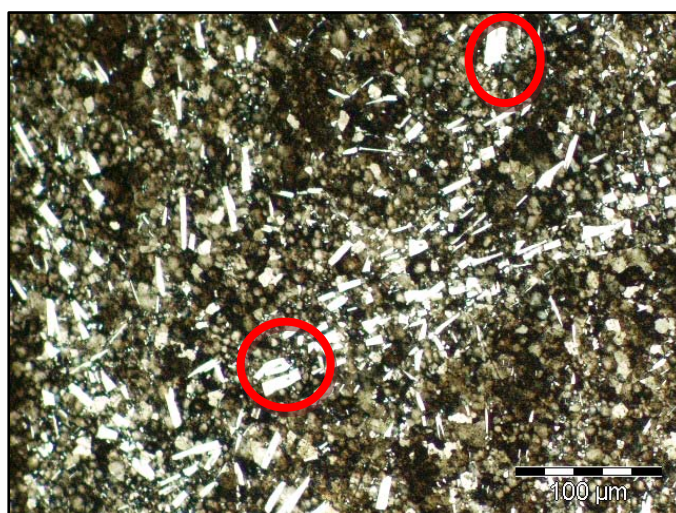


Ilustração 37 - Amostra I atacada



Ilustração 38 - Amostra I atacada com pontos de interesse



Ilustração 39 - Amostra I atacada maior ampliação

Em todas as microestruturas anteriores podem visualizar-se as agulhas de Cu_6Sn_5 , e pequenas partículas ou cubóides de SbSn num tom mais claro acinzentado, numa matriz de solução sólida rica em estanho, representada a escuro. Podem ver-se nas microestruturas seguintes retiradas da bibliografia [35], uma estrutura semelhante, a primeira contendo 4,5% de antimónio, 4,5% de cobre e o resto de estanho (ilustração 40) e a segunda contendo 8% de antimónio, 8% de cobre e o restante de estanho (ilustração 41).

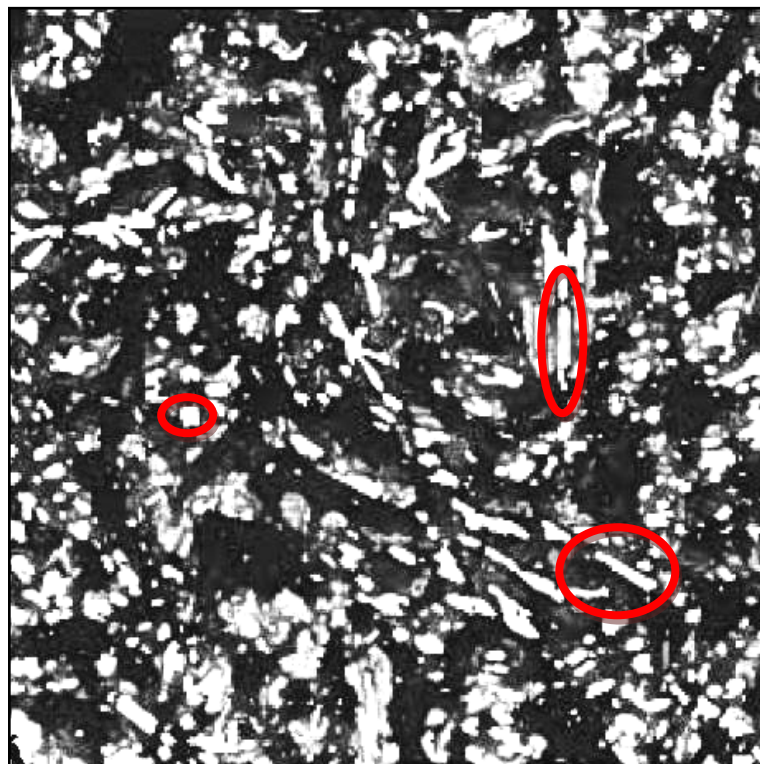


Ilustração 40 - Microestrutura de comparação com 4,5% Sn e 4,5% Cu [35]

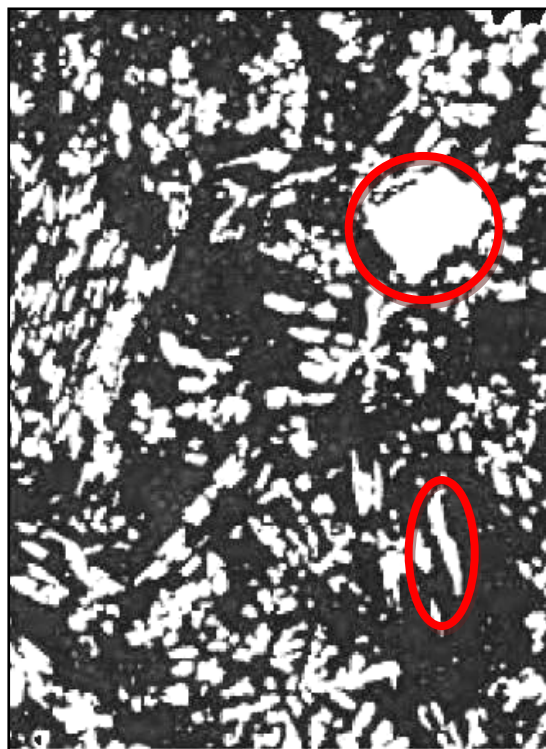


Ilustração 41 - Microestrutura de comparação com 8% Sn e 8% Cu [35]

5.3.3 Microestrutura da Amostra II e comparação (microscopia óptica)

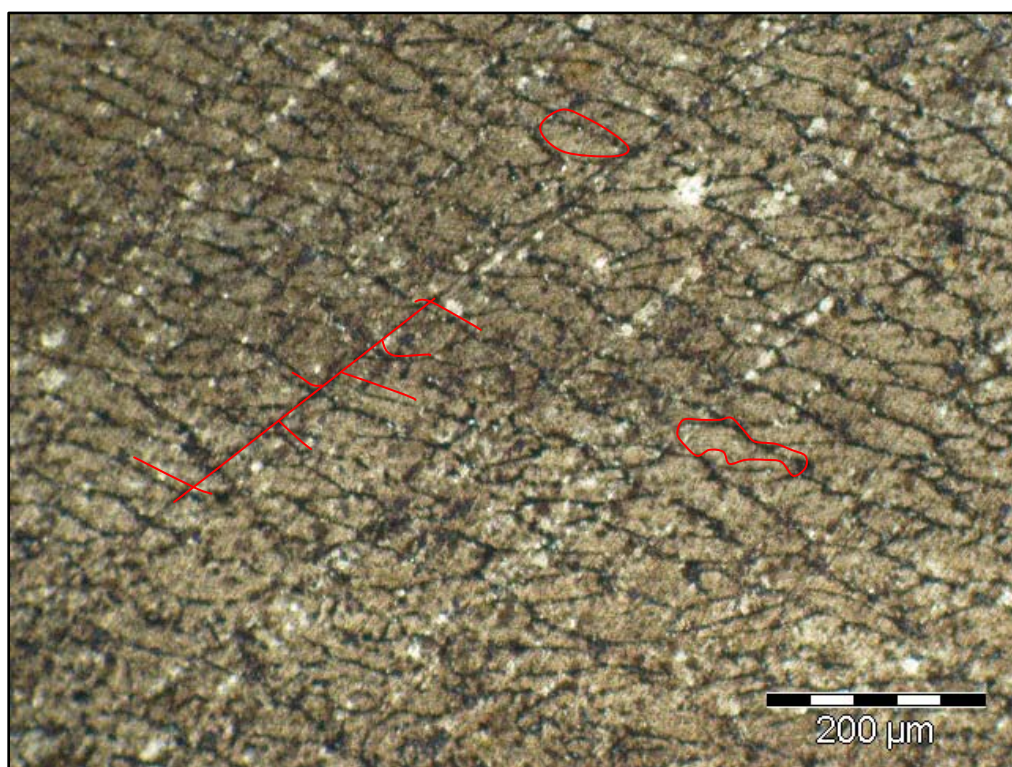


Ilustração 42 - Amostra II atacada

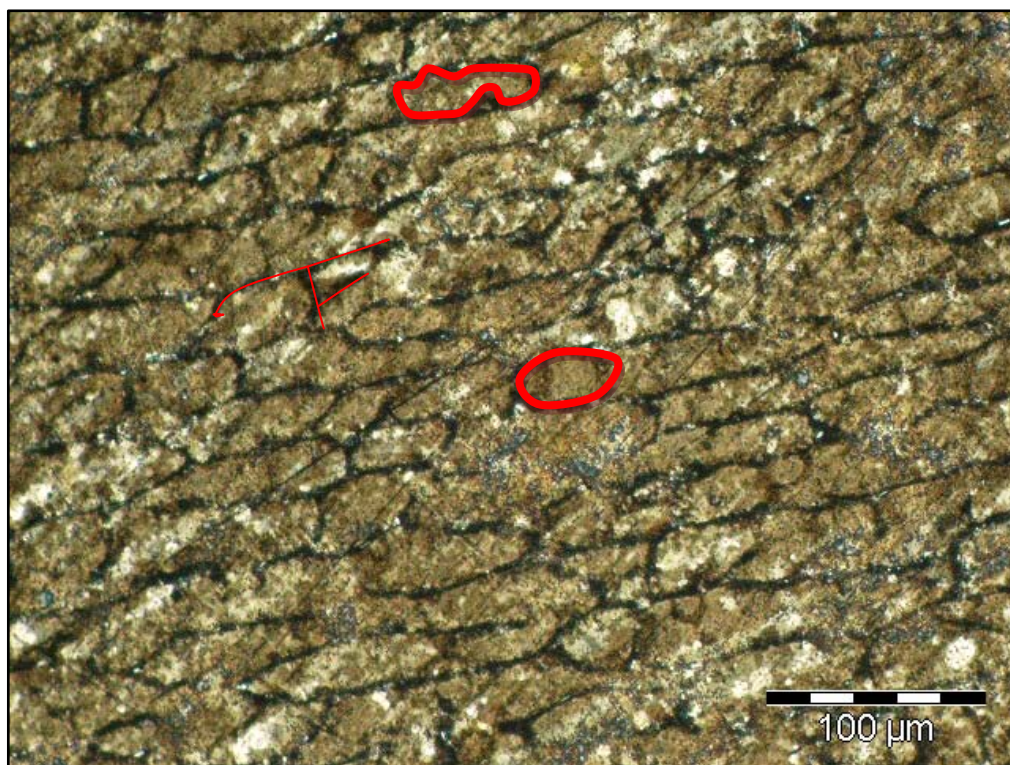


Ilustração 43 - Amostra II atacada



Ilustração 44 - Amostra II atacada

São visíveis em todas as amostras da ilustração 42 à 44, núcleos dendríticos grosseiros de uma solução sólida rica em estanho, com ramificações muito marcadas e precipitação interdendrítica da fase SbSn.

Por vezes a identificação e comparação das microestruturas obtidas com algumas já existentes torna-se difícil pois a maior parte destas últimas encontram-se a preto e branco. Pensa-se contudo que das microestruturas disponíveis as que mais se assemelham a estas são as seguintes e que correspondem a uma liga com 5% de antimónio e o resto de estanho na sua composição.

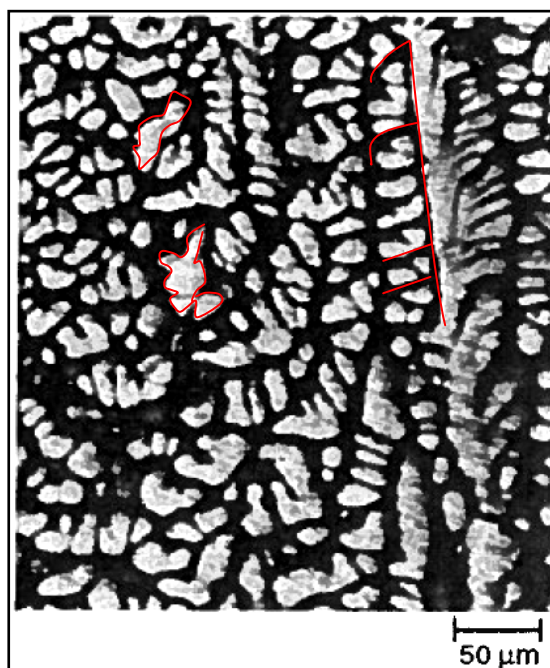


Ilustração 45 - Microestrutura de referência com 5% de Sb [35]

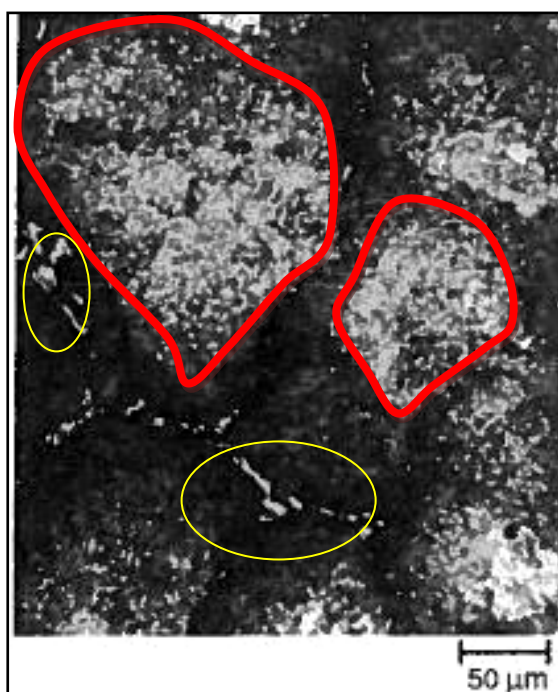


Ilustração 46 - Microestrutura de referência com 5% Sb, apresentado um núcleo dendritico muito grosseiro [35]

Rodeadas a amarelo na ilustração 46 encontram-se precipitações interdendríticas da fase SbSn.

5.3.4 Microestrutura da Amostra III e comparação (microscopia óptica)

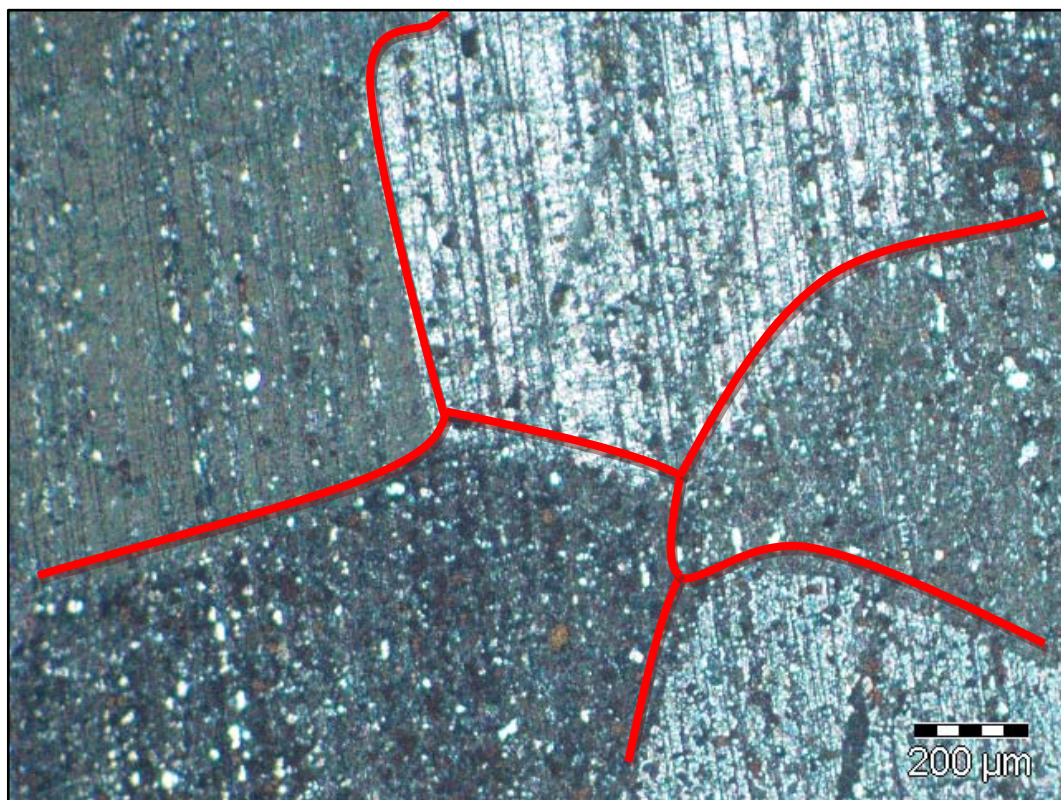


Ilustração 47 - Amostra III atacada

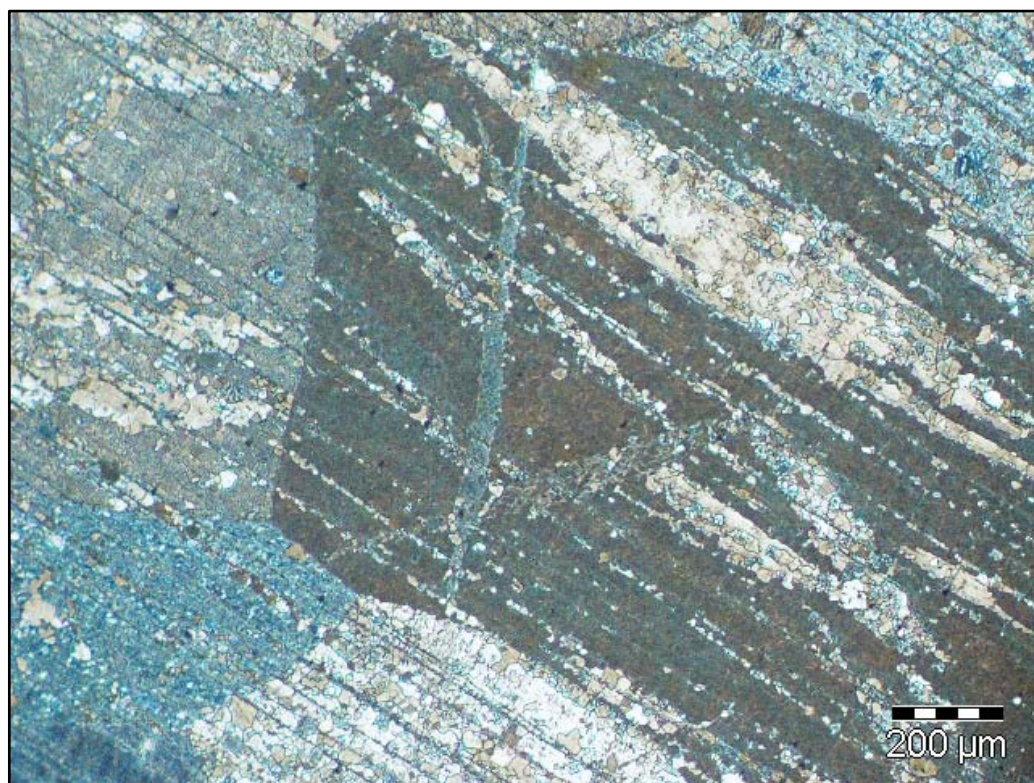


Ilustração 48 - Amostra III atacada



Ilustração 49 - Macrofotografia da amostra III com uma ampliação de 9,5x

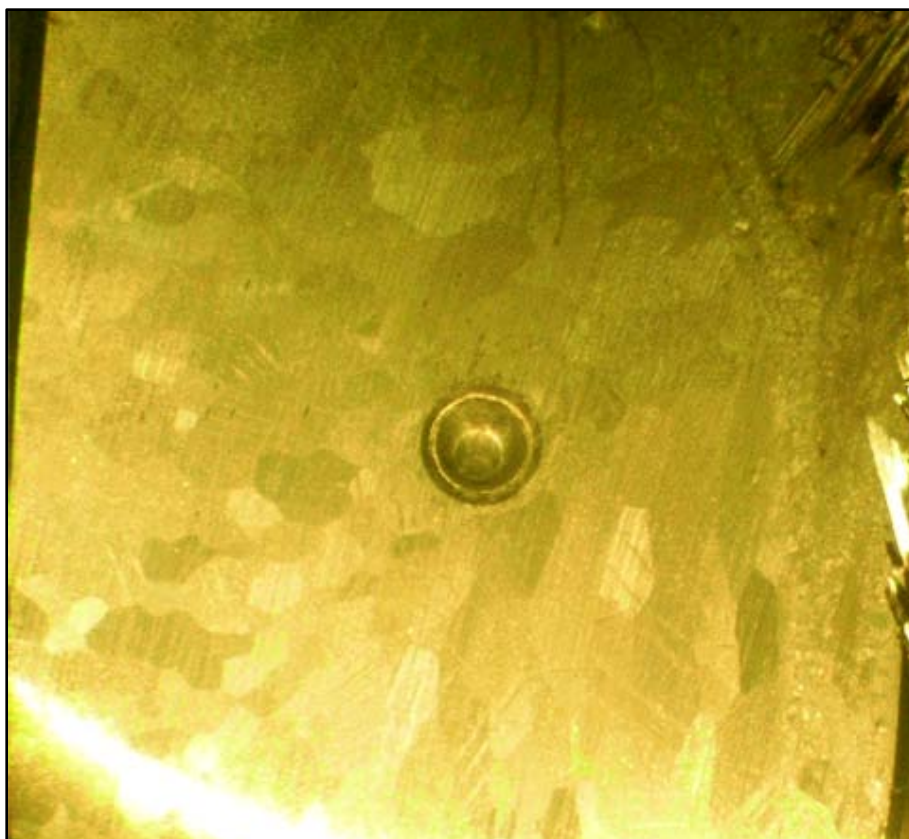


Ilustração 50 - Macrofotografia da amostra III desta vez com uma ampliação de 4,75x

Em todas as fotografias desde a ilustração 47 à 50, da amostra III, são visíveis uns grãos grandes e bem definidos, correspondendo a uma estrutura de estanho puro, como poderá ser visto nas microestruturas de comparação. Foram tiradas também algumas macrofotografias, apresentando-se duas delas (ilustração 49 e 50), mostrando que é possível à vista desarmada ver a microestrutura desta amostra. A marca presente na ilustração 50 corresponde a uma calote derivada de um ensaio de dureza. Para comparação recolheram-se duas microestruturas de estanho puro, que se enquadram muito bem no que foi atrás descrito e visualizado.

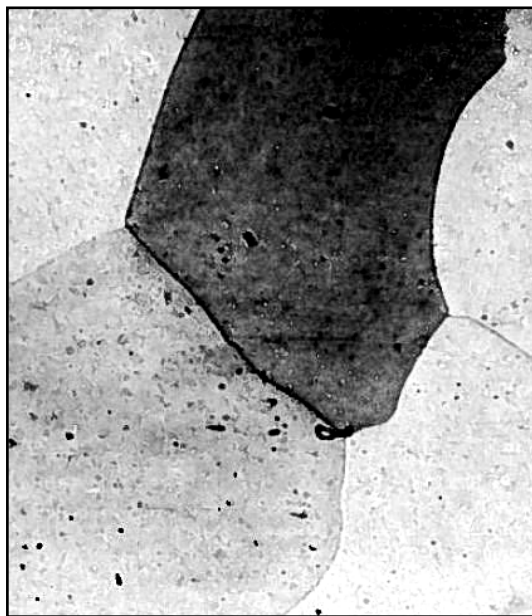


Ilustração 51 - Microestrutura de estanho com elevado grau de pureza [35]



Ilustração 52 - Microestrutura de estanho puro, onde são visíveis recristalizações [35]

5.3.5 Microestrutura da Amostra IV e comparação (microscopia óptica)

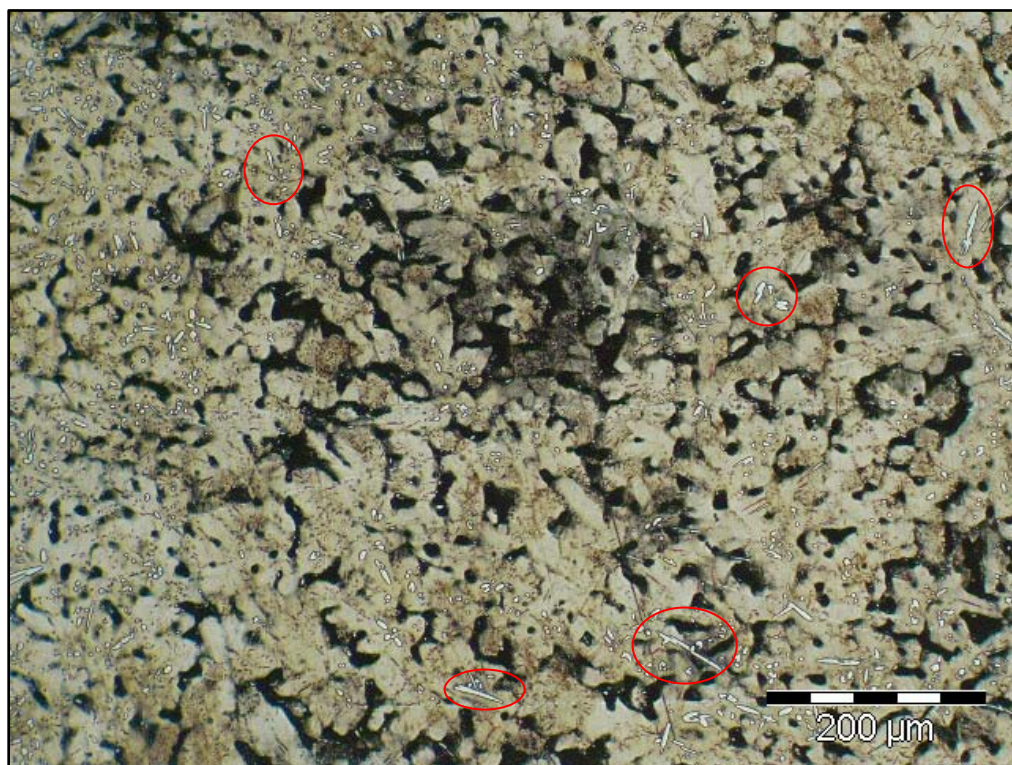


Ilustração 53 - Amostra IV atacada



Ilustração 54 - Amostra IV atacada



Ilustração 55 - Amostra IV atacada

Em todas as microestruturas apresentadas da ilustração 53 à 55, é possível ver agulhas de Cu_6Sn_5 , em branco, e possivelmente as manchas num tom mais escuro mas não preto serão núcleos dendríticos de uma solução sólida rica em estanho. É também possível que o preto seja uma matriz eutética do composto $\text{Sn-Cu}_6\text{Sn}_5$. Das microestruturas para comparação uma delas já foi utilizada anteriormente para comparação com a amostra I, e é aquela com uma composição de 4,5% de antimônio, 4,5% de cobre e o resto estanho (ilustração 56). Outra é uma amostra com uma composição de 7,2% de antimônio e 3,1% de cobre (ilustração 57), uma outra com uma composição de 6% de antimônio e 2% de cobre, apelidada neste caso de pewter (ilustração 58), e finalmente outra microestrutura de uma amostra com 7% de antimônio e 3,5% de cobre (ilustração 59). Todas estas microestruturas de comparação são muito parecidas com as da amostra IV.

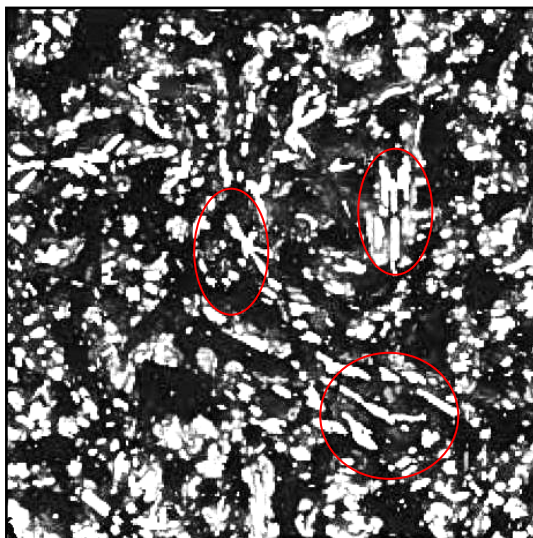


Ilustração 56 - Microestrutura de comparação com 4,5% Sn e 4,5% Cu [35]

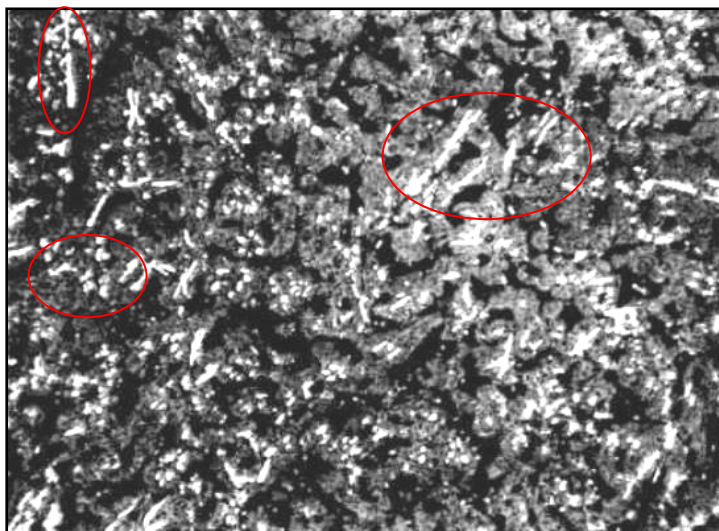


Ilustração 57 - Microestrutura de estanho com 7,2% Sb e 3,1% Cu [35]

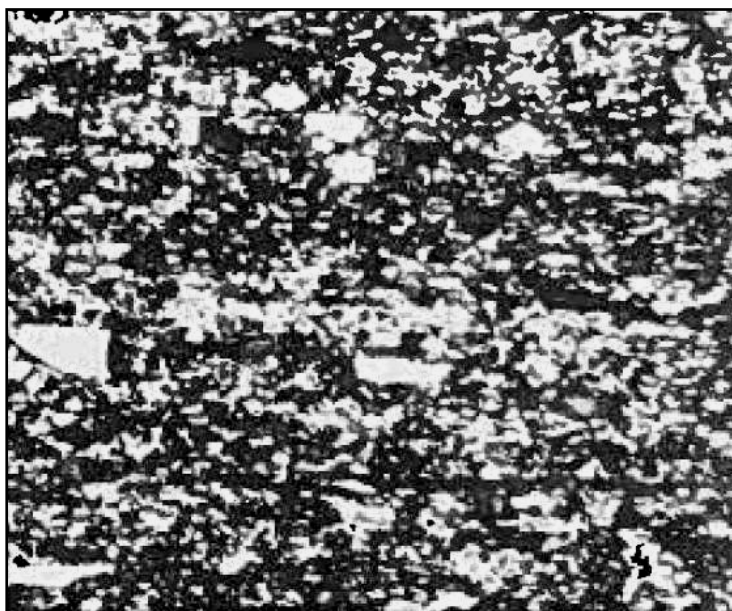


Ilustração 58 - Microestrutura de estanho com 6% Sb e 2% Cu [35]

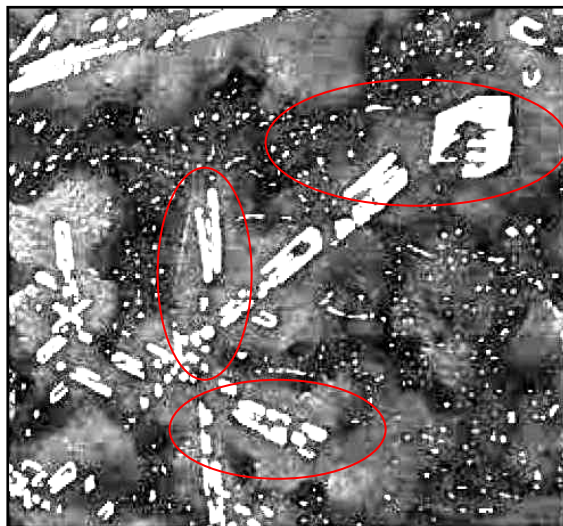


Ilustração 59 - Microestrutura de estanho com 7% Sb e 3,5% Cu [35]

Notam-se bastantes semelhanças entre todas as microestruturas, estando realçadas a vermelho aquelas que apresentam mais coisas em comum com as da amostra 5 e as de comparação.

Nunca é demais referir que estas comparações são baseadas na análise de muitas microestruturas de estanho, pois as amostras estudadas tirando a de estanho puro, não foram fornecidas com a sua composição exacta, daí a sua composição ser um pouco como que prevista pela experiência do que se tem vindo a observar e pelo comportamento e aspecto do material. Lembra-se também que muitas vezes se estão a comparar microfotografias com ampliações diferentes e que por vezes o ataque químico efectuado não é o mesmo, por isso muitas vezes há pormenores que não são tão visíveis como outros, dependendo precisamente do ataque químico efectuado à amostra.

5.3.6 Microestrutura da Amostra V e comparação (microscopia óptica)

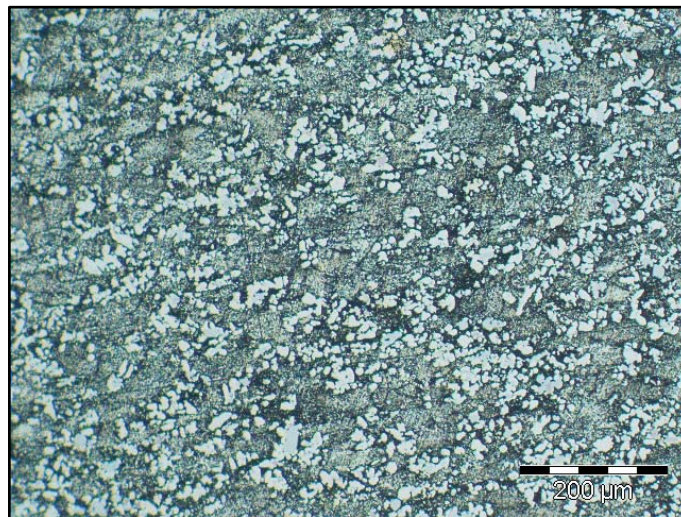


Ilustração 60 - Microestrutura da amostra V atacada



Ilustração 61 - Microestrutura V atacada

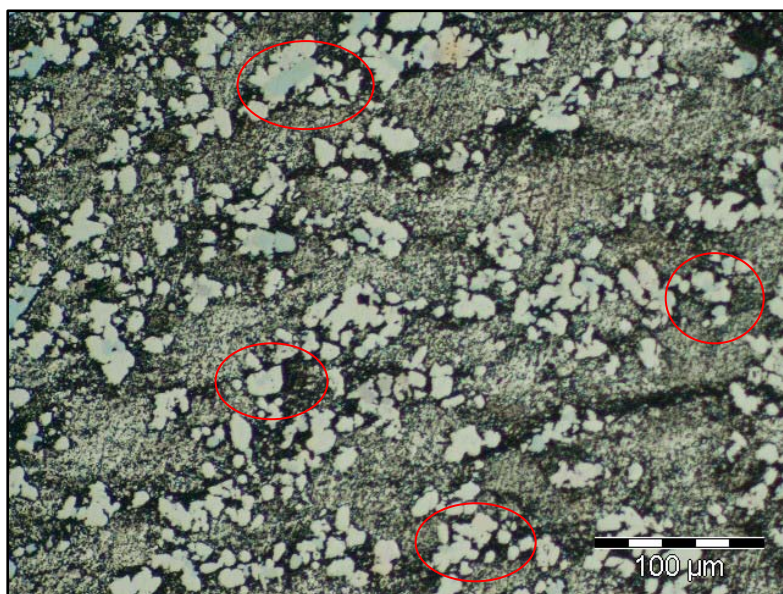


Ilustração 62 - Microestrutura da amostra V atacada

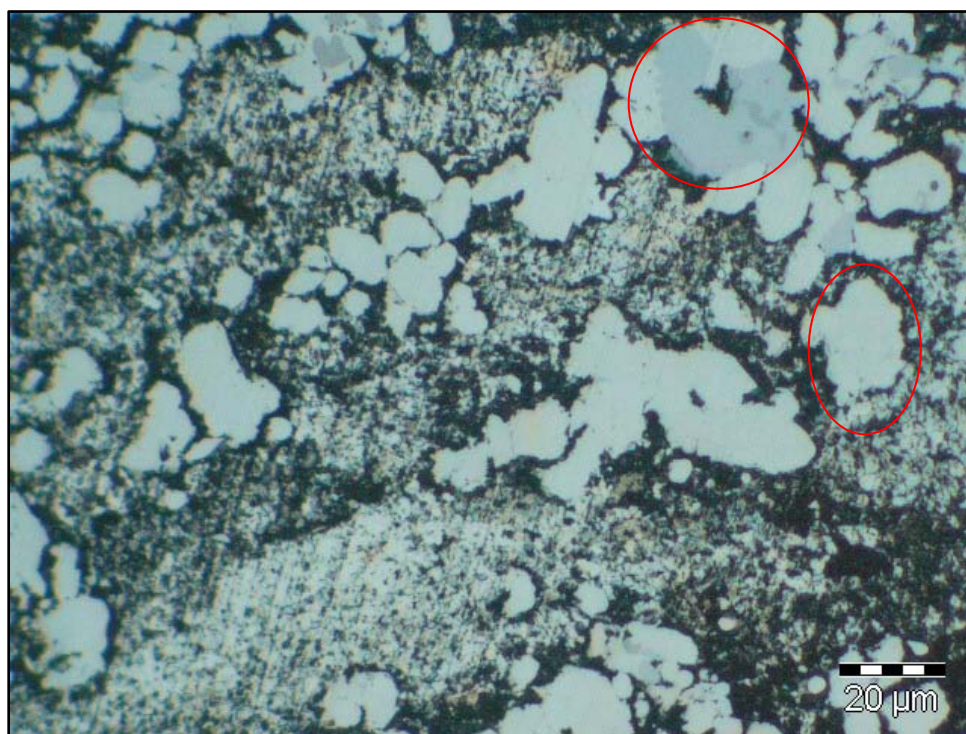


Ilustração 63 - Microestrutura da amostra V atacada

Pela experiência da observação das outras microestruturas, pode-se afirmar que em todas referentes à amostra V (ilustração 60 à 63), são visíveis agulhas de Cu_6Sn_5 , mas de dimensão mais reduzida do que nas microestruturas vistas até ao momento, o que pode denunciar um estanho com uma baixa percentagem de cobre, quase que residual. Pensa-se serem visíveis, e em grande número, os cubóides ou cristais de SbSn (aqui com uma forma mais arredondada nos cantos, que pode ser derivado de um aquecimento durante o trabalho de preparação da amostra), numa solução sólida rica em estanho, representada a preto. Estes cubóides (rodeados a vermelho) apresentam contudo no seu interior não um tom branco mas um tom acinzentado o que poderá querer dizer que existe aí outro material que não cobre ou chumbo.

A zona mais clara entre os grãos pode ser chumbo inter-granular que se formou. Representam-se nas ilustrações 64 e 65 microestruturas de referência que mais se assemelham às da amostra V. São contudo microestruturas muito ricas em diversos tons e geometrias, podendo à partida denunciar a existência de outros elementos de liga que não os normais.

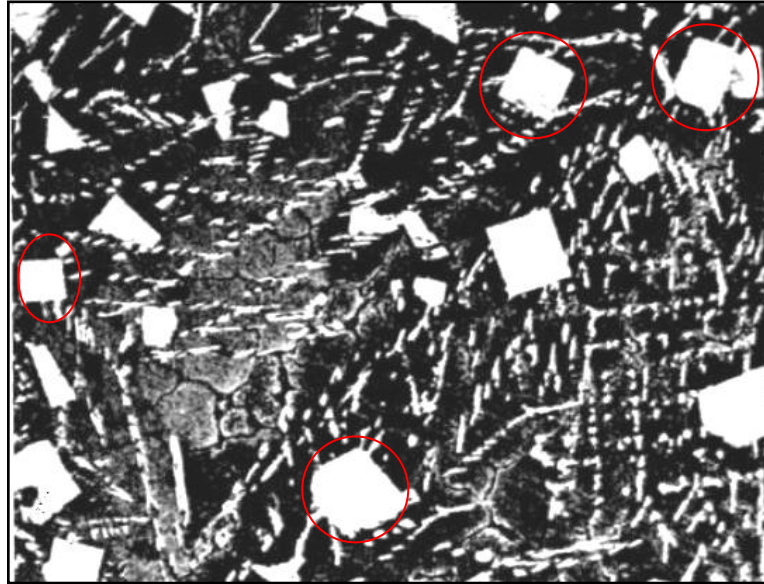


Ilustração 64 - Microestrutura de estanho com 9,7% Sb, 5,1% Cu e 4,1% Pb [35]

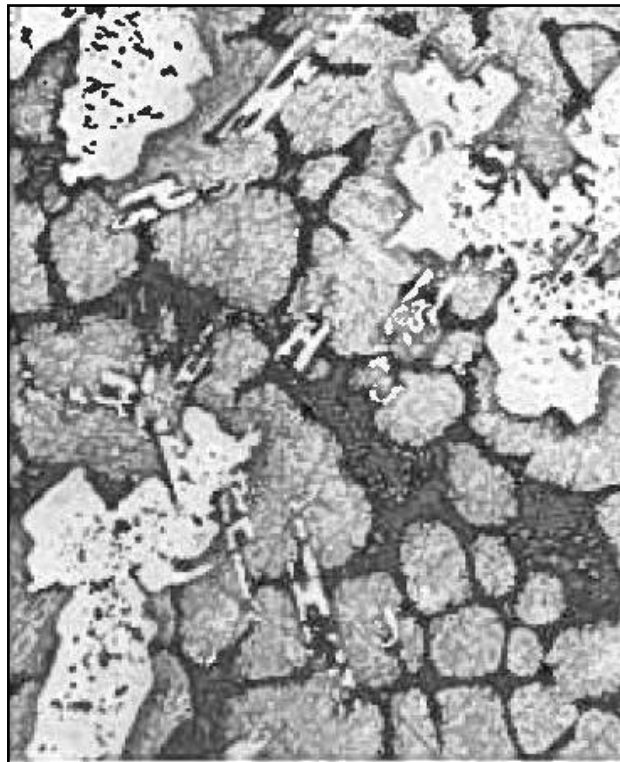


Ilustração 65 - Microestrutura de estanho com 12% Sb, 10% Pb e 3% Cu [35]

As agulhas de Cu_6Sn_5 da ilustração 65 são mais alongadas, contudo são muito poucas, devido à baixa percentagem de cobre na liga. Também aqui são visíveis os cristais irregulares de SbSn , na solução sólida rica em estanho, e a formação de um eutético interdentrítico, de cor branca, possivelmente de chumbo.

Para melhor precisar as composições aqui presentes recorreu-se a outro método de microscopia, a microscopia electrónica de varrimento e micro análise por RX, já descritas num capítulo anterior.

5.3.7 Estudo da amostra I (microscopia electrónica de varrimento)

Esta amostra é usada para repuxamento, já laminada contudo não se sabe a sua composição pois não foi referenciada pelo fornecedor. É uma liga de pewter portanto espera-se encontrar estanho em grandes quantidades e também pequenas porções de antimónio e cobre.

Antes da análise das fotografias convém explicar alguns pormenores da legenda que a acompanha. Assim no canto inferior esquerdo temos a ampliação a que a fotografia foi obtida e de seguida a voltagem a que os electrões estavam a ser emitidos. O parâmetro seguinte corresponde ao tipo de feixe de electrões. Passa-se então para a última coluna onde se encontra a escala e por baixo o nome da amostra que esta a ser analisada.

Identificam-se na ilustração 66 duas zonas Z1 e Z2 de relevante interesse. Essas zonas correspondem a constituintes diferentes, pois como se pode observar tem tonalidades diferentes e estão a emitir em BSED. Para ajudar na análise desta imagem fez-se uma análise espectrométrica a cada uma das zonas obtendo os espectros das ilustrações 67 e 68.

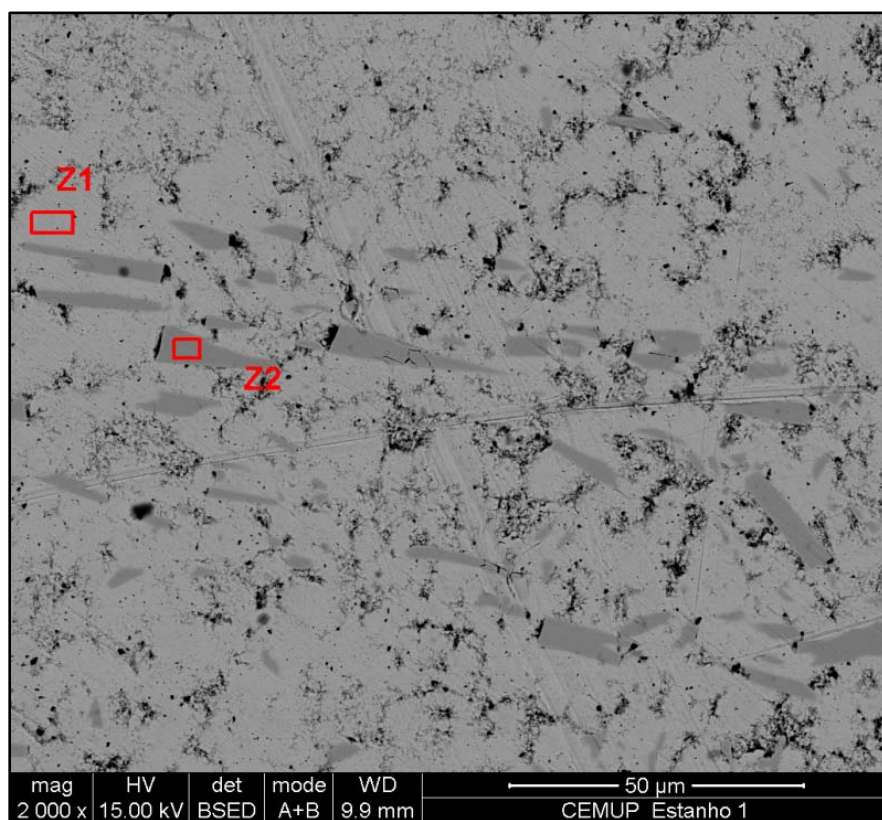


Ilustração 66 - Microfotografia da amostra 1 obtida electronicamente

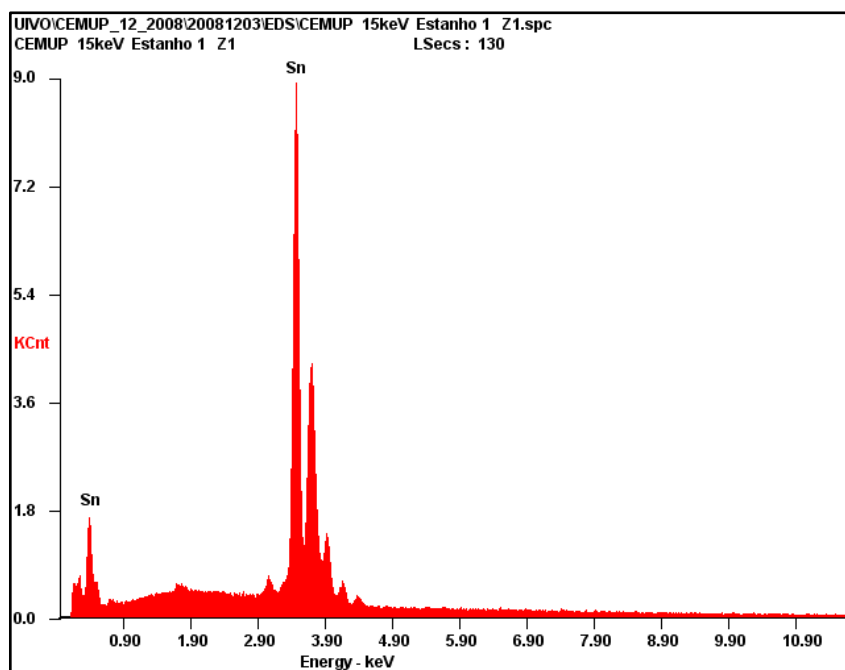


Ilustração 67 - Espectro de emissão da superfície da zona Z1 da amostra 1

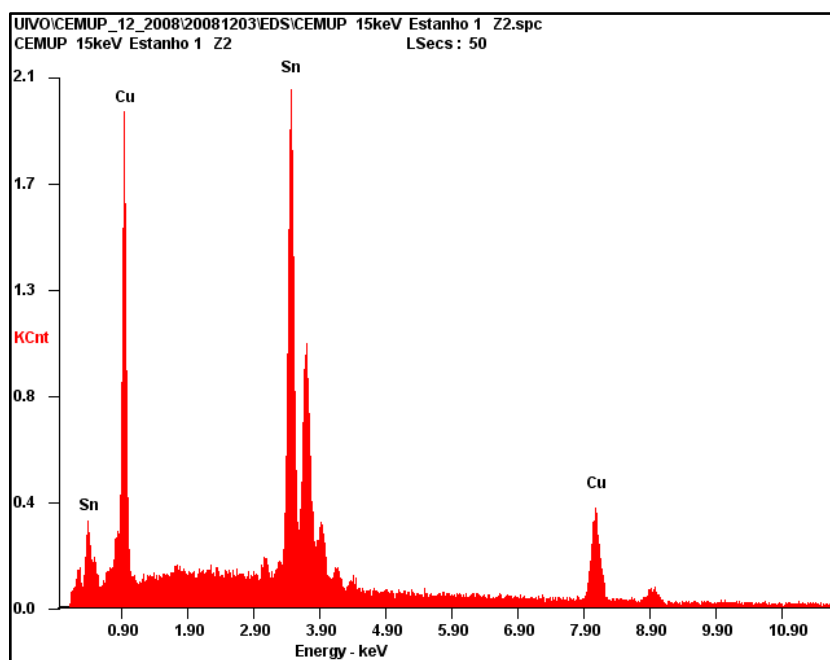


Ilustração 68 - Espectro de emissão da superfície da zona Z2 da amostra 1

Podemos então agora analisar as 3 ilustrações anteriores em conjunto afirmando que a zona Z1, mais clara corresponde a uma zona constituída essencialmente por estanho como se verifica no espectrómetro da ilustração 67. A zona Z2 e verificando o espectro da ilustração 68 corresponde a uma zona constituída por estanho e cobre. Apresenta uma cor mais escura, pois a percentagem de cobre deve ser superior à de estanho nessa zona, levando a um número atómico médio (NAM) da zona baixo, logo a tons mais escuros. Verifica-se por toda a amostra a presença elevada destas zonas aciculares de cobre, tal como verificado anteriormente por microscopia óptica.

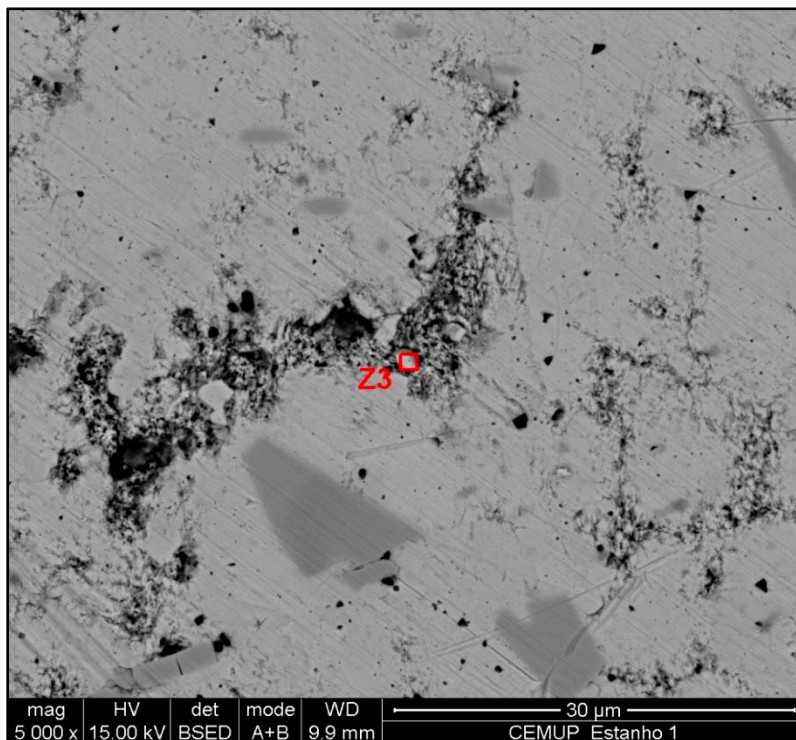


Ilustração 69 - Amostra 1, focada em outra zona e com a representação de uma nova zona Z3

Pelos conhecimentos do assunto sabia-se que como é uma amostra de um material para repuxamento, teria à partida antimónio contudo por mera visualização da microestrutura foi difícil encontrar este constituinte uma vez que está exactamente ao lado do estanho na tabela periódica, levando a um número atómico médio que poderia corresponder mais a estanho ou mais a antimónio mas com tonalidades quase iguais se não mesmo iguais para uma análise visual. Para isso fez-se uma análise espectrométrica (ilustração 70) do que se julgava ser um cubóide de antimónio representado pela zona Z3 da ilustração 69.

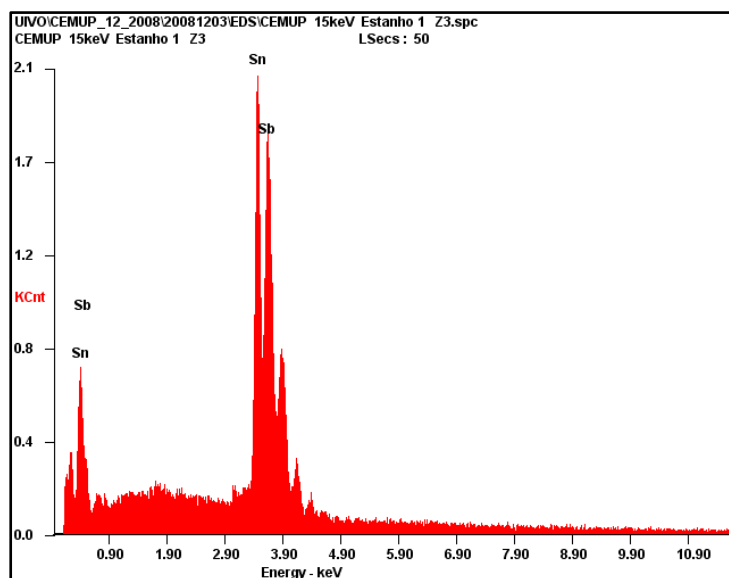


Ilustração 70 - Espectrómetro mostrando os constituintes da zona Z3

Como podemos verificar, o antimónio e o estanho encontram-se muito próximos em termos de “picos”, o que nos poderia levar a pensar que poderia ser uma grande quantidade de

estanho que fizesse alargar a base do “pico” e assim induzir à existência de antimónio. Para que este assunto ficasse completamente esclarecido decidiu-se fazer uma sobreposição dos dois espectros, da zona Z1, que se sabe ser essencialmente estanho e da zona Z3, que parece ter antimónio. O resultado foi o seguinte:

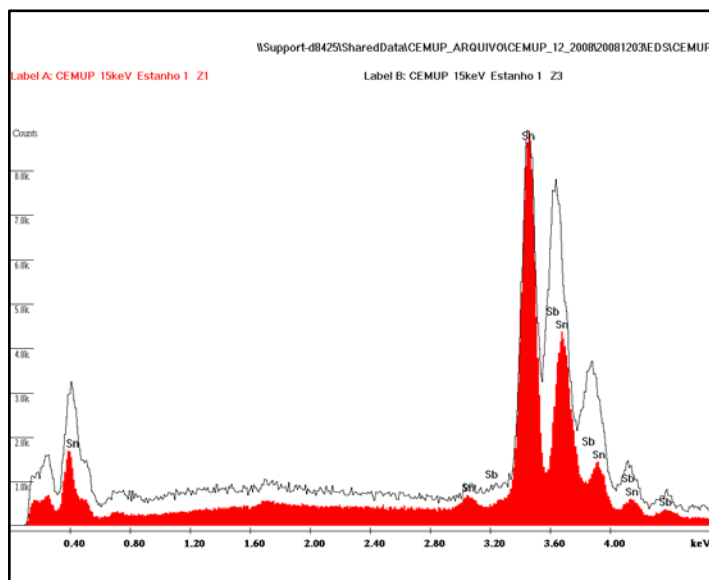


Ilustração 71 - Sobreposição dos espectros das zonas Z1 e Z3

Preenchido a vermelho na ilustração 71 encontra-se o espectro relativo à zona Z1 e delineado a preto encontra-se o espectro da zona Z3. Por sobreposição verifica-se na zona Z3 um aumento do espectro na zona do antimónio, que não era visível anteriormente na Zona Z1. Onde isso se torna mais evidente é na zona dos 0,40 KeV e entre os 3,60 e 4 KeV.

5.3.8 Estudo da amostra III (microscopia electrónica de varrimento)

A amostra número III correspondia a estanho puro retirado directamente de um lingote.

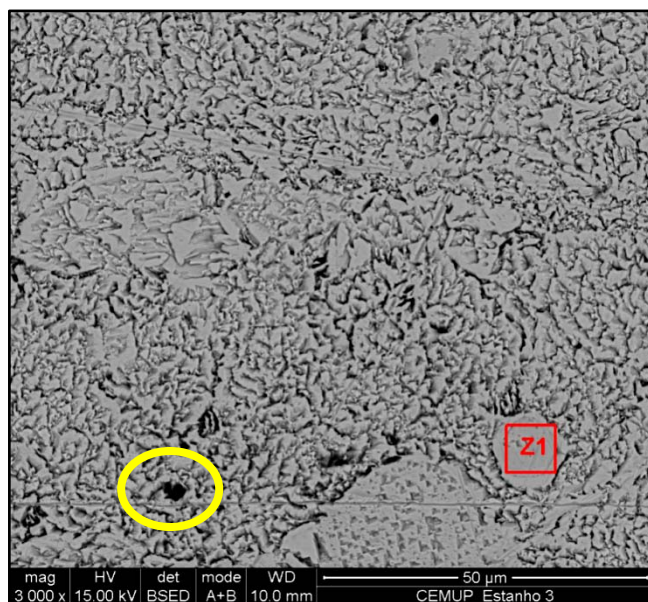


Ilustração 72 - Microfotografia da amostra 3

Verifica-se na ilustração 72, obtida através da emissão de BSED, que temos uma superfície com uma tonalidade muito semelhante por toda a amostra, o que aponta para o mesmo constituinte em toda essa área. Decidiu-se fazer uma análise do espectro emitido numa zona Z1 e o resultado obtido foi o seguinte.

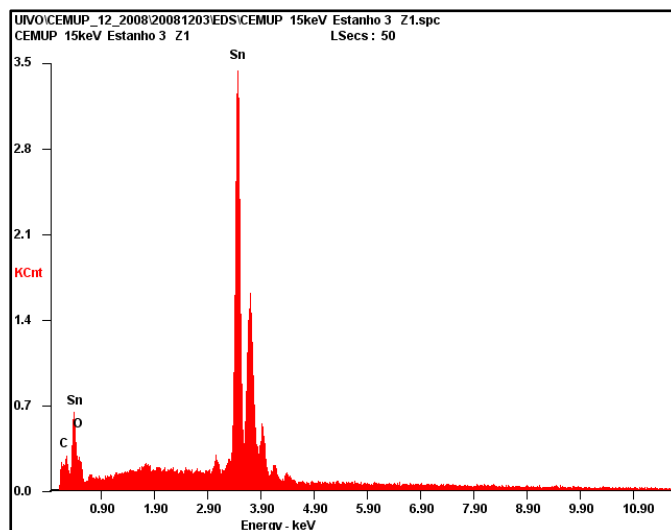


Ilustração 73 - Espectro de emissão da zona Z1 da amostra 3

Com a conjugação das ilustrações 72 e 73, pode-se explicar melhor o que está a ser visualizado inclusive alguns pontos escuros que aparecem na ilustração e que também foram analisados contudo não se tirou o espectro por não ser relevante. Verificamos então que na zona Z1 com uma tonalidade igual a toda a área da fotografia corresponde de facto somente a estanho na sua maioria. O espectro em torno dos outros elementos quase não tem valor influente para a análise, à excepção do carbono e oxigénio, o que denuncia um pouco de oxidação na superfície da amostra e como estes dois elementos formam um NAM baixo, leva ao aparecimento de zonas com tonalidades bastante escuras. Para melhor compreender este fenómeno de oxidação e demonstrar que ele se encontra à superfície, ou seja uma oxidação superficial provocada nas amostras pelo ar, retirou-se a seguinte ilustração:

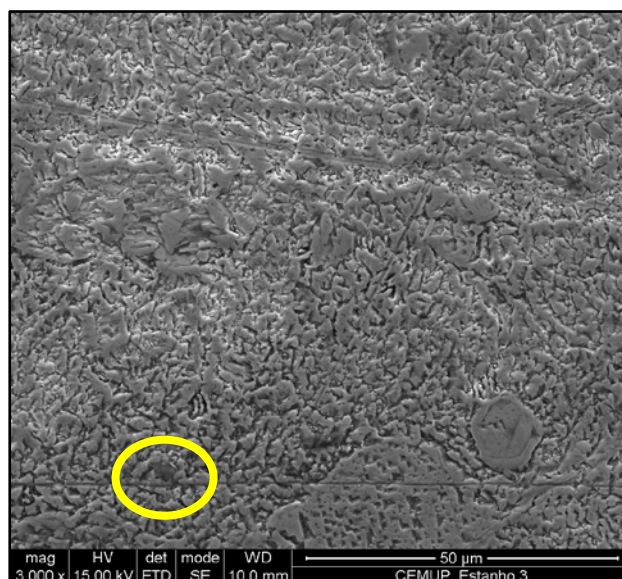


Ilustração 74 - Microfotografia da amostra 3 obtida por emissão de electrões secundários

Como explicado anteriormente a emissão de electrões secundários revela a topografia da amostra e neste caso as zonas escuras correspondem a zonas mais altas do que as de tom mais acinzentado, que correspondem a uma superfície mais ou menos nivelada, sem depressões significativas, ao passo que se tivermos uma zona delimitada por uma borda muito brilhante, estamos perante uma depressão, um buraco onde poderá ter sido arrancado um pouco de material.

Observando então a zona amarela da ilustração 74 (emissão de SE) e também na ilustração 72 (emissão de BSED), verifica-se que é uma zona escura que corresponde a um alto na superfície da amostra, uma partícula superficial ou quase a desprender-se. Isto é, a partícula negra que se observava na emissão de BSED continua a visualizar-se na emissão de SE pois tem como explicação ser de facto uma partícula superficial, provocada pela oxidação.

5.3.9 Estudo da amostra V (microscopia electrónica de varrimento)

Não se poderiam estudar todas as amostras recolhidas, mas de facto esta amostra V era de relevante interesse estudar, pois foi recolhida na empresa pelo comportamento apresentado ao ser laminada e porque surgiram bastantes dúvidas acerca da composição da mesma, pensando-se até que poderia não ser uma liga de pewter.

A análise por microscopia electrónica cortou pelas bases algumas das conclusões retiradas da microscopia óptica na análise desta amostra contudo como se sabe a microscopia electrónica é uma ferramenta bastante mais potente em relação à óptica proporcionando resultados surpreendentes como foi o caso desta amostra.

Para começar apresenta-se uma fotografia da amostra (ilustração 75), onde se verifica uma miríade de tons, indicando a possibilidade de existirem bastantes constituintes.

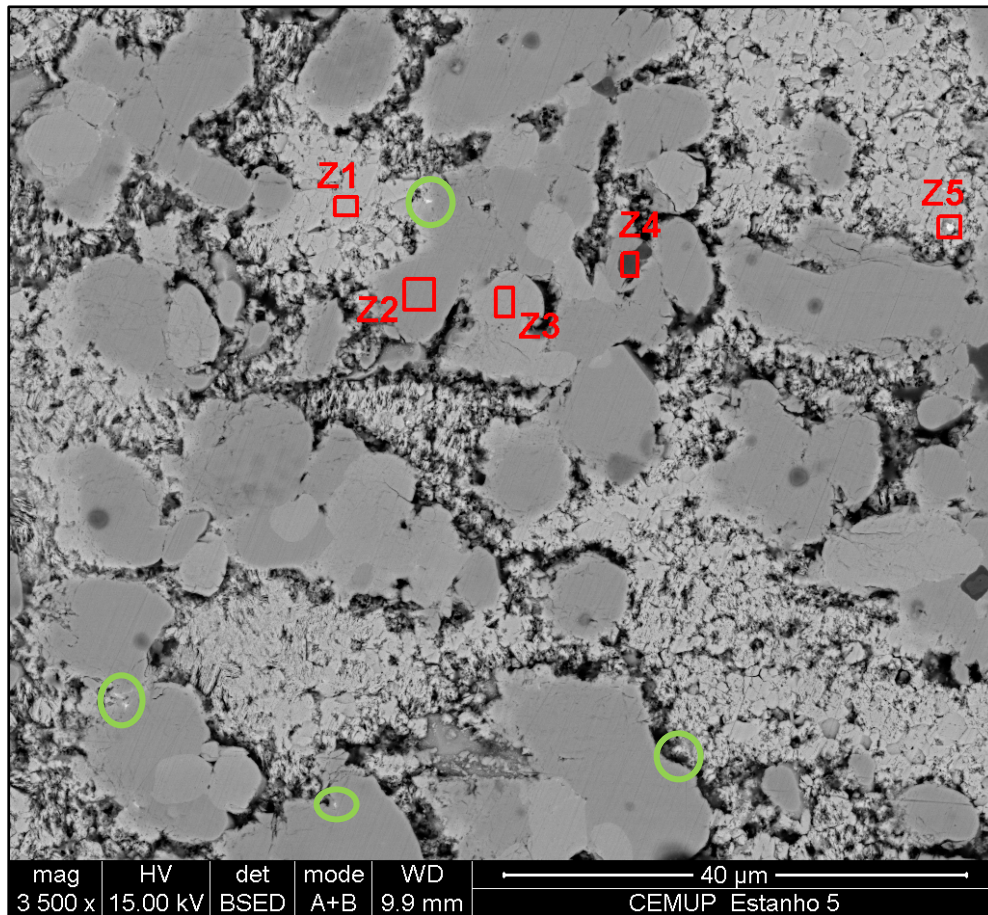


Ilustração 75 - Microfotografia obtida da amostra 5

Mais uma vez a fotografia da ilustração 75, foi obtida através da análise dos BSED, e tal como dito anteriormente, são visíveis bastantes tons diferentes, e foram marcadas as zonas Z1, Z2, Z3, Z4 e Z5, correspondendo estas a pelos menos 5 constituintes diferentes encontrados. Também na microscopia óptica era possível observar todos estes tons diferentes contudo algumas conclusões tiradas foram erradas e serão agora corrigidas. Sendo assim serão apresentados para cada uma das zonas os espectros de emissão das mesmas.

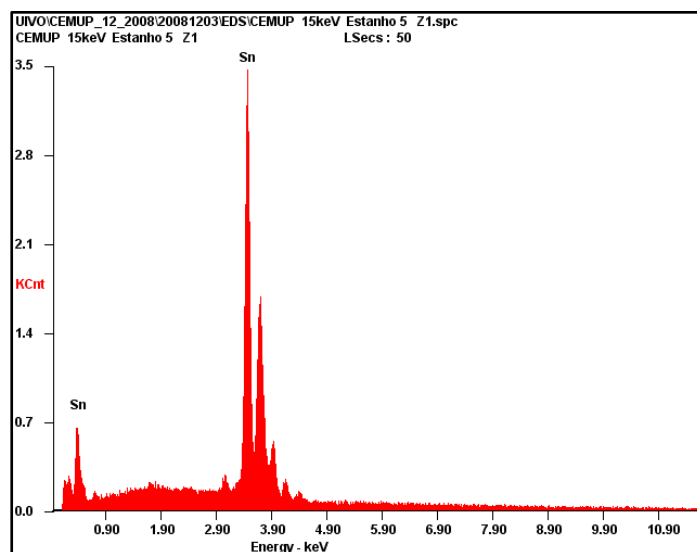


Ilustração 76 - Espectro de emissão da zona Z1 da amostra 5

Na ilustração 75 e atentando na zona Z1, verificamos que esta é muito parecida com a zona Z1 da amostra I, e apresenta de facto a mesma composição ou seja estanho na sua maioria, como se comprova no espectro de ilustração 76.

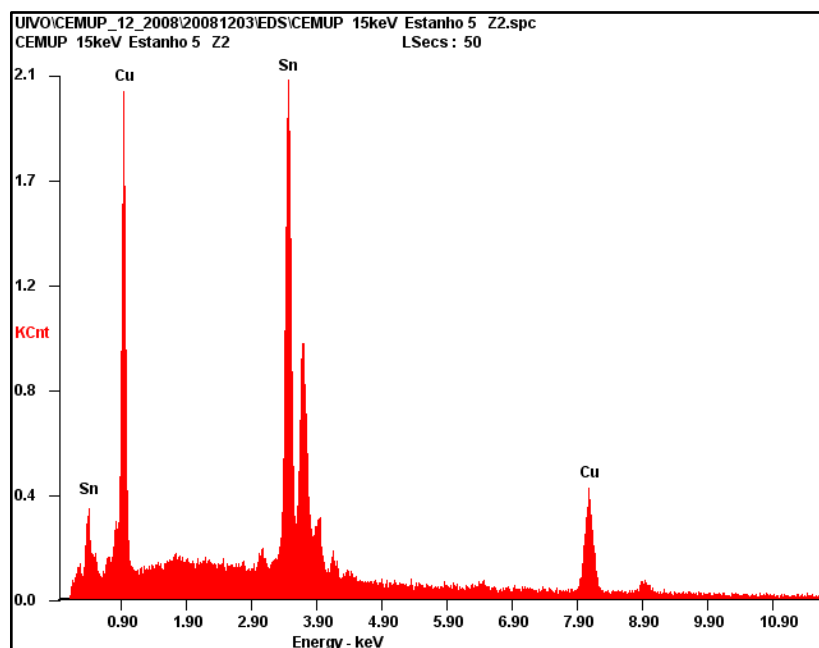


Ilustração 77 - Espectro de emissão da zona Z2 da amostra 5

No espectro da ilustração 77 correspondente à zona Z2, mais uma vez se denuncia a presença do cobre visível na ilustração 75, com uma tonalidade semelhante à apresentada na amostra I, contudo agora não sob a forma acicular. Na zona Z3 esperava-se obter também uma composição rica em estanho, o que aconteceu, contudo fomos surpreendidos pela presença de algo mais como se comprova pelo espectro da ilustração 78.

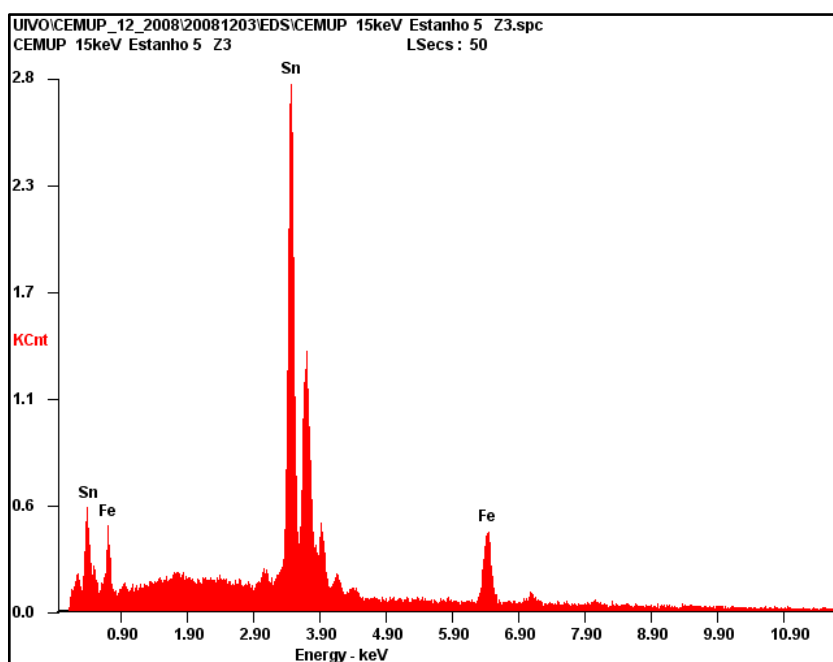


Ilustração 78 - Espectro de emissão da zona Z3 da amostra 5

Verifica-se que esta zona é um pouco mais escura que a correspondente a Z1, onde somente se encontra estanho, contudo isso é explicado pela presença de ferro, que baixa um pouco o NAM, levando a um escurecimento do tom apesar de não estar aparentemente em grandes quantidades, neste caso se se tratasse de uma liga de pewter nem sequer deveria estar presente, pois recordando, uma liga de pewter é aquela com 90% no mínimo de estanho, podendo ter outros constituintes como antimônio cobre e ainda chumbo, este último em pequenas quantidades.

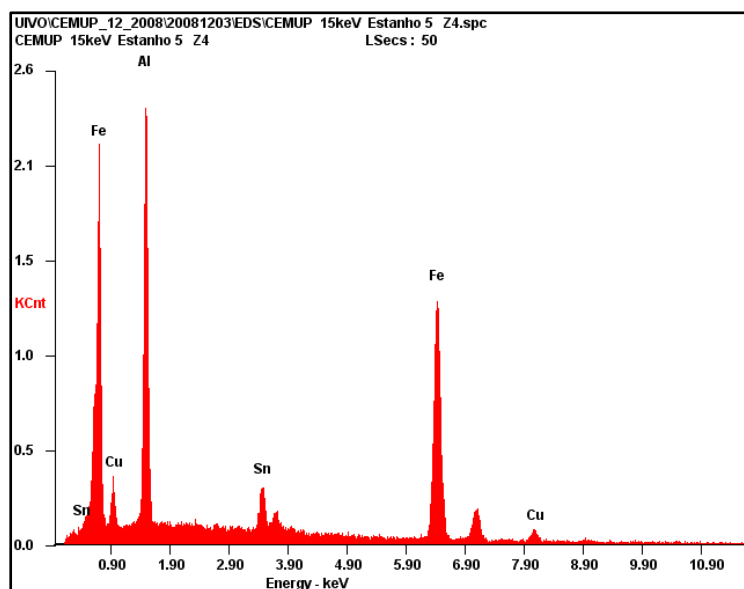


Ilustração 79 - Espectro de emissão da zona Z4 da amostra 5

Se já estávamos surpreendidos ao estudar o espectro de emissão da zona Z3, mais espantados ficamos ao observar o da zona Z4 (ilustração 79), onde está explicitamente presente uma grande quantidade de ferro e também alumínio. A cor bastante escura desta zona pode ser explicada com uma grande quantidade de alumínio aí presente, o que baixou o NAM. Mais uma vez aqui se verifica algo de anormal uma vez mais porque o alumínio não é um dos constituintes desta liga.

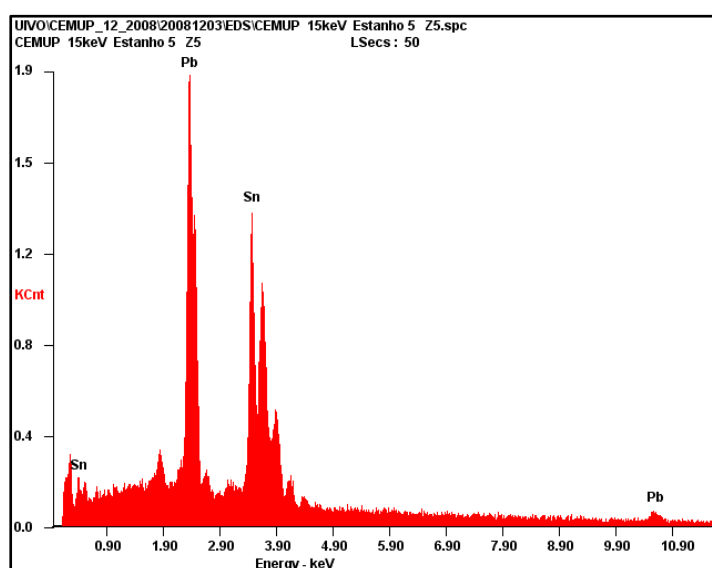


Ilustração 80 - Espectro de emissão da zona Z5 da amostra 5

Finalmente tomando em estudo a zona Z5 verificamos que ela se apresenta bastante brilhante, o que leva a concluir a presença de um elemento com um número atómico elevado e tal como se verifica no espectro da ilustração 80, confirma-se a presença de chumbo.

Para esta amostra podemos concluir que realmente apresenta uma matriz de estanho em que se observa cobre e partículas brilhantes e bastante dispersas que correspondem ao chumbo em reduzidas quantidades pois são muito poucas, e podem ser verificadas na ilustração 75 rodeadas a verde. Se fosse somente esta a constituição da amostra estava tudo bem, contudo a presença de ferro e alumínio levam a rejeitar esta amostra como sendo pewter, pois provavelmente quem a fabricou tentou juntar estes dois constituintes possivelmente para poupar nas quantidades de antimónio e de estanho tratando-se então de uma imitação bastante grosseira, que pela experiência da empresa em trabalhar o estanho, levantou logo dúvidas na altura da laminagem. Na impossibilidade de se conseguir provar que não era pewter, com a microscopia óptica, pois aquando da comparação da microestrutura da amostra V por esse método chegou-se à conclusão da existência de vários cubóides de antimónio misturados com estanho, verifica-se agora nestas fotografias e na explicação dada, que essas zonas de aspecto regular são realmente estanho mas não com antimónio mas sim ferro e alumínio este último nas zonas mais escuras. Após esta sessão de microscopia electrónica, todas as dúvidas foram desfeitas acerca das composições das amostras

Resumindo, todas as técnicas de ensaio e observação dos materiais são interessantes, do ponto de vista que de cada uma é possível tirar várias conclusões, contudo quando existem certas dúvidas por exemplo como neste caso na composição da liga, a análise por microscopia electrónica e raios X é sem dúvida uma boa escolha possibilitando a eliminação do mercado de potenciais concorrentes desleais das empresas que se mantêm legais no fabrico das verdadeiras peças de pewter.

5.4 Escurecimento das amostras

O estanho, ou melhor dizendo a sua liga mais usada para peças ornamentais, contendo antimónio e cobre e por vezes quantidades residuais de chumbo, tem os seus admiradores espalhados por todo o mundo, fascinados não muitas vezes pela preciosidade do metal, que se encontra entre os 4 mais preciosos, mas pelos designs e peças complexas, mas de muito bom gosto que se conseguem obter com este material.

Existe contudo aqui um reverso da medalha quanto aos seguidores do pewter. Na verdade, se existe muitos admiradores que gostam das peças a brilhar como um espelho, baças mas bem polidas, ou com riscos propositados, tudo acabamentos fáceis de obter, existem também aquelas que gostam delas escuras e com um ar antiquado. Aliás para muitos entendidos, o verdadeiro pewter deveria ser escuro como o fabricado antigamente antes de ser legislado. O problema reside que no tempo dos nossos antepassados, e antes de existirem normas que regulamentassem a composição desta liga, o chumbo era um constituinte frequente destas ligas, variando-se a sua quantidade consoante a tonalidade de escurecimento pretendida. Como se sabe o chumbo é prejudicial para a saúde, dada a sua toxicidade, por isso mesmo

normas europeias, nomeadamente a EN 611, apareceram para regulamentar a quantidade máxima admissível a usar nestas ligas. Com esta imposição tornou-se mais complicado escurecer as peças, e os métodos usados e conseguidos por alguns fabricantes acabam por ser o seu segredo de negócio, nunca o revelando, pois sabem bem o valor que continuam a ter as peças escurecidas para muitas pessoas, nomeadamente existindo mercados como o dos Estados Unidos ou Canadá, em que a maioria das peças compradas são de tonalidade escura não dando qualquer valor às brilhantes.

Na sequência da dificuldade demonstrada pela empresa Freitas & Dorez Lda., precisamente nesta etapa de fabrico, achou-se por bem investigar um pouco sobre este assunto, nomeadamente o método mais correcto de aplicar o elemento escurecedor, e qual seria esse elemento, bem como o tempo necessário até se obterem as tonalidades pretendidas.

Existem algumas soluções em bibliografia da área [27], contudo as experimentadas são as duas que se seguem, pois pela experiência realizada são reveladoras de um bom acabamento escuro.

↪ Patine Azul a Preto (solução “a”):

- 2,5 g de sulfato de cobre;
- 50 ml de ácido nítrico (concentrado); Foi usado com uma concentração de 65%;
- 950 ml de água.

↪ Patine Cinzento a Preto (solução “b”):

- 100 ml de ácido sulfúrico (concentrado); Foi usado com uma concentração de 98%;
- 15 ml de ácido nítrico (concentrado); Foi usado com uma concentração de 65%;
- 900 ml de água.

Existe ainda um outro patine de escurecimento, listado de seguida, contudo dado que um dos constituintes é o arsénio, uma substância altamente perigosa para a saúde e o ambiente, e dado que se obtiveram bons resultados com as duas primeiras soluções, optou-se por não experimentar esta última dado o elevado risco que acarretava, e devido também à in experiência no manuseamento deste tipo de substâncias. O patine que não foi experimentado pelas razões atrás descritas foi:

↪ Patine Acastanhado – Preto:

- 80 g de óxido arsenioso;
- 40 g de sulfato de cobre;
- 5 g de cloreto de amónio;
- 450 ml de ácido clorídrico (concentrado);
- 500 ml de água.

Na realidade as duas primeiras soluções são relativamente fáceis de obter, não obstante o cuidado que se deve ter, dada a concentração dos ácidos implicados bem como a sua toxicidade. O princípio base deste processo consiste em mergulhar a peça que se quer escurecer, numa destas duas soluções, variando o tempo entre 30 segundos a 4 minutos,

consoante a tonalidade de escurecimento pretendida. A peça a mergulhar deve, depois de polida, ser bem lavada e eliminadas quaisquer gorduras e só depois se poderá mergulhar a peça no banho de patine escurecedora. Ao retirar a peça do banho escurecedor, esta deve ser imediatamente passada por água de modo a remover restos de solução, e deixada a secar naturalmente ou de preferência num ambiente quente, que poderá ser proporcionado por uma mufla ou estufa. Nesta fase, e dado este tom escuro se tratar simplesmente de uma camada superficial não convém esfregar a peça na lavagem, deixando somente que a água escorra por toda a peça, pois correríamos o risco dessa tonalidade sair com facilidade.

Após a secagem completa das peças, e pelo exposto no parágrafo anterior, convém aplicar uma camada protectora de cera ou verniz de modo a fixar este tom e torna-lo duradouro para que não saia com o tempo, pois caso a peça seja novamente polida, o seu aspecto brilhante reaparece sendo eliminado o aspecto escuro. Se após o banho na solução escurecedora, todas as posteriores etapas poderem ser realizadas em ambiente com temperatura controlada, mais facilidade se cria na fixação da cor obtida. As ilustrações seguintes dão um aspecto geral das amostras utilizadas, em bruto sem qualquer tratamento prévio de escurecimento.



Ilustração 81 - Amostra de estanho para repuxamento após já ter passado por algumas etapas de laminagem a frio

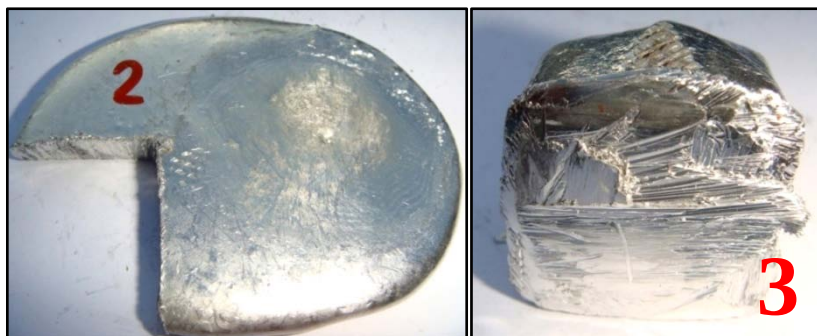


Ilustração 82 – a) Amostra de estanho para usar em fundição centrífuga, fundida e já com os constituintes de liga adicionados; b) Amostra de estanho com um grau de pureza elevada, retirada de um lingote



Ilustração 83 – a) Amostra usada para repuxamento, mas retirada de um lingote e ainda sem qualquer trabalho de laminagem; b) Amostra de estanho de uma empresa concorrente, usada no fabrico de medalhas

As ilustrações anteriormente representadas dão um aspecto geral da superfície das amostras recolhidas. Verifica-se que todas elas apresentam uma cor prateada e são bastante brilhantes, mesmo sem terem sido submetidas a qualquer polimento. As ilustrações 82 b) e 83 a) mostram inclusive a amostra na interface onde foi separada da peça principal.

Na tabela 15 representam-se os ataques químicos efectuados às amostras e a duração dos mesmos, que foram antecipadamente divididas em dois bocados da mesma amostra, por exemplo amostra Ia e Ib, IIa e IIb, e assim sucessivamente, para que se pudessem utilizar os dois ataques com as diferentes soluções (“a” e “b”) em cada amostra de material. Uma nota importante é que dado que as amostras a escurecer serem de reduzidas dimensões, as soluções não foram realizadas na sua totalidade mas sim num quarto do volume total.

Tabela 15 - Tempos de ataques e respectivas soluções utilizadas

Amostra	Solução de ataque	Tempo de ataque [min]
I a	a	3
II a	a	3
III a	a	3
IV a	a	3
V a	a	3
I b	b	2
II b	b	2
III b	b	2
IV b	b	2
V b	b	2

5.4.1 Resultados do escurecimento com a solução “a”

Os resultados obtidos para a solução “a” representam-se nas ilustrações da 84 à 86 e convém contudo ressaltar, que apesar de parecer que na amostra III a solução escureceu a amostra, isso na realidade não aconteceu e é fruto da imagem fotográfica. Na realidade o estanho puro foi atacado, mas não escureceu, ficou sim com um tom cinzento e baço, e um pouco pulverulento (ilustração 85 a)), ou seja ao manusear esta amostra parece que se desprende da mesma uma espécie de pó.



Ilustração 84 – a) Amostra I escurecida com a solução “a”; b) Amostra II escurecida com a solução “a”

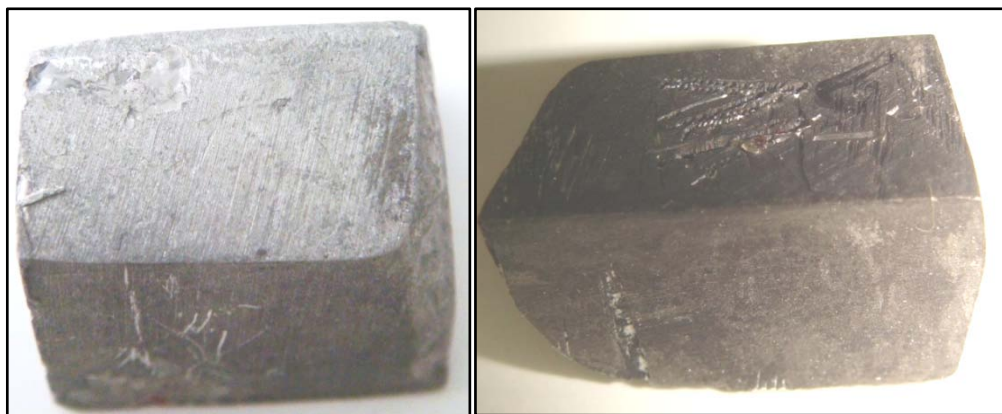


Ilustração 85 – a) Amostra III escurecida com a solução “a”; b) Amostra IV escurecida com a solução “a”



Ilustração 86 - Amostra V escurecida com a solução “a”

Verifica-se pelas ilustrações apresentadas anteriormente que de facto a solução utilizada para o ataque, à base de água, sulfato de cobre e ácido nítrico, cumpriu bem o seu papel, à excepção da amostra III que não escureceu, possivelmente por se tratar de estanho puro. A aptidão das outras amostras para escurecer deve estar relacionada com um dos elementos de liga usados, não o chumbo (pois esse sabe-se que escurece a liga), mas sim o antimónio ou o cobre, ou possivelmente os dois ao mesmo tempo. Normalmente as peças a escurecer podem ter tanto partes lisas como partes em relevo, daí que nas amostras se deixaram alguns lados por polir para verificar o comportamento da patine em ambas as situações.

5.4.2 Resultados do escurecimento com a solução “b”

Os resultados obtidos para a solução “b” representam-se nas ilustrações 87 à 89 e mais uma vez, apesar de parecer que na amostra III a solução escureceu a amostra, isso na realidade não aconteceu e é fruto uma vez mais da imagem fotográfica. Na realidade o estanho puro foi novamente atacado mas não escureceu, ficou com um tom cinzento e baço, e um pouco pulverulento, tal como na solução anterior.



Ilustração 87 – a) Amostra I escurecida com a solução “b”; b) - Amostra II escurecida com a solução “b”



Ilustração 88 – a) Amostra III escurecida com a solução “b”; b) Amostra IV escurecida com a solução “b”



Ilustração 89 - Amostra V escurecida com a solução “b”

Verifica-se novamente que também esta solução é eficaz no papel a que se destina, contudo mais uma vez a amostra III, de estanho puro, volta a não escurecer, ou seja é atacada mas não tem tendência a escurecer como todas as outras. Todas as outras amostras apresentam um tom escurecido bastante razoável, por isso entende-se que a experiência tenha sido bem sucedida.

5.4.3 Resultados do escurecimento com a patine da empresa

Após nova visita à empresa trouxe-se uma peça já acabada (ilustração 90) para experimentar o escurecimento por eles executado, à base de uma tinta de litografia e de uma graxa como fixador. Esta patine é pincelada sobre a peça e depois espalhada com um pano, ou seja o processo de escurecimento pode ser muito bem controlado no que diz respeito ao tom. Contudo depois de seca verifica-se que ao pegar nas peças estas deixam nas mãos marcas escuras da patine e mesmo depois de secas em estufa não marcam tanto mas acabam sempre por marcar. A ideia seria juntar um verniz na patine, de modo a que quando esta secasse já

com o verniz incluído desse um acabamento protector à peça e não sujando aos mãos ao ser manuseada. Na ilustração 90 b) representa-se a peça depois de aplicado o patine de escurecimento utilizado na empresa mas com um verniz já incluído na mistura.



Ilustração 90 - a) Peça em estanho polida; b) A mesma peça que em a) só que com patine de escurecimento

De modo a fixar a tonalidade escura provocada por estas patines tentou-se utilizar também uma cera virgem, mas sem sucesso pois depois de derretida e aplicada na peça, quando secava tornava-se baça e saia facilmente raspando. O aspecto poderia ser comparado ao da cera de uma vela derretida que cai sobre uma superfície.

5.4.4 Conclusões da experiência de escurecimento

Concluindo, entre as duas primeiras soluções apresentadas, não é muito fácil dizer qual a melhor, uma vez que a tonalidade do escuro obtido é muito semelhante. Existem contudo aspectos importantes a reter, por exemplo é que este é um processo que pode facilmente ser implementado na indústria, pois é bastante fácil de executar e os meios necessários não são muito onerosos. Um outro aspecto importante e que se observou é que provavelmente as amostras foram atacadas por tempo em demasia levando a que ficassem demasiado escuras. Com vista a obter o escurecimento desejado, cinzento e não tão negro, seria necessário diminuir os tempos de imersão das amostras, contudo para resultados conclusivos seria necessário efectuar esta experiência em amostras todas iguais, da mesma proveniência e com as mesmas dimensões, e usando diferentes tempos, construindo-se assim um gradiente de tonalidades que se poderiam obter em relação ao tempo de ataque

Em relação ao teste da patine da empresa, obtiveram-se resultados bons ao nível do escurecimento, como se viu na ilustração 90, e chegou-se à conclusão que o verniz adicionado à patine fez com que a peça não marcasse as mãos ao ser manuseada, contudo depois de aplicada a patine é necessário levar as peças a um forno ou uma estufa para esta se fixar à mais facilmente (no caso da peça estudada, o seu tempo no forno foi de aproximadamente 14 horas).

6 Estudo das peças projectadas

Tal como dito anteriormente, pretendia-se estudar algumas peças projectadas por alunos da LDP do IPVC da ESTG que estagiaram no INEGI, nomeadamente porque algumas delas não são exequíveis, ou não conseguem satisfazer o fim para o qual foram projectadas. Como se sabe cada vez mais o design assume elevadas importância na forma como pode capacitar e aumentar a competitividade de um produto e que tem surgido novos produtos concorrentes vindos do oriente a preços muito mais baixos, factor este no qual a empresa não tem possibilidade de competir.

Surgiu assim a necessidade de redireccionar a sua estratégia, apostando assim no design como factor de diferenciação, inovação e desenvolvimento para o qual contribuíram 2 designers ao desenvolver cerca de 20 novos produtos (apresentados nas ilustrações 91 a 97) dos quais 11 já se encontram a ser produzidos. São produtos de linhas contemporâneas e atraentes, produzidos com toda a qualidade e exclusividade que sempre caracterizou a Freitas & Dores Lda., relançando-a assim no mercado, mantendo-a competitiva.

Dá-se como exemplo a peça da ilustração 93 a) da página 99, que foi projectada mas não tinha resistência para suportar as velas devido a limitações de resistência do material. Vai ainda ser estudada uma outra peça para verificar a possibilidade de poder ser usada em conjunto com outras peças iguais, formando módulos interligados. Fez-se também um estudo de uma peça em que um dos lados é pintado, para poder ser utilizada em diversos tipos de ambientes, deixando exposto no lado oposto o estanho (ilustração 91 c)). De seguida apresenta-se o aspecto geral de algumas peças, após modelação no *SolidWorks* (SW) em ambiente virtual, e outras em ambiente real pois já foram produzidas.



Ilustração 91 – a) Peça Bellevalia; b) Castiçal LoveStory; c) Peça Bateau [40]



Ilustração 92 - a) Peça Espiral; b) Peça Cube; c) Peça Synesthesia [40]



Ilustração 93 - a) Peça Tree; b) Peça Symbiose [40]



Ilustração 94 - a) Peça *Estamine*; b) Peça *Fluentia* [41]



Ilustração 95 - a) Peça *Gutta*; b) Peça *Unda* [41]



Ilustração 96 - a) Peça *Carnac*; b) Peça *Pote*; c) Peça *Amphora* [40]



Ilustração 97 - a) Peça Derrame; b) Peça Lágrima; c) Peça Sombrero; d) Peça Verde; e) Peça Nirvana [41]

As peças apresentadas anteriormente fazem parte das 20 projectadas e algumas irão ser estudadas nos próximos capítulos. Para a peça Bellevalia (ilustração 91 a)) tentar-se-á que se torne dinâmica podendo ser combinada com várias peças iguais formando assim um módulo. O castiçal LoveStory (ilustração 91 b)) apresentava problemas estruturais a nível da configuração da sua base que levavam a que quando em uso com uma vela, o castiçal caísse. A peça Bateau (ilustração 91 c)) foi estudada de modo a tentar implementar o processo de pintura na empresa Freitas & Dore, evitando assim que a peça tivesse que ser pintada por outra entidade, o que levava a um consequente aumento do seu preço final. Outra peça estudada foi a Synesthesia (ilustração 92 c)), a qual se pretende mudar o material em que é fabricado o caixilho interior. Também neste projecto se participou na realização das duas peças em poliuretano, que fazem parte da peça Gutta (ilustração 95 a)) e também no fabrico da base em poliéster e mica para a fruteira Simbiose (ilustração 93 b)).

Convém não esquecer que muitas destas peças tiveram o seu grande momento de destaque e exibição ao estarem presentes na CERANOR 2008, um certame internacional que decorre na Exponor, orientado para a casa e a decoração.

Concluindo, muitas das vezes antes de realizar um produto e de o colocar no mercado é necessário materializar essa ideia com a definição das suas características e especificações do produto que se pretende obter. Assim hoje em dia recorre-se muitas vezes à realização de modelos ou protótipos, cuja principal função é analisar, com maior ou menor profundidade, a funcionalidade e, por vezes, o efeito estético do produto projectado, e muitas das vezes pela necessidade de apresentar o produto de imediato, por exemplo numa exposição [27].

Foi esse um dos métodos (a prototipagem) que os designers utilizaram para mostrar as suas ideias à empresa, mas não só com esse propósito, pois como vimos anteriormente a empresa utiliza os protótipos para fabrico de peças mas não os usando só para visualização mas também por exemplo para o fabrico de moldes.

6.1 Estudo da peça LoveStory

Quando se observa o castiçal em questão repara-se que ele é bastante atractivo em termos de design, contudo surge assim, dada a sua configuração, uma questão em termos de equilíbrio. Isto é, a peça LoveStory sem a vela no devido local até se equilibra, mas ao colocar uma vela, o castiçal, dependendo do tamanho da vela pode deixar de estar em equilíbrio e tombar com facilidade.



Ilustração 98 - Castiçal *LoveStory* desenhado por Helder Faria [40]

A questão a resolver é tentar fazer com que o LoveStory esteja sempre em equilíbrio, independentemente do tamanho da vela. Para isso procedeu-se a uma alteração do comprimento da base, e também ao uso de um elemento no interior dos tubos da base, para usar como lastro criando peso adicional e levando a que o centro de massa do conjunto se desloque para baixo e para a direita, para a extremidade oposta à da base da vela.

Para melhor se perceber esta questão apresenta-se a ilustração 99 acerca deste assunto, e sempre que necessário será exibida uma ilustração para melhor se perceber esta questão.

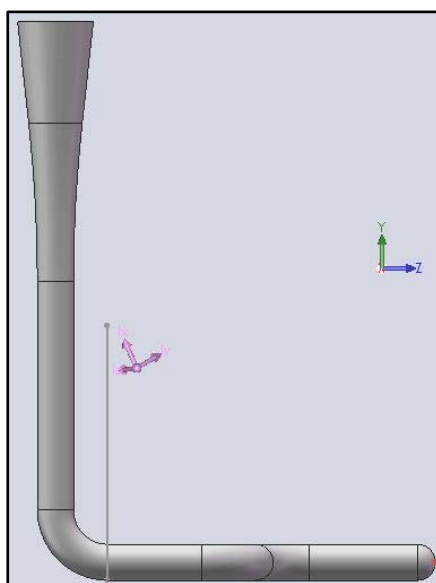


Ilustração 99 - Vista lateral da peça *LoveStory* (sem vela)

Na ilustração 99 existem alguns elementos importantes para o resto do estudo que se vai efectuar e que convém explicar. Sendo assim, o ponto a vermelho na extremidade direita representa a origem do referencial para a peça, estando mais acima o sistema de eixos utilizado.

A violeta representa-se um sistema de eixos colocado no centro de massa da peça. À sua esquerda representa-se uma recta de referência, tangente ao fim da secção recta da base do castiçal na zona de contacto com a mesa de apoio. Assim, pode-se dizer que se o centro de massa estiver à esquerda desta recta, o castiçal não está em equilíbrio, mas caso contrário se estiver à sua direita, o castiçal está em equilíbrio e não tomba. A questão é simples, a partir da recta de referência, o castiçal deixa de ter um apoio na base tendo tendência a rodar em torno do eixo dos xx, este facto deve-se ao facto da base terminar numa superfície arredondada não ficando completamente apoiada. O problema surge então com a colocação de uma vela. Estudou-se este problema tendo como referência uma vela de 35cm de comprimento.

Quando se coloca uma vela de 35 cm no castiçal, o seu centro de massa ultrapassa a recta de referência para a esquerda, estando por isso numa situação de desequilíbrio. Para colmatar esse desvio aumentou-se o comprimento da base em 5 mm, que em nada influencia no design, ficando então o castiçal com um comprimento total, desde uma ponta até à recta de referência, de 180 mm. Na ilustração 100 representa-se o castiçal com a vela de 35 cm e já com a base aumentada em 5 mm, e verifica-se que o centro de massa se encontra precisamente sobre a recta de referência, estando por isso numa situação limite, razão pela qual se vai adoptar também o uso de um lastro vazado no interior da base de modo a criar peso adicional e deslocar o centro de massa para baixo e para a direita.

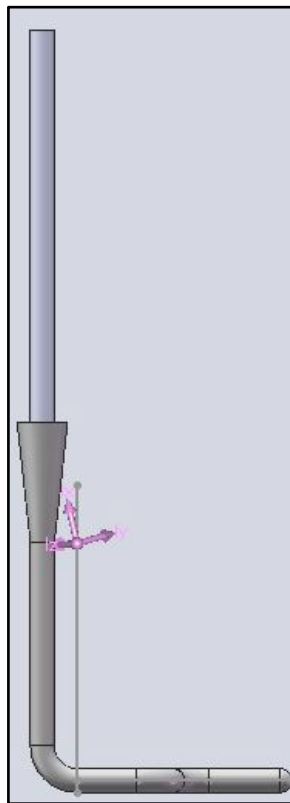


Ilustração 100 - Vista lateral da peça LoveStory, com uma vela de 35cm e sem lastro

Como as velas não são todas de 35cm, podendo ter valores superiores ou inferiores, decidiu-se executar um estudo para que se garanta sempre a posição de segurança do centro de massa, independentemente do comprimento da vela. Esse estudo foi efectuado com velas com um máximo de 100 cm, pois não se verifica a utilização de velas com comprimento superior a este num caso de utilização comum.

O cálculo do centro de massa tornou-se bastante simplificado, pois essa é uma das grandes potencialidades do software de desenho utilizado – *SolidWorks* (SW). Após a peça desenhada estar completamente definida em termos de medidas, pode-se no programa atribuir à peça em questão várias propriedades, entre as quais o material em que é feito, e caso esse não esteja listado por predefinição, podem-se introduzir parâmetros adicionais como por exemplo o peso específico. Assim, com a introdução do peso específico do estanho por exemplo, e com as dimensões do castiçal, o SW faz um cálculo automático de todos os parâmetros geométricos como perímetro, volume, e também do centro de massa.

No caso do estudo com a vela e com o lastro, o processo foi semelhante, com a única diferença de que foi necessário atribuir propriedades novas aos novos materiais adicionados. Assim teve que se introduzir a densidade da cera, a simular uma vela, e também a densidade que foi calculada para o material em que iria se fazer o lastro.

Pensou-se no início em vazar no interior do tubo uma liga de baixo ponto de fusão para criar esse lastro, contudo o preço excessivo deste material não justificava o fim para que ia ser utilizada, ou seja, ia ser para vazar dentro do tubo, só para fazer peso nem sequer ia estar visível ao utilizador. A outra possibilidade que surgiu foi a utilização de resinas termoendurecíveis, utilizando outro material em suspensão para aumentar a sua densidade e essa sim foi a solução adoptada.

Utilizaram-se ao princípio várias resinas das quais consta a folha técnica das mesmas em anexo a este documento, contudo para tornar o processo mais célere e obter resultados mais rapidamente, foi utilizada uma resina de poliuretano de vazamento rápido, que em termos de densidade é muito semelhante a um poliéster ou uma epoxy. Assim escolhendo pelas razões descritas anteriormente, o poliuretano, temos na tabela 16 os resultados da densidade final do fluido para o lastro, utilizando duas suspensões diferentes.

Tabela 16 - Resinas e suspensões utilizadas para o lastro bem como densidade final obtida

Resina	Suspensão	Tempo de cura [min]	Densidade final [g/cm³]
Poliuretano HB R16	Alumina (calcinada FEPA 240)	30	1,59
Poliuretano HB R16	Granalha de aço (G2)	30	3,93

Por observação da tabela 16, verifica-se que a granalha de aço, tal como esperado, leva a valores de densidade superiores aos da alumina, sendo por isso uma boa escolha para ser o lastro do castiçal. A utilização desta resina foi pelo simples motivo de ser de cura rápida

(aproximadamente 30 minutos, aumentando um pouco este tempo neste caso por a resina estar carregada) permitindo obter resultados rápidos no estudo desta peça, a sua temperatura de cura ronda os 40°C. Poder-se-ia utilizar uma resina epoxy tal como dito anteriormente, um pouco mais barata. Essa resina tem um tempo de cura mais elevado aproximadamente de 8 horas, e a sua temperatura máxima de cura ronda os 100°C, não apresentando assim problemas para o estanho.

Fez-se uma simulação em SW introduzindo um lastro dentro do castiçal, com as propriedades encontradas anteriormente, utilizando o poliuretano e a granalha de aço, e chegou-se à conclusão que o peso adicional obtido seria de aproximadamente 225g. Na tabela 17 apresenta-se o preço das resinas e do respectivo endurecedor.

Tabela 17 - Preços das resinas termoendurecíveis passíveis de serem utilizadas

Resina	Preço [€/kg] (Dezembro 2008)	Endurecedor	Preço [€/kg] (Dezembro 2008)
Poliuretano HB R16 (A)	13,87	Poliuretano HB R16 (B)	13,87
Epoxy HB 2001(A)	7,89	Epoxy HB 2001(B)	7,89

Com estes dados pode fazer-se um estudo aproximado do preço final e a quantidade de lastros que se poderiam executar com cada uma das resinas, utilizando somente como suspensão a granalha de aço, esse resultado apresenta-se na tabela 18.

Tabela 18 - Preço final do material para execução de um lastro

Resina + Endurecedor	Proporção	Resina [g]	Endurecedor [g]	Gralha [g]	Total [g]	Preço [€]
Poliuretano HB R16 (A+B)	1/1	30	30	165	225	0,83
Epoxy HB 2001 (A+B)	1/20	30	6	189	225	0,28

Verifica-se na tabela 18 que fazer o lastro em resina epoxy é muito mais económico contudo, tem a desvantagem de, caso se queira uma produção rápida, o tempo de cura ser de aproximadamente 8 horas. Caso o factor velocidade seja o mais importante utiliza-se o poliuretano, um pouco mais caro mas com um tempo de cura de 30 minutos.

Convém não esquecer que a estes preços acresceria o valor da granalha de aço, mas o preço não sairia muito alterado pois a granalha pode ser obtida a partir de sucata de material inutilizado, e assim até se está a contribuir para a reciclagem de materiais. Assim com estes dados e utilizando 1kg de poliuretano por exemplo, conseguiríamos material para cerca de 33 lastros. Caso se utilizasse epoxy, e dado que as proporções não são iguais conseguiríamos na mesma 33 lastros, mas iria sobrar endurecedor, levando a que não fosse necessário encomendá-lo de novo, descendo assim um pouco mais o preço final dos próximos lastros, até que fosse necessário comprar mais endurecedor. Após o vazamento da resina no interior do tubo do castiçal, e depois de curada, obteríamos um ponto para o centro de massa tal como o representado seguidamente na ilustração 101, e simulado em SW.

Pode-se já dizer que por comparação da ilustração 101 com a ilustração 100, constata-se que o centro de massa se deslocou para a direita da recta de referência tal como pretendido, levando à possibilidade de utilizar velas um pouco mais compridas. Foi feito um estudo que se resume numa tabela (19), sobre a posição do centro de massa com a variação do tamanho da vela.

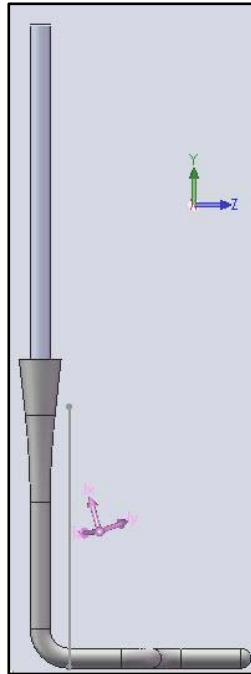


Ilustração 101 - Castiçal LoveStory modelado em SW, com lastro e uma vela de 35cm

Na tabela 19 temos o resultado do estudo e da simulação em SW para velas de diferentes tamanhos, para o castiçal sem vela e sem lastro, para o castiçal com vela de 35cm e sem lastro, e para o castiçal com lastro e várias medidas de vela.

Tabela 19 - Posição do centro de massa na ordenada z em milímetros, para diversas condições

	Sem vela e sem lastro	Vela 35cm e sem lastro	Vela 35cm e lastro	Vela 40cm e lastro	Vela 50cm e lastro	Vela 70cm e lastro	Vela 80cm e lastro	Vela 90cm e lastro	Vela 100cm e lastro
Coordenada eixo z [mm]	174,13	180,00	154,32	158,43	161,01	164,06	165,45	166,75	167,98

Para a vela, e como a cera flutua, a densidade é inferior à da água, mas por motivos de segurança, usou-se um valor muito próximo dos 1000 kg/m^3 , pois assim os resultados aparecem um pouco sobredimensionados como que afectados por um coeficiente de segurança. Na tabela 19 verifica-se que numa das condições propostas, a do castiçal com uma vela de 35cm e sem lastro, estamos precisamente no limite do valor máximo do centro de gravidade (tal com o dito anteriormente), ou seja se a vela fosse mais comprida o castiçal cairia e mesmo nessa situação da iminência de queda, ficaria muito instável. É pouco usual que se utilizem velas com comprimento superior a 1 metro, contudo ainda existem cerca de 12mm de tolerância. No fim obter-se-ia uma peça bonita de design atraente com o seguinte aspecto ilustrado na ilustração 102.



Ilustração 102 - Aspecto real das peças fabricadas, mas criadas em ambiente virtual por SW

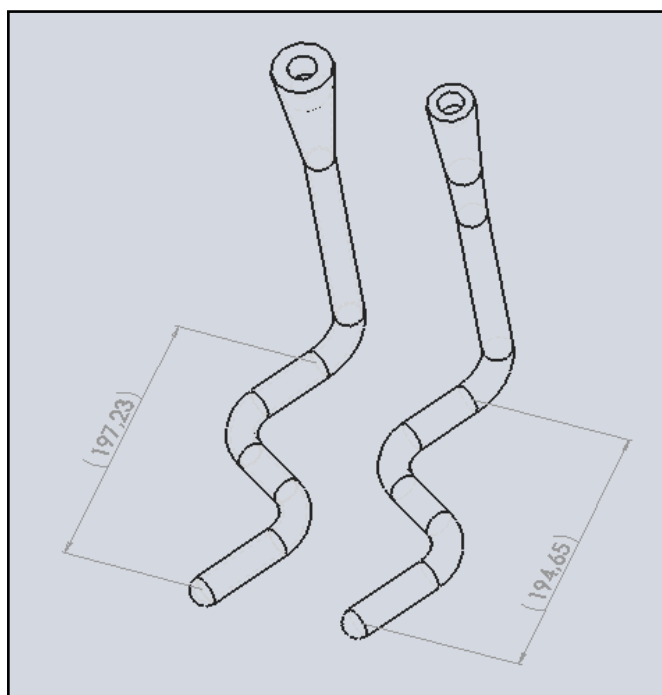


Ilustração 103 - Dois castiçais em comparação

Ao observar a ilustração 103 verifica-se que o novo design introduzido, representado pelo castiçal da esquerda, somente ficou alterado no seu comprimento da base em quase 4 mm (medidos sem ser em nenhum eixo de referência), o que não é relevante para a peça em questão. Este valor é diferente dos 5 mm falados anteriormente, pois esses foram medidos no eixo dos xx, desde a ponta do castiçal até ao fim da zona plana da base, daí serem valores diferentes.

6.2 Estudo da peça Bateau

A peça em questão projectada pelo designer Hélder Faria corresponde à ilustração 104 e já foi produzida pela Freitas & Dorez Lda., contudo surgiu um problema, ou melhor um desafio, que foi a pintura da face interior desta peça.

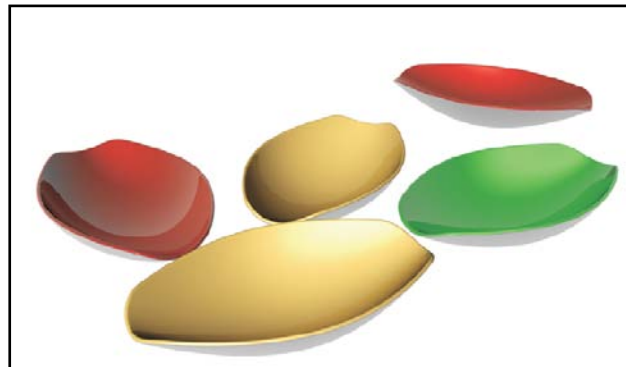


Ilustração 104 - Peça Bateau desenhada por Hélder Faria [40]

A empresa não tem meios suficientes a nível material e humano para proceder à pintura das peças nas diversas cores disponíveis no mercado, facto pelo qual tem que subcontratar outra empresa para que o faça, levando assim a um aumento no custo de produção das peças e consequente aumento no preço do produto final a pagar pelo consumidor. Como o objectivo é que as peças sejam vendidas a um bom preço, este estudo recai assim por tentar simplificar ao máximo o processo de pintura de modo a que possa ser implementado na empresa sem grandes custos.

Através de informações e contactos com alguém bastante experiente em pintura, chegou-se à conclusão que antes de mais, o estanho não precisa de nenhum procedimento em especial para ser pintado. Pode ser pintado como qualquer outra peça em metal ou outro material, necessitando somente de uma pequena lixagem na face a pintar com uma lixa de granulometria média, por exemplo 400, seguida de uma lixagem com uma lixa de água de granulometria muito fina, para deixar a superfície sem riscos. É também necessário aplicar um primário sobre a peça que não é mais que uma tinta acrílica de cor branca que vai servir para omitir ou atenuar imperfeições da superfície da peça. Este primário deve ser dado o número de vezes suficiente de modo a diminuir o contraste que a tinta irá provocar sobre eventuais defeitos existentes na superfície do objecto. A tinta demora cerca de 30 a 45 minutos a secar contudo numa estufa estes tempos ficam reduzidos. Nas peças estudadas, umas simples chapas de estanho, o processo foi executado tal como descrito anteriormente. Uma primeira lixagem inicial com uma lixa de granulometria 400, depois uma lixagem com a lixa de água para remover os riscos, seguida de 2 aplicações de primário e duas aplicações de cor.



Ilustração 105 - Peças de estanho depois de pintadas

As cores experimentadas foram o azul, o verde e o vermelho tal como se observa na ilustração 105. O acabamento com que fica a peça a nível de brilho da tinta é suficiente, não sendo necessário aplicar qualquer verniz, contudo durante a pintura chegou-se a uma conclusão bastante importante, que é o facto de que é necessária bastante experiência para se obter uma peça bem pintada, que fique com um bom acabamento de pintura e sem marcas na superfície. Notou-se essa carência de experiência quando se comparou as peças verde e azul, pintadas por mim, e a peça vermelha pintada por uma pessoa bastante experiente na arte. As peças podem contudo ser finalizadas com uma ou duas camadas de verniz.

As tintas utilizadas foram em spray, da marca *Pluricolor*, demonstrando assim desde já que esta tarefa consegue ser executada sem nenhum tipo de aparelhagem especial. Na utilização do spray, a lata deve ser bem agitada durante cerca de 30 a 60 segundos para que a tinta fique bem misturada e uniforme, o mesmo se aplica ao primário. A aplicação deve ser feita com a lata levemente inclinada, a cerca de 20 a 30cm da superfície a pintar e em movimentos longitudinais á peça, da esquerda para a direita e vice-versa até a peça estar completamente coberta de tinta. Depois de cerca de 30 a 45 minutos a secar à temperatura ambiente, ou menos caso as peças se encontrem numa estufa de pintura, aplica-se a segunda de mão e a peça está finalmente pronta. Apesar das latas de tinta serem relativamente baratas, cerca de 2,50€ (preços relativos a Dezembro de 2008) por lata de 250ml, estas acabam por se tornar caras caso seja para uma produção em grande série. Se assim for e se verificar uma produção em grandes séries, compensa o investimento num sistema de pintura, aproveitando a rede de ar comprimido da empresa. Assim o material necessário fica reduzido a um filtro à saída do tubo de ar comprimido a utilizar, para que a humidade não passe para a tinta e a estrague, é necessária uma pistola ou aerógrafo com bico de 0,5 ou 1mm, que quando ligado ao ar comprimido vai produzir uma espécie de spray, e um reservatório pequeno para ligar à pistola e onde se coloca a tinta.



Ilustração 106 - Pistola e filtro para utilizar em pintura à pistola [42]

Na ilustração 106 estão representados os dois equipamentos fundamentais caso já exista uma rede de ar comprimido na empresa. O investimento total nestes dois objectos anda aproximadamente entre os 150 e 250€ (preços de Dezembro de 2008) dependendo da marca que se compre. Depois é só comprar as tintas, podem ser por exemplo tintas sintéticas que depois serão dissolvidas com um pouco de diluente. A partir de algumas peças fabricadas já se começa a ter retorno do investimento efectuado, isto porque com relativamente pouca tinta se conseguem produzir imensas peças e a cadência de produção é elevada, não só pelo método em si, mas depende um pouco de quem está a executar a pintura. Um aspecto importante reside no facto da tinta não precisar de nenhum acabamento posterior. A *Rolacor* é uma empresa que vende a tinta em pequenas quantidades (maior parte das empresas existentes utiliza como mínimo um litro), como por exemplo 250 ml ou menos, para que o cliente não tenha que comprar tinta sem ter necessidade. Assim se este processo fosse implementado poder-se-ia comprar primeiro uma quantidade pequena de tinta e fazer um estudo para ver quantas peças se conseguiriam pintar. Basta comprar as 3 cores primárias e a partir daí realizar todas as cores possíveis.

Concluindo sobre a peça em questão, o desafio não foi tão grande como o LoveStory, contudo é na mesma uma questão importante, pois caso a empresa consiga implementar a pintura nas suas instalações consegue poupar sempre em relação a mandar pintar a outra empresa. Poupando um pouco de cada vez vai-se ganhando capital para investir por exemplo no design de novas peças ou até mais importante, tentar reduzir um pouco o preço final das peças, tornando-o mais atraente e apelativo para o cliente.

6.3 Estudo da peça Synesthesia

Esta peça mais uma vez desenhada pelo designer Hélder Faria, tal como o próprio indica, combina uma série de sensações visuais através das diversas formas de utilização e dos materiais utilizados, como se verifica na ilustração 107 [40].

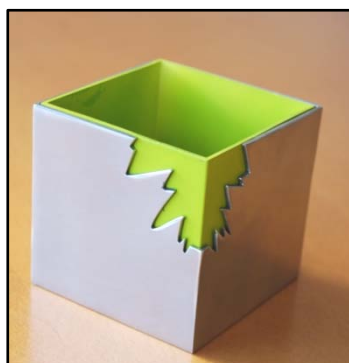


Ilustração 107 - Peça Synesthesia criada por Hélder Faria

A peça ilustrada anteriormente foi projectada para utilizar só com o módulo em estanho, ou usando um interior colorido para contrastar com outras cores no ambiente em que se inserisse. Como diz Hélder Faria, para simplificar o processo de fabrico da parte interior, utiliza-se um

perfil quadrado de alumínio que pode ser cortado na altura pretendida, evitando assim soldaduras e processos de quinagem desnecessários e dispendiosos [40].

Aparecem aqui contudo uma vez mais alguns pontos que poderão ser aperfeiçoados, levando a um aumento do lucro da empresa e da sua produtividade, isto porque uma vez mais, a empresa poderia comprar o alumínio a outra entidade, no perfil pretendido e cortá-lo na própria empresa, o que não seria de todo dispendioso, contudo aparece aqui outra vez a questão da pintura. É necessário mandar pintar (lacar) o alumínio pois a empresa não apresenta essa possibilidade. Caso se implementasse na empresa o processo de pintura para fabricar a peça anterior, certamente seria viável pintar também o perfil de alumínio lá, contudo apresenta-se uma proposta mais arrojada e inovadora que no seguimento da ideia do Hélder Faria vai conjugar diversos materiais utilizados e diversas cores.

A ideia é então construir um protótipo do elemento interior da peça, em SL, e depois produzir a partir desse protótipo um molde em silicone. Depois de ter o molde em silicone faz-se a experiência de vaziar uma resina poliéster (por ser a mais barata) misturada com diferentes óxidos (ver tabela 20) para dar cor, e pode-se dizer que a imaginação não tem fim porque além das cores principais dos óxidos, estes podem ser misturados para criar cores compostas. Consegue-se assim obter um perfil para o interior da peça bastante barato pois em produção, já com o molde executado e tudo, o poliéster custa cerca de 5 €/kg (preços de Dezembro de 2008) e os óxidos para dar cor são muito baratos existindo óxidos de muitas cores, e até corantes líquidos, mais fáceis de misturar, podem também ser utilizadas não cores mas suspensões de outros materiais como por exemplo serrim como se pode ver mais adiante na ilustração 112 h) (página 115). A peça é para fins ornamentais, contudo por acidente, poderão ocorrer danos e a resina não apresenta muita resistência, por isso põe-se a possibilidade de utilizar partículas em suspensão na resina como pó de alumínio ou alumina para a tornar mais resistente contudo não é imperativo.

Tabela 20 - Preços dos óxidos utilizados como corantes

Produto	Marca	Preço por kg [€] (Dezembro de 2008)
Óxido Titânio Rutilo	Bayer CX25	4,07
Óxido de Ferro Amarelo	Bayer CX20	4,50
Óxido de Ferro Verde/Belga	Bayer CX25	5,60
Óxido de Ferro Vermelho	Bayer CX25	2,30
Óxido de Ferro Azul/Belga	Bayer CX25	4,60
Óxido de Ferro Castanho/Belga	Bayer CX25	4,10
Óxido de Ferro Preto	Bayer CX25	3,00

No seguimento deste estudo foram feitos testes com misturas de múltiplas cores, tonalidades e aspectos que se poderia conferir ao caixilho, e tal como dito anteriormente, à excepção por exemplo de elementos de suspensão de grande dimensão que não se conseguem vaziar no molde, quase todas as ideias podem ser concretizadas. Desde o verde, ao castanho, azul e amarelo, laranja e vermelho como se pode ver na ilustração 108, com pintinhas brancas de óxido de titânio ou alumina e com areia, podem-se produzir os mais variados efeitos estéticos finais.



Ilustração 108 - Múltiplas cores obtidas nos ensaios com a resina

Após os testes de cor finalizou-se o protótipo do caixilho, tendo este sido submetido a umas operações de acabamento, pois quando sai da máquina de SL, ainda vai a curar numa câmara de UV levando depois um banho em álcool. A resina curada apresenta algumas imperfeições e pode até apresentar alguns empenos. Foi então lixado o protótipo levemente com uma lixa de pequena/média granulometria (400), e depois com uma lixa de água que é uma esponja abrasiva mas de granulometria muito fina que deixa a peça sem riscos. O ideal depois destas lixagens seria dar um primário à peça para que depois ao fazer o molde as peças que originasse saíssem brilhantes e quase sem necessidade de serem acabadas, contudo depois de se tentar pintar o protótipo duas vezes chegou-se à conclusão que era bastante complicado pois a geometria impedia que se conseguisse controlar bem o fluxo e a secagem de tinta no interior do caixilho. Assim antes de colocar na caixa de moldação para ser vazado o silicone, o protótipo foi muito bem polido para eliminar restos de tinta e marcas e para ficar com uma superfície bastante lisa e perfeita.

Para fazer o molde construiu-se uma caixa de madeira onde foi colocado o protótipo, e executou-se um macho também em madeira para colocar na parte oca da peça, pois assim será mais fácil proceder à desmoldação do protótipo depois do silicone ter curado, e evitando assim usar silicone em excesso desnecessariamente. Se em vez do macho, o oco fosse preenchido de silicone seria mais complicado desmoldar o protótipo pois o silicone exerceria muita pressão em todas as paredes interiores da peça, não dando nenhuma folga para ser pressionado.

Pesou-se o silicone utilizado, que foi um HB FLEX RTV2 T4 S A + B de adição (cuja ficha técnica pode ser consultada em anexo) e juntou-se ao catalisador numa proporção 1/10, procedendo-se à degasificação da mistura numa câmara de vácuo. Esta degasificação não costuma demorar mais de 1 a 2 minutos contudo depende bastante da pressão atmosférica do dia, da quantidade a degaseificar e também do tamanho do recipiente onde se está a proceder a esta tarefa. Após realizada esta tarefa o silicone foi vazado na caixa onde se encontrava o protótipo e foi deixado a curar por um dia. Depois de curado o silicone, tirou-se o molde da caixa em madeira e definiu-se o plano de apartação.



Ilustração 109 - Molde em silicone da peça a produzir, já cortada pelos seus planos de apartação

Esse plano de apartação permite retirar do interior do molde o protótipo. Abriu-se então o molde em dois lados (ilustração 109) das faces laterais do caixilho, para permitir ajudar à sua retirada com as mãos. Como o protótipo ficou com a face inferior encostada á caixa de madeira, este lado vai ficar com um bom acabamento, ao contrário da face oposta, na qual se efectua o vazamento (em aberto) e que terá que ser depois lixada. Basta agora fechar o molde muito bem pelos planos de apartação, utilizando um pouco de fita-cola para que fique bem unido, e como se utilizou uma faca com estrias, basta simplesmente alinhá-las correctamente para que se possa começar a utilizar o molde para fazer peças. O vazamento fez-se em aberto directamente para as cavidades do molde sem necessidade de alimentadores ou outros canais, tendo somente o cuidado de ir vertendo a resina sempre na mesma cadência para que esta se espalhe uniformemente pelas cavidades e não forme bolhas de ar inconvenientes, convém deixar um pouco de resina acima do limite superior do molde (ilustração 110 e 111), pois esta ao curar sofre contracções e se não for deixado esse excesso de resina, podem resultar peças com medidas inferiores às adequadas de projecto. É precisamente nesta face (ilustração 110) onde fica o excesso de resina, que é preciso fazer a, lixagem falada anteriormente, para remover o excedente de resina.

Depois de curada a resina dentro do molde, volta-se a abri-lo pelos planos de apartação, retira-se a peça já produzida, limpa-se o molde com álcool para eliminar a gordura das resinas e a sujidade e realiza-se novo vazamento. Entretanto a peça retirada vai para uma etapa de pós cura num forno a 80°C, durante cerca de aproximadamente 60 minutos. Esta pós cura serve para ajudar na cura total da resina e evitar empenos. Caso se estivesse a utilizar poliéster, a cura serviria também para eliminar o estireno que provoca o cheiro desagradável do poliéster, contudo nesse caso o tempo de pós cura teria de ser aproximadamente 3 horas. Com este molde pensa-se conseguir produzir uma pequena série de peças até que este se comece a degradar, dando origem a peças defeituosas e não nas condições em que se deseja e com fraco acabamento superficial.

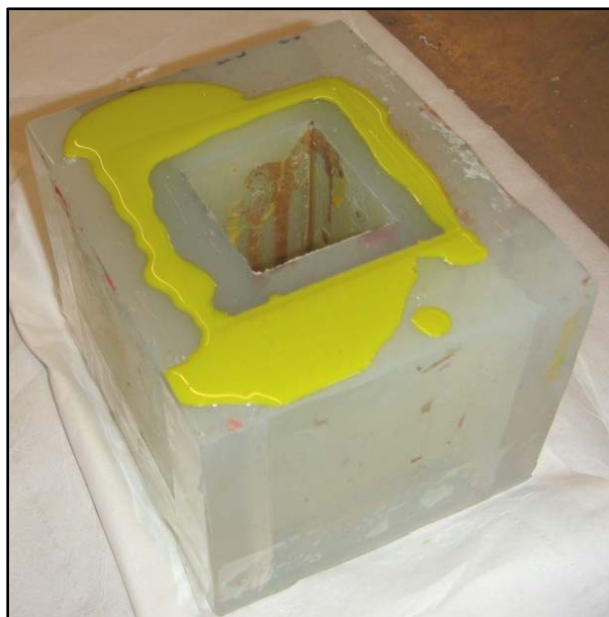


Ilustração 110 - Molde do caixilho, cheio de resina acabada de vaziar



Ilustração 111 - Outra vista do molde preenchido, onde se consegue localizar através da transparência se o molde está bem fechado e se não se formaram bolhas de ar

O molde de silicone como se sabe tem um tempo de vida muito reduzido, pois a resina e os agentes catalisadores vão corroendo a sua superfície, por isso caso a Freitas & Dores Lda. decida implementar este método poderá fazê-lo recorrendo a um molde em aço maquinado, realizado a partir de um protótipo perfeito ou de uma peça já acabada, que imprime ao molde uma excelente qualidade de acabamento que sairá em todas as peças por ele produzidas.

Os resultados obtidos foram muito bons, sendo produzidas várias peças, em várias cores e com vários carregamentos (ilustração 112), saindo estas do molde já com muito bom acabamento. Como se observa na ilustração seguinte, o caixilho feito em resina fica bastante bonito e com cores e aspectos bastante atraentes.



Ilustração 112 - Miríade de caixilhos obtidos: a) amarelo; b) azul bebé; c) amarelo torrado; d) preto; e) dourado; f) amarelo escuro; g) verde água; h) carregado com serrim; i) verde alface; j) violeta; l) vermelho; m) azul

O uso de resinas abre um cenário bastante abrangente em função das possibilidades de criar múltiplas cores, composições, etc., alargando assim os objectivos do designer ao projectar esta peça. Isto porque ao vazar o caixilho podem não ser utilizadas cores mas por exemplo fibras de algum material tipo sisal ou fibras de coco, pequenas partículas coloridas, grãos finos de areia etc., ou até serrim tal como foi utilizado num dos caixilhos produzidos, dando à peça final um ar mais exótico com múltiplas possibilidades de combinação, ao gosto do cliente, permitindo até que este personalizasse o caixilho ao seu gosto dando à peça um toque mais pessoal, pois mais uma vez se pode ir de encontro ao gosto de cada cliente em individual, tornando assim a peça em questão um objecto único, com poucas possibilidades de se encontrarem com facilidade peças iguais.

No estudo desta peça deu-se privilégio mais uma vez ao uso de uma resina em vez do alumínio, pois assim impede-se o uso de dois metais na mesma peça, um por assim dizer nobre e outro banal e ainda por cima pintado. Outra razão para o uso das resinas é que estas acabam por ser uma espécie de novidade neste tipo de indústria permitindo, tal como dito anteriormente, obter cores e aspectos que com o alumínio nunca se conseguiria, isto no caso dos carregamentos com que podem ser feitos os caixilhos. Na ilustração 113 apresentam-se alguns desses caixilhos já montados na original peça em estanho.

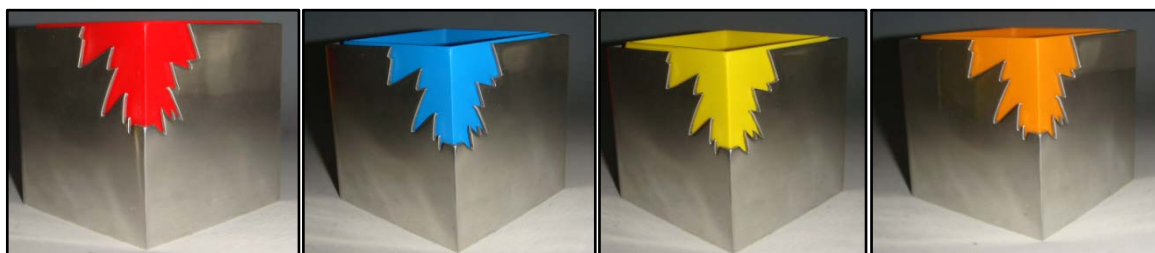


Ilustração 113 - Caixilhos em resina montados na peça original de estanho

6.4 Estudo da peça Simbiose

A próxima peça a ser estudada (ilustração 114) resulta da conjugação de diferentes materiais e processos produtivos. O prato é produzido em estanho por repuxamento, ao passo que a base é feita em resina polimérica carregada por um outro material à escolha como pedra, areia, mica, etc., e vazada num molde [40]



Ilustração 114 - a) Fruteira Simbiose b) Diferentes composições Fruteira/base [40]

De início pensou-se desenvolver 5 tipos de bases diferentes bem como 5 tipos de pratos, levando à possibilidade de pelo menos 25 fruteiras diferentes, tornando esta peça num artigo bastante versátil. Para a execução da base nas instalações do INEGI, recorreu-se à SL para execução de um protótipo de onde foi obtido posteriormente um molde (pelos processos já descritos anteriormente) em silicone. HB FLEX RTV2 T4 S A + B de adição. Optou-se por carregar a resina polimérica a ser vazada com mica (ilustração 115), obtendo-se os resultados que se seguem.



Ilustração 115 - Mica com a qual foi carregada a resina para o fabrico da base da fruteira

A resina utilizada foi um poliéster pré acelerado – Norsodyne B71731 AL (cuja ficha técnica se encontra em anexo), ao qual só é necessário adicionar um catalisador (1,2%). Assim utilizaram-se cerca de 500g de resina e 6g de endurecedor para um carregamento de aproximadamente 300g de mica. Antes de ser vazada a resina foi submetida a vácuo para eliminar possíveis bolhas de ar e como fica pouco fluida porque o vácuo acelera o processo de cura, ao ser vazada foi preciso retirar algumas bolhas de ar manualmente. Esta resina cura em aproximadamente 30 minutos contudo tem um pequeno inconveniente que é o facto de ter um cheiro muito activo, antes de ser misturada e mesmo depois de misturada e depois da cura, e

se nada for feito este odor pode demorar meses a desaparecer. Para que isso não aconteça, Tal como descrito anteriormente, procede-se a uma pós cura de cerca de 3 horas a 80°C num forno, de modo a remover todo o estireno da peça, agente responsável pelo cheiro muito activo do poliéster. Apresenta-se na ilustração 116 a) o protótipo que deu origem á base a ser fabricada e na 116 b) uma base acabada de ser vazada e já em processo de cura.



Ilustração 116 – a) Protótipo da base da fruteira; b) Base da fruteira já vazada no molde e em processo de cura

O poliéster utilizado custa cerca de 5 €/kg (preços de Dezembro 2008), e pela quantidade utilizada, 1kg, conseguem-se realizar somente duas bases, não contando com o preço da mica nem da mão-de-obra pode-se dizer que se obtém cada base por aproximadamente 4 a 5 €, preço a juntar ao valor final da peça. Após a pós cura a peça necessita de um posterior trabalho de acabamento, como a lixagem para tornar a peça lisa e uniforme, pois como o molde é aberto e cheio até cima, esta superfície fica um pouco irregular (ilustração 117) em comparação com a posterior em contacto com o molde, e é necessário também arredondar as zonas circulares, bem como um envernizamento para a proteger e dar brilho.



Ilustração 117 - Peça obtida, já desmoldada, curada e pós curada

Após os procedimentos de acabamento a base fica pronta a ser colada à fruteira, processo que é feito utilizando uma cola que é activada por raios UV. Finalmente a peça final obtida é novamente polida, desta vez somente a parte em estanho para ficar definitivamente pronta a ser comercializada. Foi utilizado este método pois estava em causa o fabrico de somente 3 bases, pois como se sabe o molde de silicone é utilizado para pequenas séries, ou então para executar algumas peças de índole experimental.

Caso a empresa optasse por fabricar esta base nas suas instalações, seria necessário fabricar um molde em aço maquinado, isto porque, após vazamento e ao ser desmoldada a peça sairia já com um acabamento muito bom devido ao molde em aço quase não necessitando de nenhum acabamento posterior. Para se evitar a remoção das bolhas de ar através de vácuo, e uma vez implementado este fabrico para grandes séries, não seria má ideia fazer estas bases por injeção pois uma vez que a cura da resina é rápida, poder-se-ia obter uma grande cadência diária de peças.

Um pequeno reparo a fazer no uso da injeção, é que neste caso os tubos de ligação do depósito à peça tornam-se por assim dizer consumíveis, isto é, só podem ser utilizados por uma peça, depois são para deitar fora, e é necessário muito cuidado com o dispositivo de pressão, pois imediatamente após o vazamento estar completo devem-se cortar os cabos de alimentação de resina à peça de modo que não percam a pressão, e encher os tubos do dispositivo de injeção com acetona, para que a resina não cure no seu interior tornando o equipamento inutilizável.

Conclui-se dizendo uma vez mais que esta é uma peça em que ao ser implementado este método de fabrico, através de resinas com cores ou carregadas, voltamos a dar ao cliente oportunidades de escolher uma base à sua escolha dentro das possibilidades da empresa, pois esta, após ter o molde em aço, poderá demorar cerca de umas horas a finalizar uma base.

Nesta peça foi utilizada mica para fazer o carregamento da resina, contudo no INEGI existe a possibilidade de serem executadas peças com diferentes aspectos visuais como se demonstra na ilustração 118, contudo além dos apresentados existem muitos mais.



Ilustração 118 - Alguns tipos de acabamentos possíveis no INEGI a) pedras arredondadas em tons de cinzento; b) pedras com um tom rosáceo; c) bocados de cortiça; d) bocados de gravilha de granulometria muito fina; e) coco; f) sisal.

6.5 Estudo da peça Bellevalia

A jarra Bellevalia, representada na ilustração 119, inspira-se nas flores de jacinto, de formato tubular. Consiste num pequeno tripé, ligeiramente inclinado, encimado por um tubo de vidro (tubo de ensaio) que permite a deposição de uma flor. A base de estanho será produzida em moldes de centrifugação [40]. Este objecto foi inicialmente pensado como um módulo que poderia ser articulado de maneiras diferentes, utilizando para isso várias bases em simultâneo. Após algumas semanas a estudar este assunto chegou-se a duas soluções um pouco distintas mas com a mesma função, de poder articular várias jarras individuais, formando um único módulo.



Ilustração 119 - Jarra Bellevalia

As duas soluções estudadas foram a primeira, a criação do módulo ligando as diferentes bases através de uma peça de ligação e a segunda, fazer a ligação através de ímanes colocados nas três bases de apoio. Ambas as soluções implicaram pequenos redesenhos na peça original, mas muito ligeiros nunca alterando a sua forma básica original.

6.5.1 Execução do módulo através de uma peça extra (anel) de ligação

A peça original Bellevalia quando foi pensada era para ser executada como sendo uma peça só, em que as tampas da base eram criadas separadamente e depois soldadas ao corpo, o que após polimento dava a sensação de ser uma peça única com um excelente acabamento. Contudo para a tornar modular é necessário que as tampas da base não sejam fixas permanentemente, isto é tem que ser somente encaixadas, para poderem ser retiradas em qualquer altura de modo a combinar diversas jarras diferentes, ou colocadas de novo no lugar caso seja necessário tapar alguma base que não esteja ligada.

Assim as primeiras alterações feitas foram à base em si e à tampa, criando um rasgo circular na base com cerca de 5mm de profundidade, como se constata na ilustração 120 rodeado a laranja.

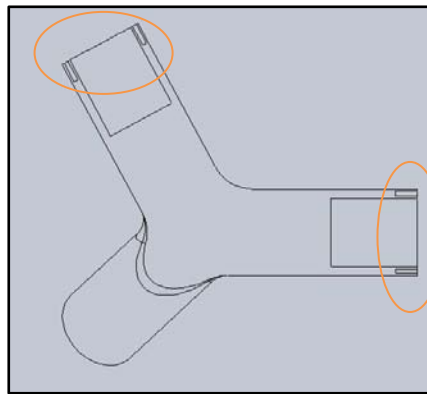


Ilustração 120 - Base da Bellevalia, parcialmente em corte, com o rasgo de 5 mm na zona de encaixe das tampas

Para que o encaixe fosse possível, foi necessário realizar nas tampas um aumento circular com uma altura de 5 mm que encaixasse perfeitamente na base, quando a jarra estivesse a ser utilizada individualmente, ou nas bases que não estivessem ligadas. Assim a tampa da base ficou com o aspecto representado na ilustração 121.

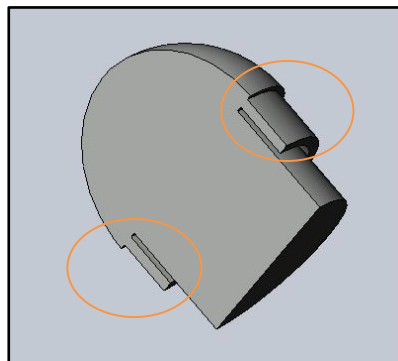


Ilustração 121 - Tampa das bases da Bellevalia, em corte, onde se verifica o aumento de uma zona circular de 5 mm

Aproveitando o facto de a base ter o rasgo de 5 mm, optou-se por fazer a ligação entre as diversas jarras através de uma peça extra, um anel circular com 10 mm de altura (ilustração 122), que encaixaria ora na base de uma peça ora na outra, nos rasgos criados para esse efeito, levando à união entre elas. Essa peça de ligação não teria que ser em estanho, mas poderia ser em outro material como por exemplo alumínio ou até um polímero, para tornar a peça mais económica uma vez que esta peça não ficará visível.

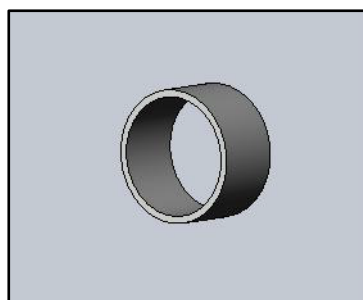


Ilustração 122 - Peça que irá fazer a união entre duas jarras diferentes

Na ilustração 123 apresenta-se esquematicamente o modo como iria ser efectuada a ligação entre 2 bases, estando a zona de união rodeada a laranja.

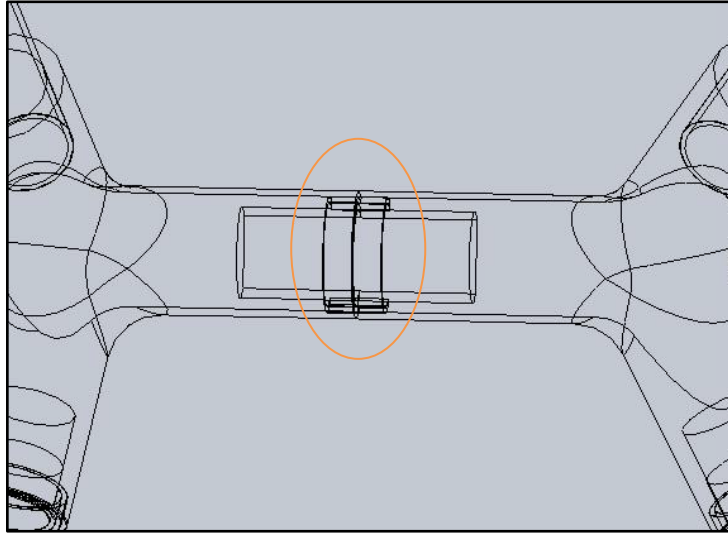


Ilustração 123 - Esquema da união entre as peças realizada através do anel de ligação

Com 3 peças de ligação, poderíamos ter uma outra jarra acoplada em cada uma das bases, formado assim um módulo com um total de 4 jarras, que poderia ser desmontado ou trocado de posição facilmente.

6.5.2 Execução do módulo através de ímanes

Esta ideia surgiu ao observar um jogo existente no mercado e destinado às crianças, em que partindo de peças com diferentes geometrias, elas poderiam obter qualquer composição de peças, pois cada uma tem nos seus vértices ímanes que permitem que estas se liguem umas às outras. Pensou-se que se poderia fazer o mesmo com a jarra em questão, tomando em considerações alguns aspectos importantes sobre este mecanismo. Como se sabe um íman tem sempre dois pólos, e por mais que se divida continuará a ter sempre esses dois pólos. Os pólos denominados por exemplo por positivo e negativo atraem-se opostamente, isto é o pólo positivo é atraído pelo negativo e vice-versa ao passo que pólos iguais se repelem. Assim, utiliza-se a mesma base utilizada na anterior solução, somente com a diferença que agora terá no seu interior um íman colado, de formato cilíndrico com cerca de 15 mm de altura. A tampa, essa, sofreu alterações, tendo-lhe sido retirado material do centro que impediria que esta fosse colocada na base, pois agora com a colocação dos ímanes não há espaço para a entrada de uma tampa como a representada na ilustração 121, manteve-se contudo o aumento circular de 5 mm pois esta tampa irá encaixar na nova base da mesma forma que a anterior. A nova tampa ficou assim com o seguinte aspecto da ilustração 124.

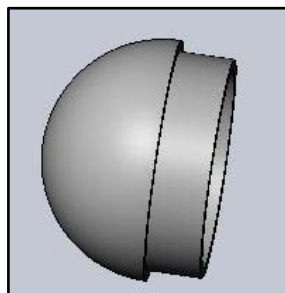


Ilustração 124 - Aspecto da tampa a utilizar neste tipo de montagem

Decidiu-se que a base (ilustração 125) teria dois dos ímanes virados para o exterior com o pólo negativo e o outro com o pólo positivo, pois se todas as peças forem fabricadas assim, cada jarra tem sempre a possibilidade de ser combinada. Nunca de devem utilizar os mesmos pólos todos virados para o mesmo lado pois assim levaria a que as jarras não se atraíssem mas pelo contrário se impelisses impedindo a formação do módulo. A tampa como não tem qualquer íman, pode ser ligada normalmente a cada uma das bases encaixando no rasgo da base que se manteve, não tendo interferência no íman. Sabe-se que esta ligação não é tão robusta como a solução anterior contudo caso a atracção dos ímanes seja bastante forte consegue-se uma ligação bastante boa. Rodeado a laranja na ilustração 125 visualiza-se o compartimento onde ficará o íman.

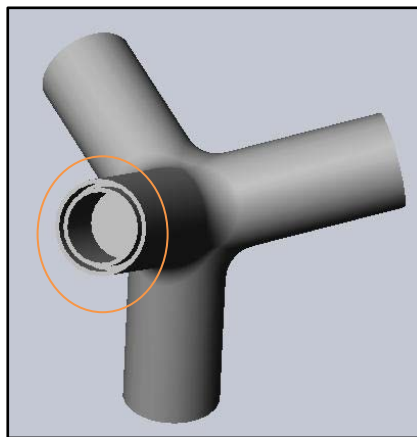


Ilustração 125 - Aspecto da base, com o casulo para inserir o íman e o rasgo para encaixe da tampa

Tanto numa solução como noutra, o produto final teria um aspecto semelhante ao representado nas ilustrações 126, 127 e 128. Na ilustração 126 representa-se o aspecto que na realidade teria a ligação entre os módulos (rodeada a laranja).

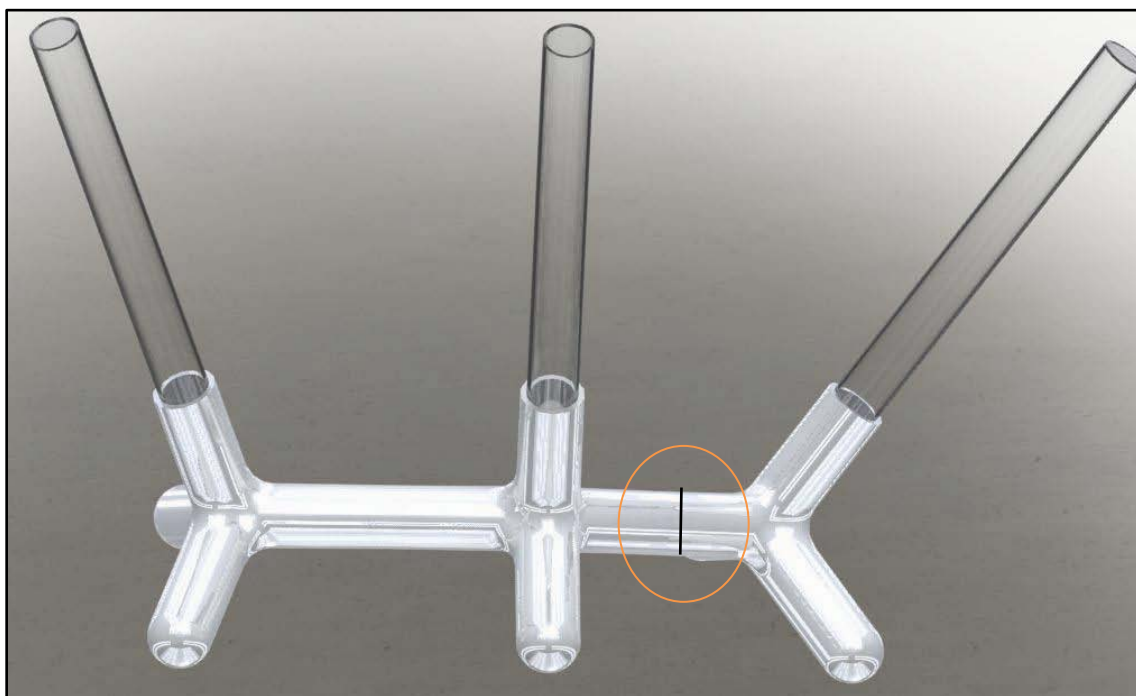


Ilustração 126 - Aspecto final de qualquer uma das montagens, vista de frente



Ilustração 127 - Vista lateral da montagem do módulo

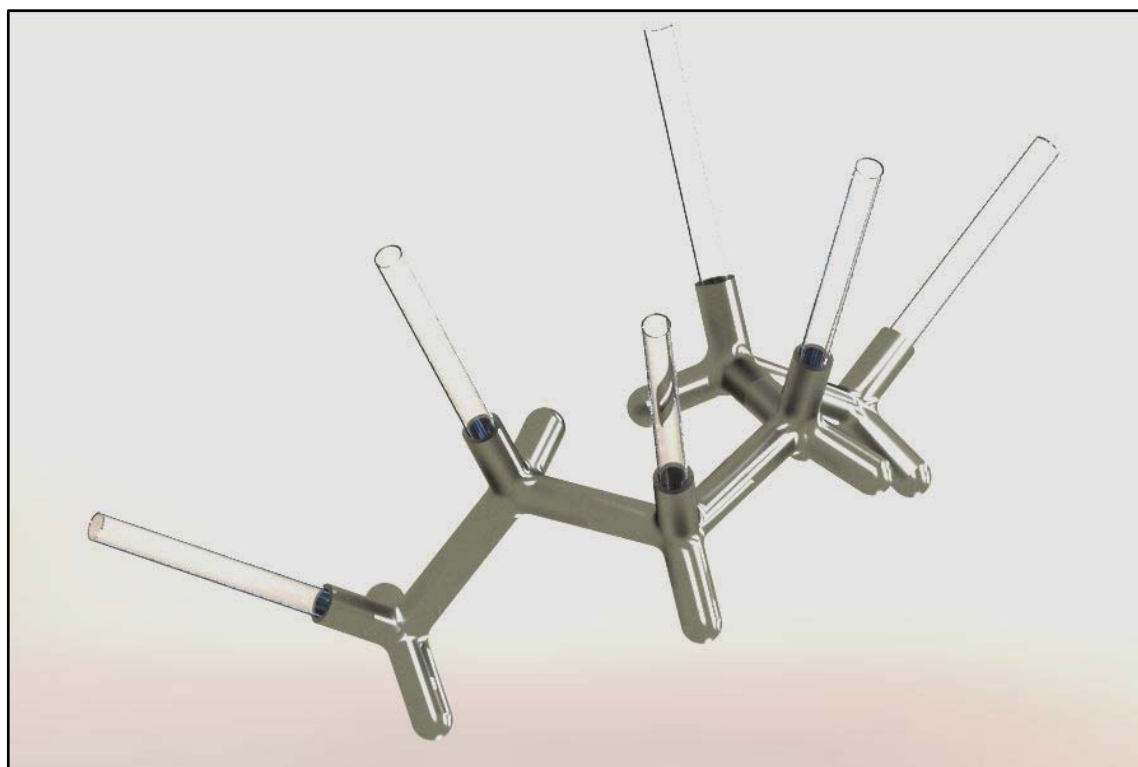


Ilustração 128 - Montagem do módulo Bellevalia com 6 bases

Como pequena conclusão pode-se dizer que a peça final não ficara com o aspecto a 100% do representado nas ilustrações 126, 127 e 128, pois vão ser visíveis sempre as zonas de ligação entre as peças (uma dessas zonas de ligação está representada na ilustração 126 rodeada a laranja) pois é algo inevitável. Para que a ligação não fosse visível a peça teria que ser fabricada assim desde o início, soldada e depois polida para retirar as marcas visíveis, contudo perderia assim a capacidade modular. Assim com estas soluções, permite-se que o cliente compre o número de jarras individuais que desejar, criando o seu próprio módulo e desfazendo-o em peças individuais sempre que assim desejar, o que com um módulo feito de fábrica seria impossível levando à destruição da peça.

6.6 Estudo da peça Gutta

A peça Gutta, representada pela ilustração 95 a) (página 100), tem dois componentes que são fabricados em resina de poliuretano. Esses componentes são a pinha no centro da fruteira e o anel que a rodeia num plano inferior.

Tal como algumas das peças realizadas anteriormente, também estas duas foram primeiramente criadas por RP, sendo depois feito o seu respectivo molde em silicone. O silicone usado no fabrico do molde foi o HB FLEX RTV2 T4 S A + B de adição (cujas fichas técnicas podem ser consultadas em anexo) e o poliuretano utilizado para o fabrico final das peças foi o HB R16, também já utilizado anteriormente. Na ilustração 129 podem ver-se quer os protótipos quer os moldes destas duas peças.

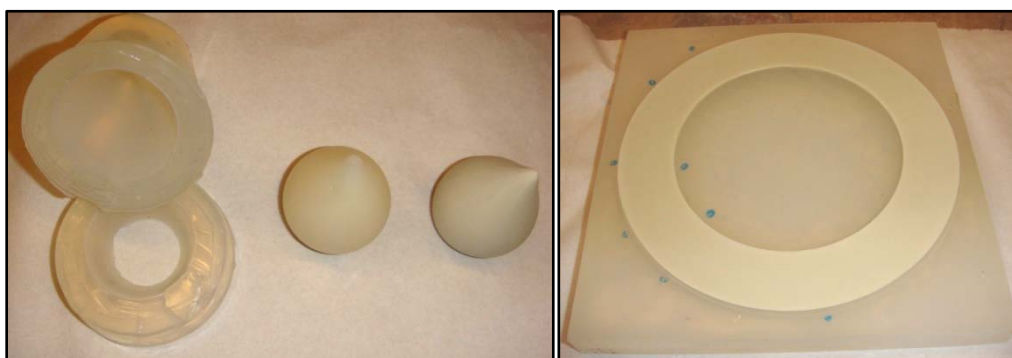


Ilustração 129 - a) Aspecto do molde da pinha superior, ladeado pelo protótipo que lhe deu origem; b) Molde do anel inferior, com o protótipo que lhe deu origem no seu interior

A resina de poliuretano utilizada, depois de curada fica com uma cor esbranquiçada mas com um tom a fugir para o bege (como se comprova na ilustração 130), motivo pelo qual as peças são depois pintadas com uma cor ao gosto, antes de serem montadas na peça em estanho. Após efectuar o vazamento da resina de poliuretano, esta cura em aproximadamente cerca de 30 a 45 minutos, e ao fim desse tempo a peça pode ser desmoldada e lixada para eliminar possíveis marcas e também permitir uma boa pintura. Após essa etapa as peças são pintadas com um primário e depois com a cor que se desejar, tornando assim mais uma vez esta peça em estanho bastante versátil.

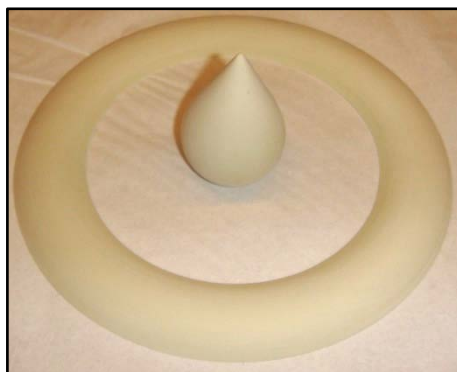


Ilustração 130 - Constituintes da peça Gutta, acabados de ser desmoldados

Mais uma vez no fabrico dos componentes para esta fruteira foram utilizadas técnicas de RP, fabrico de moldes em silicone e vazamento de resinas termoendurecíveis, mostrando uma vez mais a possibilidade de criar peças atraentes em termos estéticos com uma conjugação de vários materiais, neste caso o estanho da fruteira com o poliuretano destes dois adereços.

7 Conclusões

Finda a exposição desta tese, apresentam-se de seguida algumas considerações ao trabalho realizado, nomeadamente sobre os objectivos propostos e resultados alcançados. No que diz respeito aos objectivos inicialmente apontados, e a outros novos que foram posteriormente surgindo, consideram-se que foram todos atingidos nomeadamente:

- Estudo exaustivo do estanho desde a sua extracção, refinamento e comercialização;
- Propriedades importantes do estanho e estudo de algumas ligas;
- Estudo aprofundado da liga Pewter, processo de obtenção e fabrico de peças;
- Recolha de amostras na empresa, procedendo-se a medições de densidade, dureza e ensaios de escurecimento;
- Análise metalográfica óptica e electrónica de varrimento para caracterização dos materiais recolhidos;
- Abordagem importante às técnicas de prototipagem rápida como a estereolitografia, produção de pequenas séries através de moldes de silicone e fabrico de peças em resinas termoendurecíveis;
- Estudo de peças já existentes criadas por designers, com vista a alterar alguns parâmetros que as tornavam inexequíveis, bem como adopção de novas soluções para outras, criando a possibilidade da combinação de diferentes materiais.

Após a extensa pesquisa bibliográfica acerca do estanho, nomeadamente também sobre o pewter, passou-se ao trabalho experimental, o que me pôs em contacto directo com a indústria, e também com um grande centro de investigação e desenvolvimento tecnológico como o que é o INEGI, onde passei bons momentos aproveitando para melhorar e aperfeiçoar a minha capacidade de trabalho em grupo, bem como o meu espírito crítico a analisar resultados obtidos em trabalhos experimentais. Fui por vezes propositadamente deixado por minha conta, aumentado assim a minha capacidade de tomada de decisões, não esperando pelos outros para fazer as coisas. Todo este ambiente vivido e experiências pelas que passei, em muito contribuíram para a minha formação e fazem de certeza parte da formação de um engenheiro qualquer que seja a área. Aprendi que é por vezes necessário escutar os mais experientes e com mais tempo de trabalho pois o que eles dizem, por mais simples que possa parecer, facilita por vezes e muito o nosso trabalho.

Outra etapa importante desta tese foi a intervenção do CEMUP, onde contactei com um campo bastante interessante da análise por microscopia, que muito me fascinou dadas as suas elevadas potencialidades e que me abriram uma porta de interesse bastante grande em relação a essa tecnologia, que espero mais tarde poder aprofundar pois sinto que é algo útil.

Em relação ao estudo das peças projectadas por alguns designers, esta foi uma tarefa, no meu entender, das mais arrojadas para mim visto que em toda a minha formação de engenheiro, ainda se encontrava pouco desenvolvida esta capacidade de ter ideias e partir sozinho para a criação de um produto genial como os que foram criados pelos alunos de design citados neste trabalho.

Como conclusão final assume-se que com um pouco de imaginação e um material tão fácil de trabalhar como o estanho, com todas as tecnologias existentes hoje em dia de prototipagem rápida e produção rápida de peças, estamos diante do necessário para deixar de lado as criações tradicionais e enveredar por objectos mais complexos, arrojados e modernos, misturando diferentes materiais e criando peças que podem ser personalizadas individualmente, indo assim de encontro ao público mais jovem levando-os a optar por estes artigos, e relançando as empresas nacionais na competitividade do mercado, mostrando a diferença do seu produto face aos artigos, muitas vezes plagiados, vindos do oriente e de pior qualidade.

8 Trabalhos futuros

Finalizando, considero que o trabalho desenvolvido representa um contributo bastante grande na área da engenharia mecânica e sobretudo ao nível do estanho e dos produtos que com ele se podem obter. Fica assim realizado um trabalho para mais tarde alguém o consultar, até por exemplo para continuação do trabalho no futuro, com um estudo de novas peças de geometrias cada vez mais complexas, em que se possa prever e contornar alguns comportamentos característicos (diferentes da maioria dos metais) do estanho, conseguindo assim projectar peças com maior rapidez, mais originais e criativas, dando ao mercado um grande dinamismo e competitividade.

Acho que o trabalho futuro passa também pelo uso das ferramentas inovadoras que cada vez mais temos ao nosso dispor, e com o auxílio da RP, poder ser inovador e competitivo, dada a possibilidade de serem criadas, por exemplo, peças de geometrias complexas e design inovador num curto espaço de tempo. Como visto ao longo deste trabalho, o futuro passará também pelo uso cada vez mais de conjugações de materiais diferentes numa única peça, e também a criação de peças que permitam ao cliente torná-la exclusiva, dadas as combinações que pode ter.

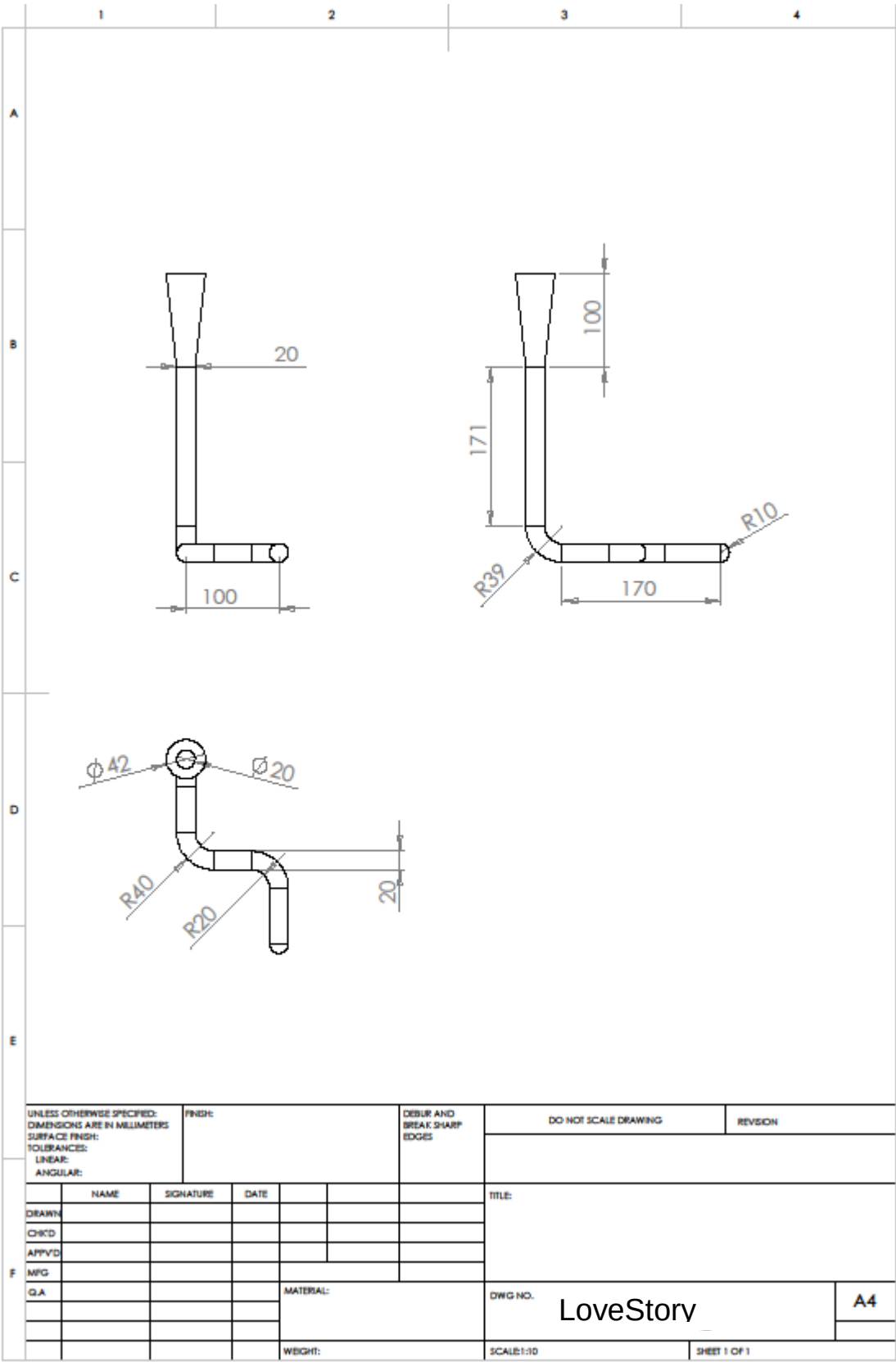
9 Referências e Bibliografia

- [1]. Peter A. Wright - Extractive Metallurgy of Tin – Elsevier Publishing Company – 1966;
- [2]. D. V. Belyayev – Pergamon Press – Handbook of the Metallurgy of Tin –1963
- [3]. <http://tasaclips.com> – Janeiro 2009
- [4]. C. L. Mantell – Tin It's mining, production, technology, and applications –Reinhold Publishing Corporation – 1949
- [5]. <http://www.itri.co.uk/> - Janeiro 2009
- [6]. www.armilcfs.com – Janeiro 2009
- [7]. www.moltenmetalsystems.com – Janeiro 2009
- [8]. www.gambler.pwp.blueyonder.co.uk – Janeiro 2009
- [9]. www.ussteel.com – Janeiro 2009
- [10]. E. A. Brandes & G. B. Brook – Smithells Metals Reference Book –Butterworth Heinemann – 1992
- [11]. Antera Valeriana de Seabra – Metalurgia Geral Volume II – Laboratório Nacional de Engenharia Civil 1981
- [12]. William F. Smith – Princípios de Ciência e Engenharia dos materiais – McGraw Hill 3ª- edição 1998
- [13]. ASM Handbook Committee 1973 – Metals Handbook Metallography, structures and phase diagrams –9ª edição ASM International Editions
- [14]. ASM Handbook - Properties and selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials Vol. 2 Formerly Tenth Edition, Metals Handbook – ASM International Editions 1990
- [15]. ASM Handbook Committee 1973 – Metals Handbook Metallography, structures and phase diagrams –8ª edição ASM International Editions
- [16]. <http://economia.uol.com.br/ultnot/efe/2008/11/19/ult1767u134292.jhtm> - Janeiro 2009
- [17]. <http://br.noticias.yahoo.com/s/19112008/40/economia-cotacoes-dos-metais-no-mercado.html> - Janeiro 2009
- [18]. William Thomas Dunne – Tin in your industry –The Tin industry (research & development) Board – 1968
- [19]. E. M. H. Lips - Mettallurgie et Construction –Bibliotheque Technique Philips 1957

- [20]. www.infomet.com.br/sn_capitulo01.php - Janeiro 2009
- [21]. www.formsinmetal.com/HTML/pewter.html - Janeiro 2009
- [22]. Ernest S. Hedges – Tin and it's alloys –Edward Arnold (Publishers) LTD London 1960
- [23]. www.britannica.com/EBchecked/topic/596496/tinprocessing#tab=active~checked%2Citems~checked&title=tin%20processing%20--%20Britannica%20Online%20Encyclopedia – Janeiro 2009
- [24]. C. L. Sainsbury and Bruce L. Reed – United States Mineral Resources –US Geological Survey Professional Paper 820 USDI Washington 1973
- [25]. www.usgs.gov – Janeiro 2009
- [26]. International Tin Research Institute – Working with pewter –Publication number 566
- [27]. F. J. L. Alves, F. J. S. Braga, M. São Simão, R. J. L. Neto e T. M. G. P. Duarte – Protoclick –INEGI 2001
- [28]. D. T. Pham & S. S. Dimov The Technologies & Applications of Rapid Prototyping & Rapid Tooling — Springer 2001
- [29]. Paul F. Jacobs, PhD - Stereolithography and other RP&M Technologies – Society of Manufacturing Engineers 1996
- [30]. www.bombayharbor.com – Janeiro 2009
- [31]. Hélder Filipe da Silva Faria e Vasco Sepúlveda da Silva – Incorporação das novas Tecnologias de Desenvolvimento de Produtos no Sector tradicional do Estanho – INEGI, FEUP 2008
- [32]. <http://costbit.com/productEN.htm> - Janeiro 2009
- [33]. www.uppermostawards.com – Janeiro 2009
- [34]. WORSHIPFUL COMPANY OF PEWTERERS - Pewter Review -, PEWTERERS' HALL, OAT LANE, LONDON EC2V 7DE
- [35]. Kathleen Mills, Joseph R. Davis, James D. Destefani, Deborah A. Dieterich, George M. Crankovic, Heather J. e Diane M Jenkins – Metalography and Microstructures Vol. 9 II –9ª edição ASM International Editions 1986
- [36]. www.struers.com – Janeiro 2009
- [37]. Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, A. D. Romig Jr., Charles E. Lyman, Charles Fiori e Eric Lifthin – Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis –Plenum Press 1992

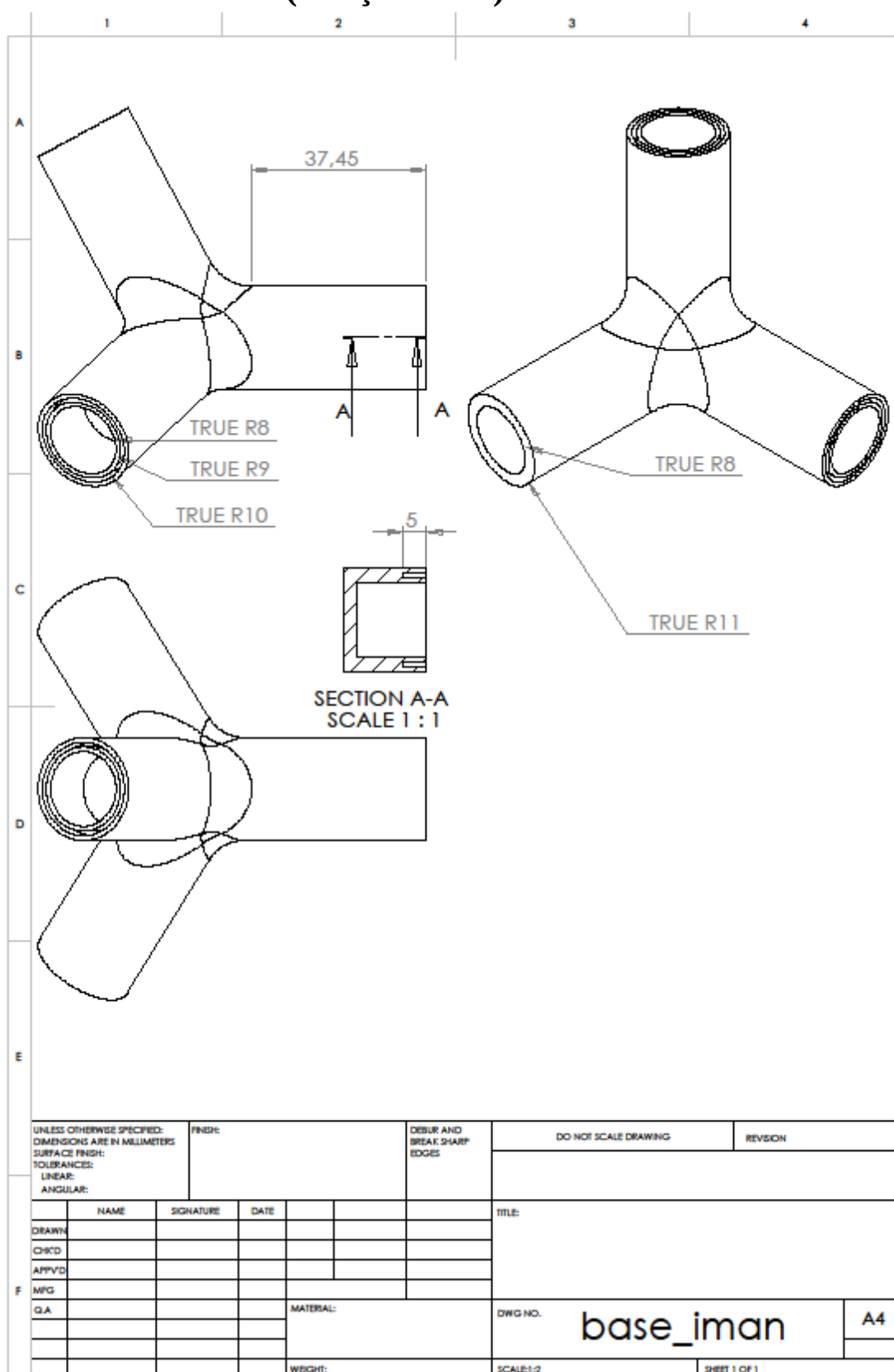
- [38]. Carlos A. G. de Moura Branco – Mecânica dos Materiais – 2ª Edição, Serviço de educação Fundação Calouste Gulbenkian
- [39]. www.matweb.com – Janeiro 2009
- [40]. Hélder Faria – Relatório de Estágio – ESTG – IPVC & INEGI, Julho de 2008
- [41]. Vasco Sepúlveda – Relatório de Estágio – ESTG – IPVC & INEGI, Julho de 2008
- [42]. www.manutan.pt – Janeiro 2009

ANEXO A: LoveStory



134

ANEXO C: Bellevalia (solução íman)



Technical drawing of a mechanical part, likely a flange or cap, showing front, top, and side views with dimensions.

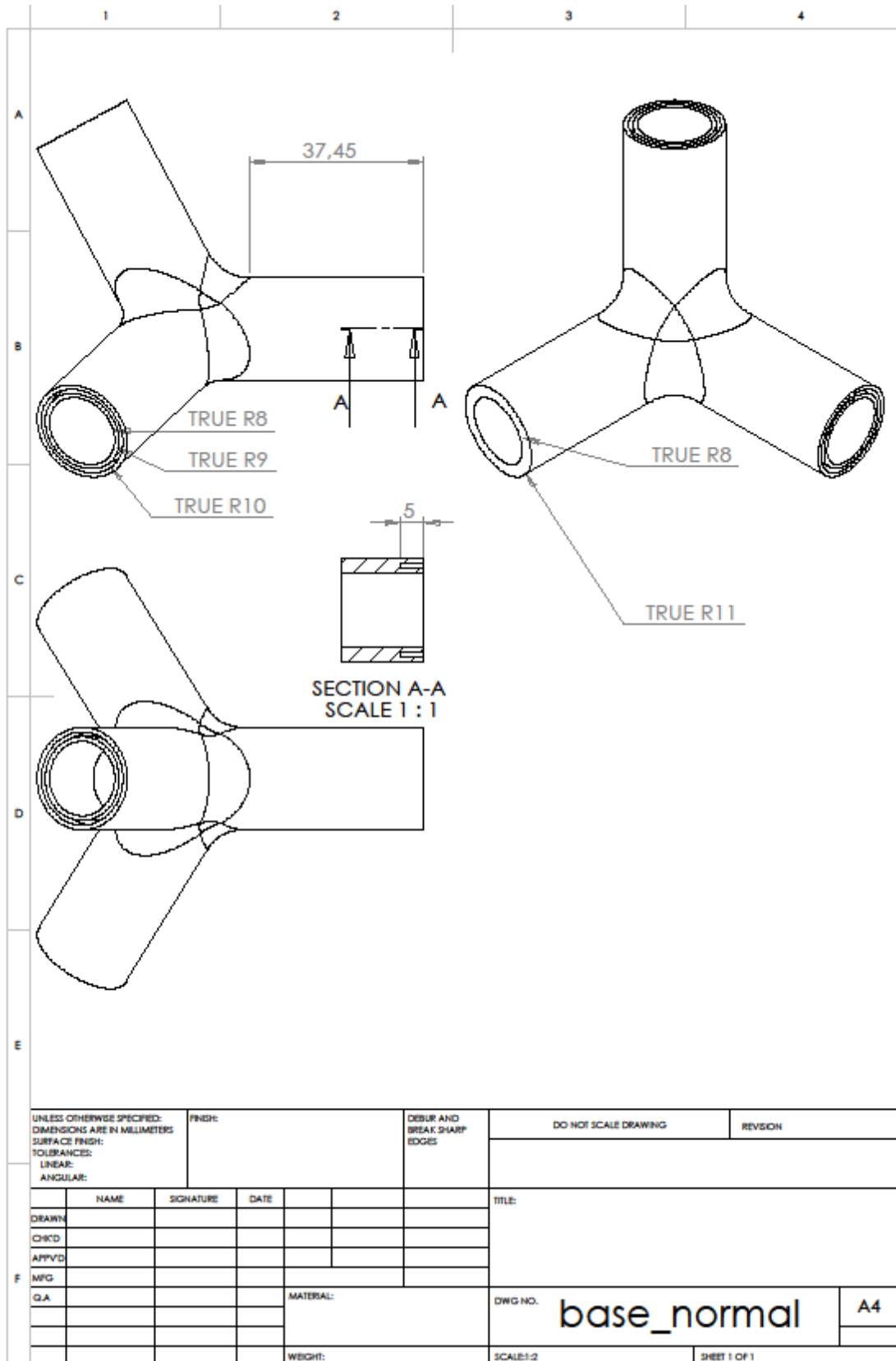
Front View (Top Left): Shows a semi-circular base with a rectangular flange on top. The flange has a height of 5 mm. The base has a radius of R11.

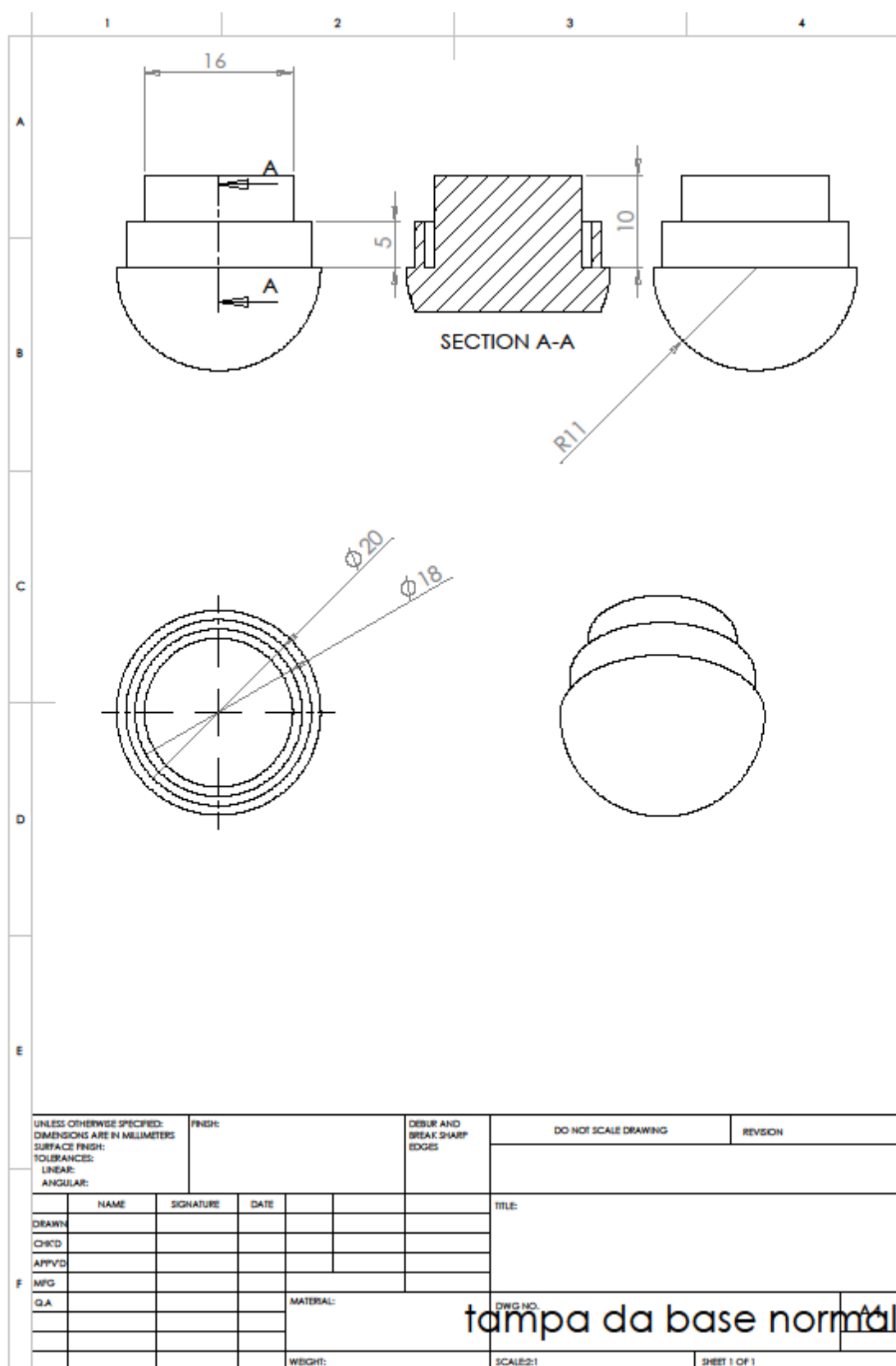
Top View (Bottom Left): Shows a circular cross-section with a central rectangular hole. The outer diameter is $\varnothing 20$ and the inner diameter is $\varnothing 18$.

Side View (Top Right): Shows the profile of the part, highlighting the semi-circular base and the rectangular flange.

Isometric View (Bottom Right): Shows a 3D perspective of the part, illustrating the flange and the semi-circular base.

ANEXO D: Bellevalia (solução peça de ligação)





	1	2	3	4																								
A																												
B																												
C																												
D																												
E																												
F	UNLESS OTHERWISE SPECIFIED: DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS SURFACE FINISH: TOLERANCES: LINEAR: ANGULAR:		FINISH:	DEBUR AND BREAK SHARP EDGES																								
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>NAME</th> <th>SIGNATURE</th> <th>DATE</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>DRAWN</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>CHECKED</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>APPROVED</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>MPG</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>QA</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>		NAME	SIGNATURE	DATE	DRAWN			CHECKED			APPROVED			MPG			QA			<table border="1"> <thead> <tr> <th>DO NOT SCALE DRAWING</th> <th>REVISION</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	DO NOT SCALE DRAWING	REVISION			<table border="1"> <thead> <tr> <th>TITLE</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> </tr> </tbody> </table>	TITLE	
NAME	SIGNATURE	DATE																										
DRAWN																												
CHECKED																												
APPROVED																												
MPG																												
QA																												
DO NOT SCALE DRAWING	REVISION																											
TITLE																												
	MATERIAL:		DWG NO. peça de ligação A4																									
	WEIGHT:		SCALE: 2:1 SHEET 1 OF 1																									

ANEXO E: Excerto da Norma EN 611

Associação Portuguesa de Fundição

EN 611

PARTE 1

Especifica a composição química das ligas empregues no fabrico de peças em estanho, juntamente com os requisitos referentes a amostras, análises, inspecção, marca e etiquetagem.

PARTE 2

Especifica os requisitos para a fabricação, amostras, análises e marca a inserir nos produtos.

EUROPEAN STANDARD
NORME EUROPEENNE
EUROPÄISCHE NORM

February 1995

ICS 77.120.60

Descriptors : tin, tin alloys, ingots, sheets, manufacturing, works of art, specifications, chemical composition, sampling, marking

English version

Tin and tin alloys - Pewter and pewterware - Part
1: Pewter

Etain et alliages d'étain - Etain pour la fabrication d'objets en étain et objets en étain - Partie 1: Etain pour la fabrication d'objets en étain	Zinn und Zinnlegierungen - Zinnlegierungen und Zinngerät - Teil 1: Zinnlegierungen
--	--

This draft European Standard is submitted to CEN members for Formal Vote. It has been drawn up by the Technical Committee CEN/TC 220.

If this draft becomes a European Standard, CEN members are bound to comply with the CEN/CENELEC Internal Regulations which stipulate the conditions for giving this European Standard the status of a national standard without any alteration.

This draft European Standard was established by CEN in three official versions (English, French, German). A version in any other language made by translation under the responsibility of a CEN member into its own language and notified to the Central Secretariat has the same status as the official versions.

CEN members are the national standards bodies of Austria, Belgium, Denmark, Finland, France, Germany, Greece, Iceland, Ireland, Italy, Luxembourg, Netherlands, Norway, Portugal, Spain, Sweden, Switzerland and United Kingdom.

CEN

European Committee for Standardization
Comité Européen de Normalisation
Europäisches Komitee für Normung

Central Secretariat: rue de Stassart 36, B-1050 Brussels

© CEN 1995 Copyright reserved to all CEN members

Ref. No. prEN 511-1:1995 E

95/702667

Page 4
prEN 611-1:1995

1 Scope

This Part of EN 611 specifies the chemical composition of pewter alloys to be used for the manufacture of pewterware. The specified compositions apply to the alloy in the form of ingots, sheets and blanks.

base de metal p/ usar

This Part of prEN 611 also specifies the chemical composition of the solders to be used for the joining of:

- a) pewterware which may reasonably be expected to come into contact with foodstuffs; and
- b) pewterware for other purposes.

NOTE: The requirements for pewterware and the procedures for sampling pewterware are specified in prEN 611-2.

2 Normative references

This part of this European Standard incorporates by dated or undated reference, provisions from other publications. These normative references are cited at the appropriate places in the text and the publications are listed hereafter. For dated references, subsequent amendments to or revisions of any of these publications apply to this European Standard only when incorporated in it by amendment or revision. For undated references the latest edition of the publication referred to applies.

prEN 610	Tin and tin alloys - Ingot tin
EN 29453	Soft solder alloys - Chemical compositions and forms

3 Definitions

For the purposes of this standard the following definitions apply:

- 3.1 ingot: Cast, unwrought product in a form suitable only for remelting.
- 3.2 sheet: Rolled flat product supplied in straight lengths.
- 3.3 blank: Shape stamped, or cut, from a sheet.

95/702667

3.4 batch: Series of ingots, sheets or blanks produced from a single uniform melt.

4 Ordering information

The following information shall be supplied by the purchaser in the enquiry and/or order, to assist the supplier in providing the correct material:

- a) the number of this Part of this European Standard (EN 611-1);
- b) the pewter alloy required (see table 1);
- c) whether ingots, sheets or blanks are required;
- d) if sheets or blanks are required, their nominal dimensions;
- e) the quantity required;
- f) whether a certificate of analysis or a statement of conformity is required (see clause 8);
- g) for alloy 1, the agreed range for the silver content (see table 1);
- h) the specific packaging requirements.

5 Requirements

5.1 Chemical composition of pewter alloys

The chemical composition of the pewter alloys in the form of ingots, sheets or blanks, shall conform to the requirements for the appropriate alloy given in table 1 when determined on samples selected in accordance with clause 6. In expressing the results for the analysis, the values obtained shall be rounded to the same number of decimal places as used in expressing the specified limit given in table 1. The rounding rules are given in annex A.

Methods for sampling a batch for analysis are given in annex B.

95/702667

Page 6
prEN 611-1:1995

5.2 Chemical composition of solders for joining pewterware

For those cases where the soldered joint may reasonably be expected to come into contact with foodstuffs, the solder used for joining the component parts of the pewterware shall contain not more than 0,25 % lead^① and 0,05 % cadmium^②. Examples of solders which meet this requirement are as follows:

① chumbo
② cádmio

a) one of the alloys designated 1 to 6 in table 1 of this Part of this European Standard; or

b) alloy No. 21 in EN 29453 (see annex C); or

c) tin conforming to any of the grades specified in prEN 610.

NOTE: It is recommended that soldered joints which may reasonably be expected not to come into contact with foodstuffs should be made using solder which conforms to a), b), c) of this subclause, or to alloy No. 11 or alloy No. 12 in EN 29453 (see annex C).

Table 1: Chemical composition of pewter alloys

Pewter alloy number	Sn	Element	Composition in % (m/m)						
			Ag	Bi	Cd	Cu	Pb	Sb	Total other elements
1	Remainder, but tin + silver not less than 91 %	min.	-	-	-	1,0	-	5,0	-
		max.	4,0 ¹⁾	0,5	0,05	2,5	0,25	7,0	0,2
2	Remainder, but not less than 94 %	min.	-	-	-	0,5	-	3,0	-
		max.	0,05	0,5	0,05	2,5	0,25	5,0	0,2
3	Remainder, but not less than 91,5 %	min.	-	-	-	0,25	-	4,5	-
		max.	0,05	0,5	0,05	2,0	0,25	8,0	0,2
4	Remainder, but not less than 94 %	min.	-	-	-	-	-	3,0	-
		max.	0,05	0,5	0,05	0,05	0,25	6,0	0,2
5	Remainder, but not less than 92,5 %	min.	-	-	-	-	-	6,5	-
		max.	0,05	0,5	0,05	0,05	0,25	7,5	0,2
6	Remainder	min.	-	-	-	-	-	-	-
		max.	0,05	0,5	0,05	1,5	0,25	2,5	0,2

¹⁾ For alloy 1, the silver range required, up to a maximum of 4,0 % Ag, shall be agreed between the purchaser and the supplier, and stated in the order (see 4 g)).

Remainder - Restante, Remanescente

95/102007

ANEXO F: Fichas técnicas de resinas e silicone

	RESINAS DE POLIESTER (Neopentilglicol)	
	Crystic 935 PA	Norsodyne B71731 AL
FORNECEDOR	Decatlo	Quinimar
FABRICANTE	Scott Bader	Cray Valley
ESPECIFICAÇÕES	NPG (Solid Surface); Pré-acelerada	NPG com monómeros de acrílico (Solid Surface); Pré-acelerada
QUANTIDADE	Bidões 225kg	Bidões 230kg
PREÇO (€/kg)	3,65 + IVA (preço de 2007)	5 + IVA
PREÇO BIDÃO	821,25€ + IVA (preço de 2007)	1150€ + IVA
PRAZO ENTREGA	2-3 semanas	1 mês
APLICAÇÕES	sanitários, painéis de cozinha	sanitários
CARGAS (resist. Fogo)	Aluminium Tri-Hydrate	Aluminium Tri-Hydrate
COR	Rosa	
VISCOSIDADE	600 mPa.s	1100 mPa.s
CONTEÚDO VOLÁTEIS	37%	
CONTEÚDO SÓLIDOS		64%
ABSORÇÃO ÁGUA	24 mg	Resistência á hidrólise elevada
HDT	105 °C	70 °C
ALONG ROTURA 20°C	2,20%	2,00%
RESIST TRACÇÃO	60 MPa	65 MPa
MÓDULO TRACÇÃO	3000 MPa	3600 MPa
ADESÃO		Boa molhagem com minerais
RESIST UV		Boa resistência UV
TEMPO GEL (25 °C)	10 min	12 min
TEMPO DE CURA (25 °C)	24h	22 min
POS CURA	3h a 80 °C	3h a 80 °C
CATALIZADOR	2% BUTANOX M50	1,2% MEKP 50
ACELERADOR	Não utilizável	Não utilizável

 HB QUIMICA - REPRESENTAÇÕES COMÉRCIO E SERVIÇOS, LDA Sede: Rua Dr. Joaquim Nogueira dos Santos, 870, 3º Dtº 4475 - 474 NOGUEIRA DA MAIA Armazém / Escritório: Trav. De Gatões, Armazém A 4460-886 CUSTÓIAS MTS hbarros@netcabo.pt - Capital Social 5.000,00 € - Mat. C.R.C Maia sob o nº 57910 Tlf: 93.9697781 / 22.9542787 Fax: 22.9531156 / 22.9601800 N.C. 505 435 730	FOLHA TÉCNICA																																
	HB 2001 A + B																																
GENERALIDADES: APLICAÇÕES: <i>O HB 2001 é uma epóxi destinada à aglomeração de granulado de sílica no reforço de moldes em várias indústrias.</i> CARACTERÍSTICAS: Multifuncional. Facilidade de utilização. A baixa viscosidade. Alta capacidade de aglutinação. Boa molhagem e adesão ao gel coat. Grande estabilidade dimensional. PRECAUÇÕES NA UTILIZAÇÃO: Durante o uso seguir, estritamente, as regras de higiene de trabalho apropriadas: locais ventilados, uso de luvas e óculos e máscara de protecção. ARMAZENAGEM: Este produto pode ser conservado durante 12 meses, resguardado da humidade a uma temperatura inferior a 25°C, em embalagens de origem, sem as abrir. EMBALAGENS: <table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <td>RESINA-HB 2001</td> <td>1 x 25 Kg</td> <td>ENDURECEDOR</td> <td>1 X 5 Kg</td> </tr> </table>						RESINA-HB 2001	1 x 25 Kg	ENDURECEDOR	1 X 5 Kg																								
RESINA-HB 2001	1 x 25 Kg	ENDURECEDOR	1 X 5 Kg																														
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <th colspan="2">CARACTERÍSTICAS DA MISTURA</th><th>PROPORÇÃO DA MISTURA</th><th>VISCOSIDADE EM mPa.s</th><th>TEMPO ABERTO DA MISTURA, A 25° C</th><th>VISCOSIDADE EM mPa.s</th><th>TEMPO PARA DESMOLDAGEM</th></tr> <tr> <td colspan="2" rowspan="2"> RESINA HB 2001 + ENDURECEDOR HB 2001 </td><td>100 gr</td><td>1300</td><td rowspan="2">30 MINUTOS</td><td rowspan="2">700</td><td rowspan="2">9 HORAS</td></tr> <tr> <td>20 gr</td><td>200</td></tr> </table>						CARACTERÍSTICAS DA MISTURA		PROPORÇÃO DA MISTURA	VISCOSIDADE EM mPa.s	TEMPO ABERTO DA MISTURA, A 25° C	VISCOSIDADE EM mPa.s	TEMPO PARA DESMOLDAGEM	RESINA HB 2001 + ENDURECEDOR HB 2001		100 gr	1300	30 MINUTOS	700	9 HORAS	20 gr	200												
CARACTERÍSTICAS DA MISTURA		PROPORÇÃO DA MISTURA	VISCOSIDADE EM mPa.s	TEMPO ABERTO DA MISTURA, A 25° C	VISCOSIDADE EM mPa.s	TEMPO PARA DESMOLDAGEM																											
RESINA HB 2001 + ENDURECEDOR HB 2001		100 gr	1300	30 MINUTOS	700	9 HORAS																											
		20 gr	200																														
<table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <th colspan="2">CARACTERÍSTICAS DO HB 2001 APÓS UMA SEMANA A 25° C</th><th>UNIDADES</th><th>VALOR</th></tr> <tr> <td colspan="2">DUREZA</td><td>Shore D</td><td>87</td></tr> <tr> <td colspan="2">PESO ESPECÍFICO</td><td>gr / cc</td><td>1,1</td></tr> <tr> <td colspan="2">Tg (TMA)</td><td>0° C</td><td>65</td></tr> <tr> <td colspan="2">RESISTENCIA À RUPTURA ISO 527</td><td>Mpa</td><td>70</td></tr> <tr> <td colspan="2">MÓDULO DE ELASTICIDADE EM FLEXÃO ISO 178</td><td>Mpa</td><td>2100</td></tr> <tr> <td colspan="2">TEMPO DE ENDURECIMENTO COMPLETO A 25°C</td><td>DIAS</td><td>2 A 7</td></tr> </table>						CARACTERÍSTICAS DO HB 2001 APÓS UMA SEMANA A 25° C		UNIDADES	VALOR	DUREZA		Shore D	87	PESO ESPECÍFICO		gr / cc	1,1	Tg (TMA)		0° C	65	RESISTENCIA À RUPTURA ISO 527		Mpa	70	MÓDULO DE ELASTICIDADE EM FLEXÃO ISO 178		Mpa	2100	TEMPO DE ENDURECIMENTO COMPLETO A 25°C		DIAS	2 A 7
CARACTERÍSTICAS DO HB 2001 APÓS UMA SEMANA A 25° C		UNIDADES	VALOR																														
DUREZA		Shore D	87																														
PESO ESPECÍFICO		gr / cc	1,1																														
Tg (TMA)		0° C	65																														
RESISTENCIA À RUPTURA ISO 527		Mpa	70																														
MÓDULO DE ELASTICIDADE EM FLEXÃO ISO 178		Mpa	2100																														
TEMPO DE ENDURECIMENTO COMPLETO A 25°C		DIAS	2 A 7																														

 HB QUÍMICA H B QUÍMICA - REPRESENTAÇÕES COMERCIO E SERVIÇOS, LDA Sede: Rua Dr. Joaquim Nogueira dos Santos, 870 - 3º Dtº 4475 - 474 NOGUEIRA DA MAIA	FOLHA TÉCNICA								
Armazém / Escritório: Trav. De Gatões, Armazém A 4460-886 CUSTÓIAS MTS hbarros@netcabo.pt - Capital Social 5.000,00 € - Mat. C.R.C Maia sob o nº 57910 Tlf: 93.9697781 / 22.9533344 Fax: 22.9531156									
N.C. 505 435 730			HB R16-25 A + B						
GENERALIDADES: APLICAÇÕES: O HB R16-25 é uma resina de poliuretano para vazamento directo com a adição de carga mineral, para a confecção de negativos, moldes e maquetas. Para o uso em ferramentas para termoconformado, adicionar carga de alumínio, de forma a melhorar a condutividade térmica. CARACTERÍSTICAS: Rápida desmoldagem; boa resistência à temperatura, após pós-cura; baixa viscosidade; proporção variável de adição de cargas; proporção de mistura 1:1 em peso. PRECAUÇÕES NA UTILIZAÇÃO: Durante o uso seguir, estritamente, as regras de higiene de trabalho apropriadas: locais ventilados, uso de luvas e óculos, agitar bem o produto, antes da sua utilização. ARMAZENAGEM: Este produto pode ser conservado durante 6 meses, resguardado da humidade, a uma temperatura inferior a 25°C, nas embalagens de origem, sem as abrir. Após abertura, utilizar até um mês, em local seco. EMBALAGENS: <table border="1" style="width: 100%; margin-top: 5px;"> <tr> <td>HB R16-25 A (POLIOL)</td> <td>6 x 1kg</td> <td>HB R16-25 B (ISOCIANATO)</td> <td>6 X 1Kg</td> </tr> </table>						HB R16-25 A (POLIOL)	6 x 1kg	HB R16-25 B (ISOCIANATO)	6 X 1Kg
HB R16-25 A (POLIOL)	6 x 1kg	HB R16-25 B (ISOCIANATO)	6 X 1Kg						
CARACTERÍSTICAS DA MISTURA HB R16-25 A (POLIOL)+ HB R16-25 B (ISOCIANATO)		PROPORÇÃO DA MISTURA	VISCOSIDADE EM mPa.s	TEMPO ABERTO DA MISTURA A 25° C	VISCOSIDADE EM mPa.s	TEMPO PARA DESMOLDAGEM			
HB R16-25 A + HB R16-25 B		100 gr 100 gr	80	2'45"	90 +/- 10	30 MINUTOS			
CARACTERÍSTICAS DO HB R16-25 A + B APÓS UMA SEMANA A 25° C			UNIDADES		VALOR				
DUREZA			Shore D		80				
PESO ESPECÍFICO			gr / cc		1,05				
Tg (TMA)			0° C		100				
CONTRACÇÃO LINEAR			0/00		140				
TEMPO DE DESMOLDAGEM ESPESSURA FINA (3 mm)			MINUTOS		30				

 HB QUÍMICA - REPRESENTAÇÕES COMERCIO E SERVIÇOS, Lda Sede: Rua Dr. Joaquim Nogueira dos Santos, 870 - 3º Dtº 4475 - 474 NOGUEIRA DA MAIA		FOLHA TÉCNICA				
Armazém / Escritório: Trav. De Gatões, Armazém A 4460-886 CUSTÓIAS MTS njbarros@netcabo.pt - Capital Social 5.000,00 € - Mat. C.R.C Maia sob o n. Tlf: 93.9697781 / 22.9542787 Fax: 22.9531156 / 22.9601800						
N.C. 505 435 730		HB FLEX RTV2 T4 S A + B				
GENERALIDADES:		42 Shore A				
O HB FLEX RTV2 T4 S A+B é um Elastómero de Silicone: De Adição; Dureza 40 (Shore A) ; Muito Resistente à Deformação ; De endurecimento à temperatura ambiente, após a mistura perfeita do Componente A com o Componente B O Elastómero assim obtido, permite obter moldes para vazamento de resinas poliéster, poliuretano, gesso, Cera fundida, cimento e outros materiais, proporcionando elevada fidelidade na reprodução de pormenores, bem como, grande facilidade e segurança na utilização. Excelente estabilidade dimensional ao longo do tempo. A fluidez do HB FLEX RTV2 T4 S A+B permite trabalhar por vazamento, mas é necessário fazer vácuo à mistura. A não necessidade de desmoldantes, quer no fabrico dos moldes quer na produção das peças moldadas, permite, para além de uma maior rapidez de produção, uma maior fidelidade nas reproduções.						
CARACTERISTICAS DA MISTURA DOS DOIS COMPONENTES		PROPORÇÃO DA MISTURA	VISCOSIDADE EM mPa.s	TEMPO DE VIDA ÚTIL DA MISTURA, A 25° C	TEMPO EM CONTACTO COM O ORIGINAL	COR
COMPONENTE A + COMPONENTE B		100 gr 10 gr	35.000	90 MINUTOS	12 H	TRANSLÚCIDO TRANSLÚCIDO TRANSLÚCIDO
CARACTERISTICAS DO ELASTÓMERO HB FLEX RTV2 T4 S A+B APÓS 24 h A 25° C		UNIDADES		VALOR		
DUREZA		Shore A		42 +/-3		
PESO ESPECÍFICO IO-10-54 (ASTM D 792)		gr / ml		1,09		
CONTRACÇÃO LINEAR		%		< 0,1		
ALONGAMENTO À RUPTURA IO-10-63 (ASTM D 638)		%		3500%		
RESISTÊNCIA À RASGAGEM		kN /m		25		
RESISTÊNCIA À TRACÇÃO IO-10-63 (ASTM D 638)		Mpa		6		