

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Ioná Macedo Leonardo Machado

AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL DE CASCAS  
CERÂMICAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE MOLDES  
PARA O PROCESSO DE FUNDIÇÃO  
POR CERA PERDIDA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Wander Luiz Vasconcelos

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG

2005

Folha de aprovação

## AGRADECIMENTOS:

O autor agradece a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram na preparação deste trabalho e, em particular:

Ao professor Wander Luiz Vasconcelos pela credibilidade e confiança depositadas, orientação e amizade;

Ao Senai/Cetef, através do gerente Vicente de Paulo Parreiras Castanheira, pela disponibilização da oficina de fundição e da estrutura laboratorial e liberação de parte das horas trabalhadas;

Ao CNPq pelo apoio através do projeto de pesquisa que permitirá a continuidade deste trabalho;

À Nalco, através do Sr. Rodolfo Wotzasek, pela doação de materiais para elaboração das cascas cerâmicas;

À UFMG, pelo apoio através da estrutura administrativa e laboratorial;

Aos professores Herman Mansur e Roberto Parreiras pelas sugestões, como participantes da banca examinadora, e ao professor Rodrigo Oréfice, pela contribuição na análise de polímero;

A todos amigos do LMC (Laboratório de Materiais Cerâmicos), pelo apoio e participação na apresentação de trabalhos relativos a esta pesquisa;

A todos amigos do Senai/Cetef, que muito contribuíram e dos quais evitarei a citação de nomes, por serem muitos;

Ao Virgílio Botelho, que muito antes de surgir o tema deste trabalho, sonhou com a implantação do setor de fundição por cera perdida no Senai/Cetef, indicando minha participação como colaboradora nesta área e posteriormente incentivando a idéia de dar continuidade à linha de pesquisa através do mestrado;

À minha Família, benção de Deus para mim. Aos meus pais, José Leonardo e Therezinha Lúcia pelo amor, exemplo de vida, serenidade e aconchego. Às minhas irmãs, Inara, Iamara e Ione pelo carinho e aos meus queridos sobrinhos pela grande alegria que me proporcionam.

Ao Juliano pelo incentivo, atenção e compreensão.

A Deus, presença e luz em todos os momentos deste trabalho e à Maria por sua proteção.

## SUMÁRIO:

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE NOTAÇÕES.....	x
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS.....	3
CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Processo de Fundição por cera perdida.....	4
3.1.1. Histórico.....	4
3.1.2. Vantagens do processo.....	6
3.1.3. Etapas do processo de fundição por cera perdida.....	7
3.2. Processamento de cascas cerâmicas.....	8
3.2.1. Parâmetros de controle do processo.....	15
3.3. Microestruturas de cascas cerâmicas.....	19
3.3.1. Parâmetros de controle de microestrutura.....	21
3.3.2. Técnicas de caracterização de microestrutura.....	26
3.4. Definição e métodos de avaliação de propriedades de cascas cerâmicas...	32
3.4.1. Permeabilidade.....	33
3.4.2. Resistência de cascas cerâmicas.....	35
3.4.3. Aspectos térmicos da casca cerâmica.....	39
3.5. O Emprego da modelagem numérica e prototipagem rápida no processo cera perdida.....	41
3.5.1. Modelagem.....	41
3.5.2. Prototipagem.....	43
CAPÍTULO 4: METODOLOGIA.....	48
4.1. Produção e Controle da lama cerâmica.....	50
4.2. Obtenção dos corpos de prova.....	52
4.3. Caracterização de propriedades dos corpos de prova.....	54
4.4. Caracterização dos aspectos microestruturais das cascas cerâmicas.....	55
4.4.1. Picnometria de hélio.....	55
4.4.2. Picnometria de mercúrio.....	55
4.4.3. Absorção de água.....	55

4.4.4. Análise comparativa de microestruturas e propriedades de cascas cerâmicas com e sem aditivos.....	56
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
5.1. Produção e controle da lama cerâmica.....	57
5.2. Obtenção dos corpos de prova.....	59
5.3. Resultados de módulo de ruptura obtidos em cascas cerâmicas e camadas.....	60
5.4. Caracterização de aspectos microestruturais das cascas cerâmicas.....	67
5.4.1. Picnometria de Hélio.....	67
5.4.2. Picnometria de Mercúrio.....	75
5.4.3. Testes com Absorção de água.....	79
5.4.4. Resultados de microscopia eletrônica de varredura.....	82
5.5. Análise comparativa de microestruturas e propriedades de cascas cerâmicas com e sem aditivos.....	90
CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES.....	94
CAPÍTULO 7: DIVULGAÇÃO DO CONHECIMENTO.....	96
CAPÍTULO 8: RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....	97
CAPÍTULO 9: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99
APÊNDICE.....	10

## LISTA DE FIGURAS:

Figura 3.1	Etapas do processo de fundição por cera perdida.....	8
Figura 3.2	Microestrutura típica de um material cerâmico denso.....	19
Figura 3.3	Microestrutura de um refratário.....	20
Figura 3.4	Relação entre processamento, microestrutura e propriedades.....	20
Figura 3.5	Diagrama esquemático mostrando um poro aberto e um fechado.....	22
Figura 3.6	Intervalos de medida para os principais métodos de caracterização de poros.....	23
Figura 3.7	Porosidade medida em machos cerâmicos.....	25
Figura 3.8	Curva típica de porosimetria de mercúrio; volume acumulado em função da pressão aplicada.....	26
Figura 3.9	Curva típica de distribuição de poros determinada por porosimetria por intrusão de mercúrio.....	27
Figura 3.9	Curva típica de volume de gás adsorvido. Adsorção (caminho ACDEFG) e desorção (caminho GHIJB) .....	29
Figura 3.11	Microestruturas de cascas cerâmicas.....	31
Figura 3.12	Desenho esquemático do teste de permeabilidade.....	34
Figura 3.13	Desenho esquemático do teste de flexão.....	37
Figura 3.14	Desenho esquemático do processo de estereolitografia.....	44
Figura 3.15	Modelo Quickcast.....	45
Figura 4.1	Fluxograma da metodologia utilizada.....	49
Figura 4.2	Lamas primária (a) e secundária (b) .....	51
Figura 4.3	Escoamento do excesso de lama após imersão das barras de cera..	52
Figura 4.4	Produção das camadas sobre as barras de cera.....	53
Figura 4.5	Superfície dos corpos de prova das 1 <sup>a</sup> , 2 <sup>a</sup> , 3 <sup>a</sup> , 5 <sup>a</sup> e 7 <sup>a</sup> camadas (esquerda para a direita).....	54
Figura 4.6	Suporte para os corpos de prova e barra para aplicação transversal da carga.....	54
Figura 4.7	Preparação da amostra para ensaio de picnometria de hélio.....	55
Figura 5.1	Granulometria das areias utilizadas na estucagem.....	58
Figura 5.2	Espectro dos polímeros Nalco 6305 e poliestireno (PS) .....	59
Figura 5.3	Gráfico de módulo de ruptura em função do tipo de casca cerâmica.	60
Figura 5.4	Módulo de ruptura em função dos tipos de camadas sem polímero...	62
Figura 5.5	Gráfico do módulo de ruptura em função do tipo de camada	

	contendo polímero.....	62
Figura 5.6	Gráfico Módulo de ruptura das camadas a verde com e sem polímero.....	63
Figura 5.7	Gráfico Módulo de ruptura das camadas sinterizadas com e sem polímero.....	64
Figura 5.8	Resistência à flexão para camadas à verde.....	65
Figura 5.9	Resistência à flexão para camadas na condição sinterizada.....	65
Figura 5.10	Gráfico do módulo de ruptura em função do tipo de camada contendo 9% de polímero.....	66
Figura 5.11	Gráfico do módulo de ruptura da casca cerâmica em função teor de polímero.....	66
Figura 5.12	Resultados da densidade verdadeira das amostras das cascas com polímero (cp) e sem polímero (sp) .....	67
Figura 5.13	Densidade verdadeira média das cascas com polímero (cp) e sem polímero (sp) e seus desvios padrão.....	68
Figura 5.14	Densidade verdadeira média da 1ª camada.....	70
Figura 5.15	Densidade verdadeira média da 2ª camada com e sem polímero.....	70
Figura 5.16	Densidade verdadeira média da 3ª camada com e sem polímero.....	71
Figura 5.17	Densidade verdadeira média da 5ª camada com e sem polímero.....	71
Figura 5.18	Densidade verdadeira média da 7ª camada com e sem polímero.....	72
Figura 5.19	Densidades verdadeiras em função das camadas nas condições com (cp) e sem (sp) polímero, sinterizada e à verde.....	72
Figura 5.20	Densidade verdadeira dos refratários utilizados na lama ou estucagem.....	73
Figura 5.21	Densidade volumétrica das cascas cerâmicas com (cp) e sem (sp) polímero nas condições verde e sinterizada.....	76
Figura 5.22	Influência da sinterização na densidade volumétrica sem polímero (sp) –acima – e com polímero (cp) – abaixo.....	77
Figura 5.23	Influência do polímero na densidade volumétrica antes – acima - e após sinterização – abaixo.....	78
Figura 5.24	Densidade aparente para as cascas nas condições a verde e sinterizada em função do teor de polímero.....	79
Figura 5.25	Densidade aparente das camadas à verde com e sem polímero.....	80
Figura 5.26	Densidade aparente das camadas sinterizadas com e sem polímero	80
Figura 5.27	Densidade aparente das camadas à verde e sinterizada sem	

	polímero.....	81
Figura 5.28	Densidade aparente das camadas à verde e sinterizadas com polímero.....	81
Figura 5.29	Microestrutura de casca cerâmica convencional (sem polímero).....	82
Figura 5.30	Casca produzida só com a primeira camada (lama de zirconita 325# e estuco de zirconita 140#).....	83
Figura 5.31	Casca produzida só com a segunda camada (lama de zirconita 200# e estuco de zirconita 140#).....	83
Figura 5.32	Camada de lama secundária a verde.....	84
Figura 5.33	Camada de lama secundária sinterizada.....	84
Figura 5.34	Camada de lama primária da casca sem polímero à verde – 350X...	85
Figura 5.35	Camada de lama primária da casca sem polímero sinterizada – 350X.....	85
Figura 5.36	Camada de lama primária da casca com polímero à verde – 350X...	86
Figura 5.37	Camada de lama primária da casca com polímero sinterizada – 350X.....	86
Figura 5.38	Segunda camada à verde sem polímero – 350X.....	87
Figura 5.39	Segunda camada à verde com polímero – 350X.....	87
Figura 5.40	Segunda camada sinterizada sem polímero – 350x.....	88
Figura 5.41	Segunda camada sinterizada com polímero – 350x.....	88
Figura 5.42	Segunda camada à verde sem polímero – 1000x.....	89
Figura 5.43	Segunda camada sinterizada sem polímero – 1000x.....	89
Figura 5.44	Resultados dos 3 diferentes tipos de densidades.....	90
Figura 5.45	Resultados de densidades para camadas à verde sem polímero (sp) .....	91
Figura 5.46	Resultados de densidades para camadas à verde com polímero (cp).....	91
Figura 5.47	Resultados de densidades para camadas sinterizadas sem polímero (sp).....	91
Figura 5.48	Resultados de densidades para camadas sinterizadas com polímero (cp).....	92
Figura 5.49	Porosidade obtida em cada tipo de casca.....	92
Figura 5.50	Cacho metálico.....	93



## LISTA DE TABELAS

Tabela III.1	Porosidade em diferentes sistemas de cascas cerâmicas.....	25
Tabela III.2	Exemplos de MOR de cascas cerâmicas à base de sílica coloidal....	37
Tabela IV.1	Composição das lamelas com e sem aditivos.....	51
Tabela IV.2	Formulação das cascas cerâmicas para obtenção dos corpos de prova.....	52
Tabela V.1	Materiais utilizados na produção da lama.....	57
Tabela V.2	Resultados de análise dos pós de zirconita.....	57
Tabela V.3	Parâmetros de controle para os corpos de prova durante produção das camadas com (cp) e sem polímero (sp).....	59
Tabela V.4	Resultados do ensaio de resistência à flexão (RF).....	61
Tabela V.5	Resultados de densidade verdadeira ( $\rho_r$ ) .....	67
Tabela V.6	Resultados da densidade verdadeira medida por picnometria de hélio para as camadas.....	69
Tabela V.7	Densidade verdadeira ( $\rho_r$ ) média das cascas e média das densidades verdadeiras das camadas.....	74
Tabela V.8	Densidade volumétrica ( $\rho_v$ ) por picnometria de mercúrio.....	75
Tabela V.9	Densidade volumétrica ( $\rho_v$ ) média das cascas e média das densidades volumétricas das camadas.....	78
Tabela V.10	Densidade aparente ( $\rho_a$ ) média das cascas e média das densidades aparentes das camadas.....	82

## LISTA DE NOTAÇÕES

$\phi$	ângulo de contato
$\gamma$	tensão superficial
$\rho_a$	densidade aparente
$\rho_v$	densidade volumétrica
$\rho_r$	densidade real
$\Delta p$	diferença de pressão
A	área da amostra (área interna da bolinha)
$A_p$	área de poros
B	largura da barra cerâmica
$B_v$	número de ramificações da rede por unidade de volume
CAD	sistema assistido por computador
CNPq	Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento
D	espessura da barra
FEA	análise por elementos finitos
FTIR	espectroscopia na região do infravermelho
$G_v$	conectividade por unidade de volume
ICI	Investment Casting Institute
KD	coeficiente de permeabilidade de Darcy
$K_v$	número de nós da rede por unidade de volume
L	espessura da casca cerâmica
l	distância entre os suportes
MOR	módulo de ruptura
$N_v$	número de partículas por unidade de volume
P	pressão
$P_o$	pressão relativa
PR ou RP	prototipagem rápida
Q	vazão do fluido através do meio poroso
r	raio
RF	resistência à flexão
RIF	modelagem por congelamento rápida
RMS	rugosidade média quadrática
$R_p$	raio dos poros
SLS	sinterização por laser seletivo

TEA	Trietanoamina
UV	ultravioleta
Vacumulativo	volume acumulado
$V_p$	volume de poros
W	carga de ruptura

## RESUMO

O processo de fundição por cera perdida caracteriza-se pelo excelente acabamento superficial e estreita tolerância dimensional das peças. Isto se deve principalmente à facilidade da cera em copiar detalhes e à reprodução destes através da casca cerâmica. Portanto o conhecimento da relação entre processamento, microestrutura e propriedades das cascas cerâmicas é de fundamental importância.

Estudou-se a microestrutura da casca cerâmica através de parâmetros como a densidade e porosidade, realizando ensaios de picnometria de mercúrio, picnometria de hélio, absorção de água e microscopia eletrônica, avaliando-se também a resistência à flexão. Avaliou-se cascas cerâmicas com e sem polímero. Foram produzidos corpos de prova representativos de cada camada para análises comparativas. Obteve-se comparações entre processamento, microestrutura e propriedades.

Algumas expectativas relativas ao comportamento das cascas cerâmicas foram observadas: A resistência à flexão aumenta com a sinterização; Teores elevados de polímeros (9% em relação à sílica coloidal) reduzem a resistência à flexão; A resistência à flexão da camada diminui com o aumento do tamanho do grão de estucagem; A média das resistências à flexão das camadas é semelhante à resistência à flexão média da casca cerâmica. Ao se utilizar polímero, houve aumento da porosidade da casca com a sinterização. As técnicas de picnometria de hélio e picnometria de mercúrio se mostraram eficientes na avaliação da densidade de cascas e camadas, com excelente precisão. Nos testes por imersão em água foram obtidos resultados de densidade intermediários aos de picnometria. A microscopia eletrônica de varredura evidenciou a complexidade da microestrutura das cascas cerâmicas, permitindo observar diferenças no aspecto da microestrutura para as diferentes condições estudadas.

## ABSTRACT

Parts having excellent surface finishing and low dimensional tolerances characterize the lost wax process. These characteristics are caused by wax properties of copying details and reproducing the details by ceramic shells. Therefore it is very important to know the relation among processing, microstructure and properties of ceramic shells.

It was studied the microstructure of ceramic shell, determining density and porosity parameters, using mercury pycnometry, helium pycnometry, water absorption test, scanning electron microscopy and bending tests. Test pieces of ceramic shell with five different layers were fabricated. A ceramic shell with polymer was tested for comparison. Relations among processing, microstructure and properties of ceramic shells were analysed.

Some expectations related to ceramic shells have been observed, like: - Modulus of rupture after sintering is higher than the modulus of rupture of the green body; Modulus of rupture tends to decrease when polymer percentages increase; Layer bending strength decreases when the grain size of stuccoing increases. The average modulus of rupture of the layers is similar to the respective ceramic shell modulus of rupture. When polymer was used, the open porosity of sintered ceramic shell was higher than the open porosity of green ceramic shell. Helium and mercury pycnometries have shown efficient techniques in the evaluation of ceramic shell densities and layers densities, with good accuracy. Values of water absorption densities were found between helium and mercury pycnometries results. Electron scanning microscopy results showed the complexity of the ceramic shell microstructure, and it was possible to observe the difference of microstructure among different processing conditions.

## Capítulo 1 - Introdução

Os tacos de golfe, algumas fôrmas para doces, os implantes cirúrgicos metálicos, algumas próteses dentárias metálicas, as jóias e as palhetas de turbina para motor a jato apresentam em comum o processo de produção, que é a fundição por cera perdida, às vezes denominada microfusão ou fundição de precisão. Este processo oferece diversas vantagens como precisão dimensional, excelente acabamento superficial, obtenção de formatos simples a complexos e aplicação para diferentes tipos de liga, possibilitando assim fornecer peças para mercados com exigências múltiplas como por exemplo as indústrias automobilísticas, aeronáutica, têxtil, alimentícia, agrícola, petroquímica, médica, odontológica e de esportes.

Estimativas mostram que peças para aeronaves e material bélico representam cerca de cinquenta por cento do valor total de US\$1,6 bilhões de fundidos produzidos por cera perdida nos Estados Unidos (Investment Casting, 2004). O mercado de microfundidos no Brasil ainda é pequeno e apresenta oportunidades de crescimento, principalmente para o setor automobilístico (Institute Annual Meeting in Orlando, 1999). O número de microfusões praticamente dobrou nos últimos 5 anos, estimando-se atualmente um número acima de 30 empresas, das quais 23 constam no Guia de Fundições (Guia ABIFA de Fundição, 2003), e todas estão situadas nas regiões Sul e Sudeste do Brasil.

Estreitas tolerâncias dimensionais, acabamento superficial e formatos complexos podem ser obtidos devido à facilidade da cera (utilizada na confecção dos modelos) em copiar detalhes e à reprodução dos mesmos pela casca cerâmica (utilizada como molde no processo de fundição por cera perdida).

Um dos grandes desafios das microfusões é obter cascas cerâmicas com resistência mecânica suficiente para suportar à deceragem, manuseio e entrada do metal e ao mesmo tempo com permeabilidade que possibilite a saída dos gases durante o vazamento do metal, reduzindo também o custo sem afetar a qualidade final do produto e o meio ambiente. A grande quantidade de trabalhos apresentados nos últimos anos em congressos específicos da área, reflete a importância do controle de cascas cerâmicas (Technical Conference And Expo Investment Casting Institute, 2002). Verifica-se a ênfase dada para aumentar a resistência ou tenacidade das

cascas, com o objetivo de reduzir trincas na deceragem e reduzir o número de camadas (Snow et all, 2002).

Através de serviços prestados às microfusões pelo Senai/Cetef, verificou-se também a necessidade de se estudar e conhecer melhor sobre o processamento de cascas cerâmicas.

Existe flexibilidade para a obtenção de cada camada da casca cerâmica. Há possibilidade de se utilizar aglomerantes à base de álcool ou água. Os aglomerantes à base de álcool (geralmente com silicato de etila), apresentam tempos curtos de produção da casca cerâmica porém existem restrições de uso devido a problemas de segurança e ambientais. Assim o uso de lamas à base de água (geralmente com sílica coloidal), para a produção da casca cerâmica, tem sido crescente, verificando-se diversos estudos e desenvolvimentos realizados. O tipo e o tamanho de partículas refratárias também pode ser variado nas camadas da casca.

Assim como para a maioria dos materiais, o conhecimento da relação entre processamento, microestrutura e propriedades das cascas cerâmicas é de fundamental importância para desenvolvimento e adequação das mesmas em diferentes situações. Acredita-se também que o estudo da influência de cada camada nas propriedades da casca irá facilitar a compreensão do comportamento de cascas cerâmicas e seu desenvolvimento. Aspectos microestruturais e propriedades de cascas cerâmicas produzidas com lama à base de sílica coloidal, com e sem aditivos poliméricos, foram investigados neste trabalho.

## **Capítulo 2 - Objetivos**

Avaliar microestruturas de cascas cerâmicas utilizadas no processo de fundição por cera perdida, através de técnicas que permitam observar e definir os aspectos microestruturais densidade e porosidade das cascas;

Comparar aspectos microestruturais de cascas cerâmicas contendo cinco por cento de aditivo polimérico, em relação ao peso de sílica coloidal, com cascas cerâmicas sem polímero;

Estabelecer correlações entre o teor de polímero utilizado no processamento, a densidade, a porosidade e a resistência à flexão de cascas cerâmicas.



## **Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica**

### **3.1 Processo de fundição por cera perdida**

O processo de fundição para fabricação de peças consiste, essencialmente, em preencher com metal líquido a cavidade de um molde contendo a geometria da peça desejada. Durante anos vários métodos de moldagem e fusão foram desenvolvidos, diversificando-se em diferentes processos. Estes processos podem ser classificados com base no molde ser permanente (fundição sob pressão, coquilha a gravidade e centrifugação) ou não (moldes em areia, em casca e outros). Uma outra subclassificação pode ser feita com base no modelo ser perdido (isopor, cera) ou não (madeira, resina, metálico).

No processo de fundição de precisão, uma lama cerâmica é aplicada em torno de um modelo para construir o molde que será consumido. Dependendo do tipo de modelo, este também poderá ser destruído. Para a produção dos moldes existem dois métodos distintos: molde sólido e casca cerâmica. Atualmente os moldes sólidos são mais comuns para a área odontológica e de jóias, sendo as cascas cerâmicas mais utilizadas industrialmente. Quanto aos modelos consumíveis, pode-se agrupá-los em cera e plásticos. A cera é o material preferido, caracterizando assim o processo de fundição por cera perdida denominado também de microfusão (Horton, A. H., 1998).

#### **3.1.1 Histórico**

O processo de fundição por cera perdida, possui vestígios desde 4000 anos A.C. e tem sido aplicado com sucesso para produção de fundidos de arte e jóias, por vários séculos e até hoje. O processo foi trilhado da China para a Índia, Egito, África e Europa, sendo também muito utilizado por colombianos e astecas (Bidwell, H.T., 1997).

No século XVI, o processo foi largamente aplicado por artistas e escultores. Benvenuto Cellini produziu muitos trabalhos de arte por este processo, sendo de grande projeção a estátua de bronze de “Perseus e a cabeça da Medusa” e o “saleiro” em ouro,

roubado do museu de História da Arte de Viena. Esta peça foi comparada à Mona Lisa, de Da Vinci, por sua raridade, beleza e história. Em 1568, Cellini publicou uma descrição sobre o processo utilizado (Bidwell, H.T., 1997; Salgado, E. 2003).

No século XIX o processo foi adaptado por dentistas e joalheiros, para a produção de peças microfundidas, freqüentemente em ouro (Bidwell, H.T., 1997). O estudo dos problemas relacionados à contração do ouro levou ao desenvolvimento das técnicas de vazamento sob pressão, a vácuo e centrifugação. Neste período se desenvolveram também composições para os moldes cerâmicos (American Foundrymen's Society, 1993). Até o final da década de 30, nenhum esforço havia sido realizado para a produção de peças industriais. O potencial deste processo foi logo percebido e técnicas industriais foram rapidamente desenvolvidas para atender os requisitos especificados para a indústria aeroespacial. O interesse pelo processo pode ser demonstrado pelo registro, no período de 1900 a 1940, de no mínimo 400 patentes (Bidwell, H.T., 1997).

Ressalta-se a grande influência do Laboratório Austenal (USA) que a partir de 1932 realizou diversos desenvolvimentos, destacando-se o uso do silicato de etila como aglomerante, a utilização de matrizes para a produção de modelos e o desenvolvimento da liga "Vitallium" à base de cobalto ( $27\text{Cr}5\text{Mo}0,5\text{C}$ ) para aplicações em cirurgias dentárias e em implantes ósseos (American Foundrymen's Society, 1993). Percebeu-se que as ligas à base de cobalto eram indicadas para a produção de componentes para aeronaves, porém apresentavam dificuldade de usinagem e processamento, sendo o processo de fundição de precisão uma escolha inevitável. A excepcional estabilidade desta liga encontrou diversas aplicações. A liga atual (HS21), é semelhante à original "Vitallium", porém apresenta características específicas, importantes na aplicação para palhetas de turbinas (American Foundrymen's Society, 1993, Horton, A. H., 1998; Bidwell, H.T., 1997).

Com a Segunda Guerra Mundial, metalurgistas desenvolveram ligas capazes de resistir a elevadas tensões e temperaturas, mas impossíveis de serem forjadas e usinadas, levando à utilização do processo de fundição por cera perdida. Milhares de palhetas de turbinas foram produzidas (American Foundrymen's Society, 1993).

Entre 1949 e 1957, os moldes cerâmicos em casca começaram a substituir os moldes sólidos e se desenvolveram tanto para aplicações aeroespaciais quanto para outras aplicações comerciais. Os moldes sólidos continuaram predominando apenas no mercado de jóias e odontologia (American Foundrymen's Society, 1993).

O mercado do processo de fundição por cera perdida se expandiu rapidamente e logo a indústria da engenharia estava utilizando peças fundidas produzidas em vários tipos de ligas ferrosas, não ferrosas e ligas leves. A indústria se desenvolveu e atende a uma grande variedade de mercados, desde tacos de golfe até palhetas de turbinas.

Algumas das indústrias que normalmente utilizam peças produzidas pelo processo cera perdida são a aeroespacial, automobilística, eletrônica, alimentícia, agrícola, petroquímica, mecânica, têxtil, marítima, nuclear, médica e odontológica, lazer, equipamentos óticos. É importante ressaltar que esta lista de aplicações não está esgotada (Bidwell, H.T., 1997).

Na Europa, o maior mercado é o Reino Unido devido à presença da Rolls-Royce, seguido da França, Alemanha e Itália. Na América do Norte, 95% da produção concentra-se nos Estados Unidos. Na África as fundições produzem geralmente peças para comércio e artistas. Na Ásia destaca-se o Japão, Taiwan e países do sudoeste. O mercado da América do Sul, não é muito conhecido mundialmente, mas já é esperado um crescimento considerável num futuro próximo (Swanson, N., 1999).

### **3.1.2 Vantagens do processo**

O processo de fundição por cera perdida compete com a maioria dos processos de conformação e oferece algumas vantagens únicas. Os benefícios deste processo incluem liberdade de projeto, estreitas tolerâncias, excelente acabamento superficial, reprodutibilidade, redução de custos com minimização ou eliminação de usinagem e montagem de peças (Bidwell, H.T., 1997).

As peças podem ser produzidas em vários tipos de ligas e em uma faixa de peso que pode variar de gramas a centenas de kilogramas. Abaixo estão mostrados alguns aspectos importantes deste processo (Bidwell, H.T., 1997):

- ⇒ **Custo inicial baixo com ferramental** – Os custos iniciais com ferramental são mais baixos que para a maioria dos processos de conformação. Embora a maioria dos ferramentais seja produzida em ligas de alumínio, podem-se produzir protótipos usando outros materiais como a resina epóxi. Técnicas de prototipagem rápida podem ser utilizadas na produção do modelo com a finalidade de avaliar a viabilidade de produção da peça;
- ⇒ **Eliminação de desperdícios** – O processo permite obter peças no tamanho desejado. Como resultado há uma necessidade mínima de usinagem com conseqüente economia em tempo de usinagem e custos de material;
- ⇒ **Flexibilidade e capacidade de projeto** – O processo oferece diversas escolhas de ligas e uma flexibilidade ilimitada de projeto para configurações internas e externas;
- ⇒ **Estreitas tolerâncias** – O processo de fundição de precisão produz as mais estreitas tolerâncias para uma grande variedade de ligas quando comparado com outros processos de fundição;
- ⇒ **Acabamento superficial** – Um acabamento superficial de aproximadamente 125RMS (rugosidade média quadrática) é típico para fundidos de aço.

### 3.1.3 Etapas do processo de fundição por Cera Perdida

O processo de fundição por cera perdida pode ser dividido nas seguintes etapas (Bidwell, H.T., 1997):

- **Produção do modelo de cera**, através da injeção de cera em uma matriz, geralmente, metálica;
- **Montagem da “árvore”** ou cacho de modelos;
- **Produção do molde cerâmico em casca** através de camadas obtidas por:
  - ❖ **Imersão** do cacho de cera no banho de lama cerâmica;
  - ❖ **Estucagem** que consiste no recobrimento com partículas refratárias;
  - ❖ **Secagem** dos moldes;
- **Deceragem** - retirada da cera do molde;
- **Sinterização do molde** para aumento da resistência da casca e retirada de resíduos de cera;
- **Fusão e Vazamento**;

- **Quebra dos moldes** (manual ou mecânica);
- **Acabamento**;
- **Inspeção**.

A Figura 3.1 mostra o esquema destas etapas.

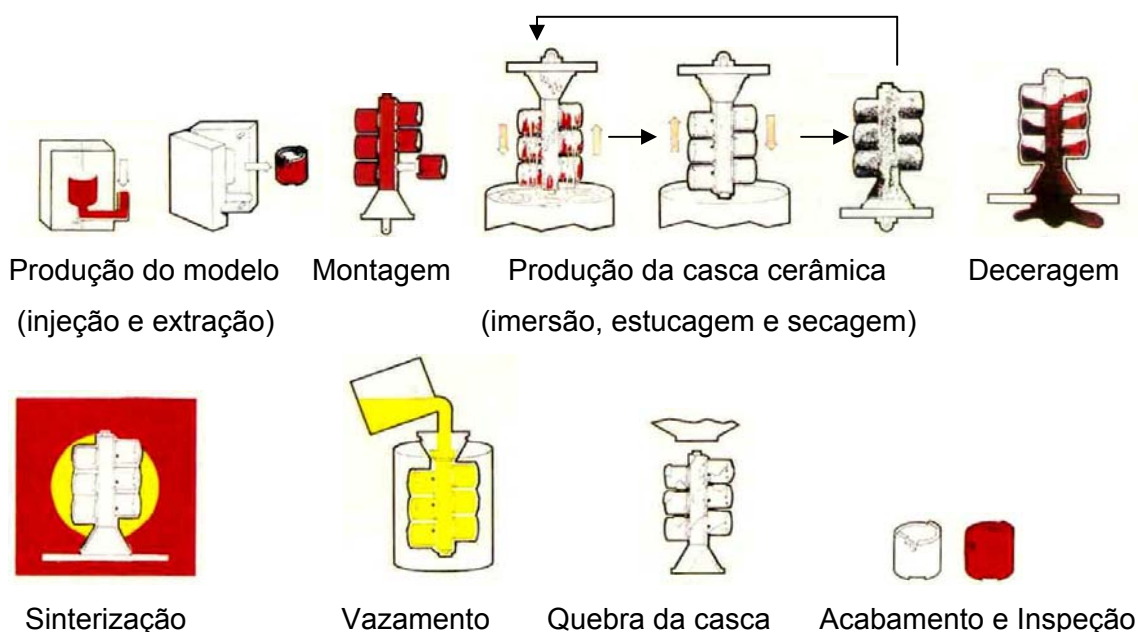


Figura 3.1 – Etapas do processo de fundição por cera perdida (Bidwell, H.T., 1997).

### 3.2 Processamento de cascas cerâmicas

A técnica de produção do molde cerâmico em casca envolve a imersão de todo o cacho na lama cerâmica, escoamento e cobertura com areia fina. Após secagem, este procedimento é repetido várias vezes, utilizando-se grãos progressivamente maiores até formação de uma casca refratária suficientemente forte para resistir a basicamente dois grandes esforços (Horton, A.H., 1998):

- saída do material termoplástico (cera) sob ação do calor;
- entrada do metal líquido e suportá-lo até completa solidificação.

A espessura da casca varia normalmente de 5 a 16mm. A última camada, denominada como camada de vedação, é normalmente deixada sem estuco para evitar perdas de

partículas da superfície do molde. Algumas razões para se ter esta camada são: - evitar perdas de grãos; evitar inclusões na peça fundida devido a grãos de estuco que podem ir para dentro do molde; evitar contaminação da cera durante a deceragem na autoclave prejudicando sua recuperação; proporcionar maior aderência durante transporte da casca, principalmente quando está aquecida (Hendricks, 2002).

A imersão, o escoamento e a estucagem do cacho, podem ser realizados manualmente, mecanicamente ou por robôs. O uso de robôs é crescente, visando aumentar a produtividade, possibilitar a produção de peças e cachos maiores e também reproduzir recobrimentos mais uniformes. Em geral a imersão é feita ao ar, porém o uso de vácuo é muito efetivo para peças com cavidades estreitas e para eliminar bolhas de ar.

O cacho, limpo e condicionado à sala de lama, deve ser mergulhado e girado, manipulando-o de tal forma a produzir um recobrimento uniforme. A seguir aplicam-se as partículas de estuco, caindo sobre o cacho através de um chuveiro de areia, ou mergulha-se o cacho em um leito fluidizado. No leito fluidizado as partículas comportam-se como um líquido em ebulição devido à ação do ar pressurizado que passa por uma placa porosa localizada no fundo do tanque deste leito.

Geralmente, as primeiras lamas contém pó de refratário mais fino e as partículas de estucagem da primeira camada também são mais finas que as camadas de reforço. Estas características proporcionam um molde com superfície interna muito lisa, capaz de resistir à penetração do metal. As camadas subseqüentes (de reforço), devem promover elevada resistência e espessura mínima necessária. O número de camadas necessário está relacionado com o tamanho do cacho e o metal a ser vazado e pode variar de 5 a mais de 15 camadas. Para a maioria das aplicações, este número situa-se entre 6 a 9 (Horton, A.H., 1998).

Entre cada camada, as lamas endurecem por secagem e gelificação. O método mais comum de secagem é a circulação de ar com temperatura e umidade controladas. Normalmente os cachos são colocados em estantes ou em transportadores.

Os materiais utilizados nessa etapa suportam o metal fundido a altas temperaturas (em geral cerca de 1650°C) e são totalmente inertes, para evitar reações metal-molde.

A primeira camada fina de material cerâmico, forma a face interna do molde e reproduz todos os detalhes do modelo, incluindo sua superfície plana. Ela contém, também, o agente aglomerante que propicia a resistência da estrutura.

As partículas de estuco servem para impedir posteriormente o escoamento da lama, ajudar na prevenção de trincas, melhorar a aglomeração entre as camadas e constituir a espessura mais rapidamente (Horton, A.H., 1998, Bidwell, H. T., 1997). A espessura da casca aumenta com o aumento do tamanho de partículas da estucagem e com o aumento da viscosidade da lama (Niles, J.C., 2000).

A contração/expansão térmica da cera durante a secagem pode promover o aparecimento de trincas na casca. Se a secagem é muito rápida, o efeito de resfriamento causa a contração do modelo (cera) enquanto o recobrimento ainda está molhado e solto. Quando o recobrimento ainda está contraindo, a cera começa a expandir. Isto provavelmente causará trincas na casca. Portanto a umidade recomendada, para as lamas à base de sílica coloidal, deve ser maior que 40%. Para condições normais, recomenda-se umidade de 50% como ideal. Um ponto essencial é que as variações tanto de temperatura quanto de umidade não sejam grandes. Experiências indicam de 4 a no máximo 6°C de variação.

A lama não tem que estar completamente seca, mas o suficiente, tal que o próximo recobrimento possa ser aplicado sem retirar o anterior. Uma técnica alternativa é o uso de amônia para obter a gelificação química, muito comum em lamas com silicato de etila. Este método permite redução do tempo de obtenção das cascas. A gelificação pode ainda ser realizada pela adição de agentes ao estuco ou às lamas - alcalinas ou ácidas - carregados positiva e negativamente em uma seqüência alternada de lamas (Horton, A.H., 1998).

Os materiais utilizados para a produção da casca (lama e estuco) são :

- refratários, aglomerantes, agentes de molhamento, antiespumantes e outros aditivos.

Os **refratários** normalmente utilizados na lama e/ou estucagem são (Horton, A.H., 1998, Ceramic Testing Guidebook, 1979):

**Sílico-Aluminoso** – Composto por cristais de mulita e sílica amorfa. O teor de alumina varia normalmente de 42 a 73%. A refratariedade aumenta com o aumento deste teor. A mulita ( $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$ ) é um composto estável a altas temperaturas. Os refratários sílico-aluminosos apresentam características moderadas de expansão térmica. Estes materiais são sinterizados, triturados e separados cuidadosamente para produzir faixas de tamanhos para uso em lamas (pós) e como estucos (grãos). Encontram-se disponíveis em várias faixas de tamanhos, sendo comum os tamanhos de 100 a 600 meshes.

**Alumina** - Constituído por alumina eletrofundida (99,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou tabular (mínimo 99,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). As principais impurezas incluem  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ . É altamente refratária, com um ponto de fusão de  $2038^\circ \text{C}$ , e possui baixa reatividade com ligas à base de níquel e cobalto, sendo utilizada para superligas. É atacada por certos metais refratários tais como nióbio, zircônio e titânio. Sua expansão térmica é intermediária em relação aos demais materiais refratários utilizados em microfusão. O uso de alumina geralmente proporcionará uma camada de revestimento com alta condutividade térmica.

**Cristobalita ( $\text{SiO}_2$ )** – É produzida através do aquecimento de areias de sílica de alta pureza a uma temperatura acima de  $1515^\circ \text{C}$ , e abaixo do ponto no qual o vidro de sílica é formado. Muito utilizada para não ferrosos, principalmente em indústrias de jóias e próteses dentárias devido à sua característica única de expansão térmica. Moldes cerâmicos nos quais a cristobalita é incorporada são autodestrutivos quando são mergulhados em água fria. A contração rápida do molde estraçalha-o, deixando a peça microfundida limpa.

**Sílica Eletrofundida** – Apresenta baixa expansão térmica. Comparada a outros refratários, possui condutividade térmica e densidade baixas. Utilizada como componente de lama e como estuco tanto para peças ferrosas como também não ferrosas. Para os ferrosos, as cascas são de fácil desmoldagem devido à fragilidade e solubilidade em soda cáustica.

**Quartzo (99,5%  $\text{SiO}_2$ )** - Grande disponibilidade e baixo custo. Para a microfusão, o teor indicado é tipicamente de 99,5% pura, contendo pequenas quantidades de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e traços de álcalis. Encontra-se em diversas faixas de tamanhos.



**Zirconita** – Sua expansão térmica é intermediária entre a alumina e a sílica eletrofundida. Contém geralmente em torno de 67%  $ZrO_2$  e 33%  $SiO_2$ . Devido à sua alta densidade, o estuco de zircônio é normalmente aplicado com chuva. Os pós estão disponíveis em várias distribuições de tamanho de partícula e são usados em lamelas primárias e secundárias. É o refratário mais comumente usado em lamelas primárias por apresentar baixa reatividade com a maioria dos metais e ligas (Horton, A.H., 1998, Ceramic Testing Guidebook, 1979).

Os **aglomerantes** normalmente utilizados são a sílica coloidal ou silicato de etila.

A **sílica coloidal** é uma dispersão de partículas esféricas de sílica amorfa, em água. O tamanho da partícula da sílica encontra-se dentro da variação coloidal de 10 a  $10^3 \text{Å}$ . Este tamanho resulta em uma partícula com alta razão Área de superfície/Volume. A partícula carrega uma carga iônica negativa, a qual juntamente com a elevada área de superfície, mantém as partículas em dispersão permanente na água. A sílica coloidal é geralmente produzida em soluções aquosas de silicato de sódio com resinas trocadoras de íons. A alcalinidade é posteriormente ajustada para pH na faixa de 9,6 a 10,0. O teor de sílica está em torno de 30% em peso. Sob as condições normais, a sílica coloidal é muito estável, entretanto é sensível a várias condições que conduzem à gelificação. Fatores como temperatura elevada, temperatura de congelamento, e alguns compostos químicos, tais como ácidos, alguns sais e orgânicos reduzem a habilidade de aglomeração da sílica coloidal, resultando em cascas cerâmicas frágeis (Ceramic Testing Guidebook, 1979, Machado, I.M.L. et al, 2001).

O **silicato de etila** é produzido através da reação do etanol com o tetracloreto de silício, gerando gás cloreto de hidrogênio como sub-produto. Através da hidrólise parcial do ortossilicato de tetraetila e purificação, obtém-se um produto condensado contendo 40% de  $SiO_2$ . Posteriormente o silicato de etila é hidrolizado com água, ácido e um solvente, como exemplo o álcool, para produzir líquidos ligantes contendo geralmente de 10 a 25% de  $SiO_2$ . Estes líquidos podem então ser utilizados como aglomerantes para moldes sólidos e em casca na microfusão. No caso de moldes sólidos, um agente gelificante é geralmente utilizado. Para os moldes em casca, a secagem é feita ao ar ou na presença de um gás de amônia (Ceramic Testing Guidebook, 1979, Machado, I.M.L. et al, 2001).

Os **agentes de molhamento**, também denominados surfactantes, reduzem a tensão superficial da lama e permitem que esta “molhe” os cachos de cera mais facilmente. Estes agentes devem ser escolhidos segundo os critérios de compatibilidade com o aglomerante e de tendência a formar espumas no topo da lama. A mínima quantidade de surfactantes, necessária para o molhamento, deve ser adicionada visando minimizar seus efeitos desfavoráveis no sistema de lama (Ceramic Testing Guide book, 1979).

Estas concentrações normalmente variam em torno de 0,1% em peso do ligante. São normalmente divididos em três categorias: - catiônicos, aniônicos e não iônicos. O agente catiônico nunca deve ser usado com a sílica coloidal, pois não são compatíveis. Geralmente o fabricante da sílica coloidal indica qual o surfactante mais adequado e recomenda-se realizar testes antes de se utilizá-lo (Ceramic Testing Guide book, 1979).

Alguns exemplos são: alkyl anyl sulfonates; sodium alkyl sulfates ou octylphenoxy polyethoxyethanol, podendo ser adicionados em quantidades de 0,03 a 0,3% (peso do líquido) (Horton,A.H., 1998).

Os **antiespumantes** são adicionados geralmente na primeira lama para eliminar o ar que tenha ficado retido, seja durante a operação de mistura dentro dos tanques de lama ou proveniente do próprio refratário. A presença do ar afeta as medidas de densidade e viscosidade, podendo também causar excesso de bolhas sobre a cera quando os cachos são mergulhados, impossibilitando um recobrimento uniforme. A introdução de agente de molhamento também aumenta a tendência à formação de espumas. Os antiespumantes reduzem a resistência das bolhas de ar, levando à sua fragmentação bem como ao escapamento da lama. Como são normalmente orgânicos, o efeito de “enfraquecimento da casca” ocorre após a sinterização desta. Recomenda-se tomar cuidado com a quantidade a ser adicionada à lama. Utilizam-se comumente, emulsões de silicone, álcoois gordurosos líquidos de cadeia longa, tais como n-octyl alcohol e 2-ethyl hexyl alcohol. As concentrações variam de 0,002 a 0,10% (peso do líquido) (Horton, A.H., 1998, Ceramic Testing Guide book, 1979).

Os agentes **nucleantes** são aditivos que podem ser utilizados na lama para refinar o tamanho de grão na superfície da peça metálica. Óxido de cobalto, silicato de cobalto e aluminato de cobalto são alguns nucleantes típicos usados em lamas primárias. As quantidades normalmente utilizadas estão entre 0,5 a 10% (peso da lama) (Horton, A.H., 1998, Wax Binder and Slurry Testing, 19\_\_). O nucleante usado deve ser cuidadosamente testado para se determinar o tipo e o teor a ser utilizado (Ceramic Testing Guidebook, 1979).

A **água** pode apresentar variações em diferentes regiões quanto ao teor de minerais e o pH. Estes parâmetros influem nas características da água a ser utilizada na lama. Em geral, deve-se utilizar água destilada ou deionizada na lama. Água com alta dureza é indesejável já que cálcio e magnésio em pequenos teores desestabilizam a sílica coloidal.

Existem testes simples para os aditivos que são (Wax Binder and Slurry Testing, 19\_\_, Ceramic Testing Guidebook, 1979):

- Cor e odor – verificação da alteração;
- Acompanhamento do pH da lama – verificação de alteração;
- Teste de gelificação – verificação de alteração da viscosidade.

Outros aditivos podem ser usados para melhorar a resistência e permeabilidade da casca. Os aditivos que conferem resistência à verde para a casca, geralmente são materiais orgânicos formadores de filme suspenso em água (um “látex”). Eles melhoram a resistência a verde da casca e/ou a tornam menos frágil contribuindo com um pequeno grau de plasticidade ao sistema cerâmico que é frágil. Estes materiais têm o efeito contrário na resistência da casca sinterizada, porque se queimam juntamente com os resíduos de cera. A porosidade maior, aumenta a permeabilidade da casca. Estes aditivos são geralmente usados em baixos teores (cerca de 1 a 3%) (Ceramic Testing Guidebook, 1979). O mais comum destes materiais é o látex, que se mistura facilmente com lamas de sílica coloidal à base de água. Copolímeros acrílicos e Estireno-Butadieno parecem ser os mais compatíveis com a sílica coloidal. Como nem todo látex é estável no ligante, a seleção deverá ser baseada em recomendações do fornecedor ou de acordo com a experiência do fundidor.

Acetatos de vinila foram adicionados ao aglomerante sílica coloidal. Pó de cera e pó de madeira foram adicionados ao aglomerante silicato de etila. Os acetatos foram adicionados em quantidades equivalentes a 2, 4 e 8% e mostraram aumento na permeabilidade, acompanhados de melhoria na resistência a verde, porém com diminuição da resistência após a sinterização. Os pós de cera e de madeira promoveram desestabilização nos sóis de silicato de etila. Estudos utilizando-se pó de grafite nas lamas, mostraram que o aumento da porosidade influi na permeabilidade das cascas. Materiais removíveis com a sinterização também podem ser utilizados junto com o estuco, porém surgem sempre problemas resultantes das diferenças entre as densidades destes materiais e do estuco, que não permitem que estes materiais sejam incorporados homoganeamente às cascas (Luca, M.A., 1998).

A introdução de fibras na lama cerâmica também tem sido investigada (Yuan, C. et al., 2004; Brascomb, T. 2002). Yuan et al (2004) estudaram cascas cerâmicas com fibras de nylon visando o vazamento de alumínio. Estas cascas continham 8% de polímero (em relação ao peso total de líquido) e fibras na proporção de 20g/l (1,8% em relação ao volume).

### **3.2.1 Parâmetros de controle do processo**

O sucesso na produção de peças de alta qualidade é resultante de um controle consistente do processo. A implementação deste controle deve ocorrer em todas as etapas do processo, desde a definição de critérios de projeto da matriz, até as etapas de fusão e acabamento.

Durante a produção da casca cerâmica, os fundidores devem desenvolver controles visando propriedades como resistência a verde, resistência da casca sinterizada, permeabilidade e facilidade de remoção da casca. O molde em casca deverá suportar às tensões de manuseio, pressões de deceragem e às forças (físicas e térmicas) do metal durante o vazamento.

A qualidade da casca depende das lamas e do processo pelo qual elas são produzidas. Alguns princípios básicos devem ser considerados na preparação da lama. Em primeiro lugar, deve-se produzir uma lama estável (Bi Jvoet, M. 2003).

No início da preparação, a viscosidade normalmente é muito alta e à medida que a lama continua sendo misturada, o refratário é “molhado” e tanto a quantidade de ar liberado quanto a viscosidade irão diminuir. Considera-se que a estabilidade da lama é alcançada quando os resultados das medidas de viscosidade, realizadas em intervalos de uma hora, apresentam variação menor que um segundo (em copo Zahn ou similar). O tempo de estabilização depende de vários fatores que incluem o tipo de equipamento de mistura, a quantidade e o tipo de adições, a formulação da lama e procedimentos de preparação (Bi Jvoet, M. 2003).

Capadona (1989) cita os seguintes controles para manter a qualidade da lama:

- Matérias primas (visual/odor, faixa de tamanhos de grãos, densidade volumétrica, composição química, pH, etc.);
- Equipamento de lama (tempo para ocorrer molhamento dos refratários na lama e desaerar);
- Procedimentos de fábrica (treinamento de pessoal, comparação dos procedimentos da prática com o padrão, etc.);
- Controle da lama durante mistura (relação Pó/Aglomerante, temperatura da lama, viscosidade, gravidade específica, densidade, pH, peso de retenção de lama em placa de cobre, etc.);
- Controle diário da lama (temperatura, gravidade específica, peso de retenção da lama cerâmica em placa de cobre ou bronze e viscosidade);
- Controle da lama a longo prazo (teor de água, teor de sílica, pH, condutividade, teor de sólidos, gelificação, visual);
- Controle da casca pronta (peso do molde, módulo de ruptura e permeabilidade).

Artz, A. M. (1987) cita os seguintes controles como essenciais:

- ◆ Controle da umidade relativa da sala, determinando-se valores entre 45 e 60%;
- ◆ Controle da temperatura na sala de secagem em faixas de variação de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ;
- ◆ Controle do pH, viscosidade e percentual de  $\text{SiO}_2$ .

Estes e outros controles são padronizados pelo Instituto de Fundição de Precisão (Ceramic Testing Guidebook, 1979).

Os aglomerantes na lama podem ser ácidos ou básicos. As estabilidades máximas ocorrem em pH 2 e 10. Vários são os fatores que podem afetar o pH da lama. Recomenda-se minimizar possíveis contaminantes, provenientes de aditivos e estes devem sempre ser avaliados cuidadosamente antes de serem introduzidos (Artz, A. M., 1987, Ceramic Testing Guidebook, 1979). O pH do aglomerante deve ser monitorado regularmente e medido no aglomerante separado da lama. O aglomerante deve ser separado do refratário para proporcionar a leitura mais precisa e prolongar a vida do eletrodo de medição. O pH pode ser aumentado por meio de adições de hidróxido de amônia diluído e trietanoamina (TEA) (Bi Jvoet, M., 2003).

A gelificação da sílica coloidal ocorre rapidamente quando em contato com álcool. Como existem desengraxantes (para a limpeza do cacho) à base de álcool, é importante certificar que não há resíduos de álcool sobre o cacho, durante a imersão na lama.

Quanto ao controle da viscosidade, adotou-se nas microfusões o copo zahn, que é um viscosímetro desenvolvido pela indústria de tinta que possibilita simplicidade e precisão de medidas.

Este copo contém um orifício de determinado diâmetro (números 4 e 5) e o teste consiste em mergulhá-lo dentro da lama até enchê-lo completamente. A seguir retira-se o copo da lama e neste momento dispara-se o cronômetro, medindo-se o tempo de escoamento pelo orifício, até que o fluxo seja interrompido à altura de 1 polegada do copo. Os ajustes podem ser realizados utilizando-se água ou aglomerante para redução, e refratário para aumento da viscosidade (Artz, A. M., 1987; Ceramic Testing Guidebook, 1979).

A sílica coloidal é uma suspensão de partículas finas de sílica em água. Estas partículas permanecem suspensas em razão de suas cargas de superfície, que causam repulsão entre elas. A elevação do teor de sólidos do aglomerante é causada pela evaporação da água da lama, o que afeta diretamente a sua vida útil (Bi Jvoet, M, 2003). Manter o teor de  $\text{SiO}_2$  constante na lama é importante por dois motivos (Artz, Ann Marie, 1987, Wax and Slurry Binder testing, 19\_\_):

- 1) A concentração insuficiente de  $\text{SiO}_2$  leva à formação de “pontes” fracas na casca a verde;

2) A concentração elevada aumenta o contato de partículas de SiO<sub>2</sub>, levando a uma gelificação prematura.

Além destes testes para controle durante a produção da casca, ressalta-se também algumas recomendações importantes como (Artz, A. M., 1987, Schiefelbein, G.W., 1989):

- ◆ Controlar sempre as quantidades de ingredientes utilizados na lama;
- ◆ Realizar sempre pré-misturas de novas lamas em um tanque separado e antes de adicioná-las ao tanque de produção, aguardar tempo suficiente para ocorrer o molhamento dos grãos do refratário;
- ◆ Adicionar freqüentemente lama nova aos tanques de produção para minimizar o efeito de algum material não molhado. Sempre que possível adicionar lama fresca e solventes, para compensar as perdas por evaporação ao final de cada dia;
- ◆ Não utilizar elevada energia de mistura, buscando manter uniforme a suspensão dos refratários e controlar variações de temperatura em 5° em relação à temperatura ambiente;
- ◆ Usar uma lama cuja reologia produzirá uma casca de espessura uniforme e manterá a lama molhada até a aplicação do estuco;
- ◆ Controlar aspectos mecânicos da construção da casca, isto é, tempo de imersão na lama e tempo de drenagem antes da aplicação do estuco;
- ◆ Manter sob controle o tamanho e distribuição do grão;
- ◆ Avaliar as características das cascas cerâmicas como módulo de ruptura e densidade. Estas propriedades serão descritas no item 3.4.

Bi Jvoet (2003) sugere a seguinte periodicidade para alguns testes:

- Teor de sólidos do aglomerante: semanal;
- pH: semanal;
- Teste de gel: semanal;
- Temperatura: diário;
- Viscosidade: a cada turno de produção;
- Densidade: diário;
- Teor de sólidos totais: semanal.

### 3.3 Microestruturas de cascas cerâmicas

O processamento convencional de materiais cerâmicos geralmente envolve a produção do pó, de composição e pureza desejada. Este pó apresenta normalmente alta pureza e uma fase com partículas de pequeno tamanho e mesma distribuição por tamanho. Após conformação apresentam-se 50% mais densos. A densidade final do componente sinterizado é cerca de 96-98% mais denso. Geralmente estes componentes são pequenos (comprimento da ordem de mm até 10cm, máximo de 500g). A densificação é promovida pelos finos e ocorre em sua maioria na etapa de queima quando ocorre sinterização dos pós no estado sólido ou com a formação de líquido tal que haja contração, às vezes acima de 50% em volume (17% linear). A Figura 3.2 mostra a microestrutura típica de um material cerâmico contendo grãos finos, ocasionalmente poros e fase vítrea (aglomerante) nos contornos de grãos. Os grãos formam a fase primária, enquanto a fase aglomerante é a secundária. Normalmente poros menores são desejáveis para se obter elevada resistência e minimizar falhas (Lee, W. E., 1994).

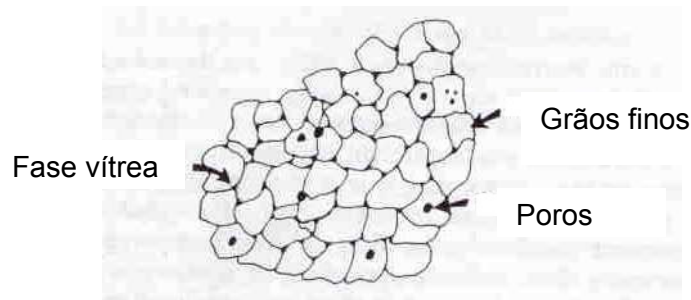


Figura 3.2 – Microestrutura típica de um material cerâmico denso (Lee, W. E., 1994).

A produção de refratários combina diferentes tipos de materiais tais como óxidos, grafita (lamelas) e resinas poliméricas para se obter o produto final. Os pós não apresentam pureza tão elevada quanto nos materiais cerâmicos e possuem maior distribuição granulométrica permitindo que pequenas partículas (submicrons) se empacotem entre os vazios das maiores (acima de mm) tal que a maior parte da densificação ocorre na etapa de conformação, em torno de 80 a 85% denso. A Figura 3.3 mostra um diagrama esquemático da microestrutura de um refratário, composta por um agregado (filler) de grãos refratários unidos pela fase aglomerante (matriz). A densidade final é cerca de 85% (Lee, W. E., 1994).



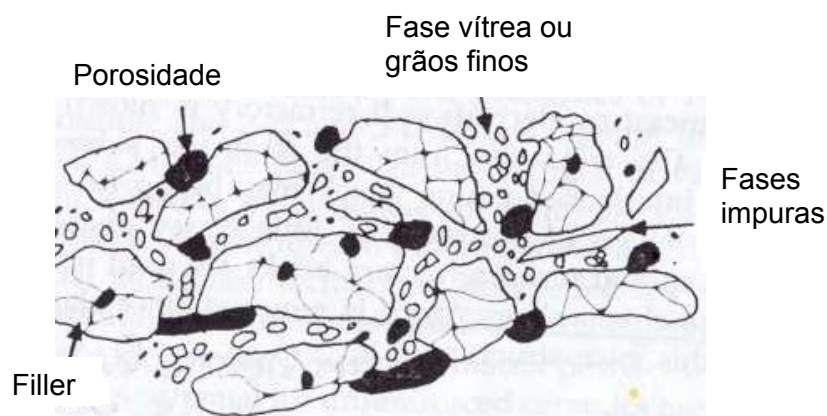


Figura 3.3 – Microestrutura de um refratário (Lee, W. E., 1994).

Os refratários apresentam grãos grosseiros e elevada porosidade em relação aos cerâmicos.

O triângulo da Figura 3.4 ilustra a relação entre as propriedades, processamento e a microestrutura de materiais cerâmicos. As propriedades dos materiais cerâmicos são em geral controladas pela microestrutura e a microestrutura pelo processamento indicando que a escolha criteriosa de pós e do processamento que levam à microestrutura, permite controlar as propriedades do material (Lee, W. E., 1994).

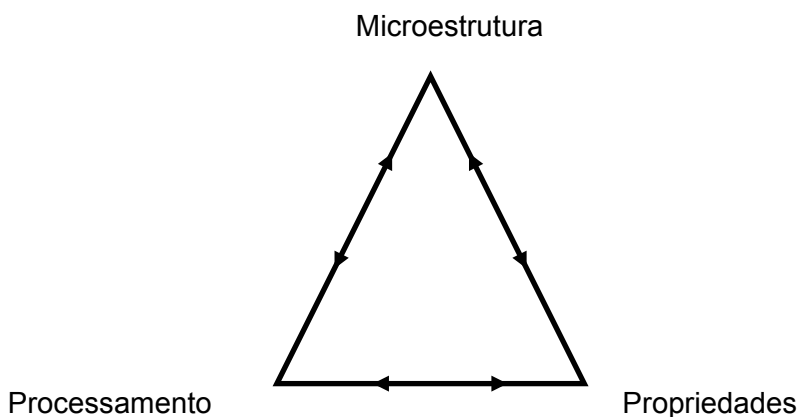


Figura 3.4 – Relação entre processamento, microestrutura e propriedades (Lee, W. E., 1994).

A microestrutura de um material pode ser conceituada como um agregado tridimensional de fases cristalinas e não-cristalinas. A descrição da natureza da microestrutura passa pela caracterização de sua composição química e avaliação das fases presentes, incluindo os vazios e poros. Por sua vez, a descrição da geometria da microestrutura deve considerar as regiões tridimensionais preenchidas com sólidos ou vazios. Dessa forma é necessária a descrição dos aspectos geométricos associados aos poros, devido à freqüente presença de poros na microestrutura de cerâmicas, os quais são decorrentes do processamento (Vasconcelos, W.L., 1997).

Em relação ao comportamento mecânico, a presença de poros comumente implica em diminuição da resistência, no entanto, a presença de uma porosidade controlada é essencial para funções como membranas, filtros, adsorventes, materiais isolantes, etc. (Vasconcelos, W.L., 1997).

### **3.3.1 Parâmetros de controle de microestrutura**

As propriedades dos materiais policristalinos são fortemente afetadas por características microestruturais tais como (Lee, W. E., 1994):

1. Tamanho de grão, forma e distribuição de tamanhos;
2. Tamanho de poro, forma e distribuição de tamanhos;
3. Distribuição de fases;
4. Alinhamento ou textura de algumas destas acima citadas.

A porosidade e a densidade são importantes variáveis microestruturais (Lee, W. E., 1994).

A densidade teórica de uma cerâmica policristalina assume uma porosidade zero e leva em consideração a presença de segunda fase, solução sólida e defeitos na estrutura. Para um material cerâmico contendo poros, o volume a ser usado para calcular a densidade requer definições criteriosas (Lee, W. E., 1994).

Os poros podem estar isolados (fechados) ou na forma de canais interconectados que se comunicam com a superfície, como mostra o desenho esquemático da Figura 3.5 (Lee, W. E., 1994).

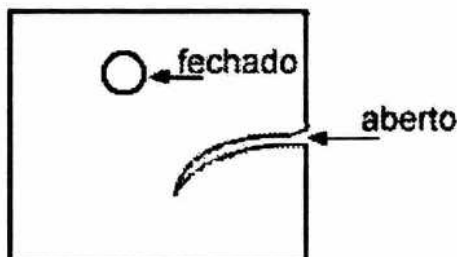


Figura 3.5 – Desenho esquemático de um poro aberto e um fechado (Lee, W. E., 1994).

Apresenta-se a seguir uma terminologia normalmente utilizada para porosidade, densidade e outras variáveis correlacionadas.

**Densidade:**

**Densidade Verdadeira:** é a densidade do material excluindo os poros e os espaços interpartículas;

**Densidade Aparente:** é a densidade do material incluindo os poros fechados e inacessíveis;

**Densidade Volumétrica:** é a densidade do material incluindo os poros e os espaços interpartículas.

**Sólido dividido:** é um sólido formado por partículas mais ou menos independentes as quais podem se encontrar na forma de um pó, de um agregado ou de um aglomerado;

**Sólido poroso:** é um sólido com poros, isso é, cavidades, canais ou interstícios, os quais são mais profundos do que largos;

**Volume de poros ( $V_p$ ):** é o volume dos poros conforme medido pelo método que deve ser especificado;

**Tamanho dos poros** (geralmente largura do poro): é a distância entre as paredes opostas do poro;

**Distribuição do tamanho dos poros:** é representada pelas derivadas  $dA_p/dr_p$  ou  $dV_p/dr_p$  como uma função de  $r_p$ , onde  $A_p$ ,  $V_p$  e  $r_p$  são respectivamente a área, o volume e o raio dos poros;

**Porosidade** ( $V_v$ ): é a razão entre o volume total de poros ( $V_p$ ) e o volume aparente  $V$  da partícula ou do pó. Em alguns casos deve-se distinguir entre poros fechados e poros abertos, conforme Figura 3.5 ;

**Poros Fechados:** são aqueles inacessíveis à fluidos externos, que não colaboram com processo de fluxo de fluidos e adsorção de gases, mas que influenciam em propriedades macroscópicas tais como densidade volumétrica, resistência mecânica e condutividade térmica;

**Poros Abertos:** são aqueles com um canal contínuo de comunicação com a superfície externa do corpo;

**Área Superficial:** dimensão da superfície total conforme determinada pelo método que deve ser especificado (Luca, M.A. 1998).

As seguintes distinções são recomendadas pela IUPAC:

**Microporos:** são poros com diâmetros menores do que 2nm.

**Mesoporos:** são poros com diâmetros entre 2 e 50nm.

**Macroporos:** são poros com diâmetros maiores do que 50nm.

A Figura 3.6 mostra diagrama da faixa de tamanhos de poros avaliada em cada método.

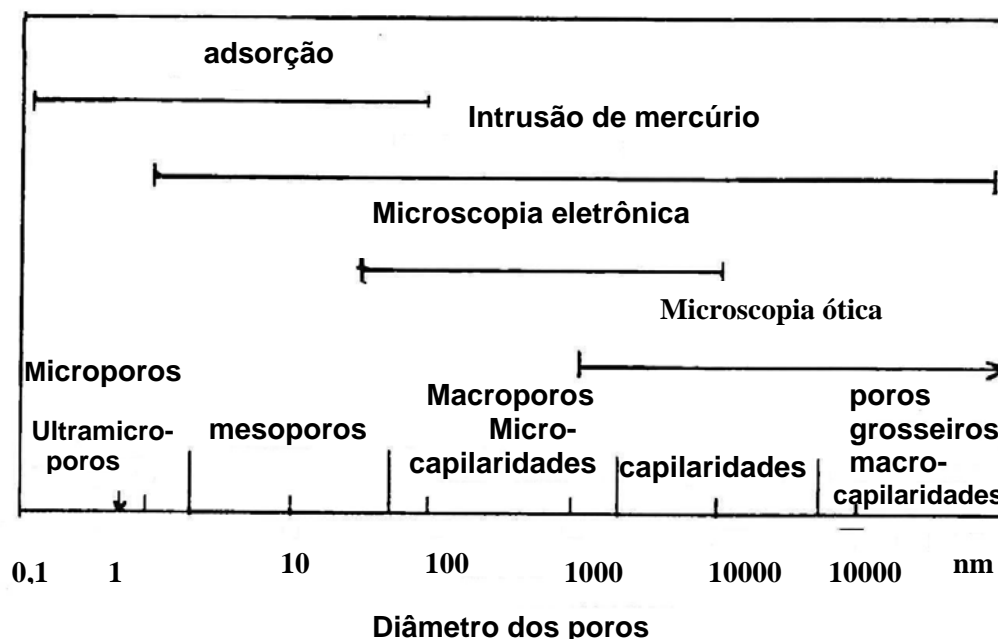


Figura 3.6 – Intervalos de medida para os principais métodos de caracterização de poros (Meyer et alli, citados por Luca, M.A., 1998).

Antes da sinterização, quase toda a porosidade em um material cerâmico é aberta (poros abertos), mas após a sinterização, a fração volumétrica de poros diminui e muitos poros que eram abertos tornam-se fechados. A estrutura de poros resultante do processamento a verde tem uma forte influência na estrutura de poros do componente sinterizado (Onoda, 1977 citado por Lee, W.E., 1994). A quantidade de poros, sejam abertos ou fechados, inter ou intra-granular, o número de coordenação (número de grãos em contato com o poro) e a forma, tamanho e distribuição do poro, influenciam nas propriedades (Lee, W.E., 1994).

A porosidade aberta é mais comumente medida por porosimetria de mercúrio (Lowell e Shields, 1984, citado por Lee, W.E., 1994), enquanto a porosidade fechada pode ser calculada ou examinada microscopicamente. Medidas de porosidade quantitativa podem ser feitas em seções polidas através de técnicas estereológicas (Lee, W.E., 1994).

Além da porosimetria de mercúrio (intrusão de mercúrio) e a estereologia (microscopia ótica e eletrônica), cita-se também adsorção de gases, picnometria e a absorção de água que podem ser utilizadas para a medida de porosidade e/ou densidade em materiais cerâmicos. Estes métodos estão descritos no próximo item.

Jackson (2001) cita o uso de coeficiente de adsorção capilar como um dos testes recentemente utilizados em modernos laboratórios de ensaios em cascas cerâmicas. Este coeficiente mede o movimento de líquido através dos poros. Dentre os vários testes, Jackson (2001) cita também o uso de medidas de porosidade e permeabilidade com gás em cascas cerâmicas. Este autor comenta que devido à complexidade e custos de alguns destes ensaios, durante algum tempo eles não serão de uso generalizado. Medidas de porosidade em cascas cerâmicas foram realizadas recentemente por alguns pesquisadores, conforme mostra a Tabela III.1.

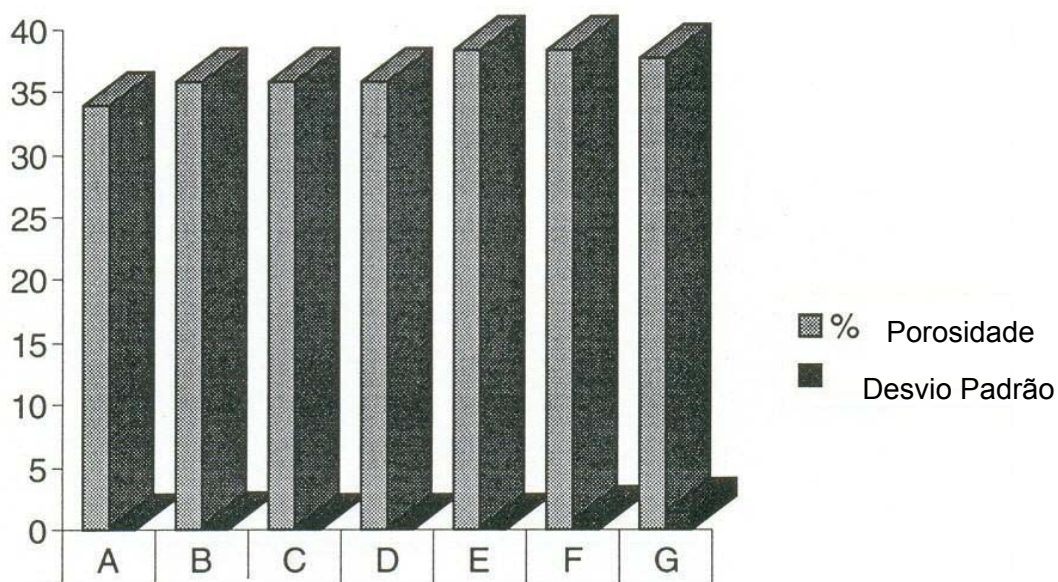
Ao estudar o uso de um polímero hidrofóbico, para evitar a penetração de água nas primeiras camadas, Jackson (2001) realiza testes de absorção de água. Luca (1998) também utilizou experimentos com absorção de água, verificando teor crescente de água absorvida com a adição de polímeros (polietilenoglicol) e determinou valores de densidade e porosidade aparente para diferentes sistemas.

Tabela III.1 – Porosidade em diferentes sistemas de cascas cerâmicas

Referência	Sistema	Porosidade (%)	Métodos estudados
Jackson (2001)	Sílica Fundida	22,1-27,4	---
Jones et al (2000)	Zirconita/Mulita Com polímeros ou fibra	> 30	---
Luca (1998)	Sílica coloidal Com e sem polímeros	9,71-16,53	Intrusão por mercúrio

--- Método utilizado não foi citado

Jones, S. (2000) utilizou técnicas de infiltração de água para determinar a porosidade aberta em machos cerâmicos para o processo cera perdida. Para os machos a porosidade aberta foi de 34%, resultado considerado razoável. Com adição de grafite obtiveram aumento que variou de 3 a 3,4%, relacionado ao aumento do tamanho de partícula de grafite e não à etapa de sinterização. A Figura 3.7 mostra o gráfico com resultados de porosidade obtidos para diferentes composições do macho cerâmico.



Macho	A	B	C	D	E	F	G
Porosidade	34	35,92	35,78	35,85	38,47	38,34	37,82
Desv.Padr.	0,2	0,25	0,16	0,11	0,19	0,73	1,44

Figura 3.7 – Porosidade aberta medida em machos cerâmicos (Jones, S., 2000).

### 3.3.2 Técnicas de caracterização de microestrutura

#### Porosimetria de mercúrio

A caracterização de meios porosos por intrusão de mercúrio é efetuada a partir de medidas do volume de mercúrio que penetra nos poros do material, sob pressão constante.

A pressão necessária para que a intrusão nos poros ocorra é inversamente proporcional ao diâmetro dos poros conforme pode-se verificar pela Equação 3.1 de Washburn, com a qual se calcula o raio dos poros:

$$r = 2\gamma\cos\phi / \Delta p \quad (\text{Equação 3.1})$$

Onde  $r$  é o raio dos poros,  $\gamma$  é a tensão superficial do mercúrio,  $\phi$  é o ângulo de contato entre o mercúrio e a superfície da amostra e  $\Delta p$  é a diferença de pressão; o ângulo de contato do mercúrio na maioria dos óxidos é cerca de 130-140° e a tensão superficial mercúrio/ar é em torno de 0,48N/m (Luca, M.A., 1998). A exemplo, para comparação, a tensão superficial da água é cerca de 0,075 N/m e do álcool é 0,024N/m ([Tensão superficial](#), 2002). A Figura 3.8 mostra uma curva típica de intrusão de mercúrio obtida experimentalmente. Esta curva apresenta o volume de mercúrio na amostra porosa em função da pressão aplicada.

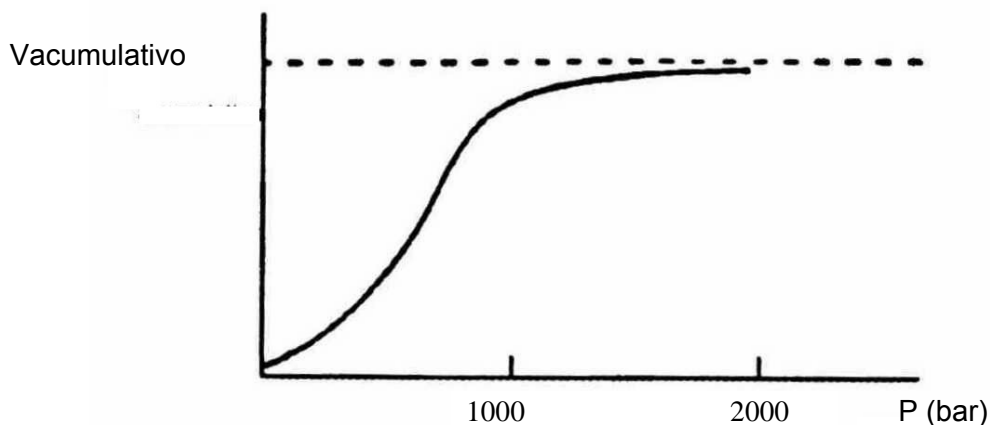


Figura 3.8 – Curva típica de porosimetria de mercúrio; volume acumulado em função da pressão aplicada (Nobrega, R., 1994 citado por Luca, M.A., 1998).

A Figura 3.9 apresenta uma curva de distribuição de poros determinada por porosimetria por intrusão de mercúrio.

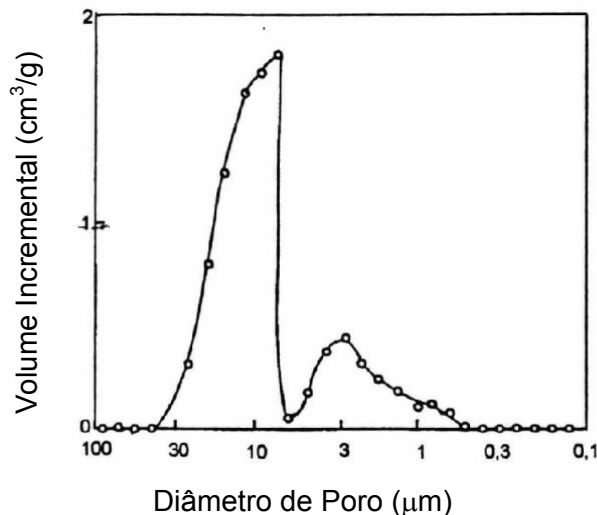


Figura 3.9 - Curva típica de distribuição de poros determinada por porosimetria por intrusão de mercúrio (Sibilia, J. P., 1988 citado por Luca, M.A., 1998).

As limitações do método de porosimetria por intrusão de mercúrio são que este método não pode ser aplicado a materiais compressíveis ou frágeis, os quais podem, com a aplicação da pressão serem deformados elasticamente ou até irreversivelmente danificados; com a redução da pressão, um volume substancial de mercúrio pode ficar retido nos poros, o que o torna um método destrutivo. Além disso, a técnica não pode ser utilizada para investigar poros de dimensões menores do que 3nm, portanto não mede microporos.

Apesar destas restrições, a porosimetria de mercúrio é amplamente aceita como um método padrão de determinação de volume total de poros e distribuição de tamanho de poros nas regiões dos macro e mesoporos.

Alguns exemplos de aplicações recentes da porosimetria de mercúrio em materiais cerâmicos são citados abaixo. Na maioria dos casos, a caracterização microestrutural vem acompanhada de outras técnicas de determinação de porosidade, as quais complementam informações para faixas de tamanhos de poros não determinadas por este método (Luca, M.A., 1998).



- Caracterização morfológica de materiais macroporosos através do estudo do diâmetro e da distribuição de tamanhos de poros;
- Caracterização microestrutural de aerogéis de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ;
- Avaliação estrutural dos poros em monolitos poliméricos;
- Avaliação dos poros da faixa de tamanho determinados pela porosimetria de mercúrio em concretos de resistência característica;
- Estudo da distribuição de tamanhos de poros em sistemas sol-gel de sílica preparados pela hidrólise do TMOS (ortossilicato de tetrametila) em meio ácido com a incorporação de determinados polímeros e posterior remoção dos mesmos para liberar macroporos;
- Caracterização de membranas porosas.

Luca (1998) realizou medidas de porosidade em amostras inteiras e moídas de cascas de aproximadamente 4 gramas, calculando-se o volume total de intrusão (ml/g), o diâmetro médio dos poros ( $\mu\text{m}$ ) e a porosidade das amostras (%). Nestes testes observou-se:

- ◆ Aumento do tamanho médio de poros e pequena alteração na porosidade quando se utiliza albumina como aditivo;
- ◆ Ao medir a porosidade intrínseca dos materiais refratários, a maior contribuição para a porosidade das cascas é proveniente da areia de chamote (5% - avaliada por intrusão de mercúrio).

Snow et alli (2002) realizaram medidas em cascas com camadas primárias diferentes, observando o seguinte:

- Camada primária com zirconita 325#: tamanhos de poros de 0,1 a  $3\mu\text{m}$  (sendo mais comum próximo de  $1,3\mu\text{m}$ ), com 26,88% de porosidade;
- Camada primária com sílica fundida 120#: tamanhos de poros de 1 a  $25\mu\text{m}$ , (sendo mais comum próximo de  $8,5\mu\text{m}$ ), com 35,7% de porosidade;
- Camada primária com sílica fundida 120# e estuco 30/50: tamanho de poros de 0,5 a  $50\mu\text{m}$  (sendo mais comum próximo de  $9\mu\text{m}$ ), com 27,1% de porosidade.
- A queima do polímero aumentou a porosidade de 35,7 para 40,1% para camadas com sílica fundida 120# e de 26,9 para 30,2 para camadas com zirconita 325#.

### Adsorção de gases

Uma outra técnica importante para caracterização de sólidos porosos (óxidos, zeólitas e polímeros orgânicos), determinação da área superficial e distribuição de tamanhos de poros (catalisadores e materiais cerâmicos porosos) é a adsorção de gases. Esta técnica consiste em medir a quantidade de gás adsorvido em um meio poroso em função da pressão relativa deste gás para uma dada temperatura ( $P_{rel.} = P/P_o$ , ou seja, a relação entre a pressão aplicada e a pressão de saturação do gás na temperatura do experimento). O nitrogênio é normalmente o gás utilizado.

A Figura 3.10 apresenta uma curva típica do volume de gás adsorvido em função da pressão relativa. Esta curva é obtida medindo-se a quantidade de gás adsorvido para valores crescentes de pressão até atingir a saturação ( $P/P_o = 1$ ) onde todo o gás é condensado. Fazendo-se o caminho inverso, a partir de  $P_o$  obtém-se a isoterma de desorção. A partir das isotermas de adsorção existem modelos para se determinar a área específica dos sólidos (Luca, M.A., 1998). Em caracterizações de materiais relacionados às cascas cerâmicas de microfusão, tem-se a determinação de área superficial específica das zirconitas utilizadas na preparação da lama primária ( $1,54m^2/g$ ) e da lama secundária ( $1,32m^2/g$ ) (Bocalini, 1993, citado por Luca, M.A., 1998).

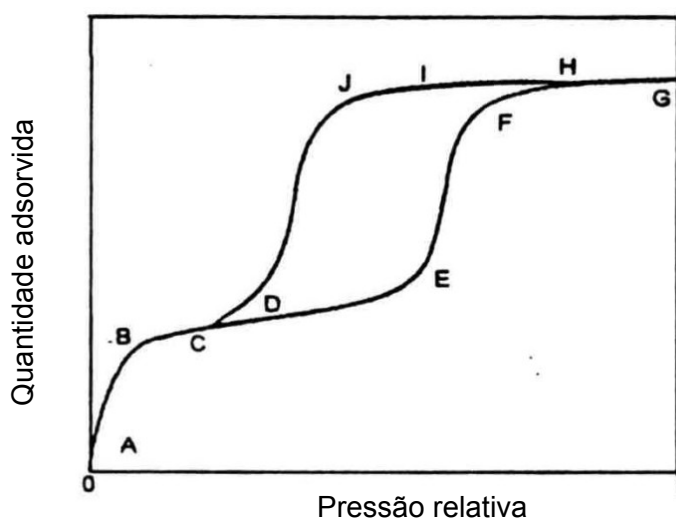


Figura 3.10 – Curva típica do volume de gás adsorvido. Adsorção (caminho ACDEFG) e Desorção (caminho GHIJB) (Nobrega, R., 1994 citado por Luca, M.A., 1998).

Outro estudo de adsorção em cascas cerâmicas transformou dados de volume adsorvido-pressão em várias informações sobre a área superficial específica ( $m^2/g$ ), e o volume total de poros ( $cm^3/g$ ). Verificou-se que o uso de chamotes de granulometria menor diminui a área superficial específica e o volume dos poros, porém aumenta o raio médio dos poros (faixa avaliada pelo teste) (Luca, M.A., 1998).

## **Estereologia**

A estereologia se baseia na observação direta de uma seção da amostra. Refere-se, portanto à métodos que exploram o espaço tridimensional a partir de seções bidimensionais de um corpo. O primeiro requisito prático é que a seção do material em estudo deve poder ser preparada em uma forma adequada para estudo em microscopia ótica ou eletrônica.

A estereologia quantitativa evoluiu da microscopia quantitativa e estereométrica e baseia-se fortemente em alguns fundamentos de probabilidade geométrica. Esta técnica utiliza-se de características de pontos, linhas, superfícies e volumes e são conhecidas expressões exatas que relacionam as medidas em seções bidimensionais à estrutura tridimensional.

Todos os experimentos no campo da estereologia quantitativa são essencialmente estatísticos. As relações que formam a base para este método assumem que a estrutura foi uniformemente amostrada em posição e orientação. Na prática, estas necessidades são satisfeitas pela seleção de amostras representativas. O número de leituras necessárias está relacionado à precisão desejada, à homogeneidade da população e à extensão coberta por uma simples observação (Luca, M.A., 1998).

Um refinamento da técnica de estereologia emprega seções seriadas, onde uma série de planos paralelos separados perpendicularmente por uma distância compatível com o tamanho dos poros é examinada seqüencialmente. Esta técnica é particularmente útil na determinação de parâmetros topológicos como o número por unidade de volume ( $N_v$ ) e a conectividade por unidade de volume ( $G_v$ ).

A conectividade dos poros é uma das principais propriedades responsáveis pelos comportamentos de percolação em sistemas porosos, portanto é de fundamental importância para propriedades relacionadas à permeabilidade dos materiais. Existem diversas maneiras de se chegar à sua caracterização.

As micrografias podem ser utilizadas como ferramentas para o esclarecimento da morfologia dos materiais. Para cascas cerâmicas, é comum encontrar na literatura micrografias de cascas, como mostra a Figura 3.11. Porém o uso de métodos quantitativos de análise de imagens para cascas cerâmicas de microfusão é muito recente. Luca (1998) obteve imagens de casca cerâmica em microscópio eletrônico de varredura (MEV) e utilizou um programa de análise de imagens, avaliando parâmetros geométricos microestruturais como diâmetro médio de poros (0,60 a 0,77 $\mu\text{m}$ ) e porosidade (13,0 a 24,9%) em sistemas à base de sílica coloidal contendo polímeros e albumina. Neste estudo observou-se a complexidade da estrutura das cascas cerâmicas, uma vez que existem diferentes tamanhos e tipos de poros.

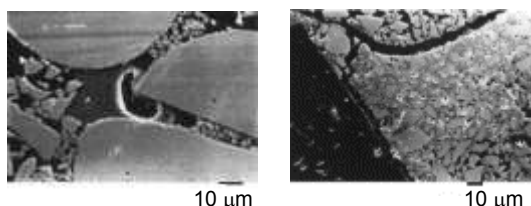


Figura 3.11 – Microestruturas de cascas cerâmicas (Jones, S., Yuan, C., 2003).

### **Picnometria**

A picnometria se baseia em medidas de deslocamento de fluidos, levando à estimativa da densidade de sólidos, a qual pode ser definida como a razão entre a massa e o volume envolvido pelo envelope do fluido que circunda o sólido.

Quando o líquido não molha a superfície do sólido, seguirá apenas as regiões convexas do sólido e não penetrará na estrutura de poros, o que é esperado na picnometria de mercúrio (densidade volumétrica). Em estudos realizados com diferentes tipos de cascas cerâmicas, observa-se que os valores de densidade variaram de 2,33 a 2,57g/cm<sup>3</sup> (Luca, M.A., 1998).

Quando um fluido molha a superfície tenderá a penetrar em todos os poros que estão acessíveis às suas moléculas. As moléculas de um gás escolhido para a picnometria podem ser excluídas dos poros mais finos. Assim pode-se esperar que o volume de poros obtido dessa maneira aumente com a diminuição do tamanho das moléculas utilizadas no teste. A densidade por picnometria de Hélio, é denominada de “densidade verdadeira”, assumindo freqüentemente que ela representa a densidade de um sólido compacto, embora isso só seja válido quando não há evidência de que o gás seja adsorvido e de que o sólido não contém poros fechados.

### **Absorção de água**

Desde que os poros abertos são acessíveis, seu volume pode ser medido através do volume de água necessário para preenchê-lo, definindo-se o volume do sólido aparente (Lee, W.E.1998).

Os métodos de absorção de água, se baseiam no princípio de Arquimedes, e permitem avaliar a densidade aparente.

Os resultados são obtidos a partir de medidas de massa seca, massa imersa (após saturação no líquido em que será suspensa) e massa saturada da amostra, em uma determinada temperatura. Com estas medidas, é possível calcular a massa específica aparente, a porosidade aparente, a massa específica aparente da fase sólida e a percentagem de água absorvida.

### **3.4 - Definição e métodos de avaliação de Propriedades de cascas cerâmicas**

A permeabilidade e a resistência mecânica são propriedades importantes no desempenho da casca cerâmica (Luca, M.A., 1998, D’Ambrósio, M.P. et alli,1993, Boccalini, J.M. et. Alli, 1993).

### 3.4.1 - Permeabilidade (Luca, M.A., 1998)

A permeabilidade de um material é definida muitas vezes como a facilidade de um fluido sob um gradiente de pressão de se mover através deste material. A permeabilidade é a propriedade física mais importante de um meio poroso, do mesmo modo que a porosidade é a sua propriedade geométrica mais importante.

A casca deve ser suficientemente permeável para permitir a saída do ar da cavidade do molde durante o preenchimento do metal líquido. A obtenção de fundidos com geometrias complexas, paredes finas e detalhes superficiais depende, para dadas condições de aquecimento do metal e do molde, da permeabilidade deste. Se a casca for permeável demais, a sua resistência e estabilidade dimensionais poderão ser sacrificadas, porém a baixa permeabilidade pode provocar defeitos como:

- Junta (ou gota) fria, gases, ar retido e preenchimento incompleto (classificação conforme Investment Casting Institute – ICI, citado por Hendricks, 1990).

Segundo Hendricks, J. M. (1990) há outras causas para estes mesmos defeitos, principalmente para junta fria e gases, as quais estão geralmente relacionadas ao metal.

Diversos tipos de testes de permeabilidade (cascas planas; corpos de prova cônicos; casca construída sobre tubo de sílica e bola de cera) foram desenvolvidos para cascas cerâmicas. Atualmente o teste mais utilizado é o desenvolvido pelo “Investment Casting Institute”, o qual consiste em construir uma casca cerâmica ao redor de uma bolinha de ping pong de tamanho oficial, presa na ponta de um tubo de quartzo de aproximadamente 50 cm de comprimento e em torno de 1cm de diâmetro. A seguir coloca-se os corpos de prova num forno, com as extremidades dos tubos de quartzo para fora e calcina-se a casca. Nesta etapa a bolinha de ping pong é eliminada. Passa-se então um fluxo de gás nitrogênio a 5,2cm de Hg de pressão por um rotâmetro e pelo tubo de quartzo que contém o corpo de prova e lê-se no rotâmetro a vazão permitida pela porosidade dos corpos de prova. A permeabilidade é calculada pela Equação 3.2.

$$Q = K_D A \Delta P / L \quad (\text{Equação 3.2})$$

Onde:

$Q$  = vazão do fluido através do meio poroso ( $\text{m}^3/\text{s}$ );

$K_D$  = coeficiente de permeabilidade de Darcy ( $\text{m}^2$ );

$A$  = área da amostra (área interna da bolinha) ( $\text{m}^2$ );

$\Delta P$  = diferença de pressão ( $\text{N}/\text{m}^2$ );

$L$  = espessura da casca (m).

Normalizando a equação para a viscosidade ( $\eta$ ) do fluido utilizado, para se ter a permeabilidade específica ( $K_p$ ), comumente chamada de “Permeabilidade”, para simplicidade dos textos tem-se a Equação 3.3.

$$K_p = \eta Q L / A \Delta P \quad (\text{Equação 3.3})$$

$\eta$  = viscosidade do gás na temperatura do teste ( $\text{Ns}/\text{m}^2$ )

A permeabilidade a quente é uma medida da permeabilidade do molde sob as condições de temperatura durante o vazamento da peça.

A Figura 3.12 apresenta o desenho esquemático do teste de permeabilidade recomendado pelo Investment Casting Institute (ICI).

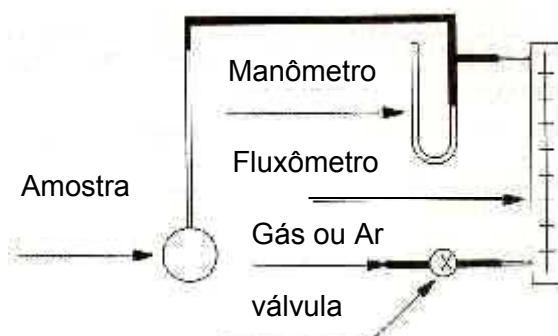


Figura 3.12 – Desenho esquemático do teste de permeabilidade (Ceramics Testing Guidebook, 1979).

Segundo Luca (1998), este teste apresenta resultados eficientes porém as bolinhas de ping pong encontradas no mercado podem deixar resíduos indesejáveis e maiores do que o esperado no interior das cascas, bem como não promover adequadamente a queima dos modelos.

Estudos têm mostrado que a primeira camada é a que exerce a maior influência sobre a permeabilidade da casca (oito vezes maior em testes sem a primeira camada). Outros estudos também apontaram que os principais fatores que afetam a permeabilidade são o refratário da lama primária, o estuco da camada primária, a temperatura de sinterização e o tamanho de grão do estuco da camada secundária. Acetato de vinila, pó de cera, de madeira e grafite aumentam a permeabilidade (Cristófoli, 1996, Friederich, 1981, Monsanto, 1970, citados por Luca, M.A. 1998).

Niles, J.C. (2000) observou que a permeabilidade é ligeiramente maior quando se utiliza uma viscosidade menor (8 segundos; copo Zahn número 04) em lamelas secundárias, comparando-se com outras viscosidades (12, 16 e 19 segundos; copo Zahn número 04).

Ao invés de aumentar a resistência da casca, Snow et al (2002) investigam a possibilidade de reduzir as tensões geradas pela expansão da cera durante a deceragem. O coeficiente linear de expansão térmica da cera é de 50 a 600 vezes maior em relação à casca, sendo necessário que, durante a deceragem, a cera penetre rapidamente pela casca. Portanto a cera deve ter fluidez e a casca deve apresentar permeabilidade suficiente para a penetração da cera, sem afetar o acabamento da peça fundida. Neste estudo, a permeabilidade foi caracterizada através de testes com injeção de cera, medidas de fluxo de nitrogênio e água, porosimetria de mercúrio e microscopia eletrônica de varredura.

### **3.4.2 – Resistência de cascas cerâmicas**

O conhecimento do módulo de ruptura de materiais é uma maneira de descrever sua resistência. No caso particular das cascas cerâmicas da microfusão, existem três determinações de resistência que podem ser de interesse, conforme a situação:

- Resistência a verde, quando se necessita no mínimo que os cachos sejam manipulados;
- Resistência a quente (na temperatura de vazamento do metal), onde deve ser suficientemente alta para não haver rompimento da casca;



- Resistência após sinterização, quando a resistência deve ser relativamente baixa, para a casca ser facilmente removida da peça.

O procedimento para teste é recomendado pelo “Investment Casting Institute” e consiste basicamente em construir uma casca cerâmica da maneira usual na forma de uma barra de dimensões bem definidas. A seguir, usando uma máquina de ensaios universal que produza uma carga a uma velocidade uniforme, aplica-se a carga transversalmente aos corpos de prova colocados sobre um suporte de dois pontos, de modo a executar um teste de três pontos. As cargas são aplicadas em ângulo reto sobre a superfície superior do corpo de prova, uniformemente e a uma velocidade capaz de romper a barra cerâmica em aproximadamente 30 segundos. Calcula-se o módulo de ruptura pela Equação 3.4:

$$\text{MOR} = \frac{3wl}{2bd^2} \quad (\text{Equação 3.4})$$

Onde:

MOR = módulo de ruptura (MPa);

W = carga de ruptura (N);

l = distância entre os suportes (m);

b = largura da barra cerâmica (m);

d = espessura da barra cerâmica (m).

Quanto ao erro das medidas de módulo de ruptura, salienta-se o da medida de espessura da casca, a qual é bastante irregular em uma das faces devido ao relevo causado pelos grãos de estuco, o que ainda fica mais acentuado no cálculo, pois esta medida está elevada ao expoente 2.

A Figura 3.13 ilustra o esquema utilizado para realização de teste de flexão.

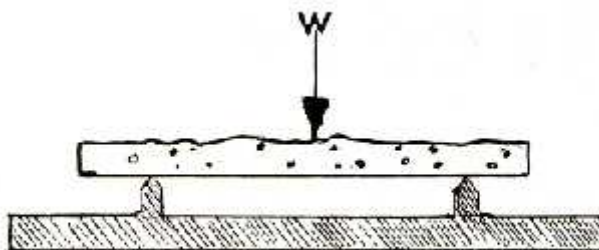


Figura 3.13 – Desenho esquemático do teste de flexão (Ceramics Testing Guidebook, 1979).

Existem diversos trabalhos realizados medindo-se o módulo de ruptura das cascas cerâmicas. Em um destes estudos observou-se a tendência a diminuir a resistência das cascas com o aumento da massa molar do polímero adicionado e neste mesmo estudo utilizou-se conceitos de probabilidade de fratura (teoria de Weibull) para se verificar a reprodutibilidade de resultados de medidas do módulo de ruptura para determinadas cascas (Luca, M.A., 1998, D'Ambrósio, M.P. et alli, 1993, Boccalini, J. M. et alli, 1993).

A Tabela III.2 apresenta alguns valores de módulo de ruptura.

Tabela III.2 – Exemplos de MOR de cascas cerâmicas à base de sílica coloidal

Referência	Sistema	Módulo de Ruptura MOR (MPa)	
		Verde	Sinterizada
Luca (1998)	Sílica Coloidal	3,0	7,7
Luca (1998)	Sílica Coloidal + Polímeros	2,1	6,9
Jones, et al (2001)	Sílica Coloidal + Polímeros	7,8	4,8
Jones, et al (2001)	Sílica Coloidal + Fibras	4,7	4,7

Niles, J. C. (2000) observou que o módulo de ruptura da casca não varia significativamente com aumento de viscosidade ou do tamanho do estuco (faixas de tamanho: 0,3 – 0,8mm; 0,4 - 0,8mm e 0,6 -1,0mm). A maior variação foi de 1,6MPa para a casca sinterizada, ao passar da faixa de tamanho de estuco de 0,6 a 1,0mm para a faixa de 0,3 a 0,8mm.

A resistência à verde é muito significativa. Segundo Hendricks et al (1999), se uma casca sobrevive às tensões associadas ao processamento e à deceragem, provavelmente ela sobreviverá à sinterização e ao vazamento. Porém o módulo de ruptura não retrata completamente a resistência à trincas da casca cerâmica durante a deceragem (“autoclavabilidade”), sendo necessário realizar técnicas alternativas para determinar a resistência das cascas cerâmicas. Através do teste de flexão obtiveram além do módulo de ruptura, carga de fratura, curvas tensão-deformação e calcularam a tenacidade das cascas cerâmicas.

Ao testar um novo sistema de lama contendo fibras de nylon, Brascomb, T. (2002) verificou que, apesar do seu menor módulo de ruptura à verde, a quantidade de trincas no molde foi menor que para um sistema contendo polímero e fibras. A hipótese é que ocorre “amolecimento” do polímero durante a deceragem, tornando-se necessário desenvolver testes à úmido e em temperaturas mais elevadas. Para um sistema convencional (sílica coloidal), verificou que o valor do módulo de ruptura cai significativamente quando o corpo de prova é umedecido (11%) ou umedecido e aquecido (23%). Para um sistema contendo polímero, a queda do módulo de ruptura foi de 34% quando umedecido e 54% quando aquecido e umedecido. Definitivamente deve-se tomar muito cuidado ao relacionar o módulo de ruptura, obtido à temperatura ambiente, com o aparecimento de trincas na deceragem.

Yuan, C. et al (2004) utilizaram um teste de cunha (“edge test”), desenvolvido para determinar a resistência da casca cerâmica, simulando regiões que apresentam tendência ao aparecimento de trincas durante a deceragem e o vazamento. Nas condições de teste semelhantes à da autoclave (corpo de prova umedecido), a casca com fibra apresentou menor redução da resistência à flexão e maior índice de fratura, tanto no corpo de prova padrão (barra) como no teste da cunha, possibilitando reduzir o número de camadas e conseqüentemente, o custo.

Jackson (2001) também cita o uso recente de alguns ensaios mecânicos em cascas cerâmicas como o módulo de elasticidade (MOE, quanto maior seu valor, menor a tendência a aparecimento de trincas), o índice de fratura (medida de tendência a trincas), a tenacidade à fratura (tendência a propagação de trincas), o crescimento de trincas (velocidade de propagação de trincas em autoclave), a fluência (resistência ao movimento sob cargas a altas temperaturas) e o módulo de ruptura a quente (mede a

resistência do molde a quente, visando prevenir contra quebras durante o vazamento do metal).

### **3.4.3 - Aspectos térmicos da casca cerâmica**

Além da permeabilidade e resistência mecânica, considera-se importante também o comportamento térmico da casca cerâmica. Alguns estudos visam avaliar sua influência na microestrutura e propriedades do metal.

Steinkamp et al (1993) avaliaram o efeito da zirconita na taxa de solidificação e fluidez, comparando diferentes composições de lamas primárias (100% de zirconita; 100% de sílica eletrofundida; zirconita e sílica eletrofundida na proporção de 50% cada uma). Através de termopares inseridos nas paredes das cascas e na região do metal, foram obtidos ciclos térmicos em moldes produzidos a partir de um bloco escalonado, com seções de  $\frac{1}{4}$ ",  $\frac{1}{2}$ " e  $\frac{3}{4}$ " de espessura, visando verificar a sensibilidade do tamanho da seção. Avaliaram vários parâmetros, em função do tipo de lama e de espessura, como por exemplo a temperatura máxima no molde e o tempo necessário para atingi-la, a taxa de resfriamento do molde, o tempo de solidificação do metal, o espaçamento interdendrítico e a fluidez medida em espirais de diferentes diâmetros.

Algumas expectativas, baseadas em propriedades térmicas dos refratários utilizados (zirconita e sílica), foram observadas. A camada com 100% de zirconita, transfere calor para a casca mais rápido que a camada com 100% de sílica, produzindo um pico de temperatura menor. Entretanto, as camadas contendo 50% de cada um dos refratários, não apresentaram comportamento intermediário em relação aos resultados obtidos com 100% de zirconita e 100% de sílica. A temperatura máxima para essas camadas (denominadas 50/50) foi mais baixa, o tempo para atingir a temperatura máxima foi maior e o tempo de solidificação também foi maior. Os autores conseguiram explicar este comportamento, estudando a microestrutura das cascas e atribuíram a 2 fatores: O percentual em volume da zirconita é mais baixo devido a sua maior densidade. O segundo e mais importante fator é que a microestrutura das camadas 50/50 apresentava grande porosidade, reduzindo significativamente a capacidade de transferência de calor da camada primária. O efeito da porosidade foi

predominante. Ressalta-se que a porosidade foi medida através da comparação entre densidades volumétricas e verdadeiras.

A porosidade para os moldes com 100% de zirconita foi de aproximadamente 15%. Os moldes produzidos com 50/50, apresentaram 30% de porosidade, sendo esta porosidade causada pela combinação de partículas de sílica fundida de formato angular e partículas arredondadas de zirconita. A alta porosidade no recobrimento 50/50 e a distribuição da porosidade em forma de camadas, proporcionaram um efeito isolante que predominou sobre o efeito da zirconita.

Os efeitos térmicos das camadas primárias estão limitados somente à primeira fase do ciclo térmico. Após aquecimento da primeira camada, não foram observadas diferenças no comportamento do recobrimento.

A fluidez medida em espirais de maior diâmetro, indicou melhor preenchimento nos moldes com zirconita, devido às características de não molhamento deste refratário. Entretanto em espirais de pequeno diâmetro, o efeito do resfriamento predomina sobre as características de não molhamento. O efeito da zirconita é altamente dependente do tamanho da seção do fundido e pode ser dramaticamente influenciado pela porosidade nas camadas primárias. Devido a estes efeitos, recobrimentos primários com zirconita podem ter efeito prejudicial no preenchimento de seções muito finas onde o efeito de resfriamento predomina sobre as características de não molhamento (Steinkamp, J.B. et al, 1993).

White e Twarog (1993) estudaram os efeitos da temperatura da casca na microestrutura e nas propriedades mecânicas do ferro fundido nodular através de barras de diferentes tamanhos de seção transversal (25,4mm; 12,7mm; 6,35mm e 3,175mm). Neste trabalho as camadas primárias eram constituídas por sílica eletrofundida 200# e zirconita 325# (relação sílica/zirconita: 54/46) na lama e zirconita 140# na estucagem. A taxa de resfriamento era medida através de termopares localizados no centro do corpo de prova. Em paralelo foram obtidos blocos em formato "Y" (25,4mm) em moldes de areia, geralmente utilizados na fabricação de peças em ferro fundido nodular. Observaram que as propriedades das peças fundidas pelo processo cera perdida, são ligeiramente mais altas em termos de limite de escoamento e resistência a tração em relação aos corpos de prova obtidos em moldes

de areia, exceto para a casca pré-aquecida a temperatura elevada (1040°C), em que se verificou degradação do grau de nodularidade no ferro fundido. Observou-se uma tendência a obter menores taxas de resfriamento para os corpos de prova fundidos em areia, porém exigiria a realização de mais testes para comprovação. Observou-se também o aparecimento de características microestruturais de ferro fundido cinzento na superfície dos corpos de prova, que poderiam comprometer as propriedades do material no estado bruto de fundição (Twarog, D.L. e White, C.V., 1993).

A modelagem numérica na etapa de vazamento e solidificação do metal no processo cera perdida já tem sido aplicada e será mostrada no próximo item.

### **3.5 O emprego da modelagem e da prototipagem rápida no processo cera perdida**

Os investimentos em tecnologia, pesquisa e desenvolvimento são nitidamente observados para o processo cera perdida. As técnicas de prototipagem e modelagem, foram selecionadas para uma breve descrição, por encontrarem aplicações nas diversas etapas do processo, inclusive na produção da casca cerâmica e previsão de seu comportamento.

#### **3.5.1 Modelagem**

A simulação da solidificação foi aplicada primeiramente na década de 80 na obtenção de grãos equiaxiais em fundidos de precisão, sendo empregada para simular a solidificação direcional e obtenção de monocristais. Nos anos 90, simuladores comerciais tornaram-se disponíveis e estudos de sucesso foram registrados (Tu, J. S. et al 1995).

Até 1995, somente parte dos fenômenos físicos foi analisada, comprometendo a precisão dos resultados. Segundo Tu, J. S. et al (1995), esta situação está mudando através da aplicação de sistema assistido por computador (CAD) e análise por elementos finitos (FEA) integrados, subdividida em etapas básicas que vão desde a transferência dos dados eletrônicos até o pós-processamento dos elementos finitos. Esta ferramenta pode reduzir o tempo de construção de modelos de componentes

aeroespaciais, de 2 semanas para 2 dias. O modelo também prevê a transferência de calor, fluxo do metal e cálculos de tensões para um determinado recobrimento. Está sendo incorporada a modelagem da microestrutura do fundido na simulação. Correlações empíricas e/ou teóricas entre microestrutura e propriedades poderão ser determinadas (Tu, J. S. et al, 1995).

LIANG, Z. et al (2004) também mostraram que a técnica de simulação da solidificação é ferramenta poderosa para compreensão da solidificação e formação de defeitos na estrutura de monocristais das palhetas de turbina. Obtiveram resultados de cálculos coincidentes com os experimentais.

Gebelin, J.C. et al. (2000) têm aplicado a modelagem no processo cera perdida, nas seguintes etapas:

- Injeção do modelo de cera – A modelagem numérica pode permitir determinar dimensões finais do modelo e a previsão de defeitos superficiais no modelo de cera. Para a previsão do fluxo e solidificação da cera durante a injeção, os seguintes parâmetros são considerados: viscosidade aparente, compressibilidade, capacidade térmica, condutividade térmica, coeficiente de transferência de calor para a matriz, contração, capacidade e condutividade térmica da matriz;
- Processo de deceragem – O principal objetivo da modelagem na etapa de deceragem é prever o aparecimento de trincas na casca visando alterar, se necessário, o projeto do cacho de cera. Os fenômenos a serem considerados são: Expansão da cera; fluxo da cera; transferência de calor pelo vapor, casca e cera; comportamento mecânico da casca; vaporização/condensação do vapor; penetração do vapor condensado na casca. Os modelos necessários são: transferência de calor no sistema, mudança de estado da cera, mudança de estado da água (vapor/líquido) e reologia da cera;
- Fundição – O processo de fundição por cera perdida permite a produção de peças com geometrias complexas e seções finas, sendo de grande interesse o melhor controle do fluxo do metal líquido durante o preenchimento do molde. Tem sido investigado como os filtros cerâmicos interferem no fluxo de metal no processo cera perdida e comparado a outros processos. Durante o vazamento

em moldes de areia, ocorre solidificação parcial de metal no filtro, reduzindo a taxa de fluxo. Entretanto, no processo cera perdida, a casca e o filtro são aquecidos, reduzindo ou eliminando a solidificação no filtro. Portanto a taxa de fluxo é pouco afetada.

A aplicação da modelagem para modelos de cera tem permitido à empresa Howmet Corporation reduzir os ciclos de desenvolvimento de novos produtos. Tom, T. (1998) ilustra a aplicação da técnica denominada por CAPM (modelagem de modelos assistida por computador) na produção de um modelo para uma peça única de helicóptero fundida em titânio, substituindo 43 itens produzidos separadamente. A aplicação de ligas à base de titânio tem ocorrido graças à utilização da modelagem e prototipagem rápida.

### **3.5.2 Prototipagem Rápida**

#### **Aplicação da prototipagem rápida**

Em diversas aplicações industriais, no estágio de projeto torna-se necessário um certo número de protótipos de peças metálicas, visando definir a forma, ajustes e até mesmo o desempenho. Quando tais protótipos tinham que ser produzidos em metal, geralmente seria necessário utilizar usinagem em máquina CNC ou utilizar o processo de fundição por cera perdida, sendo que este último exigiria a produção de matrizes para produção dos modelos de cera. Em ambos os casos, o valor em tempo e dinheiro é considerável, tornando-se difícil amortizar o custo para apenas um número limitado de peças (Blake, P. et al., 1994). O conceito de prototipagem rápida é revolucionário e pode modificar drasticamente prazos e custos dos processos de produção de peças metálicas até agora utilizados (Cadesign on line. Acesso: 28/08/02).

A Estereolitografia foi a primeira das tecnologias de prototipagem rápida (PR), desenvolvida no final dos anos 80 pela 3D Systems (USA). É um processo que consiste na solidificação, camada por camada, de uma resina líquida fotossensível, por um raio laser de luz ultravioleta (UV) controlado por computador, baseado na informação proveniente de um sistema assistido por computador (CAD). A solidificação ocorre somente em áreas iluminadas pelo raio laser. A seguir uma nova



camada de líquido recobre a última camada sólida, e o laser desenha uma nova divisão que solidifica e se adere à anterior. Este processo se repete automaticamente até completar a peça (Protótipos rápidos, acesso em 18/09/02; Prototype aluminum casting, acesso 28/08/02).

Com a melhoria das resinas utilizadas, dos equipamentos e da forma de solidificação através do laser, a precisão dos protótipos de estereolitografia foi melhorando substancialmente, podendo-se conseguir atualmente valores de parâmetro menores que 0,1mm. A Figura 3.14 mostra um esquema do método de produção de protótipos.

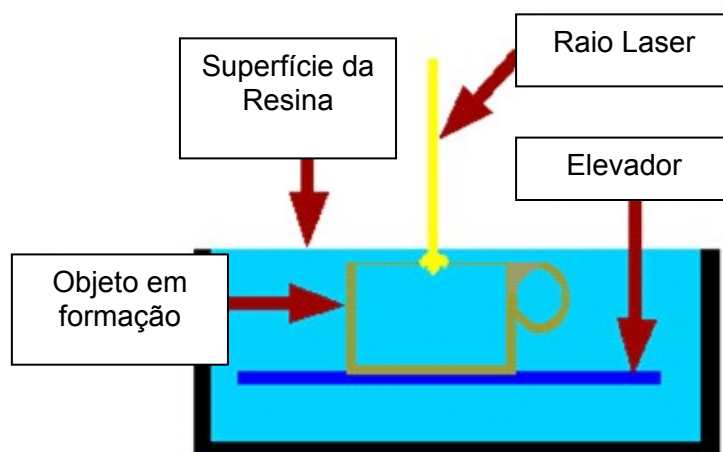


Figura 3.14 – Desenho esquemático do processo de estereolitografia (Protótipos rápidos. Acesso: 18/09/02).

Com a finalidade de aproveitar a velocidade dos protótipos rápidos, tentou-se substituir os modelos de cera pelos protótipos convencionais de estereolitografia, porém sem êxito devido aos mesmos dilataram-se ao serem aquecidos e quebraram a casca cerâmica ao seu redor.

Surgiu então a idéia de criar um protótipo “oco”, menos denso que poderia derreter sem quebrar a casca cerâmica. Assim nasceu a idéia do Quickcast. Os protótipos Quickcast diferenciam-se dos protótipos regulares que são 100% sólidos. Eles são construídos deixando em seu interior uma estrutura de colméia, a qual dá à peça final uma proporção de ar no interior, de mais de 80% do volume total. Estes protótipos derretem-se sem expandir, deixando pouquíssimos resíduos sólidos ao queimarem em presença de um ambiente rico em oxigênio, o que representa um comportamento

semelhante ao da cera. (Protótipos rápidos. Acesso: 18/09/02, Prototype aluminum casting methods. Acesso: 28/08/02).

A Figura 3.15 ilustra um modelo produzido pela técnica Quickcast.

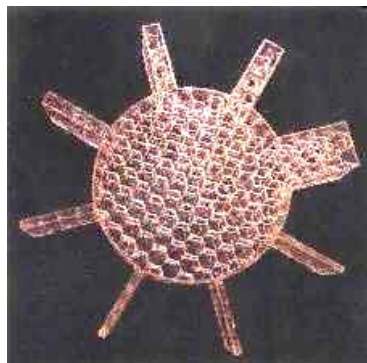


Figura 5.15 – Modelo Quickcast (Wahlgren, C. et al., 2000).

Através de um tratamento matemático podem-se comparar claramente as diferenças de comportamento de expansão dos modelos convencionais com os modelos Quickcast (Blake, P., 1994).

A queima de modelos de resina utilizando fornos do tipo “flash fire” é extremamente efetiva. A empresa “Pacific Kiln and Insulation Co” (PKI), testou modelos produzidos com uma das resinas Quickcast – SL5170 – e observou que as cascas cerâmicas estavam muito limpas, sem micro-fissuras evidentes e com pouco ou quase nenhum depósito de cinza. (Blake, P. 1994)

Wahlgren, C. et al. (2000) ressaltam que os modelos Quickcast apresentam tendência a absorver umidade e se tornarem macios, dificultando o uso na fundição de precisão. Por esta razão, estes modelos são embalados em sacos herméticos contendo dessecadores para transporte e estocagem.

Como não existia um estudo controlado sobre o efeito da umidade nas dimensões dos modelos para a fundição de precisão, produzidos por técnicas de prototipagem rápida, Wahlgren, C. et al. (2000) mediram a expansão linear de vários corpos de prova em formato de uma árvore de natal. Os modelos de vários tipos de resinas, foram

submetidos a diferentes condições de umidade e tempo. As principais conclusões obtidas por estes autores foram:

- ✓ Os resultados mostram a importância de se manter os modelos 3D Systems QuickCast em ambientes de baixa umidade (preferencialmente abaixo de 50% de umidade relativa) e por tempos relativamente baixos (menor que 24 horas);
- ✓ Ainda não é conhecido como o processo de produção da casca cerâmica afeta a estabilidade dimensional dos modelos Quickcast e pretende-se estudar este efeito em trabalhos futuros;
- ✓ Pretende-se estender este estudo para peças produzidas por outras técnicas de prototipagem rápida como Thermojet (spray de cera), Sinterização por laser seletivo (partículas de polímero fundido), e Modelagem por deposição fundida (arame de polímero extrudado).

A empresa TNO Industrial Technology, tem utilizado uma máquina de prototipagem denominada Perfactory, visando produzir modelos para aplicação em fundição. Têm conduzido trabalhos de pesquisa com polímeros foto-sensíveis e resinas. Modelos de dentes foram produzidos (Dormal, T. , 2003).

Pesquisadores da Universidade do Texas têm combinado a prototipagem rápida e a fundição de titânio para produzir réplicas de ossos humanos, visando aumentar a vida útil dos implantes em titânio. A tecnologia de prototipagem rápida é ideal para criar reproduções complexas e exatas de estruturas humanas, porque não exige nem ferramental específico para a peça, nem modelos físicos. Dados da geometria são adquiridos utilizando imagens de ressonância magnética (MRI), tomografia computadorizada (CT), raios-X ou laser e convertidas em um modelo no computador usando software adequado. O modelo é então “fatiado” e construído em camadas. No SLS (sinterização por laser seletivo), o processo de produção da camada utiliza um pó que é sinterizado pelo laser no formato desejado (Rapid prototyping, 2003).

Moldes de pó de zircônia estabilizada e um aglomerante de copolímero também foram construídos usando SLS. O aglomerante é removido e substituído por zircônia não estabilizada. Segundo os autores, qualquer osso (dedo, braço, mãos, joelho, pés, etc.) poderia ser reproduzido em um implante de titânio (Rapid prototyping, 2003).

Uma idéia original que resultou em uma patente em dezembro de 1991, é a obtenção de modelos em gelos, desenvolvida pela empresa Duramax. A partir de um modelo original produzido por usinagem ou prototipagem rápida, é produzido um molde de borracha de silicone estável entre 60 e 240°C e com precisão entre 0,005-0,10µm. Uma solução de água é vazada dentro do molde de borracha, que então é congelado. A secagem é realizada em uma câmara a temperaturas abaixo de 0°C. Todas as imersões e estucagens realizadas por robôs. Após término dos revestimentos, a casca contendo o modelo de gelo é levada à temperatura ambiente ou colocada em um forno a baixas temperaturas para saída da água. A casca é então sinterizada e vazada. A limpeza das peças fundidas é realizada por métodos tradicionais (Yodice, A. 1998).

Esta idéia traz consigo uma série de questionamentos e desafios, os quais são discutidos por Yodice, A. (1998) como por exemplo, a expansão da água ao congelar, as trincas que devem ser evitadas devido à presença de tensões induzidas dentro do modelo de gelo e o controle do ar dentro do gelo através da variação do tipo e da quantidade de aditivos para a água.

O Centro de modelagem rápida a Laser (CLRF) da Universidade de Tsinghua na China tem estudado e desenvolvido as tecnologias de RP e RT (prototipagem e ferramental rápido) desde 1992 e desenvolveu um novo processo RP – Tecnologia de prototipagem rápida de produção de modelos de gelo a baixas temperaturas.

A modelagem por congelamento rápida (RIF) usa água pura ou contendo alguns agentes como matéria prima. À baixa temperatura, a água é extrudada através de um bico em locais seletivos sob controle preciso de computador, e é congelada rapidamente sobre um depósito. Uma peça sólida 3D é produzida do fundo para o topo, camada por camada. A água pode ser extrudada por um método contínuo ou por um método de gotejamento. As principais vantagens deste processo são a alta precisão dimensional e acabamento superficial, o baixo custo e a ausência de poluição (Summary of the process rapid ice prototyping case study; 2002).

## Capítulo 4 - Metodologia

A necessidade de conhecer sobre aspectos microestruturais das cascas cerâmicas foi evidenciada na literatura, onde foram verificados diversos ensaios padronizados para medição de parâmetros de processamento e das propriedades das cascas cerâmicas, porém nenhum ensaio ainda padronizado em relação a parâmetros da microestrutura. Verificou-se também que trabalhos relacionados à microestrutura das cascas cerâmicas são recentes e demonstram a importância da casca cerâmica no processo de fundição por cera perdida. A seguir descrevem-se os experimentos realizados neste trabalho com o objetivo de estudar e caracterizar microestrutura de cascas cerâmicas e cada uma de suas camadas, visando correlacionar com propriedade e processamento.

A figura 4.1 apresenta um fluxograma que ilustra a metodologia utilizada que consistiu em síntese de:

- Produção e controle da lama cerâmica;
- Obtenção dos corpos de prova a partir de barras de cera anteriormente produzidas, processamento das cascas cerâmicas, deceragem e sinterização;
- Caracterização de propriedade dos corpos de prova;
- Caracterização de aspectos microestruturais dos corpos de prova;
- Análise Comparativa dos resultados de microestrutura e propriedade de cascas cerâmicas com e sem aditivos;
- Conclusões.

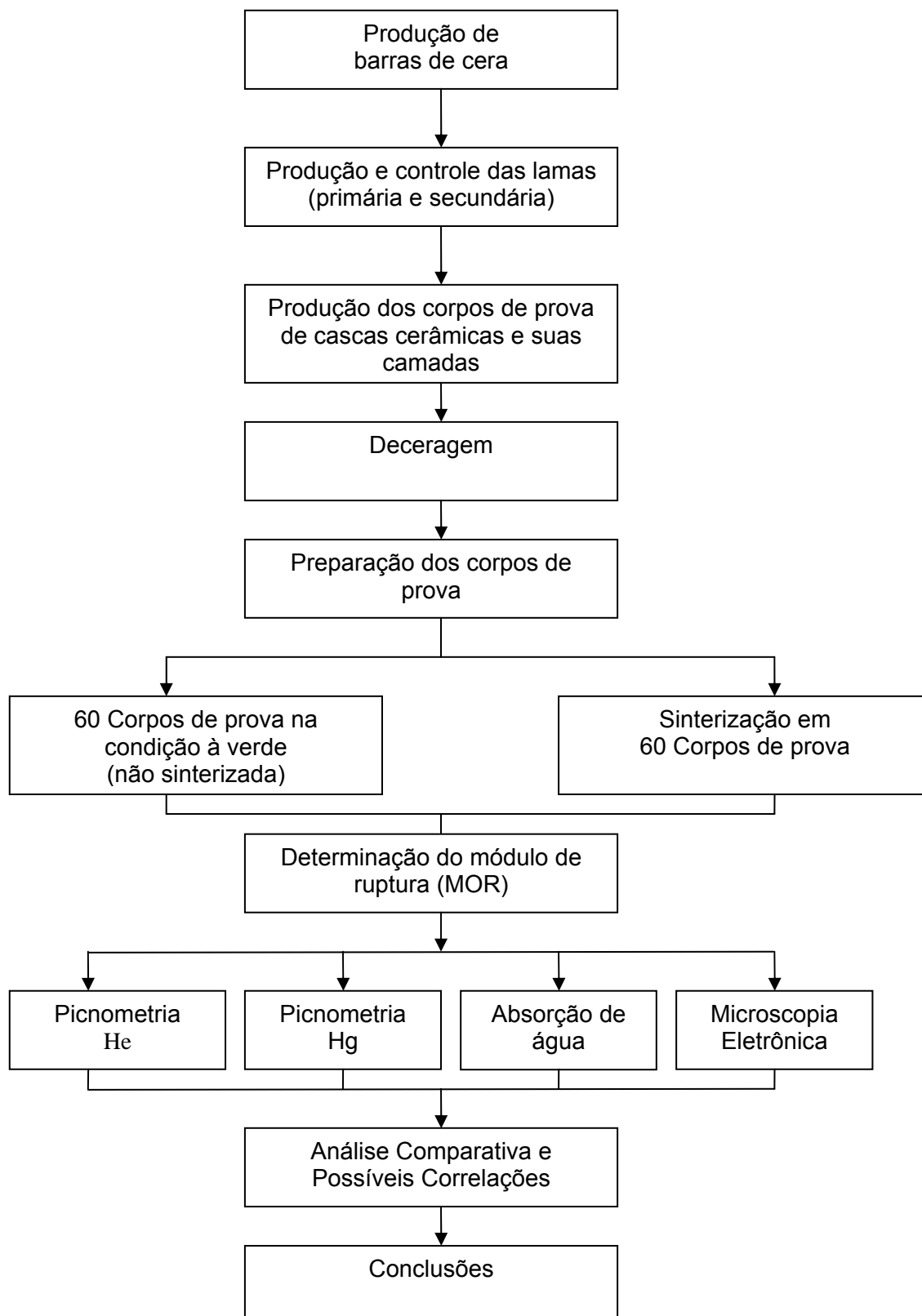


Figura 4.1 – Fluxograma da metodologia utilizada

#### 4.1 Produção e controle da lama cerâmica

Foram estudados dois diferentes tipos de cascas. O primeiro, denominado convencional, possui composição semelhante às cascas utilizadas por empresas no Brasil. O segundo tipo de casca contém o polímero Nalco 6305 que já é fornecido no Brasil e está sendo utilizado por algumas empresas. Este polímero foi adicionado à lama secundária na proporção de 5%, em relação ao peso de sílica coloidal, seguindo valor recomendado pelo fornecedor. A Tabela IV.1 mostra a composição das lamas primárias e secundárias.

As lamas foram produzidas na sala de Lamas do Senai/Cetef, sob condições controladas de temperatura (18-22°C) e umidade (50-70%) e em tanques de lama com capacidades para 20 litros (marca Chuken Kogyo) e 15 litros de lama (fabricado pelo Senai). A Figura 4.2 mostra fotografia dos tanques contendo lamas primária e secundária.

Além da viscosidade, foram registrados também o pH e a temperatura da lama em pHmetro (Toa Electronics).

Fez-se a caracterização dos refratários utilizados na produção das cascas, os quais são: - pós de zirconita 325# e zirconita 200#, areias de zirconita 140#, chamotes fina, média e grossa. A análise granulométrica dos pós de zirconita foi realizada em equipamento a Laser (granulômetro marca Cilas 1064) via úmida, e a análise das areias de zirconita e chamote foi realizada em peneiras (via seca). A composição do polímero fornecido para microfusões não é divulgada, sendo denominado por Nalco 6305. Através da técnica de espectrometria na região do infravermelho (FTIR), obteve-se seu comportamento, com o objetivo de caracterizá-lo para o trabalho.

Tabela IV.1 – Composição das lamas com e sem aditivos

Lamas	Primária	Secundária
<b>Convencional</b>	Sílica Coloidal (30% de SiO <sub>2</sub> com diâmetro médio de partícula de 13nm), 0,2% de tensoativo, 0,2% de antiespumante (diluído em água na mesma proporção) e refratário zirconita 325#;  Viscosidade: 42-49segundos (em copo Zahn número 04).	Sílica Coloidal (30% de SiO <sub>2</sub> com diâmetro médio de partícula de 13nm), 0,2% de tensoativo, 0,2% de antiespumante (diluído em água na mesma proporção) e refratário zirconita 200#;  Viscosidade: 22-27segundos (em copo Zahn número 04).
<b>Com Polímero Látex</b>	---	Sílica Coloidal (30% de SiO <sub>2</sub> com diâmetro médio de partícula de 13nm), 0,2% de tensoativo, 0,2% de antiespumante (diluído em água na mesma proporção), 5% de polímero Látex e refratário zirconita 200#;  Viscosidade: 22-27 segundos (em copo Zahn número 04).



(a)



(b)

Figura 4.2 – Lamas primária (a) e secundária (b)



## 4.2 Obtenção dos corpos de prova

Foram produzidas barras de cera nas dimensões de 27 x 15 x 200mm, através de vazamento por gravidade em matrizes metálicas e a seguir com acabamento em placa aquecida, evitando-se defeitos superficiais. A casca cerâmica é produzida através da imersão da barra de cera dentro da lama. Após retirada e escoamento, faz-se a estucagem em chuveiro (marca Chuken kogyo) para as duas primeiras camadas e em leitos fluidizados (marca Chuken Kogyo) para as demais, seguida de uma raspagem nas laterais. Assim para cada barra de cera são obtidos 2 corpos de prova. O tempo de secagem entre as camadas foi de no mínimo 3 horas. A Figura 4.3 ilustra o momento de escoamento da lama, após imersão das barras de cera dentro do tanque. Na Tabela IV.2 apresenta-se a formulação das cascas convencionais.



Figura 4.3 – Escoamento do excesso de lama após imersão das barras de cera

Os corpos de prova obtidos em cascas não convencionais (com polímero Látex) se diferenciam da segunda camada em diante em que a lama secundária contém o polímero Látex, conforme mostrado na Tabela IV.1.

Tabela IV.2 – Formulação das cascas cerâmicas para obtenção dos corpos de prova

Camadas	Lama	Refratário para estucagem
1 <sup>a</sup>	Primária	Zirconita 140#
2 <sup>a</sup>	Secundária	Zirconita 140#
3 <sup>a</sup> e 4 <sup>a</sup>	Secundária	Chamote 0,3-0,5 mm
5 <sup>a</sup> e 6 <sup>a</sup>	Secundária	Chamote 0,5-0,7 mm
7 <sup>a</sup> e 8 <sup>a</sup>	Secundária	Chamote 0,7-1,5 mm
Final (vedação)	Secundária	---

Em paralelo às cascas convencionais e não convencionais foram obtidos corpos de prova das respectivas camadas, visando caracterizar a influência de tais camadas nas propriedades e microestrutura da casca cerâmica. Foram obtidos corpos de prova contendo 8 camadas idênticas relativas à 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup>, 5<sup>a</sup> e 7<sup>a</sup> camadas. As camadas 4<sup>a</sup>, 6<sup>a</sup> e 8<sup>a</sup> não foram citadas porque são iguais às camadas 3<sup>a</sup>, 5<sup>a</sup> e 7<sup>a</sup> respectivamente.

Para cada condição utilizou-se 5 barras de cera, totalizando 10 corpos de prova. Este número de corpos de prova visa utilização de 4 deles para ensaios na condição sinterizada e 4 na condição a verde (não sinterizada) produzindo-se mais 2 como condição de segurança. Totalizaram 120 corpos de prova (10 para casca convencional; 10 para não convencional; 10 para cada uma das camadas - 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup>, 5<sup>a</sup> e 7<sup>a</sup> - convencionais e não convencionais). A Figura 4.4 apresenta algumas das barras de cera contendo camadas de casca cerâmica.



Figura 4.4 – Produção das camadas sobre as barras de cera

A deceragem foi realizada em autoclave (kokan kogyo) com pressão de  $7\text{kg/cm}^2$ , a  $170^\circ\text{C}$  e durante 15 minutos. A sinterização foi feita em forno elétrico (Necco) a  $1000^\circ\text{C}$  durante 1 hora. A Figura 4.5 mostra a superfície dos corpos de prova de cada uma das camadas. Pode-se observar o aumento da porosidade nas camadas de reforço mais externas, devido à presença de grãos de estuco maiores (chamote).



Figura 4.5 – Superfície dos corpos de prova das 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup>, 5<sup>a</sup> e 7<sup>a</sup> camadas (esquerda para a direita)

### 4.3 Caracterização de propriedades dos corpos de prova

Primeiramente foram realizados testes para medição da resistência à flexão (máquina para ensaio DIETERT – modelo 490 – A), determinando-se para cada corpo de prova, o módulo de ruptura segundo Equação 3.4 [ $Mor = 3WI/(2bd^2)$ ]. Para determinação do módulo de ruptura médio, foram realizados 4 ensaios, excluindo-se o menor valor, conforme recomendação do Investment Casting Institute (Ceramic Testing Guidebook, 1979). A Figura 4.6 ilustra o suporte utilizado para o teste denominado “de três pontos”, cujo esquema foi mostrado anteriormente na Figura 3.13.



Figura 4.6 – Suporte para os corpos de prova e barra para aplicação transversal da carga

Os resultados foram avaliados em função do tipo de casca e tipo de camada, para as condições sinterizada e não sinterizada.

#### 4.4 Caracterização dos aspectos microestruturais das cascas cerâmicas

As densidades das cascas cerâmicas e respectivas camadas, foram avaliadas por:

**4.4.1 Picnometria de hélio** - Para determinar a densidade real ( $\rho_r$ ) utilizou-se o picnômetro de Hélio (Multipycnometer marca Quantachrome). A casca era triturada para obtenção da amostra na forma de pó, conforme recomendação do ensaio, utilizando-se grãos de tamanho menor que 28# (abertura de 0,59mm). A Figura 4.7 ilustra a etapa de preparação da amostra para análise da densidade real.



Figura 4.7 – Preparação da amostra para ensaio de picnometria de hélio

Foram realizados 06 ensaios para cada amostra. Para comparação, as densidades dos pós de zirconita e das areias de zirconita e chamote também foram avaliadas.

**4.4.2 Picnometria de mercúrio** - determinou-se a densidade volumétrica ( $\rho_v$ ) em picnômetros de 25ml, obtendo-se a média de resultados de três ensaios para cada tipo de casca e para cada tipo de camada.

**4.4.3 Absorção de água** – determinou-se a densidade aparente ( $\rho_a$ ), utilizando-se método de absorção de água, obtendo-se a média de resultados de três testes para cada tipo de casca e para cada tipo de camada. Inicialmente, para definir o tempo necessário de absorção de água (saturação) nos poros abertos da amostra, foram realizados testes preliminares com algumas cascas. Verificou-se que 1 hora é suficiente para manter constantes os resultados da densidade.

Foram avaliadas também microestruturas de cascas convencionais e não convencionais nas condições sinterizadas e à verde com auxílio de microscópio

eletrônico marca JEOL T 330A. O recobrimento das amostras foi feito com carbono, utilizando uma evaporadora a vácuo JEE-4X marca JEOL.

#### **4.5 Análise Comparativa dos resultados de microestrutura e propriedades de cascas cerâmicas com e sem aditivos**

Avaliou-se a influência dos parâmetros microestruturais nas propriedades das cascas e suas respectivas camadas, verificando-se a possibilidade de estabelecer correlações entre processamento, microestruturas e propriedades. A variável no processamento foi principalmente o uso do aditivo polimérico. A propriedade avaliada foi o módulo de ruptura e as características microestruturais baseadas nos resultados de densidades (verdadeira, volumétrica e aparente) e microscopia eletrônica (mev).

## Capítulo 5: Resultados e discussão

### 5.1 Produção e controle da lama cerâmica

Na Tabela V.1 apresentam-se as quantidades totais de materiais utilizados na produção das lamas primárias e secundárias para as cascas com e sem polímero.

Tabela V.1 – Materiais utilizados na produção das lamas

Lama	Sílica Coloidal 30% (kg)	Zirconita (Kg)	Refratário Aglomerante Kg/l	Aditivos (g)		
				Tensoativo	Anti-espumante	Polímero
1*	20	60,2	3,5	42	42	---
2•	15	46,3	3,6	32	32	---
1*	19,5	57,8	3,5	42	42	---
2•	14,6	43,4	3,5	32	32	750

\* Lama primária      • Lama secundária

A quantidade de refratário em relação ao aglomerante ficou em torno de 3,5 kg/l e os percentuais de aditivos seguiram o planejamento (para agente antiespumante e tensoativo: 0,2% em peso de aglomerante; para polímero: 5% em peso de aglomerante). Pequenas variações se devem ao ajuste da viscosidade, cujos valores serão apresentados no próximo item.

Quanto aos resultados de determinação granulométrica, verifica-se que os pós de zirconita, comumente denominados por 200 e 325# pelos fornecedores e utilizados pelas microfusões, apresentam granulometrias inferiores à malha especificada como pode ser visto pelos resultados mostrados na Tabela V.2. As curvas de distribuição por tamanho de partículas, obtidas no granulômetro se encontram no Apêndice I.

Tabela V.2 – Resultados de análise dos pós de zirconita

Pó de zirconita (abertura)	Diâmetro até 10% ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro até 50% ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro até 90% ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro Médio ( $\mu\text{m}$ )
200# (74 $\mu\text{m}$ )	0,89	12,33	30,54	14,09
325# (44 $\mu\text{m}$ )	0,9	11,74	27,88	13,08

Foram selecionadas outras amostras destes pós de zirconita, para ensaio de granulometria em peneiras de 6 a 270# a seco. Ficaram retidos no fundo (prato) 80% para a zirconita 200# e 70% para a zirconita 325#. Ressalta-se que neste ensaio pode haver aglomeração dos grãos, ou seja, a porcentagem menor que 270# poderia ser ainda maior, confirmando as conclusões obtidas através dos resultados no granulômetro. Estes resultados são coerentes uma vez que 200 e 325# são tamanhos máximos especificados, ou seja, é comum o cliente de uma microfusão especificar o máximo de 0,5% de retenção na peneira tanto para 200 como 325#, em uma análise via úmida.

As granulometrias das areias de estucagem também estão próximas à faixa especificada, como pode ser visto no gráfico da Figura 5.1 que mostra os resultados para areias usadas na estucagem. Estes resultados permitiram caracterizar o material utilizado no trabalho e que geralmente é utilizado também pelas empresas.

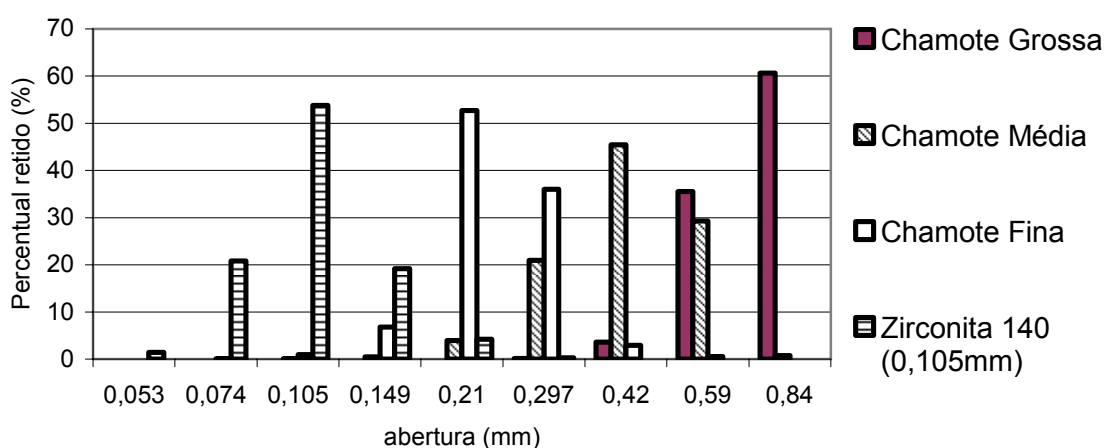


Figura 5.1 – Granulometria das areias utilizadas na estucagem

Na caracterização do polímero Nalco 6305, obteve-se seu espectro no infravermelho. Não há interesse em identificar a fórmula exata deste material, considerando satisfatório, para o momento, o espectro obtido. Ao fazer comparações com alguns espectros de referência, o espectro do Nalco 6305 apresenta picos de mesma frequência do espectro do poliestireno e em alguns casos de mesma intensidade, como pode ser observado na Figura 5.2. O espectro do Nalco 6305 apresenta outros

picos não identificados nos espectros de polímeros de referência (poliestireno, acetato, etc.) podendo ser copolímero acrílico ou estireno-butadieno, conforme mostrado na literatura (item 3.2).

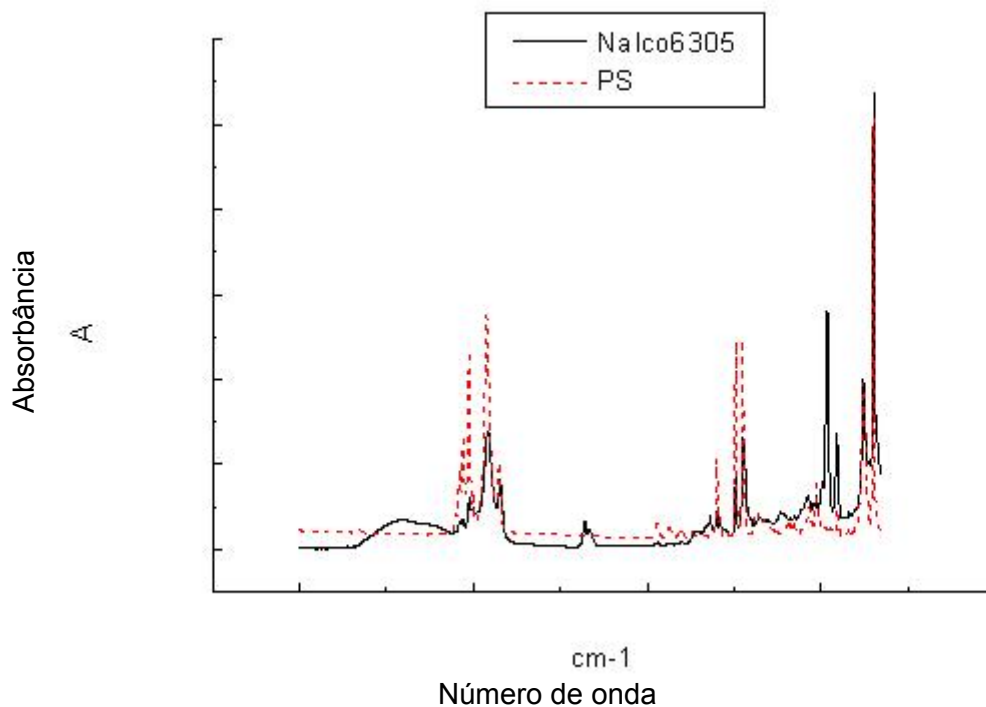


Figura 5.2 – Espectro dos polímeros Nalco 6305 e poliestireno (PS)

## 5.2 Obtenção dos corpos de prova

Na Tabela V.3 são apresentados os valores dos parâmetros de controle durante obtenção dos corpos de prova.

Tabela V.3 – Parâmetros de controle para os corpos de prova durante produção das camadas com (cp) e sem polímero (sp)

Lama	Umidade da sala (%)	Temperatura da sala (°C)	Viscosidade da lama (s)	pH da lama	Temperatura da lama (°C)
01 (sp)	65-75	20-24	47	9,15	22,7
02 (sp)			25	9,13	22,3
01 (sp)	55-70	20-24	49	9,4	21,9
02 (cp)			25	8,8	21,9



Uma umidade maior que o valor máximo estimado (70%) pode exigir um tempo maior de secagem da casca, principalmente para peças contendo furos e cavidades, cuja ventilação é dificultada. Porém para os corpos de prova (barras), os valores de até 75%, não são críticos e o tempo mínimo de secagem aplicado - 3 horas - é considerado suficiente para esta condição. Os valores de temperatura da sala também ficaram acima dos especificados (18-22° C) porém a faixa de variação, que é mais crítica, se manteve dentro dos limites especificados ( $\pm 2^\circ$  C), não comprometendo a obtenção dos corpos de prova.

### 5.3 Resultados de Módulo de ruptura obtidos em cascas cerâmicas e camadas

A Figura 5.3 mostra gráfico de resultados do módulo de ruptura para as cascas com e sem polímero nas condições sinterizada e a verde.

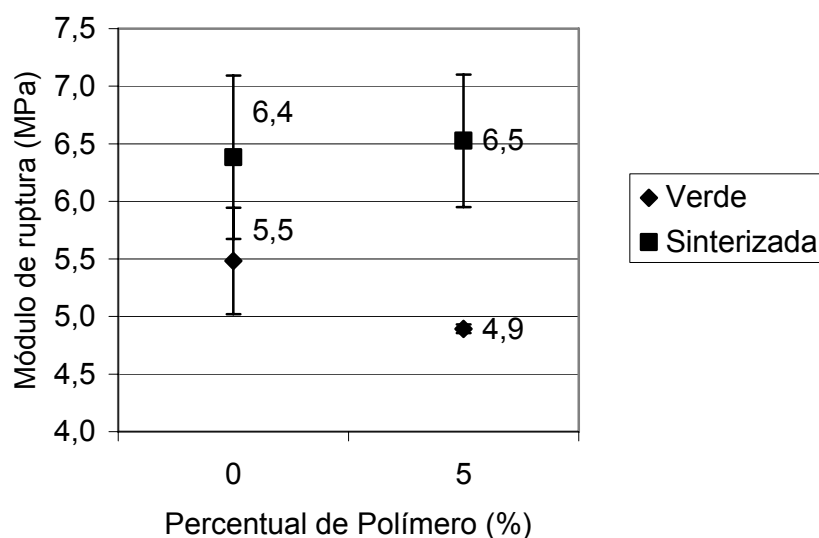


Figura 5.3 – Gráfico de módulo de ruptura em função do tipo de casca cerâmica

Nota-se o aumento da resistência à flexão das cascas após sinterização, ficando nítida esta diferença principalmente quando se utiliza o polímero. A casca à verde contendo polímero apresenta a menor resistência (4,9MPa). Esta redução de 25% (6,4 para 4,9MPa) em relação à casca sinterizada é pequena se comparada com alguns polímeros que podem chegar a 33% de redução. Ressalta-se que o teor de polímero

utilizado por outros autores pode ser diferente do utilizado neste trabalho. Na condição sinterizada, a resistência à flexão é praticamente a mesma, com ou sem polímero.

Os valores encontrados para o módulo de ruptura médio à verde (4,9 e 5,5 MPa) e sinterizada (6,4 e 6,5 MPa) estão situados nas faixas citadas anteriormente por alguns autores na Tabela III.2, tanto à verde (2,1 a 7,8MPa), quanto sinterizada (4,7 a 7,7MPa).

A Tabela V.4 apresenta os resultados de resistência à flexão para as cascas e suas respectivas camadas. As camadas de 2 a 7, produzidas com a mesma lama (secundária), apresentam valores diferentes de resistência à flexão, caracterizando a influência do tipo de grão utilizado na estucagem. Para uma mesma camada, a resistência à verde é geralmente menor que na condição sinterizada.

Tabela V.4 – Resultados do ensaio de resistência à flexão (RF)

<b>Tipo</b>	<b>Cascas</b>	<b>RF Média à Verde</b>		<b>RF Média Sinterizada</b>	
<b>Sem Polímero</b>	<b>Casca</b>	<b>5,5</b>		<b>6,4</b>	
	<b>1ª camada</b>	7,1	<b>5,1</b> ■	5,7	<b>5,8</b> ■
	<b>2ª camada</b>	5,5		6,8	
	<b>3ª camada</b>	5,2		6,3	
	<b>5ª camada</b>	4,7		5,9	
	<b>7ª camada</b>	4,0		3,4	
<b>Com Polímero</b>	<b>Casca</b>	<b>4,9</b>		<b>6,5</b>	
	<b>1ª camada*</b>	7,7	<b>5,0</b> ■	8,0	<b>6,2</b> ■
	<b>2ª camada</b>	4,6		9,1	
	<b>3ª camada</b>	5,8		6,5	
	<b>5ª camada</b>	4,2		5,6	
	<b>7ª camada</b>	3,9		4,1	

\* Camada sem polímero, cujos testes foram paralelos aos testes das demais camadas contendo polímero.

■ Média das camadas utilizadas na composição da casca (1ª, 2ª, 3ª, 4ª, 5ª, 6ª, 7ª e 8ª)

Verifica-se também que a resistência à flexão de uma casca é sempre um valor intermediário das resistências das camadas. Visando comparar com a casca, no

cálculo da média dos resultados das camadas, os resultados da 3<sup>a</sup>, 5<sup>a</sup> e 7<sup>a</sup> camadas, foram considerados duas vezes, representando respectivamente as camadas 4<sup>a</sup>, 6<sup>a</sup> e 8<sup>a</sup> da casca. A média dos resultados das camadas é, em geral, semelhante à resistência média da casca. Os gráficos das Figuras 5.4 e 5.5 mostram respectivamente os resultados de resistência à flexão para camadas sem e com polímero, nas condições à verde e sinterizada.

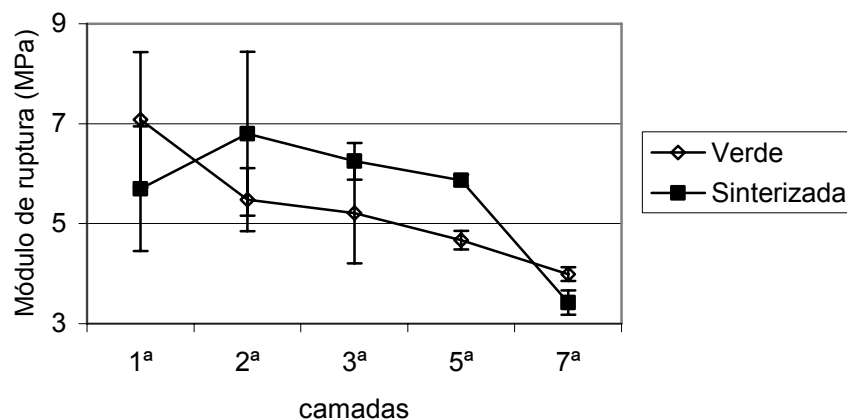


Figura 5.4 – Módulo de ruptura em função dos tipos de camadas sem polímero

Como foi verificado no gráfico sobre o módulo de ruptura das cascas (Figura 5.3), a diferença entre a condição sinterizada e a verde não é muito grande para as cascas sem polímero. Isto se repete ao realizar o ensaio por camadas, inclusive com inversão de comportamento na 7<sup>a</sup> camada.

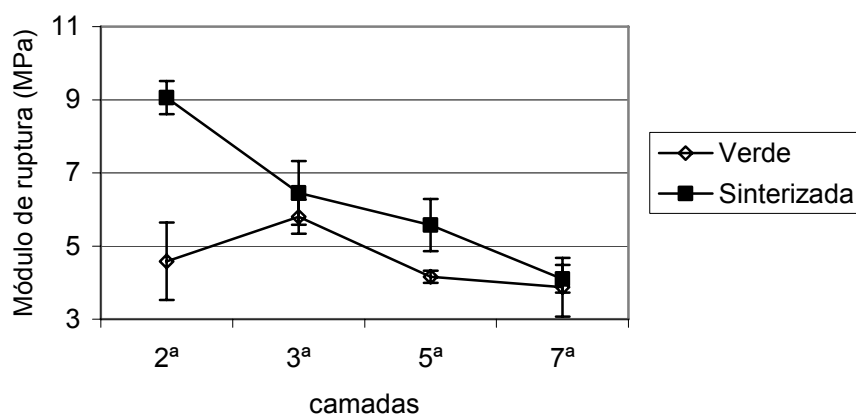


Figura 5.5 – Módulo de ruptura em função do tipo de camada contendo polímero

Ao adicionar 5% de polímero (Figura 5.5), já se observa diferenças nos resultados entre as condições à verde e sinterizada, refletindo também no comportamento da casca cerâmica constituída por estas camadas, como foi observado no gráfico da Figura 5.3. A primeira camada não contém polímero, por isso não é apresentada no gráfico da Figura 5.5.

Os resultados de primeira e segunda camada geralmente apresentaram maior desvio padrão. Isto se deve à menor granulometria da zirconita, que proporciona cascas com espessura menor, onde foram observadas pequenas trincas, principalmente nos primeiros testes, sem o uso do polímero. Acredita-se que a primeira camada tenha a maior resistência em relação às demais, porém deve-se determinar um procedimento diferenciado para obtenção de corpos de prova de camadas, em relação à forma que normalmente é recomendada para a produção de corpos de prova em casca.

As Figuras 5.6 e 5.7 mostram que, para o teor utilizado, não há efeito significativo do polímero no módulo de ruptura das camadas, ao comparar os valores de camadas com e sem polímero à verde e camadas com e sem polímero sinterizadas respectivamente.

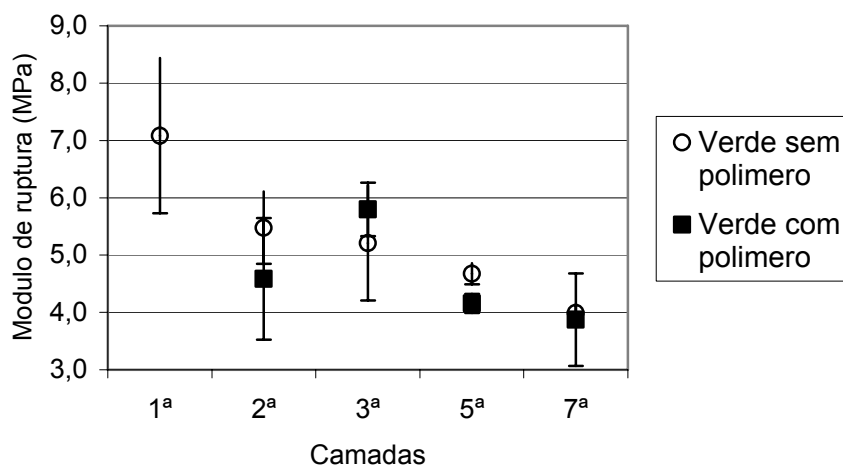


Figura 5.6 – Gráfico Módulo de ruptura das camadas à verde com e sem polímero

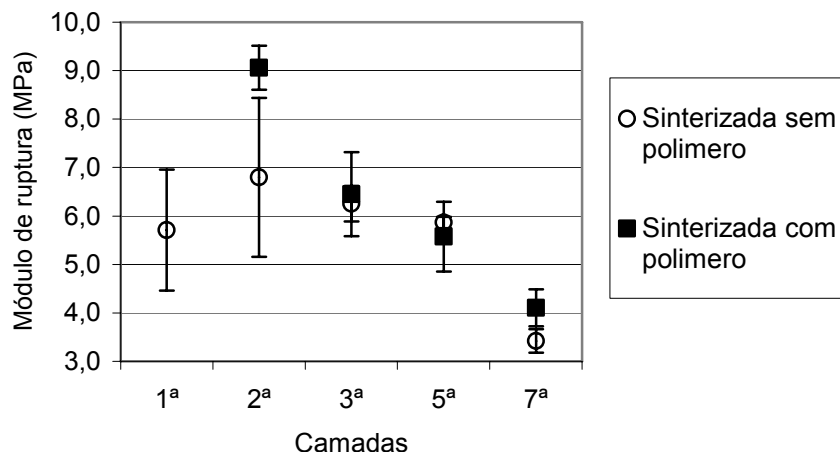


Figura 5.7 – Gráfico Módulo de ruptura das camadas sinterizadas com e sem polímero

Os gráficos das Figuras 5.6 e 5.7 mostram também que cada camada tende a apresentar um módulo de ruptura característico, verificando-se uma tendência decrescente do módulo de ruptura em relação às camadas mais externas.

Pode-se concluir que, para uma mesma condição de cada camada, a quantidade utilizada de polímero, não provoca mudanças nítidas no módulo de ruptura, porém observa-se o efeito do tamanho de partículas dos grãos da estucagem.

Para certificar sobre a influência do polímero no módulo de ruptura, repetiu-se os testes para uma lama contendo 9% de polímero, que é a porcentagem máxima indicada pela Nalco. Pôde-se confirmar que, conforme mostrado nos gráficos das Figuras 5.8 e 5.9, praticamente não há influência do polímero na resistência à flexão das camadas (2, 3, 5 e 7).

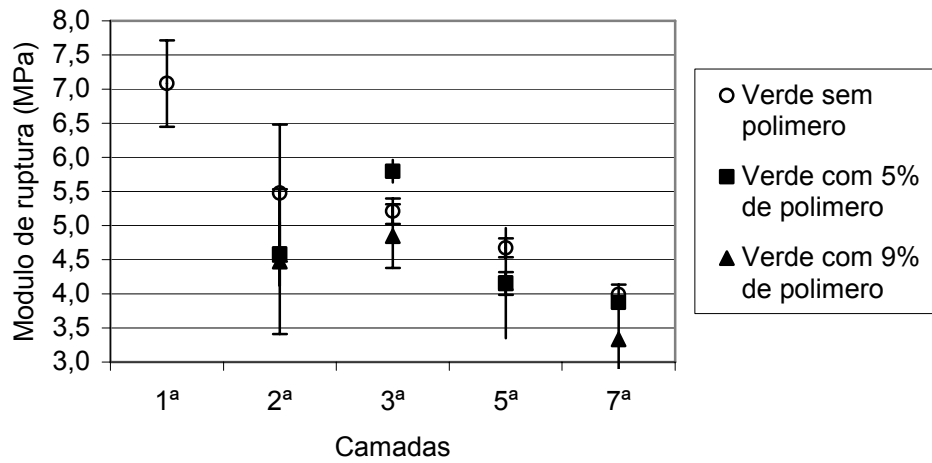


Figura 5.8 – Resistência à flexão para camadas à verde

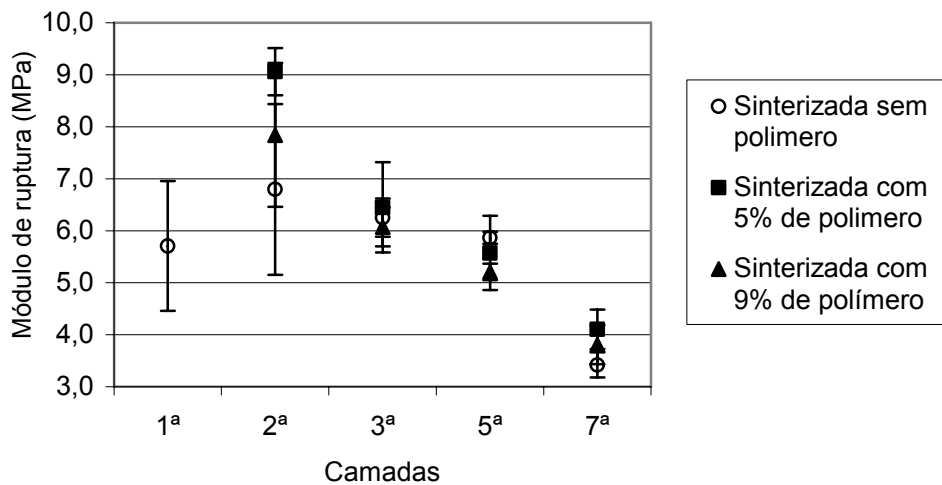


Figura 5.9 – Resistência à flexão para camadas na condição sinterizada

A semelhança entre resultados e comportamento obtidos, mostrados nas Figuras 5.6 a 5.9, sugere a repetibilidade e confiabilidade nos testes. Observando o gráfico do módulo de ruptura apenas das camadas com 9% de polímero, como mostrado na Figura 5.10, tem-se um comportamento muito semelhante ao da Figura 5.5, para camadas com 5% de polímero.

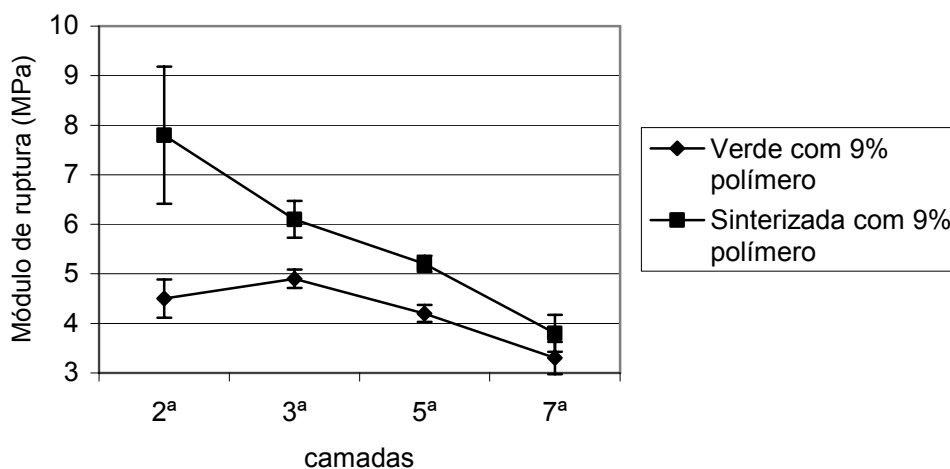


Figura 5.10 - Gráfico do módulo de ruptura em função do tipo de camada contendo 9% de polímero

Os resultados obtidos com o uso do teor de 9% de polímero confirmaram também a afirmativa de que o polímero tende a reduzir a resistência à flexão da casca cerâmica, tanto à verde quanto sinterizada, como pode ser visto no gráfico da Figura 5.11. Neste teor a resistência na condição sinterizada também foi menor, o que possivelmente explica o limite máximo de utilização deste polímero estabelecido pelo fornecedor.

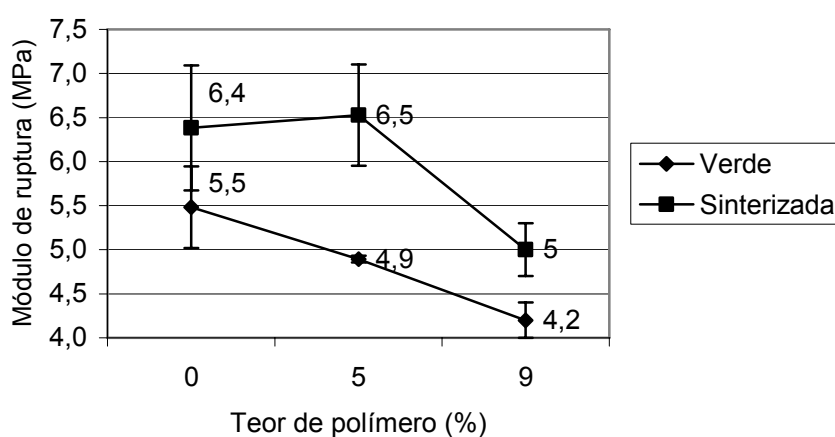


Figura 5.11 - Gráfico do módulo de ruptura da casca cerâmica em função do teor de polímero

## 5.4 Caracterização dos aspectos microestruturais das cascas cerâmicas

### 5.4.1 Picnometria de Hélio

A seguir, apresentam-se na Tabela V.5, os resultados (média de 6 valores) de densidade verdadeira (real) média, obtidos no ensaio de picnometria de hélio.

Tabela V.5 – Resultados de densidade verdadeira ( $\rho_r$ )

Casca		$\rho_r$ média	Desvio Padrão
Sem Polímero	Verde	3,72	0,03
	Sinterizada	3,75	0,02
Com Polímero	Verde	3,59	0,01
	Sinterizada	3,76	0,02

A densidade verdadeira desconsidera poros, portanto é esperado que uma casca sinterizada tenha a mesma densidade da casca à verde, exceto se houver queima de algum constituinte orgânico durante a sinterização. Isto se observa, nos gráficos das Figuras 5.12 e 5.13, entre as cascas à verde e sinterizada sem polímero (sp). Nota-se um abaixamento nítido da densidade da casca à verde com polímero (cp), o que é explicado porque este material possui uma densidade (próxima a  $1,0\text{g/cm}^3$ ) menor que a densidade dos refratários de lama e estucagem (acima de  $2\text{ g/cm}^3$ ).

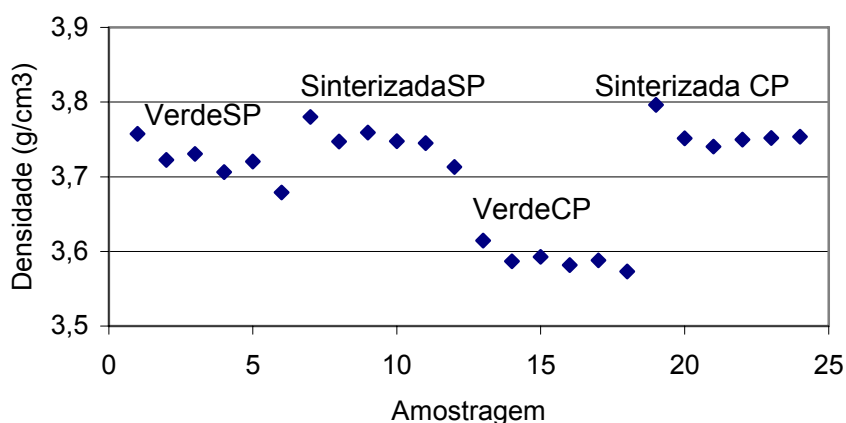


Figura 5.12 – Resultados da densidade verdadeira das amostras das cascas com polímero (cp) e sem polímero (sp)



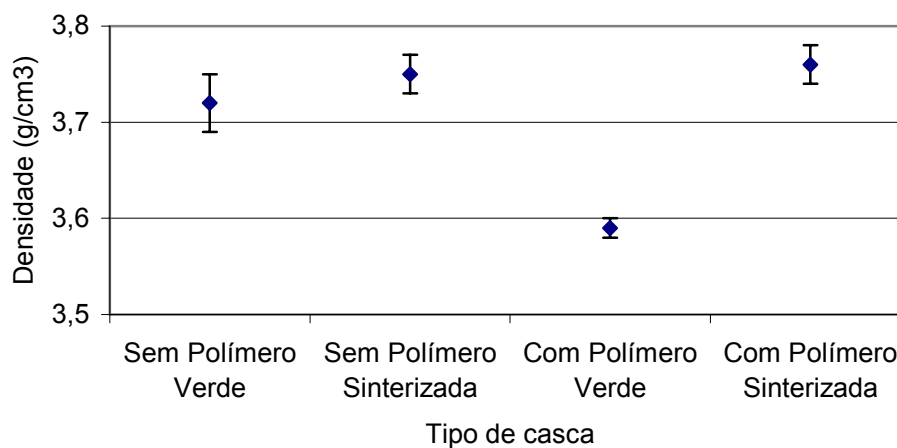


Figura 5.13 – Densidade verdadeira média das cascas com polímero (cp) e sem polímero (sp) e seus desvios padrão

Como o desvio padrão é relativamente pequeno (máximo 0,03), pode-se afirmar que há um aumento da densidade verdadeira após sinterização ( $0,17\text{g/cm}^3$ ) para a casca com polímero.

A Tabela V.6 apresenta os resultados da densidade verdadeira (média de 6 valores) obtidos para as camadas de 1 a 7. Ressalta-se que a primeira camada não tem polímero e ao realizar o ensaio para estas amostras produzidas em paralelo às camadas com polímero, obtiveram-se, valores idênticos para a condição à verde ( $4,22 \pm 0,01$  e  $4,23 \pm 0,01$ ) e muito próximos para a condição sinterizada ( $4,40 \pm 0,02$  e  $4,37 \pm 0,02$ ). Isto mostra repetibilidade do processo de obtenção das cascas e confiabilidade na técnica de picnometria de hélio utilizada.

Tabela V.6 – Resultados da densidade verdadeira medida por picnometria de hélio para as camadas

Camada		$\rho$ , média	Desvio Padrão
<b>Primeira</b>	Verde SP	4,22	0,01
	Sinterizada SP	4,40	0,02
	Verde SP	4,23	0,01
	Sinterizada SP	4,37	0,02
<b>Segunda</b>	Verde SP	4,33	0,03
	Sinterizada SP	4,41	0,01
	Verde CP	<b>4,18</b>	0,06
	Sinterizada CP	4,36	0,01
<b>Terceira</b>	Verde SP	3,54	0,02
	Sinterizada SP	3,62	0,01
	Verde CP	<b>3,33</b>	0,02
	Sinterizada CP	3,51	0,05
<b>Quinta</b>	Verde SP	3,49	0,01
	Sinterizada SP	3,54	0,01
	Verde CP	<b>3,27</b>	0,01
	Sinterizada CP	3,53	0,01
<b>Sétima</b>	Verde SP	3,83	0,04
	Sinterizada SP	3,87	0,03
	Verde CP	<b>3,63</b>	0,02
	Sinterizada CP	3,82	0,01

CP – com polímero

SP – sem polímero

Para todas as camadas contendo polímero (2<sup>a</sup> à 7<sup>a</sup>) verifica-se a redução da densidade verdadeira à verde (em negrito na Tabela V.6), assim como já observado nas cascas. Verifica-se também, para as camadas sem polímero sinterizadas, densidade verdadeira ligeiramente maior (região sombreada na Tabela V.6). Nas Figuras de 5.14 a 5.18 são apresentados os gráficos para cada uma das camadas e na Figura 5.19 pode-se comparar o comportamento da densidade para as diferentes condições e camadas.

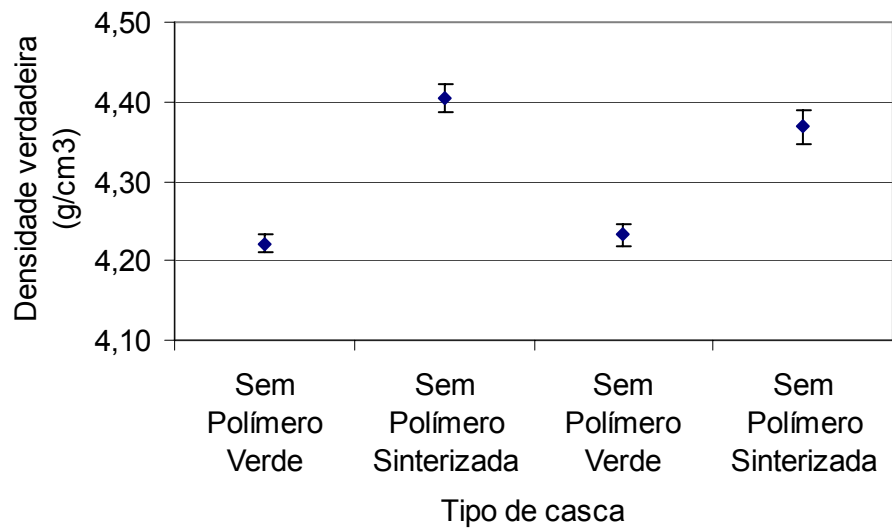


Figura 5.14 – Densidade verdadeira média da 1ª camada

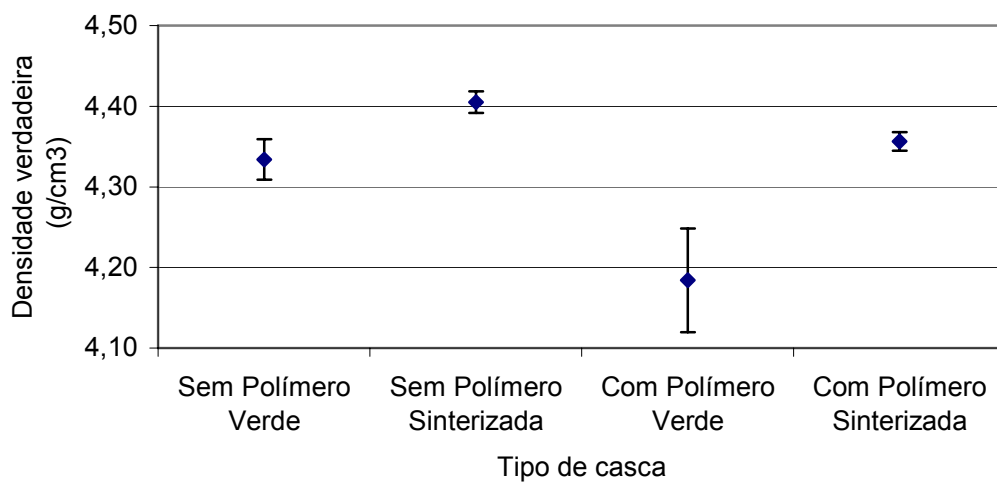


Figura 5.15 – Densidade verdadeira média da 2ª camada com e sem polímero

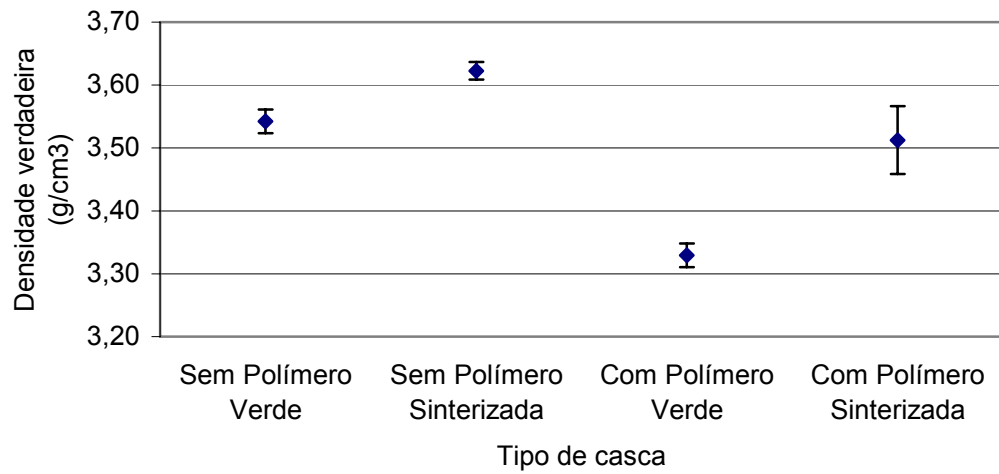


Figura 5.16 – Densidade verdadeira média da 3ª camada com e sem polímero

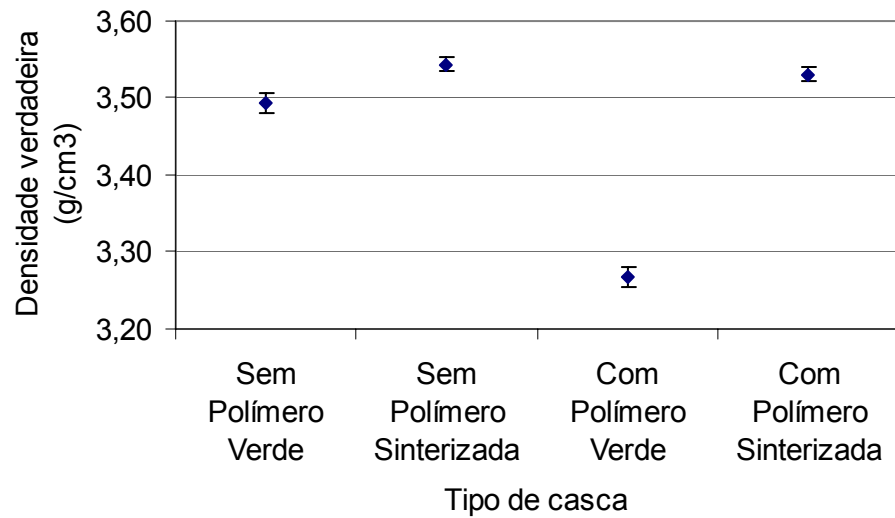


Figura 5.17 – Densidade verdadeira média da 5ª camada com e sem polímero

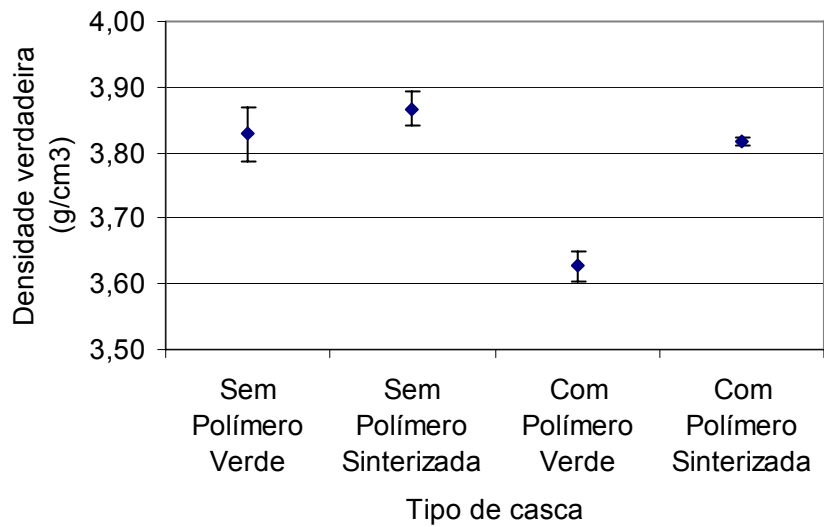


Figura 5.18 – Densidade verdadeira média da 7ª camada com e sem polímero

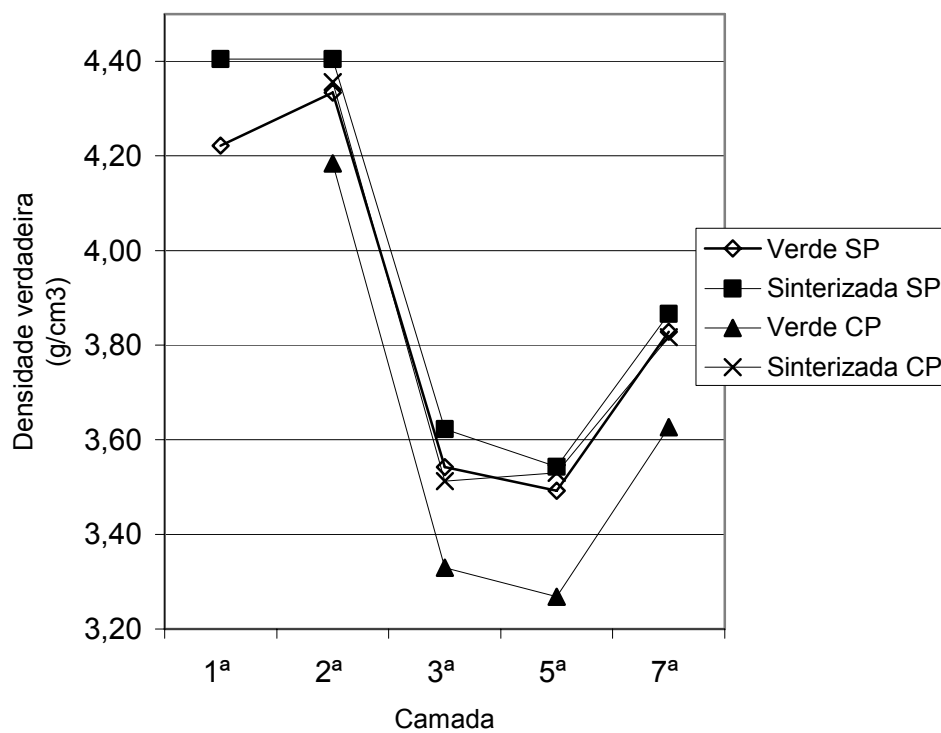


Figura 5.19 – Densidades verdadeiras em função das camadas nas condições com (cp) e sem (sp) polímero, sinterizada e à verde

Independentemente da condição (verde ou sinterizada; com ou sem polímero), as duas primeiras camadas sempre apresentam os maiores valores de densidade e a sétima camada (composta por chamote grossa) sempre apresenta densidade maior que nas 3<sup>a</sup> e 5<sup>a</sup> camadas, compostas respectivamente por chamote fina e média. Este comportamento está diretamente relacionado à densidade verdadeira dos grãos utilizados na lama e na estucagem de cada uma destas camadas. Com o gráfico da Figura 5.20, pode-se verificar a influência dos grãos utilizados na lama (pós de zirconita 325 e 200#) e na estucagem (areias de zirconita 140#, chamotes fina, média e grossa) no comportamento verificado para camadas.

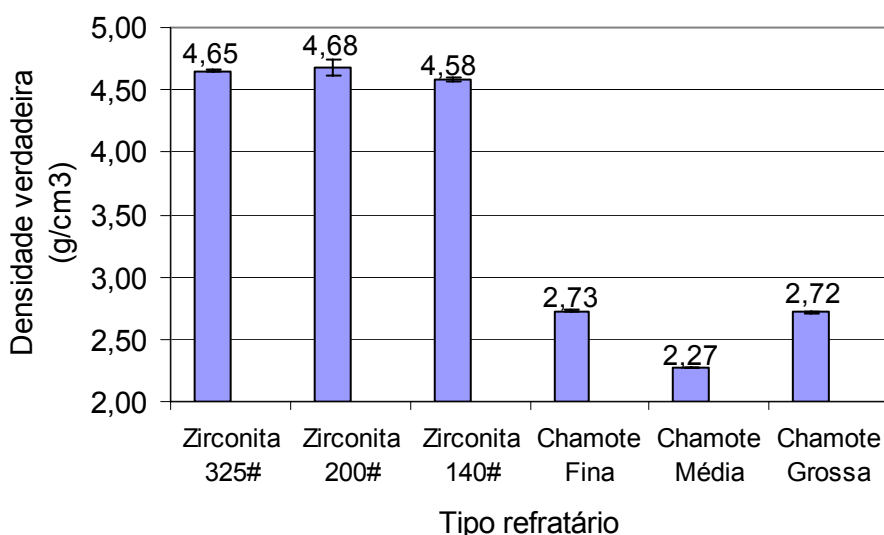


Figura 5.20 – Densidade verdadeira dos refratários utilizados na lama ou estucagem

As camadas contendo zirconita (140#) na estucagem apresentaram os maiores valores de densidade verdadeira, mostrando a influência da densidade do grão de estucagem.

Quanto às diferenças entre as densidades da 3<sup>a</sup>, 5<sup>a</sup> e 7<sup>a</sup> camadas, como a lama era a mesma, esperava-se um comportamento proporcional às densidades das areias de estucagem. As chamotes fina e grossa apresentaram mesma densidade (2,72g/cm<sup>3</sup>), porém as densidades obtidas para a 7<sup>a</sup> camada (3,63 a 3,87), contendo chamote grossa, são maiores que as densidades obtidas para a 3<sup>a</sup> camada (3,33 a 3,62) com chamote fina. Acredita-se que este fato esteja relacionado com o peneiramento

realizado nas camadas. A peneira utilizada era de 28# (0,59mm), retendo grãos de chamote grossa (0,7-1,5mm) não triturados, proporcionando conseqüentemente maior quantidade de zirconita (200#) na amostragem, cuja densidade é de 4,68g/cm<sup>3</sup>.

Mesmo com este possível “erro” relacionado à chamote, assim como no módulo de ruptura, a densidade verdadeira da casca é sempre um valor intermediário das densidades de suas respectivas camadas. A média dos resultados das densidades das camadas, calculada com base em todas as camadas (de 1 a 8), é semelhante à densidade verdadeira média da casca, apresentando uma variação máxima de 0,11g/cm<sup>3</sup> (na condição sinterizada sem polímero). A Tabela V.7 apresenta estes resultados.

Tabela V.7 – Densidade verdadeira ( $\rho_r$ ) média das cascas e média das densidades verdadeiras das camadas

$\rho_r$	Verde SP	Verde CP	Sinterizada SP	Sinterizada CP
<b>Casca</b>	3,72	3,59	3,75	3,76
<b>Camada*</b>	3,78	3,61	3,86	3,81

\*Para as camadas 4, 6 e 8 considerou-se os resultados das camadas 3, 5 e 7 respectivamente.

#### 5.4.2 Picnometria de Mercúrio

A Tabela V.8 apresenta os resultados de densidade volumétrica (média de 3 valores) obtida por picnometria de mercúrio.

Tabela V.8 – Densidade volumétrica ( $\rho_v$ ) por picnometria de mercúrio

Tipo	Sem Polímero		Com 5% de Polímero	
	Densidade Volumétrica Média - SP	Desvio Padrão SP	Densidade Volumétrica Média - CP	Desvio Padrão CP
<b>Casca à Verde</b>	2,41	0,08	2,41	0,24
<b>Casca Sinterizada</b>	2,63	0,09	2,37	0,08
<b>1ª Camada Verde</b>	3,10	0,07	2,98	0,26
<b>1ª Camada Sinterizada</b>	3,13	0,05	3,08	0,08
<b>2ª Camada Verde</b>	2,96	0,12	2,99	0,20
<b>2ª Camada Sinterizada</b>	2,88	0,19	3,13	0,07
<b>3ª Camada Verde</b>	2,60	0,13	2,40	0,05
<b>3ª Camada Sinterizada</b>	2,26	0,04	2,37	0,11
<b>5ª Camada Verde</b>	2,38	0,05	2,41	0,08
<b>5ª Camada Sinterizada</b>	2,27	0,10	2,27	0,29
<b>7ª Camada Verde</b>	2,42	0,10	2,25	0,03
<b>7ª Camada Sinterizada</b>	2,25	0,19	2,36	0,01

No gráfico da Figura 5.21, são apresentados os resultados de densidade volumétrica das cascas.



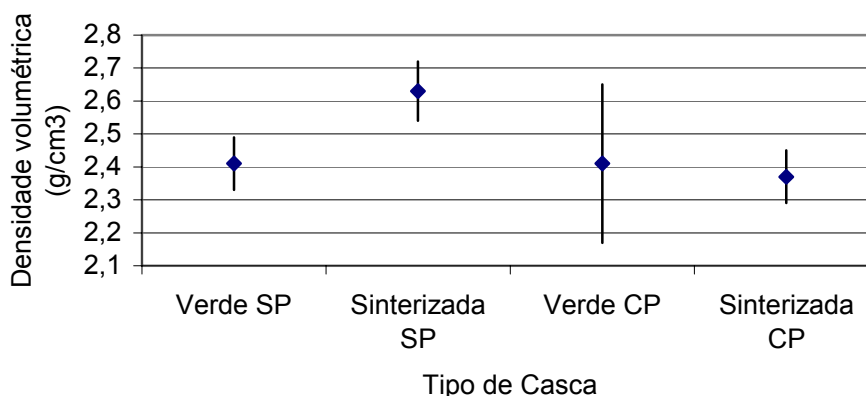


Figura 5.21 – Densidade volumétrica das cascas cerâmicas com (cp) e sem (sp) polímero nas condições verde e sinterizada

Ao sinterizar espera-se uma redução de poros e conseqüentemente um aumento da densidade volumétrica. Isto ocorre para as cascas sem polímero. Já para as cascas com polímero, apesar da possível redução de poros com a sinterização, o polímero se queima e deixa vazios que tendem a manter ou até mesmo reduzir a densidade. A Figura 5.21 mostra este comportamento, mas um desvio padrão elevado (0,24) para a casca à verde com polímero em relação ao desvio padrão das outras condições (0,08 e 0,09 conforme Tabela V.8).

Quanto à comparação entre as densidades volumétricas das camadas, o ensaio não mostrou diferenças com a adição de polímero ou com a sinterização, como pode-se observar nos gráficos das Figuras 5.22 e 5.23. A diferença está relacionada apenas aos tipos de refratários utilizados na estucagem (zirconita e chamote), os quais possuem densidades diferentes, como foi mostrado também no item anterior (Figura 5.19) para a densidade verdadeira ( $\rho_r$ ).

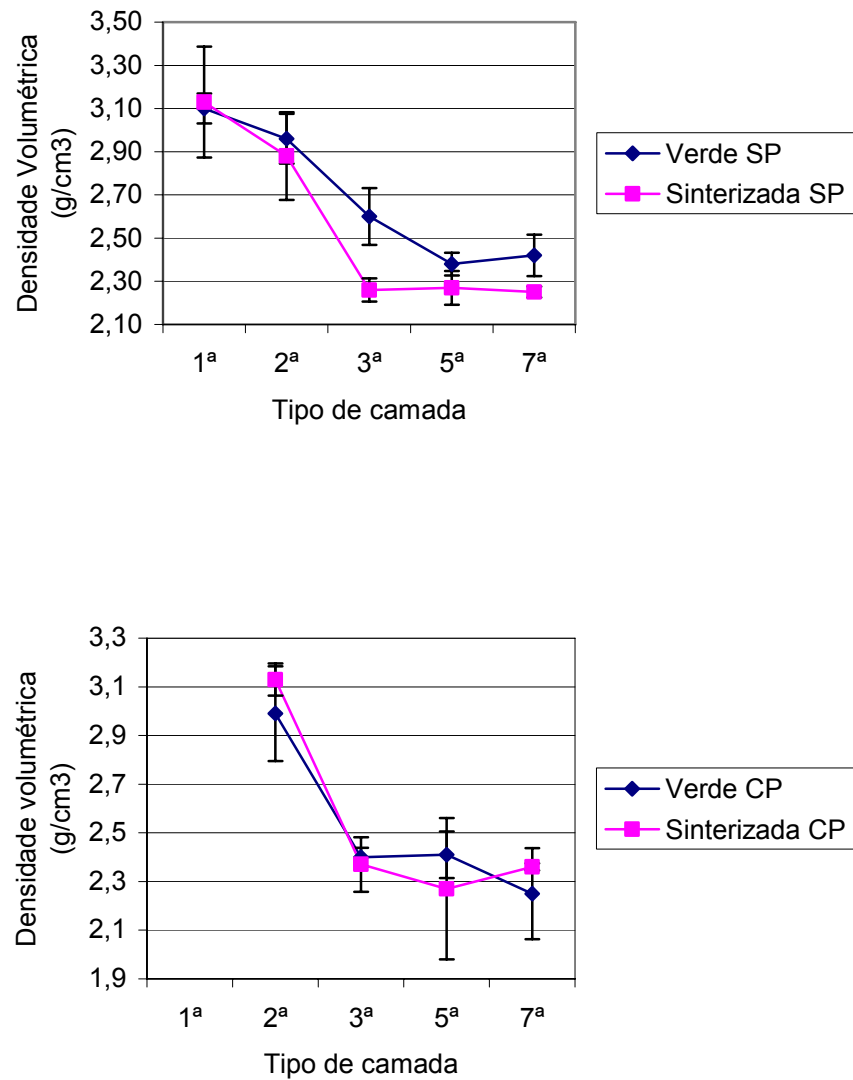


Figura 5.22 – Influência da sinterização na densidade volumétrica da casca sem polímero (sp) –acima – e com polímero (cp) – abaixo.

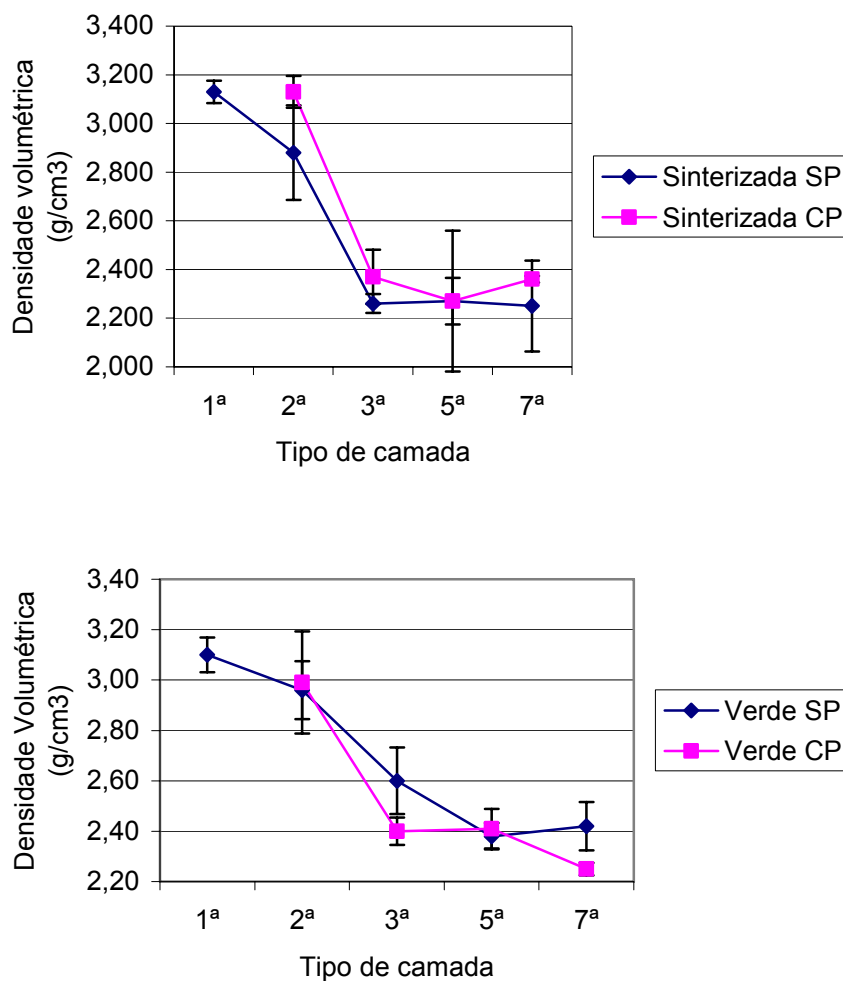


Figura 5.23 – Influência do polímero na densidade volumétrica antes – acima - e após sinterização – abaixo.

A densidade volumétrica média da casca também é um valor intermediário às densidades das camadas em cada condição. O valor obtido para a média das densidades volumétricas de todas as camadas (1 a 8) é semelhante à densidade média das cascas, com uma variação máxima de  $0,20\text{g/cm}^3$  (na condição à verde sem polímero). Esta variação é maior em relação aos resultados obtidos em picnometria de Hélio. Os resultados relativos à densidade volumétrica são mostrados na Tabela V.9.

Tabela V.9 – Densidade volumétrica ( $\rho_v$ ) média das cascas e média das densidades volumétricas das camadas

$\rho_v$	Verde SP	Verde CP	Sinterizada SP	Sinterizada CP
<b>Casca</b>	2,41	2,41	2,63	2,37
<b>Camada</b>	2,61	2,51	2,45	2,53

### 5.4.3 Testes com Absorção de água

Através da Figura 5.24, verifica-se que a densidade aparente diminui após sinterização para a casca sem polímero e aumenta após sinterização para a casca com 5% de polímero. A expectativa era um comportamento inverso, ou seja, uma casca sem polímero deveria apresentar densidade igual ou maior com a sinterização, devido à possibilidade de redução de poros. Enquanto uma casca contendo polímero poderia, com a queima do mesmo, deixar poros abertos e assim reduzir a densidade aparente.

Levanta-se a hipótese de que a casca a verde possa conter cera que dificulte a absorção da água, aumentando o valor da densidade. E para a casca com polímero, a densidade deste material presente na casca à verde deve estar contribuindo para se ter um valor menor que na condição sinterizada. Porém isto só poderia ser confirmado, realizando testes com a casca após aquecimento à temperatura de queima da cera (acima de 100°C) e do polímero.

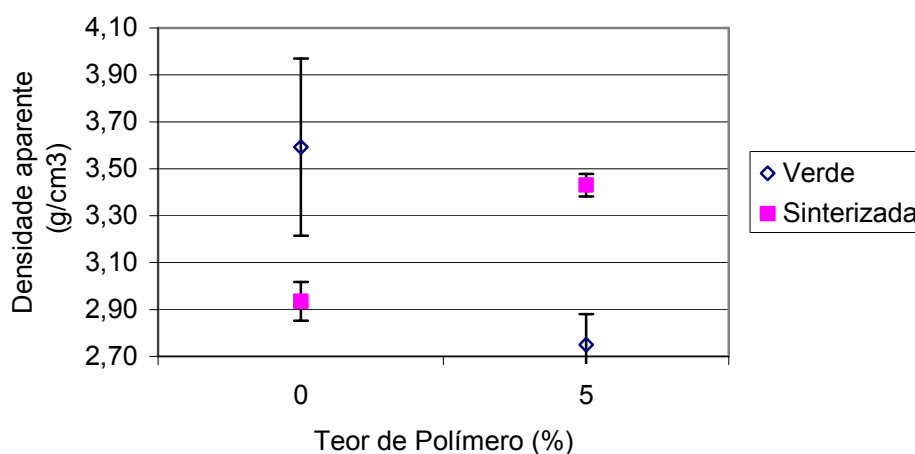


Figura 5.24 – Densidade aparente para as cascas nas condições a verde e sinterizada em função do teor de polímero

Os resultados de densidades aparentes de camadas são apresentados nas Figuras 5.25 à 5.28. Os resultados das densidades aparentes de camadas sinterizadas, mostrados no gráfico da Figura 5.27, confirmam a tendência de se ter densidades aparentes na condição sinterizada menores que à verde. A Figura 5.28 mostra que a 2ª camada contendo polímero, também apresenta comportamento semelhante ao observado para a casca: densidade à verde menor que sinterizada.

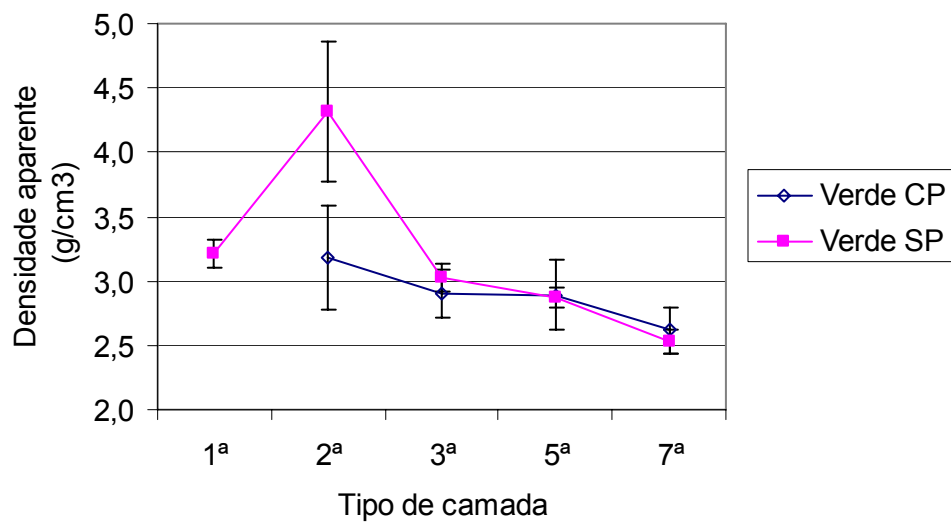


Figura 5.25 – Densidade aparente das camadas à verde com e sem polímero

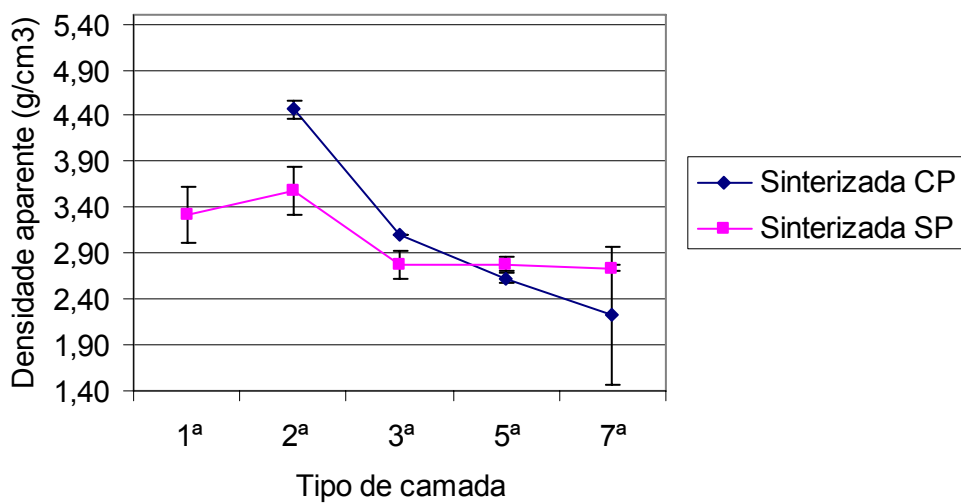


Figura 5.26 – Densidade aparente das camadas sinterizadas com e sem polímero

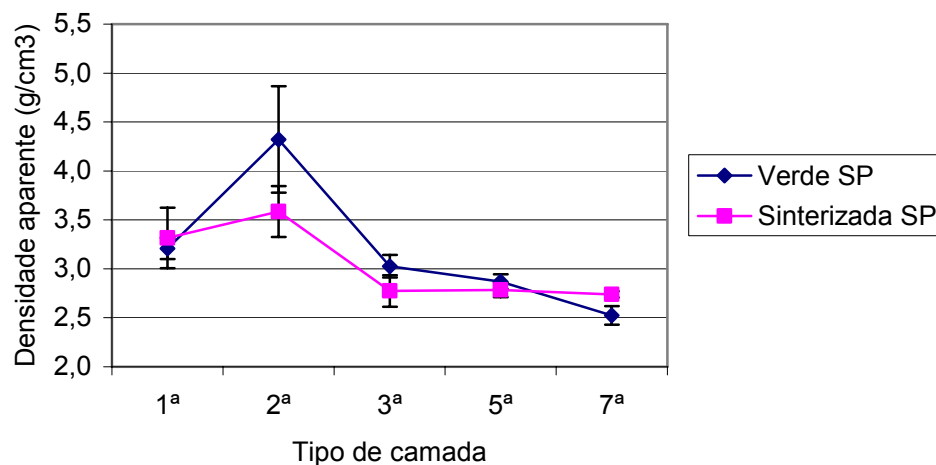


Figura 5.27 – Densidade aparente das camadas à verde e sinterizada sem polímero

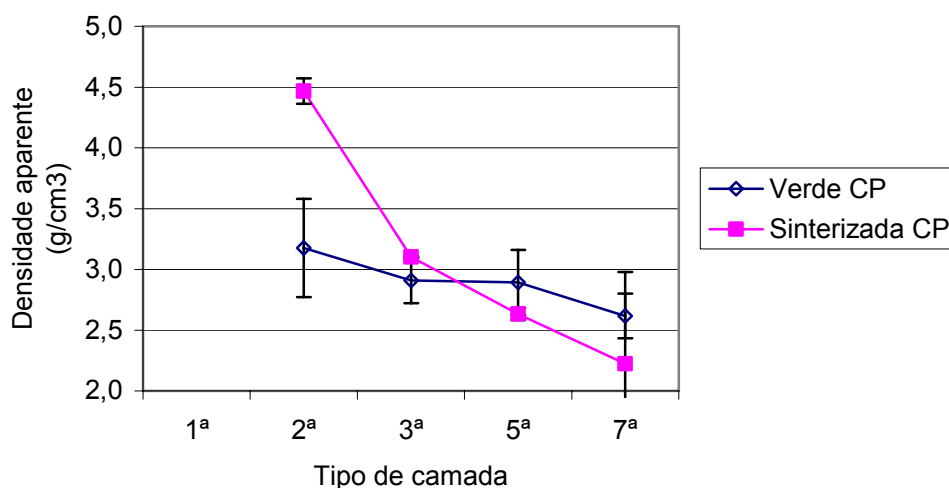


Figura 5.28 – Densidade aparente das camadas à verde e sinterizada com polímero

Na Tabela V.10, são apresentados os resultados de densidade aparente média para as cascas e a média das densidades aparentes das camadas que compõem as respectivas cascas (1 a 8). A densidade aparente média das cascas é sempre um valor intermediário às densidades aparentes das camadas que compõem a respectiva casca. A média das densidades aparentes das camadas apresenta apenas alguns resultados semelhantes à densidade média da respectiva casca. A diferença máxima encontrada entre as densidades médias aparente de casca e média de densidades aparentes foi de  $0,55\text{g/cm}^3$  (na condição à verde sem polímero). Esta diferença foi maior que as diferenças encontradas para as densidades verdadeira ( $0,11\text{g/cm}^3$ ) e

volumétrica ( $0,20\text{g/cm}^3$ ). A densidade aparente à verde pode ser prejudicada pela presença de cera (principalmente seu agente de enchimento - filler), que pode ter penetrado na etapa de deceragem, dificultando a penetração de água durante o ensaio de absorção.

Tabela V.10 Densidade aparente ( $\rho_a$ ) média das cascas e média das densidades aparentes das camadas

$\rho_a$	Verde SP	Verde CP	Sinterizada SP	Sinterizada CP
<b>Casca</b>	3,59	2,75	2,93	3,43
<b>Camada</b>	3,04	2,95	2,94	3,13

#### 5.4.4 Resultados de microscopia eletrônica de varredura

Na micrografia da casca cerâmica, apresentada na Figura 5.29, pode-se observar a constituição de uma casca, desde a camada mais fina (à esquerda) até a mais grossa (à direita).

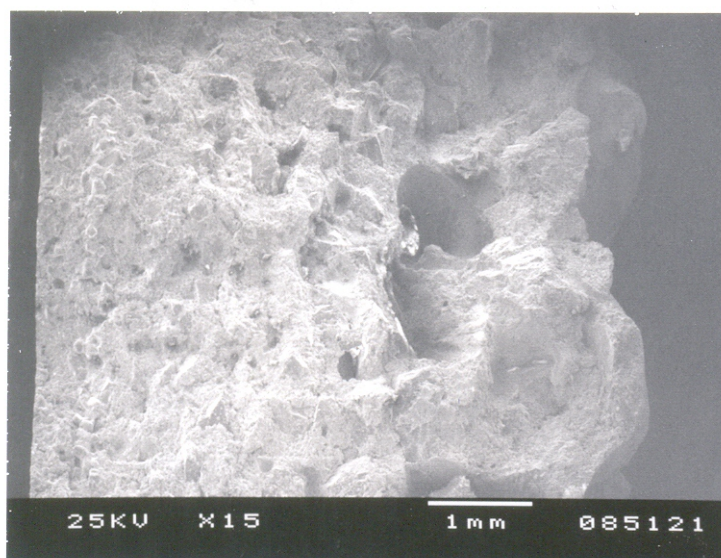


Figura 5.29 – Microestrutura de casca cerâmica convencional (sem polímero)

As microestruturas das 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> camadas sem polímero, são apresentadas respectivamente nas Figuras 5.30 e 5.31. Apresentam aspecto semelhante, porém a

primeira camada apresenta-se mais espessa, devido à maior viscosidade da primeira lama.

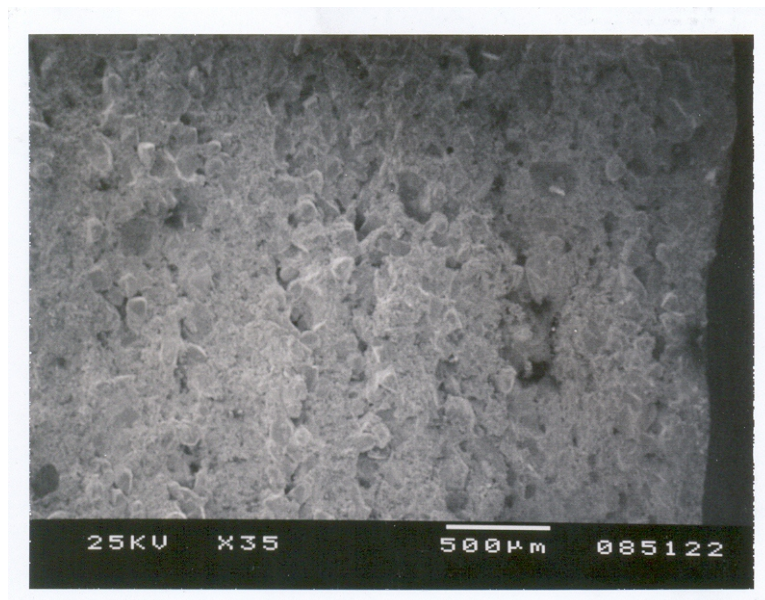


Figura 5.30 – Casca produzida só com a primeira camada (lama de zirconita 325# e estuco de zirconita 140#)

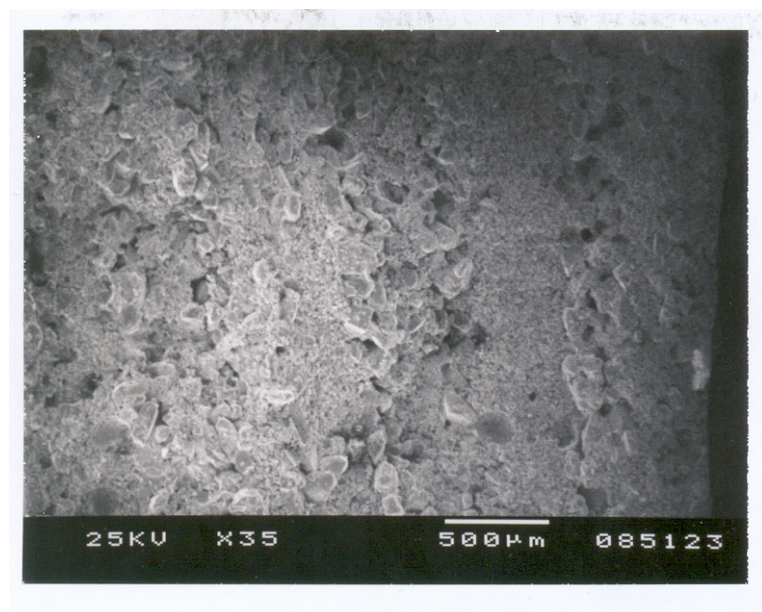


Figura 5.31 – Casca produzida só com a segunda camada (lama de zirconita 200# e estuco de zirconita 140#)



O efeito da sinterização em termos de porosidade, não pôde ser percebido ao comparar a região da fratura nas microestruturas de cascas antes e após a sinterização, apresentadas respectivamente nas Figuras 5.32 e 5.33.

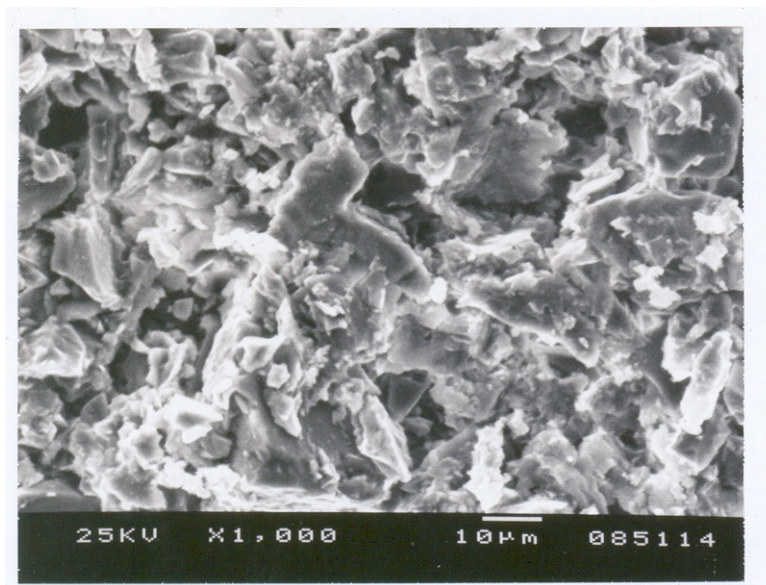


Figura 5.32 – Camada de lama secundária (zirconita 200#) à verde

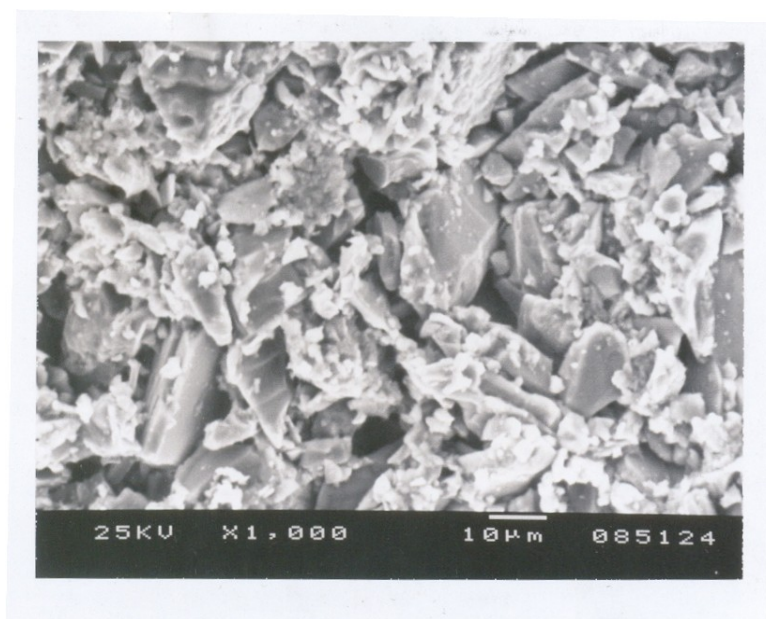


Figura 5.33 – Camada de lama secundária (zirconita 200#) sinterizada

Porém ao observar a superfície dos corpos de prova, nota-se a mudança de microestrutura após sinterização. As Figuras 5.34 e 5.35 mostram a superfície da casca sem polímero antes e após sinterização respectivamente.

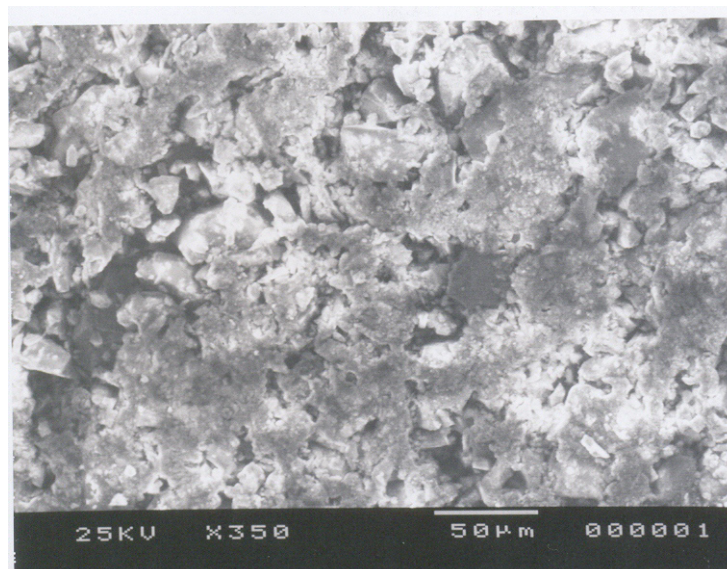


Figura 5.34 – Camada de lama primária da casca sem polímero à verde – 350X

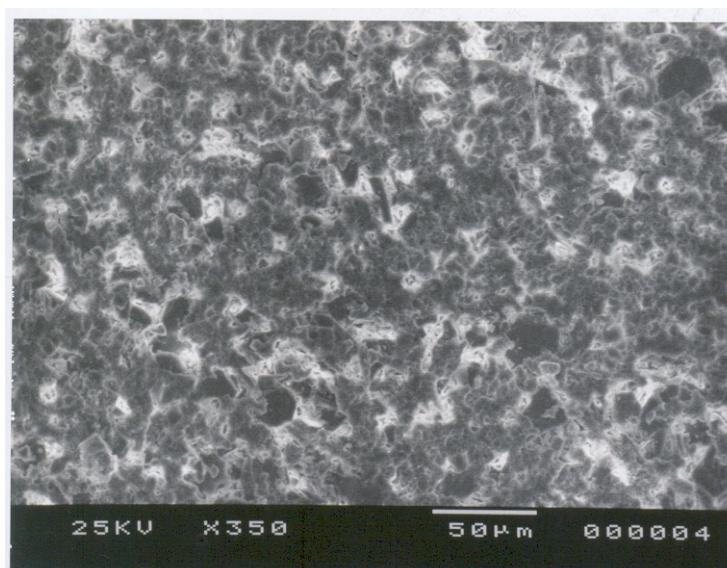


Figura 5.35 – Camada de lama primária da casca sem polímero sinterizada – 350X

As micrografias indicam redução da porosidade com a sinterização. O mesmo ocorre para as cascas com polímero, mostradas nas Figuras 5.36 e 5.37. Ressalta-se que há um refinamento dos poros nas cascas com polímero (Figura 5.37), após sinterização.

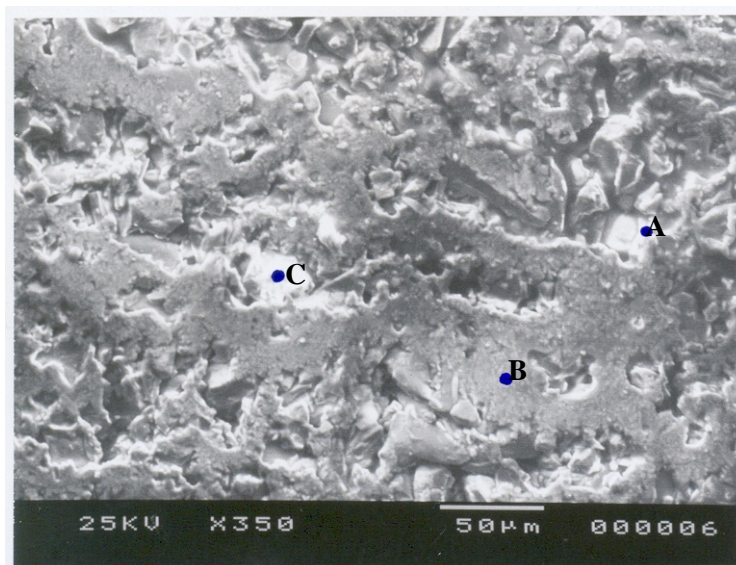


Figura 5.36 – Camada de lama primária da casca com polímero à verde – 350X

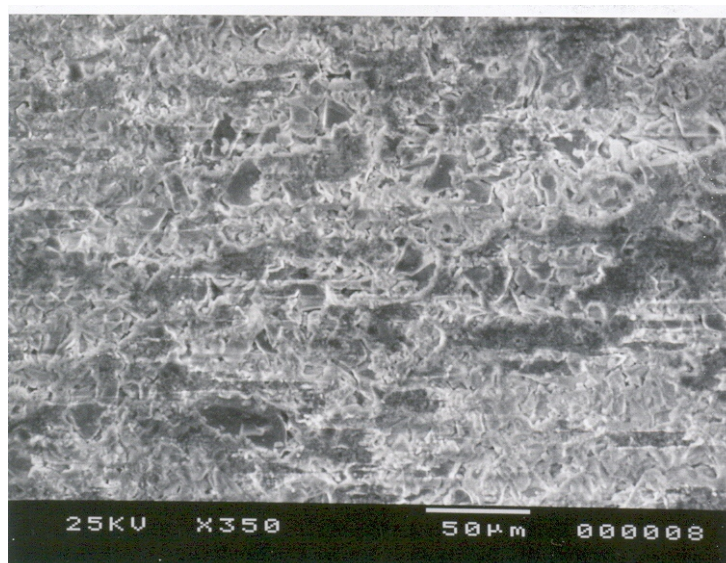


Figura 5.37 – Camada de lama primária da casca com polímero sinterizada – 350X

Em uma microanálise qualitativa nas regiões indicadas pelos pontos A, B e C na Figura 5.36, obteve-se os seguintes percentuais de óxidos:

- A: 31% de  $\text{SiO}_2$  e 69% de  $\text{ZrO}_2$ ;
- B: 50% de  $\text{SiO}_2$ ; 43% de  $\text{ZrO}_2$  e 7% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- C: 49% de  $\text{SiO}_2$ ; 48% de  $\text{ZrO}_2$  e 3% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

Estes valores permitem identificar o grão de zirconita na região A, e a lama com zirconita nas regiões B e C.

Uma análise nos corpos de prova contendo somente segunda camada (lama secundária e zirconita 200#) é apresentada nas Figuras 5.38 a 5.41 mostrando respectivamente as condições à verde com e sem polímero e após sinterização com e sem polímero.

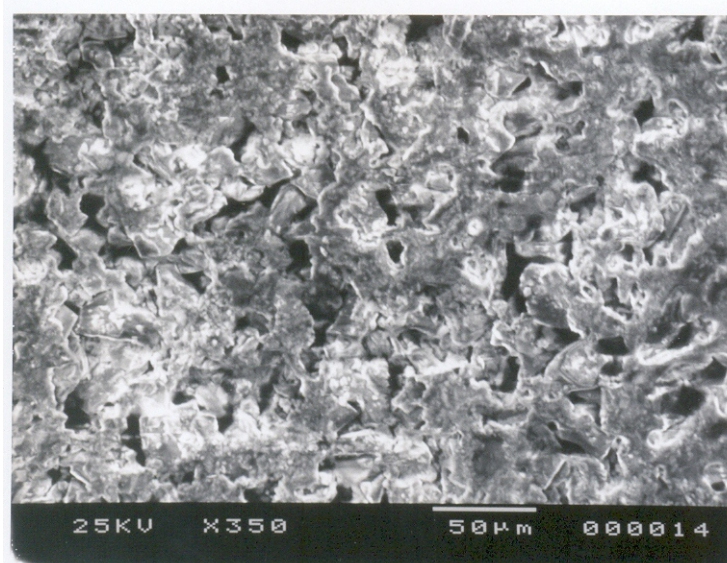


Figura 5.38 – Segunda camada à verde sem polímero – 350X

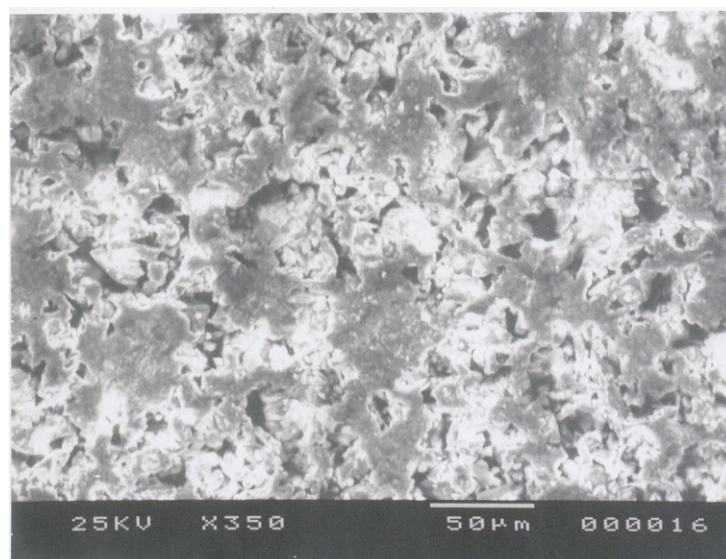


Figura 5.39 – Segunda camada à verde com polímero – 350X

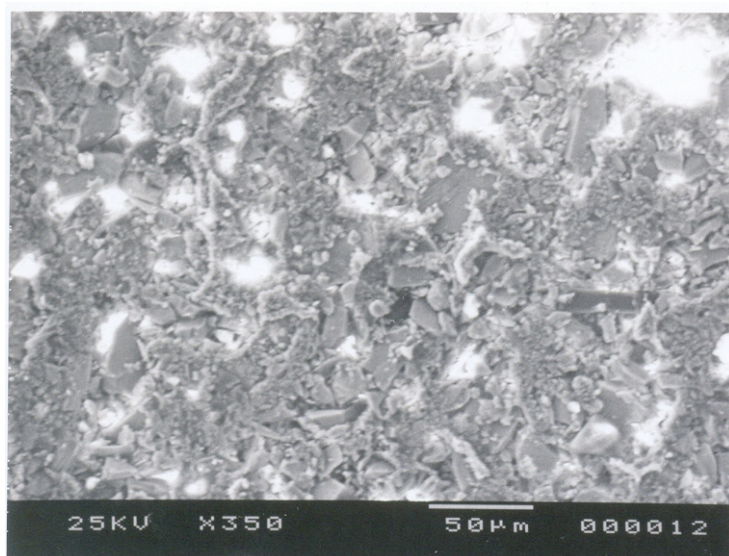


Figura 5.40 – Segunda camada sinterizada sem polímero – 350x

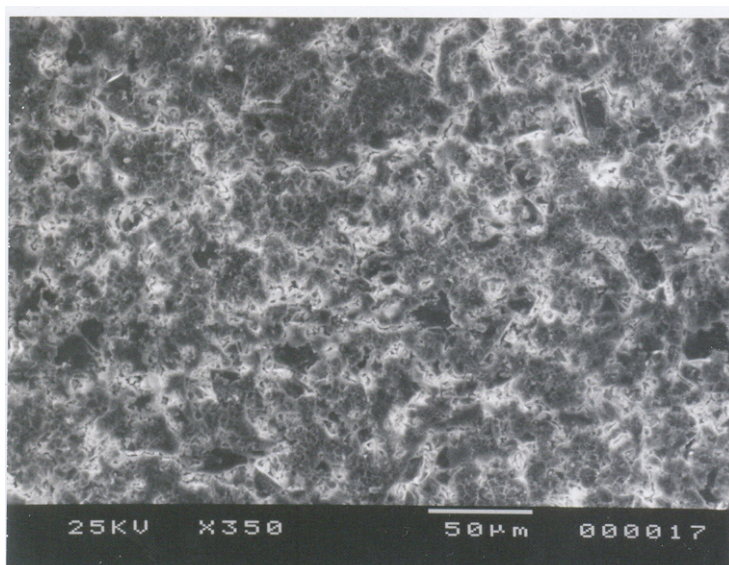


Figura 5.41 – Segunda camada sinterizada com polímero – 350x

As cascas após sinterização (Figuras 5.40 e 5.41) apresentam poros de menor tamanho em relação às cascas à verde (Figuras 5.38 e 5.39). As Figuras 5.42 e 5.43 apresentam uma ampliação das estruturas da segunda camada nas condições à verde e sinterizada sem polímero, respectivamente.

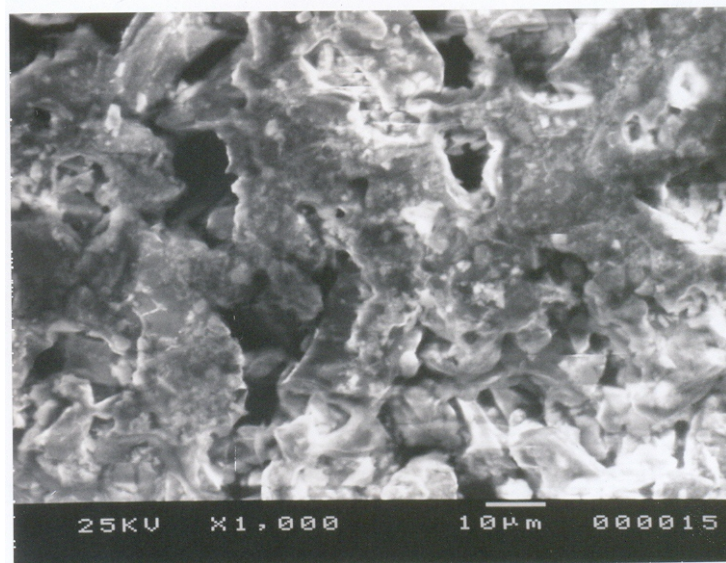


Figura 5.42 – Segunda camada à verde sem polímero – 1000x

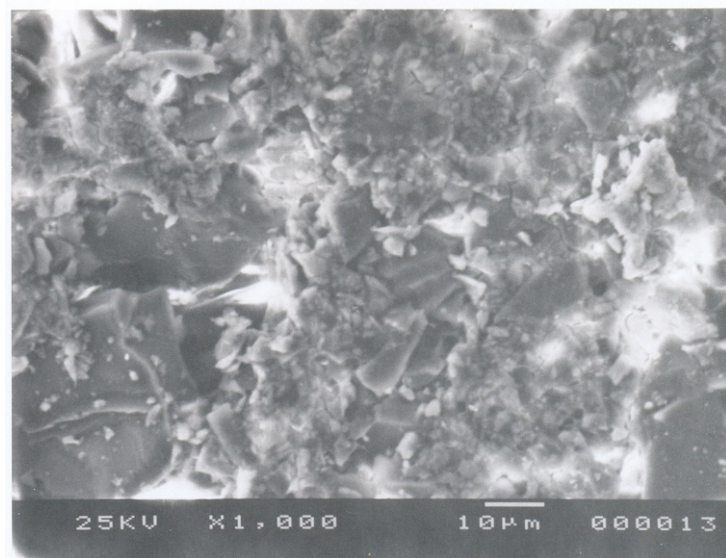


Figura 5.43 – Segunda camada sinterizada sem polímero – 1000x

### 5.5 Análise Comparativa dos resultados de microestrutura e propriedades de cascas cerâmicas com e sem aditivos

O módulo de ruptura tende a ser decrescente da 1ª até a 7ª camada, como foi visto anteriormente. A densidade verdadeira da 7ª camada tende a ser igual ou maior que a densidade da 3ª camada. As densidades aparente e volumétrica destas duas camadas são semelhantes, principalmente nas condições sinterizadas. Isto leva à conclusão de que seria interessante a substituição da 7ª e 8ª camadas por composições semelhantes à 3ª, visando aumentar a resistência, sendo necessário avaliar também a resistência à quente e se não haveria redução de permeabilidade.

Como a casca é um material poroso, já era esperada uma redução considerável da densidade volumétrica em relação à densidade verdadeira. Observou-se que o teor de 5% de polímero também contribui para a redução da densidade à verde da casca cerâmica. Os resultados para a densidade aparente (inclui só os poros fechados), conforme esperado, apresentaram um valor intermediário como pode ser visto na Figura 5.44, mesmo com a presença da cera que poderia estar dificultando a penetração de água no teste de absorção.

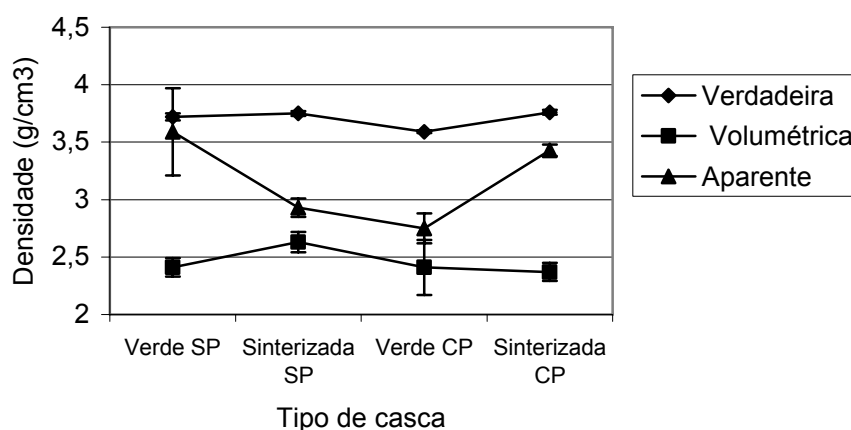


Figura 5.44 –Resultados dos 3 diferentes tipos de densidades

Este comportamento também pôde ser verificado para quase todas as camadas, através dos gráficos das Figuras 5.45 a 5.48.

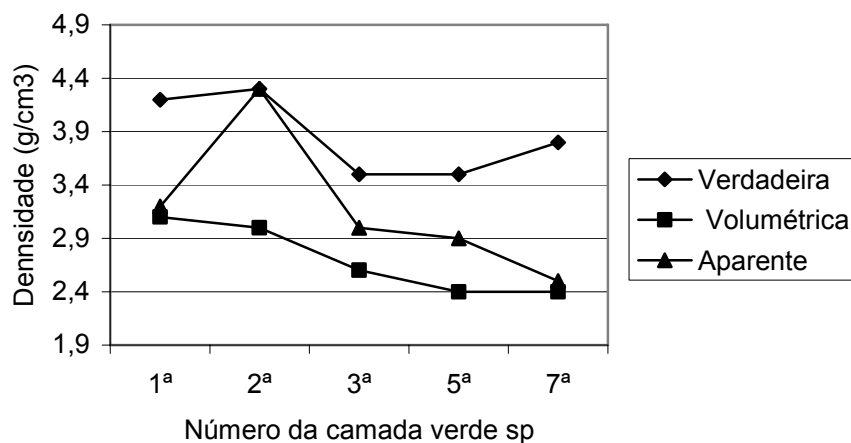


Figura 5. 45 – Resultados de densidades para camadas à verde sem polímero (sp)

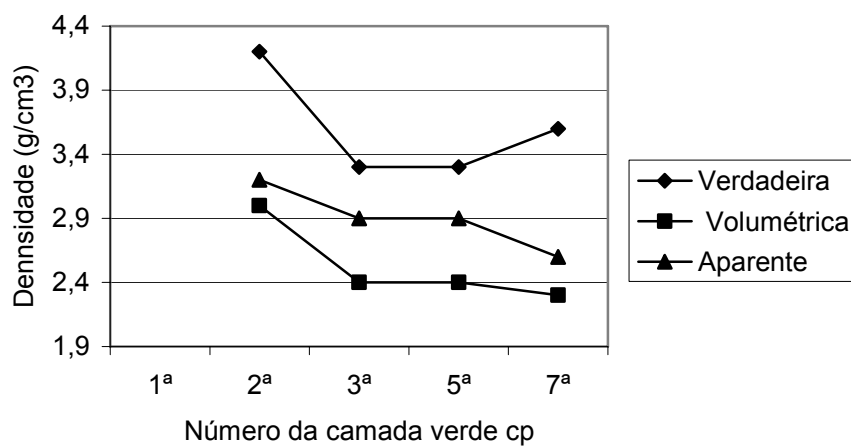


Figura 5. 46 – Resultados de densidades para camadas à verde com polímero (cp)

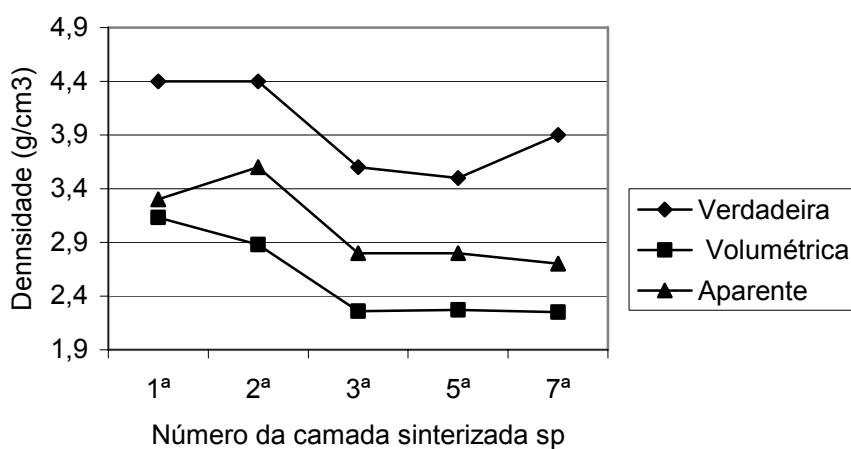


Figura 5. 47 – Resultados de densidades para camadas sinterizadas sem polímero (sp)



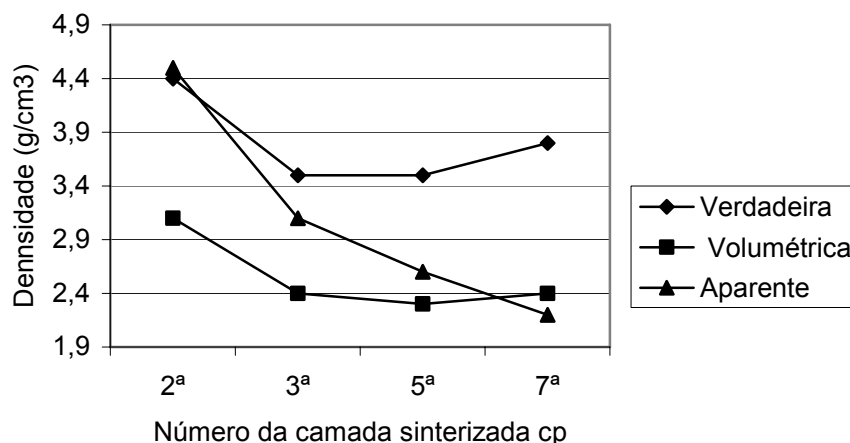


Figura 5. 48 – Resultados de densidades para camadas sinterizadas com polímero (cp)

A partir dos resultados de densidade verdadeira e densidade volumétrica, fez-se uma estimativa da porosidade da amostra para cascas e camadas nas diferentes condições, e cujos resultados estão mostrados na Figura 5.49.

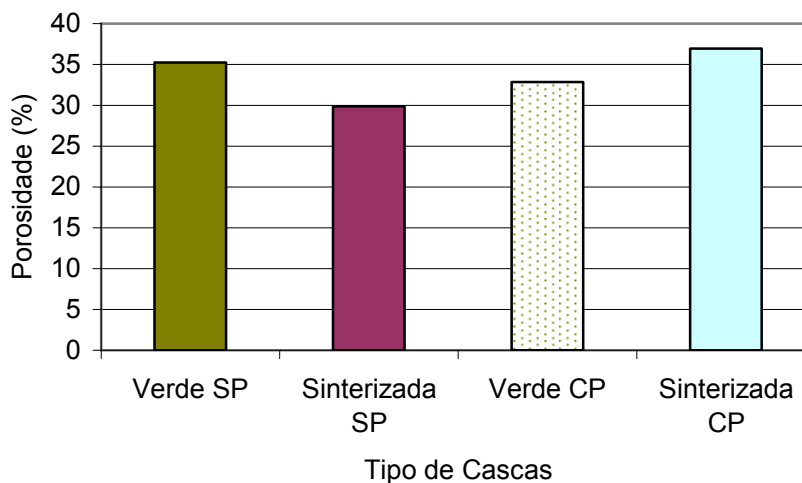


Figura 5.49 – Porosidade obtida em cada tipo de casca

Estes resultados mostram um comportamento esperado que seria a redução da porosidade após sinterização em cascas sem polímero e aumento da porosidade em cascas contendo polímero. A pequena diferença entre os resultados também é esperada, uma vez que o teor de polímero é pequeno. Os resultados estão próximos aos valores de porosidade de casca encontrados na literatura. Steinkamp (1993)

registrou valores de 15 e 30% de porosidade na região de camadas primárias, onde a granulometria é a menor. Para machos cerâmicos, Jones, S. et al (2000) registrou valores de 34 a 38% de porosidade. Cálculos realizados para as camadas primárias deste trabalho, indicaram porosidade de 30 e 35% quando sinterizadas.

As microestruturas das cascas com polímero após sinterização mostram grande quantidade de poros relativamente pequenos (Figuras 5.37 e 5.41), provavelmente deixados pelo polímero. Este resultado pode explicar a redução da densidade volumétrica da casca nesta condição.

Apresenta-se na Figura 5.50 um pequeno cacho metálico obtido com a casca contendo 9% de polímero na lama secundária. O mesmo cacho não foi feito com 5% de polímero, porque não era objeto deste trabalho a realização de testes com produção de peças. Porém o resultado obtido com 9% de polímero é um acréscimo aos conhecimentos obtidos e um indicativo de segurança na utilização de 5% de polímero no processamento de cascas a serem utilizadas na produção de peças.

Para este tamanho de cacho, a casca cerâmica não apresentou trincas na deceragem nem durante o vazamento do metal. A desmoldagem manual foi considerada fácil, porque esta peça já havia sido fabricada com cascas convencionais (sem polímero) e apresentava dificuldade de extração da casca na região interna da cavidade. Esta peça não apresentou junta fria, verificada em peças anteriores com casca convencional (sem polímero). Isto pode indicar aumento de permeabilidade, sendo necessário realizar maior número de testes, ou o teste da bolinha de ping pong mostrado na revisão bibliográfica (item 3.4.1).



Figura 5.50 – Cacho metálico

## Capítulo 6: Conclusões

Pôde-se adquirir conhecimentos sobre processamento, microestruturas e propriedades de materiais cerâmicos, bem como verificar o estado da arte relativo ao processo de fundição por cera perdida em termos mundiais. Pôde-se perceber a tendência em aplicar para as cascas cerâmicas, ensaios e análises típicos de materiais cerâmicos, podendo-se ressaltar a recente utilização de ensaios de porosimetria, adsorção de gases e análise de imagens para investigação de microestruturas de cascas cerâmicas e suas propriedades.

Quanto às propriedades da casca verificou-se, através da literatura, os esforços em se aumentar a resistência da casca cerâmica, visando reduzir o aparecimento de trincas na deceragem e/ou o número de camadas. Já estão sendo realizados testes em condições mais próximas das condições de deceragem.

O teste de resistência à flexão permitiu mostrar que as cascas cerâmicas utilizadas neste trabalho apresentam módulo de ruptura em faixas de valores citadas por outros autores.

Os ensaios utilizados para medir densidades verdadeira, volumétrica e aparente mostraram-se eficientes para a caracterização das cascas cerâmicas e suas camadas. Como esperado, os resultados de densidade verdadeira foram menores que os resultados de densidades volumétricas, e os resultados de densidade aparente, intermediários.

A resistência à flexão da casca aumentou com a sinterização;

A adição de teores mais elevados de polímero (9% neste trabalho) reduziu a resistência à flexão da casca à verde e sinterizada.

O teor de 5% de polímero reduz a resistência da casca cerâmica à verde, sem afetar a resistência da casca após sinterização, o que torna atraente sua utilização, se apresentar vantagens relativas à permeabilidade sem permitir aparecimento de trincas na cascas cerâmicas durante a etapa de deceragem.

Maiores tamanhos de partículas utilizados na estucagem reduzem a resistência à flexão;

A média das resistências à flexão das camadas é semelhante à resistência à flexão média da casca cerâmica formada por essas camadas.

A densidade verdadeira da camada, medida por picnometria de hélio, é proporcional à densidade do grão de estuco (conforme Figuras 5.19 e 5.20);

A densidade verdadeira das camadas à verde é nitidamente menor com a presença de polímero e das camadas sinterizadas sem polímero é ligeiramente maior (conforme Figura 5.19);

Para as densidades verdadeiras e volumétricas, a média das densidades das camadas é semelhante à densidade média da casca;

A porosidade das cascas, reduziu na condição sinterizada sem polímero e aumentou na condição sinterizada com polímero.

Assim como observado em outros trabalhos, a microestrutura da casca cerâmica é complexa e sua micrografia dificulta aplicações de análises de imagens, para verificação de porosidade.

## **Capítulo 7: Divulgação do conhecimento**

A revisão bibliográfica, poderá ser utilizada por profissionais e alunos de cursos diversos na área de metalurgia e materiais. Há poucas informações científicas em português, na área do processo cera perdida. O investimento em pesquisa e desenvolvimento nesta área ainda é muito pequeno no Brasil;

Resultados de módulo de ruptura (MOR) e densidades verdadeira, aparente e volumétrica para dois tipos de casca cerâmica (com e sem polímero) em duas diferentes condições (à verde e sinterizada);

Resultados de módulo de ruptura (MOR) e densidades verdadeira, aparente e volumétrica para todas as camadas, antes não encontrados na literatura;

Gráficos comparativos dos 03 tipos de densidade e correlação com processamento e módulo de ruptura para cascas e camadas.

## Capítulo 8: Relevância dos resultados

O trabalho apresenta relevância para o meio acadêmico e de pesquisa, destacando-se na abrangência do estudo de microestrutura de cascas e suas camadas. O estudo de microestrutura de cascas cerâmicas, já tem sido realizado e divulgado nos artigos mais recentes publicados em anais de congressos, revistas e jornais específicos da área. O estudo da microestrutura das camadas de cascas cerâmicas, é uma contribuição inédita ao conhecimento. Na programação do último congresso do ICI, 2004 (Investment Casting Institute) localizou-se um tema específico sobre as camadas de casca cerâmica a ser apresentado, o que indica a importância e o contexto desta dissertação. Os conhecimentos adquiridos serão divulgados em artigos e cursos e serão utilizados no projeto de pesquisa em andamento financiado pelo CNPq.

O processo de fundição por cera perdida é um misto de utilização de materiais – cera, plásticos, cerâmica, metais e outros. Com suas características de processamento e vantagens, este processo apresenta aplicações em diversos mercados (indústrias aeronáutica, médica, odontológica, têxtil, metal-mecânica, alimentícia, jóias, arte, etc.) e tecnologias (modelagem, prototipagem rápida, etc.). Através deste trabalho, tem-se uma linha de pesquisa – processo cera perdida - que pode ser agregada às outras linhas de pesquisas do Departamento de Metalurgia e Materiais da UFMG, como por exemplo materiais cerâmicos, polímeros, biomateriais e modelagem.

O trabalho apresenta também relevância para a indústria brasileira, apresentando principalmente informações sobre a utilização e influência do Polímero, caracterização dos materiais geralmente utilizados pelas microfusões e possibilidade de aplicação de testes relativamente simples como a densidade aparente e/ou volumétrica. Os conhecimentos adquiridos poderão ser repassados através de cursos de aperfeiçoamento, como por exemplo os dois cursos que são oferecidos anualmente pelo Senai/Cetef: Fundição por cera perdida e Processamento de Cascas Cerâmicas.

## Capítulo 9: Sugestões para trabalhos futuros

Ao determinar propriedades e microestruturas de cascas cerâmicas, sugere-se obter os corpos de prova em barras cerâmicas sem realizar deceragem. A barra cerâmica deverá ser cuidadosamente destacada da barra de cera. Niles, J.C. (2000) cita a retirada das barras por esmerilhamento. Este procedimento visa:

- Evitar a presença de cera que penetra na casca por deceragem;
- Evitar trincas nos corpos de prova, devido às tensões provocadas pela expansão da cera no momento da deceragem;
- Evitar amolecimento do polímero provocado pelo vapor d'água;

Determinar a porosidade por outras técnicas como porosimetria de mercúrio, cuja faixa de análise de tamanho de poros é maior e permite dimensionar tamanhos de poros;

Realizar ensaios para determinar permeabilidade (ensaio ICI) para a mesma composição utilizada neste trabalho;

Determinar módulo de ruptura (MOR) a quente, umedecido e umedecido/aquecido;

Determinar índice de fratura e módulo de elasticidade (MOE) para as cascas e camadas estudadas;

Realizar testes com polímero na 1<sup>a</sup> lama;

Realizar testes com diferentes sistemas de lama, como 100% de sílica fundida ou sílica fundida e zirconita na mesma lama;

Substituir a 7<sup>a</sup> e a 8<sup>a</sup> camada pela 3<sup>a</sup>, avaliando densidades e módulo de ruptura;

Utilizar técnicas de análise térmica para avaliar parâmetros da casca e do metal e comparação com as influências dos aspectos microestruturais (densidades e porosidade) obtidos neste trabalho.

## Referências Bibliográficas

ARTZ, Ann Marie. Optimizing control of shell cracking in investment. *Modern Casting, Des plaines*, v. 77, n. 2, p. 30-33. Feb. 1987.

AMERICAN FOUNDRYMEN'S SOCIETY. **Handbook on the investment casting process**. Illinois, 1993, 74p. il.

BIDWELL, H. T. **Investment casting handbook**. Dallas: ICI, 1997. 123p. il.

BI JVOET, Mark. Preparação e controle da lama da casca de investment casting. **Fundição e Serviços**, v. 13, n. 126, p. 56-62, jun. 2003.

BLAKE, Paul et al. **Creating complex precision metal parts; using quickcast™**. [s.l.], [s.n.]. 1994. 32p.

BOCCALINI JÚNIOR, Mário; CORRÊA, Edison Roberto. Resistência e permeabilidade a quente de moldes cerâmicos para fundição de precisão – efeitos do tipo de refratário e da relação refratário/ligantes. In: WORKSHOP BRASILEIRO DE FUNDIÇÃO DE PRECISÃO, 1, 1993, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre, 1993. p.164-182.

BRASCOMB, T. The importance of green mor for autoclave cracking. In: TECHNICAL CONFERENCE. 50, 2002. Chicago. **Proceedings...**Chicago: ICI, 2002. Paper n.21.

CAPADONA, J. A. Slurry process control in a production environment. In: HOW TO AVOID SHELL CRACKING – A SYMPOSIUM, Birmingham, AL, 1989, may 1-3.

CADESIGN ON LINE. Disponível em <http://www.cadesign.com.br>. Acesso: 28/08/02

D'AMBRÓSIO, Maria Pia; FERREIRA, Carlos R.F. Caracterização de moldes cerâmicos do tipo casca; permeabilidade a quente e MOR. In: WORKSHOP BRASILEIRO DE FUNDIÇÃO DE PRECISÃO, 1,1993, Porto Alegre. **Anais...**Porto Alegre, 1993. p.151-163.



DORMAL, Thierry. 3D printing metal – the fastest solution for complex metal parts. **SARE**, n.8, p. 1-7. dec; 2003.

Gebelin, J.C; Jolly, M.R.; JONES, E. Process modelling research for investment casting. In: ANNUAL TECHNICAL MEETING, 48, 2000, Dallas. **Proceedings**...Dallas: ICI, 2000. Paper n. 14.

**GUIA ABIFA DE FUNDIÇÃO**: anuário ABIFA 2003. São Paulo, 2003. 194 p. il.

HENDRICKS, M. J. Ceramic Shell Permeability. In: ANNUAL TECHNICAL MEETING, 38, 1990, Ohio. **Proceedings**...Ohio: ICI, 1990. Paper n. 8.

\_\_\_\_\_, WANG, M.J.P. Ceramic shell green strength – How is it measured and what does it mean? In: ANNUAL TECHNICAL MEETING, 47, 1999, San Francisco. **Proceedings**...San Francisco: ICI, 1999. Paper n. 7.

\_\_\_\_\_. WANG, M.J.P. FILBURN, R.A. WELL, D.K. The effect of seal dips on ceramic shell properties and performance. In: TECHNICAL CONFERENCE, 50, 2002. Chicago. **Proceedings**...Chicago: ICI, 2002. Paper n.18.

HORTON, A. H. Investment casting. **In Annual Handbook**: casting. Metal Park, 1998. v. 15, p. 253-269 il.

INSTITUTE ANUAL MEETING IN ORLANDO, **Incast**, v. 12, n. 1, p. 18-20, Jan/Feb. 1999.

INVESTMENT CASTING INSTITUTE. **Ceramics testing guidebook**. Dallas, [1979]. 168p.

INVESTMENT CASTING. Disponível em: <http://www.jobshop.com/techinfo/papers/investmentcasting2.shtml>. Acesso em 28 ago.de 2004.

JACKSON, James D. Basic tools in the modern dip room. **Incast**, v.14, n.3, p.20-23, apr. 2001.

JONES, S. The effect of increased porosity upon the structure and properties of sílica based core materials. In: ANNUAL TECHNICAL MEETING; 48, 2000, Dallas. **Proceedings**...Dallas: ICI, 2000. paper n. 9.

\_\_\_\_\_ ; YUAN, C. Advances in shell moulding for investment casting. In: **Journal of Materials Processing Technology**, n. 135, p. 258-265. Disponível em: <<http://file://A:\ceramic%20shell.htm>>. Acesso em 3 jun. 2003.

\_\_\_\_\_. Investigation of fibre modified ceramic moulds for investment casting. In: **Journal of Materials Processing Technology**, n. 23, p. 399-407. Disponível em: <<http://file://A:\ceramic%20shell.htm>>. Acesso em 3 jun. 2003.

LEE, W. E., RAINFORTH, W.M. **Ceramic Microstructures: Property Control by Processing**. London: Chapman & Hall, 1994.

LIANG, Z.; LI, J.; LIU, B.; XU, Q.; YUAN, H.; LIU, S. Numerical simulation of solidification process and microstructure evolution of single crystal. Investment Casting. Disponível em [www.paper.edu.cn](http://www.paper.edu.cn). Acesso em jan. de 2005.

LUCA, M.A., **Influência do ultra-som e da adição de polímeros aos aglomerantes à base de sílica nas propriedades finais das cascas cerâmicas da microfusão**. 1998 120 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MACHADO, Ioná Macedo Leonardo; FREITAS, Alênio Wagner de. **Tecnologia básica do processo de fundição por cera perdida**. Itaúna: SENAI.DR.MG, 2001. 44p. il.

NILES, J.C. The effect of slurry viscosity and stucco size on shell properties. In: ANNUAL TECHNICAL MEETING; 48, 2000, Dallas. **Proceedings**...New York: ICI, 2000. paper n. 13

PROTOTIPOS RÁPIDOS. Disponível em: <http://www.robtec.com.br/pag-port/contenido/prototipos/infop.htm>. Acesso: 18 de set. 2002.

PROTOTYPE ALUMINUM CASTING METHODS. Disponível em: <http://www.seaportmold>. Acesso: 28 de ago. 2002.

RAPID prototyping. **Foundry Management & Technology**, Cleveland, v. 131, n.1, p. 81-83, jan. 2003.

SALGADO, Eduardo. Nos porões do crime. **Veja**, São Paulo, ano 36, n. 20, p. 84-85, maio 2003.

STEINKAMP, J. Brad. Et al. The effect of zircon in the prime coat of investment casting shells on solidification rate and fluidity. In: ANNUAL TECHNICAL MEETING, 41, 1993, Dallas. **Proceedings**...Dallas: ICI, 1993. Paper n.7.

SHIEFELBEIN, G.W., Controlling ceramic shell cracking. In: HOW TO AVOID SHELL CRACKING – A SYMPOSIUM, Birmingham, AL, 1989, may 1-3.

SNOW, J.D., SCOTT, D.H., SNYDER, B. S. Permeable prime coats: effect on dewax shell cracking. . In: TECHNICAL CONFERENCE & EXPO. 50, 2002. Chicago. **Proceedings**...Chicago: ICI, 2002. Paper n.17.

SUMMARY OF THE PROCESS RAPID ICE PROTOTYPING CASE STUDY. Disponível em: <http://www.crpc.org.cn/rp-th/ecase-ice.htm>. Acesso: 16 de set. 2002.

SWANSON, Nevill. World markets for investment casting industry; outlined at Institute Annual meeting in Orlando. **Incast**, Dallas, v.12, n.1, p. 18-20, Jan/Feb. 1999.

TECNICAL CONFERENCE AND EXPO INVESTMENT CASTING INSTITUTE, 50, 2002, Chicago. **Proceedings**... Chicago:ICI, 2002.

Tensão superficial . Disponível em <http://www.física.ufc.br/tintim2-3>. Acesso em ago. de 2002

TOM, THOMAS. Computer aided pattern modeling. **Foundry management & Technology**, Cleveland, v. 126, n.6, p. 24-27, jun. 1998

TU, John S. Et al. An integrated procedure for modeling investment casting. **JOM**, v. 47, n. 10, p. 64-68, 1995.

VASCONCELOS, Wander L. Descrição da permeabilidade em cerâmicas porosas. **Cerâmica**, v. 43, n. 281-282, p.120-1323, 1997.

VASCONCELOS, Wander L. Microestrutura de engenharia. [s.l]: [s.n], [199-]

WAHLGREN, Curtis ; JAYANTHI, Suresh ; MUELLER, Tom. Dimensional issues with investment casting patterns made by stereolithography. In: ANNUAL TECHNICAL MEETING, 48, Dallas, 2000. **Proceedings...** Dallas: ICI, 2000. (Paper 3)

**WAX** binder and slurry test handbook. [s.l]: [s.n], [199--]

WHITE, C. V.; TWAROG, D. L. Os efeitos da temperatura da casca sobre o ferro fundido. **Fundição e Serviços**, São Paulo, v. 3, n. 21, p. 24-33, ago/set. 1993.

YODICE, Arnie. Freeze Cast Process. Ready for licensing. **InCast**, v. 11, n. 12, p. 19-21, dec. 1998.

YUAN, C.; JONES, S.; BLACKBURN, S. The influence of autoclave steam on polymer and organic fibre modified ceramic shells. In: **Journal of the European Ceramic Society**. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>> em 14 july 2004. Acesso em 25 jan. 2005.

**Apêndice I**

Resultados de análise granulométrica em zirconitas 200 e 325#



# PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

## CILAS 1064 Liquid

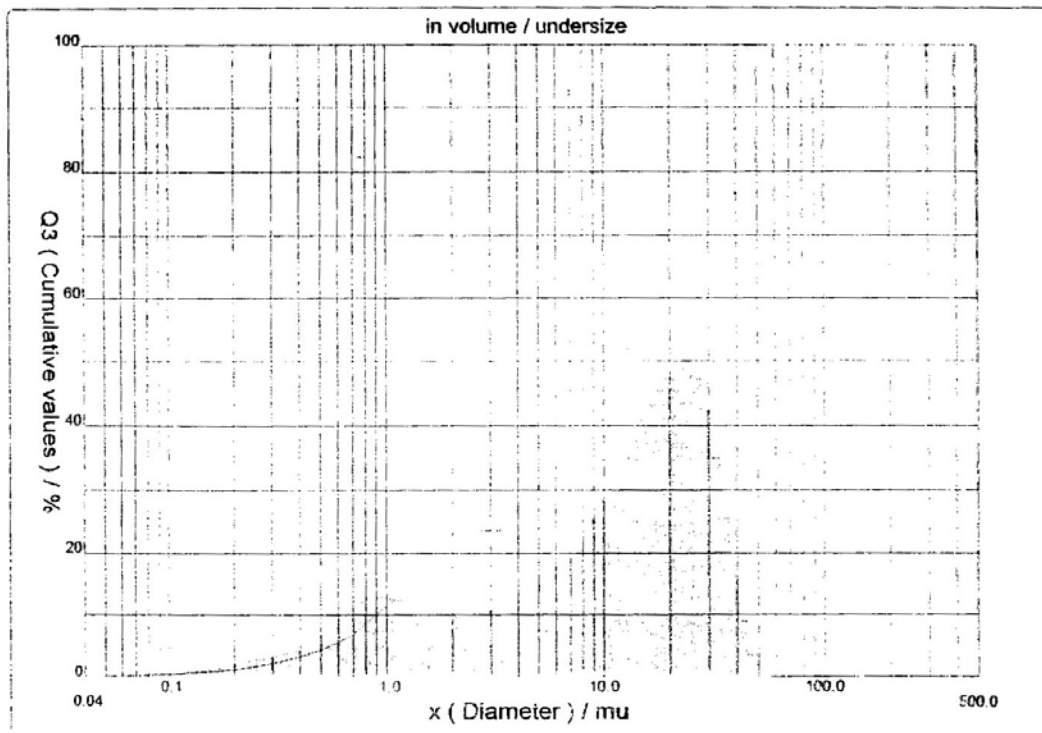


Range : 0.04 mu - 500.00 mu / 100 Classes

Sample Ref : zirconita 200#b Type produit : Mineral Client : Iona Comments : zirconita 200#b Liquid : Água Dispersing agent : Nenhum Operator : Iona Company : UFMG Location : Departamento Metalurgia Date : 23/01/2004 Time : 09:50:02 Measurement number 243	Ultrasonds : 60 s Concentration : 162 Diameter at 10% : 0.89 mu Diameter at 50% : 12.33 mu Diameter at 90% : 30.54 mu Mean diameter : 14.09 mu Fraunhofer Density/Factor : _____ Specific surface : _____ Auto. dilution/top up : No / No Nb Measur./Rins. : 20 / 2
---	---

		Customer defined classes									in volume / undersize	
x	0.04	0.10	0.30	0.50	0.70	0.90	1.00	1.50	2.00	3.00		
Q3	0.07	0.50	2.31	4.43	7.08	10.10	11.47	16.46	19.58	23.52		
x	4.00	5.00	10.00	50.00	100.0	150.0	200.0	300.0	400.0	500.0		
Q3	26.92	30.14	43.70	99.83	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00		

x : diameter / mu    Q3 : cumulative value / %    q3 : population density / %



Serial nb : 195

Ref : L:46.mh.45A1818/3.20/243m7.20.5.10.1Fh.20.5.10.BivQ.3.0.0.0/39M.15.gR.15.9.10.1.10P55M.1.10.N.VV.2.0

