

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

TESE DE DOUTORADO

“Avaliação microestrutural e propriedades de cascas  
cerâmicas contendo diferentes tamanhos e  
concentrações de nanopartículas de sílica coloidal”

Autora: Ioná Macedo Leonardo  
Orientador: Prof. Dr. Wander Luiz Vasconcelos

Março, 2013

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

Ioná Macedo Leonardo

AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL E  
PROPRIEDADES DE CASCAS CERÂMICAS  
CONTENDO DIFERENTES TAMANHOS E  
CONCENTRAÇÕES DE NANOPARTÍCULAS DE  
SÍLICA COLOIDAL

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Wander Luiz Vasconcelos

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG

2013

*Dedico com muito carinho este trabalho aos meus pais José Leonardo e Therezinha Lúcia como uma homenagem especial pelas suas Bodas de Ouro e em agradecimento pelo Amor, Educação e Exemplos de Vida.*

## AGRADECIMENTOS

A DEUS, pela oportunidade de alcançar mais uma vitória em minha vida.

Ao Prof. Dr. WANDER LUIZ VASCONCELOS, pela orientação e amizade.

Ao Dr. EDUARDO HENRIQUE MARTINS NUNES, pelas contribuições e sugestões relativas aos testes no microtomógrafo de raios X e no granulômetro a laser. A ele e, Dra. MARIA AUGUSTA DE LUCA, Dr. FERNANDO SOARES LAMEIRAS, Dr. VICENTE TADEU LOPES BUONO e Dr. PAULO ROBERTO CETLIN pelas valiosas contribuições perante as defesas da proposta e da tese.

Às empresas NALCO COMPANY, EKA CHEMICALS e MINERAÇÃO CURIMBABA pelo incentivo e colaboração através da doação das matérias-primas necessárias ao desenvolvimento do trabalho. Em especial, agradeço aos Srs. EDUARDO HENRIQUE XAVIER (NALCO), RODRIGO MORENO MARTIN (EKA CHEMICALS) e NELSON TOURON MARTINEZ JÚNIOR (CURIMBABA), pela credibilidade neste trabalho.

Ao SENAI, pelo apoio e oportunidade de desenvolvimento de experimentos do trabalho. Em especial, ao gerente: PEDRO PAULO DRUMOND.

À ROGÉRIA ALVES PERILO SOUSA NOGUEIRA, supervisora da PDI – Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação – pelo apoio, incentivo e colaboração durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Eng. JOÃO PAULO RODRIGUES, pela participação, através de seu estágio, na primeira etapa desse trabalho e contribuições nos testes e cálculos de permeabilidade.

Ao BERNARDO NOGUEIRA DE FARIA CORREA FALCÃO e ao REYLER BUENO FARIA pela participação direta em várias etapas de realização dos experimentos e excelentes sugestões.

Aos colegas do SENAI/CETEC, Dra. MARGARETH SPANGLER ANDRADE e Dr. JOSÉ MÁRIO CARNEIRO VILELA - pela orientação e auxílio na realização dos ensaios de microscopia de força atômica.

Ao WESLEY FERREIRA DE OLIVEIRA, pelo interesse e contribuição na análise estatística.

Ao WENDEL GONÇALVES ANTUNES, pela colaboração nos métodos de regressão polinomial.

À SELENE MARIA DE SOUSA NOGUEIRA E FREITAS, por oportunizar, através da matéria-prima, a realização dos testes de picnometria.

Ao Sr. GRACILIANO FREIRIA LEITE, pela contribuição com informações que permitiram comparações com o estado da arte do processo de fundição de precisão.

Aos amigos ALENIO WAGNER DE FREITAS, Dr. DENILSON JOSÉ DO CARMO, HELTON SANTOS COUTO, JEAN CHAVES ARAÚJO, TRAJANO JOSÉ DA SILVA, VICENTE CÉLIO DE OLIVEIRA FONTE BOA pela contribuição direta e indireta no trabalho.

À EQUIPE do SENAI/CETEF, pela amizade e colaborações.

À MARIA APARECIDA PACHECO e NELSON ANTÔNIO DE AZEVEDO pela colaboração desde o mestrado.

À Dra. TÂNIA NOGUEIRA e à Msc. ANA PAULA SILVA pelo incentivo e amizade.

À MINHA FAMÍLIA – pais, irmãs, sobrinhos e cunhados - pelo amor e apoio em todos os momentos de minha vida.

Ao JÚLIO DA COSTA FERNANDES, pelo incentivo.

Ao RICARDO DUQUE, pela segurança transmitida e conselhos.

Aos DEMAIS AMIGOS e a todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xviii
LISTA DE NOTAÇÕES.....	xx
RESUMO.....	xxii
ABSTRACT.....	xxiii
Capítulo 1: Introdução.....	1
Capítulo 2: Objetivos.....	3
Capítulo 3: Revisão Bibliográfica.....	4
3.1. Processo de Fundição de precisão.....	4
3.1.1. Histórico.....	4
3.1.2. Vantagens do processo.....	7
3.1.3. Etapas do processo de fundição de precisão.....	7
3.2. Cascas Cerâmicas.....	10
3.2.1. Preparação dos cachos de cera.....	10
3.2.2. Processamento da lama cerâmica.....	11
3.2.3. Processamento da casca cerâmica.....	14
3.2.4. A Sílica Coloidal.....	24
3.2.5. Parâmetros de controle do processo.....	34
3.2.6. Deceragem.....	35
3.2.7. Sinterização.....	37
3.2.8. Propriedades de cascas cerâmicas.....	42
3.2.9. Microestruturas de cascas cerâmicas.....	65
3.3. Modelagem e Prototipagem Rápida.....	81
Capítulo 4: Metodologia.....	86
4.1. Caracterização das matérias-primas e preparação dos corpos de prova.....	88
4.2. Testes com lamaz cerâmicas.....	91
4.3. Análise de propriedades.....	96
4.3.1 Resistência à flexão.....	96
4.3.2 Permeabilidade.....	97
4.3.3 Resistência à deceragem.....	104
4.4. Avaliação Microestrutural.....	105
Capítulo 5: Resultados e Discussão.....	107
5.1. Análise das Matérias-Primas.....	107

5.1.1 Aglomerante: Sílica Coloidal.....	107
5.1.2 Pó Refratário: Mulita.....	111
5.1.3 Areia Refratária: Chamote.....	113
5.2. Análises do processamento de lamas e cascas.....	114
5.3. Análises das Propriedades.....	120
5.3.1 Módulo de Ruptura.....	120
5.3.2 Permeabilidade.....	136
5.3.3 Análises comparativas entre Resistência e Permeabilidade.....	145
5.3.4 Resistência à Deceragem.....	153
5.4 Avaliação Microestrutural.....	156
5.4.1 Microtomografia Computadorizada de Raios X ( $\mu$ -CT).....	156
5.4.2 Picnometria.....	171
5.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	176
Capítulo 6 - Conclusões.....	190
Capítulo 7 - Contribuições Originais ao Conhecimento.....	192
Capítulo 8 - Relevância dos Resultados.....	193
Capítulo 9 - Sugestões para Futuros Trabalhos.....	194
Referências Bibliográficas.....	196
Publicações do autor relacionadas com o trabalho.....	205
APÊNDICE I.....	206
APÊNDICE II.....	209
APÊNDICE III.....	211
ANEXO I.....	216
ANEXO II.....	218

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Modelos em cera para peças fundidas.....	6
Figura 3.2	Valor de vendas (US\$M) anual de peças microfundidas por região...	7
Figura 3.3	Etapas do processo de fundição de precisão.....	8
Figura 3.4	Vazamento de casca cerâmica – processo de fundição de precisão	10
Figura 3.5	Tempo de estabilização da viscosidade.....	12
Figura 3.6	Expansão térmica linear de alguns refratários comuns para fundição de precisão.....	19
Figura 3.7	Polimerização do ácido silícico.....	25
Figura 3.8	Partícula de sílica coloidal.....	26
Figura 3.9	Repulsão entre partículas de sílica coloidal.....	26
Figura 3.10	Aproximação das partículas com a evaporação da água.....	29
Figura 3.11	Trincas devido à alta concentração de sílica.....	29
Figura 3.12	Baixa concentração de sílica.....	29
Figura 3.13	Resistência da casca em função da concentração de sílica coloidal..	30
Figura 3.14	Resistência da casca em função da concentração de sílica para diferentes tamanhos de partícula: 7 e 12nm.....	30
Figura 3.15	Análise termogravimétrica em casca produzida com lama à base de zirconita.....	39
Figura 3.16	Desenho esquemático do corpo de prova para teste de permeabilidade.....	45
Figura 3.17	Desenho esquemático do aparato para teste de permeabilidade.....	45
Figura 3.18	Diagrama geral de compressibilidade.....	49
Figura 3.19	Permeabilidade em função da variação de concentração de sílica coloidal da primeira camada.....	51
Figura 3.20	Permeabilidade em função da concentração de sílica coloidal em camadas secundárias, à verde e sinterizada em diferentes temperaturas.....	52
Figura 3.21	Desenho esquemático do teste de flexão.....	53
Figura 3.22	Fotografia de 03 moldes após deceragem, sinterização e passagem de um líquido penetrante.....	56
Figura 3.23	Comparação de resistência em barras planas em função do tempo para amostras de cascas cerâmicas.....	58
Figura 3.24	Resistências em condições a verde e sinterizada.....	59



Figura 3.25	Módulo de ruptura médio nas condições a verde e sinterizada para cascas com aglomerante de referência (13nm) e novo (7nm).....	60
Figura 3.26	Resistência a Verde em função da concentração e tamanho de partícula para aglomerantes contendo polímero.....	61
Figura 3.27	Resistência após sinterização em função da concentração e tamanho de partícula para aglomerantes contendo polímero.....	61
Figura 3.28	Resistência a Verde em função da concentração e tamanho de partícula.....	63
Figura 3.29	Resistência a Verde e para diferentes temperaturas de sinterização em função da concentração de sílica coloidal.....	64
Figura 3.30	Desenho esquemático de um poro aberto e um fechado.....	66
Figura 3.31	Porosidade aberta medida em machos cerâmicos.....	68
Figura 3.32	Resultados para 3 diferentes tipos de densidades.....	71
Figura 3.33	Microestruturas de cascas cerâmicas.....	72
Figura 3.34	Fotomicrografia da superfície do recobrimento de lama.....	73
Figura 3.35	Fotomicrografia da superfície de casca.....	73
Figura 3.36	Fotomicrografia de amostras de camada de lama antes e após sinterização.....	74
Figura 3.37	Fotomicrografia da superfície de fratura de amostra sinterizada contendo estuco aplicado por leito fluidizado.....	75
Figura 3.38	Fotomicrografia de região da fratura da camada de lama com zirconita 200# sinterizada, sendo o estuco aplicado por leito fluidizado.....	76
Figura 3.39	Esquema da aplicação de estuco e da respectiva superfície resultante da fratura de amostras obtidas através de estucagem por chuveiramento.....	77
Figura 3.40	Esquema da aplicação de estuco e da respectiva superfície resultante da fratura de amostras obtidas através de estucagem por leito fluidizado.....	77
Figura 3.41	Imagem das partículas do aglomerante AA depositadas em mica modificada pela adsorção de PEI.....	79
Figura 3.42	Imagem das partículas do aglomerante Sizol depositadas em mica modificada pela adsorção de PEI.....	79
Figura 4.1	Etapas da Metodologia.....	87
Figura 4.2	Amostras de sílica coloidal submetidas à temperatura de 60°C para	

	teste de gelificação.....	89
Figura 4.3	Barras de cera para confecção dos corpos de prova para ensaio de flexão.....	90
Figura 4.4	Tubos de quartzo com bolinhas de pingue-pongue para confecção dos corpos de prova para ensaio de permeabilidade a quente (tubo maior) e a frio (tubo menor).....	90
Figura 4.5	Cachos de cilindros de cera para confecção dos corpos de prova para ensaio de resistência à deceragem, método proposto por Hendricks et al.....	91
Figura 4.6	Processamento das camadas de cascas cerâmicas para ensaio de resistência à flexão.....	93
Figura 4.7	Processamento das camadas de cascas cerâmicas para ensaio de permeabilidade.....	93
Figura 4.8	Processamento das camadas de cascas cerâmicas para ensaio de resistência à deceragem.....	93
Figura 4.9	Corpos de prova e termopar posicionados no forno de sinterização..	95
Figura 4.10	Ensaio de flexão .....	96
Figura 4.11	Permeômetro do Laboratório de Fundição de Precisão.....	98
Figura 4.12	Ciclo térmico das cascas cerâmicas para o teste a quente.....	100
Figura 4.13	Medição no projetor de perfil do diâmetro do corpo de prova para ensaio de permeabilidade.....	103
Figura 4.14	Moldes em cascas cerâmicas após deceragem para testes com base no ensaio de Hendricks et al.....	104
Figura 4.15	Determinação das densidades volumétrica (a esquerda) e aparente (a direita).....	105
Figura 4.16	Exemplos de amostras de cascas cerâmicas (região da fratura do ensaio de resistência à flexão) utilizadas na avaliação de $\mu$ -CT e no MEV.....	106
Figura 4.17	Exemplos de amostras de lamas cerâmicas utilizadas para avaliação de $\mu$ -CT e no MEV.....	106
Figura 5.1	Imagem de sílica coloidal de 5nm obtida por MFA.....	108
Figura 5.2	Imagem de sílica coloidal de 8nm obtida por MFA.....	109
Figura 5.3	Imagem de sílica coloidal de 13nm obtida por MFA.....	109
Figura 5.4	Imagem de sílica coloidal de 14 a 20nm obtida por MFA.....	110
Figura 5.5	Imagem do filme de sílica sobre o substrato mica e medição da	

	altura por MFA.....	111
Figura 5.6	Distribuição granulométrica obtida para o pó de mulita em granulômetro a laser.....	112
Figura 5.7	Distribuição Granulométrica das areias de chamote utilizadas na estucagem.....	114
Figura 5.8	Teores de sílica dos aglomerantes.....	115
Figura 5.9	Relações kg/l para diferentes tamanhos e concentrações de sílica...	116
Figura 5.10	Amostras de sílica coloidal de 5 e de 14 a 20nm, após extração do tanque de lama e submissão ao teste de gelificação.....	119
Figura 5.11	Módulo de Ruptura Médio para cascas cerâmicas com tamanho de partícula coloidal de 13nm em diferentes concentrações.....	121
Figura 5.12	Módulo de Ruptura Médio para cascas cerâmicas com tamanho de partícula coloidal de 8nm em diferentes concentrações.....	123
Figura 5.13	Módulo de Ruptura Médio para cascas cerâmicas com tamanhos de partícula coloidal de 8 e 13nm em diferentes concentrações.....	124
Figura 5.14	Módulo de Ruptura Médio para cascas a verde com tamanhos de partícula coloidal de 8 e 13nm em diferentes concentrações.....	124
Figura 5.15	Módulo de Ruptura Médio para cascas sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 8 e 13nm em diferentes concentrações.....	125
Figura 5.16	Módulo de Ruptura Médio para cascas com tamanhos de partícula coloidal 5 e 14 a 20nm em diferentes concentrações.....	128
Figura 5.17	Módulo de Ruptura Médio para cascas com diferentes tamanhos de partícula coloidal em diferentes concentrações.....	128
Figura 5.18	Módulo de Ruptura Médio para cascas a verde com diferentes tamanhos de partícula coloidal em diferentes concentrações.....	130
Figura 5.19	Módulo de Ruptura Médio para cascas sinterizadas com diferentes tamanhos de partícula coloidal em diferentes concentrações.....	130
Figura 5.20	Módulo de Ruptura de corpos de prova de cascas com 5nm de tamanho de partícula coloidal e 15% de concentração, obtidos a partir de duas lammas (testes 01 e 02).....	131
Figura 5.21	Módulo de Ruptura Médio para cascas com 5nm de tamanho de partícula coloidal e 15% de concentração para dois testes.....	132
Figura 5.22	Módulo de Ruptura Médio para cascas com 14 a 20nm de tamanho de partícula coloidal em diferentes concentrações.....	134
Figura 5.23	Módulos de Ruptura Médios incluindo cascas com 14 a 20nm de	

	tamanho de partícula coloidal e 15% de concentração.....	135
Figura 5.24	Permeabilidade Média para cascas sinterizadas e à temperatura ambiente com tamanhos de partícula coloidal de 13nm em diferentes concentrações.....	137
Figura 5.25	Permeabilidade Média para cascas sinterizadas, a quente e à temperatura ambiente com tamanhos de partícula coloidal de 8nm em diferentes concentrações.....	138
Figura 5.26	Permeabilidade Média para cascas sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 8 e 13 nm em diferentes concentrações.....	139
Figura 5.27	Permeabilidade Média para cascas sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 5 e 14 a 20nm em diferentes concentrações.....	141
Figura 5.28	Permeabilidade Média a Quente para cascas sinterizadas com diferentes tamanhos de partícula coloidal em diferentes concentrações.....	142
Figura 5.29	Permeabilidade Média à Temperatura Ambiente para cascas sinterizadas com diferentes tamanhos de partícula coloidal em diferentes concentrações.....	143
Figura 5.30	Permeabilidade Média a Verde e a Frio após sinterização para cascas com diferentes tamanhos de partícula coloidal em diferentes concentrações.....	145
Figura 5.31	Módulo de Ruptura Médio e Permeabilidade Média a quente para cascas com tamanho de partícula coloidal de 13nm em diferentes concentrações.....	146
Figura 5.32	Módulo de Ruptura Médio e Permeabilidade Média à temperatura ambiente para cascas com tamanho de partícula coloidal de 13nm em diferentes concentrações.....	146
Figura 5.33	Módulo de Ruptura Médio e Permeabilidade Média a quente para cascas com tamanho de partícula coloidal de 8nm em diferentes concentrações.....	147
Figura 5.34	Módulo de Ruptura Médio e Permeabilidade Média à temperatura ambiente para cascas com tamanho de partícula coloidal de 8nm em diferentes concentrações.....	147
Figura 5.35	Módulo de Ruptura Médio e Permeabilidade Média a quente para cascas com tamanho de partícula coloidal de 5nm e 14 a 20nm em diferentes concentrações.....	148

Figura 5.36	Módulo de Ruptura Médio e Permeabilidade Média à temperatura ambiente para cascas com tamanho de partícula coloidal de 5nm e de 14 a 20nm em diferentes concentrações.....	149
Figura 5.37	Permeabilidade Média a quente em função do Módulo de Ruptura para cascas a verde com diferentes tamanhos de partícula coloidal e em diferentes concentrações.....	150
Figura 5.38	Permeabilidade Média a quente em função do Módulo de Ruptura para cascas sinterizadas com diferentes tamanhos de partícula coloidal e em diferentes concentrações.....	150
Figura 5.39	Permeabilidade Média à temperatura ambiente em função do Módulo de Ruptura para cascas a verde com diferentes tamanhos de partícula coloidal e em diferentes concentrações.....	151
Figura 5.40	Permeabilidade Média à temperatura ambiente em função do Módulo de Ruptura para cascas sinterizadas com diferentes tamanhos de partícula coloidal e em diferentes concentrações.....	151
Figura 5.41	Permeabilidade Média a verde em função do Módulo de Ruptura para cascas a verde com diferentes tamanhos de partícula coloidal e em diferentes concentrações.....	152
Figura 5.42	Permeabilidade Média a verde em função do Módulo de Ruptura para cascas sinterizadas com diferentes tamanhos de partícula coloidal e em diferentes concentrações.....	152
Figura 5.43	Moldes de cilindros em casca cerâmica contendo sílica coloidal de 13nm, após o término do teste de escoamento de líquido penetrante.....	153
Figura 5.44	Moldes de cilindros em casca cerâmica contendo sílica coloidal de 8nm, após o término do teste de escoamento de líquido penetrante.	153
Figura 5.45	Moldes de cilindros em casca cerâmica contendo sílica coloidal de 5nm, após o término do teste de escoamento de líquido penetrante.	154
Figura 5.46	Moldes de cilindros em casca cerâmica contendo sílica coloidal de 14 a 20nm (identificado por 17nm), após o término do teste de escoamento de líquido penetrante.....	154
Figura 5.47	Volume de líquido penetrante escoado no molde de casca cerâmica	155
Figura 5.48	Porosidades em Cascas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 13nm em diferentes concentrações.....	156
Figura 5.49	Diâmetros Médios de Poros em Cascas a Verde e Sinterizadas com	

	tamanhos de partícula coloidal de 13nm em diferentes concentrações.....	156
Figura 5.50	Modelos 3D de amostras de cascas com 30% de sílica coloidal de 13nm antes (a) e após sinterização (b), obtidas por $\mu$ -CT.....	157
Figura 5.51	Porosidades em Cascas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 8nm em diferentes concentrações.....	158
Figura 5.52	Diâmetros Médios de Poros em Cascas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 8nm em diferentes concentrações.....	158
Figura 5.53	Porosidades Abertas em Cascas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 8nm em diferentes concentrações.....	159
Figura 5.54	Porosidades em Lamas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 8nm em diferentes concentrações.....	160
Figura 5.55	Diâmetros Médios de Poros em Lamas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 8nm em diferentes concentrações.....	160
Figura 5.56	Porosidades Abertas em Lamas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 8nm em diferentes concentrações.....	161
Figura 5.57	Modelos 3D de amostras de casca (a) e lama (b) a verde de 8nm e 30% de sílica coloidal obtidas por $\mu$ -CT.....	161
Figura 5.58	Modelos 3D de amostras de casca (a) e lama (b) a verde de 8nm e 15% de sílica coloidal obtidas por $\mu$ -CT.....	162
Figura 5.59	Porosidades em Cascas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 5 e de 14 a 20nm em diferentes concentrações	162
Figura 5.60	Diâmetros Médios de Poros em Cascas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 5 e de 14 a 20nm em diferentes concentrações.....	163
Figura 5.61	Porosidades Abertas em Cascas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 5 e de 14 a 20nm em diferentes concentrações.....	163
Figura 5.62	Porosidades em Lamas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 5 e de 14 a 20nm em diferentes concentrações	164
Figura 5.63	Diâmetros Médios de Poros em Lamas a Verde e Sinterizadas com	

	tamanhos de partícula coloidal de 5 e de 14 a 20nm em diferentes concentrações.....	164
Figura 5.64	Porosidades Abertas em Lamas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 5 e de 14 a 20nm em diferentes concentrações.....	165
Figura 5.65	Modelos 3D de amostras de cascas com 15% de sílica coloidal de 5nm antes (a) e após sinterização (b), obtidas por $\mu$ -CT.....	166
Figura 5.66	Modelos 3D de amostras de cascas com sílica coloidal de 14 a 20nm na concentração de 30% (a) e de 40% (b), obtidas por $\mu$ -CT...	166
Figura 5.67	Porosidades Total e Abertas em Cascas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 8nm em diferentes concentrações.....	168
Figura 5.68	Porosidades Total e Abertas em Cascas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 5 e de 14 a 20nm em diferentes concentrações.....	168
Figura 5.69	Porosidades Total e Abertas em Lamas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 8nm em diferentes concentrações.....	169
Figura 5.70	Porosidades Total e Abertas em Lamas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 5 e de 14 a 20nm em diferentes concentrações.....	169
Figura 5.71	Densidades Aparente e Volumétrica de Casca a Verde contendo tamanho de nanopartícula de sílica coloidal de 13nm.....	171
Figura 5.72	Densidades Aparente e Volumétrica de Casca Sinterizada contendo tamanho de nanopartícula de sílica coloidal de 13nm.....	171
Figura 5.73	Densidades Aparente e Volumétrica de Casca a Verde contendo tamanho de nanopartícula de sílica coloidal de 8nm.....	172
Figura 5.74	Densidades Aparente e Volumétrica de Casca Sinterizada contendo tamanho de nanopartícula de sílica coloidal de 8nm.	172
Figura 5.75	Densidades Aparente e Volumétrica de Casca a Verde contendo tamanhos de nanopartícula de sílica coloidal de 5 e 14 a 20nm.....	173
Figura 5.76	Densidades Aparente e Volumétrica de Casca Sinterizada contendo tamanhos de nanopartícula de sílica coloidal de 5 e 14 a 20nm.....	173
Figura 5.77	Densidades Aparentes de Cascas a Verde e Sinterizada para diferentes tamanhos de partícula de sílica coloidal.....	174

Figura 5.78	Densidades Volumétricas de Cascas a Verde e Sinterizada para diferentes tamanhos de partícula de sílica coloidal.....	174
Figura 5.79	Fotomicrografia de amostra de casca a verde contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm na concentração de 15%.....	176
Figura 5.80	Fotomicrografia de amostra de casca a verde contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm e concentração de 20%.....	177
Figura 5.81	Fotomicrografia de amostra de casca a verde contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm e concentração de 25%.....	177
Figura 5.82	Fotomicrografia de amostra de casca de a verde contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm e concentração de 30%.....	178
Figura 5.83	Análise por EDS em amostra de casca a verde contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm e concentração de 20%.....	179
Figura 5.84	Gráficos da análise por EDS em amostra de casca a verde contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm e concentração de 20%	180
Figura 5.85	Fotomicrografia de amostra de casca sinterizada contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm na concentração de 15%.....	181
Figura 5.86	Fotomicrografia de amostra de casca sinterizada contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm na concentração de 20%.....	182
Figura 5.87	Fotomicrografia de amostra de casca de sinterizada contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm na concentração de 25%.....	182
Figura 5.88	Fotomicrografia de amostra de casca sinterizada contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm na concentração de 30%.....	183
Figura 5.89	Fotomicrografia de amostra de casca com a verde contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm na concentração de 25%.....	184
Figura 5.90	Análise por EDS em amostra de casca a verde contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm e concentração de 25%.....	184
Figura 5.91	Análise por EDS em amostra de casca a verde contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm na concentração de 25%, com maior ampliação.....	185
Figura 5.92	Fotomicrografia de amostra de casca sinterizada contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm na concentração de 15%.....	185
Figura 5.93	Fotomicrografia de amostra de lama a verde contendo sílica coloidal de tamanho de 8nm na concentração de 15%.....	186
Figura 5.94	Fotomicrografia de amostra de lama sinterizada contendo sílica	



	coloidal de tamanho de 8nm na concentração de 15%.....	187
Figura 5.95	Fotomicrografia de amostra de lama a verde contendo sílica coloidal de tamanho de 8nm na concentração de 30%.....	187
Figura 5.96	Fotomicrografia de amostra de lama de sinterizada contendo sílica coloidal de tamanho de 8nm na concentração de 30%.....	188
Figura 5.97	Fotomicrografia e EDS em amostra de lama a verde contendo sílica coloidal de tamanho de 8nm na concentração de 30%.....	189
Figura 5.98	Fotomicrografia e EDS em amostra de lama sinterizada contendo sílica coloidal de tamanho de 8nm na concentração de 25%.....	189

## LISTA DE TABELAS

Tabela III.1	Composições típicas de lamas primária e secundária.....	13
Tabela III.2	Composição e propriedades típicas de refratários utilizados em fundição de precisão.....	18
Tabela III.3	Concentrações para gelificação.....	28
Tabela III.4	Especificação de aglomerante.....	31
Tabela III.5	Permeabilidade a quente para corpos de prova aglomerados com hidrossol de sílica e contendo diferentes números de camadas.....	50
Tabela III.6	Permeabilidade de cascas cerâmicas.....	50
Tabela III.7	Exemplos de MOR de cascas cerâmicas com de sílica coloidal.....	54
Tabela III.8	Resultados de testes de resistência à flexão e permeabilidade, obtidos por Hendricks e Hsu.....	57
Tabela III.9	Porosidade em diferentes sistemas de cascas cerâmicas.....	68
Tabela IV.1	Tipos de lamas preparadas utilizadas no processamento da casca...	92
Tabela IV.2	$P_R$ e $T_R$ para o teste de permeabilidade a quente.....	101
Tabela V.1	Resultados de Gravidade Específica (G.E.), pH e ocorrência de gelificação, antes e após teste normalizado (10 dias a 60°C).....	107
Tabela V.2	Medições de tamanho das nanopartículas de sílica coloidal a partir de imagem obtidas por MFA.....	111
Tabela V.3	Resultados de análise do pó de mulita em granulômetro a laser.....	112
Tabela V.4	Resultados de distribuição granulométrica das areias de chamote....	113
Tabela V.5	Concentrações de sílica antes e após respectivas diluições.....	114
Tabela V.6	Relação de Massa de refratário por volume de sílica coloidal (kg/l)...	116
Tabela V.7	Parâmetros de processamento das camadas de casca cerâmica.....	117
Tabela V.8	Parâmetros das sílicas coloidais de 13nm extraídas da lama após 22 dias de residência e submetidas ao teste de gelificação.....	118
Tabela V.9	Parâmetros das sílicas coloidais de 8nm extraídas da lama após três dias de residência no tanque e submetidas ao teste de gelificação.....	118
Tabela V.10	Parâmetros das sílicas coloidais de 5 e 14 a 20nm extraídas da lama após três dias de residência no tanque e submetidas ao teste de gelificação.....	118
Tabela V.11	Módulo de ruptura (MOR) para cascas com tamanho de partícula de sílica coloidal de 13nm nas concentrações de 30%, 25%, 20% e	

15%.....	120
Tabela V.12 Módulo de ruptura (MOR) para cascas com tamanho de partícula de sílica coloidal de 8nm nas concentrações de 30%, 25%, 20% e 15%.....	122
Tabela V.13 Módulo de ruptura (MOR) para cascas com tamanhos de partículas de sílica coloidal de 5nm, nas concentrações de 15% e 10%, e de 14 a 20nm, nas concentrações de 40% e 30%.....	127
Tabela V.14 Módulo de ruptura (MOR) para cascas com tamanho de partícula de sílica coloidal de 5nm na concentração de 15%.....	131
Tabela V.15 Módulo de ruptura (MOR) para cascas com tamanho de partícula de sílica coloidal de 14 a 20nm na concentração de 15% de sílica....	133
Tabela V.16 Permeabilidade (K) para cascas sinterizadas com tamanho de partícula de sílica coloidal de 13nm nas concentrações de 30% 25%, 20% e 15%.....	136
Tabela V.17 Permeabilidade (K) para cascas sinterizadas com tamanho de partícula de sílica coloidal de 8nm nas concentrações de 30% 25%, 20% e 15%.....	138
Tabela V.18 Permeabilidade (K) para cascas sinterizadas com tamanhos de partícula de sílica coloidal de 5nm, nas concentrações de 15% e 10%, e de 14 a 20nm, nas concentrações de 40% e 30%.....	141
Tabela V.19 Permeabilidade (K) para cascas a verde e a frio com tamanhos de partícula de sílica coloidal de 13 e 8nm nas concentrações de 30% 25%, 20% e 15%.....	144
Tabela V.20 Permeabilidade (K) para cascas a verde e a frio com tamanhos de partícula de sílica coloidal de 5nm, nas concentrações de 15% e 10%, e de 14 a 20nm, nas concentrações de 40% e 30%.....	144
Tabela V.21 Volume escoado do molde de casca cerâmica.....	155
Tabela V.22 Faixas de valores de Porosidade e Diâmetros das cascas e lamas...	167

## LISTA DE NOTAÇÕES

$\gamma_s$	tensão superficial
$\eta$	viscosidade do gás na temperatura do teste
$\rho$	densidade
$v$	volume específico
$\Delta p$	diferença de pressão
$\Delta G_T$	energia livre total
$\Delta G_v$	energia livre volumétrica
$\Delta G_b$	energia livre de contorno de grão
$\Delta G_s$	energia livre de superfície
$\mu$ -CT	microtomografia computadorizada
$A_s$	área da superfície interna da amostra
$A_b$	área superficial da bola de pingue-pongue
$A_{tb}$	área do tubo de vidro
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFL	coeficiente de fratura
$b$	largura da barra cerâmica
CAD	desenho assistido por computador
CAPM	modelagem de protótipos assistida por computador
$d$	espessura da barra cerâmica
$D_{CP}$	diâmetro do corpo de prova
$D_b$	diâmetro da bola de pingue-pongue.
DLS	espalhamento de luz dinâmico
DTA	análise térmica diferencial
EDS	espectroscopia por energia dispersiva
FEA	análise por elementos finitos
G.E.	gravidade específica
ICI	Investment Casting Institute
$K$	coeficiente de permeabilidade
$L$	espessura da casca cerâmica
LMC	Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFMG
LAMAT	Laboratório de Materiais do SENAI/CETEF
$l$	distância entre os suportes
$m$	massa do sistema

M	massa molar ou peso molecular
MEV	microscopia eletrônica de varredura ou microscópio eletrônico de varredura
MFA	microscopia de força atômica ou microscópio de força atômica
MOR	módulo de ruptura
N	número de mols
P	pressão
$P_C$	pressão crítica
$P_r$	pressão relativa
PEI	polietilenoimina
pH	potencial hidrogeniônico
$P_R$	pressão reduzida
PDI	pesquisa, desenvolvimento e inovação tecnológica
Q	vazão do fluido através do meio poroso
$R$	constante do gás
$R_u$	constante universal dos gases
SLS	sinterização por laser seletivo
SL	estereolitografia
TEM	microscopia eletrônica de transmissão
TGA	análise termogravimétrica
T	temperatura absoluta
$T_R$	temperatura reduzida
$T_C$	temperatura crítica
URA	umidade relativa do ar
V	volume do sistema
W	carga de ruptura
Z	fator de compressibilidade

## RESUMO

O processo de fundição de precisão caracteriza-se pelo excelente acabamento superficial e estreita tolerância dimensional das peças. Isto se deve à facilidade da cera do modelo em reproduzir detalhes e à reprodução destes através da casca cerâmica. O objetivo foi avaliar os efeitos da variação do tamanho e da concentração de nanopartículas de sílica coloidal nas propriedades de cascas cerâmicas e realizar uma avaliação microestrutural das mesmas. Foram avaliadas lamas cerâmicas secundárias preparadas com sílica coloidal de tamanhos de 5nm, 8nm, 13nm e 14-22nm. As lamas preparadas com sílica coloidal de tamanhos de 8nm e 13nm foram avaliadas nas concentrações de 15%, 20%, 25% e 30%. A lama contendo sílica coloidal de tamanho de 5nm foi avaliada nas concentrações de 15% e 10% e a lama contendo sílica coloidal com tamanhos de 14-22nm, nas concentrações de 40%, 30% e 15%. Foram controlados diversos parâmetros de processamento da casca cerâmica e avaliadas a resistência à flexão e a permeabilidade. A microscopia de força atômica foi utilizada para caracterizar os diferentes tamanhos de nanopartículas de sílica coloidal. A caracterização microestrutural das cascas cerâmicas foi realizada por meio das técnicas de picnometria, microscopia eletrônica de varredura e microtomografia computadorizada de raios X ( $\mu$ -CT). Para as condições estudadas, o valor máximo da resistência à flexão a verde foi verificado para a casca contendo sílica coloidal de 8nm. Ao comparar as cascas com sílica coloidal de 8nm e 13nm, verificou-se maior resistência para o tamanho menor e em concentrações de sílica menores. Para a mesma concentração, a resistência à flexão para a casca com sílica coloidal de 5nm é próxima da obtida para a casca com sílica coloidal de 13nm. Os resultados da resistência à flexão para a casca com sílica coloidal de 14-22nm e 30% de concentração são próximos dos valores para a casca com sílica coloidal de 13nm. Em geral as curvas de permeabilidade apresentaram comportamento inverso às curvas de resistência à flexão em função da concentração de sílica. A picnometria revelou a menor densidade volumétrica em relação à aparente. Diferenças microestruturais entre a casca sinterizada e a casca a verde foram observadas por microscopia eletrônica de varredura e microtomografia computadorizada de raios X. A região de fratura das cascas sinterizadas apresenta os grãos de estucagem mais evidentes, sendo típicos de material mais resistente. Através da microtomografia pôde-se observar a redução de porosidade e do diâmetro médio de poros de cascas cerâmicas após a sinterização.

## ABSTRACT

Parts having excellent surface finishing and low dimensional tolerances characterize the investment casting. These characteristics are related to wax properties of copying details and reproducing the details by ceramic shells. The objective of this study was to evaluate the effects of varying the size and concentration of colloidal silica nanoparticles in the properties of ceramic shells and evaluate the microstructures. Three types of backup slurries were evaluated with colloidal silica sizes of 13nm, 8nm, and 5nm. A fourth type showing distribution of sizes of 14nm to 22nm was also investigated. Slurries prepared with silica binders of 8nm and 13nm were evaluated at concentrations of 15%, 20%, 25%, and 30%. The slurry prepared with silica binder of 5nm was evaluated at 15% and 10% and the slurry prepared with silica binder of 14nm to 22nm was evaluated at concentrations of 40%, 30% and 15%. Several processing parameters were controlled. Flexural strength and permeability were evaluated. The atomic force microscopy was used to characterize the different sizes of colloidal silica. Microstructural characterization of ceramic shells was performed by pycnometry, scanning electron microscopy, and X-ray computed microtomography ( $\mu$ -CT). For the studied conditions the maximum flexural strength was observed for ceramic shell with silica binder of 8nm. The ceramic shell with silica binder of 8nm showed higher strength at lower silica concentrations than ceramic shell with silica binder of 13nm. For the same concentration of silica, the flexural strength for shells with silica binder of 5nm is close to those obtained for the ceramic shells with silica binder of 13nm. The results of flexural strength for ceramic shells with silica binder of 14nm to 22nm and 30% of colloidal silica are close to the values for the shell with silica binder of 13nm. In general the curve of permeability showed an inverse behavior to the flexural strength curve. Pycnometry showed that the bulk density is lower than the apparent density. Microstructural differences between green and fired shells were observed by scanning electron microscopy and X-ray computed microtomography. Fractures of the shells showed that stucco grains of fired ceramic shells were much more apparent than stucco grains of green shells. This behavior is typical for stronger material. We observe through the microtomography that porosity and average pore diameter of shells decreased after firing.

## Capítulo 1 - Introdução

O processo de fundição de precisão caracteriza-se pelo excelente acabamento superficial e estreita tolerância dimensional das peças. Isto se deve principalmente à facilidade da cera do modelo em reproduzir detalhes e à reprodução destes, através da casca cerâmica, utilizada como molde para vazamento do metal. Portanto, o conhecimento e o controle das propriedades das cascas cerâmicas são importantes para a qualidade e análise de custos de produção do processo.

A técnica de produção do molde cerâmico em casca envolve a imersão de um cacho (árvore) de cera na lama cerâmica seguida do escoamento do excesso de lama, cobertura (denominada de estucagem) com finos grãos refratários e secagem da camada. Após secagem, este procedimento é repetido várias vezes, utilizando-se grãos progressivamente maiores até a formação de uma casca refratária suficientemente forte para resistir à saída da cera (deceragem) e à entrada do metal líquido, suportando-o até a sua completa solidificação (BIDWELL, 1997; HORTON, 1998).

As lamas cerâmicas contêm aglomerantes que podem ser à base de álcool ou água. Os aglomerantes à base de álcool (geralmente silicato de etila) apresentam menor tempo de produção da casca cerâmica. Porém, existem restrições ao seu 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.

A sílica coloidal, geralmente utilizada como aglomerante nas lamas cerâmicas é uma dispersão de partículas em água, estabilizada por uma carga iônica, que causa repulsão entre as partículas, evitando assim uma aglomeração precoce. Seu íon estabilizador é geralmente o sódio. Os tipos mais usados contêm sílica no teor de 30% e tamanhos médios de partículas de 7 ou 13nm. São utilizadas tanto neste teor de 30% quanto diluídas em água, reduzindo o teor de sílica para até 18% (CERAMICS TESTING GUIDEBOOK, 2005).

Alguns anos atrás começaram a surgir no mercado os aglomerantes melhorados contendo aditivos como: emulsão de látex, agentes de molhamento, antiespumantes,



dentre outros. Estes produtos foram desenvolvidos para sílicas coloidais alcalinas e as lamas produzidas com eles necessitavam do controle de pH para manter sua estabilidade (ROBERTS, 1989). Nos últimos anos, um número maior de trabalhos tem sido realizado, visando à obtenção de avanços significativos em sistemas de aglomerantes melhorados. Esta nova geração de produtos abriu caminho para outras pesquisas. Vários produtos aglomerantes melhorados já foram introduzidos no mercado (NILES, 1995).

No presente trabalho foram estudadas diferentes composições de cascas cerâmicas produzidas a partir de lamas cerâmicas à base de água, variando-se os tamanhos e as concentrações de nanopartículas da sílica coloidal e avaliando as propriedades e microestruturas nas condições a verde e sinterizada. O estudo caracteriza-se pela abrangência do tema que além da avaliação da resistência em função do tamanho e concentração de sílica, já estudados por outros pesquisadores, inclui a análise comparativa com resultados de permeabilidade e correlações com a microestrutura. Os parâmetros microestruturais foram avaliados por técnicas recentemente aplicadas em cascas cerâmicas como microscopia eletrônica de varredura e microtomografia computadorizada de raios X.

## **Capítulo 2 - Objetivos**

### **Geral:**

- Avaliar os efeitos da variação do tamanho e da concentração de nanopartículas de sílica coloidal nas propriedades de cascas cerâmicas utilizadas como moldes no processo de fundição de precisão e realizar uma avaliação microestrutural das mesmas.

### **Específicos:**

- Caracterizar a resistência à flexão e a permeabilidade de cascas cerâmicas contendo diferentes tamanhos e concentrações de nanopartículas de sílica coloidal, nas condições verde e sinterizada.

- Caracterizar as microestruturas de cascas cerâmicas contendo diferentes tamanhos e concentrações de nanopartículas de sílica coloidal, nas condições verde e sinterizada através de micrografias, medidas de porosidade, diâmetro médio de poros e densidade.

## **Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica**

### **3.1 Processo de fundição de precisão**

O processo de fundição para fabricação de peças essencialmente consiste em preencher com metal líquido a cavidade de um molde contendo a geometria da peça desejada. Durante muitos anos, vários métodos de moldagem e fusão foram desenvolvidos, originando diferentes processos de fundição. Estes processos podem ser classificados em função do molde ser permanente (fundição sob pressão, coquilha a gravidade e centrifugação) ou não (moldes em areia, em casca e outros). Outra subclassificação pode ser feita se o modelo for perdido (de poliestireno, cera e outros materiais) ou não (de madeira, resina, metal e outros materiais) (HORTON, 1998).

No processo de fundição de precisão, uma lama cerâmica é aplicada em torno de um modelo para construir o molde que será destruído ao final do processo. Dependendo do tipo de modelo, este também será 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 é usual agrupá-los em cera e plásticos. A cera é o material preferido, caracterizando assim o processo de fundição por cera perdida, denominado também por microfusão (HORTON, 1998) ou simplesmente fundição de precisão.

#### **3.1.1 Histórico**

O processo de fundição de precisão possui vestígios desde 4000 anos A.C. e tem sido aplicado com sucesso para a produção de peças de arte e jóias fundidas por vários séculos. O processo foi trilhado da China para: Índia; Egito; África e Europa. Foi também muito utilizado pelos incas e astecas (BIDWELL, 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 “Perseu e a Cabeça da Medusa” e o “Saleiro em ouro”. (BIDWELL, 1997; LEONARDO e FREITAS, 2001).

No século XIX, o processo foi adaptado por dentistas e joalheiros para a produção de peças microfundidas, e frequentemente, em ouro. O estudo dos problemas relacionados à contração do ouro levou ao desenvolvimento das técnicas de vazamento sob pressão, vácuo e centrifugação. Neste período se desenvolveram também composições para os moldes cerâmicos. 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. Técnicas industriais foram rapidamente desenvolvidas para atender às necessidades da indústria aeroespacial. O interesse pelo processo pode ser demonstrado através de registros, no período de 1900 a 1940, de no mínimo 400 patentes (BIDWELL, 1997; AMERICAN FOUNDRYMEN’S SOCIETY, 1993).

O Laboratório Austenal (USA) 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 (Co-27Cr-5Mo-0,5C) 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 estas ligas apresentavam dificuldades de usinagem e processamento, sendo o processo de fundição de precisão uma escolha inevitável. A excepcional estabilidade desta liga encontrou diversas aplicações. A liga HS21, é semelhante à original “Vitallium”, porém apresenta características desenvolvidas para a aplicação em palhetas de turbinas (AMERICAN FOUNDRYMEN’S SOCIETY, 1993, HORTON, 1998; BIDWELL, 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 de precisão na fabricação de milhares de palhetas de turbinas (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 nos mercados de jóias e odontologia (AMERICAN FOUNDRYMEN'S SOCIETY, 1993).

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

Algumas das indústrias que normalmente utilizam peças obtidas pelo processo de fundição de precisão são: aeroespacial, automobilística, eletrônica, alimentícia, agrícola, petroquímica, mecânica, têxtil, marítima, nuclear, médica, odontológica, lazer e equipamentos óticos. É importante ressaltar que esta lista de aplicações não está esgotada (BIDWELL, 1997). Os modelos em cera, apresentados na Figura 3.1, ilustram a diversidade do processo.



Figura 3.1 – Modelos em cera para peças fundidas  
([HTTP://WWW.INVESTMENTCASTINGWAX.COM](http://www.investmentcastingwax.com)).

Os dados econômicos mundiais sobre o processo de fundição de precisão mostram o crescimento do setor através do gráfico apresentado na 13ª Conferência Mundial de Fundição de Precisão. Conforme apresentado na Figura 3.2 verifica-se um crescimento deste mercado desde 2004 com uma queda apenas em 2009, devido à crise econômica mundial e com retomada de crescimento no ano seguinte. Ressalta-se na Figura 3.2 a inclusão, a partir de 2011 dos dados para a América do Sul e Rússia nas estatísticas mundiais (WILLIAMS e HIRST, 2012; LEONARDO e FREITAS, 2010).

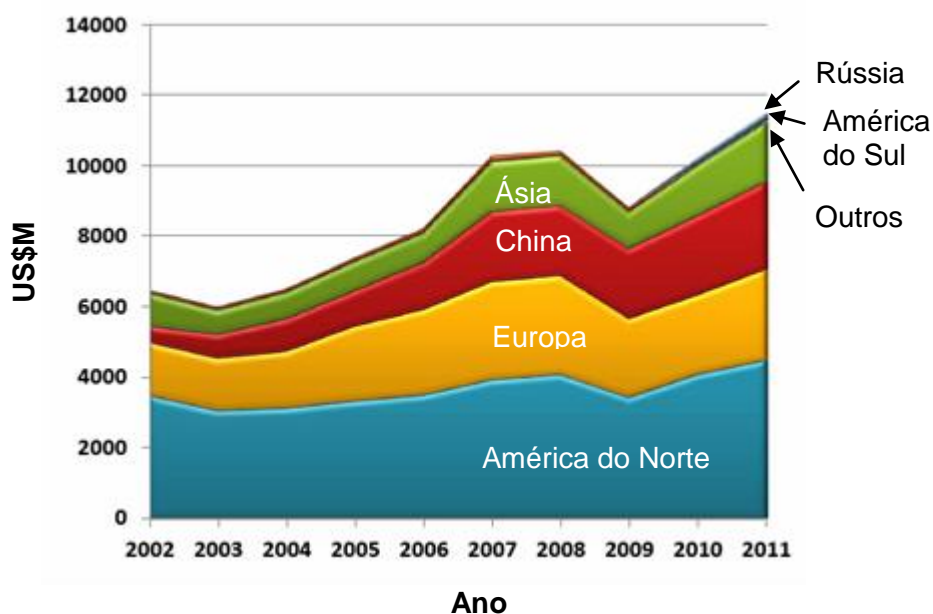


Figura 3.2 – Valor de vendas (US\$M) anual de peças microfundidas por região (adaptada de WILLIAMS e HIRST, 2012).

### 3.1.2 Vantagens do processo

O processo de fundição de precisão compete com a maioria dos processos de conformação e oferece algumas vantagens únicas. Os benefícios incluem: a liberdade de projeto; as estreitas tolerâncias dimensionais; o excelente acabamento superficial; a sua reprodutibilidade e a redução de custos com minimização ou eliminação de usinagem e montagem de peças (BIDWELL, 1997).

As peças podem ser produzidas em vários tipos de ligas em uma ampla faixa de peso que pode variar de alguns gramas a centenas de quilogramas (BIDWELL, 1997).

### 3.1.3 Etapas do processo de fundição de precisão

O processo de fundição de precisão pode ser dividido nas seguintes etapas (BIDWELL, 1997; LEONARDO e FREITAS, 2001):

- **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** (ligas ferrosas e não ferrosas) e **Vazamento** (por gravidade ou vácuo).
- **Quebra dos moldes** (manual ou mecânica).
- **Acabamento** (corte dos canais e usinagem necessária) e **Inspeção** (visual, microestrutural e de propriedades).

A Figura 3.3 mostra o esquema destas etapas.

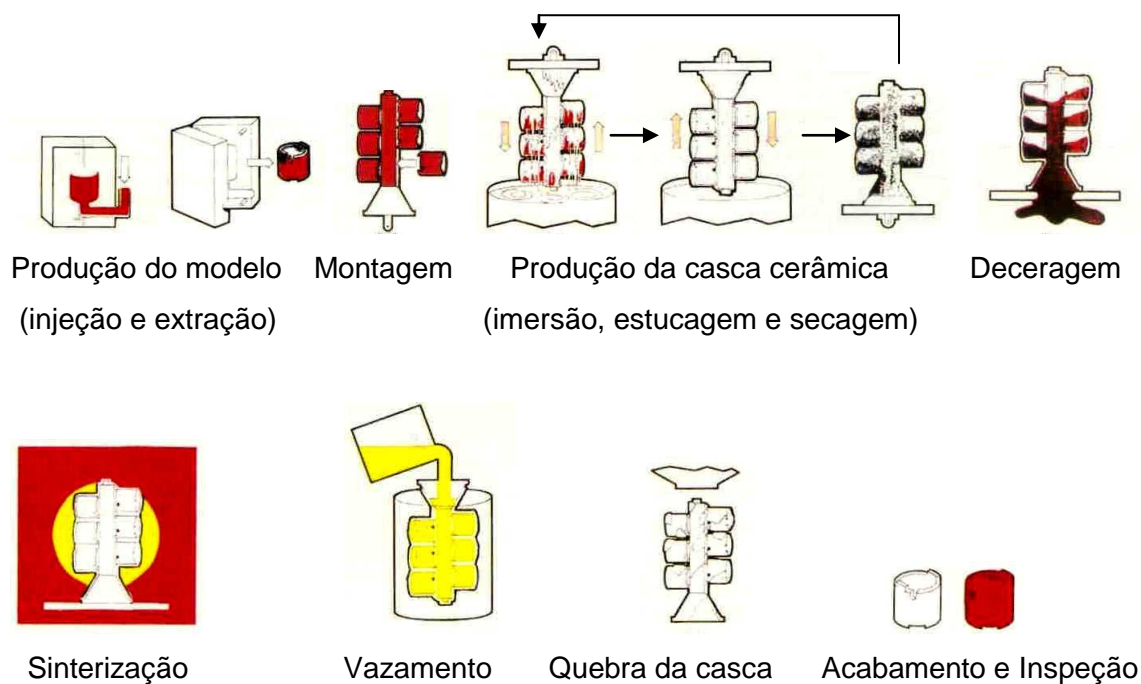


Figura 3.3 – Etapas do processo de fundição de precisão (BIDWELL, 1997).

As principais propriedades exigidas para a cera estão correlacionadas principalmente com a possibilidade de injeção, extração, manuseio, montagem, controle dimensional, molhabilidade, deceragem e queima. Portanto são características importantes: Resistência; Dureza; viscosidade; ponto de fusão; excelente acabamento superficial; baixo teor de cinzas; contração mínima; estabilidade dimensional; tenacidade; desmoldabilidade e compatibilidade com os materiais de moldagem. A maioria das ceras para modelo é feita por mistura de ceras de petróleo (30 a 70%; normalmente mais de um tipo), resinas (20 a 60%, uma ou duas) e aditivos (0 a 20%) selecionados para fornecer características especiais. Dos derivados do petróleo geralmente são utilizadas a parafina e a cera microcristalina. A mistura apenas dessas ceras normalmente não apresenta consistência durante a injeção do modelo, necessitando, portanto de outros materiais. As ceras vegetais geralmente são as ceras de carnaúba e a candelilla, que apresentam boas características como por exemplo elevado ponto de fusão, baixo teor em cinzas, etc. As resinas são derivadas de fontes naturais, tais como pinheiros, petróleo, alcatrão ou produzidas com bases totalmente sintéticas. Reduzem a contração de solidificação, têm influência na resistência, rigidez e dureza das misturas de cera. Podem-se utilizar também alguns aditivos. Os mais comuns são o polietileno, EVA (etileno vinil acetato) e ceras sintéticas, os quais apresentam características próprias e influem de maneira diversa nas misturas de cera. Normalmente sua função principal é melhorar as características superficiais dos modelos, tais como resistência e rigidez e controle dimensional – minimizam a cavitação na superfície, causada pela contração de solidificação (HORTON, 1998).



### 3.2 Cascas Cerâmicas

A técnica de produção do molde cerâmico em casca envolve a imersão de todo o cacho de modelos de cera na lama cerâmica, escoamento do excesso de lama e cobertura com grãos finos de estucagem. Após secagem, este procedimento é repetido várias vezes, utilizando-se grãos progressivamente maiores até formação de uma casca refratária suficientemente forte para resistir aos esforços de saída do material termoplástico (cera) sob ação do calor e entrada do metal líquido, suportando-o até completa solidificação (HORTON, 1998). A Figura 3.4 ilustra o vazamento da casca cerâmica.



Figura 3.4 – Vazamento de casca cerâmica – processo de fundição de precisão  
Acervo: PDI – SENAI/CETEF (1998).

Nos próximos itens descrevem-se dois procedimentos anteriores ao início do processamento da casca, considerados importantes para definição da qualidade do molde, que são a preparação dos cachos de cera e o processamento da lama cerâmica.

#### 3.2.1 Preparação dos cachos de cera

Antes de iniciar a produção da casca, os cachos de cera são submetidos a uma limpeza para remoção do lubrificante, utilizado na etapa de produção do modelo, e

algum outro tipo de resíduo que possa dificultar a aderência da lama sobre a cera (HORTON, 1998).

A limpeza é realizada através da lavagem dos cachos em uma solução adequada. Esta solução pode ser, por exemplo, água com um agente de molhamento, um solvente que não ataque a cera ou uma mistura de solvente que seja capaz de produzir um ataque fino e uniforme e promover a aderência da lama sem afetar a superfície do fundido. Uma lavagem adicional pode ser realizada para remoção do agente de limpeza (HORTON, 1998).

Geralmente o cacho lavado deve estar seco antes de se iniciar sua imersão na lama cerâmica. A secagem produz um efeito de resfriamento, que pode causar contrações indesejáveis às dimensões do modelo. Portanto, os cachos devem permanecer secando até retornarem à temperatura ambiente (HORTON, 1998).

Como existem desengraxantes para a limpeza do cacho que são à base de álcool, é importante garantir que não haja resíduos de álcool sobre o cacho durante a imersão, pois quando em contato com o álcool a lama apresenta o fenômeno denominado por gelificação, indesejável quando as lamas estão nos tanques de imersão (ARTZ, 1987).

### **3.2.2 Processamento da lama cerâmica**

As lamas são preparadas através da adição do pó refratário ao aglomerante líquido, usando agitação suficiente para dissolver os grumos, “molhar” completamente e dispersar o pó (HORTON, 1998).

No início da preparação a viscosidade é normalmente muito alta (devido ao ar arrastado durante o despejo do pó refratário e à ausência de molhamento das partículas). À medida que a lama continua sendo misturada, o pó refratário é “molhado” reduzindo a viscosidade. A viscosidade aproxima-se assintoticamente a um valor estável conforme mostrado na Figura 3.5. 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) (HORTON, 1998; BIJVOET, 2003).



Figura 3.5 – Tempo de estabilização da viscosidade (BIJVOET, 2003).

Além dos procedimentos de preparação, o tempo necessário para a estabilização depende de outros fatores que incluem o tipo de equipamento de mistura, a quantidade e o tipo de adições, e a composição da lama (BIJVOET, 2003).

Existem diversos tipos de equipamentos que podem ser utilizados para misturar uma lama. Os mais comuns são: tambor horizontal giratório sobre rolos (aplicado para preparação de lamas primárias); caçamba vertical rotativa (utilizada também para a imersão dos cachos de modelos) e caçamba estacionária com unidade propulsora (aplicada para preparação rápida de lamas) (BIJVOET, 2003).

Ressalta-se que as lamas primárias são as lamas preparadas para serem utilizadas nos revestimentos primários, ou seja, nas primeiras camadas sendo comumente duas. (TREMARIN, 2011; GENERAL ELECTRIC COMPANY, 1981).

O tempo para estabilizar a lama depende também da quantidade e do tipo de adição. Quando somente líquidos são adicionados à lama, o tempo de estabilização é relativamente curto, pois líquidos se misturam com relativa facilidade. Se partículas refratárias forem necessárias para aumentar a viscosidade, o tempo de estabilização será maior, pois é necessário que cada partícula refratária seja molhada suficientemente e que o ar seja removido. Portanto, ao preparar uma mistura recomenda-se obter a viscosidade em valores iguais ou acima do desejado. Neste

caso o ajuste para a viscosidade desejada será realizado apenas com adição de líquidos (com aglomerante ou com água destilada) (BIJVOET, 2003).

As composições de lamas de cada fundição são específicas, ou seja, variam de uma empresa para outra. Portanto, não é viável determinar um tempo para estabilizar a lama após uma mistura. O ponto fundamental é medir a viscosidade frequentemente e determinar quando ocorre a estabilização (vide Figura 3.5) (BIJVOET, 2003).

Geralmente, as lamas primárias possuem maiores teores de partículas refratárias, suas partículas são mais finas e provavelmente levam mais tempo para estabilizar que as lamas secundárias de reforço da casca (BIJVOET, 2003). A Tabela III.1 exemplifica os constituintes de lama primária e secundária à base de água.

Tabela III.1 – Composições típicas de lamas primária e secundária  
(JONES et al, 2007).

Material	Lama	
	Primária	Secundária
<b>Aglomerante</b>	Sílica coloidal 26%	Sílica Coloidal 22%
<b>Antiespumante<sup>#</sup></b>	0,5% do peso de Aglomerante	n.a.*
<b>Tensoativo<sup>#</sup></b>	0,3% do peso de Aglomerante	n.a.*
<b>Polímero</b>	6%	8%
<b>Refratário</b>	75% de Zirconita 200#; 25% Mulita200#	Mulita 200#
<b>Relação Refratário/líquidos</b>	77%	57%

*# especificado pelo fornecedor do aglomerante*

*\* n.a. – não aplicável*

### 3.2.3 Processamento da casca cerâmica

O cacho de cera, limpo e acondicionado na sala de lama com controle de temperatura e umidade, deve ser mergulhado na lama e girado, manipulando-o de tal forma a produzir um recobrimento uniforme. A seguir, aplicam-se as partículas de estuco, através de um chuveiro de areia ou da imersão do cacho em leite fluidizado. No chuveiro, as partículas caem sobre o cacho. No leite fluidizado, as partículas comportam-se como um líquido em ebulição devido à ação do ar pressurizado que passa por uma placa porosa, ou por pinos ejetores localizados no fundo do tanque deste leite (HORTON, 1998).

Jones et al (2007) estudaram as diferenças fundamentais na microestrutura e nas propriedades mecânicas de cascas cerâmicas com estucos obtidos em leite fluidizado e em chuveiro. A aplicação do estuco através da técnica de leite fluidizado mostrou uma tendência das partículas a ficarem paralelas à superfície da cerâmica enquanto com a técnica de chuveiramento, as partículas de estuco apresentaram uma distribuição mais desordenada e com maior penetração na camada de lama. O chuveiramento resultou em uma casca mais fina, tanto em amostras de barras (planas) quanto em amostras em formato de cunha (arestas). Provavelmente, a maior velocidade das partículas do chuveiro proporciona maior energia cinética, provocando maior afundamento das partículas de estuco sobre a camada de lama. Segundo os autores, ao reduzir a altura de aplicação das partículas de estuco - de 1m para 0,1m - a velocidade de aplicação reduz de 4,4m/s para 1,8m/s e provoca um aumento de espessura de 3,2mm para 5,0mm.

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 reproduzir recobrimentos mais uniformes. Em geral, a imersão é feita ao ar. Porém, o uso de vácuo é muito eficaz para peças com cavidades estreitas e para eliminar bolhas de ar (HORTON, 1998).

Geralmente as primeiras lamas contêm pó refratário mais fino e as partículas de estucagem da primeira camada também são menores que as partículas das camadas de reforço. Estas características proporcionam um molde com superfície interna muito

lisa e 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, podendo variar de 5 a mais de 15 camadas. Para a maioria das aplicações, este número situa-se entre 6 e 9. A espessura da casca varia normalmente de 5 a 16mm (HORTON, 1998).

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 além do agente aglomerante, o qual propicia a resistência da estrutura, alguns aditivos (HORTON, 1998).

O refratário da lama primária é um dos componentes mais importantes da casca, pois não deve reagir com o aglomerante da lama nem com a liga a ser vazada e deve contribuir para o acabamento superficial da peça (CUI et al, 2001 citado por SIDHU et al, 2008).

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. Uma técnica alternativa é o uso de amônia para obter a gelificação química, sendo muito comum quando o aglomerante é o 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 sequência alternada de lamas. Cabines ou túneis para secagem são mais comuns em sistemas de cascas preparadas com lamas à base de silicato de etila e na presença de amônia (HORTON, 1998).

Os materiais utilizados na formulação da casca suportam o metal fundido a altas temperaturas (cerca de 1650°C para aços) e eles devem ser totalmente inertes, para evitar reações entre metal e molde. As partículas de estuco impedem o escoamento da lama, melhoram a aglomeração entre as camadas, contribuem na prevenção de trincas e constituem a espessura mais rapidamente (HORTON, 1998, BIDWELL, 1997).

A camada de estuco minimiza as tensões de secagem dos recobrimentos de lama, através de um número maior de pontos de concentração de tensão, os quais distribuem e reduzem a tensão localizada. Além disso, a rugosidade da camada de estuco facilita a aderência do recobrimento de lama seguinte sobre a camada anterior. O aumento gradativo do tamanho das partículas de estuco, à medida que aumentam os recobrimentos, visa ao aumento da permeabilidade e da espessura da casca (JONES et al, 2007).

A espessura da casca aumenta com o aumento do tamanho de partículas da estucagem e também com o aumento da viscosidade da lama (NILES, 2000).

A última camada, denominada como camada de vedação, é normalmente deixada sem estuco para evitar perdas de partículas da superfície do molde, as quais podem cair dentro da autoclave ou no interior do molde, e conseqüentemente causarem contaminação da cera durante a deceragem, prejudicando a recuperação da mesma, ou inclusões na peça fundida. Essa camada de vedação proporciona uma maior aderência durante o transporte da casca, principalmente quando aquecida (HENDRICKS et al, 2002).

A contração/expansão térmica da cera durante a secagem pode promover o aparecimento de trincas na casca. Se a secagem for muito rápida, o efeito de resfriamento causa a contração do modelo de cera enquanto o recobrimento ainda está molhado e solto. Quando o recobrimento ainda está se contraindo e desenvolvendo maior resistência, a cera começa a expandir-se. Isto provavelmente causará trincas na casca. Portanto, a temperatura e umidade são fatores críticos para um recobrimento consistente e uniforme do modelo de cera. A umidade recomendada, para o ambiente contendo as lamas à base de água com sílica coloidal, deve ser maior que 40%. Para condições normais, recomenda-se umidade de 50% como ideal. Um ponto essencial é que a diferença de temperatura entre a cera e o ambiente não seja muito grande. Experiências indicam uma variação máxima de 4 a 6°C (HORTON, 1998; SIDHU et al, 2008; ARTZ, 1987). Para a umidade relativa é recomendado valores entre 45 e 60% (ARTZ, 1987).

Os materiais utilizados para a produção da casca (lama e estuco) são refratários, aglomerantes, agentes de molhamento, antiespumantes e outros aditivos.

Estes materiais, principalmente o aglomerante e os refratários, exercem função vital na produção de fundidos, afetando diretamente a qualidade final, integridade e custo da peça metálica fundida (HENDRICKS e HSU, 1991).

Os refratários normalmente utilizados na lama e/ou estucagem são: sílica eletrofundida; zirconita; vários tipos de silicatos de alumínio e outros refratários patenteados (HENDRICKS e HSU, 1991). A maioria deles possui sílica em sua composição, por exemplo, a própria sílica eletrofundida e a zirconita (silicato de zircônio), além dos vários silicatos de alumínio compostos por mulita e geralmente por sílica. Esses três tipos são usados em diversas combinações para a composição das cascas cerâmicas. A alumina apresenta aplicação para superligas e sua utilização tem sido ampliada com o crescimento dos processos de solidificação direcional. A alumina é geralmente utilizada para a produção de moldes de peças de alto valor agregado, devido ao custo mais elevado. Sílica, zirconita, silicatos de alumínio e a própria alumina são utilizados como refratários tanto para lama quanto para estucagem. A utilização da zirconita na estucagem está geralmente limitada aos recobrimentos primários porque não ocorre em tamanhos maiores o suficiente para estucagem de camadas secundárias. É o refratário mais comumente usado em lamas primárias por apresentar baixa reatividade com a maioria dos metais e ligas (HORTON, 1998; CERAMICS TESTING GUIDEBOOK, 2005). A Tabela III.2 apresenta as propriedades desses materiais e a Figura 3.6 mostra suas respectivas curvas de expansão térmica (HORTON, 1998).

Outros refratários, tais como grafite, zircônia ( $ZrO_2$ ), e Ytria ( $Y_2O_3$ ), foram sugeridos para uso com ligas reativas. Outros materiais foram também propostos para objetivos específicos (HORTON, 1998).



Tabela III.2 – Composição e propriedades típicas de refratários utilizados em fundição de precisão (dados para comparação; não se tratam de especificações, e não podem descrever produtos comerciais específicos) - (HORTON, 1998).

Material Refratário	Composição	Estrutura Cristalina	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) *	Lixiviação **	T <sub>f</sub> (° C) ***	pH	Cor	
<b>Silicatos de Alumínio</b> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %)	42	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -53SiO <sub>2</sub>	Mista	2,4-2,5	Baixa	---	6,5-7,8	Cinza
	47	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -49SiO <sub>2</sub>	Mista	2,5-2,6	Baixa	---	6,5-7,8	Cinza
	60	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -36SiO <sub>2</sub>	Mista	2,7-2,8	Baixa	---	6,5-7,8	Cinza
	70	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -25SiO <sub>2</sub>	Mista	2,8-2,9	Baixa	---	6,5-7,8	Cinza
	73	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -22SiO <sub>2</sub>	Mista	2,8-2,9	Baixa	---	6,5-7,8	Cinza
<b>Alumina</b>	Mín. 99% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Trigonal	4,0	Baixa	2040	8,5-8,9	Branca	
<b>Sílica fundida</b>	Mín. 99,5% SiO <sub>2</sub>	Típica: 97% <sup>†</sup> amorfa	2,2	Boa	1710	6,0-7,5	Branca	
<b>Sílica – quartzo</b>	99,5% SiO <sub>2</sub>	Hexagonal	2,6	Boa	1710	6,4-7,5	Branca	
<b>Zirconita</b>	Mín. 97% ZrSiO <sub>4</sub>	Tetragonal	4,5	Moderada	2550	4,7-7,0	Branca	

\*  $\rho$  = Densidade teórica aproximada.

\*\* Lixiviação = Dissolução; sendo Baixa = ligeira reação em meios alcalinos concentrados aquecidos; Boa = solúvel em meios alcalinos concentrados aquecidos ou ácidos fluorídricos; Moderada = reage com soluções alcalinas aquecidas.

\*\*\* T<sub>f</sub> = Ponto de Fusão.

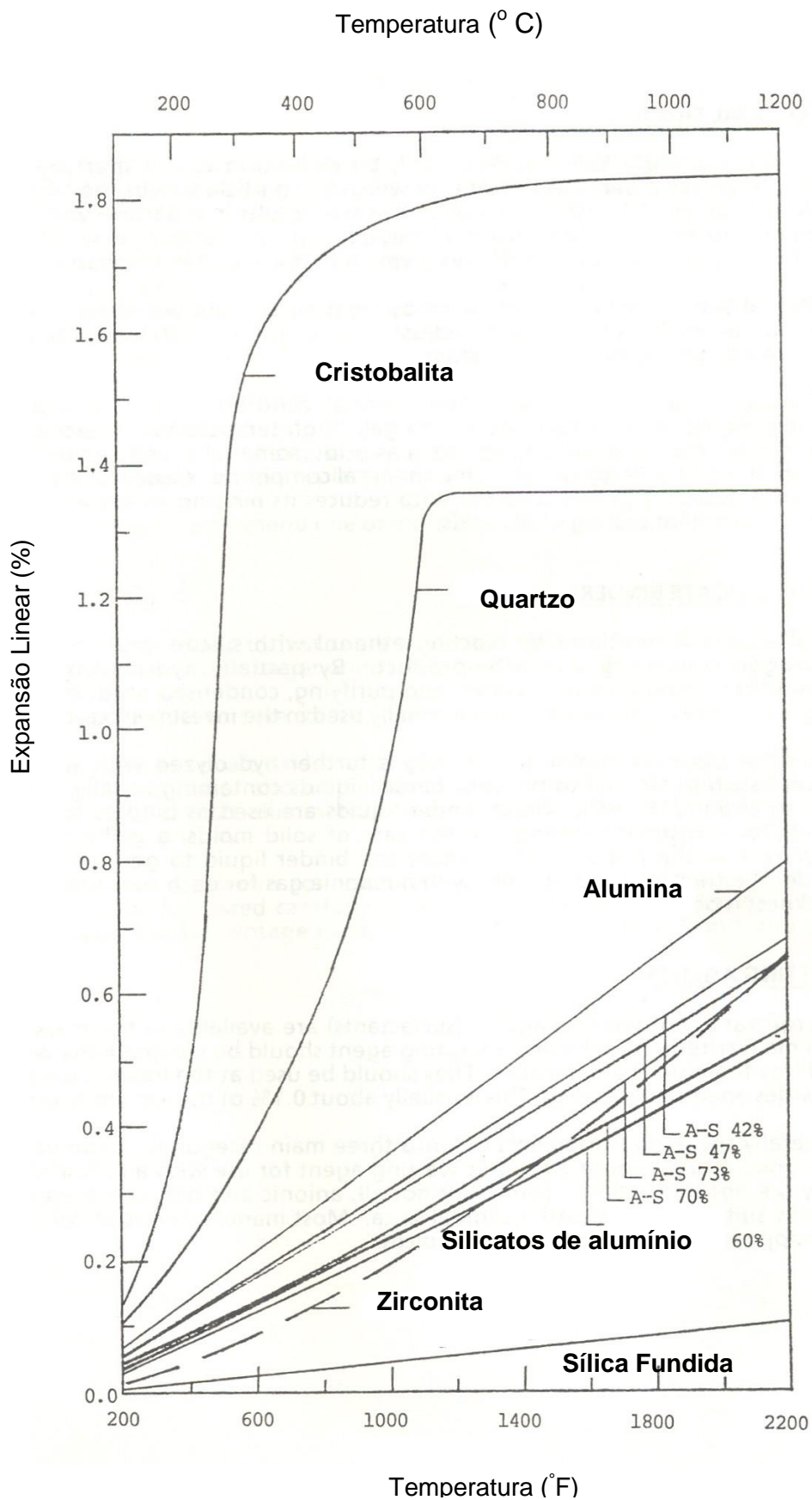


Figura 3.6 - Expansão térmica linear de alguns refratários comuns para fundição de precisão (HORTON, 1998).

Os aglomerantes na lama podem ser ácidos ou básicos. As estabilidades ocorrem em pH 2 ou 10 e existem diversos fatores que podem interferir no pH da lama. Os aglomerantes normalmente utilizados são o silicato de etila ou a sílica coloidal (ARTZ, 1987, CERAMICS TESTING GUIDEBOOK, 2005).

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 geralmente em torno de 30% em peso. Sob 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 compostos orgânicos reduzem a habilidade de aglomeração da sílica coloidal, resultando em cascas cerâmicas frágeis (CERAMICS TESTING GUIDEBOOK, 2005). A tendência de utilização de lamas à base de água é crescente, sendo apresentada no item 3.2.4 uma descrição detalhada sobre a sílica coloidal, objeto de estudo neste trabalho.

O silicato de etila é produzido através da reação do tetracloreto de silício com álcool etílico, gerando gás cloreto de hidrogênio como subproduto. Através da hidrólise parcial e purificação do ortossilicato de tetraetila obtém-se um produto condensado contendo 40% de  $\text{SiO}_2$ . Posteriormente, o silicato de etila é hidrolisado com água, ácido e um solvente, por exemplo, o álcool, para produzir líquidos ligantes contendo geralmente de 10 a 25% de  $\text{SiO}_2$ . Então, estes líquidos podem ser utilizados na fundição de precisão como aglomerantes para moldes sólidos ou casca cerâmica. O processo de aglomeração é promovido pela secagem (concentração) ou pela adição de um álcali, tal como a amônia. No caso de moldes sólidos, um agente gelificante é geralmente utilizado (CERAMICS TESTING GUIDEBOOK, 2005; HORTON, 1998).

O tempo de secagem de uma lama de silicato de etila à base de álcool é bem menor que o tempo de secagem de uma lama produzida com sílica coloidal. Entretanto, o

silicato de etila apresenta riscos ambientais, possibilidade de incêndios e geralmente possui custo elevado. As lamas com silicato de etila são rapidamente gelificadas pela exposição a uma atmosfera de amônia, o que permite menor tempo de secagem devido à alta volatilidade do álcool (HORTON, 1998).

Outros tipos de aglomerantes são: Soluções líquidas de silicato de sódio (características: menor custo; ligação forte e vítrea; não resistem à atmosfera de vapor da autoclave e apresentam baixa refratariedade, o que limita sua utilização) que têm encontrado algumas aplicações em conjunto com a sílica coloidal ou com o silicato de etila; Aglomerantes híbridos, desenvolvidos visando a uma combinação de vantagens do silicato de sódio e da sílica coloidal, cujo resultado apresenta propriedades desejáveis; Aglomerantes à base de alumina ou zircônia coloidal, desenvolvidos para os processos de solidificação direcional, onde temperaturas elevadas e superligas mais reativas são utilizadas. Entretanto, suas propriedades de aglomeração à temperatura ambiente são inferiores às da sílica coloidal (HORTON, 1998).

Os agentes de molhamento, também denominados por surfactantes ou tensoativos, reduzem a tensão superficial da lama e permitem que esta “molhe” os cachos de cera mais facilmente. Os resíduos das etapas de injeção e montagem deverão ser previamente removidos para facilitar o recobrimento da lama sobre a cera. Esses agentes devem ser escolhidos segundo os critérios de compatibilidade com o aglomerante e de tendência a formar espumas no topo da lama. Visando a minimizar seus efeitos desfavoráveis no sistema de lama, deve-se adicionar a mínima quantidade de surfactantes, necessária para o molhamento (CERAMICS TESTING GUIDEBOOK, 2005; BERGNA e ROBERTS, 2006).

Essas concentrações são normalmente próximas de 0,1% em peso do ligante. Os tensoativos são geralmente divididos em três categorias, sendo catiônicos, aniônicos ou não iônicos. O agente catiônico nunca deve ser usado com a sílica coloidal, pois existe incompatibilidade (CERAMICS TESTING GUIDEBOOK, 2005).

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, o que impossibilita um recobrimento uniforme, podendo causar defeitos nas peças metálicas. A introdução de agente de molhamento, conforme comentado, também aumenta a tendência a formar espumas. Os antiespumantes reduzem a resistência das bolhas de ar, levando à sua fragmentação bem como ao escapamento da lama. Como eles 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 e 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, 1998; CERAMICS TESTING GUIDEBOOK, 2005).

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 típicos nucleantes usados em lamas primárias. As quantidades normalmente utilizadas variam entre 0,5 e 10% do peso da lama (HORTON, 1998; CERAMICS TESTING GUIDEBOOK, 2005).

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

Existem testes simples para os aditivos que incluem a verificação da cor e odor, o acompanhamento do pH da lama e o teste de tendência à gelificação (CERAMICS TESTING GUIDEBOOK, 2005).

Outros aditivos podem ser usados para melhorar a resistência e permeabilidade da casca. Os aditivos que conferem resistência a verde para a casca geralmente são materiais orgânicos formadores de filme suspenso em água (uma espécie de “látex”). Eles melhoram a habilidade de recobrimento da lama, a resistência a verde da casca e/ou a tornam menos frágil, contribuindo com um pequeno grau de plasticidade ao sistema cerâmico caracterizado pela fragilidade. Geralmente estes materiais apresentam o efeito contrário na resistência da casca sinterizada, porque se queimam juntamente com os resíduos de cera; no entanto a porosidade maior aumenta a

permeabilidade da casca. Estes aditivos são geralmente usados em baixos teores (cerca de 1 a 3%) (CERAMICS TESTING GUIDEBOOK, 2005). O látex 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 (LEONARDO, 2005).

Acetatos de vinila têm sido adicionados ao aglomerante sílica coloidal e pós de cera e de madeira adicionados ao aglomerante silicato de etila. Acetatos adicionados em quantidades equivalentes a 2, 4 e 8% 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 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, 1998; LEONARDO, 2005).

A introdução de fibras na lama cerâmica também tem sido investigada (YUAN et al, 2005; BRASCOMB, 2002). Yuan et al (2005) estudaram cascas cerâmicas com fibras de *nylon* visando ao 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). Brascomb (2006) estudou composições de cascas contendo sílica coloidal na concentração de 35% e misturas de fibras e pó de sílica eletrofundida, bem como o uso de polímeros altamente absorventes na estucagem visando à redução de tempo de processamento. Ciclos de processamento podem ser reduzidos para apenas um dia com o uso desses polímeros na estucagem. Jones (2009) também estudou e patenteou polímeros altamente absorventes.

No item 3.2.4 há uma abordagem sobre aglomerantes melhorados, os quais têm apresentado vantagens às propriedades de resistência e permeabilidade da casca a verde, bem como permeabilidade da casca sinterizada, sem afetar muito sua resistência a quente.

### 3.2.4 A Sílica Coloidal

Atualmente a sílica coloidal é considerada um excelente aglomerante estando sua principal desvantagem associada ao fato de ser uma lama a base de água porque torna a secagem lenta, especialmente em cavidades inacessíveis e regiões internas (HORTON, 1998).

A sílica coloidal possui duas funções no processamento da casca. Como ela é um líquido de baixa viscosidade, é usada como veículo para escoamento da lama e formação de um filme liso sobre os detalhes do modelo de cera. Quando a água evapora durante a secagem, a sílica age como aglomerante, ligando as partículas (BERGNA e ROBERTS, 2006).

O conhecimento sobre a sílica coloidal proporciona embasamento para se determinar as melhores condições de preparação das lamas, os procedimentos na sala de imersões e os testes de qualidade para garantir maior vida útil da lama e melhor desempenho do aglomerante (ROBERTS, 1989).

As preparações comerciais de sílica coloidal são baseadas na combinação de silicato de sódio e uma resina de troca iônica. Resinas de troca iônica, como o próprio nome indica, causam a troca de posições de um ou mais íons da solução com a resina de troca. Um redutor de dureza da água é um exemplo típico. Em um “*softener*”, ou redutor, os íons de água “dura”, assim como cálcio e magnésio se unem à resina redutora da dureza e liberam íons de sódio que ocupam seus lugares na água.

A resina de troca iônica usada para produzir a sílica coloidal remove íons de sódio do silicato de sódio e os substitui por íons ácidos de hidrogênio (ROBERTS, 1989).

A sílica coloidal é produzida pela remoção de sódio do silicato de sódio através da troca iônica. Esse produto consiste de uma dispersão de partículas virtualmente esféricas em água. A dispersão é estabilizada por uma carga iônica que causa repulsão entre as partículas, evitando que aglomere. O íon estabilizante é geralmente o sódio (até 0,6%), embora amônia também possa ser utilizada. Em ambos, o produto é alcalino. A sílica coloidal pode também ser estabilizada em pH ácido, mas estes produtos não são muito utilizados. O tipo mais usado é o sódio estabilizado com sílica

no teor de 30% e um tamanho médio de partículas de 7 a 12nm. São utilizadas tanto no teor de 30% quanto diluídas com água destilada para reduzir esse teor até 18 %.

A Figura 3.7 mostra uma representação da polimerização de duas moléculas de ácido silícico. Esta polimerização pode continuar até que todos os quatro grupos de OH sejam ligados a cada silício. Como o ácido silícico é tetraédrico as partículas resultantes crescem em três dimensões. Isto significa que as partículas se desenvolvem de forma aproximada a uma esfera e não como placas planas ou longas cadeias.

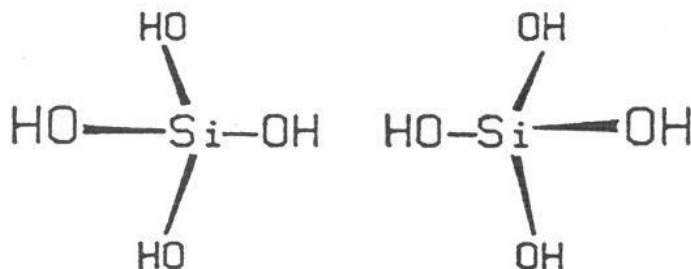


Figura 3.7 – Polimerização do ácido silícico (ROBERTS, 1989).

As partículas de sílica coloidal são amorfas e sua estrutura interior é semelhante à da sílica eletrofundida e por isso apresenta propriedades também semelhantes, tais como: densidade e coeficiente de expansão. Por outro lado, as características de superfície da sílica coloidal são muito diferentes. As partículas de sílica coloidal são muito menores, o que lhes proporciona a capacidade de ser um bom aglomerante (ROBERTS, 1989).

A Figura 3.8 mostra a representação de uma partícula de sílica coloidal. Durante a polimerização, algum álcali (base) é adicionado para produzir uma carga na superfície da partícula. Estas cargas causam a repulsão entre elas, como mostrado na Figura 3.9. Sem estas cargas, as partículas iriam colidir e aglomerar irreversivelmente. O resultado seria a rápida gelificação. Portanto, uma alcalinidade relativamente elevada é necessária para manter um sistema estável de sílica coloidal.



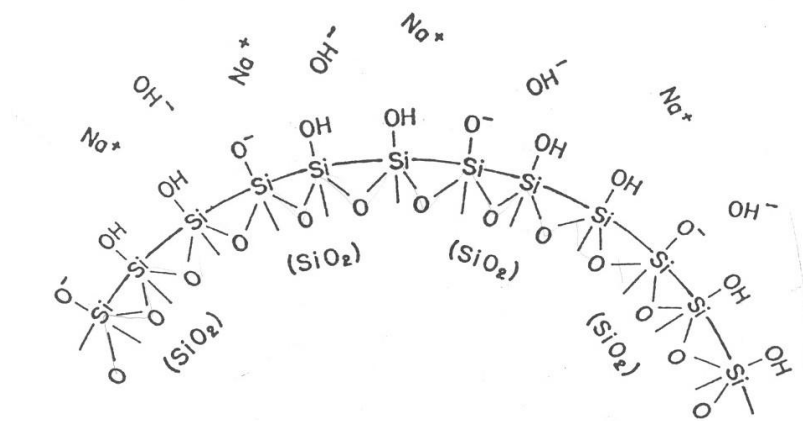


Figura 3.8 – Partícula de sílica coloidal (ROBERTS, 1989).

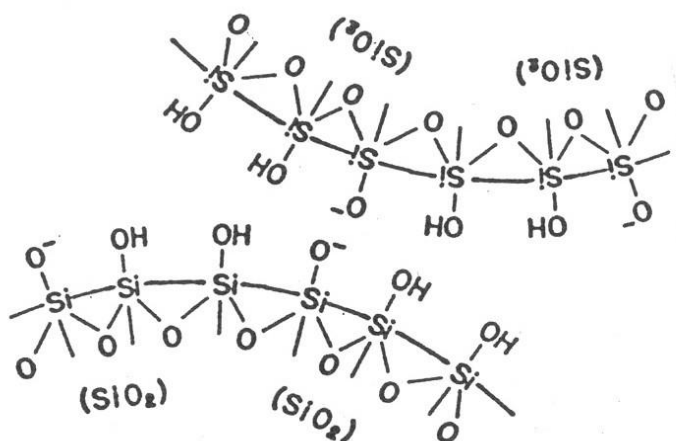


Figura 3.9 – Repulsão entre partículas de sílica coloidal (ROBERTS, 1989).

A acidez e alcalinidade de um sistema são medidas através do pH. Sistemas que estão abaixo do pH 7 são considerados ácidos (quanto mais baixo o pH, mais forte é a acidez do meio), enquanto valores acima de 7 são considerados básicos ou alcalinos (quanto maior o valor, mais básico é o meio). Em um pH 7, denomina-se o sistema como neutro. A escala de pH é uma escala logarítmica (ROBERTS, 1989).

O pH é definido como o logaritmo negativo da concentração hidrogeniônica representado por:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad (3.1)$$

Portanto, se uma solução apresenta uma concentração molar hidrogeniônica por litro de  $10^{-10}$  mol/l, seu pH é 10. Se o expoente do logaritmo for negativo, o pH será positivo. Quando a concentração molar hidrogeniônica da solução for elevada, o valor do pH será baixo e vice-versa. A sigla pOH é o símbolo para potencial hidroxiliônico e é representada por

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \quad (3.2)$$

Os valores de pH e pOH somados resultam em 14 (RUSSEL, 1994). Logo, em geral, quanto menor for o pH, maior será o pOH, indicando uma menor concentração de íons  $\text{OH}^-$ .

Observando-se o pH desta forma, pode-se entender porque o seu controle é tão importante. A variação no pH de 10 para 9,7 significa que há somente metade de grupos  $\text{OH}^-$  (ROBERTS, 1989).

O número de cargas é dependente do número de  $\text{OH}^-$  presentes. Portanto, se o pH é reduzido, o número de oxigênios carregados na superfície de cada partícula diminui. Como a carga diminui, as forças repulsivas, mantenedoras de partículas dispersas, reduzem e as partículas tornam-se propensas a colidirem e se aglomerarem. Iniciada esta aglomeração, ela é geralmente irreversível. Se ela progride, aumentará cada vez mais a quantidade das partículas unidas, reduzindo a capacidade de aglomeração posterior.

A superfície da sílica coloidal é quimicamente ativa, possuindo centenas de grupos Si-O-H sendo propensa à aglomeração. Em cada partícula de sílica coloidal de 7nm existem aproximadamente 800 desses grupos quimicamente ativos em sua superfície, os quais não estão presentes na sílica eletrofundida que foi sinterizada e triturada (ROBERTS, 1989).

A Figura 3.9 mostrou um par de partículas coloidais repelindo-se devido à carga nas respectivas superfícies. A aglomeração dessas partículas, visando ao processamento da casca, pode então ser obtida através da redução ou eliminação de carga na superfície, tal que elas comecem a colidir e aglomerar. Através da evaporação da água, pode-se também levar as partículas a se aproximarem cada vez mais, até que

deverão colidir. Quando a água evapora a concentração de sílica aumenta e o volume do sistema diminui (BERGNA e ROBERTS, 2006; ROBERTS, 1989).

Quanto menor for o tamanho das partículas de sílica coloidal, menor será a concentração onde gelificarão naturalmente. A tabela III.3 mostra as concentrações aproximadas para gelificação de diversos tamanhos de partículas. A concentração de produção deve ser significativamente mais baixa que o ponto de gelificação natural (ROBERTS, 1989).

Tabela III.3 – Concentrações para gelificação (ROBERTS, 1989).

<b>Tamanho de Partícula (nm)</b>	<b>Concentração para Gelificação</b>	<b>Concentração máxima de produção</b>
5	18-20%	15%
7	33-36%	30%
12	45-50%	40%
22	55-60%	50%

A Figura 3.10 ilustra uma série típica de eventos na lama. Primeiramente os grãos refratários, que são enormes se comparados às partículas de sílica coloidal, estão separados pelo aglomerante (ROBERTS, 1989). A evaporação da água causa tensões superficiais que forçam as partículas refratárias e as partículas do aglomerante a se aproximar cada vez mais. Isto proporciona naturalmente a pressão necessária para ocorrer um “travamento” entre as partículas. Os refratários são forçados a ficar os mais próximos possíveis. É neste ponto que se deseja que a sílica coloidal gelifique e reforce todos os pontos de contato entre as partículas refratárias (ROBERTS, 1989).

Se a gelificação ocorrer antes que os grãos refratários sejam forçados a um contato próximo, as seções espessas do gel de sílica trincarão na secagem posterior, deixando pontos fracos, exemplificados na Figura 3.11. Se a quantidade de partículas de sílica coloidal presentes não for suficiente para gelificar quando as partículas refratárias estiverem em contato próximo, algumas áreas podem não estar suficientemente reforçadas, novamente resultando em pontos fracos como ilustrado na Figura 3.12 (ROBERTS, 1989).

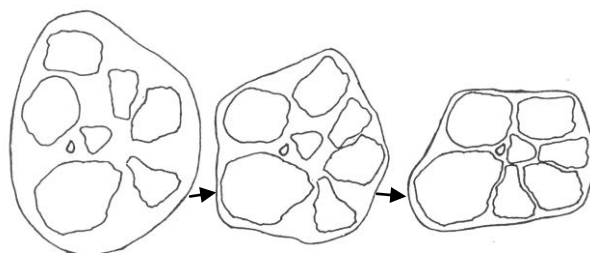


Figura 3.10 – Aproximação das partículas com a evaporação da água (ROBERTS, 1989).

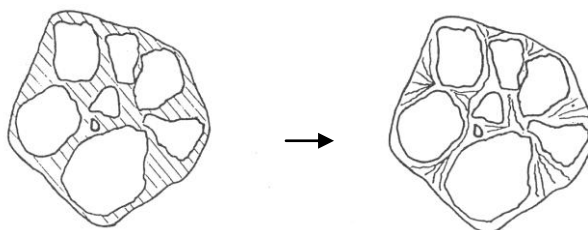


Figura 3.11 – Trincas devido à alta concentração de sílica (ROBERTS, 1989).

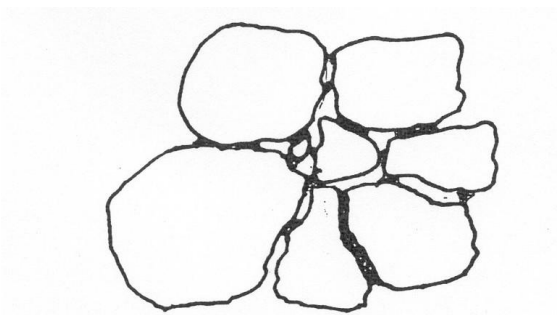


Figura 3.12 – Baixa concentração de sílica (ROBERTS, 1989).

Com base neste modelo, pode-se prever que o comportamento da resistência em função do teor de sílica estará próximo ao da curva mostrada na Figura 3.13. A uma concentração zero de aglomerante, a resistência está próxima de zero. Quando a quantidade de sólidos aglomerantes aumenta, a resistência aumenta à medida que os pontos de contato são reforçados. A partir de um determinado ponto a resistência deverá decrescer quanto maior for a distância entre os grãos refratários, separados pelas seções espessas do gel de sílica coloidal, o qual trinca e se desagrega na secagem (ROBERTS, 1989).

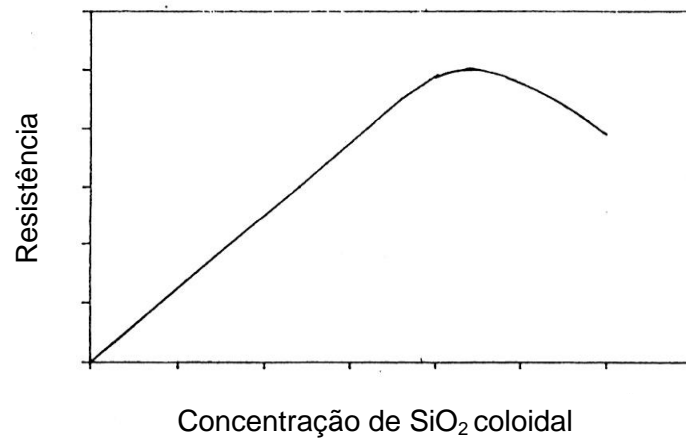


Figura 3.13 – Resistência da casca em função da concentração de sílica coloidal (ROBERTS, 1989).

Roberts (1989) realizou experimentos utilizando diferentes tamanhos de sílica coloidal. A Figura 3.14 mostra resultados para dois tamanhos de partículas usados com frequência na fundição de precisão.

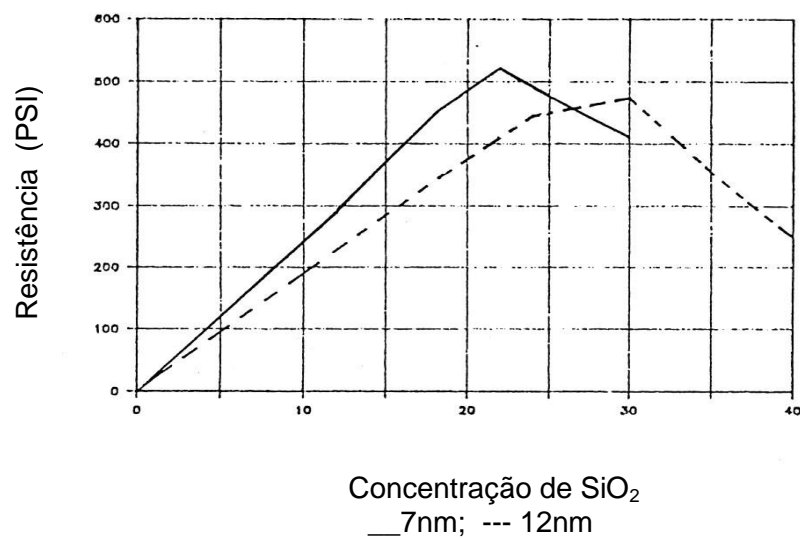


Figura 3.14 – Resistência da casca em função da concentração de sílica para diferentes tamanhos de partícula: 7 e 12nm (ROBERTS, 1989).

As partículas de 7nm apresentam resistência máxima para teores de SiO<sub>2</sub> próximos de 22%, e as partículas de 12nm para teores em torno de 30%. As partículas de 7nm gelificam a aproximadamente 35% de SiO<sub>2</sub>, enquanto as de 12nm gelificam entre 45 e 50%. Para a sílica de 12nm, é necessária maior quantidade de partículas para alcançar a concentração de gelificação. Considerando os aspectos acima citados, recomenda-se manter um pH adequado, manter a concentração de SiO<sub>2</sub> e evitar contaminantes ou aditivos que possam desestabilizar a sílica coloidal (ROBERTS, 1989).

A tabela III.4 apresenta um exemplo de um aglomerante contendo sílica coloidal à base de água.

Tabela III.4 – Especificação de aglomerante (LEONARDO et al, 2008).

<b>Propriedades</b>	<b>Especificação</b>
<b>Teor de sílica (%)</b>	30
<b>Superfície específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	300
<b>pH</b>	10,5
<b>Na<sub>2</sub>O, wt. %</b>	0,55
<b>Densidade, g/cc</b>	1,2
<b>Tamanho da partícula (nm)</b>	7,0

### **Aglomerantes melhorados**

Até pouco tempo atrás, quase todas as sílicas coloidais utilizadas para fundição de precisão eram produtos alcalinos, os quais dependem da manutenção do pH visando certa estabilidade. As lamas produzidas com aglomerantes coloidais necessitam frequentemente do monitoramento do pH e ajustes para se manterem estáveis e úteis. Mesmo com adições periódicas de álcalis, essas lamas tendem a mudar de propriedades, em parte devido às próprias adições necessárias de álcali. Apesar dos efeitos benéficos, eles também causam aumento de sais no sistema e a sílica coloidal gradativamente se torna menos estável.

Recentemente, começaram a surgir no mercado produtos melhorados contendo aditivos como, por exemplo: emulsão de látex; agentes de molhamento;

antiespumantes; dentre outros. Estes produtos foram desenvolvidos para sílicas coloidais alcalinas, e as lamas produzidas com os referidos produtos também necessitavam da manutenção de pH para manter sua estabilidade (ROBERTS, 1989).

Os primeiros sistemas de aglomerantes melhorados foram desenvolvidos para aplicações em lamas primárias, cujo aglomerante tem requisitos diferentes em relação ao *backup* (lamas secundárias). Ele deve apresentar maior estabilidade a longo prazo, devido à sua baixa rotatividade e deve proporcionar excelentes características de recobrimento. O objetivo de um aglomerante primário melhorado é reduzir defeitos de superfície tais como deformação, trincas e elevação de metal, além de promover aderência ao modelo de cera (NILES, 1995).

Nos últimos anos, foi realizado um número maior de trabalhos visando à obtenção de significativos avanços em sistemas de aglomerantes melhorados. Esta nova geração de produtos abriu caminho para outras pesquisas. Muitos produtos aglomerantes melhorados foram introduzidos no mercado. Os aglomerantes primários melhorados foram recomendados para reduzir defeitos típicos de camada primária, enquanto os aglomerantes de camadas secundárias têm proporcionado processamentos mais rápidos e resistências maiores, em relação aos sistemas com sílica coloidal padrão (NILES, 1995).

Uma composição de aglomerante para camadas secundárias patenteado reduz significativamente o tempo necessário para produzir um molde em casca cerâmica, através do aumento de resistência a verde. A composição possui fibra inorgânica (0,1 a 70% em peso), sílica coloidal (20 a 98% em peso de  $\text{SiO}_2$ ) e polímero orgânico (1 a 20% em peso). O módulo de ruptura a verde da casca com polímero e fibra é no mínimo 50% maior que o da casca sem os dois aditivos. O coeficiente de fratura (AFL) da casca a verde com polímero e fibra é no mínimo 150% maior que o da casca sem estes dois aditivos. O AFL da casca convencional (sem polímero e fibra) pode ser mantido em uma casca com 40% a menos de camadas, porém contendo polímero e fibra em sua composição (DENTSPLY INTERNATIONAL, 2004).

Os dois tipos mais comuns de polímeros usados para a elaboração de um sistema aglomerante melhorado são látex e álcool polivinílico. Estireno-butadieno, *vinyl acetate* e *styrene acrylic* estão entre os tipos de látex mais comumente usados. Vários fatores

determinam se um látex será compatível com a sílica coloidal. É importante observar o pH do látex, viscosidade, carga das partículas, gravidade específica e demais características relevantes (NILES, 1995).

Algumas conclusões obtidas por Niles (1995) são:

- Aglomerantes primários melhorados podem reduzir defeitos de superfície.
- Aglomerantes de lamelas secundárias (*backup* ou de reforço) melhorados podem promover aumento da resistência a verde e reduzir o tempo de processamento entre camadas.
- Alguns sistemas aglomerantes melhorados podem operar a uma faixa extensa de teores de sílica e polímeros dependendo dos requisitos.
- Sistemas de aglomerantes melhorados permitem às fundições operarem sob uma faixa mais extensa de condições (umidade, temperatura, circulação de ar, etc.) que sílicas coloidais tradicionais.
- O custo inicial de um sistema aglomerante melhorado é maior que o sistema coloidal típico. Entretanto, isto é vantajoso devido às economias de custo que são percebidas através do processamento mais rápido e pela redução de defeitos de fundidos causados por trincas nas cascas e penetração de metal. Pode-se ainda eliminar cautelosamente, algumas camadas.
- Novos desenvolvimentos estão sendo feitos visando à maior vida útil para as lamelas.

Jones (2006) realizou testes com um polímero superabsorvente adicionado na estucagem. Esse polímero libera a água absorvida somente acima de 300°C, o que ocorrerá na etapa de sinterização da casca cerâmica, garantido resistência a verde elevada para o produto e redução do tempo de processamento para aproximadamente 60 minutos entre a primeira camada de lama e a deceragem. Jones (2009) registrou um material formador de gel – *gel-forming* – que é depositado sobre a camada de recobrimento de lama e logo após o contato com esta camada, a umidade é absorvida pelo material formador de gel, causando a gelificação imediata do aglomerante à base de sílica coloidal e conseqüentemente, eliminando a etapa de secagem.



### 3.2.5 Parâmetros de controle do processo

Durante a produção da casca cerâmica é necessário desenvolver controles visando ao alcance de propriedades como: resistência a verde, resistência da casca sinterizada, permeabilidade e facilidade de remoção da casca. O molde em casca deverá suportar as tensões de manuseio, pressões de deceragem e as tensões físicas e térmicas provocadas pelo metal durante o vazamento.

A qualidade da casca depende das lamas e do processo pelo qual elas são preparadas (BIJVOET, 2003).

Os controles recomendados para manter a qualidade da lama estão relacionados à matéria-prima, ao equipamento de mistura da lama, aos procedimentos de fábrica e ao controle da mistura (diário e em longo prazo) (CERAMICS TESTING GUIDEBOOK, 2005). A maioria destes testes – viscosidade, densidade, teor de sólidos, gelificação, peso de placa, cor, odor, etc. - está normalizada pelo *Investment Casting Institute* (CERAMICS TESTING GUIDEBOOK, 2005) e/ou já foi descrita por diversos autores (CAPADONA, 1989; ARTZ, 1989; SCHIEFELBEIN, 1989; BIJVOET, 2003), não justificando uma descrição detalhada dos mesmos (CERAMICS TESTING GUIDEBOOK, 2005).

A redução de trincas em cascas, através de uma resistência ótima a verde requer a seleção apropriada de materiais, seguida de seu uso adequado e consistente, o que requer processos bem definidos e controlados (SHUKLA e JUNEJA, 2011).

Em longo prazo, a lama pode contaminar-se, gelificar parcialmente e/ou perder suas propriedades “como nova” (CAPADONA, 1989). A elevação do teor de sólidos do aglomerante é causada pela evaporação da água da lama, o que afeta diretamente a sua vida útil. A prática mais importante de longo prazo é substituir a água evaporada do aglomerante por água destilada ou deionizada. Este procedimento conservará a razão do aglomerante sílica coloidal com a água em uma faixa onde a gelificação não terá início (BIJVOET, 2003; CAPADONA, 1989).

A manutenção do teor de  $\text{SiO}_2$  constante na lama é importante porque a concentração insuficiente de  $\text{SiO}_2$  leva à formação de “pontes” fracas na casca a verde, e a

concentração elevada aumenta o contato de partículas de  $\text{SiO}_2$ , levando a uma gelificação prematura (ARTZ, 1987).

Sidhu et al (2008; 2012) estudaram os efeitos da composição de lamas à base de zirconita e sílica eletrofundida, através do teste de peso de placa, que é útil para o controle do recobrimento e das características reológicas (de fluxo) da lama, sendo usado principalmente, para a primeira lama. Sidhu et al (2008) verificaram que a superfície da casca pode ser melhorada através do aumento do peso de placa, obtido com o aumento de carga refratária na lama. Estes estudos foram realizados através de cálculos de parâmetros estatísticos (método *Taguchi*), da análise da morfologia dos refratários e da superfície da primeira camada da casca por microscopia eletrônica de varredura (MEV), da identificação de fases do recobrimento de lama por difração de raios X (DRX) e da análise de rugosidade das cascas e das peças fundidas. A relação de  $0,1442\text{g/cm}^2$ , relativa à camada mais espessa e também mais lisa estudada, melhora a condição da superfície do recobrimento. O valor de  $0,1442\text{g/cm}^2$  está dentro da faixa ótima estimada entre  $0,14395$  e  $0,14805\text{g/cm}^2$  para o intervalo de confiança de 95%. Os principais fatores que contribuem para o desempenho da lama são o tamanho do refratário e a distribuição das partículas. Para testes com peças em alumínio –  $\text{Al7\%Si}$  – a rugosidade varia entre  $2,03$  e  $3,24\mu\text{m}$ . De acordo com Sidhu et al (2012), ao acrescentar sílica eletrofundida à lama primária, alcançam-se melhores resultados relativos ao peso de placa, sendo que os teores dos agentes antiespumante e tensoativo influenciam também nesse parâmetro.

### **3.2.6 Deceragem**

A remoção da cera é uma operação que frequentemente submete a casca às maiores tensões do processo, originando problemas devido à maior expansão térmica da cera do modelo em relação à dos refratários usados para os moldes. Quando o molde é aquecido para derreter a cera, este diferencial de expansão conduz a uma enorme pressão capaz de trincar e até mesmo quebrar o molde. Este problema pode ser contornado através do aquecimento extremamente rápido de fora para dentro do molde, provocando fusão rápida da camada superficial da cera antes que o restante do modelo seja aquecido apreciavelmente. Esta camada fundida irá escoar do molde ou encharcá-lo, o que proporciona espaço para acomodar a expansão quando a cera

remanescente aquecer. Extremidades abertas ou alguma perfuração são, às vezes, providenciados na casca cerâmica para aliviar a pressão da cera. Mesmo com estas técnicas, a casca é ainda submetida a algumas tensões, portanto, ela deve ser o mais resistente possível (HORTON, 1998).

Vários métodos foram desenvolvidos considerando o conceito de fusão na superfície, mas somente dois alcançaram maior aplicação: a deceragem em autoclave e o sistema de queima rápida (HORTON, 1998; BUNTROCK, 1989).

A cera tem uma alta taxa de expansão comparada à da casca, além de ser “pobre” condutor de calor. Portanto, o princípio da deceragem consiste em aquecer a superfície da cera tão rápido quanto possível para fundir sua superfície antes que o interior possa aquecer-se e expandir-se. O princípio das técnicas de deceragem por autoclave e por queima rápida é similar. Com uma carga elevada de calor, a casca conduz calor para a cera. Sendo a cera um *pobre* condutor de calor, a camada superficial da cera em contato com a casca pode alcançar sua temperatura de amolecimento antes que uma quantidade significativa de cera comece a expandir. Como a cera está restrita pela casca cerâmica, o aumento de pressão causa tensões na casca (HENDRICKS e HSU, 1991).

O método de deceragem por queima rápida, desenvolvido por Buntrock (1989) permite decerar o molde sem trincar, evita incêndios que possam ser causados pela queima da cera, permite a reciclagem da cera, permite flexibilidade de utilização e diminui o custo comparado a outros métodos de deceragem.

Na queima rápida as cascas são inseridas dentro do forno aquecido, a temperaturas entre 870 e 1095°C. O forno é geralmente equipado com um fundo aberto tal que a cera possa sair do forno assim que estiver derretida. O potencial para deterioração da cera é maior que em uma autoclave. No entanto, a cera pode ser recuperada satisfatoriamente (HORTON, 1998).

Em autoclave, a rápida entrada de calor é obtida através da elevada pressão do vapor que condensa na superfície da casca a temperaturas relativamente baixas, cerca de 165°C. A condensação libera calor latente de vaporização da água que fornece elevada quantidade de calor (HENDRICKS e HSU, 1991). O vapor é um excelente

condutor de calor em uma superfície fria porque libera calor de vaporização ao condensar-se, o que permite a transferência de grande quantidade de calor sobre a superfície da cera rapidamente, fundindo uma superfície fina (HITTNER, 1989).

Na deceragem em autoclave, o ponto mais importante é a rápida pressurização visando à fusão da cera rapidamente e conseqüentemente ao alívio de tensões causadas pela expansão da cera contra a casca (BUNTROCK, 1989).

A autoclave deve alcançar 100PSI (690kPa) em 10 segundos ou menos, para minimizar trincas de casca. Sistemas mais novos alcançam essa pressão entre 6 e 8 segundos (HITTNER, L., 1989).

A recuperação da cera é da ordem de 90 a 95% do total de cera proveniente dos cachos. Ressalta-se que modelos de poliestireno geralmente não podem ser removidos por fusão em autoclave (HORTON, 1998).

A modelagem numérica computacional tem sido uma ferramenta importante no processo de fundição de precisão. Gebelin et al (2000) aplicaram-na em algumas etapas do processo, inclusive na deceragem. O principal objetivo da modelagem na etapa de deceragem é prever o aparecimento de trincas na casca visando a alterar, se necessário, o projeto do cacho de cera. Os fenômenos a serem considerados são a expansão e o fluxo da cera, transferência de calor pelo vapor, na casca e na cera, o comportamento mecânico da casca, a vaporização/condensação do vapor e a penetração do vapor condensado na casca. Os modelos necessários se referem à transferência de calor no sistema, mudanças de estado da cera e da água (vapor/líquido) e reologia da cera.

### **3.2.7 Sinterização**

O tratamento térmico das cascas cerâmicas, denominado por queima ou sinterização, é uma etapa crítica no processamento. Devem-se obter propriedades adequadas a baixo custo e mínimo consumo de energia, visando a uma excelente qualidade da casca. O ciclo da queima, as variáveis como temperatura e tempo, o controle da

atmosfera e a distribuição do tamanho de partículas devem ser considerados na sinterização (HENDRICKS e HSU, 1991).

Tipicamente, as cascas a verde são submetidas a tratamento térmico em um forno para desenvolver a microestrutura e propriedades desejadas. Este processo pode ser subdividido em três estágios (HENDRICKS e HSU, 1991):

- Remoção de materiais orgânicos.
- Queima ou sinterização.
- Resfriamento.

As cascas cerâmicas são tratadas termicamente visando à remoção de resíduos dos materiais dos modelos, remoção dos materiais orgânicos presentes na casca, sinterização da casca e pré-aquecimento do molde à temperatura necessária para o vazamento (HORTON, 1998).

Fornos à gás são usados para queima e pré-aquecimento, exceto para moldes no processo de solidificação direcional, os quais são pré-aquecidos no forno de vazamento à indução ou com resistências. Fornos do tipo batelada e contínuo são os mais comuns (HORTON, 1998).

As temperaturas de pré-aquecimento variam em uma extensa faixa, acima ou abaixo da temperatura de sinterização, dependendo da configuração e da liga a ser vazada. Faixas comuns são (HORTON, 1998):

- 150 a 540°C para ligas de alumínio.
- 425 a 650°C para várias ligas à base de cobre.
- 870 a 1095°C para aços e superligas.
- Acima da temperatura "liquidus" da liga a ser vazada, no processo de solidificação direcional.

O termo sinterização é geralmente usado para descrever a consolidação do material da casca durante o tratamento térmico. A consolidação significa que partículas dentro da casca se reuniram em um agregado com determinada resistência. Na sinterização é comum considerar que a contração e a densificação ocorreram. Entretanto, nem sempre ocorre densificação na casca cerâmica (HENDRICKS e HSU, 1991).

Em geral, a sinterização em uma casca cerâmica não se inicia até que a temperatura exceda valores situados entre a metade e dois terços da temperatura de fusão dos refratários. Esta temperatura é suficiente para causar significativa difusão atômica no estado sólido ou difusão significativa e fluxo viscoso quando uma fase líquida estiver presente. É importante ressaltar que, nem todas as cascas são sinterizadas à mesma temperatura. A temperatura dependerá principalmente da composição dos refratários e aglomerantes (HENDRICKS e HSU, 1991).

As modificações que ocorrem no aquecimento antes da sinterização podem incluir secagem de umidade residual, decomposição de materiais orgânicos, vaporização de água quimicamente adsorvida, dentre outras. Estas reações antes da sinterização são comumente investigadas através de técnicas de análises tais como: análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) (HENDRICKS e HSU, 1991). A Figura 3.15 ilustra um gráfico de TGA para uma casca produzida com lama à base de zirconita (LEONARDO, 2005).

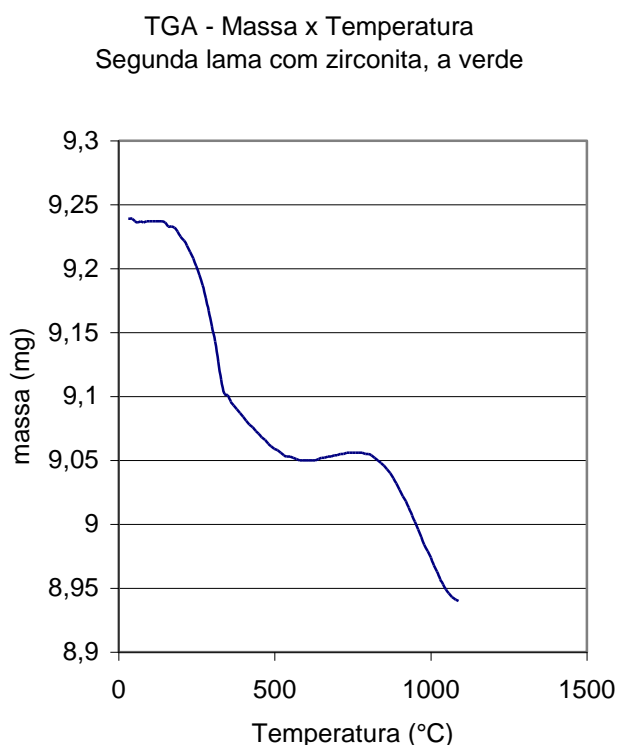


Figura 3.15 - Análise termogravimétrica em casca produzida com lama à base de zirconita – Laboratório de Materiais da UFMG (LEONARDO, 2005).

O primeiro estágio no processo de sinterização é a queima dos materiais orgânicos e dos resíduos de cera e depende: da composição e estrutura do material aglomerante; da quantidade e tipo de cera na casca; e da taxa de difusão de gases (de decomposição e do forno) pela casca, a qual dependerá da permeabilidade (HENDRICKS e HSU, 1991).

Nesse estágio, tensões provenientes dos gases ou da expansão térmica diferencial das fases não deverão causar trincas ou fratura à casca. Por outro lado, trincas pequenas formadas durante este estágio, propagarão quando o molde for sinterizado em elevadas temperaturas (HENDRICKS e HSU, 1991).

Após remoção de materiais orgânicos e residuais da casca, inicia-se o ciclo de sinterização do composto refratário remanescente. O ciclo de sinterização para materiais cerâmicos inclui três estágios (HENDRICKS e HSU, 1991).

Os três estágios da sinterização de acordo com Rhines (citado por PEREIRA e VASCONCELOS, 2002) são:

- **1º estágio:** Formação de pescoços entre partículas – a conectividade entre poros é máxima.
- **2º estágio:** diminuição da conectividade até zero – os poros tornam-se isolados.
- **3º estágio:** os poros desaparecem.

Estudos, incluindo cálculos matemáticos, mostram que:

- A sinterização é fortemente dependente da temperatura.
- Tensão superficial ( $\gamma_s$ ) elevada favorece a sinterização.
- Sistemas de partículas de pequenas dimensões sinterizam mais rapidamente.
- A contração no estágio intermediário da sinterização é dificultada devido às variações na geometria dos poros e combinação de mais de um mecanismo de transporte de matéria (PEREIRA e VASCONCELOS, 2002).

No estágio inicial, a porosidade diminui e a densidade da casca cerâmica aumenta levemente. A maior densificação ocorre no estágio intermediário, com redução

significativa da porosidade. No estágio final ocorre um rápido crescimento de grão (HENDRICKS e HSU, 1991).

Nos estágios finais da sinterização, pode ocorrer crescimento de grão. Os grãos maiores, com maior número de faces tendem a crescer, enquanto os grãos menores desaparecem (PEREIRA e VASCONCELOS, 2002).

A redução da temperatura de sinterização pode ser obtida com (HENDRICKS e HSU, 1991):

- Redução do tamanho de partículas.
- Distribuição mais homogênea de tamanhos de partículas.
- Presença de materiais que reduzem o ponto de amolecimento.

Os controles do ciclo de sinterização e da temperatura podem melhorar as propriedades da casca. Hendricks e Hsu (1991) recomendam estudos de isoterma nos estágios intermediário e final, visando a alterações de porosidade, densidade, tamanho de grão e, conseqüentemente, permeabilidade e resistência.

As temperaturas de sinterização para cascas cerâmicas estão normalmente situadas na faixa de 870 a 1040°C. Mas mesmo a baixas temperaturas, o estágio inicial da sinterização pode ocorrer devido à formação de fase líquida, resultante do fluxo de componentes. O Na<sub>2</sub>O, por exemplo, pode diminuir a temperatura de sinterização porque a fase líquida que resulta em fase vítrea, liga as partículas refratárias (HENDRICKS e HSU, 1991).

Durante o vazamento em elevadas temperaturas, efeitos de sinterização – como crescimento de pescoço, redução de porosidade e outros – poderão ocorrer. Tensões causadas pelas mudanças de volume e gradiente térmico podem conduzir à formação de micro-trincas. A temperatura de metal líquido para ligas ferrosas está geralmente entre 1560 e 1700°C. Esta faixa de temperatura é ideal para sinterização de sílica fundida. (HENDRICKS e HSU, 1991).



Materiais refratários apresentam extensa faixa de composições e estruturas. Recomenda-se que densidade e temperatura sejam estabelecidas em cada sistema, porém é um trabalho considerado complexo (HENDRICKS e HSU, 1991).

Antes da queima, recomenda-se secar as cascas que foram submetidas à deceragem em autoclave. A umidade da superfície evapora-se quase imediatamente quando as cascas são removidas da autoclave, mas a umidade do interior da casca demanda maior tempo de secagem. O excesso de umidade pode aumentar a possibilidade de trincas devido ao fluxo de vapor. Isto pode prejudicar a primeira camada, porque a possibilidade da umidade estar aprisionada é maior no recobrimento primário mais denso (HENDRICKS e HSU, 1991).

### **3.2.8 Propriedades de cascas cerâmicas**

Os principais aspectos da qualidade do molde em casca cerâmica são: as resistências a verde e sinterizada suficientes para suportar, respectivamente, a remoção da cera e a entrada do metal; alta resistência a choque térmico para evitar trincas durante o vazamento do metal; estabilidade química e baixa reatividade com metais para melhorar o acabamento superficial do fundido; permeabilidade suficiente para saída de gases; condutividade térmica e baixa expansão térmica para manter uma transferência térmica adequada através das paredes do molde permitindo o resfriamento do metal; e finalmente deve ter colapsibilidade após o vazamento para facilitar a desmoldagem e as operações de limpeza das peças fundidas (JONES e YUAN, 2003a; SIDHU et al; 2008).

Os sistemas de cascas cerâmicas são geralmente caracterizados através da resistência a verde, resistência durante o vazamento, permeabilidade e facilidade de quebra da casca (colapsibilidade). Estas propriedades são críticas para a qualidade e custo de produção. Ao determinar os materiais e quais são os parâmetros de processamento a serem utilizados, estas propriedades devem ser consideradas. Os materiais deverão ser selecionados para melhoria das propriedades e alcance de tempos e custos efetivos no processo de fabricação (HENDRICKS e HSU, 1991). A seguir descreve-se sobre a permeabilidade e a resistência de cascas cerâmicas.

### **Permeabilidade de cascas cerâmicas**

A permeabilidade de um material é geralmente definida como a facilidade de um fluido, sob um gradiente de pressão, de se mover através deste material.

A casca deve ser suficientemente permeável para permitir a saída do ar da cavidade do molde durante o vazamento do metal líquido, visando ao preenchimento de geometrias complexas e detalhes superficiais (HENDRICKS e HSU, 1991). 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 da casca. Se ela for permeável demais, a sua resistência e estabilidade dimensional poderão ser prejudicadas. Porém, uma baixa permeabilidade pode provocar defeitos como junta ou gota fria, bolha de gases ou ar retido e preenchimento incompleto (HENDRICKS, 1990; CERAMICS TEST GUIDEBOOK, 2005).

Hendricks (1990) ressalta que existem outras causas para esses mesmos defeitos, principalmente para junta fria e bolha de gás que estão geralmente relacionadas ao metal.

São muitas as variáveis que podem afetar a permeabilidade de um molde cerâmico do tipo casca, tanto as que dizem respeito aos materiais utilizados na moldagem quanto as referentes às técnicas de moldagem utilizadas. Entre as mais importantes pode-se citar:

- Material refratário utilizado no preparo da lama (composição, granulometria), principalmente a lama de faceamento ou primeira camada.
- Material refratário para estucagem (composição, granulometria).
- Tipo de aglomerante da lama.
- Viscosidade da lama.
- Número de camadas secundárias.
- Tempo de secagem de cada camada e tempo total de secagem.
- Modificações na temperatura ambiente durante a moldagem.
- Temperatura e tempo de sinterização do molde.
- Utilização de aditivos específicos para aumentar a permeabilidade.
- Presença de camada selante (de vedação) no molde.

Fatores acidentais como, por exemplo, a presença de trincas pode influir drasticamente na permeabilidade (GOUVÊA e BOLFARINI, 1976).

Diversos tipos de corpos de prova – como cascas planas, cônicas e construídas sobre tubos de quartzo e esferas de cera - foram desenvolvidos para caracterizar a permeabilidade de cascas cerâmicas. O teste recomendado pelo “*Investment Casting Institute*” consiste em construir uma casca cerâmica ao redor de uma bolinha de pingue-pongue de tamanho oficial, presa na ponta de um tubo de quartzo de aproximadamente 10mm de diâmetro, com 500mm de comprimento para o ensaio a quente e com 100mm de comprimento para o ensaio a frio. No caso de ensaio a quente, os corpos de prova são introduzidos em um forno, com a extremidade do tubo de quartzo para fora, e então sinteriza-se a casca. Nesta etapa, a bolinha de pingue-pongue é totalmente queimada. Passa-se então um fluxo de gás nitrogênio a uma pressão controlada de mercúrio por um fluxômetro e pelo tubo de quartzo que contém o corpo de prova e lê-se no fluxômetro a vazão permitida pelo corpo de prova. A permeabilidade é calculada pela seguinte expressão (LUCA, 1998; CERAMICS TESTING GUIDEBOOK, 2005):

$$K = \frac{\eta Q L}{A_s \Delta P} \quad (\text{cm}^2) \quad (3.3)$$

Onde:

$\eta$  = viscosidade do gás na temperatura do teste (dynes.s/cm<sup>2</sup> ou Pa.s; 1dynes.s/cm<sup>2</sup> = 0,1Pa.s).

Q = vazão do fluido (ml/s).

$A_s$  = área da superfície interna da amostra (cm<sup>2</sup>), que é a área da bolinha excluindo-se a área do tubo de vidro.

$\Delta P$  = diferença de pressão (dynes/cm<sup>2</sup> ou Pa; 1dynes/cm<sup>2</sup> = 0,1Pa).

L = espessura da casca cerâmica (cm).

A permeabilidade absoluta depende da estrutura de poros, portanto pode ser afetada pela sinterização (HENDRICKS e HSU, 1991). A permeabilidade a quente é uma medida da permeabilidade do molde sob as condições de temperatura durante o vazamento da peça.

A Figura 3.16 ilustra um desenho do corpo de prova e a Figura 3.17 apresenta o desenho esquemático do aparato para teste de permeabilidade recomendado pelo *Investment Casting Institute, ICI* (CERAMICS TESTING GUIDEBOOK, 2005).

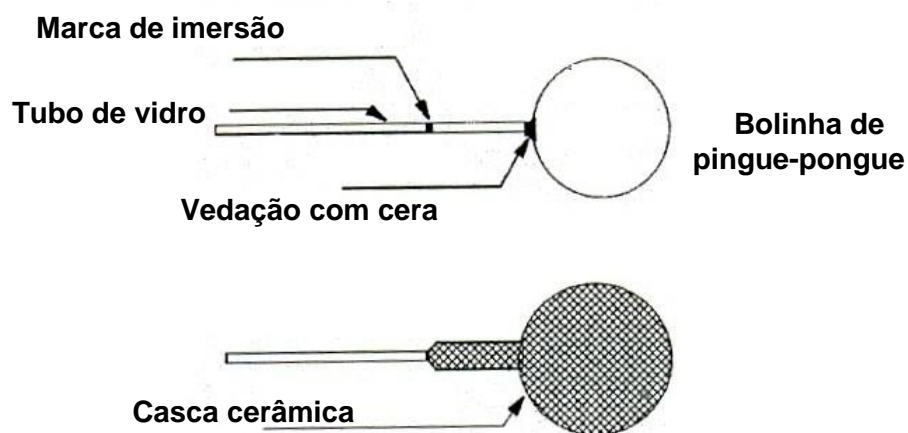


Figura 3.16 – Desenho esquemático do corpo de prova para teste de permeabilidade (CERAMICS TESTING GUIDEBOOK, 2005).

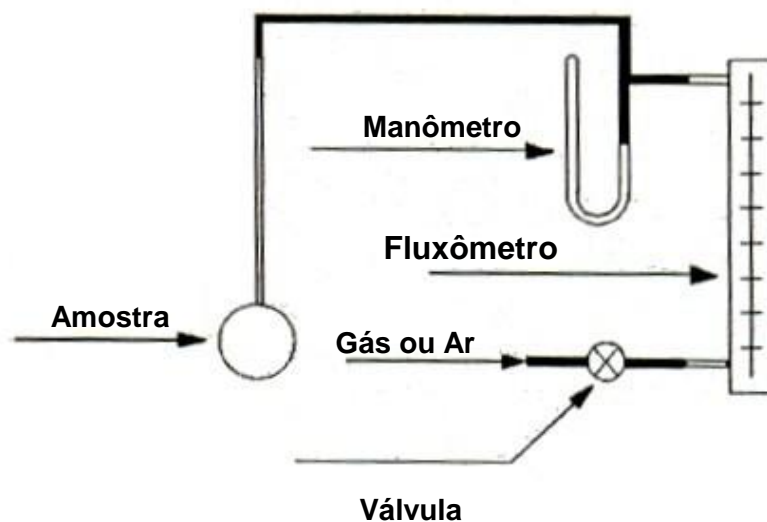


Figura 3.17 – Desenho esquemático do aparato para teste de permeabilidade (CERAMICS TESTING GUIDEBOOK, 2005).

Segundo Luca (1998), este teste apresenta resultados eficientes. Porém, alguns tipos de bolinhas de pingue-pongue podem deixar resíduos indesejáveis, maiores do que o

esperado no interior das cascas, por não ocorrer adequadamente a queima dos modelos.

Nos ensaios a quente adota-se geralmente um fator de correção para a vazão de gás em função da temperatura, para gerar maior precisão no ensaio. O gás encontra-se a temperatura ambiente quando passa pelo rotâmetro, onde é feita a leitura da vazão, mas ao chegar ao corpo de prova a 1010°C, sofre uma expansão devida à temperatura. A correção é feita considerando o nitrogênio como um gás ideal.

Quando a energia potencial intermolecular de um fluido pode ser desprezada denominamos esse fluido como gás ideal. Ela pode ser desprezada quando a massa específica é muito baixa (pressões baixas e temperaturas altas) devido à grande distância média entre as moléculas. A partir de observações experimentais percebeu-se que o comportamento da pressão, volume e temperatura dos gases ideais é dado pela equação (BORGNAKKE e SONNTAG, 2009):

$$Pv = RT \quad (3.4)$$

Onde:

- $P$ : Pressão.
- $v$ : Volume específico.
- $R$ : Constante do gás.
- $T$ : Temperatura absoluta.

A equação 3.5 é chamada de equação de estado do gás ideal, ou simplesmente relação do gás ideal. A constante de proporcionalidade  $R$  é diferente para cada gás e para o nitrogênio (massa molar = 28g/mol),  $R$  equivale a 0,2968 kJ/kg.K, e é determinada pela relação:

$$R = \frac{R_u}{M} \quad (3.5)$$

Onde:

- $R_u$ : Constante universal dos gases, vale 8,31447 kJ/kmol.K.
- $M$ : Massa molar ou peso molecular.

A equação 3.4 pode ser escrita de diversas maneiras. Levando em consideração que a massa de um sistema é igual ao produto de sua massa molar  $M$  pelo número de mols  $N$ , equação 3.6, e que o volume de um sistema é igual ao produto de sua massa e do seu volume específico, equação 3.7, obtém-se a equação 3.8.

$$m = MN \quad (3.6)$$

Onde:

- $m$ : Massa do sistema.
- $N$ : Número de mols.

$$V = mv \quad (3.7)$$

Onde:

- $v$ : Volume do sistema.

$$PV = mRT \quad (3.8)$$

Um gás ideal é uma substância imaginária que obedece a relação da equação 3.4. Foi observado experimentalmente que a relação do gás ideal aproxima-se bastante do comportamento P-V-T dos gases reais a baixas densidades. Em baixas pressões e altas temperaturas, a densidade de um gás diminui e o gás se comporta como um gás ideal nessas condições. Em faixas de interesse prático, muitos gases, como o ar, nitrogênio, oxigênio, hidrogênio, hélio, argônio e neônio podem ser tratados como gases ideais (ÇENGEL e BOLES, 2006).

Por ser muito simples, o uso da equação dos gases ideais é bastante conveniente nas análises termodinâmicas. Os gases se desviam significativamente do comportamento de gás ideal em estados próximos à região de saturação e ao ponto crítico. Esse desvio de comportamento de gás ideal a uma determinada temperatura e pressão, pode ser calculado com precisão por meio da introdução de um fator de correção chamado fator de compressibilidade  $Z$ , dado a seguir (ÇENGEL e BOLES, 2006):

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (3.9)$$

ou

$$Pv = ZRT \quad (3.10)$$

Para um gás ideal  $Z = 1$ , o afastamento de  $Z$  em relação a esse valor é uma medida do desvio do comportamento do gás real em relação ao previsto pela equação de estado dos gases ideais (BORGNAKKE e SONNTAG, 2009).

Os gases se comportam de modo diferente a uma determinada temperatura e pressão. Entretanto, eles se comportam de modo muito parecido quando as temperaturas e pressões são normalizadas em relação às temperaturas e pressões críticas de cada gás em questão. A normalização é feita pelas equações (ÇENGEL e BOLES, 2006):

$$P_R = \frac{P}{P_C} \quad (3.11)$$

Onde:

- $P_R$ : Pressão reduzida.
- $P_C$ : Pressão crítica, para o  $N_2$  vale 3,39 MPa.

$$T_R = \frac{T}{T_C} \quad (3.12)$$

Onde:

- $T_R$ : Temperatura reduzida.
- $T_C$ : Temperatura crítica, para o  $N_2$  vale 126,2 K.

O fator  $Z$  para muitos gases é aproximadamente igual à mesma pressão e temperatura reduzida. A esse fato dá-se o nome de princípio dos estados correspondentes e a concordância dos gases com esse princípio é razoavelmente boa (ÇENGEL e BOLES, 2006). Um fato interessante é que se forem elaborados diagramas de  $Z$  em função de  $P_R$  para várias substâncias, percebe-se que todos eles serão muito parecidos e quase coincidentes se as substâncias forem compostas por moléculas simples, essencialmente esféricas. A Figura 3.18 é um diagrama generalizado, que representa o comportamento médio de diversas substâncias simples, também chamado de diagrama geral de compressibilidade (BORGNAKKE e SONNTAG, 2009).

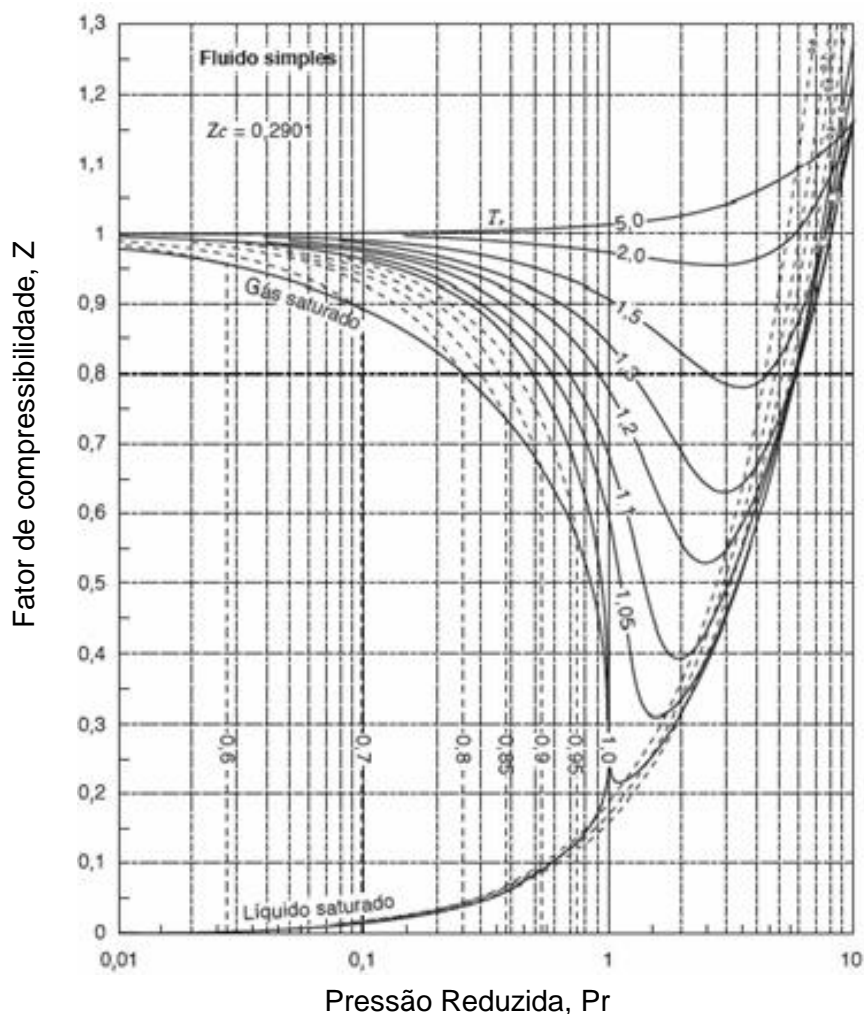


Figura 3.18 – Diagrama Geral de Compressibilidade (BORGNAKKE e SONNTAG, 2009).

Estudos têm mostrado que a primeira camada é a que exerce a maior influência sobre a permeabilidade da casca. A permeabilidade pode ser oito vezes maior em cascas 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, pós de cera, madeira e grafite podem aumentar a permeabilidade (CRISTÓFOLI, 1996, FRIEDERICH, 1981, MONSANTO, 1970, citados por LUCA, 1998).

Luca (1998) estudou a influência da primeira camada. Foram confeccionadas cascas com diferentes números de camadas, a saber: cascas completas (com oito camadas,



inclusive camada primária), cascas com camadas de 2 a 8 (tendo como componentes da camada primária: lama secundária e areia de chamote 20/60#) e cascas com as camadas de 4 a 8 (tendo como componentes da camada primária: lama secundária e areia de chamote 10/35#). Os resultados da permeabilidade a quente são apresentados na Tabela III.5 para corpos de prova com diferente número de camadas.

TABELA III.5 – Permeabilidade a quente para corpos de prova aglomerados com hidrossol de sílica e contendo diferentes números de camadas (LUCA, 1998).

Camadas da Casca	Permeabilidade a quente (m <sup>2</sup> )
1 a 8	$7,0 \pm 0,8 \cdot 10^{-14}$
2 a 8	$7,4 \pm 1,6 \cdot 10^{-14}$
4 a 8	$1,9 \pm 1,2 \cdot 10^{-13}$

Os resultados mostram que as cascas completas (1 a 8 camadas) têm a menor permeabilidade, embora seja pequena a diferença entre ela e a das cascas com 2 a 8 camadas. Pode-se diminuir ainda mais a permeabilidade de cascas cerâmicas inserindo camadas idênticas à primeira na sequência de preparação. Os moldes formados por lamelas secundárias, chamotes mais grossas (10/35#), e menor número de camadas, apresentam valores bem maiores de permeabilidade (LUCA, 1998).

McCallum (1988) avaliou dois tipos de sistemas cerâmicos e avaliou a permeabilidade em condições normais no momento de sinterização e vazamento (1050°C por 1 hora e 1200°C por 5 minutos). Os resultados de ensaio com bolinhas de pingue-pongue mostrados na Tabela III.6 indicam que com o acréscimo da temperatura há um aumento da permeabilidade.

Tabela III.6 – Permeabilidade de cascas cerâmicas (MCCALLUM, 1988).

Temperatura °C	Permeabilidade absoluta (cm <sup>2</sup> )	
	Sistema de recobrimento da casca cerâmica	
	Zirconita	Molochite
Ambiente	$0,24 \times 10^{-13}$	$0,94 \times 10^{-6}$
1050°C (1 hora)	$0,53 \times 10^{-10}$	$1,76 \times 10^{-6}$
1200°C (5 minutos)	$0,63 \times 10^{-10}$	$2,12 \times 10^{-6}$

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

A importância da permeabilidade pode ser relacionada de duas maneiras com o melhor desempenho da deceragem na autoclave. Primeiro, a expansão da cera no seu derretimento exerce uma pressão sobre o molde que poderia ser aliviada pela permeação da cera líquida na casca. E, segundo, que a permeação do vapor pela casca até a superfície da cera contribuiria para a transferência de calor, alterando assim o gradiente térmico da deceragem de uma maneira favorável (RICHARDS e JACKSON, 2004).

Gouvêa e Bolfarini (1976) realizaram experimentos em corpos de prova onde somente a primeira camada havia sido feita de lama com diferentes teores de sílica coloidal. Esses teores variavam de 10% a 50% em peso de sílica, e o refratário utilizado foi a zirconita. Os resultados dos ensaios de permeabilidade podem ser vistos na Figura 3.19. Analisando os valores nota-se uma diminuição aproximadamente linear da permeabilidade com o aumento de sílica no ligante da lama. A explicação para este fato é a ocorrência da diminuição da porosidade da primeira camada com o aumento da quantidade de sílica, que funciona como um “cimento”, entre os grãos de refratário.

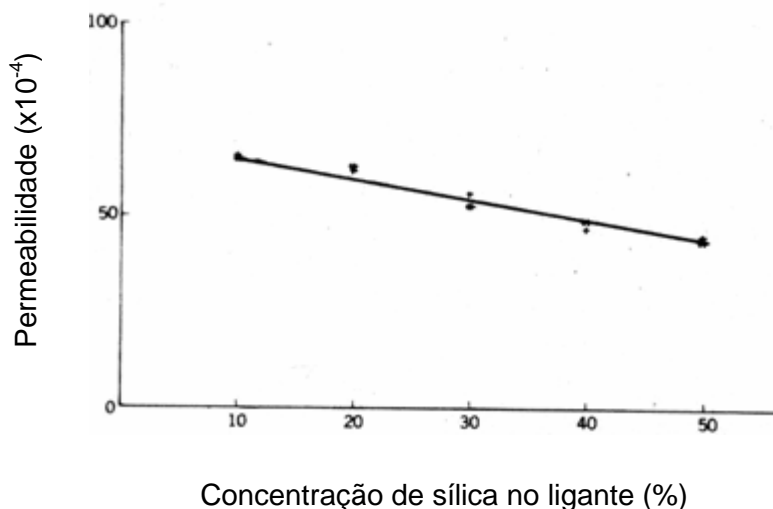


FIGURA 3.19 – Permeabilidade em função da variação de concentração de sílica coloidal da primeira camada (GOUVÊA e BOLFARINI, 1976).

De acordo com Hsieh (2008) o excesso de sílica veda a passagem de ar pela casca. A Figura 3.20 apresenta alguns dos resultados de permeabilidade obtidos por Hsieh (2008) através do método da bolinha de pingue-pongue.

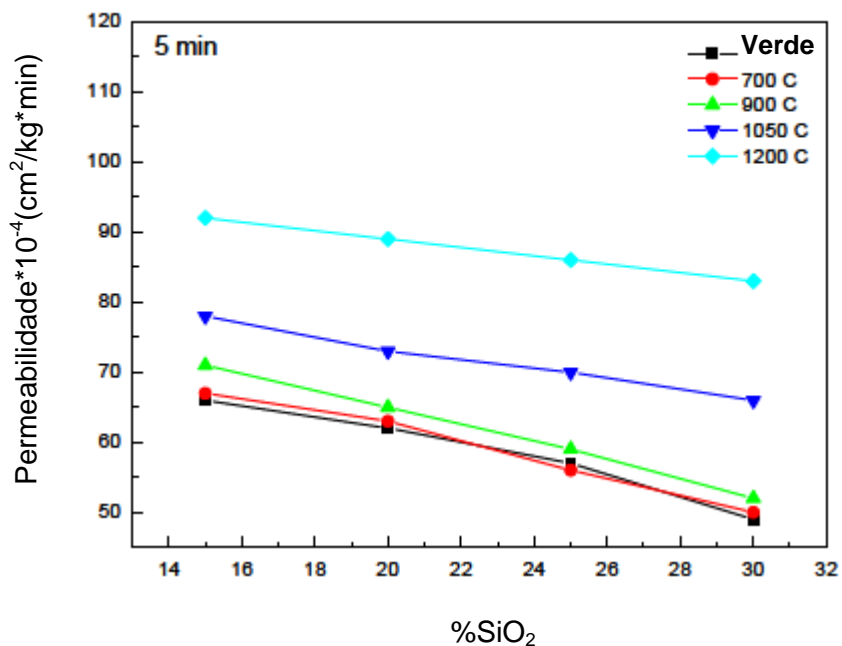


FIGURA 3.20 – Permeabilidade em função da concentração de sílica coloidal em camadas secundárias, a verde e sinterizada em diferentes temperaturas (HSIEH, 2008).

### Resistência de cascas cerâmicas

Existem três condições de resistência da casca cerâmica conforme a situação:

- Resistência a verde - quando a resistência deve ser adequada para evitar quebras e trincas durante manuseio e deceragem (HENDRICKS e HSU, 1991).
- Resistência a quente - quando a resistência deve ser suficientemente alta para não haver rompimento da casca durante o vazamento do metal.
- Resistência após sinterização - quando a resistência deve ser relativamente baixa para a casca ser facilmente removida da peça.

O conhecimento do módulo de ruptura de materiais é uma maneira de descrever sua resistência. O procedimento para teste que é recomendado pelo “*Investment Casting*

*Institute*” 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 expressão (CERAMICS TESTING GUIDEBOOK, 2005):

$$\text{MOR} = 3PI/2bd^2 \quad (3.13)$$

Onde:

MOR = módulo de ruptura (MPa).

P = 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 associado à medida da espessura da casca, a qual é bastante irregular em uma das faces devido ao relevo causado pelos grãos de estuco; além da medida estar elevada ao expoente dois (equação 3.13) (CERAMICS TESTING GUIDEBOOK, 2005).

A Figura 3.21 ilustra o esquema utilizado para realização de teste de flexão.

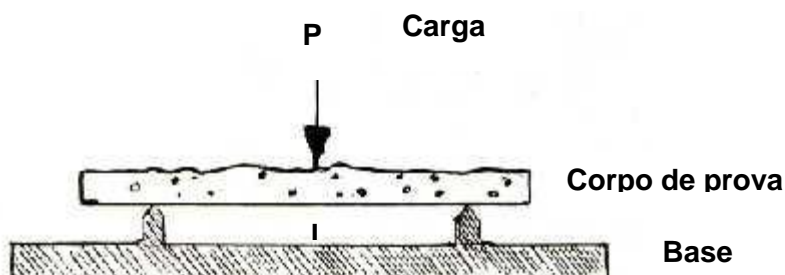


Figura 3.21 – Desenho esquemático do teste de flexão (CERAMICS TESTING GUIDEBOOK, 1979).

Existem diversos trabalhos realizados medindo-se o módulo de ruptura das cascas cerâmicas. A Tabela III.7 apresenta alguns exemplos de valores de módulo de ruptura, onde verifica-se que a resistência da casca depende de diversos fatores relacionados com sua composição e processamento.

Tabela III.7 – Exemplos de MOR de cascas cerâmicas com sílica coloidal.

Referência	Sistema	Módulo de Ruptura MOR (MPa)	
		Verde	Sinterizada
Luca (1998)	Sílica Coloidal	3,0	7,7
Luca (1998)	Sílica Coloidal e Polímeros	2,1	6,9
Jones e Yuan (2003b)	Sílica Coloidal e Polímeros	7,8	4,8
Jones e Yuan (2003b)	Sílica Coloidal e Fibras	4,7	4,7
Leonardo (2005)	Sílica Coloidal	5,5	6,4
Leonardo (2005)	Sílica Coloidal e 5% Polímero	4,9	6,5
Leonardo (2005)	Sílica Coloidal e 9% Polímero	4,2	5,0

Niles (2000) observou que o módulo de ruptura da casca não varia significativamente com o aumento da viscosidade ou do tamanho do estuco. A maior variação obtida foi de 1,6MPa para a casca sinterizada, ao reduzir a faixa de tamanho de estuco de 0,6 a 1,0mm para a faixa de 0,3 a 0,8mm.

A resistência a verde é muito significativa. De acordo com Hendricks e Wang (1999), se uma casca resiste às tensões associadas ao processamento e à deceragem, provavelmente ela resistirá à sinterização e ao vazamento. Porém, o módulo de ruptura não retrata completamente a resistência à trincas da casca cerâmica durante a deceragem (“*autoclavability*”), sendo necessário realizar técnicas alternativas para determinar a resistência das cascas cerâmicas. Através do teste de flexão pode-se obter além do módulo de ruptura, a carga (coeficiente) de fratura e as curvas tensão-deformação, além de calcular a tenacidade das cascas cerâmicas.

Ao testar um novo sistema de lama contendo fibras de nylon, Brascomb (2002) verificou que, apesar do seu menor módulo de ruptura a verde, a quantidade de trincas

no molde foi menor que o observado para um sistema contendo polímero e fibras. A hipótese é que ocorre “amolecimento” do polímero durante a deceragem, tornando-se necessário desenvolver testes a úmido e em temperaturas mais elevadas. Para um sistema convencional (sílica coloidal), verificou-se que o valor do módulo de ruptura cai 11% quando o corpo de prova é umedecido e 23% quando aquecido e umedecido. 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 et al (2005) 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 às 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.

Hendricks e Wang (1999) estudaram a resistência de sistemas de cascas a verde para três diferentes tipos de aglomerantes, sendo o padrão denominado *Nyacol* (NYA - sílica coloidal 25%), o *Customcote* (CUS - melhorado com polímero) e o *Deluxcote* (DLC - patenteado). A resistência foi avaliada através das barras de testes tradicionais e de um molde com três corpos de prova cilíndricos (dimensões: 1 1/4” de diâmetro; 4” de comprimento) com canais de descida de 2”x 2”x 6” e um copo de vazamento. Foram utilizados 03 canais de alimentação diferentes: 2”x 1/4” ; 1”x 1/4” e 1/2”x 1/4”. O número de camadas variou entre 2 a 5 *backups* (secundárias). Para visualizar as trincas, foi utilizada uma solução com líquido penetrante.

A Figura 3.22 ilustra moldes de cascas cerâmicas contendo corpos de prova cilíndricos submetidos ao teste com líquido penetrante após deceragem e sinterização (HENDRICKS et al, 2007).



Figura 3.22 – Fotografia de 03 moldes após deceragem, sinterização e passagem de um líquido penetrante (HENDRICKS et al, 2007).

Jackson (2001) também cita o uso de alguns ensaios mecânicos em cascas cerâmicas como: módulo de elasticidade – MOE – (quanto maior seu valor, menor é a tendência ao aparecimento de trincas), índice de fratura (medida de tendência a trincas), tenacidade à fratura (tendência à propagação de trincas), crescimento de trincas (velocidade de propagação de trincas em autoclave), fluência (resistência ao movimento sob cargas em altas temperaturas) e módulo de ruptura a quente (mede a resistência do molde a quente, visando à prevenção contra quebras durante o vazamento do metal).

A resistência da casca durante o vazamento está relacionada com a habilidade da casca em reter o metal líquido e manter a integridade dimensional da peça fundida. A estabilidade dimensional é comumente relacionada com a resistência à deformação a quente (HENDRICKS e HSU, 1991).

Feagin e Wszolek (1980) realizaram um dos primeiros trabalhos para determinação do módulo de ruptura a quente. As medições foram realizadas a 1371°C, temperatura arbitrariamente escolhida. Com os resultados de medidas de expansão térmica dos refratários utilizados nas lamas secundárias (Moloquita e Remasil 60), concluíram que a faixa de temperaturas entre 1200 e 1300°C para determinar o módulo de ruptura a quente, mostraria maior diferença de comportamento. Este trabalho permitiu determinar valores de resistência de cascas sinterizadas e não sinterizadas, valores de expansão térmica e indicou faixas de resultados de resistência em temperaturas

elevadas (Ex: 0,39 a 1,18MPa para cascas sinterizadas a 927°C durante 1hora). A temperatura da casca durante o vazamento depende: da temperatura do metal; do peso de metal vazado; da espessura da casca; presença de isolantes em torno da casca; e temperatura inicial da casca. Foram realizados testes de deformação a quente para diferentes sistemas de cascas cerâmicas, variando o tipo de aglomerante (sílica coloidal típica; aglomerantes melhorados e silicato de etila) nas lamelas primárias e secundárias e o tipo de grão de estucagem (sílica eletrofundida e silico-aluminoso).

Hendricks e Hsu (1991) definiram a temperatura de 1200°C para realização de testes, representando a temperatura do molde após vazamento da liga fundida. A maioria das cascas foi sinterizada a 900°C por 1hora. Quando a sílica eletrofundida é utilizada como refratário de lamelas secundárias e como estuco, ela proporciona maior resistência à deformação a quente e maior facilidade de quebra em relação aos outros refratários testados. A sílica eletrofundida se transforma em cristobalita após vazamento, tal que as características de expansão térmica durante o resfriamento da casca proporcionam um molde mais friável e de fácil colapsibilidade. Verificou-se também que os sistemas de cascas estudados apresentavam valores semelhantes de permeabilidade. A Tabela III.8 resume os resultados de resistência e permeabilidade obtidos por Hendricks e Hsu (1991) para diferentes sistemas de cascas.

Tabela III.8 – Resultados de testes de resistência à flexão e permeabilidade, obtidos por Hendricks e Hsu (1991).

Sistema	MOR a verde (MPa)	Permeabilidade ( $\times 10^{-10} \text{cm}^2$ )
Sílica Eletrofundida	5,78	4,98
$\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$	6,78	4,08
Sílica Eletrofundida <sup>**</sup>	3,55	5,25
$\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>**</sup>	3,96	5,00
Moloquita <sup>***</sup>	ND	ND

ND: não determinado; Aglomerantes: <sup>\*</sup>Primcote / Fascote; <sup>\*\*</sup>Sílica Coloidal; <sup>\*\*\*</sup>Silicato de Etila.



O gráfico da Figura 3.23 mostra resultados da resistência de cascas cerâmicas à temperatura ambiente de cascas cerâmicas com recobrimentos obtidos por leito fluidizado ou por chuveiramento, estudadas por Jones et al (2007), que concluíram:

- A resistência a verde (tempo de sinterização: zero) para as cascas obtidas de ambas as técnicas é maior que na condição sinterizada, o que demonstra a relação direta com o polímero (látex) utilizado.
- O aumento do tempo de sinterização de 60 para 120 minutos mostrou, para ambas as cascas - chuveiro e leito - uma pequena redução da resistência da casca explicada pela remoção completa do látex e coalescência de partículas do aglomerante.
- Acima de 120 minutos de sinterização, o aumento da resistência indica sinterização e cristalização do sistema aglomerante sílica coloidal.
- As cascas obtidas através de estucagem por chuveiramento apresentam maior resistência e um comportamento de fratura frágil clássico, devido à estrutura dos grãos refratários (submersos na camada de lama e mais desordenados).

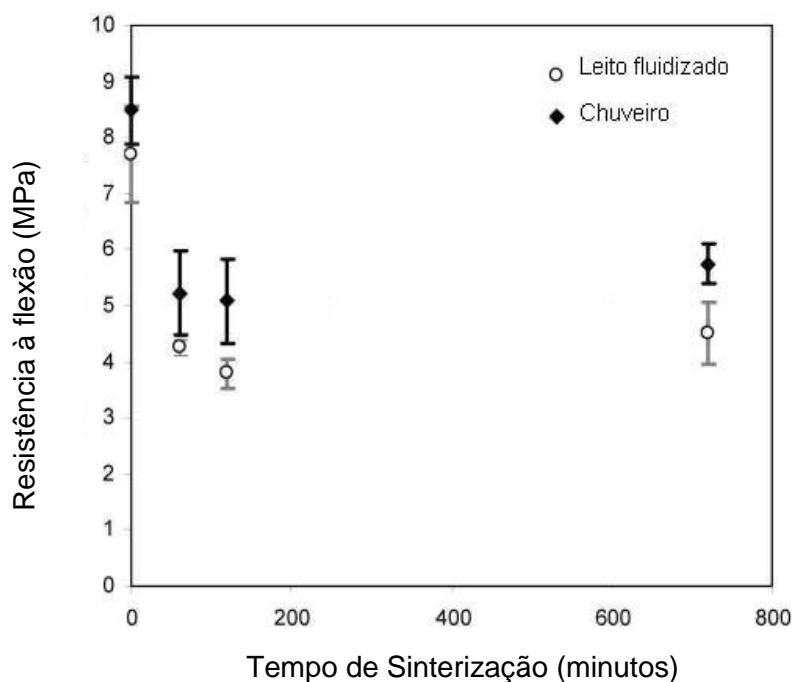


Figura 3.23 – Comparação de resistência em barras planas em função do tempo para amostras de cascas cerâmicas (JONES et al, 2007).

Nesse mesmo trabalho, Jones et al (2007) verificaram que para a casca a verde, o comportamento da curva tensão-deformação é semelhante e se deve à presença do polímero. Após 60 e 120 minutos de sinterização, para baixas deformações, o comportamento se mantém semelhante, mas para deformações maiores (acima de 0,075%), as cascas do chuveiro exibem tensões significativamente mais elevadas. Para 720 minutos de sinterização, as cascas obtidas em leito fluidizado, são menos resistentes para qualquer nível de deformação, e o comportamento “não-frágil” da fratura pode ser explicado pela estrutura.

Roberts (1992) estudou o efeito da concentração de polímeros na resistência da casca cerâmica mostrado na Figura 3.24. Verifica-se a melhoria da resistência a verde com o aumento do teor de polímero, que não afeta muito a resistência após sinterização. Acredita-se que a rede de polímeros reforça a sílica coloidal e ao queimar-se, na sinterização, o polímero não deixa grandes vazios ou pontos fracos.

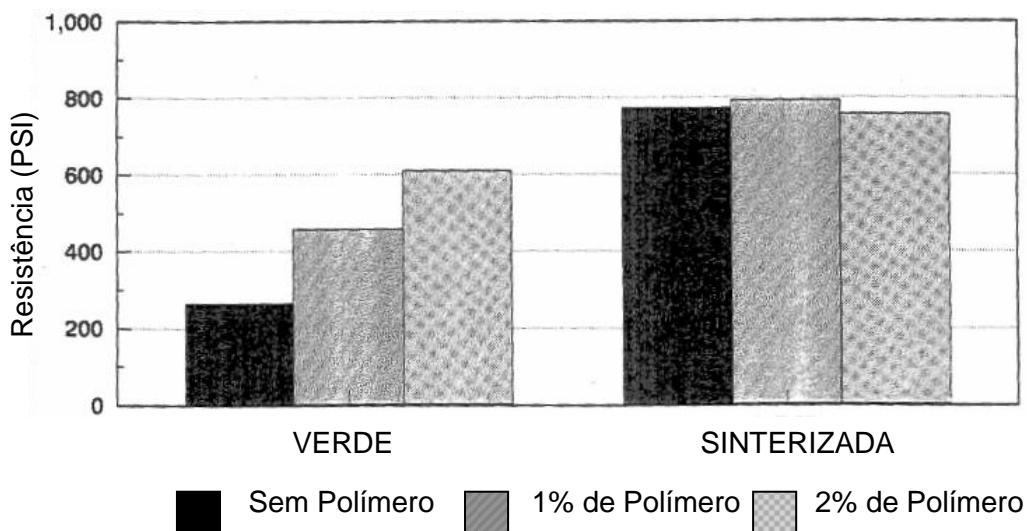


Figura 3.24 – Resistências em condições a verde e sinterizada (ROBERTS, 1992).

O gráfico da Figura 3.25 mostra o aumento da resistência a verde e redução na condição sinterizada ao utilizar um aglomerante com menor tamanho de nanopartícula, passando de 13nm (casca de referência) para 7nm (casca com novo aglomerante) (LEONARDO et al, 2008).

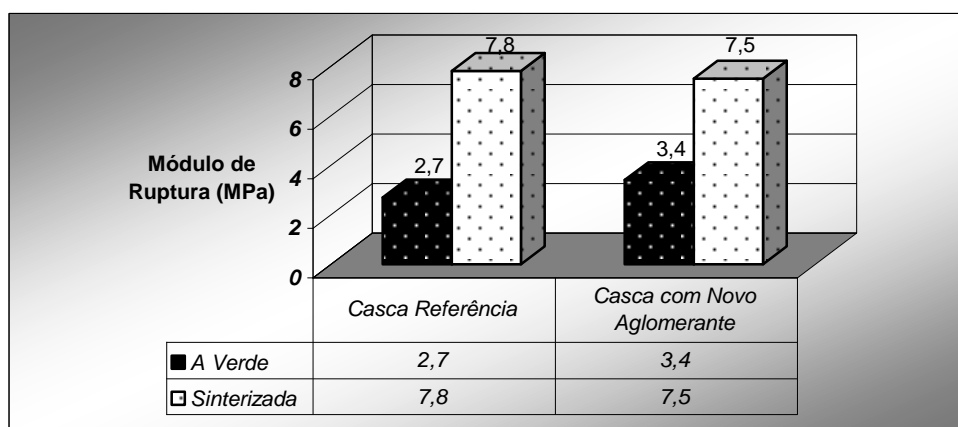


Figura 3.25 - Módulo de ruptura médio nas condições a verde e sinterizada para cascas com aglomerante de referência (13nm) e novo (7nm) (LEONARDO et al, 2008).

Roberts e Guerra (1992) testaram lamelas de sílica fundida de 120mesh usando partículas de 7, 13 e 22nm para várias concentrações de aglomerante contendo polímero (*Ludox*). Observaram que a resistência aumenta quando a concentração do aglomerante aumenta, chega a um valor máximo e depois decresce. As resistências a verde maiores são promovidas por partículas de tamanhos menores, como pode ser verificado na Figura 3.26. Para a condição sinterizada, a mesma tendência de máximo ocorre, como pode ser verificado na Figura 3.27. O valor máximo ocorre a concentrações de sílica mais baixas que na curva de resistência a verde, devido ao efeito do polímero. O valor máximo aumenta com o aumento do tamanho de partícula. Acredita-se que isso pode ser, em parte, devido à redução da quantidade de sódio usada para estabilizar sós de partícula maior (0,56%, 0,32% e 0,21% para 7nm, 13nm e 22nm respectivamente). O sódio catalisa a cristalização da sílica enfraquecendo a estrutura.

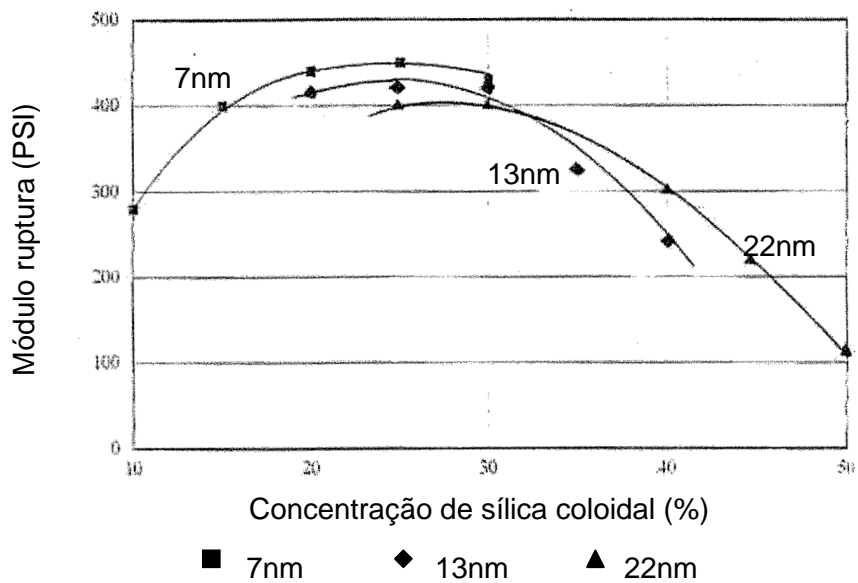


Figura 3.26 – Resistência a verde em função da concentração e tamanho de partícula para aglomerantes contendo polímero (ROBERTS e GUERRA, 1992).

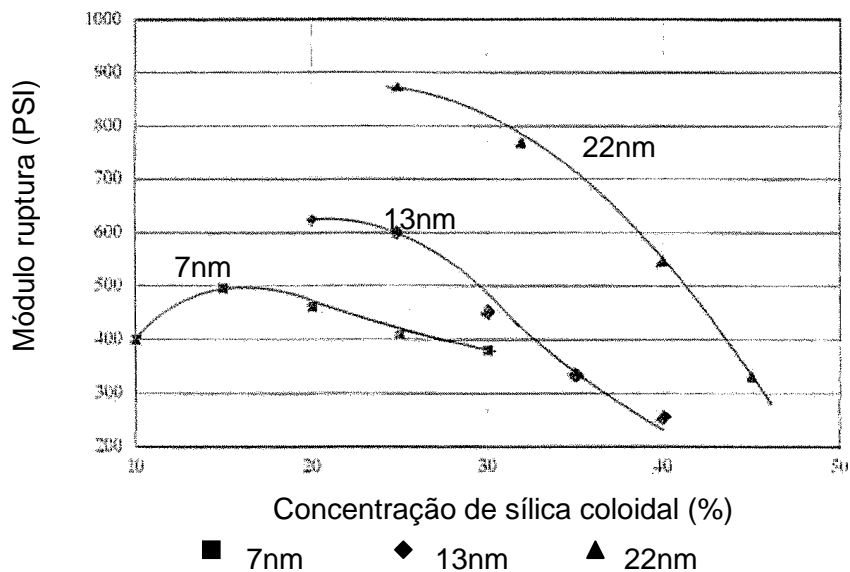


Figura 3.27 – Resistência após sinterização em função da concentração e tamanho de partícula para aglomerantes contendo polímero (ROBERTS e GUERRA, 1992).

Nesse trabalho os autores avaliaram também um sistema de mistura de grãos de sílica fundida, comparando com um sistema contendo tamanho único de 120 mesh visando à obtenção de uma estrutura mais empacotada. Os grãos menores ajudam a preencher os poros deixados pelos grãos maiores e a estrutura resultante é mais

densa e mais resistente. Neste experimento foi usada uma mistura de grãos de sílica composta de 50% de 325mesh, 25% de 120mesh e 25% de 50/100mesh.

As principais conclusões do trabalho de Roberts e Guerra (1992) foram:

- Quanto menor é o tamanho de partícula da sílica coloidal, menor é a concentração necessária para alcançar o máximo de resistência para qualquer grão em particular;
- A concentração ótima está próxima de 30% para 13nm e cerca de 20-22% para 7nm;
- Os menores tamanhos de partículas devem ser diluídos para se ter aumento de resistência da casca e economia máxima;
- O uso de misturas de diferentes tamanhos de grãos tem demonstrado aumento de módulo de ruptura comparado a cascas com tamanho único de grão;
- Tempos de secagem de 4 horas entre as camadas produziram módulos de ruptura – a verde ou sinterizada – máximos, comparados com 1, 2, 8 e 24 horas de secagem;
- Após a aplicação da camada final de vedação não há diferença entre 12 ou 24 horas de secagem no módulo de ruptura, considerando que a geometria do corpo de prova é de fácil secagem;
- O aumento do tempo de secagem da camada final não aumenta a resistência de cascas cujo tempo de secagem entre as camadas foi baixo – 1 ou 2 horas.

Roberts (1998) representa a variação da resistência a verde na Figura 3.28, mostrando que aglomerantes com menor tamanho de partícula produzem maior resistência a verde, sendo menor a concentração necessária para alcançar o máximo da curva.

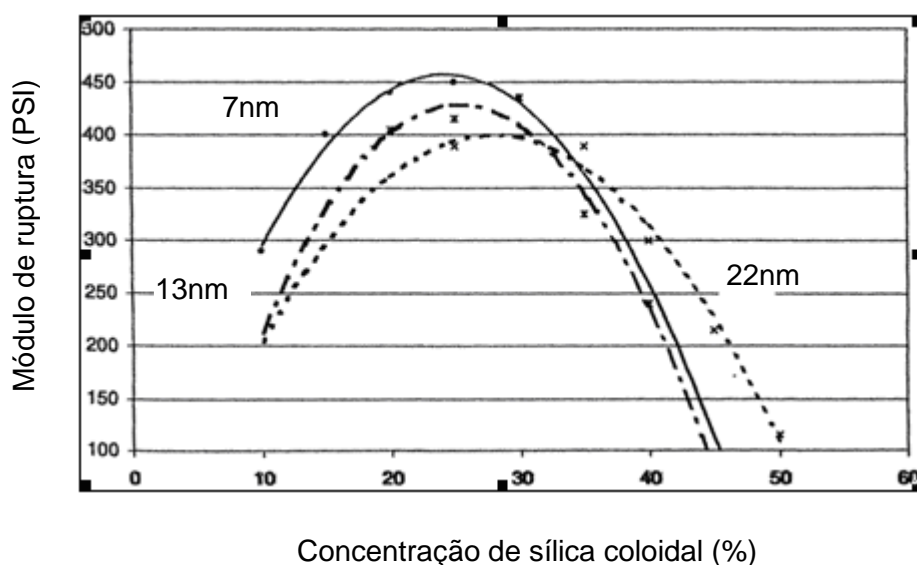


Figura 3.28 – Resistência a verde em função da concentração e tamanho de partícula (ROBERTS, 1998).

De acordo com Hsieh (2008), a resistência à flexão mais elevada do molde em casca, ocorre a uma concentração de 22,5% de sílica. Aumentando o teor de sílica, a resistência à flexão decresce novamente devido à formação de vazios após a sinterização. Para o mesmo teor de sílica, a resistência à flexão da casca cerâmica aumenta com o aumento da temperatura de sinterização. A maior resistência à flexão da casca cerâmica ocorre para corpos de prova sinterizados a 1050°C por 10 minutos. A temperatura de sinterização mais elevada causaria sinterização da fase líquida e resultaria em aumento da contração da casca cerâmica, além da formação de grandes vazios, por isso ocorre redução da resistência à flexão. A Figura 3.29 apresenta os resultados obtidos por Hsieh (2008) em cascas sinterizadas por 5 minutos.

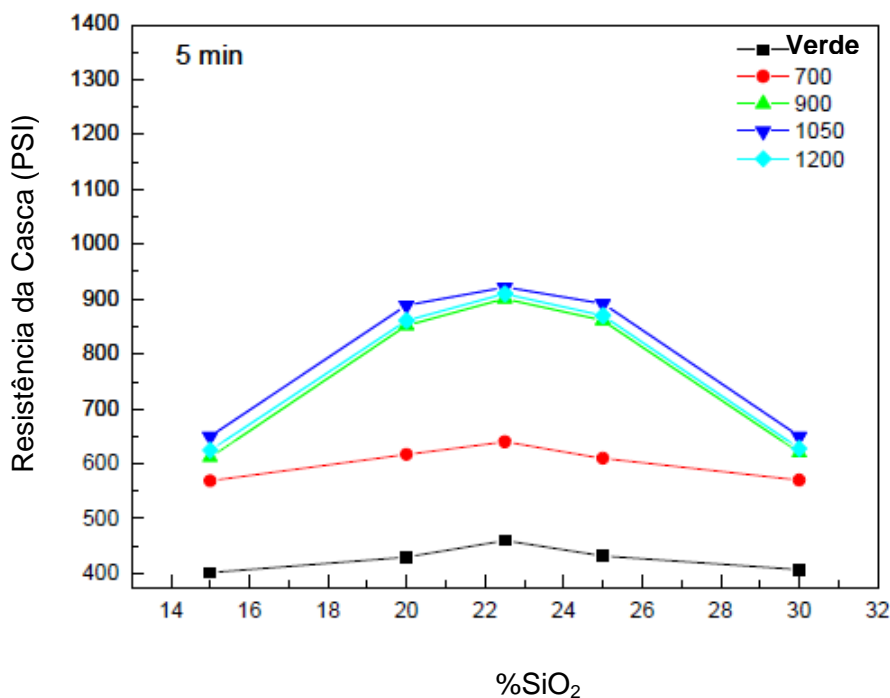


Figura 3.29 – Resistência a verde e para diferentes temperaturas de sinterização em função da concentração de sílica coloidal (HSIEH, 2008).

A idéia básica de que as partículas menores promovem resistência a verde maior nos sistemas à base de água e com teores menores tornou-se largamente aceita durante vários anos desde que Rusher (citado por ROBERTS, 1998) publicou seu primeiro trabalho. Segundo Roberts (1998), os sistemas contendo polímeros, ao contrário dos aglomerantes comuns à base de água, podem aumentar a resistência a verde ao aumentar o tamanho de partícula.

Uma composição de aglomerante contendo partículas de sílica coloidal de diferentes diâmetros – 4, 8 e 13nm – proporciona aumento da resistência da casca a verde e redução da resistência da casca sinterizada. As propriedades obtidas são importantes para aplicação das cascas que serão utilizadas para vazamento de ligas à base de alumínio ou de magnésio. Estas ligas são relativamente frágeis à quebra da casca e reagem com solventes utilizados na desmoldagem de cascas para aços. Além disto, a temperatura de vazamento mais baixa em relação às ligas ferrosas, é insuficiente para permitir a transformação da cristobalita de beta para alfa, que, devido à variação de volume, gera trincas na casca e assim facilita a remoção do molde (NALCO COMPANY, 2004).

### 3.2.9 Microestruturas de cascas cerâmicas

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 com vazios. Dessa forma é necessária a descrição dos aspectos geométricos associados aos poros, devido à frequente presença de poros na microestrutura de cerâmicas. Esses poros são geralmente decorrentes do processamento de cerâmicas (VASCONCELOS, 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, dentre outras (VASCONCELOS, 1997).

As propriedades dos materiais policristalinos são fortemente afetadas por características microestruturais, tais como (LEE e RAINFORTH, 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 variáveis microestruturais importantes (LEE e RAINFORTH, 1994).

A densidade teórica de uma cerâmica policristalina assume uma porosidade zero e leva em consideração a presença de uma 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 e RAINFORTH, 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 3.30 (LEE e RAINFORTH, 1994).



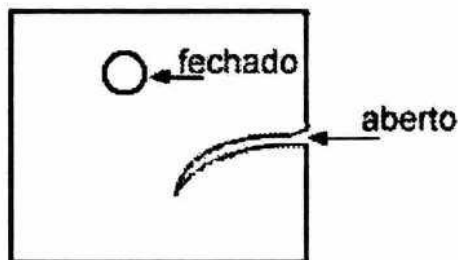


Figura 3.30 – Desenho esquemático de um poro aberto e um fechado  
(LEE e RAINFORTH, 1994).

Apresenta-se a seguir uma terminologia normalmente utilizada para porosidade e 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.

**Poros Fechados:** são os poros inacessíveis aos fluidos externos, que não colaboram com o processo de fluxo dos fluidos e adsorção de gases, mas que influenciam em propriedades macroscópicas tais como: densidade volumétrica, resistência mecânica e condutividade térmica.

**Poros Abertos:** são os poros de canal contínuo e comunicação com a superfície externa do corpo (LUCA, 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 e RAINFORTH, 1994). A quantidade de poros (abertos ou fechados e inter ou intragranular), o número de grãos em contato com o poro (número de coordenação), a forma, o tamanho e a distribuição dos poros influenciam nas propriedades (LEE e RAINFORTH, 1994).

A porosidade aberta é mais comumente medida por porosimetria de mercúrio (LOWELL e SHIELDS, 1984, citados por LEE e RAINFORTH, 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 e RAINFORTH, 1994). Além da porosimetria de mercúrio (intrusão de mercúrio) e a estereologia (microscopia ótica e eletrônica), citam-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.

A porosidade do material refratário pode ter influência sobre a permeabilidade do molde. A porosidade aparente pode ser determinada pela superfície específica real do material – determinada com base na adsorção de um gás inerte na superfície das partículas – e é consequência do processo de obtenção desse material. O refratário sílico-aluminoso, como a mulita, é produzido através de tratamento térmico (1500°C) de argilas caulínicas, sendo que a expulsão de água e de voláteis em temperaturas elevadas aumenta a porosidade das partículas. Assim, os sílico-aluminosos possuem maior superfície específica e porosidade aparente que a zirconita, obtida de tratamentos de purificação química do minério que a contém (BOCCALINI e CORRÊA, 1993).

Jackson (2001) cita o uso do 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. Devido à complexidade e custos de alguns destes ensaios, durante algum tempo eles não serão de uso generalizado.

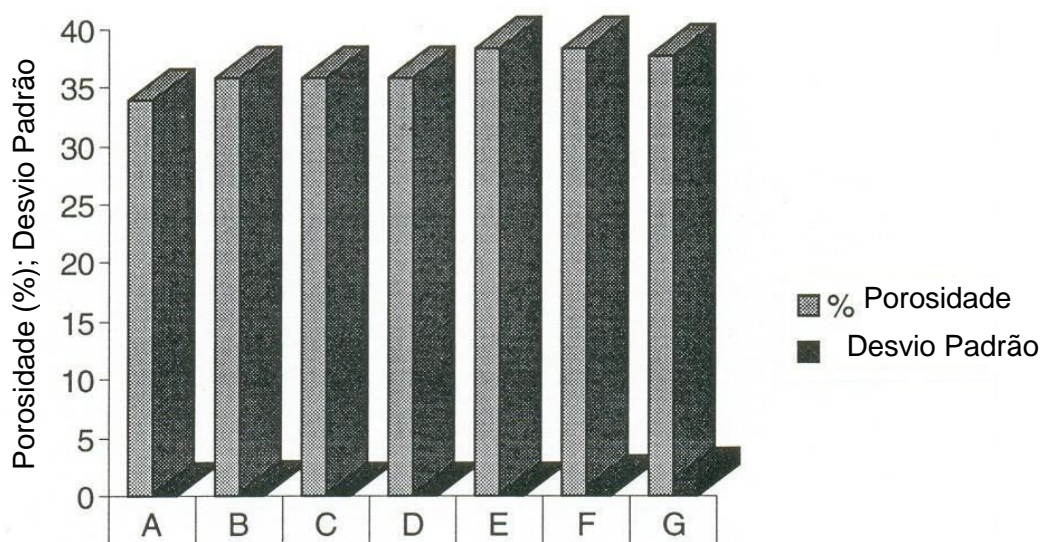
Medidas de porosidade em cascas cerâmicas foram realizadas por alguns pesquisadores, conforme mostra a Tabela III.9.

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.9 – Porosidade em diferentes sistemas de cascas cerâmicas.

Referência	Sistema	Porosidade (%)
Jackson (2001)	Sílica Fundida	22,1-27,4
Jones (2000)	Zirconita/Mulita com polímeros ou fibra	> 30
Luca (1998)	Sílica coloidal com e sem polímeros	9,71-16,53
Leonardo (2005)	Sílica Coloidal com e sem polímeros	30 - 37

Jones (2000) utilizou técnicas de infiltração de água para determinar a porosidade aberta em machos cerâmicos para o processo de fundição de precisão. 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 com o aumento do tamanho de partícula de grafite e não com a etapa de sinterização. A Figura 3.31 mostra o gráfico com resultados de porosidade obtidos para machos cerâmicos.



Macho	A	B	C	D	E	F	G
<b>Porosidade</b>	34	35,92	35,78	35,85	38,47	38,34	37,82
<b>Desvio Padrão</b>	0,2	0,25	0,16	0,11	0,19	0,73	1,44

Figura 3.31 – Porosidade aberta medida em machos cerâmicos (JONES, 2000).

As limitações do método de porosimetria por intrusão de mercúrio estão relacionadas a materiais compressíveis ou frágeis, os quais podem, com a aplicação de pressão,

ser deformados elasticamente ou serem danificados irreversivelmente; um volume substancial de mercúrio pode ficar retido nos poros após a redução da pressão aplicada, tornando o 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 dos poros e distribuição do tamanho de poros nas regiões dos macro e mesoporos (LUCA, 1998).

Na maioria dos casos, a caracterização microestrutural vem acompanhada de outras técnicas de determinação de porosidade que complementam informações para faixas de tamanhos de poros, não determinadas por esse método (LUCA, 1998).

Luca (1998) realizou medidas de porosidade em amostras de cascas inteiras e moídas com 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 foi utilizada 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, cerca de 5% (avaliada por intrusão de mercúrio).

Snow et al (2002) obtiveram 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 26,9% 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#.

A técnica de adsorção consiste em medir a quantidade de gás adsorvido em um meio poroso em função da pressão relativa (relação entre a pressão aplicada e a pressão de saturação do gás na temperatura do experimento) deste gás para uma dada temperatura. O nitrogênio é normalmente o gás utilizado. 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 ( $1,54\text{m}^2/\text{g}$ ) e da lama secundária ( $1,32\text{m}^2/\text{g}$ ) (BOCCALINI, 1993).

Através da adsorção, Luca (1998) verificou 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 na faixa avaliada pelo teste.

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  $2,57\text{g}/\text{cm}^3$  (LUCA, 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 frequentemente que ela representa a densidade de um sólido compacto, embora isso só seja válido quando não existe evidência de que o gás seja adsorvido e de que o sólido não contém poros fechados (LUCA, 1998).

A Figura 3.32 apresenta os resultados de densidade verdadeira, aparente e volumétrica obtidos respectivamente por picnometria de Hélio, infiltração de água e de mercúrio, obtidos por Leonardo (2005) para cascas com (CP) e sem polímero (SP).

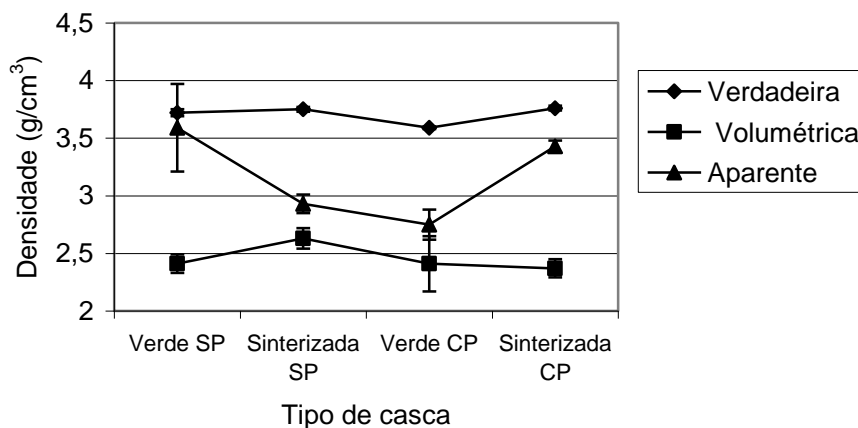


Figura 3.32 – Resultados para três diferentes tipos de densidades (LEONARDO, 2005).

A estereologia baseia-se na observação direta de uma seção da amostra. Portanto refere-se aos 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 possa ser preparada em uma forma adequada para estudo em microscopia ótica ou eletrônica (LUCA, 1998).

A estereologia quantitativa evoluiu da microscopia quantitativa e estereométrica e baseia-se fortemente em alguns fundamentos de probabilidade geométrica. Esta técnica utiliza características de pontos, linhas, superfícies e volumes, e são conhecidas expressões exatas que relacionam as medidas em seções bidimensionais à estrutura tridimensional (LUCA, 1998).

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, homogeneidade da população e extensão coberta por uma simples observação (LUCA, 1998).

As micrografias podem ser utilizadas como ferramentas para o esclarecimento da morfologia dos materiais. Para cascas cerâmicas encontram-se na literatura algumas

micrografias, como exemplo as do trabalho de Jones e Yuan (2003a) mostradas na Figura 3.33.

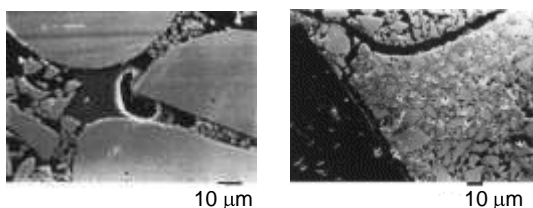


Figura 3.33 – Microestruturas de cascas cerâmicas (JONES e YUAN, 2003a).

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 com 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.

Sidhu et al (2008) mostraram através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) a morfologia da superfície de uma casca produzida em condições ótimas de peso de placa, conforme Figura 3.34. Esta morfologia apresenta-se uniforme, lisa e homogênea com partículas pequenas e bem dispersas, contendo poros finos distribuídos homogeneamente, os quais contribuem para a permeabilidade da casca. Com um aumento de 1000 vezes detectou-se a porosidade através de pontos escuros. As partículas de diferentes tamanhos contribuem para recobrimentos uniformes e contínuos sobre o modelo de cera, o que se explica pela maior coesão entre partículas. Os autores consideraram a morfologia das partículas entre os diversos parâmetros importantes que influenciam a qualidade de um recobrimento. A rugosidade da casca foi medida em perfilômetro e confirmada através do MEV, verificando-se que a casca tem rugosidade de 1,09 $\mu\text{m}$ .

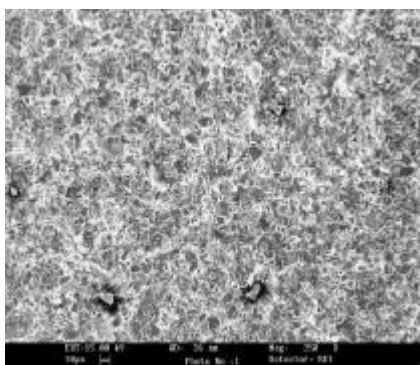


Figura 3.34 – Fotomicrografia da superfície do recobrimento de lama com aumento de 250 vezes obtida em MEV (SIDHU et al, 2008).

Visando a redução do custo da primeira lama, geralmente produzida com pó de zirconita, Sidhu et al (2012) utilizaram sílica fundida na lama de zirconita e obtiveram resultados satisfatórios com relação à viscosidade, peso de placa e microestrutura. A Figura 3.35 mostra a superfície uniforme, lisa e homogênea obtida para a primeira camada.

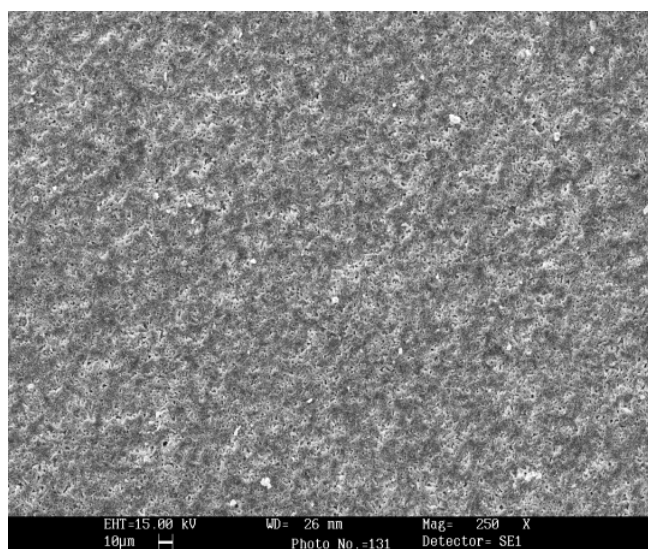


Figura 3.35 – Fotomicrografia da superfície de casca com aumento de 250 vezes obtida em MEV (SIDHU et al, 2012).

A Figura 3.36 mostra duas microestruturas de recobrimentos de lamina primárias - a verde e sinterizada – obtidas por Leonardo (2005), onde foi observada a redução de porosidade na microestrutura após a sinterização.



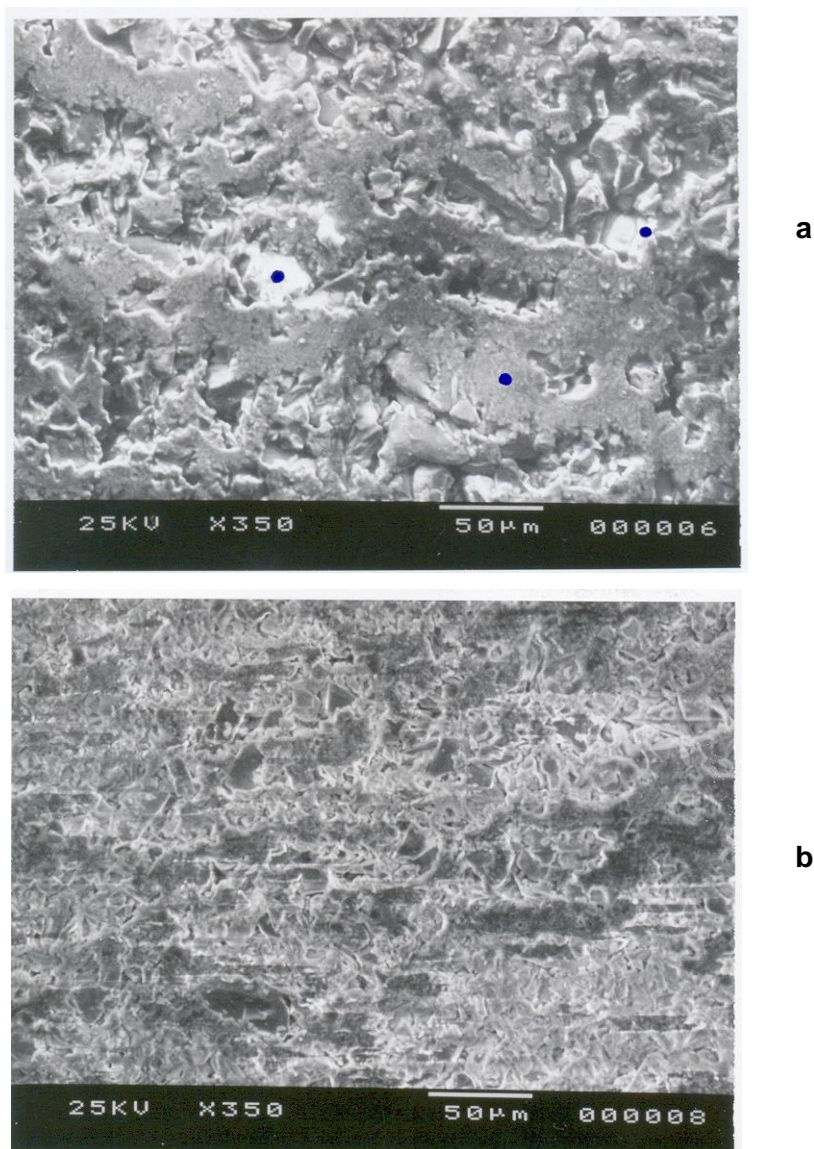


Figura 3.36 – Fotomicrografias de amostras de camada de lama antes (a) e após (b) sinterização com aumento de 350 vezes obtida em MEV (LEONARDO, 2005).

Jones et al (2007) obtiveram fotomicrografias para amostras da região da fratura após sinterização, conforme apresentado na Figura 3.37. A Figura 3.38 mostra também a microestrutura da região de fratura após sinterização obtida por Leonardo (2005). Nos dois trabalhos a estucagem dessas amostras foi realizada em leito fluidizado.

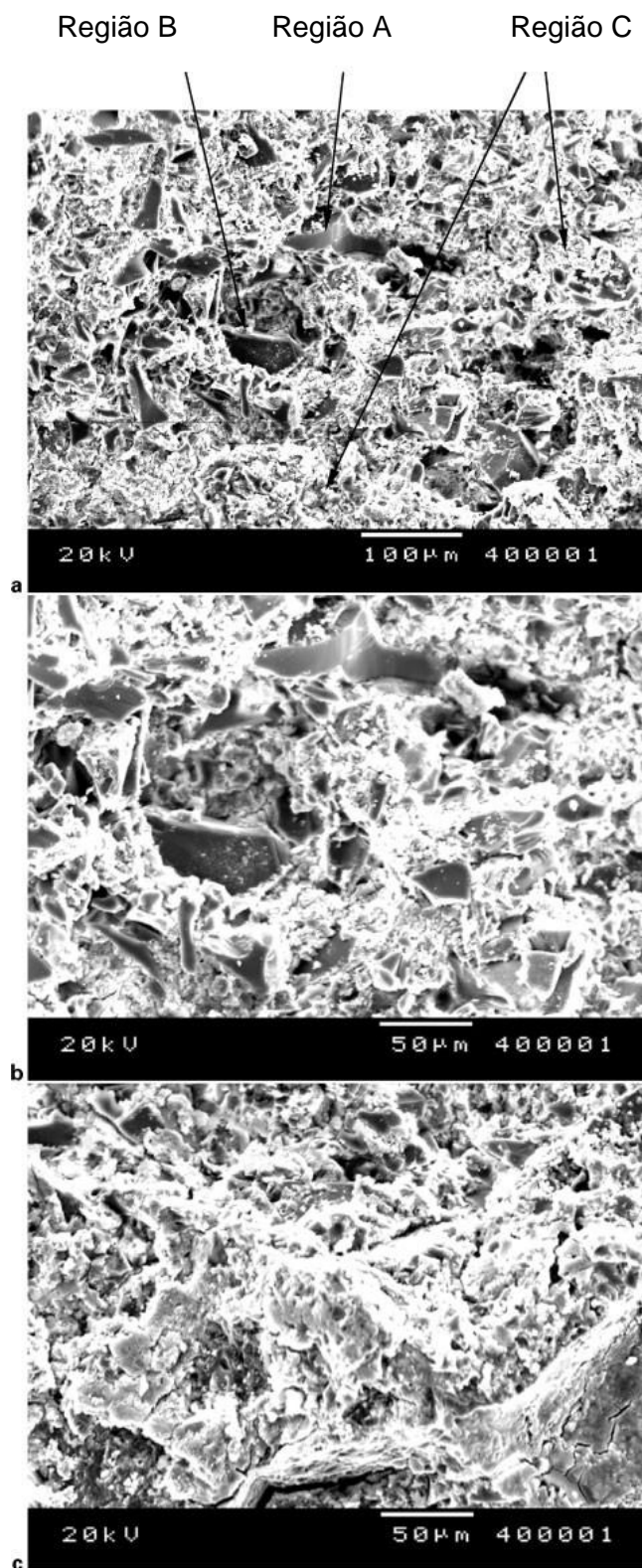


Figura 3.37 – Fotomicrografias de superfície de fratura de amostra sinterizada contendo estuco aplicado por leito fluidizado, mostrando: (a) aumento de 200 vezes; (b) ampliação das regiões A e B de 400 vezes; (c) ampliação da região C de 400 vezes (JONES et al, 2007).

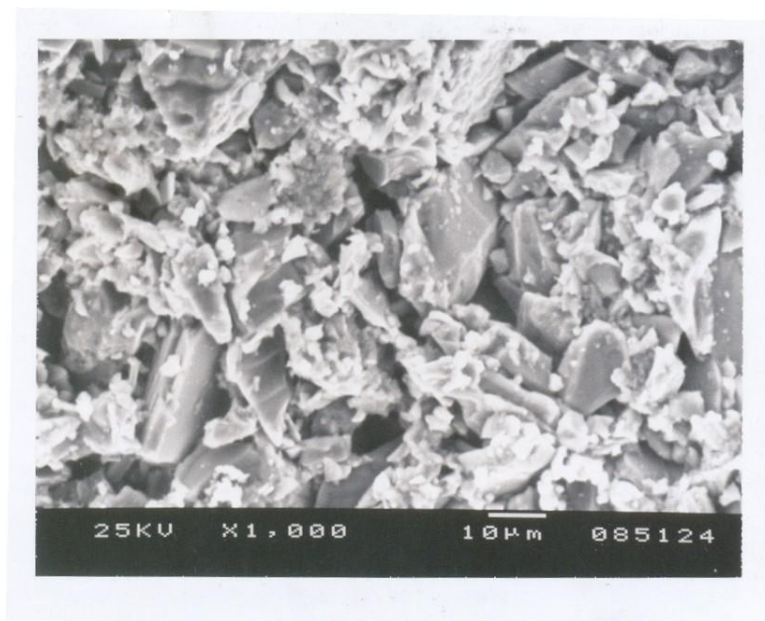


Figura 3.38 – Fotomicrografia de região de fratura da camada em lama com zirconita 200# sinterizada, sendo o estuco aplicado por leito fluidizado - 1000x (LEONARDO, 2005).

Ao comparar a influência do leito fluidizado e do chuveiro na estrutura de cascas cerâmicas Jones et al (2007) verificaram que a proporção de trincas em torno das partículas de estuco é maior com o uso do chuveiro em relação ao leito. As fraturas das amostras do chuveiro mostraram partículas completamente penetradas na superfície. O caminho da trinca das amostras do leito é retorcido e ondulado, porque as partículas de estuco são depositadas na superfície molhada da lama na direção paralela da superfície da cera, deixando grandes áreas de lama não tocadas por partículas de estuco, o que produz uma estrutura distinta entre lama e estuco. Assim, iniciada a trinca perpendicular ao estuco, ela altera de direção e propaga através da camada mais fraca de lama antes de penetrar na próxima camada de lama. A superfície resultante da fratura contém grande proporção de trincas na camada frágil de lama. Já as partículas do chuveiro são depositadas nas amostras de uma altura sob ação da gravidade penetrando na lama. O estuco fica menos orientado e não há uma distinção da lama separada na estrutura. Isto conduz a um comportamento relativamente mais frágil e clássico, com resistência um pouco maior, e uma proporção maior de fratura com estuco na superfície resultante da fratura comparada às amostras de leito. As Figuras 3.39 e 3.40 ilustram o comportamento da trinca para os diferentes métodos de estucagem.

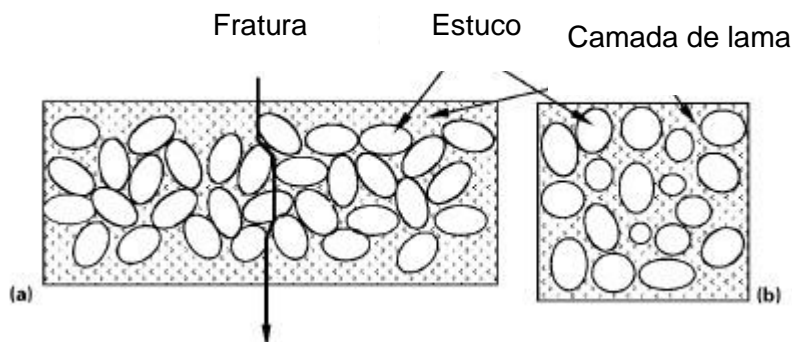


Figura 3.39 – Esquema da aplicação de estuco (a) e da respectiva superfície resultante da fratura (b) de amostras obtidas através de estucagem por chuveiramento (JONES et al, 2007).

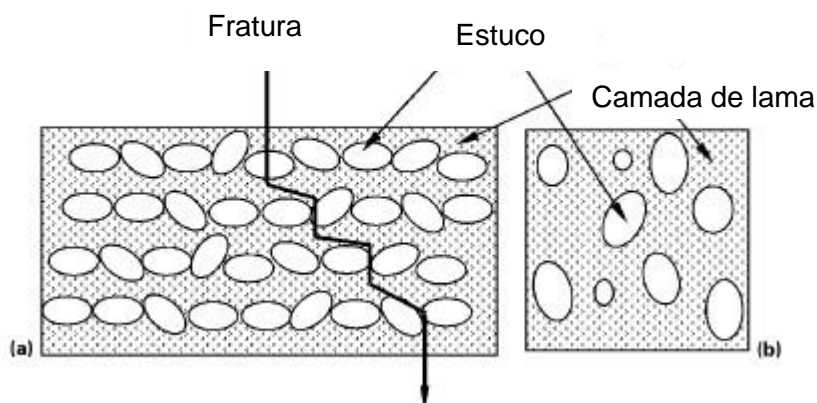


Figura 3.40 – Esquema da aplicação de estuco (a) e da respectiva superfície resultante da fratura (b) de amostras obtidas através de estucagem por leito fluidizado (JONES et al, 2007).

Steinkamp et al (1993) avaliaram o efeito da zirconita na taxa de solidificação e fluidez do metal, comparando diferentes composições de lammas primárias (100% de zirconita; 100% de sílica eletrofundida; zirconita e sílica eletrofundida na proporção de 50% cada uma).

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 casca com essas camadas (denominadas

50/50) apresentou a temperatura mais baixa e os tempos necessários para atingir a temperatura máxima e a solidificação foram os maiores. Os autores atribuíram esse comportamento aos efeitos da microestrutura da casca que continha elevado percentual de porosidade, o que reduziu significativamente a capacidade de transferência de calor da camada primária. A porosidade foi medida através da comparação entre densidades volumétricas e verdadeiras (STEINKAMP et al, 1993).

A porosidade para os moldes com 100% de zirconita foi aproximadamente de 15%, enquanto os moldes de sílica eletrofundida e os moldes produzidos com 50/50 apresentaram valores próximos a 30% de porosidade. A alta porosidade no recobrimento 50/50 e a distribuição da porosidade em forma de camadas proporcionam um efeito isolante no molde (STEINKAMP et al, 1993).

As características de não molhamento da zirconita favorecem o preenchimento do metal líquido em moldes de peças com seções espessas. Porém, para seções muito finas o efeito do resfriamento predomina sobre as características de não molhamento e pode ser drasticamente influenciado pela porosidade das camadas primárias (STEINKAMP et al, 1993).

Ao investigar as propriedades de molhamento de aglomerantes com sílica coloidal modificados pela adição de surfactantes, Morga et al (2010) obtiveram imagens dos aglomerantes por microscopia de força atômica (MFA) e determinaram o tamanho das partículas nessas dispersões. Monocamadas de partículas de sílica diluídas (10 ppm) foram depositadas em mica. A superfície da mica foi modificada pela pré-adsorção de um polieletrólito catiônico, denominado por polietilenoimina (PEI), para converter a carga de superfície para positiva, promovendo ataque irreversível de partículas de sílica carregadas negativamente. Foram determinadas a distribuição de tamanho de partícula e o tamanho médio de partícula por medidas da secção transversal lateral das partículas depositadas. As Figuras 3.41 e 3.42 ilustram respectivamente as imagens do aglomerante denominado por AA, de tamanho 25nm, e do aglomerante *Sizol*, de tamanho 17nm. Estes valores equivalem às diferenças de medidas obtidas por DLS (espalhamento de luz dinâmico) que foram de 30 e 24 para AA e *Sizol* respectivamente.



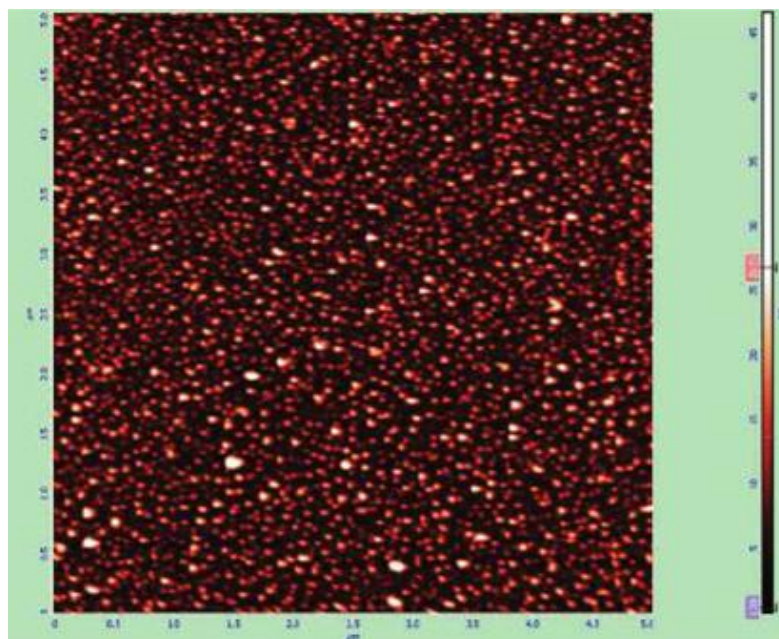


Figura 3.41 – Imagem das partículas do aglomerante AA depositadas em mica modificada pela adsorção de PEI (MFA; 5x5 $\mu$ m) (MORGA et al, 2010).

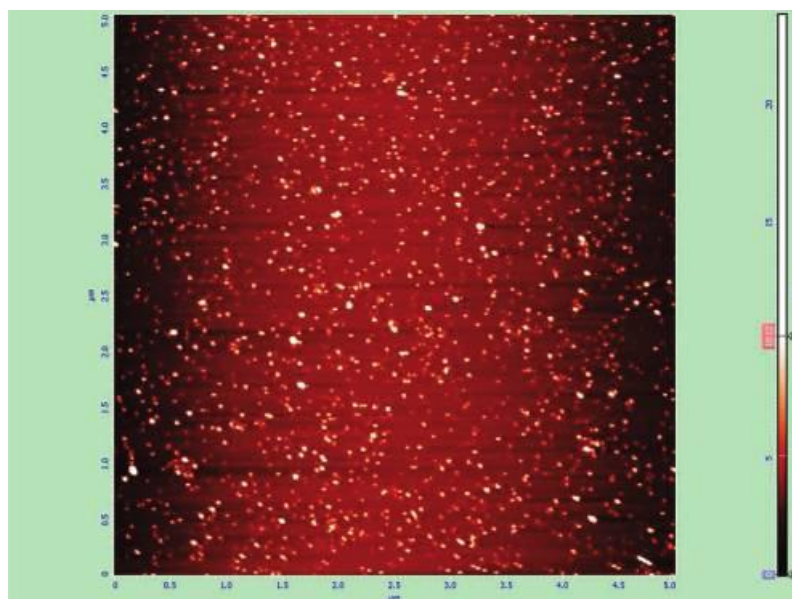


Figura 3.42 – Imagem das partículas do aglomerante Sizol depositadas em mica modificada pela adsorção de PEI (MFA; 5x5 $\mu$ m) (MORGA et al, 2010).

Outra técnica de análise de microestruturas de materiais é a microtomografia computadorizada de raios X ( $\mu$ -CT). É uma técnica não destrutiva que usa um conjunto de projeções bidimensionais de um objeto para reconstruir sua estrutura

tridimensional, através de um algoritmo matemático (FERNANDES et al, 2009). Além de ser não destrutiva, a técnica permite obter importantes parâmetros morfológicos dos materiais sem exigir uma preparação especial da amostra (LASSO et al, 2008).

Rattanasak e Kendall (2005) empregaram a microtomografia de raios X em estudo da estrutura de poros de compósito cimento/pozolana. Nestes materiais, a porosidade influi diretamente na permeabilidade, contração, módulo de elasticidade e resistência mecânica. A adição de pozolanas ao cimento diminui o diâmetro de poros, culminando no aumento da resistência mecânica.

Fernandes et al (2009) determinaram a porosidade média ( $7,0 \pm 0,2\%$ ) de siltitos que são rochas de baixo índice de permeabilidade. Observaram poros de  $2,5\mu\text{m}$  (resolução utilizada) a  $25,6\mu\text{m}$  de raio. Neste trabalho, os autores citam várias outras aplicações da microtomografia, como:

- Determinação de porosidade, distribuição e estrutura geométrica de poros de grânulos farmacêuticos;
- Porosidade e área de superfície específica de quatro tipos de papéis;
- Perfis de porosidade, porosidade global média e distribuição de tamanhos de poros média em rochas reservatórios (arenitos).

De acordo com Tonner P. et al (1992), a tomografia computadorizada é um sistema de medição e uma ferramenta de detecção de defeitos que pode ser aplicada para melhorar a velocidade do processo de fundição de precisão. O dimensional pode ser obtido em superfícies internas e externas do fundido, verificando-se medições de espessuras, diâmetros e geometrias.

Stanley et al (1995) usaram as técnicas de tomografia computadorizada (TC) em três estágios do processo de fundição de precisão – modelos de cera, moldes e peças - visando à demonstração dos valores técnicos e econômicos da tomografia computadorizada, através de um programa intitulado “Demonstração do Processo de Manufatura assistida por TC”. O objetivo desse trabalho era o uso da técnica para avaliação de dimensões. No caso da casca cerâmica, o propósito era verificar posições de machos e dimensionais das cavidades, sem dispensar métodos de inspeção. Informações como dimensões internas da casca não foram disponibilizadas nesse trabalho. De acordo com Stanley et al (1995), é possível obter dados

metrológicos mais confiáveis e mais rápidos em relação a métodos de medição convencionais, considerando a tomografia computadorizada como uma tecnologia de manufatura promissora na obtenção de fundidos mais rentáveis.

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

### **3.3 Modelagem e Prototipagem Rápida**

A simulação da solidificação foi aplicada inicialmente 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 et al, 1995).

Até 1995, somente parte dos fenômenos físicos foi analisada, comprometendo a precisão dos resultados. Segundo Tu et al (1995) esta situação está mudando através da aplicação do sistema de desenho assistido por computador (CAD) e da 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 duas semanas para dois dias. O modelo também prevê a transferência de calor, fluxo do metal e cálculos de tensões para um determinado recobrimento. Tem sido incorporada a modelagem matemática da microestrutura do fundido na simulação. Correlações empíricas e/ou teóricas entre microestrutura e propriedades poderão ser determinadas (TU et al, 1995).

Liang et al (2004) também mostraram que a técnica de simulação da solidificação é uma ferramenta poderosa para compreensão da solidificação e da formação de defeitos na estrutura dos monocristais das palhetas de turbina que são produzidas



pelo processo de fundição de precisão. Obtiveram resultados de cálculos coincidentes com os experimentais.

Gebelin et al (2000) têm aplicado a modelagem matemática nas seguintes etapas do processo de fundição de precisão:

- **Injeção do modelo de cera** – A simulação numérica permite determinar as dimensões finais e 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;
- **Deceragem** – O principal objetivo da modelagem matemática 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 e fluxo da cera; transferência de calor pelo vapor, casca e cera; comportamento mecânico da casca; vaporização/condensação do vapor e 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** – A produção de peças com geometrias complexas e seções finas desperta interesse em melhorar o controle de fluxo do metal líquido durante o preenchimento do molde. Tem sido investigado como os filtros cerâmicos interferem no fluxo de metal no processo de fundição de precisão, comparando-se com outros processos. Durante o vazamento em moldes de areia, ocorre solidificação parcial de metal no filtro, reduzindo a taxa de fluxo. Entretanto, no processo de fundição de precisão, a casca e o filtro são aquecidos, reduzindo ou eliminando a solidificação no filtro.

A aplicação da modelagem para modelos de cera tem permitido à empresa *Howmet Corporation* reduzir os ciclos de desenvolvimento de novos produtos. Tom (1998) ilustra a aplicação da técnica denominada por CAPM (modelagem de protótipos 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.

Harum e Gethin (2008) estudaram a simulação da secagem de casca cerâmica através de um modelo de transferência de calor e de massa. Considerando os mecanismos de transporte de vapor e gás, obtiveram resultados satisfatórios para secagem de materiais porosos e compararam com outros trabalhos anteriormente realizados na mesma área.

### **Prototipagem Rápida**

Em diversas aplicações industriais, no estágio de projeto torna-se necessário a obtenção de um determinado número de protótipos de peças metálicas. Quando tais protótipos tinham que ser produzidos em metal, geralmente era necessário utilizar usinagem em máquina CNC ou utilizar o processo de fundição de precisão, sendo que este último exigia a produção de matrizes para produção dos modelos de cera. Em ambos os casos, o tempo de processamento e o custo são consideravelmente elevados, tornando-se difícil amortizar o custo para apenas um número reduzido de peças (BLAKE et al, 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 (protótipos) produzidos com uma das resinas Quickcast – SL5170 – e observou que as cascas cerâmicas estavam sem microfissuras evidentes e com pouco ou quase nenhum depósito de cinza (BLAKE et al, 1994). Os modelos *Quickcast* apresentam tendência a absorver umidade e se tornarem macios, dificultando o uso na fundição de precisão e necessitando de embalagens especiais (WAHLGREN et al 2000).

Pesquisas com polímeros fotossensíveis e resinas para modelos de dentes também têm sido realizadas (DORMAL, 2003).

A prototipagem rápida e a fundição de titânio são utilizadas para produzir réplicas de ossos humanos, visando ao aumento da vida útil dos implantes. A tecnologia de prototipagem rápida é ideal para criar reproduções complexas e exatas de estruturas humanas, porque não exige ferramental específico para a peça e 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 construído em camadas. Na sinterização por laser seletivo (SLS), o processo de produção da camada utiliza um pó que é sinterizado pelo laser no formato desejado (WHOLERS, 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 poderia ser reproduzido em um implante de titânio (WHOLERS, 2003).

Um processo de prototipagem rápida combinando as técnicas de estereolitografia (SL) e *gel-casting* foi desenvolvido com sucesso para a produção de palhetas de turbinas com furos não convencionais. A integridade do molde cerâmico foi obtida através de um processo de secagem rápida (*freeze-drying*). Este novo processo apresenta diversas vantagens como: menor tempo de processamento, custos mais baixos e maior rendimento da produção; sendo interessante para desenvolvimento de novos produtos, de peças únicas ou de produção reduzida (WU et al, 2010).

Uma idéia original que resultou em patente em dezembro de 1991, é a obtenção de modelos em gelos. A partir de um modelo original produzido por usinagem ou prototipagem rápida, é produzido um molde de borracha de silicone. Uma solução de água é vazada dentro do molde de borracha, que então é congelado. A secagem das camadas da casca cerâmica é realizada em uma câmara a temperaturas abaixo de 0°C. Todas as imersões e estucagens são 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, 1998).

Esta idéia traz consigo uma série de questionamentos e desafios, discutidos por Yodice (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 da quantidade de ar dentro do gelo através da variação do tipo e da quantidade de aditivos para a água.

José et al (2006) também desenvolveram moldes sólidos usando modelos de gelo e contribuíram para o desenvolvimento de moldes em cascas, produzindo diversas peças fundidas em várias dimensões e geometrias, contendo detalhes. Os estudos comparativos mostraram precisão e repetibilidade do processo.

Harrington e Dzugan (2006) estudaram a possibilidade de substituição de modelos de cera por modelos evaporativos, desenvolvendo formulações contendo vários tipos de polímeros que resultam em modelos de baixo custo, estáveis, em termos de dimensões, passíveis de serem submetidos aos métodos convencionais de moldagem por casca e eliminação em autoclave. Os modelos visam à produção de componentes para motores a jato.

## Capítulo 4 - Metodologia

O material estudado é a casca cerâmica utilizada como molde no processo de fundição de precisão. As variáveis estudadas estão relacionadas com o aglomerante utilizado na casca cerâmica, sendo:

- **Tamanho da nanopartícula de sílica coloidal:** Foram avaliados os tamanhos de 5, 8 e 13nm, e uma sílica coloidal com distribuição de tamanho de 14 a 20nm. Os tamanhos de 8 e 13nm foram selecionados devido ao uso industrial frequente e abordagens sobre parte do tema na literatura, enquanto os outros dois (5nm e 14 a 20nm) possibilitam a complementação e ampliação dos conhecimentos sobre o assunto.
- **Teor de nanopartícula na sílica coloidal:** Os aglomerantes com os tamanhos acima mencionados foram estudados nas respectivas concentrações:
  - **8 e 13nm:** 30% de sílica coloidal e, em paralelo, foram avaliadas mais três diluições com água, reduzindo a concentração de SiO<sub>2</sub> para 25%, 20% e 15%.
  - **5nm:** 15% de sílica coloidal e, em paralelo, na diluição para 10%.
  - **14 a 20nm:** 40% e, em paralelo, na diluição para 30%.

Para cada tamanho de nanopartícula a concentração máxima estudada foi determinada em função do teor encontrado comercialmente.

A variação do tamanho e concentração das nanopartículas no aglomerante visa à avaliação da influência dessa alteração nas variáveis dependentes no processamento da lama, na microestrutura e nas propriedades da casca cerâmica.

Os parâmetros avaliados no processamento das lamas foram a viscosidade (ajustada para 19 a 23s), o pH, o teor de sílica do aglomerante extraído da lama e a tendência à gelificação.

As propriedades da casca cerâmica foram estudadas através de medidas de resistência do molde à deceragem, resistências à flexão a verde e após sinterização, permeabilidades da casca a verde e após sinterização, a frio e a quente.

As microestruturas foram avaliadas através de micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos parâmetros microestruturais obtidos por microtomografia computadorizada e técnicas de picnometria.

A Figura 4.1 apresenta um fluxograma das etapas da metodologia. Os números indicados à esquerda do fluxograma se referem aos itens da metodologia descritos a seguir.

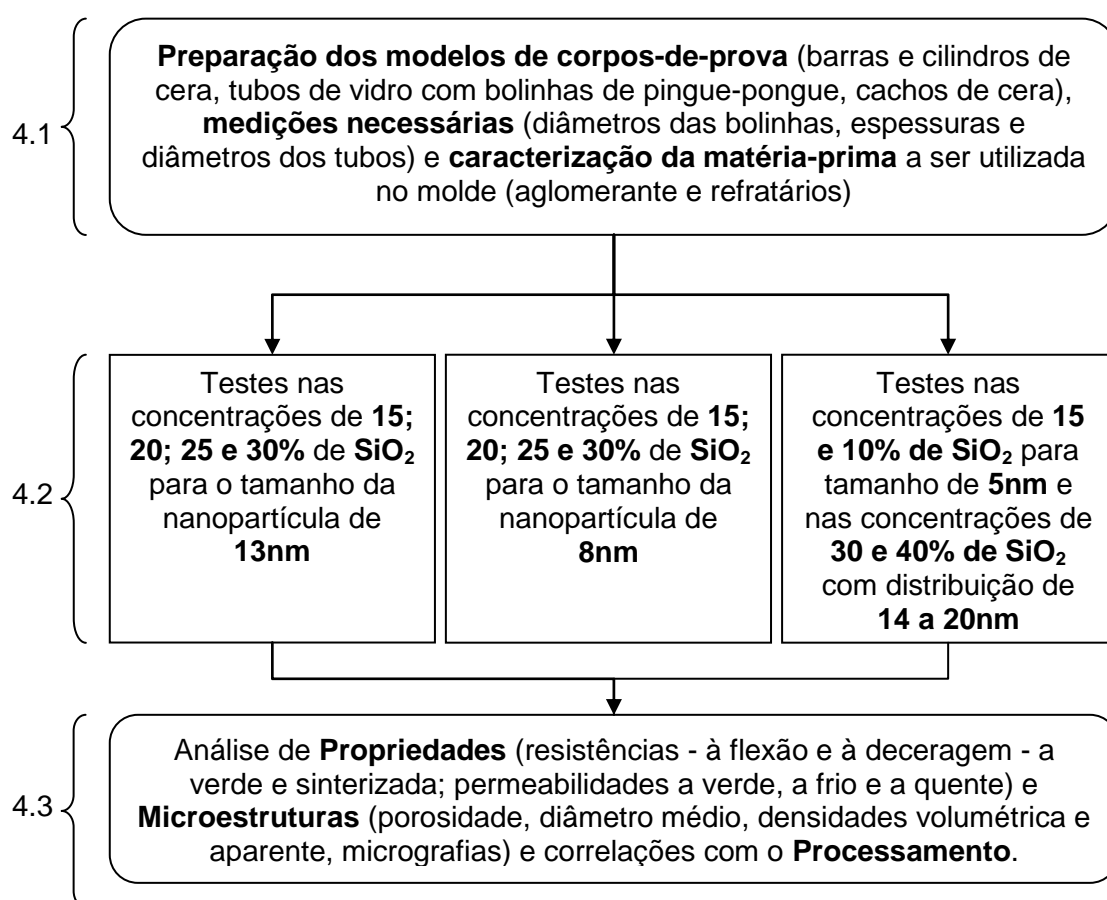


Figura 4.1 – Etapas da Metodologia.

A seguir estão descritos os itens da metodologia, apresentados em cada parte do fluxograma.

#### 4.1 Caracterização das matérias-primas e preparação dos corpos de prova

Foram realizados ensaios para caracterização das principais matérias-primas adquiridas para o processamento das lamas cerâmicas (aglomerantes e mulita 140#) e na estucagem (chamotes 18/40 e 30/80).

Obteve-se a distribuição granulométrica do pó refratário - mulita - a ser utilizado na produção das lamas cerâmicas através do granulômetro a laser marca CILAS modelo 1064. As areias refratárias para estucagem foram caracterizadas através de um conjunto de peneiras ABNT e peneirador vibratório. A amostragem desses materiais foi realizada conforme método 2.1 recomendado pelo Guia de Testes em Cerâmicas do ICI - *Investment Casting Institute* (CERAMICS TESTING GUIDEBOOK, 2005).

As análises no aglomerante - sílica coloidal - foram as seguintes: gravidade específica e teor de sílica, pH e tendência à gelificação. Os métodos utilizados seguiram os ensaios recomendados pelo ICI (CERAMICS TESTING GUIDEBOOK, 2005), sendo:

- pH do aglomerante puro e extraído da lama – Método ICI 7.7 - *Slurry pH* – medido em pHmetro marca TOA Eletronics.
- Teste de gelificação; Método ICI 7.14 – *Slurry Gelation Test*. Medido em estufa marca De Leo e Cia. O aglomerante é colocado em pesa-filtros que são posicionados em uma estufa a 60°C durante dez dias. A Figura 4.2 ilustra as amostras submetidas à análise da tendência à gelificação.
- Medida da gravidade específica e do teor de sílica do aglomerante – Método ICI 7.16 – *Slurry Binder Specific Gravity and Sílica Content*. Utilizou-se balança eletrônica digital marca Gehaka modelo BG 4000 e proveta de 10ml, obtendo-se a densidade relativa da sílica (em relação à da água) através da relação massa da amostra por massa de água.



Figura 4.2 – Amostras de sílica coloidal submetidas à temperatura de 60°C para teste de gelificação.

Durante o trabalho, a análise de sílica coloidal por microscopia de força atômica – MFA - foi realizada em equipamento do CETEC/SENAI, modelo NanoScope III da marca Digital Instruments, visando à visualização e avaliação do tamanho de partículas. A avaliação das sílicas coloidais por MFA pôde ser realizada com o uso de pastilhas de hidróxido de potássio – KOH - dissolvidas em água, sendo essa solução aplicada sobre o substrato (mica). Após a aplicação e secagem do filme de sílica, seu aspecto é observado no microscópio ótico e, a seguir, inicia-se a análise no microscópio de força atômica. A visualização das partículas foi possível com diluições de aproximadamente 10% de aglomerante em água destilada.

A maioria dos modelos de corpos de prova foi preparada e identificada nesta etapa. Foram realizadas as seguintes montagens:

- Modelos de corpos de prova para ensaio de resistência à flexão da casca, cujo ensaio foi especificado no capítulo 3 (vide Figura 3.21). Esses modelos consistem de barras de cera de dimensões definidas (27 x 15 x 248mm) a serem utilizadas na confecção de barras cerâmicas. As barras de cera foram injetadas em matriz metálica de alumínio, utilizando-se uma injetora vertical marca Chuken Kogyo.
- Modelos de corpos de prova para ensaio de permeabilidade, cujo ensaio está especificado no capítulo 3 (vide figuras 3.16 e 3.17). As bolinhas de pingue-pongue foram furadas e fixadas aos tubos de quartzo com cera de vedação. Previamente foram feitas as medições de diâmetros das bolinhas de pingue-pongue, espessuras



e diâmetros dos tubos de quartzo, utilizando-se um paquímetro digital marca Mitutoyo-Digimatic e um projetor de perfil marca Mitutoyo PH-3500.

- Modelos de corpos de prova para ensaio de resistência à deceragem, cujo ensaio foi desenvolvido por Hendricks et al (2007) e apresentado no capítulo 3 (vide Figura 3.22). São cilindros de cera de tamanho especificado, obtidos por vazamento da cera em matrizes de resina do Laboratório de Fundição de Precisão. A partir destes cilindros é feita a montagem do cacho (árvore).

As Figuras 4.3, 4.4 e 4.5 ilustram respectivamente os modelos dos corpos de prova para ensaio de resistência à flexão, de permeabilidade e de resistência à deceragem.



Figura 4.3 – Barras de cera para confecção dos corpos de prova para ensaio de flexão.



Figura 4.4 – Tubos de quartzo com bolinhas de pingue-pongue para confecção dos corpos de prova para ensaio de permeabilidade a quente (tubo maior) e a frio (tubo menor).



Figura 4.5 – Cachos de cilindros de cera para confecção dos corpos de prova para ensaio de resistência à deceragem - método proposto por Hendricks et al (1999; 2007).

## 4.2 Testes com lamas cerâmicas

A etapa de testes com lamas inclui:

- Produção das lamas cerâmicas com tamanhos e concentrações de nanopartículas previstos, sendo mantidas em tanques rotativos.
- Lavagem e secagem dos modelos de corpos de prova e cachos de cera obtidos conforme item 4.1.
- Produção da casca em camadas, sobre os modelos de corpos de prova e cachos de cera obtidos conforme item 4.1.
- Controle das variáveis de processamento da lama e da casca.

A Tabela IV.1 resume os tipos de lamas estudados, sendo os experimentos subdivididos em três séries de testes denominadas a seguir:

- 1<sup>a</sup>) Lamas de 13nm.
- 2<sup>a</sup>) Lamas de 8nm.
- 3<sup>a</sup>) Lamas de 5nm e 14 a 20nm.

Tabela IV.1 – Tipos de lamas preparadas utilizadas no processamento da casca.

Lamas de sílica coloidal com Mulita 140#						
Tamanho da nanopartícula de sílica (nm)	Concentração de nanopartículas de sílica (%)					
5	10	15	---	---	---	---
8	---	15	20	25	30	---
13	---	15	20	25	30	---
14-22	---	---	---	---	30	40

Foram realizados os testes de pH, tendência à gelificação, gravidade específica e teor de sílica do aglomerante extraído da lama, cujos métodos são recomendados pelo Guia de Testes em Cerâmicos do ICI - *Investment Casting Institute* (CERAMICS TESTING GUIDEBOOK, 2005), utilizados também para o aglomerante puro. Para avaliação da viscosidade da lama utilizou-se o Método ICI 7.1 - *Slurry Viscosity - Flow Cup Method*. A viscosidade é medida em copo zahn de número 04. 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.

As cascas foram elaboradas a partir dos modelos consumíveis (cera e bolinhas de pingue-pongue) obtidos anteriormente conforme item 4.1, sendo produzidas:

- Barras cerâmicas para avaliação de resistências à flexão – a verde e sinterizada – conforme método ICI 7.27 – *Shell Mold Mechanical Properties – MOR and AFL*, recomendado por *Investment Casting Institute* (CERAMICS TESTING GUIDEBOOK, 2005).
- Bolas de cascas cerâmicas para avaliação da permeabilidade conforme ensaio ICI 7.23 – *Shell Permeability – Ping-Pong Ball Method*, recomendado por *Investment Casting Institute* (CERAMICS TESTING GUIDEBOOK, 2005).
- Árvores (cachos) de cilindros para avaliação da resistência da casca cerâmica durante deceragem com base nos testes de Hendricks et al. (1999; 2007). Os moldes em cascas cerâmicas foram produzidos a partir de cachos (árvores) de cera.

As Figuras 4.6, 4.7 e 4.8 mostram exemplos dos corpos de prova obtidos na fase de processamento das camadas (lama e estucagem).



Figura 4.6 – Processamento das camadas de cascas cerâmicas para ensaio de resistência à flexão.



Figura 4.7 – Processamento das camadas de cascas cerâmicas para ensaio de Permeabilidade.



Figura 4.8 – Processamento das camadas de cascas cerâmicas para ensaio de resistência à deceragem.

O número de camadas de cascas cerâmicas - obtidas pela imersão, estucagem e secagem – foi o mesmo em todos os corpos de prova, sendo um total de 7 camadas, incluindo a camada final de vedação. O pó refratário, utilizado para todas as lamas foi a mulita 140#. Antiespumante e agente tensoativo foram utilizados em todas as lamas no teor de 0,1% em relação ao peso da sílica coloidal. As areias para estucagem foram a areia de chamote 30/80# da 1<sup>a</sup> a 3<sup>a</sup> camada e a areia de chamote 18/40# da 4<sup>a</sup> a 6<sup>a</sup> camada, sendo a última camada (7<sup>a</sup>) somente de lama cerâmica. O estuco foi aplicado através de imersão em leito fluidizado. Os leitos fluidizados foram abastecidos somente com material novo, visando a conhecer a distribuição granulométrica dos refratários e evitar contaminações, seguindo amostragens conforme item 4.1.

Foram mantidos constantes os procedimentos de imersão na lama, escoamento (drenagem da lama) e estucagem através dos controles do tempo de imersão na lama – 5s para todos os corpos de prova - do tempo de movimentação do corpo de prova para promover o escoamento da lama, sendo 15s para barras e bolinhas, 30s para a primeira camada dos cachos e 25 segundos para as demais camadas dos cachos. O tempo mínimo de secagem de cada camada foi de 3h.

Para cada um dos tamanhos de partículas de 13 e de 8nm foram elaboradas 04 lamas secundárias (a base de sílica coloidal e mulita 140#) nas 04 diferentes concentrações de nanopartículas (15; 20; 25 e 30% de sílica coloidal), totalizando 8 tanques de lamas. Para cada um dos tamanhos de partículas de 5 e 14 a 20nm foram elaboradas 02 lamas secundárias (a base de sílica coloidal e mulita 140#), sendo utilizadas lamas nas concentrações de 15 e 10% de sílica coloidal para o tamanho de 5nm e lamas nas concentrações de 40 e 30% de sílica coloidal para a distribuição de 14 a 20nm. Portanto, foram elaborados 12 tanques de lamas secundárias (4 lamas para 13nm, 4 lamas para 8nm, 2 lamas para 5nm e 2 lamas para 14 a 20nm).

A temperatura e umidade da sala de processamento foram mantidas com variações máximas de 4°C (geralmente na faixa de 19 a 23°C) e 15% URA (umidade relativa do ar – geralmente na faixa de 60 a 75%) respectivamente.

Manteve-se a viscosidade das lamas na faixa de 19 a 23 segundos - em copo zanh número 4 - controlando-se para cada lama a relação (kg de refratário)/(litros de aglomerante).

A quantidade de corpos de prova foi definida em função do número mínimo de resultados recomendados pelo respectivo método padronizado e/ou da margem de segurança para possíveis repetições.

Para cada condição foram produzidas 30 barras cerâmicas (15 para ensaio a verde e 15 para sinterizar) para testes de resistência, 8 bolinhas cerâmicas para análise de permeabilidade (4 a frio e 4 a quente) e 3 árvores de cilindros para análise de resistência à deceragem.

Os corpos de prova foram sinterizados a 1000°C durante 1 hora e, a seguir, resfriados lentamente no forno desligado (velocidade de resfriamento menor que 1,5°C/min.). Durante a sinterização os ciclos térmicos eram registrados por um equipamento de aquisição e registro de dados denominado *FieldLogger* da marca Novus. Na Figura 4.9 ilustra as barras cerâmicas posicionadas no forno de sinterização e o termopar para acompanhamento do ciclo térmico.



Figura 4.9 – Corpos de prova e termopar posicionados no forno de sinterização.

Os números de corpos de prova produzidos foram:

- 360 barras cerâmicas (30 barras cerâmicas – 15 para ensaio a verde e 15 para ensaio na condição sinterizada - x 12 tanques);



- 96 bolinhas cerâmicas (8 bolinhas – 4 para ensaio a frio e 4 para ensaio a quente - x 12 tanques);
- 36 moldes (cachos) cerâmicos (3 moldes x 12 tanques).

As barras cerâmicas foram separadas das barras (modelos) de cera por lixamento.

### 4.3 Análise de propriedades

Após a confecção dos corpos de prova para cada condição, foram realizados os testes de resistência à flexão e de permeabilidade; e ensaio de resistência às condições de deceragem.

#### 4.3.1 Resistência à flexão

Os ensaios de resistência à flexão foram realizados em Máquina Universal de Ensaios Dieter 490-A, cujo dispositivo para o teste de 3 pontos está ilustrado na Figura 4.10.

Utilizou-se o método ICI 7.27 – *Shell Mold Mechanical Properties*, recomendado por *Investment Casting Institute* (CERAMICS TESTING GUIDEBOOK, 2005).



Figura 4.10 – Ensaio de flexão.

O módulo de ruptura é calculado pela equação (vide equação. 3.13):

$$\text{MOR} = 3PI / 2bd^2$$

Onde:

MOR = módulo de ruptura (MPa);

P = carga de ruptura (N);

l = distância entre os suportes (m) = 0,04m;

b = largura da barra cerâmica (m);

d = espessura da barra cerâmica (m).

Foram ensaiados no mínimo 12 corpos de prova para cada condição estudada, sendo na maioria delas testados 15 corpos de prova.

Para medições de espessura e largura de casca utilizou-se respectivamente micrômetro Mitutoyo Pana-Mike e paquímetro Mitutoyo Digimatic.

A distância entre suportes é de 40mm. A largura do corpo de prova é a média da largura de ambas regiões da fratura. A espessura é o valor da média de seis medidas, sendo três avaliadas de cada lado da fratura do corpo de prova.

De posse da análise de todos os resultados de resistência à flexão, foram acrescentados dois novos testes de resistência à flexão, produzindo-se barras cerâmicas a partir de uma repetição da lama com tamanho de partícula de 5nm na concentração de 15% e de outra lama com tamanho de partícula de 14 a 20nm na concentração de 15%.

#### **4.3.2 Permeabilidade**

A medida de vazão de nitrogênio pela casca cerâmica foi realizada em Permeâmetro do Laboratório de Fundição de Precisão mostrado na Figura 4.11. Foram realizadas medições a quente nas cascas sinterizadas (corpo de prova com tubo de vidro maior) e a frio nas cascas a verde e sinterizadas (corpo de prova com tubo de vidro menor). Ressalta-se que o ICI (*Investment Casting Institute*) recomenda os ensaios de



permeabilidade nas condições sinterizadas. O ensaio a verde foi incluído, considerando esta uma condição importante para a etapa de deceragem.



FIGURA 4.11 – Permeômetro do Laboratório de Fundição de Precisão

FONTE: Acervo técnico do PDI.

A permeabilidade das cascas foi determinada conforme ensaio ICI 7.23 – *Shell Permeability – Ping Pong Ball Method*, recomendado pelo *Investment Casting Institute*.

O permeômetro (Figura 4.11) é dotado de um manômetro para medir a pressão do gás e de um rotâmetro que mede a vazão deste. Para os testes a quente o aparelho possui um forno tipo mufla para submeter o corpo de prova ao ciclo térmico recomendado.

O ensaio a frio foi realizado nas condições da casca a verde e sinterizada. Os corpos de prova de tubo pequeno foram introduzidos no forno convencional de sinterização, já aquecido a 500°C e mantidos por uma hora nessa temperatura para queima da bolinha. Depois de resfriados lentamente dentro do forno esses corpos de prova foram levados para o permeômetro para medição da vazão de gás. A seguir retornavam-se os corpos de prova ao forno para sinterização durante uma hora na temperatura de 1000°C e após resfriamento lento foram realizadas novas medições (sinterizados a frio).

Para o ensaio a quente, o corpo de prova contendo a bolinha de pingue-pongue no interior da casca é introduzido no forno tipo mufla pré-aquecido a 500°C. Esse procedimento visa a promover a queima instantânea da bolinha, evitando geração de resíduos e de possíveis trincas na casca. Verificou-se anteriormente que as bolinhas adquiridas não apresentam resíduos nas temperaturas dos testes. Após a queima da bolinha, a temperatura é elevada até 1000°C e mantida por 1 hora a essa temperatura para sinterização da casca. Em seguida, a temperatura é elevada para 1010°C e mantida por 15 minutos. Neste momento, faz-se a medição do fluxo de nitrogênio, que passa a uma pressão constante pela casca.

A permeabilidade das cascas cerâmicas, nas diferentes condições de teste e temperatura, é calculada pela fórmula recomendada pelo ICI (vide equação 3.3):

$$K = \eta Q L / A_s \Delta P \quad (\text{cm}^2)$$

Onde:

$\eta$  = viscosidade do gás na temperatura do teste (Pa.s).

Q = vazão do fluido (ml/s).

$A_s$  = área da superfície interna da amostra (cm<sup>2</sup>), que é a área da bolinha excluindo-se a área do tubo de vidro.

$\Delta P$  = diferença de pressão (cmHg; 1cmHg = 1332,68Pa).

L = espessura da casca cerâmica (cm).

Os ensaios à temperatura ambiente – a verde e sinterizada - foram realizados às pressões de mercúrio de 0,4cm de Hg (para 13nm, 5nm e 14 a 20nm) e de 0,8cm de Hg (para 8nm). Os ensaios à temperatura de 1010°C - sinterizada - foram realizados às pressões de mercúrio de 2 (para 5 e 14 a 20nm), 3 (para 13nm) e 4cm de Hg (para 8nm).

Para o controle preciso da temperatura desses ciclos térmicos, foi usado um termopar conectado ao registrador *FieldLogger*, que durante o aquecimento ficava em posição semelhante à do corpo de prova no forno. Após o posicionamento do corpo de prova no forno e queima da bolinha de pingue-pongue, o termopar era inserido pelo tubo de vidro do corpo de prova tal que, sua ponta ficasse em contato com a face interna da casca cerâmica.

A Figura 4.12 demonstra o ciclo térmico a que foi submetido um dos corpos de prova - concentração de 15% de sílica coloidal e o tamanho de 13nm. Todos os ciclos foram semelhantes. Durante as medições o termopar era retirado para efetuar a conexão da mangueira de passagem do gás. A primeira queda de temperatura se refere à inserção do corpo de prova no forno, onde se retira o termopar. O segundo decréscimo se refere a uma medição adicional do fluxo feita a 500°C, após estabilização desta temperatura. E a terceira queda é devida a medição do fluxo a 1010°C.

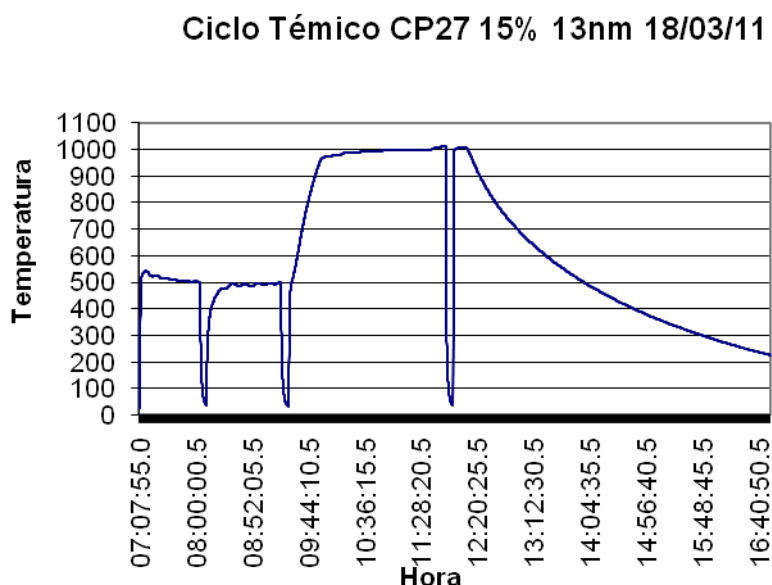


FIGURA 4.12 – Ciclo térmico das cascas cerâmicas para o teste a quente.

Foram ensaiados 4 corpos de prova para cada condição estudada.

### Conversão da vazão de nitrogênio

A vazão de  $N_2$  é determinada consultando um gráfico específico do rotâmetro mostrado no Anexo I. Este gráfico leva em consideração o material da esfera do rotâmetro utilizado que é feita de tântalo. A partir do valor da leitura da altura alcançada pelo centro da esfera, na escala do rotâmetro, obtêm-se nesse gráfico a vazão do gás em L/min. Através de métodos de regressão polinomial para ajuste de função determinou-se que o polinômio de grau 2 (gráfico no Anexo I) possibilita precisão dos resultados.

### Fator de correção para o ensaio a quente

Para as condições do teste de permeabilidade a quente, realizado neste estudo, foram calculados  $P_R$  e  $T_R$  - pressão e temperatura reduzidas - citadas no capítulo 3 para determinar se o conceito de gás ideal poderia ser considerado nesse ensaio. Os valores são apresentados na Tabela IV.2.

TABELA IV.2 –  $P_R$  e  $T_R$  para o teste de permeabilidade a quente.

$T_{\text{ensaio}}$	$T_{\text{absoluta}}$ (K)	$T_R$ (K) [ $T_{\text{absoluta}}/126,2$ ]	$P_{\text{manométrica}}$ (cm Hg)	$P_{\text{absoluta}}$ (MPa)	$P_R$ (MPa) [ $P_{\text{absoluta}}/3,39$ ]
A quente 1010°C	1283,15	10,17 ( $> 2$ )	4 (máxima utilizada)	0,10532	0,031 ( $\ll 1$ )

Analisando o diagrama de compressibilidade para fluido simples (BORGNAKKE e SONNTAG; 2009), mostrado na Figura 3.20, constata-se que a pressões muito baixas ( $P_R \ll 1$ ), o gás se comporta como ideal independente da temperatura. E ainda, a temperaturas elevadas ( $T_R > 2$ ), o comportamento de gás ideal também pode ser admitido com boa exatidão. Logo como  $P_R$  e  $T_R$  são respectivamente 0,031 e 10,17 conclui-se que o ensaio a quente pode ser modelado segundo a lei dos gases ideais.

Para a correção da vazão em função da temperatura no teste de permeabilidade, deve-se considerar duas situações. A condição 1 é a passagem do gás pelo rotâmetro e manômetro à temperatura ambiente e a condição 2 é a passagem do gás pelo corpo de prova à temperatura do forno. No ensaio há uma vazão mássica e volumétrica de nitrogênio passando pelos instrumentos, mangueiras e corpos de prova. Escrevendo-se a Equação 3.8 ( $PV = mRT$ ) para as duas condições de temperatura, sendo a vazão mássica a mesma em 1 e 2, verifica-se que as equações podem ser igualadas:

$$P_1 \dot{V}_1 = \dot{m}RT_1 \quad \text{e} \quad P_2 \dot{V}_2 = \dot{m}RT_2 \quad (4.1)$$

Onde:

$\dot{V}$  : vazão volumétrica;       $\dot{m}$  : vazão mássica.

Como a constante do gás é a mesma, nas duas situações, obtém-se assim a relação entre as propriedades de um gás ideal em dois estados diferentes:

$$\frac{P_1 \dot{V}_1}{T_1} = \frac{P_2 \dot{V}_2}{T_2} \quad (4.2)$$

Considerando que as pressões no manômetro e no corpo de prova a alta temperatura são semelhantes, o teste ocorre a pressão constante. Portanto, é um processo isobárico. Sendo  $P_1$  e  $P_2$  iguais, a vazão do gás é diretamente proporcional a sua temperatura absoluta, como mostra a seguinte relação:

$$\frac{\dot{V}_1}{T_1} = \frac{\dot{V}_2}{T_2} \quad (4.3)$$

Como a incógnita desejada é a vazão de nitrogênio no corpo de prova no forno, ela é obtida pela Equação 4.3, multiplicando-se a razão entre as temperaturas absolutas de teste ( $T_2$ ) e ambiente ( $T_1$ ), pela vazão convertida da leitura do rotâmetro ( $\dot{V}_1$ ).

$$\dot{V}_2 = \dot{V}_1 \frac{T_2}{T_1} \quad (4.4)$$

Para os testes a quente  $T_2 = 1283$  K (1010°C);  $T_1 = 298$  K (25°C) e portanto, a razão entre as temperaturas absolutas é 4,3 (1283 K / 298 K).

### **Cálculo da espessura e área superficial interna dos corpos de prova**

A área superficial interna é dada pela Equação 4.5 e a espessura pela Equação 4.6.

$$A_s = A_b - A_{tb} \quad (4.5)$$

Onde:

- $A_s$ : Área superficial interna em  $\text{cm}^2$ .
- $A_b$ : Área superficial da bola de pingue-pongue (área da esfera), calculada a partir do diâmetro da bola de pingue-pongue em  $\text{cm}^2$ .
- $A_{tb}$ : Área do tubo de vidro (área da circunferência), calculada a partir do diâmetro do tubo de vidro em  $\text{cm}^2$ .

$$L = (D_{CP} - D_b)/2 \quad (4.6)$$

Onde:

- $L$ : Espessura da casca cerâmica em cm.
- $D_{CP}$ : Diâmetro do corpo de prova em cm.
- $D_b$ : Diâmetro da bola de pingue-pongue em cm.

Devido principalmente à irregularidade intrínseca das cascas, as medições do diâmetro foram realizadas em projetor de perfil, conforme mostrado na Figura 4.13. Tomando-se como referência o maior diâmetro de uma extremidade do corpo de prova, eram realizadas oito medidas girando aproximadamente em 45° o corpo de prova em torno do seu eixo. O diâmetro era obtido pela média desses valores.

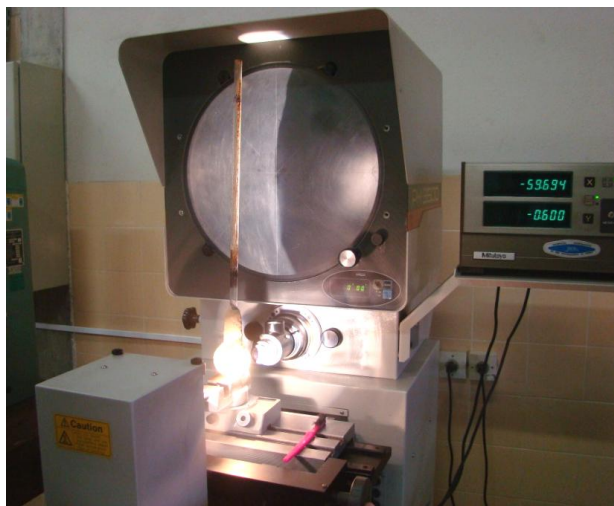


FIGURA 4.13 – Medição no projetor de perfil do diâmetro do corpo de prova para ensaio de permeabilidade.

Os resultados obtidos nos testes de resistência à flexão (MOR) e de permeabilidade (K) foram submetidos a análise de variância (ANOVA). O *software* utilizado foi o Minitab.

A análise estatística dos experimentos realizados considerou os quatro níveis do teor de sílica coloidal (15%, 20%, 25% e 30%) e os dois níveis do tamanho de partícula (8nm e 13nm). Foram utilizadas as 15 réplicas (corpos de prova) dos ensaios de resistência à flexão (a verde e sinterizada) e as 04 réplicas dos ensaios de permeabilidade (a quente e a frio).

### 4.3.3 Resistência à deceragem

A deceragem dos moldes dos corpos de prova cilíndricos foi realizada em autoclave do Laboratório de Fundição de Precisão, à pressão de 0,7MPa e à temperatura de 160°C durante 15min. Após este processo era feita uma avaliação visual para detectar presença de trincas. Posteriormente as cascas eram sinterizadas a 1000°C durante 1h e resfriadas lentamente, assim como os demais corpos de prova. A Figura 4.14 ilustra algumas cascas após a deceragem para avaliação visual seguida de sinterização.



Figura 4.14 – Moldes em cascas cerâmicas após deceragem para testes com base no ensaio de Hendricks et al (1999; 2007).

Após a sinterização as cascas eram submetidas ao teste com líquido penetrante dissolvido em álcool para avaliação de presença de trincas e comparação entre as diferentes condições de tamanho e concentração de sílica coloidal.

Além da avaliação da presença de trincas, desenvolveu-se uma metodologia para a realização do teste com líquido penetrante, visando a comparar a quantidade de líquido escoado pelas cascas cerâmicas. O teste foi padronizado da seguinte maneira:

- Em um béquer preparava-se uma solução de 6ml de líquido penetrante diluído em 1l de álcool etílico.
- Ao iniciar a passagem do líquido pela casca, iniciava-se a marcação do tempo.
- Enchia-se o molde até a borda (parte inferior do anel cerâmico).

- Após três minutos do início do teste, a solução da casca era devolvida para o béquer.
- Media-se o volume de líquido escoado através casca e coletado em um recipiente de plástico previamente seco.
- A presença de trincas era verificada.
- Os resultados dos testes eram documentados, incluindo-se nos registros fotos e vídeos.

#### 4. 4 Avaliação Microestrutural

Para determinação de parâmetros microestruturais utilizou-se a técnica de microtomografia computadorizada de raios X ( $\mu$ -CT), através do equipamento Skyscan, modelo 1172, do Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFMG (LMC), avaliando-se porosidades e diâmetros médios dos poros na região da fratura obtida após teste de flexão nas amostras de barras cerâmicas. As cascas foram avaliadas nas condições a verde e sinterizada.

O cálculo desses parâmetros considerou 100 seções (planos) bidimensionais da amostra de casca ao longo de todo o volume analisado.

Através de testes de picnometria foram avaliadas as densidades volumétricas e aparentes em amostras de cascas retiradas das barras cerâmicas após testes de flexão. A Figura 4.15 ilustra os ensaios de picnometria com mercúrio e com água destilada para determinação das densidades volumétricas e aparentes, respectivamente.



Figura 4.15 – Determinação das densidades volumétrica (à esquerda) e aparente (à direita).



As microestruturas dos diferentes sistemas de cascas estudados foram também avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento JEOL JSM6510LV do Laboratório de Materiais do SENAI/CETEF, visando a realizar análises comparativas na região da fratura das amostras de barras cerâmicas. A Figura 4.16 ilustra amostras de barras cerâmicas nas condições a verde e sinterizadas, sendo preparadas para receber o recobrimento de ouro necessário para análise no MEV. Essas amostras ilustram também as amostras utilizadas para  $\mu$ -CT.

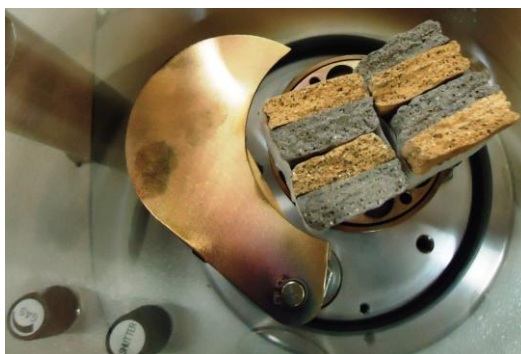


Figura 4.16 – Exemplos de amostras de cascas cerâmicas (região da fratura do ensaio de resistência à flexão) utilizadas na avaliação de  $\mu$ -CT e no MEV.

Foram realizadas também algumas análises complementares através de microscopia eletrônica de varredura e microtomografia computadorizada em amostras obtidas das lamelas cerâmicas de 8nm, 5nm e de 14 a 20nm. A Figura 4.17 ilustra algumas dessas amostras preparadas para avaliação no MEV, as quais são também semelhantes às utilizadas para  $\mu$ -CT.

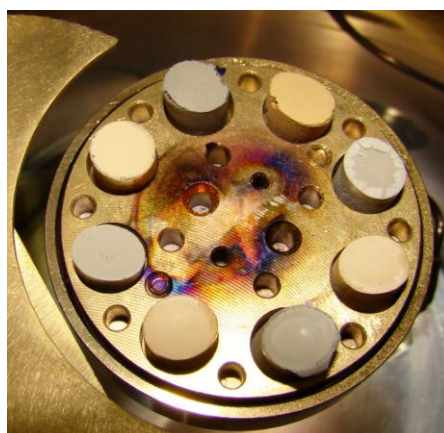


Figura 4.17 – Exemplos de amostras de lamelas cerâmicas utilizadas para avaliação de  $\mu$ -CT e no MEV.

## Capítulo 5 – Resultados e Discussão

### 5.1 Análises das Matérias-Primas

#### 5.1.1 Aglomerante: Sílica Coloidal

O teste de gelificação indicou que os aglomerantes não apresentam tendência à gelificação. Somente a sílica de tamanho de partícula de 5nm e na concentração de 15% gelificou, porém no limite do tempo do teste estabelecido por norma, ou seja, no décimo e último dia do teste. A Tabela V.1 apresenta os resultados de gravidade específica e seu respectivo teor de sílica, pH e ocorrência da gelificação.

Tabela V.1 – Resultados de Gravidade Específica (G.E.), pH e ocorrência de gelificação, antes e após teste normalizado (10 dias a 60°C).

Aglomerante		G.E.*		SiO <sub>2</sub> (%)		pH*		Gelificação	
Tamanho	Teor	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Sim	Dia
13nm	30%	1,194	1,243	28,4	33,8	10,08	10,05	-	-
	25%	1,167	1,198	25,4	28,8	10,12	10,04	-	-
	20%	1,128	1,159	21,1	24,5	10,12	10,02	-	-
	15%	1,097	1,121	17,7	20,3	10,13	10,05	-	-
8nm	30%	1,197	1,21	28,0	29,5	10,44	10,52	-	-
	25%	1,176	1,208	25,5	29,3	10,43	10,50	-	-
	20%	1,139	1,156	20,8	23,0	10,41	10,53	-	-
	15%	1,109	1,142	16,8	21,2	10,39	10,46	-	-
14 a 20nm	40%	1,28	1,356	38,3	47,2	9,60	9,58	-	-
	30%	1,229	1,271	32,3	37,2	9,73	9,66	-	-
5nm	15%	1,094	-	14,8	-	10,70	-	X	10 <sup>o</sup>
	10%	1,062	1,07	10,2	11,4	10,64	10,73	-	-

\*Adimensional

As Figuras de 5.1 a 5.4 apresentam respectivamente as imagens, com dimensões aproximadas, obtidas por microscopia de força atômica – MFA - para as sílicas de tamanhos de 5nm, 8nm, 13nm e 14 a 20nm.

Nota-se uma melhoria da imagem obtida para a amostra de sílica coloidal de tamanho de 14 a 20nm (vide Figura 5.4) em relação às anteriores - Figuras 5.1, 5.2 e 5.3. Isto se deve provavelmente ao maior tamanho de partícula e menor tendência à gelificação dessa amostra durante a secagem.

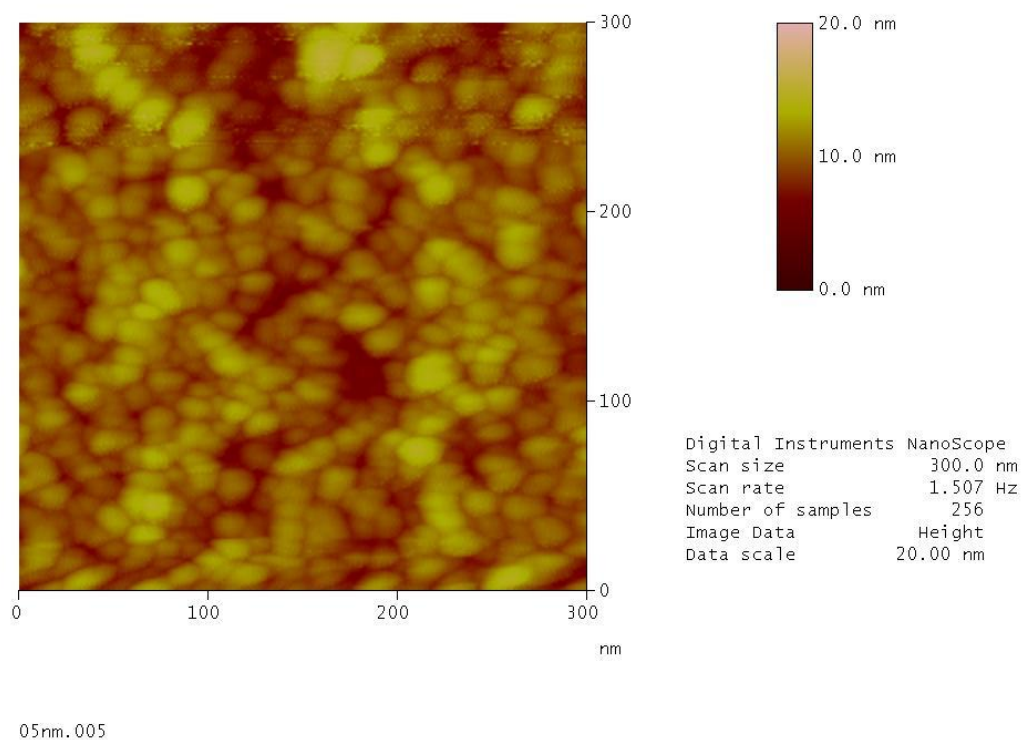
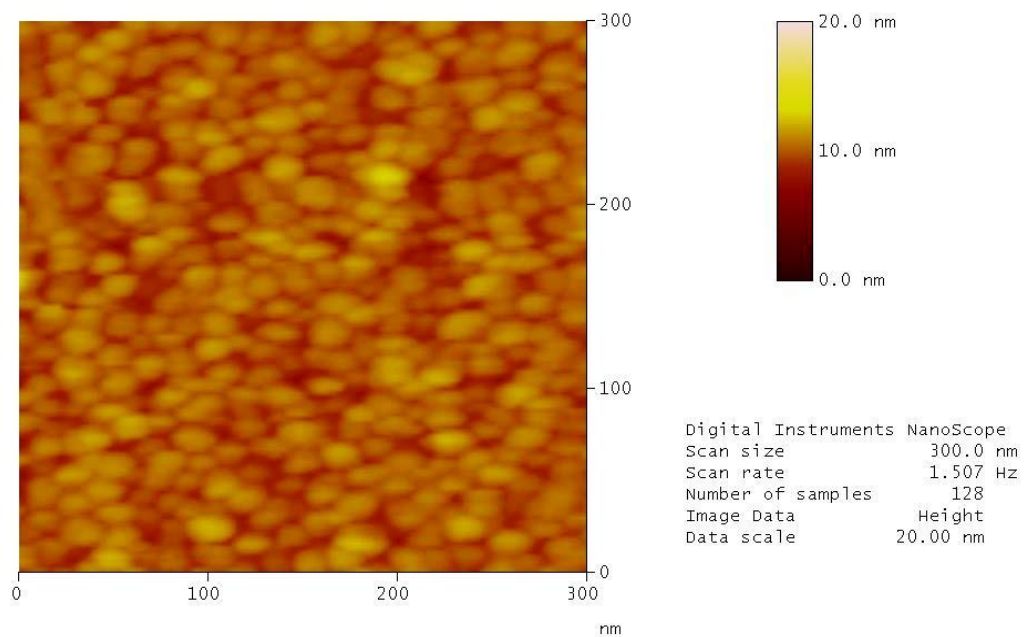
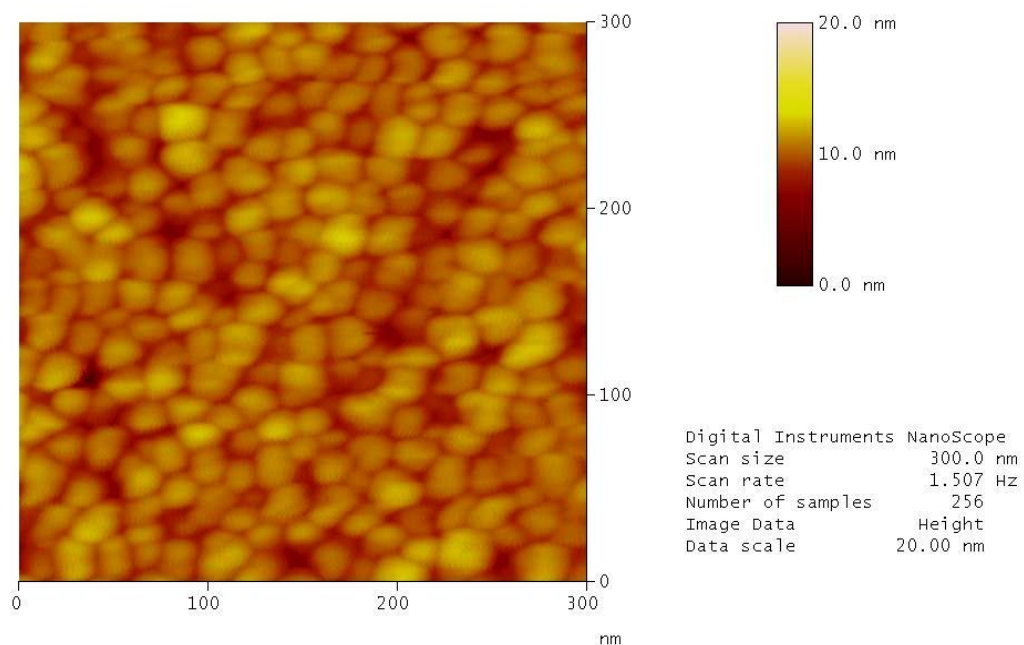


Figura 5.1 – Imagem de sílica coloidal de 5nm obtida por MFA.



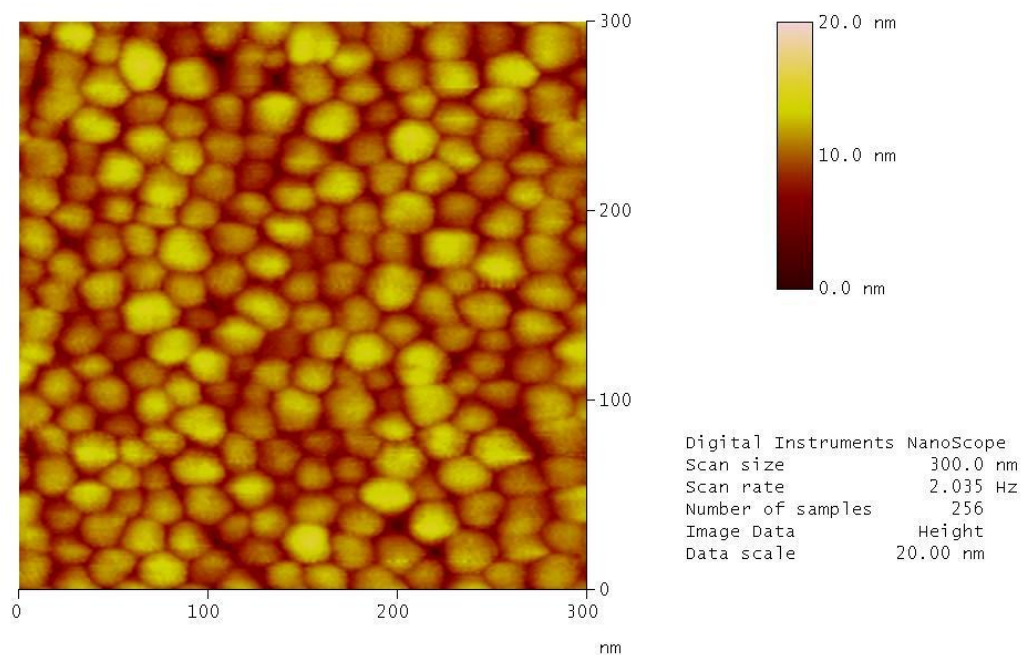
08nm.001

Figura 5.2 – Imagem de sílica coloidal de 8nm obtida por MFA.



13nm.006

Figura 5.3 – Imagem de sílica coloidal de 13nm obtida por MFA.



17nm.005

Figura 5.4 – Imagem de sílica coloidal de 14 a 20nm obtida por MFA.

As medições de diâmetro médio das partículas apresentam valores acima dos esperados, mostrados na Tabela V.2, provavelmente devido à sobreposição de partículas de sílica em diferentes camadas. Através de medidas de alturas do filme de sílica sobre o substrato de mica, a MFA possibilitou medidas quantitativas precisas para o tamanho da nanopartícula especificado de 5nm, conforme mostra a Tabela V.2.

A Figura 5.5 apresenta uma imagem do filme de sílica e o respectivo gráfico ilustrando a distância percorrida entre a região do substrato puro e a região contendo o filme de sílica. A altura obtida é a medida entre o substrato e a extremidade – borda - do filme contendo supostamente partículas de sílica isoladas, ou seja, não sobrepostas. Com base nesses resultados, sugere-se uma diluição maior das amostras de sílicas em futuras análises.

Tabela V.2 – Medições de tamanho das nanopartículas de sílica coloidal a partir de imagens obtidas por MFA.

Parâmetro	Tamanho especificado da nanopartícula de sílica coloidal (nm)			
	5	8	13	14 a 20
Diâmetro Médio (nm)	11	13	15	20
Altura da borda (nm)	5	11	16	21

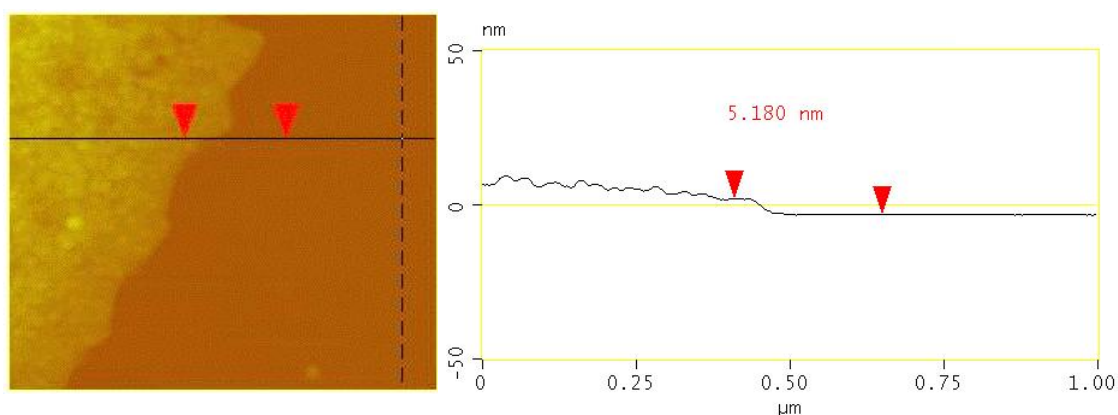


Figura 5.5 – Imagem do filme de sílica sobre o substrato mica e medição da altura por MFA.

Observa-se que tanto na medição de diâmetro quanto de altura, os resultados são crescentes para os tamanhos especificados de 5nm até 14 a 20nm. Nas medições realizadas por Morga et al (2010) ocorreram também diferenças de até 7nm nos resultados obtidos por diferentes técnicas – microscopia de força atômica (MFA) e espalhamento de luz dinâmico (DLS) – de medição.

### 5.1.2 Pó Refratário: Mulita

A Tabela V.3 apresenta os resultados de análise realizada em granulômetro a laser para o pó de mulita utilizado no processamento das lamas. O diâmetro médio é 14,72µm e a maior proporção de partículas apresenta diâmetros menores que 36,24µm. A Figura 5.6 apresenta o gráfico de distribuição granulométrica e no Apêndice I está o laudo dessa análise. No anexo II estão os laudos de análises do pó

de mulita utilizado no processamento das lamias, enviados pelo fornecedor, onde consta que o pó de mulita possui 32,5% de sílica e 60,0% de alumina. Uma análise feita no LAMAT – Laboratório de Materiais do SENAI/CETEF - por fluorescência de raios X indicou valores próximos, sendo 32,9% de sílica e 58,7% de alumina.

Tabela V.3 – Resultados de análise do pó de mulita em granulômetro a laser.

Pó de Mulita (abertura)	Diâmetro até 10% ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro até 50% ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro até 90% ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro Médio ( $\mu\text{m}$ )
140# (74 $\mu\text{m}$ )	1,02	10,78	36,24	14,72

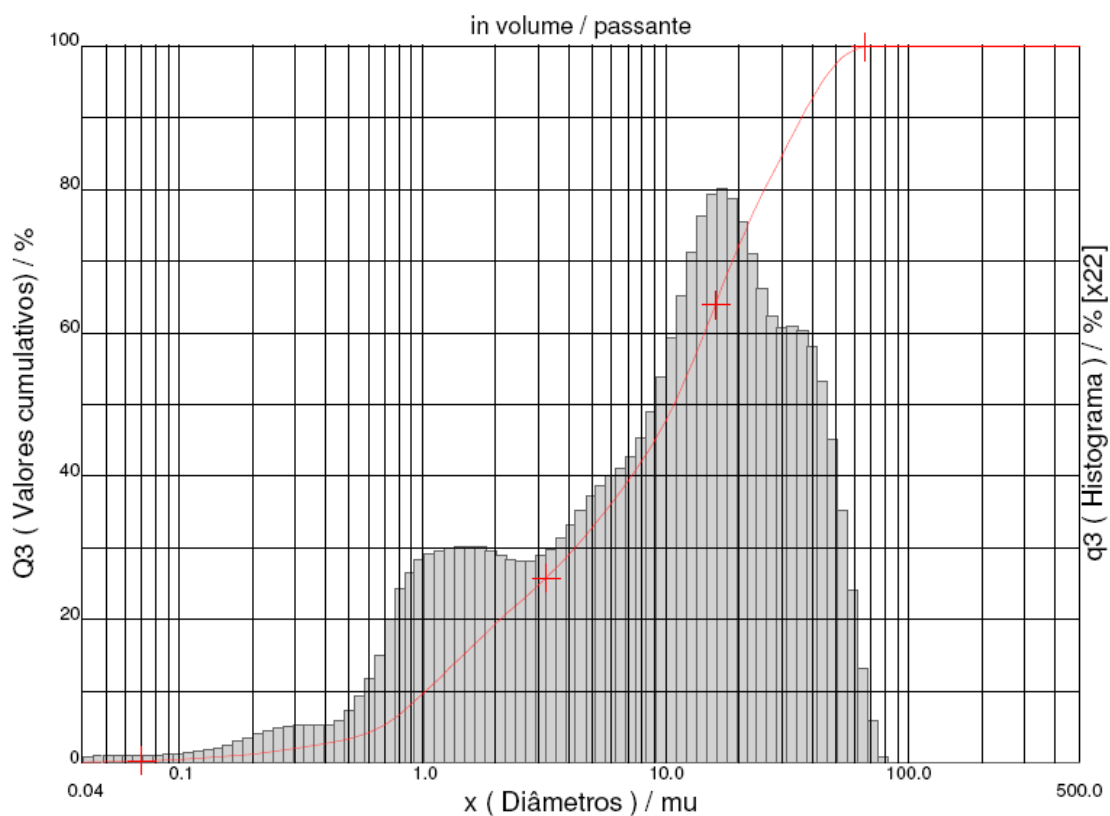


Figura 5.6 – Distribuição granulométrica obtida para o pó de mulita em granulômetro a laser.

### 5.1.3 Areia Refratária: Chamote

A Tabela V.4 apresenta os resultados das análises da distribuição granulométrica das areias de Chamote, realizadas em peneiras vibratórias.

Tabela V.4 – Resultados da distribuição granulométrica das areias de chamote.

Número da Peneira (ABNT*)	Percentual Retido (%)	
	Chamote 30/80#	Chamote 18/40#
6	0	0
12	0	0
20	0	30,62
30	0,72	56,25
40	55,18	12,90
50	36,93	0,19
70	6,94	0,01
100	0,19	0,00
140	0,01	0,00
200	0,01	0,01
270	0,01	0,01
Fundo	0,01	0,01
Total (%)	100	100
Módulo AFS	35,1	18,3
Teor de Finos (%)	0,03	0,02

Observação: Ensaio realizado conforme amostragens padronizadas pelo ICI e conforme instruções técnicas (IT/LAB 034) do Laboratório de Materiais do SENAI/CETEF (LAMAT). \*ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.

O gráfico da Figura 5.7 apresenta as curvas de distribuição granulométrica das areias de chamote. A areia fina de chamote denominada por 30/80 e utilizada nas três camadas iniciais possui tamanhos concentrados nas malhas de 40 e 50mesh, ou seja, a maioria dos grãos possui diâmetros aproximadamente entre 297 e 500 $\mu$ m (35mesh). A areia grossa de chamote denominada por 18/40 e utilizada nas três últimas camadas de cascas cerâmicas possui tamanhos concentrados nas malhas de 20 e 30mesh, ou seja, a maioria dos grãos possui diâmetros aproximadamente entre 595 $\mu$ m e 1,41mm (14mesh). Incluindo os percentuais retidos na peneira de 70mesh (210 $\mu$ m) da areia



30/80 (6,93%), a maioria dos tamanhos de grãos de chamote encontrados na casca cerâmica produzida pode variar aproximadamente de 210 $\mu$ m (70mesh) a 1,41mm (14mesh).

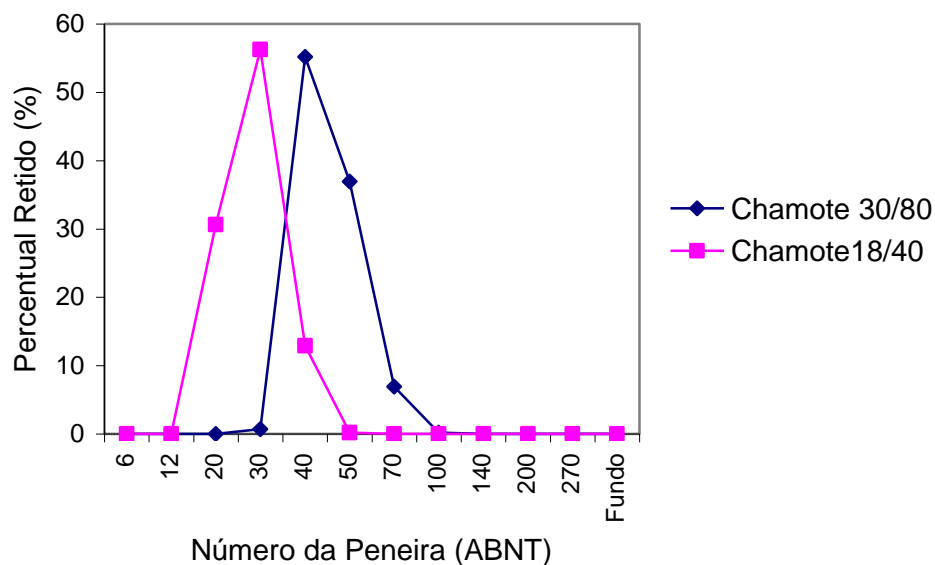


Figura 5.7 – Distribuição Granulométrica das areias de chamote utilizadas na estucagem.

## 5.2 Análises do Processamento de lamas e cascas

Os teores de sílica obtidos a partir dos testes de gravidade específica (densidade relativa da sílica) para os tamanhos especificados de 5, 8, 13 e 14 a 20nm foram respectivamente de 15,0; 27,6; 29,8 e 38,9%. Esses teores foram os considerados nos cálculos de diluição das sílicas para elaboração das lamas e estão apresentados na Tabela V.5.

Tabela V.5 – Concentrações de sílica antes e após respectivas diluições.

Tamanho (nm)	Concentração de Sílica (%)					
	40	30	25	20	15	10
14 a 20	38,9	30,8	---	---	---	---
13	---	29,8	25,2	20,5	16,1	---
8	---	27,6	25,0	20,1	14,5	---
5	---	---	---	---	15,0	9,9

Ressalta-se que a análise do teor de sílica por gravidade específica pode apresentar variações, verificadas ao comparar com os resultados de análises apresentados anteriormente na Tabela V.1 referente ao teste de gelificação.

A Figura 5.8 ilustra os resultados do teor de sílica determinados para cada aglomerante. Ressalta-se que os valores obtidos não são exatos devido à leitura do volume na proveta graduada, onde uma gota acrescentada altera o resultado da gravidade específica e consequentemente do teor de sílica, por exemplo, de 25,0 para 25,7% de sílica.

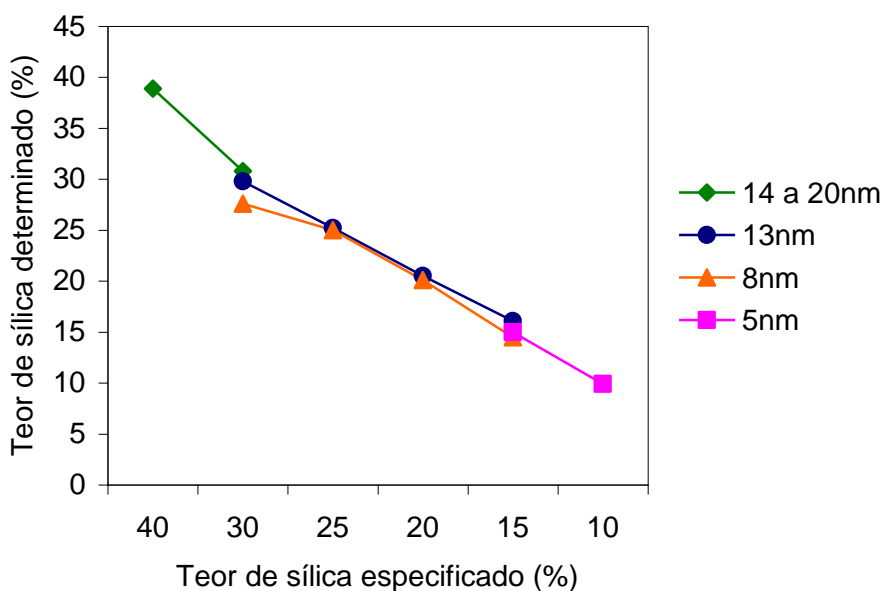


Figura 5.8 – Teores de sílica dos aglomerantes.

Ao produzir as lamas com as sílicas nas condições referidas na Tabela V.5, a viscosidade da lama era ajustada para a faixa entre 19 e 23s no copo zahn de número quatro. Verifica-se que, para manter a viscosidade nessa faixa, a quantidade necessária de refratário varia de forma inversamente proporcional à concentração de sílica coloidal. A Tabela V.6 apresenta a relação de massa de refratário consumida por volume de dispersão de sílica coloidal.

Em geral, verifica-se que para um determinado tamanho de partícula, quanto mais diluída estiver a sílica coloidal, maior será a quantidade necessária de mulita para o ajuste de viscosidade para a faixa especificada, ou seja, maior será o consumo de pó

refratário. O gráfico da Figura 5.9 mostra a tendência geral de aumento da relação kg/l quando se tem redução (diluição) do teor de sílica.

Tabela V.6 – Relação de Massa de refratário por volume de sílica coloidal (kg/l).

Teor de sílica na lama (%)	Relação de Massa de Refratário por volume de aglomerante na lama (kg/l)* para cada Tamanho de Partícula (nm)			
	5nm	8nm	13nm	14 a 20nm
10	2,24	---	---	---
15	2,20	2,68	2,57	---
20	---	2,52	2,52	---
25	---	2,48	2,54	---
30	---	2,32	2,34	2,52
40	---	---	---	2,12

\*Obtida durante ajuste da viscosidade para a faixa entre 19 a 23s (copo Zahn n°04)

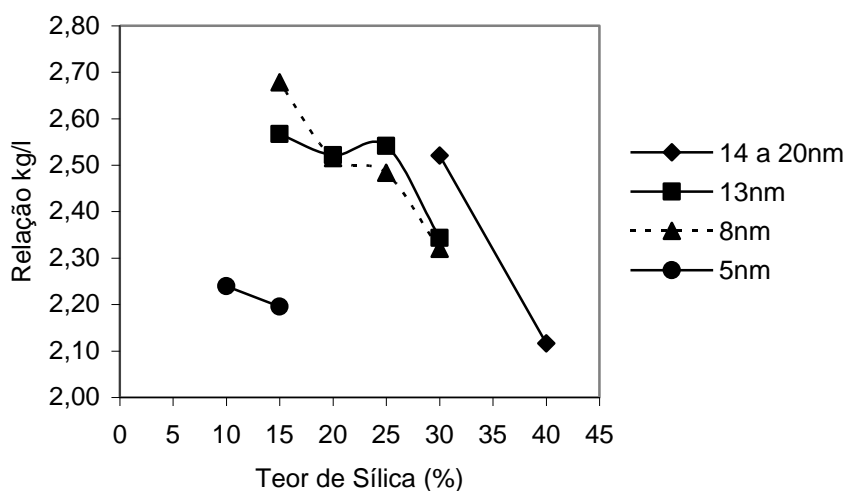


Figura 5.9 – Relações kg/l para diferentes tamanhos e concentrações de sílica.

Os resultados da relação 'kg de pó refratário/L de aglomerante' indicam que nem sempre a diluição da sílica coloidal proporcionará economias no processo, devendo ser analisado também o consumo de pó refratário e respectivos custos. Ressalta-se que a prática de diluição da sílica coloidal com água durante a produção das lamelas nas microfusões deve visar ao valor ótimo de resistência, avaliando-se os custos do processo.

Na Tabela V.7 apresenta-se um resumo dos controles realizados durante o processamento das camadas de casca cerâmica. Nos primeiros testes, realizados com a sílica de 13nm, registrou-se os dados iniciais de temperatura e umidade da sala e viscosidade referentes aos dois dias de processamento das camadas e nos testes posteriores - 8, 5 e 14 a 20nm – registrou-se os dados para cada camada. Esse detalhamento por camadas está no Apêndice II.

Tabela V.7 – Parâmetros de processamento das camadas de casca cerâmica.

<b>Tipo de lama conforme tamanho de partícula (nm)</b>	<b>Temperatura da Sala (°C)</b>	<b>Umidade da Sala (%)</b>	<b>Viscosidade (s) em copo Zahn nº 4</b>
<b>13</b>	18 a 19	70 a 76	19 a 23
<b>8</b>	20 a 22	54 a 63	19 a 23
<b>14 a 20</b>	21 a 23	66 a 73*	19 a 22
<b>5</b>	21 a 23	66 a 73*	19 a 22

\*Apenas na última camada houve elevação da umidade para 80%. Esse valor não compromete a secagem, uma vez que aguardava-se 48 horas para a preparação (deceragem ou lixamento) dos corpos de prova.

Os testes de tendência à gelificação dos aglomerantes extraídos das lamas indicam a estabilidade das mesmas, exceto para a lama com sílica de tamanho de 5nm e concentração de 15%. A Tabela V.8 apresenta para as lamas com aglomerante de 13nm o resultado de Gravidade Específica e respectivo teor de sílica, antes e após o teste. Para os aglomerantes de 8, 5 e 14 a 20nm, além desses parâmetros, apresenta-se também os resultados de pH nas tabelas V.9 e V.10. São esperadas variações dos teores de sílica em relação aos iniciais devido à evaporação da água que é repostada em função de alterações da viscosidade e devido à dificuldade de extração do aglomerante da lama por método de decantação.

Assim como observado para os testes com a sílica virgem - aglomerante antes da preparação da lama - somente a sílica de tamanho de partícula de 5nm e com 15% de concentração gelifica a 60°C. Para o aglomerante extraído da lama a gelificação ocorreu no terceiro dia do teste.

Tabela V.8 – Parâmetros das sílicas coloidais de 13nm extraídas da lama após 22 dias de residência e submetidas ao teste de gelificação.

Parâmetros	Antes do teste*			Após teste* (60°C – 10 dias)		
	30%	25%	15%	30%	25%	15%
Gravidade Específica	1,267	1,206	1,113	1,306	1,205	1,126
Teor de Sílica	36,5	29,7	19,4	<u>40,8</u>	29,6	20,9

\*Sílica 20% não foi avaliada devido à parada do tanque.

Tabela V.9 – Parâmetros das sílicas coloidais de 8nm extraídas da lama após três dias de residência no tanque e submetidas ao teste de gelificação.

Tempo de Residência: 3 dias	Antes do teste				Após teste (60°C – 10 dias)			
	30%	25%	20%	15%	30%	25%	20%	15%
Gravidade Específica	1,206	1,179	1,145	1,102	1,229	1,212	1,200	1,136
Teor de Sílica	29,0	25,8	21,6	15,9	<u>31,6</u>	29,7	28,3	20,4
pH	10,2	10,2	10,2	10,1	10,1	10,2	10,1	10,0

Tabela V.10 – Parâmetros das sílicas coloidais de 5 e 14 a 20nm extraídas da lama após três dias de residência no tanque e submetidas ao teste de gelificação.

Parâmetros	Antes do teste				Após teste (60°C – 10 dias)			
	30%	40%	10%	15%	30%	40%	10%	15%
Gravidade Específica	1,265	1,322	1,067	1,105	1,281	1,340	1,076	Gelificou no 3º dia
Teor de Sílica	36,5	43,2	10,9	16,4	38,4	<u>45,3</u>	<u>12,2</u>	
pH	9,53	9,68	10,66	10,65	9,60	9,74	10,81	

Observa-se que a sílica que gelificou – 5nm com 15% - possui concentração próxima da faixa especificada por Roberts (1989) para ocorrer a gelificação (18 a 20%).

Já os teores máximos alcançados (sublinhados nas Tabelas V.8 a V.10) mesmo após o teste são inferiores ao necessário para gelificar comparando com os dados de Roberts (1989) (vide Tabela III.3).

A Figura 5.10 ilustra fotografias das amostras extraídas das lamas contendo sílicas coloidais de 5 e 14 a 20nm - identificadas na foto como 5nm e 17nm (valor médio) - após o teste de tendência à gelificação.

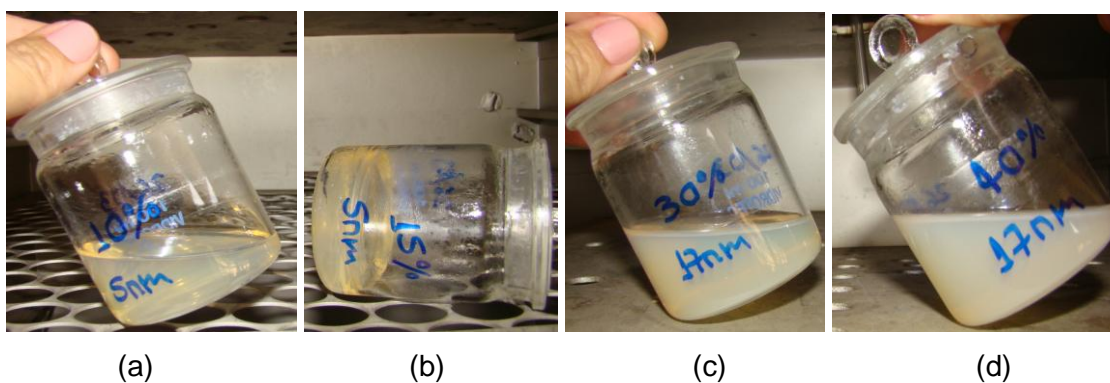


Figura 5.10 – Amostras de sílica coloidal de 5 e 14 a 20nm, após extração do tanque de lama e submissão ao teste de gelificação, sendo as seguintes concentrações: (a) 10% - 5nm; (b) 15% - 5nm; (c) 30% - 14 a 20nm; (d) 40% - 14 a 20nm.

A maioria das lamas foi mantida nos tanques por mais de três meses avaliando-se periodicamente os teores de sílica, pH e tendência à gelificação. Esses resultados permitem estudos sobre envelhecimento de lamas cerâmicas. Porém, não sendo esse um objetivo do presente trabalho, os resultados não serão apresentados.

### 5.3 Análises das Propriedades

#### 5.3.1 Módulo de Ruptura

Os resultados dos primeiros testes, relativos à caracterização da resistência à flexão – mínimo de 12 valores – das cascas com sílicas coloidais com tamanho de 13nm estão apresentados na Tabela V.11 e na Figura 5.11.

Tabela V.11 – Módulo de ruptura (MOR) para cascas com tamanho de partícula de sílica coloidal de 13nm nas concentrações de 30%, 25%, 20% e 15%.

Corpo de Prova	MOR (MPa)							
	Casca a Verde				Casca Sinterizada			
	30%	25%	20%	15%	30%	25%	20%	15%
1	1,25	1,45	1,23	0,74	4,45	5,83	3,68	1,90
2	---	1,26	1,27	0,90	4,86	5,33	4,41	---
3	1,24	1,40	0,99	0,52	4,39	4,57	3,66	2,33
4	1,08	1,48	1,10	0,83	4,61	4,13	3,60	3,56
5	1,24	1,37	1,14	0,80	5,50	3,43	2,49	2,76
6	1,42	1,78	0,78	0,93	5,61	3,71	3,19	2,36
7	1,69	1,97	1,00	0,92	5,31	5,34	2,62	2,83
8	1,80	1,49	1,26	0,73	5,77	4,42	3,80	1,67
9	1,73	1,77	0,85	0,76	6,34	4,41	4,19	3,07
10	1,96	1,40	1,09	0,85	6,29	4,95	3,52	3,07
11	1,87	1,74	1,00	0,81	5,48	4,60	3,66	3,46
12	1,81	1,42	0,95	0,76	5,95	5,19	3,58	3,74
13	---	---	---	---	4,63	4,52	3,23	3,19
14	---	---	---	---	5,03	4,76	3,92	3,02
15	---	---	---	---	5,55	5,05	3,59	2,37
<b>Média</b>	<b>1,55</b>	<b>1,54</b>	<b>1,05</b>	<b>0,80</b>	<b>5,32</b>	<b>4,68</b>	<b>3,54</b>	<b>2,81</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,3</b>	<b>0,2</b>	<b>0,2</b>	<b>0,1</b>	<b>0,6</b>	<b>0,6</b>	<b>0,5</b>	<b>0,6</b>

O módulo de ruptura médio variou entre 0,8 e 1,6MPa e entre 2,8 e 5,3MPa respectivamente para as cascas a verde e sinterizadas. O aumento da resistência à

flexão com a sinterização, demonstrado na Figura 5.11, era esperado porque as cascas não contêm aditivos poliméricos, cuja queima pode ou não reduzir a resistência da casca cerâmica. Para este tamanho de partícula, faixas de concentrações estudadas (15 a 30%) e demais condições, a resistência aumenta com o aumento da concentração de sílica coloidal. Esse comportamento da curva é semelhante aos resultados obtidos por Roberts (1989) para o tamanho de 12nm (vide Figura 3.14).

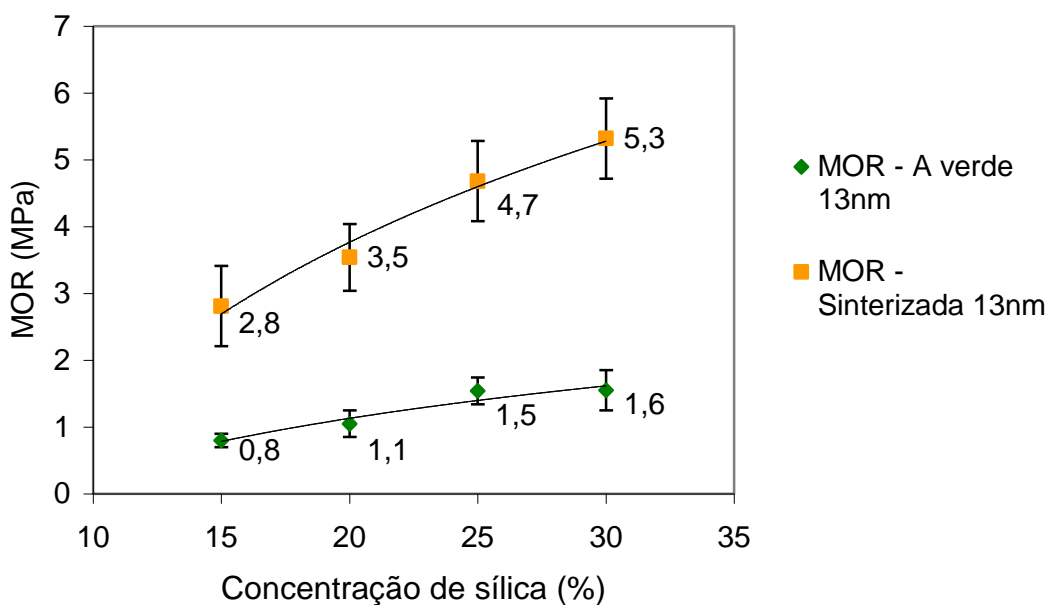


Figura 5.11 – Módulo de Ruptura Médio para cascas cerâmicas com tamanho de partícula coloidal de 13nm em diferentes concentrações.

Na Tabela V.12 e na Figura 5.12 estão apresentados os resultados obtidos para o módulo de ruptura das cascas a verde e sinterizadas produzidas utilizando sílica coloidal com tamanho de 8nm. Assim como para as sílicas com tamanho de 13nm, observa-se o aumento da resistência devido ao tratamento de sinterização.



Tabela V.12 – Módulo de ruptura (MOR) para cascas com tamanho de partícula de sílica coloidal de 8nm nas concentrações de 30%, 25%, 20% e 15%.

Corpo de Prova	MOR (MPa)							
	Casca a Verde				Casca Sinterizada			
	30%	25%	20%	15%	30%	25%	20%	15%
1	1,84	---	1,67	---	5,94	5,26	---	4,65
2	1,73	2,08	1,52	1,16	5,63	6,37	6,67	5,37
3	1,67	2,11	2,23	1,01	5,33	6,63	4,96	3,42
4	1,60	1,77	1,28	0,98	6,19	5,78	7,18	3,25
5	1,52	2,39	1,59	1,18	---	6,78	6,12	---
6	---	1,77	2,50	1,20	7,39	---	4,35	3,84
7	1,61	2,29	1,79	1,48	5,80	4,24	4,66	---
8	1,60	2,14	1,71	1,10	6,15	6,42	4,38	3,85
9	1,54	2,22	1,95	1,07	5,38	5,39	5,33	3,32
10	1,45	2,24	---	1,45	6,13	5,05	5,16	3,93
11	1,97	1,96	1,78	1,08	6,00	6,32	5,18	4,44
12	1,92	2,56	1,66	1,08	6,27	5,74	5,29	4,30
13	1,81	1,97	2,00	1,20	5,09	6,63	5,09	4,54
14	1,75	1,63	1,67	1,06	6,75	5,87	4,15	5,31
15	1,87	2,25	1,58	1,29	6,53	4,34	4,39	3,65
16	---	---	---	---	---	4,83	---	4,85
<b>Média</b>	<b>1,71</b>	<b>2,10</b>	<b>1,78</b>	<b>1,17</b>	<b>6,04</b>	<b>5,71</b>	<b>5,21</b>	<b>4,20</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,2</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,2</b>	<b>0,6</b>	<b>0,8</b>	<b>0,9</b>	<b>0,7</b>

Para as cascas sinterizadas permanece também o aumento da resistência com o aumento da concentração, ou seja, a diluição da sílica fragiliza a casca cerâmica. Para as cascas a verde é possível que o ponto máximo de resistência esteja próximo da concentração de 25%, porque o resultado para 30% está ligeiramente abaixo do anterior (25%). Conforme Roberts (1989) (vide Figura 3.14) e Hsieh (2008) (vide Figura 3.29) são esperados que tamanhos menores de partícula, por exemplo 7nm, apresentem o ponto máximo de resistência em concentrações menores em relação a cascas com um tamanho de partícula superior a ele.

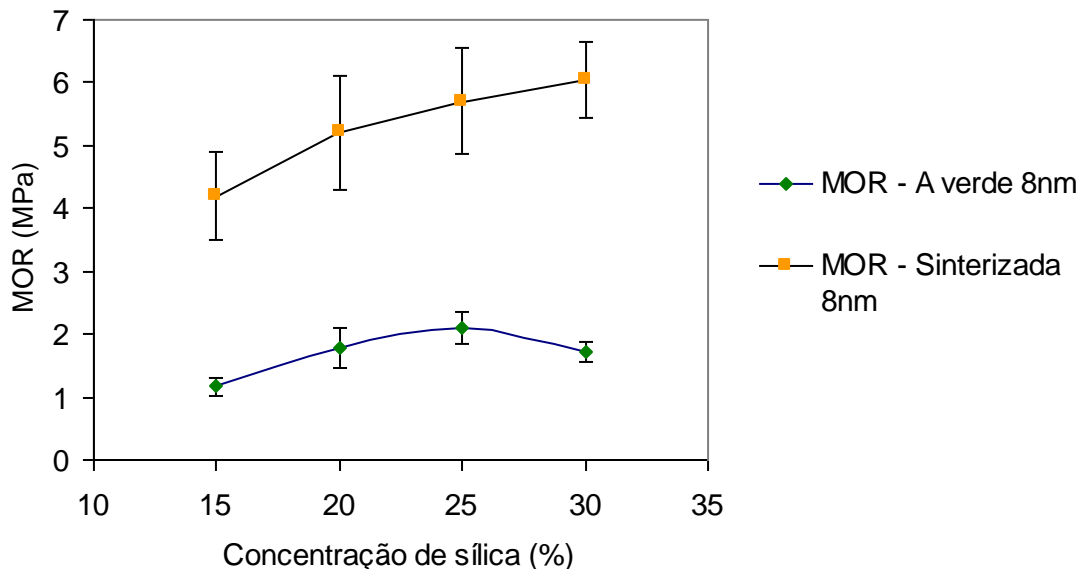


Figura 5.12 – Módulo de Ruptura Médio para cascas cerâmicas com tamanho de partícula coloidal de 8nm de diferentes concentrações.

Ao selecionar para estudo a sílica coloidal com tamanho de partícula menor – 8nm - em relação aos testes anteriores – com 13nm – esperava-se obter cascas com maior resistência à flexão tanto a verde quanto sinterizada, conforme gráficos da literatura. Os resultados confirmam esta tendência mostrada na Figura 5.13, a qual permite a comparação dos módulos de ruptura médios de cascas com 13 e 8nm nas condições a verde e sinterizada.

Ao comparar separadamente os resultados de resistência a verde na Figura 5.14 e de resistência das cascas sinterizadas na Figura 5.15, verifica-se para o tamanho de 8nm a tendência de concavidade (para baixo) para as resistências a verde e sinterizada. Isto indica a possibilidade do ponto máximo da curva para 8nm, principalmente a verde, estar bem próximo a valores de concentração de 25% de sílica coloidal (vide Figura 5.12).

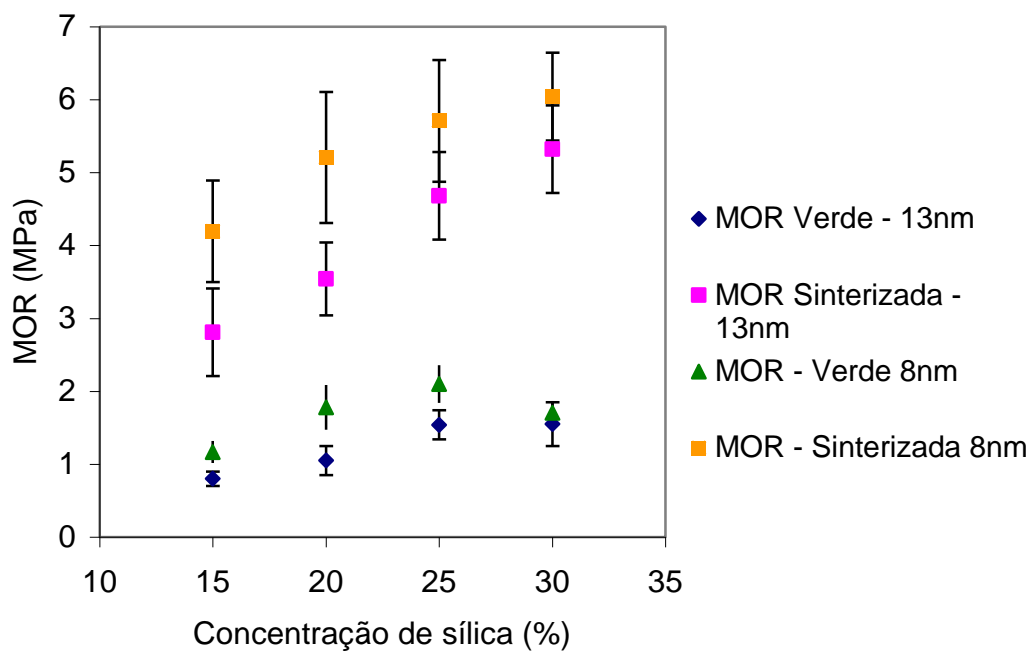


Figura 5.13 – Módulo de Ruptura Médio para cascas cerâmicas com tamanhos de partícula coloidal de 8 e 13nm em diferentes concentrações.

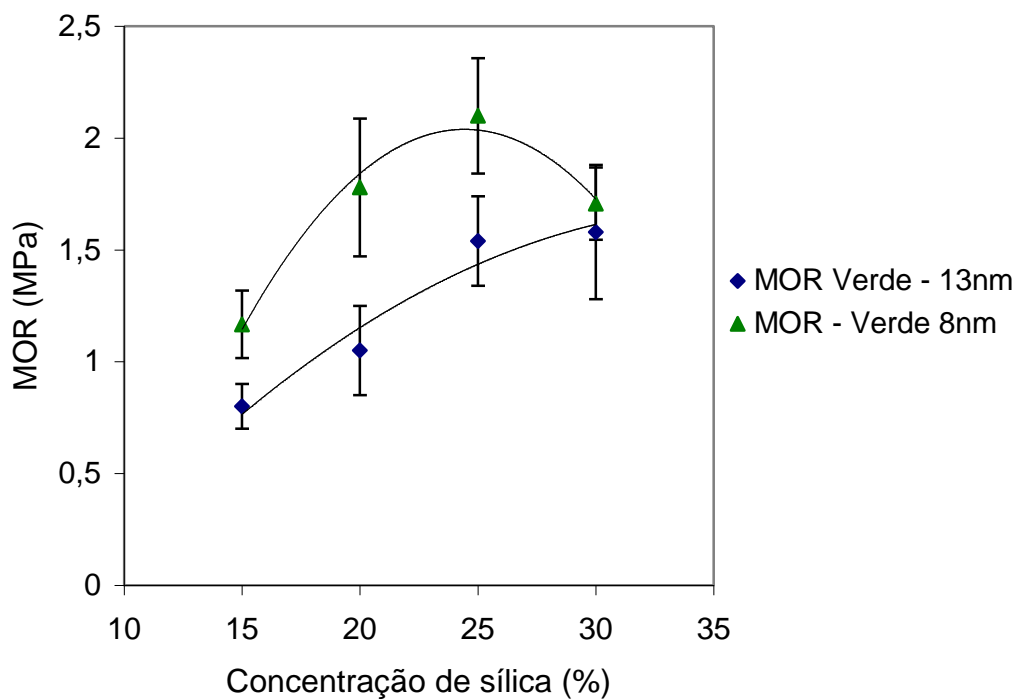


Figura 5.14 – Módulo de Ruptura Médio para cascas a verde com tamanhos de partícula coloidal de 8 e 13nm em diferentes concentrações.

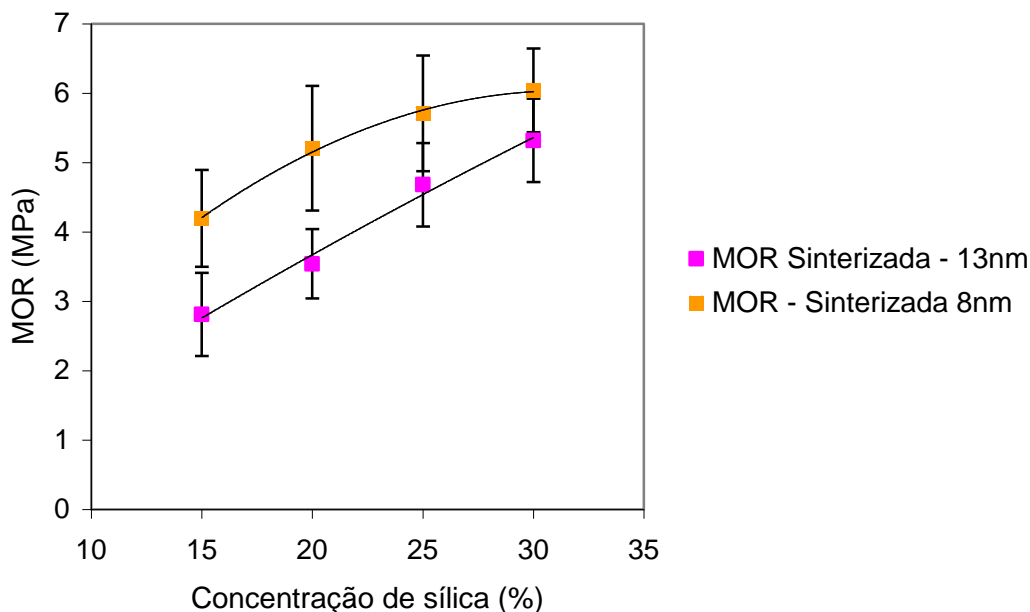


Figura 5.15 – Módulo de Ruptura Médio para cascas sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 8 e 13nm em diferentes concentrações.

A análise de variância realizada através do software Minitab com os resultados de resistência à flexão nas condições a verde para as cascas com tamanhos de nanopartículas de sílica coloidal de 8 e 13nm apresentou o valor de  $R^2$  de 78,2%, indicando ótima capacidade dos fatores considerados no modelo para explicar a variação nos valores de resistência. Os fatores granulometria, concentração e a interação de ambos são estatisticamente significativos. Isto é mostrado pelo índice  $P_{\text{valor}}$  da hipótese de nulidade dos fatores, inclusive da interação, que é nulo, ou seja, a hipótese é rejeitada. Os resultados dessas análises estão no quadro I mostrado no Apêndice III, o qual inclui análise de resíduos mostrada no gráfico 01.

A análise de variância com os resultados de resistência à flexão para as cascas com tamanhos de nanopartículas de sílica coloidal de 8 e 13nm na condição sinterizada apresentou o valor de  $R^2$  de 70,7% (quadro II – Apêndice III), indicando ótima capacidade dos fatores considerados no modelo para explicar a variação nos valores de resistência. Porém como o índice  $P_{\text{valor}}$  da hipótese de nulidade dos fatores é ligeiramente maior que 0,05 (hipótese não rejeitada). O valor de  $R^2$  ao excluir a interação foi de 68,6%, indicando ainda boa capacidade dos fatores granulometria e

concentração para explicar a variação nos valores de resistência. Após esses ajustes do modelo, verificou-se que os fatores granulometria e concentração permaneceram estatisticamente significativos ( $P_{\text{valor}}$  da hipótese de nulidade dos fatores é nulo, ou seja, essa hipótese é rejeitada), conforme quadro III mostrado no Apêndice III, o qual inclui a análise de resíduos mostrada no gráfico 02.

Na Tabela V.13 e na Figura 5.16 estão apresentados os resultados obtidos para o módulo de ruptura das cascas a verde e sinterizadas produzidas com sílica coloidal com tamanhos de 5 e de 14 a 20nm. Assim como para as sílicas com 13 e 8nm, ocorre também o aumento da resistência com o tratamento de sinterização.

Para 5nm, há queda da resistência com a diluição de 15% para 10% de sílica, o que não ocorre para a casca contendo a distribuição de tamanhos de 14 a 20nm ao diluir de 40% para 30% de sílica. Os valores de módulo de ruptura médio para as concentrações de 30% e 40% são semelhantes tanto a verde - 1,45MPa e 1,50MPa respectivamente - quanto na condição sinterizada - 5,5MPa e 5,4MPa respectivamente. Isto se deve provavelmente ao fato de o aglomerante apresentar uma distribuição de tamanhos (14 a 20nm).

Os valores de módulo de ruptura das cascas de 5nm, principalmente na condição sinterizada, são bem menores que os valores para as cascas com a distribuição de tamanho de 14 a 20nm, porém em concentrações muito diferentes.

Tabela V.13 – Módulo de ruptura (MOR) para cascas com tamanhos de partículas de sílica coloidal de 5nm, nas concentrações de 15% e 10%, e de 14 a 20nm nas concentrações de 40% e 30%.

Corpo de Prova	MOR (MPa)							
	Casca a Verde				Casca Sinterizada			
	14 a 20 nm		5 nm		14 a 20 nm		5 nm	
	40%	30%	15%	10%	40%	30%	15%	10%
1	1,12	1,53	0,83	0,45	6,63	6,42	1,98	1,62
2	1,27	1,67	0,75	0,25	5,02	4,50	2,25	1,96
3	1,20	1,31	0,63	0,11	6,28	4,81	2,10	1,66
4	1,45	1,50	0,83	0,22	5,00	5,09	2,08	1,91
5	1,33	1,51	0,85	0,20	5,83	5,60	2,28	2,01
6	1,82	1,18	0,66	0,44	5,32	5,53	2,14	1,20
7	1,53	1,65	0,65	0,28	4,98	5,47	2,19	1,52
8	1,65	1,58	0,48	0,26	5,91	5,95	2,55	1,56
9	1,34	1,34	0,58	0,50	4,84	5,91	2,14	1,39
10	1,65	1,71	0,47	0,52	5,18	5,82	2,47	1,00
11	1,33	1,59	0,53	0,33	5,44	5,31	1,84	0,98
12	1,57	1,68	0,73	0,31	5,04	4,60	1,62	1,21
13	1,52	1,47	0,67	0,30	5,45	4,50	1,76	0,99
14	1,50	1,42	0,61	0,43	5,37	5,07	2,52	1,21
15	1,45	1,33	0,78	0,56	6,49	6,27	2,64	1,55
<b>Média</b>	<b>1,45</b>	<b>1,50</b>	<b>0,67</b>	<b>0,34</b>	<b>5,52</b>	<b>5,39</b>	<b>2,17</b>	<b>1,45</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,2</b>	<b>0,2</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b>0,6</b>	<b>0,6</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>

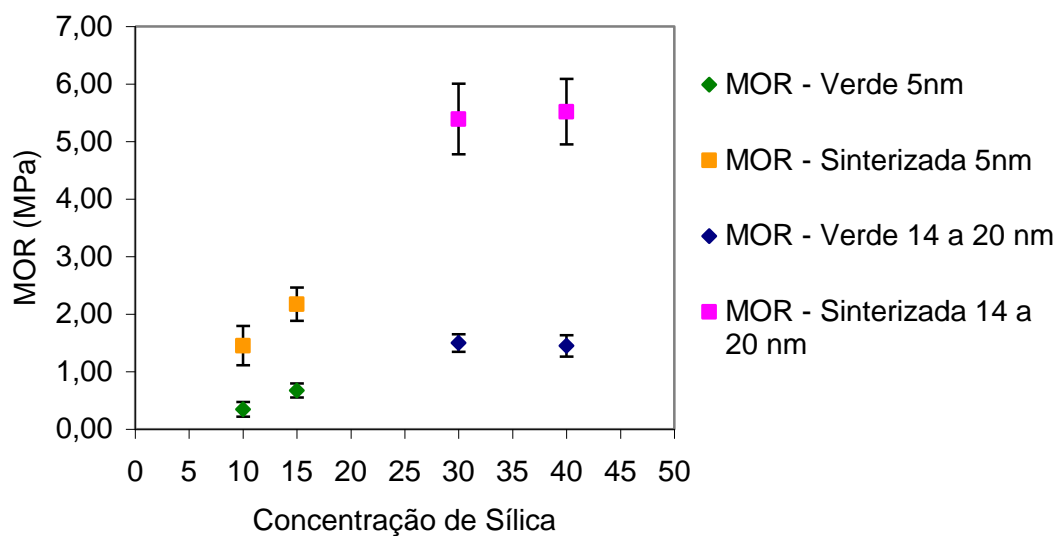


Figura 5.16 – Módulo de Ruptura Médio para cascas com tamanhos de partícula coloidal 5 e 14 a 20 nm em diferentes concentrações.

A Figura 5.17 apresenta todos os resultados de módulo de ruptura médio obtidos, nas condições a verde e sinterizada.

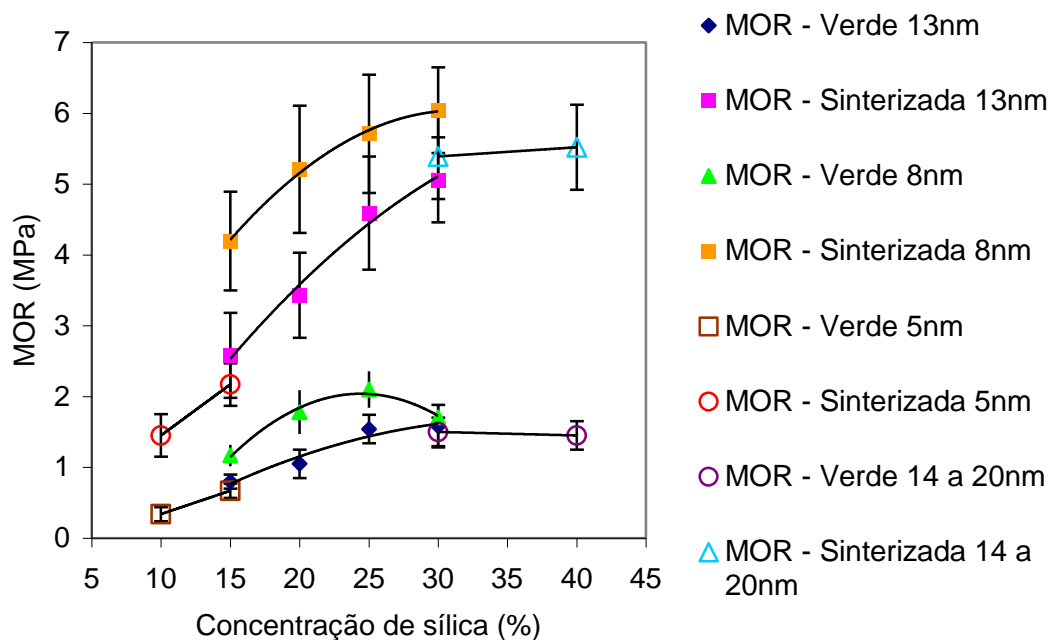


Figura 5.17 – Módulo de Ruptura Médio para cascas com diferentes tamanhos de partícula coloidal em diferentes concentrações.

Comparando para os tamanhos de partícula estudados – 5, 8, 13 e 14 a 20nm - os resultados de módulo de ruptura médio a verde, separados na Figura 5.18, e os resultados de módulo de ruptura na condição sinterizada, separados na Figura 5.19, verificam-se dois aspectos opostos aos esperados:

- Para a concentração de 15% de sílica coloidal, a resistência da casca com menor tamanho de partícula – 5nm – não é maior que a resistência para 8 e 13nm. Na casca com tamanho de nanopartícula de sílica de 5nm, a relação “kg/l” na lama foi menor, ou seja, poderia haver um excesso de partículas de sílica em torno do pó refratário (grãos refratários de mulita), o que pode fragilizar a casca cerâmica, conforme mostrado anteriormente por Roberts (1989) (vide Figura 3.11). Esta hipótese é descartada porque a redução da concentração de nanopartículas de sílica para 10%, aumentou a relação “kg/l” mas não aumentou a resistência da casca. Há uma queda da resistência da casca, tanto a verde quanto sinterizada, com a diluição de 15 para 10% de sílica coloidal. Outro fator que poderia fragilizar a casca com partículas de 5nm em relação às de 8 e 13nm, na mesma concentração (15%), é a maior tendência à gelificação da lama com 15% de sílica, demonstrada nos testes de gelificação. Porém como o módulo de ruptura para a casca com 10% de sílica (não gelifica no teste) também foi baixo, considera-se esse fator irrelevante.

- Para a concentração de 30% de sílica coloidal, a resistência da casca com distribuição de tamanho de 14 a 20nm não é menor que a resistência para as cascas com os tamanhos de 8 e 13nm. Acredita-se que uma distribuição de tamanhos proporcione resistências iguais ou superiores às resistências de cascas com sílica coloidal contendo o menor tamanho da própria distribuição (14 a 20nm x 14nm por exemplo). Mesmo com diferentes relações “kg/l” para as lamas com concentração de 30% - 2,52kg/l - e de 40% de sílica – 2,12kg/l – a resistência é semelhante para ambas.



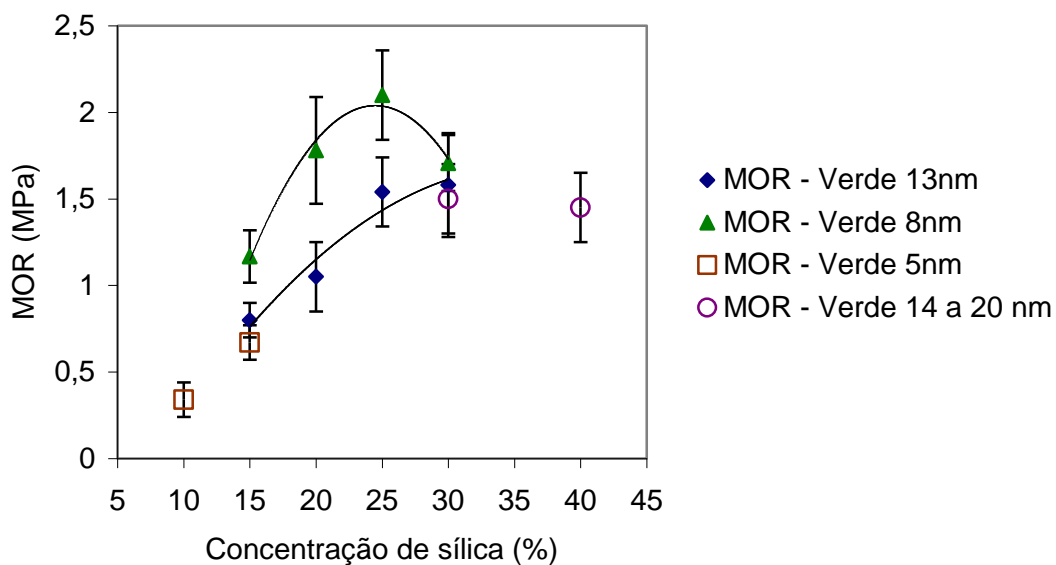


Figura 5.18 – Módulo de Ruptura Médio para cascas a verde com diferentes tamanhos de partícula coloidal em diferentes concentrações.

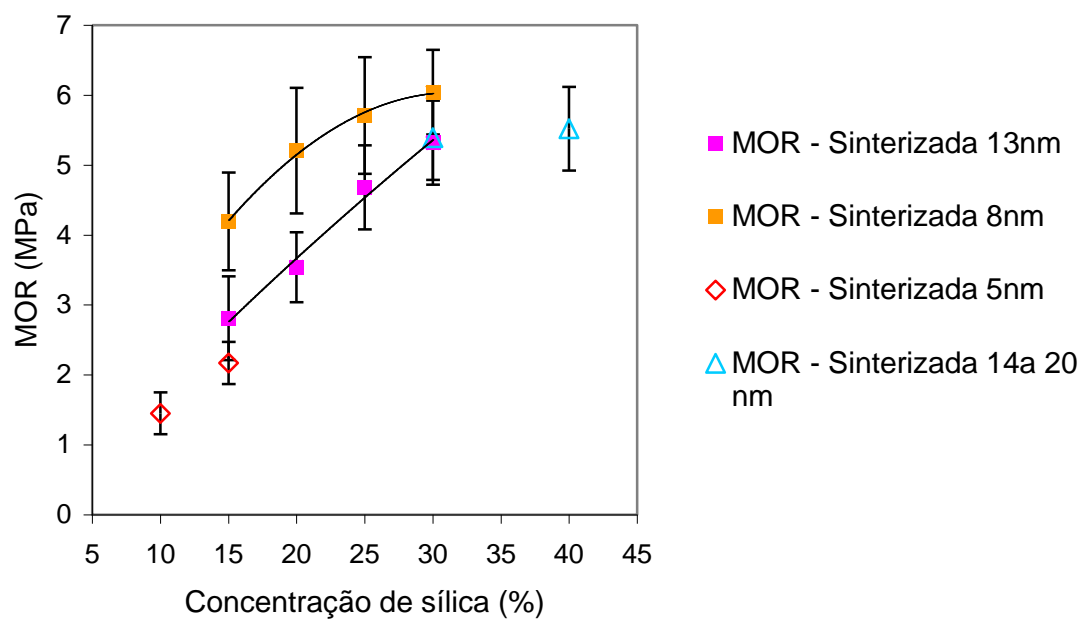


Figura 5.19 – Módulo de Ruptura Médio para cascas sinterizadas com diferentes tamanhos de partícula coloidal em diferentes concentrações.

Visando a confirmação desses efeitos opostos ao esperado, foi produzida outra lama com sílica coloidal de tamanho de partícula de 5nm na concentração de 15% de sílica e avaliada a resistência à flexão em 6 corpos de prova a verde e 6 corpos de prova na condição sinterizada. A Tabela V.14 apresenta estes resultados e na Figura 5.20 estão reunidos os resultados referentes aos dois testes. Os valores médios estão comparados na Figura 5.21.

Tabela V.14 - Módulo de ruptura (MOR) para cascas com tamanho de partícula de sílica coloidal de 5nm na concentração de 15%.

Corpo de Prova	MOR (MPa)	
	Casca a Verde	Casca Sinterizada
1	0,58	1,80
2	0,48	2,50
3	0,69	2,62
4	0,75	2,54
5	0,45	2,12
6	0,64	2,96
<b>Média</b>	<b>0,60</b>	<b>2,43</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,1</b>	<b>0,4</b>

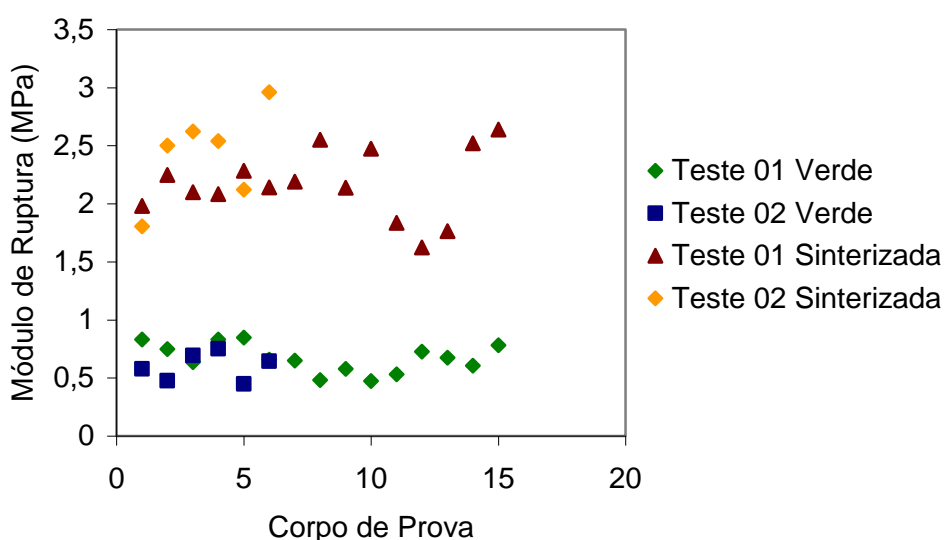


Figura 5.20 – Módulo de Ruptura de corpos de prova de cascas com 5nm de tamanho de partícula coloidal e 15% de concentração, obtidos a partir de duas lamas (testes 01 e 02).

Os valores do primeiro e do segundo teste, tanto da casca a verde ( $0,7\pm 0,1\text{MPa}$  e  $0,6\pm 0,1\text{MPa}$  respectivamente) quanto da casca sinterizada ( $2,2\pm 0,3\text{MPa}$  e  $2,4\pm 0,4\text{MPa}$  respectivamente) podem ser considerados idênticos. Portanto, a repetição de resultados confirma os valores opostos e proporciona confiabilidade nos resultados obtidos.

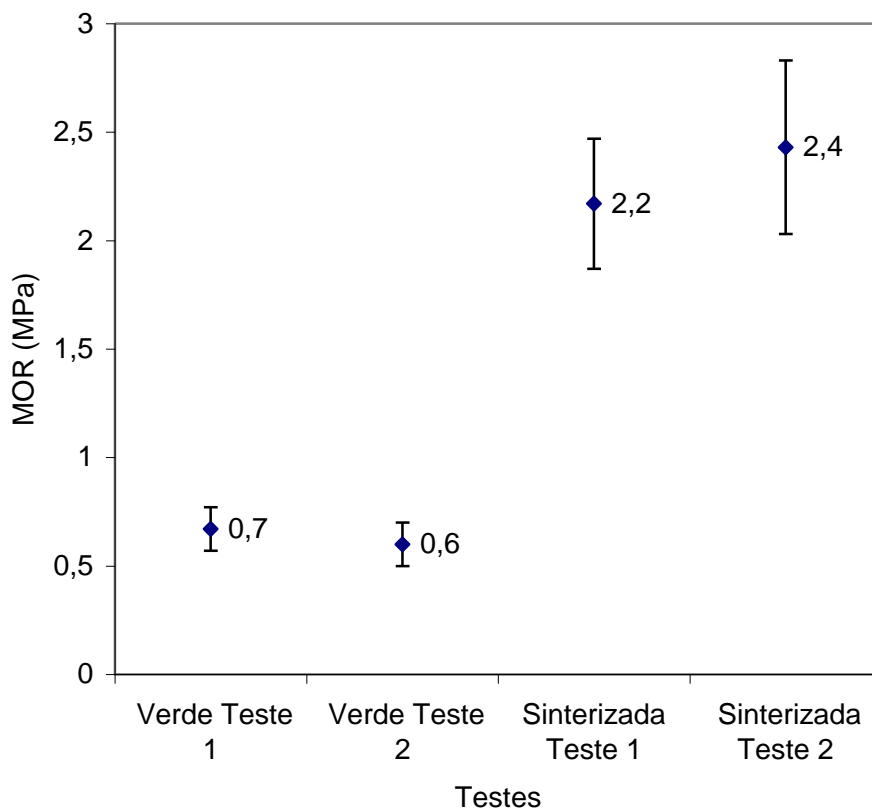


Figura 5.21 – Módulo de Ruptura Médio para cascas com 5nm de tamanho de partícula coloidal e 15% de concentração para dois testes.

Uma nova lama foi preparada posteriormente com tamanhos de partículas de sílica na faixa de 14 a 20nm e diluída de 40% para 15%. Os resultados de módulo de ruptura a verde e sinterizada foram respectivamente:  $0,7\pm 0,1\text{MPa}$  e  $3,4\pm 0,4\text{MPa}$ , apresentados na Tabela V.15. Esses valores são muito menores que os valores encontrados para cascas com o mesmo tamanho – 14 a 20nm – na concentração de 30%:  $1,5\pm 0,2\text{MPa}$  a verde e  $5,4\pm 0,6\text{MPa}$  quando sinterizada; e na concentração de 40%:  $1,5\text{MPa}\pm 0,2$  a verde e  $5,5\text{MPa}\pm 0,6$  quando sinterizada, seguindo a tendência de redução da resistência com a diluição ao reduzir a concentração para 15%, como pode ser visto

na Figura 5.22. Portanto, como os valores de módulo de ruptura médio para 30 e 40% são semelhantes, há possibilidades de estar no ponto máximo da curva (côncava para baixo) de resistência à flexão e conforme comentado anteriormente, há uma faixa maior para essa resistência máxima uma vez que se trata de uma distribuição de tamanhos (14 a 20nm).

Tabela V.15 - Módulo de ruptura (MOR) para cascas com tamanho de partícula de sílica coloidal de 14 a 20nm na concentração de 15% de sílica.

Corpo de Prova	MOR (MPa)	
	Casca a Verde	Casca Sinterizada
1	0,92	3,05
2	0,79	3,48
3	0,67	3,43
4	0,85	3,22
5	0,50	2,84
6	0,67	3,04
7	0,71	3,32
8	0,63	4,07
9	0,65	3,99
10	0,60	3,72
<b>Média</b>	<b>0,70</b>	<b>3,42</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,1</b>	<b>0,4</b>

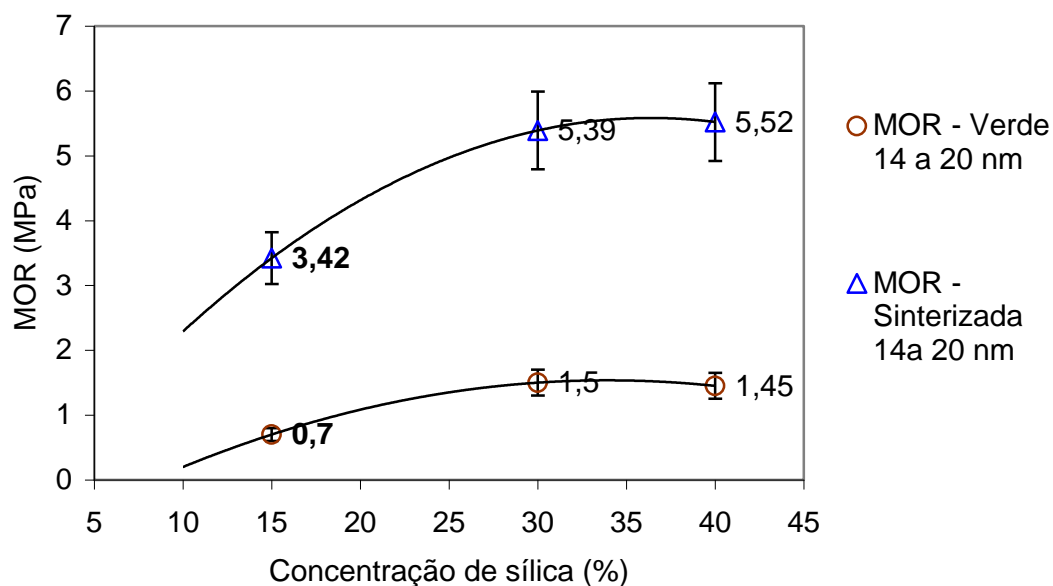


Figura 5.22 – Módulo de Ruptura Médio para cascas com 14 a 20nm de tamanho de partícula coloidal em diferentes concentrações.

Na Figura 5.23 estão reunidos todos resultados de módulo de ruptura médio, incluindo os resultados para 14 a 20nm (15%) da Figura 5.22, verificando-se que:

- Na condição a verde, os resultados de módulo de ruptura para os tamanhos de 14 a 20nm são semelhantes aos resultados para 13nm tanto para 15% ( $0,7 \pm 0,1$ MPa para 14 a 22nm e  $0,8 \pm 0,1$ MPa para 13nm) quanto para 30% ( $1,5 \pm 0,2$ MPa para 14 a 22nm e  $1,6 \pm 0,3$ MPa para 13nm). Para 30% há proximidade também com os valores de 8nm ( $1,2 \pm 0,2$ MPa para 8nm).
- Na condição sinterizada, os valores de módulo de ruptura médio para os tamanhos de 14 a 20nm situam-se próximos dos valores do módulo de ruptura médio de 13 e 8 nm tanto para 15% ( $3,4 \pm 0,4$ MPa para 14 a 22nm;  $2,8 \pm 0,6$ MPa para 13nm e  $4,2 \pm 0,7$ MPa para 8nm) quanto para 30% ( $5,4 \pm 0,6$ MPa para 14 a 22nm;  $5,3 \pm 0,6$ MPa para 13nm e  $6,0 \pm 0,6$ MPa para 8nm).

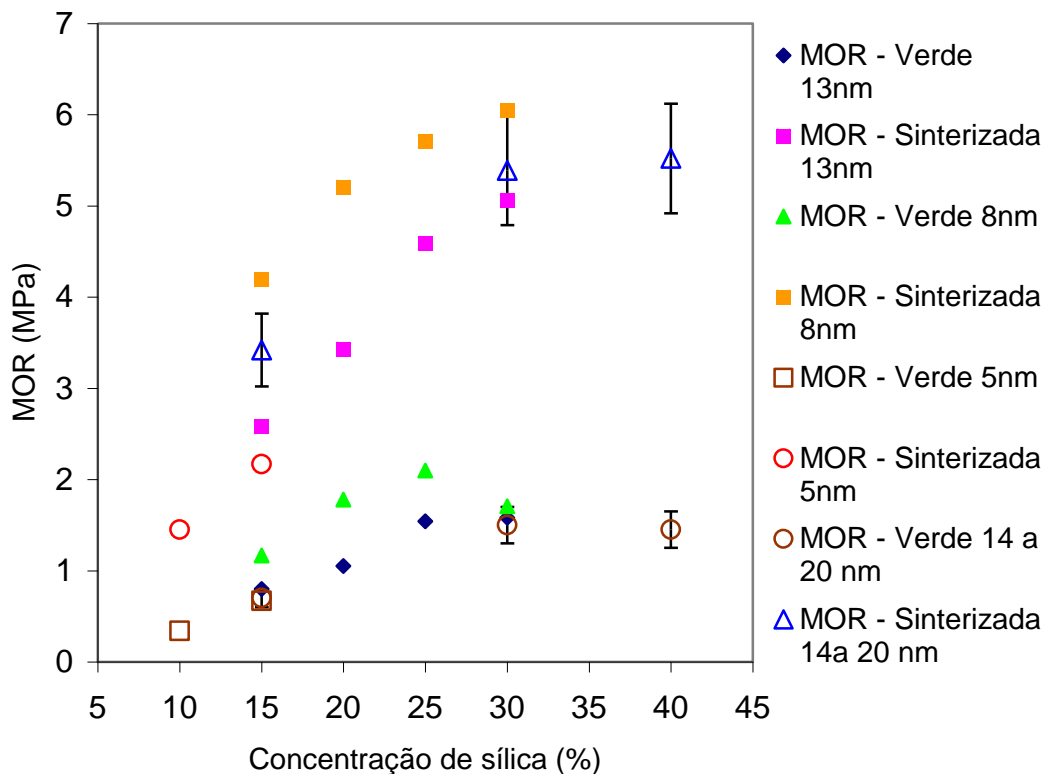


Figura 5.23 – Módulos de Ruptura Médios incluindo cascas com 14 a 20nm de tamanho de partícula coloidal e 15% de concentração.

Os gráficos relativos à resistência à flexão apresentam comportamento diferente das curvas obtidas por Roberts e Guerra (1992) mostradas nas Figuras 3.26 e 3.27, nas quais tratam-se de aglomerantes que contêm polímeros. As condições do trabalho de Hsieh (2008) são mais próximas das condições utilizadas nesse trabalho para a casca a verde (casca com aglomerante sem polímero) e apresentam comportamento semelhante (vide Figura 3.29). Os valores obtidos por Hsieh (2008) são ligeiramente superiores - 440PSI (2,9MPa) – em relação aos valores obtidos nesse trabalho - 1,6MPa e 2,1MPa para 13 e 8nm respectivamente – o que se deve provavelmente às diferentes condições de processamento da casca, por exemplo, o uso de zirconita por Hsieh (2008) cujo tamanho de grão é geralmente menor que o tamanho da mulita.

### 5.3.2 Permeabilidade

Os resultados dos testes relativos à caracterização da permeabilidade das cascas com sílicas coloidais com tamanho de partícula de 13nm estão apresentados na Tabela V.16 e na Figura 5.24.

Tabela V.16 – Permeabilidade (K) para cascas sinterizadas com tamanho de partícula de sílica coloidal de 13nm nas concentrações de 30%, 25%, 20% e 15%.

Corpo de Prova	K (cm <sup>2</sup> )							
	Casca Sinterizada a Frio				Casca Sinterizada a Quente			
	30%	25%	20%	15%	30%	25%	20%	15%
<b>1</b>	2,39 x10 <sup>-9</sup>	3,70 x10 <sup>-9</sup>	3,96 x10 <sup>-9</sup>	4,20 x10 <sup>-9</sup>	2,67 x10 <sup>-9</sup>	4,49 x10 <sup>-9</sup>	5,12 x10 <sup>-9</sup>	6,44 x10 <sup>-9</sup>
<b>2</b>	2,57 x10 <sup>-9</sup>	4,12 x10 <sup>-9</sup>	4,05 x10 <sup>-9</sup>	4,26 x10 <sup>-9</sup>	3,74 x10 <sup>-9</sup>	5,04 x10 <sup>-9</sup>	6,28 x10 <sup>-9</sup>	7,11 x10 <sup>-9</sup>
<b>3</b>	3,18 x10 <sup>-9</sup>	4,14 x10 <sup>-9</sup>	4,43 x10 <sup>-9</sup>	4,64 x10 <sup>-9</sup>	3,58 x10 <sup>-9</sup>	5,30 x10 <sup>-9</sup>	6,23 x10 <sup>-9</sup>	6,61 x10 <sup>-9</sup>
<b>4</b>	3,31 x10 <sup>-9</sup>	3,92 x10 <sup>-9</sup>	4,35 x10 <sup>-9</sup>	4,53 x10 <sup>-9</sup>	3,56 x10 <sup>-9</sup>	4,70 x10 <sup>-9</sup>	5,42 x10 <sup>-9</sup>	6,99 x10 <sup>-9</sup>
<b>Média</b>	<b>2,86</b> <b>x10<sup>-9</sup></b>	<b>3,97</b> <b>x10<sup>-9</sup></b>	<b>4,20</b> <b>x10<sup>-9</sup></b>	<b>4,41</b> <b>x10<sup>-9</sup></b>	<b>3,39</b> <b>x10<sup>-9</sup></b>	<b>4,88</b> <b>x10<sup>-9</sup></b>	<b>5,76</b> <b>x10<sup>-9</sup></b>	<b>6,79</b> <b>x10<sup>-9</sup></b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>4,52</b> <b>x10<sup>-10</sup></b>	<b>2,06</b> <b>x10<sup>-10</sup></b>	<b>2,28</b> <b>x10<sup>-10</sup></b>	<b>2,12</b> <b>x10<sup>-10</sup></b>	<b>4,82</b> <b>x10<sup>-10</sup></b>	<b>3,57</b> <b>x10<sup>-10</sup></b>	<b>5,85</b> <b>x10<sup>-10</sup></b>	<b>3,18</b> <b>x10<sup>-10</sup></b>

O coeficiente médio de permeabilidade (K) para as cascas sinterizadas variou entre  $2,86 \times 10^{-9}$  e  $4,41 \times 10^{-9} \text{cm}^2$  e entre  $3,39 \times 10^{-9}$  e  $6,79 \times 10^{-9} \text{cm}^2$  respectivamente nas condições a frio e a quente. Como está apresentado na Figura 5.24, para esse tamanho de partícula, faixas de concentração (15 a 30%) e demais condições estudadas, a permeabilidade diminui com o aumento da concentração de sílica coloidal. Esse comportamento era esperado e é semelhante às curvas anteriormente obtidas por Gouvêa e Bolfarini (1976) e Hsieh (2008) (vide Figuras 3.19 e 3.20).

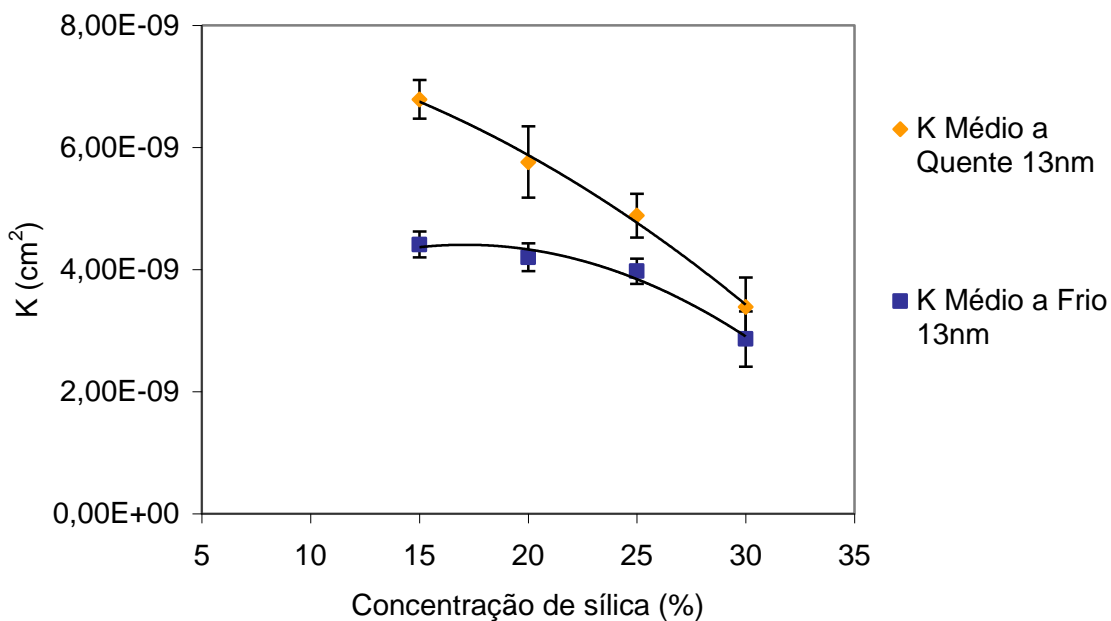


Figura 5.24 – Permeabilidade Média para cascas sinterizadas e à temperatura ambiente com tamanhos de partícula coloidal de 13nm em diferentes concentrações.

Os resultados de permeabilidade das cascas sinterizadas com sílicas coloidais com tamanho de partícula de 8nm estão apresentados na Tabela V.17 e na Figura 5.25.

Nota-se que até 25% a permeabilidade reduz com o aumento da concentração, apresentando um aumento em 30% de sílica coloidal. Portanto, na concentração igual ou próxima de 25% provavelmente está o ponto mínimo da curva de permeabilidade, sendo semelhante ao ponto onde ocorre o máximo de resistência à flexão.

Considerando que a redução da resistência, acima da concentração de sílica de 25%, ocorre devido a trincas geradas pelo excesso de partículas de sílica, é razoável esperar um aumento da permeabilidade nesse ponto. Essa concavidade da curva de permeabilidade ainda não foi verificada em trabalhos anteriores.



Tabela V.17 – Permeabilidade (K) para cascas sinterizadas com tamanho de partícula de sílica coloidal de 8nm nas concentrações de 30% 25%, 20% e 15%.

Corpo de Prova	K (cm <sup>2</sup> )							
	Casca Sinterizada a Frio				Casca Sinterizada a Quente			
	30%	25%	20%	15%	30%	25%	20%	15%
1	1,20 x10 <sup>-9</sup>	8,97 x10 <sup>-9</sup>	1,29 x10 <sup>-9</sup>	1,99 x10 <sup>-9</sup>	2,26 x10 <sup>-9</sup>	1,92 x10 <sup>-9</sup>	2,50 x10 <sup>-9</sup>	3,15 x10 <sup>-9</sup>
2	1,41 x10 <sup>-9</sup>	1,33 x10 <sup>-9</sup>	1,55 x10 <sup>-9</sup>	2,06 x10 <sup>-9</sup>	2,26 x10 <sup>-9</sup>	1,90 x10 <sup>-9</sup>	2,89 x10 <sup>-9</sup>	3,22 x10 <sup>-9</sup>
3	1,42 x10 <sup>-9</sup>	1,33 x10 <sup>-9</sup>	1,14 x10 <sup>-9</sup>	1,67 x10 <sup>-9</sup>	2,45 x10 <sup>-9</sup>	2,12 x10 <sup>-9</sup>	2,96 x10 <sup>-9</sup>	3,22 x10 <sup>-9</sup>
4	1,46 x10 <sup>-9</sup>	1,06 x10 <sup>-9</sup>	1,61 x10 <sup>-9</sup>	2,04 x10 <sup>-9</sup>	2,60 x10 <sup>-9</sup>	1,96 x10 <sup>-9</sup>	2,84 x10 <sup>-9</sup>	3,30 x10 <sup>-9</sup>
<b>Média</b>	<b>1,37</b> <b>x10<sup>-9</sup></b>	<b>1,15</b> <b>x10<sup>-9</sup></b>	<b>1,40</b> <b>x10<sup>-9</sup></b>	<b>1,94</b> <b>x10<sup>-9</sup></b>	<b>2,39</b> <b>x10<sup>-9</sup></b>	<b>1,97</b> <b>x10<sup>-9</sup></b>	<b>2,80</b> <b>x10<sup>-9</sup></b>	<b>3,22</b> <b>x10<sup>-9</sup></b>
<b>Desv.Pad.</b>	<b>1,18</b> <b>x10<sup>-10</sup></b>	<b>2,15</b> <b>x10<sup>-10</sup></b>	<b>2,23</b> <b>x10<sup>-10</sup></b>	<b>1,82</b> <b>x10<sup>-10</sup></b>	<b>1,65</b> <b>x10<sup>-10</sup></b>	<b>9,96</b> <b>x10<sup>-11</sup></b>	<b>2,05</b> <b>x10<sup>-10</sup></b>	<b>6,01</b> <b>x10<sup>-11</sup></b>

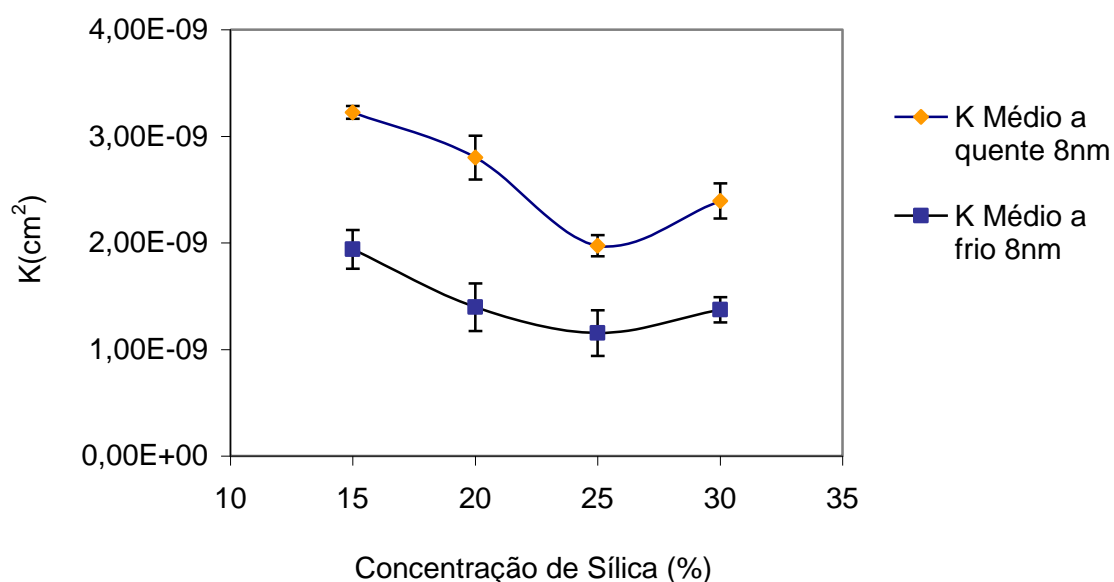


Figura 5.25 – Permeabilidade Média para cascas sinterizadas, a quente e à temperatura ambiente com tamanhos de partícula coloidal de 8nm em diferentes concentrações.

Os resultados de permeabilidade das cascas sinterizadas contendo tamanho de partícula de 8nm são inferiores aos valores obtidos para 13nm, como pode ser verificado na Figura 5.26, ou seja, para menores tamanhos de partícula coloidal, a permeabilidade diminui, o que era esperado.

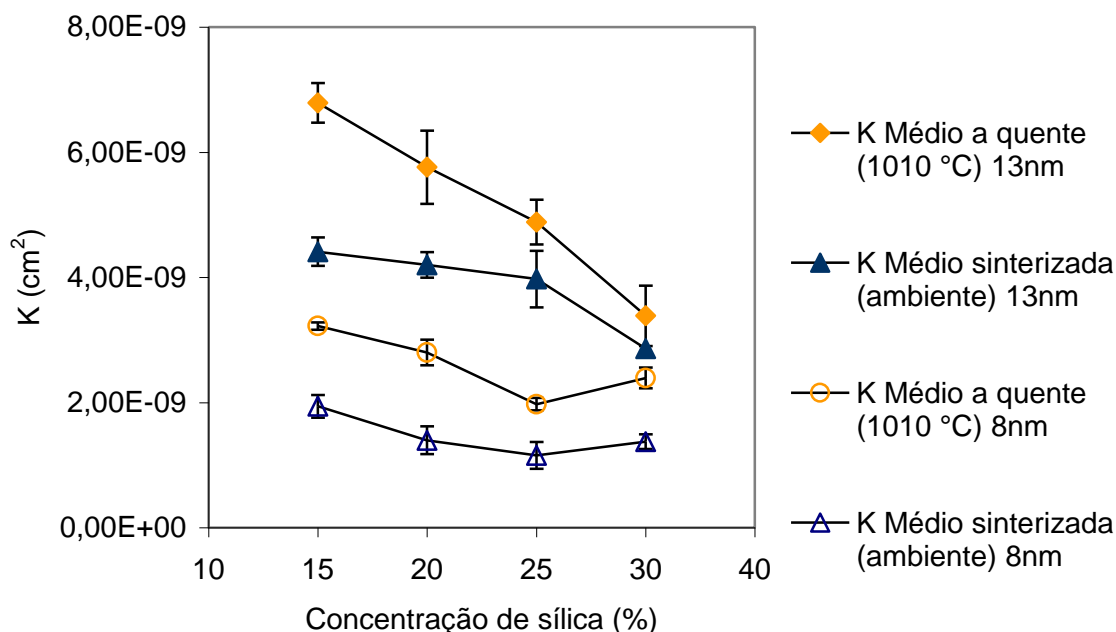


Figura 5.26 – Permeabilidade Média para cascas sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 8 e 13nm em diferentes concentrações.

Para a análise estatística dos resultados de permeabilidade foi utilizado um fator multiplicativo de  $10^9$ .

Na análise de variância com os resultados de permeabilidade a quente da casca sinterizada com tamanhos de partícula de 8 e 13nm verificou-se que o valor de  $R^2$  é de 96,9%, indicando excelente capacidade dos fatores considerados no modelo para explicar a variação nos valores de permeabilidade. Os fatores granulometria, concentração e interação de ambos permaneceram estatisticamente significativos (o índice  $P_{valor}$  da hipótese de nulidade dos fatores, inclusive da interação, é nulo, ou seja, essa hipótese é rejeitada logo os fatores e sua interação não são nulos), conforme

quadro IV mostrado no Apêndice III, o qual inclui a análise de resíduos mostrada no gráfico 03.

Na análise de variância com os resultados de permeabilidade a frio da casca sinterizada com tamanhos de partícula de 8 e 13nm verificou-se que o valor de  $R^2$  é de 97,3%, indicando excelente capacidade dos fatores considerados no modelo para explicar a variação nos valores de permeabilidade. Assim como para os resultados de permeabilidade a quente, os fatores granulometria, concentração e interação de ambos permaneceram estatisticamente significativos (o índice  $P_{valor}$  da hipótese de nulidade dos fatores, inclusive da interação, é nulo, ou seja, essa hipótese é rejeitada logo os fatores e sua interação não são nulos), conforme quadro V mostrado no Apêndice III, o qual inclui a análise de resíduos mostrada no gráfico 04.

Os resultados de permeabilidade das cascas com sílicas coloidais com tamanhos de 5 e de 14 a 20nm estão apresentados na Tabela V.18 e os valores médios representados na Figura 5.27. A permeabilidade média a frio também apresenta valores menores que a permeabilidade média a quente assim como para as cascas com tamanhos de 13 e 8nm. A tendência de redução da permeabilidade com o aumento da concentração é nítida para a permeabilidade medida a quente na casca sinterizada de 5nm. Para os tamanhos de 14 a 20nm, os valores de K para 30 e 40% são muito próximos tanto medidos a quente –  $3,76 \times 10^{-9} \pm 2,50 \times 10^{-10} \text{cm}^2$  e  $3,20 \times 10^{-9} \pm 4,46 \times 10^{-10} \text{cm}^2$  respectivamente – quanto a frio -  $1,64 \times 10^{-9} \pm 1,09 \times 10^{-10} \text{cm}^2$  e  $1,43 \times 10^{-9} \pm 9,98 \times 10^{-11} \text{cm}^2$  respectivamente. Esse comportamento ocorreu também para a resistência à flexão (vide Figura 5.16).

Tabela V.18 – Permeabilidade (K) para cascas sinterizadas com tamanhos de partícula de sílica coloidal de 5nm, nas concentrações de 15% e 10%, e de 14 a 20nm nas concentrações de 40% e 30%.

Corpo de Prova	K (cm <sup>2</sup> )							
	Casca Sinterizada a Frio				Casca Sinterizada a Quente			
	14 a 20 nm		5 nm		14 a 20 nm		5 nm	
	40%	30%	15%	10%	40%	30%	15%	10%
1	1,58 x10 <sup>-9</sup>	1,53 x10 <sup>-9</sup>	2,50 x10 <sup>-9</sup>	3,30 x10 <sup>-9</sup>	3,85 x10 <sup>-9</sup>	3,47 x10 <sup>-9</sup>	4,57 x10 <sup>-9</sup>	5,65 x10 <sup>-9</sup>
2	1,36 x10 <sup>-9</sup>	1,68 x10 <sup>-9</sup>	2,89 x10 <sup>-9</sup>	2,67 x10 <sup>-9</sup>	2,87 x10 <sup>-9</sup>	4,07 x10 <sup>-9</sup>	4,73 x10 <sup>-9</sup>	6,53 x10 <sup>-9</sup>
3	1,42 x10 <sup>-9</sup>	1,77 x10 <sup>-9</sup>	2,32 x10 <sup>-9</sup>	2,69 x10 <sup>-9</sup>	3,01 x10 <sup>-9</sup>	3,83 x10 <sup>-9</sup>	4,50 x10 <sup>-9</sup>	6,34 x10 <sup>-9</sup>
4	1,37 x10 <sup>-9</sup>	1,57 x10 <sup>-9</sup>	2,68 x10 <sup>-9</sup>	2,80 x10 <sup>-9</sup>	3,05 x10 <sup>-9</sup>	3,69 x10 <sup>-9</sup>	4,61 x10 <sup>-9</sup>	5,95 x10 <sup>-9</sup>
<b>Média</b>	<b>1,43</b> <b>x10<sup>-9</sup></b>	<b>1,64</b> <b>x10<sup>-9</sup></b>	<b>2,60</b> <b>x10<sup>-9</sup></b>	<b>2,86</b> <b>x10<sup>-9</sup></b>	<b>3,20</b> <b>x10<sup>-9</sup></b>	<b>3,76</b> <b>x10<sup>-9</sup></b>	<b>4,60</b> <b>x10<sup>-9</sup></b>	<b>6,12</b> <b>x10<sup>-9</sup></b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>9,98</b> <b>x10<sup>-11</sup></b>	<b>1,09</b> <b>x10<sup>-10</sup></b>	<b>2,45</b> <b>x10<sup>-10</sup></b>	<b>2,98</b> <b>x10<sup>-10</sup></b>	<b>4,46</b> <b>x10<sup>-10</sup></b>	<b>2,50</b> <b>x10<sup>-10</sup></b>	<b>9,57</b> <b>x10<sup>-11</sup></b>	<b>3,92</b> <b>x10<sup>-10</sup></b>

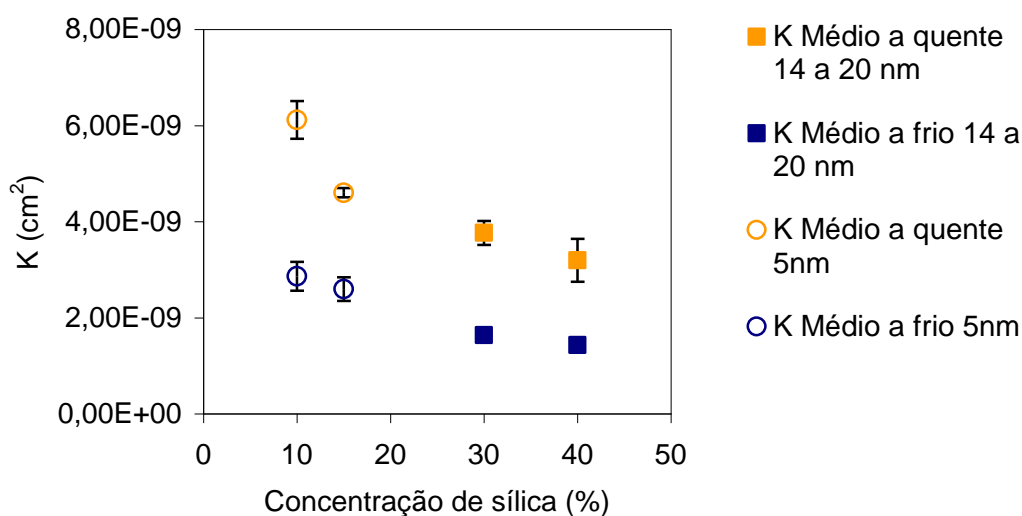


Figura 5.27 – Permeabilidade Média para cascas sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 5 e 14 a 20nm em diferentes concentrações.

Os valores de permeabilidade para cascas com 5nm são maiores que para as cascas com distribuição de 14 a 20nm, porém, em concentrações diferentes de sílica coloidal. Comparando-se para todos os tamanhos de partículas os valores de permeabilidade média a quente (Figura 5.28) e os valores de permeabilidade média a frio (Figura 5.29), verifica-se que:

- Para a mesma concentração – 15 % - os valores de permeabilidade da casca com 5nm são intermediários aos valores de 8 e 13nm, tanto a quente quanto a frio. No caso do módulo de ruptura para essa condição, mostrados na Figura 5.23, os valores são mais próximos aos da casca com tamanho de 13nm.

- Para a mesma concentração – 30 % - os valores de permeabilidade da casca com 14 a 20nm são semelhantes aos valores de 13nm a quente e aos de 8nm a frio. Os módulos de ruptura mostrados na Figura 5.23, são semelhantes aos valores das cascas de 13nm, que também são próximos aos da casca de 8nm.

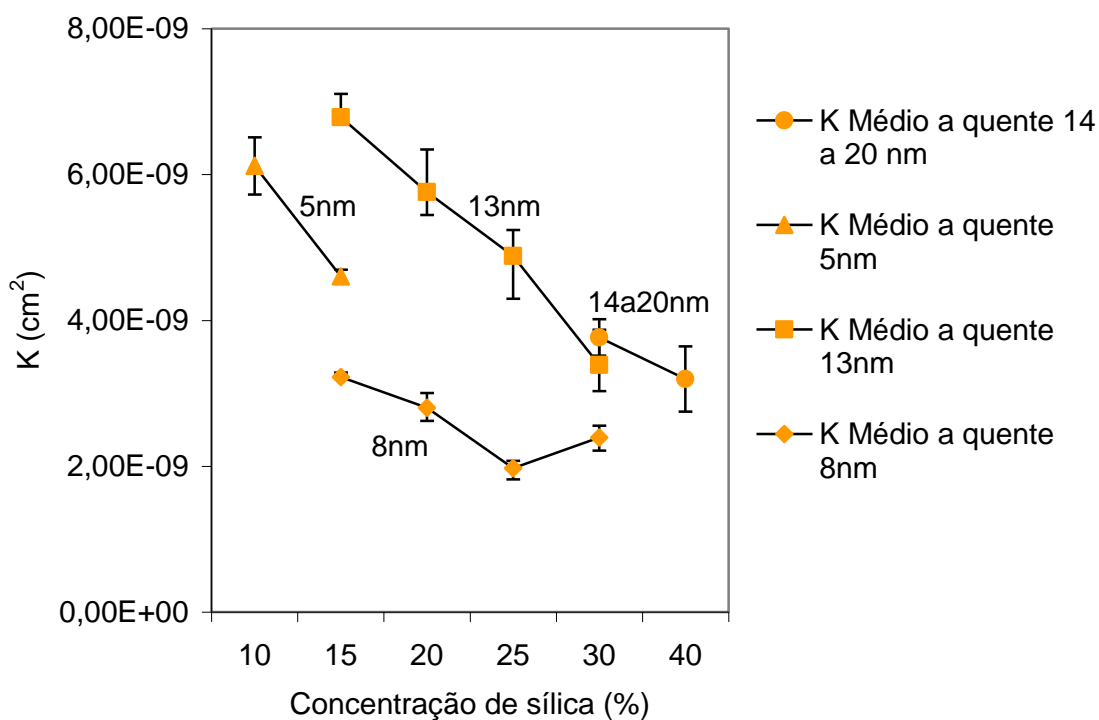


Figura 5.28 – Permeabilidade Média a Quente para cascas sinterizadas com diferentes tamanhos de partícula coloidal em diferentes concentrações.

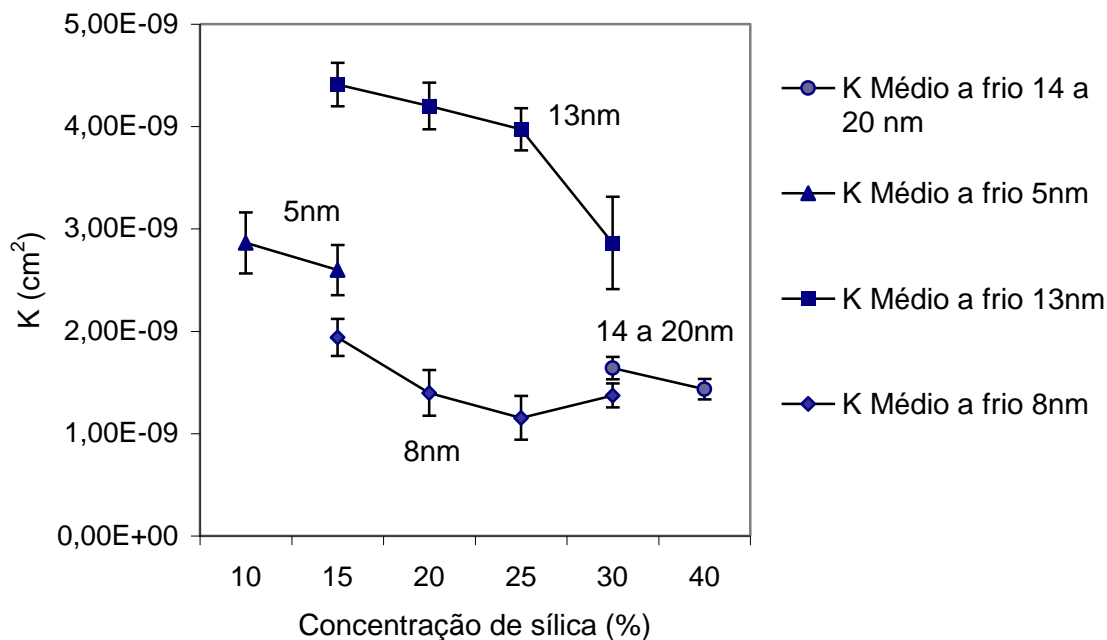


Figura 5.29 – Permeabilidade Média à Temperatura Ambiente para cascas sinterizadas com diferentes tamanhos de partícula coloidal em diferentes concentrações.

Portanto, pode haver correlações entre as propriedades de resistência e permeabilidade e as variáveis estudadas, teor e tamanho de nanopartículas de sílica.

A permeabilidade a verde medida nos corpos de prova de tubo pequeno - após a queima da bolinha e antes da sinterização - apresenta o mesmo comportamento da permeabilidade das cascas sinterizadas a frio para qualquer tamanho. Porém, os valores são iguais ou ligeiramente menores, conforme apresentado nas Tabelas V.19 e V.20 e no gráfico da Figuras 5.30.

Com base nos resultados de Hsieh (2008) (vide Figura 3.20) já eram esperados valores de permeabilidade a verde menores que a sinterizada a quente, confirmando os resultados obtidos.

Tabela V.19 - Permeabilidade (K) para cascas a verde e a frio com tamanhos de partícula de sílica coloidal de 13 e 8nm nas concentrações de 30%, 25%, 20% e 15%.

Corpo de Prova	K (cm <sup>2</sup> )							
	Casca a Verde e a Frio				Casca a Verde e a Frio			
	13nm				8nm			
	30%	25%	20%	15%	30%	25%	20%	15%
1	1,62 x10 <sup>-9</sup>	3,90 x10 <sup>-9</sup>	4,50 x10 <sup>-9</sup>	4,39 x10 <sup>-9</sup>	7,85 x10 <sup>-10</sup>	7,11 x10 <sup>-10</sup>	1,13 x10 <sup>-9</sup>	1,66 x10 <sup>-9</sup>
2	2,84 x10 <sup>-9</sup>	3,98 x10 <sup>-9</sup>	3,96 x10 <sup>-9</sup>	4,21 x10 <sup>-9</sup>	1,01 x10 <sup>-9</sup>	1,01 x10 <sup>-9</sup>	1,18 x10 <sup>-9</sup>	1,74 x10 <sup>-9</sup>
3	2,95 x10 <sup>-9</sup>	4,04 x10 <sup>-9</sup>	4,05 x10 <sup>-9</sup>	4,48 x10 <sup>-9</sup>	1,22 x10 <sup>-9</sup>	1,12 x10 <sup>-9</sup>	9,90 x10 <sup>-10</sup>	1,95 x10 <sup>-9</sup>
4	2,85 x10 <sup>-9</sup>	2,98 x10 <sup>-9</sup>	4,03 x10 <sup>-9</sup>	4,24 x10 <sup>-9</sup>	1,33 x10 <sup>-9</sup>	8,81 x10 <sup>-10</sup>	1,37 x10 <sup>-9</sup>	1,53 x10 <sup>-9</sup>
<b>Média</b>	<b>2,565 x10<sup>-9</sup></b>	<b>3,725 x10<sup>-9</sup></b>	<b>4,13 x10<sup>-9</sup></b>	<b>4,33 x10<sup>-9</sup></b>	<b>1,09 x10<sup>-9</sup></b>	<b>9,33 x10<sup>-10</sup></b>	<b>1,17 x10<sup>-9</sup></b>	<b>1,72 x10<sup>-9</sup></b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>6,33 x10<sup>-10</sup></b>	<b>5,0 x10<sup>-10</sup></b>	<b>2,48 x10<sup>-10</sup></b>	<b>1,30 x10<sup>-10</sup></b>	<b>2,40 x10<sup>-10</sup></b>	<b>1,78 x10<sup>-10</sup></b>	<b>1,55 x10<sup>-10</sup></b>	<b>1,76 x10<sup>-10</sup></b>

Tabela V.20 - Permeabilidade (K) para cascas a verde e a frio com tamanhos de partícula de sílica coloidal de 5nm, nas concentrações de 15% e 10%, e de 14 a 20nm nas concentrações de 40% e 30%.

Corpo de Prova	K (cm <sup>2</sup> )			
	A Verde e a Frio		A Verde e a Frio	
	5 nm		14 a 20 nm	
	15%	10%	40%	30%
1	2,28 x10 <sup>-9</sup>	3,05 x10 <sup>-9</sup>	1,17 x10 <sup>-9</sup>	1,34 x10 <sup>-9</sup>
2	2,57 x10 <sup>-9</sup>	2,29 x10 <sup>-9</sup>	7,90 x10 <sup>-10</sup>	1,42 x10 <sup>-9</sup>
3	2,00 x10 <sup>-9</sup>	2,51 x10 <sup>-9</sup>	8,79 x10 <sup>-10</sup>	1,50 x10 <sup>-9</sup>
4	2,34 x10 <sup>-9</sup>	2,52 x10 <sup>-9</sup>	8,07 x10 <sup>-10</sup>	1,38 x10 <sup>-9</sup>
<b>Média</b>	<b>2,30 x10<sup>-9</sup></b>	<b>2,59 x10<sup>-9</sup></b>	<b>9,10 x10<sup>-10</sup></b>	<b>1,41 x10<sup>-9</sup></b>
<b>Desv.Pad.</b>	<b>2,38 x10<sup>-10</sup></b>	<b>3,24 x10<sup>-10</sup></b>	<b>1,74 x10<sup>-10</sup></b>	<b>6,85 x10<sup>-11</sup></b>

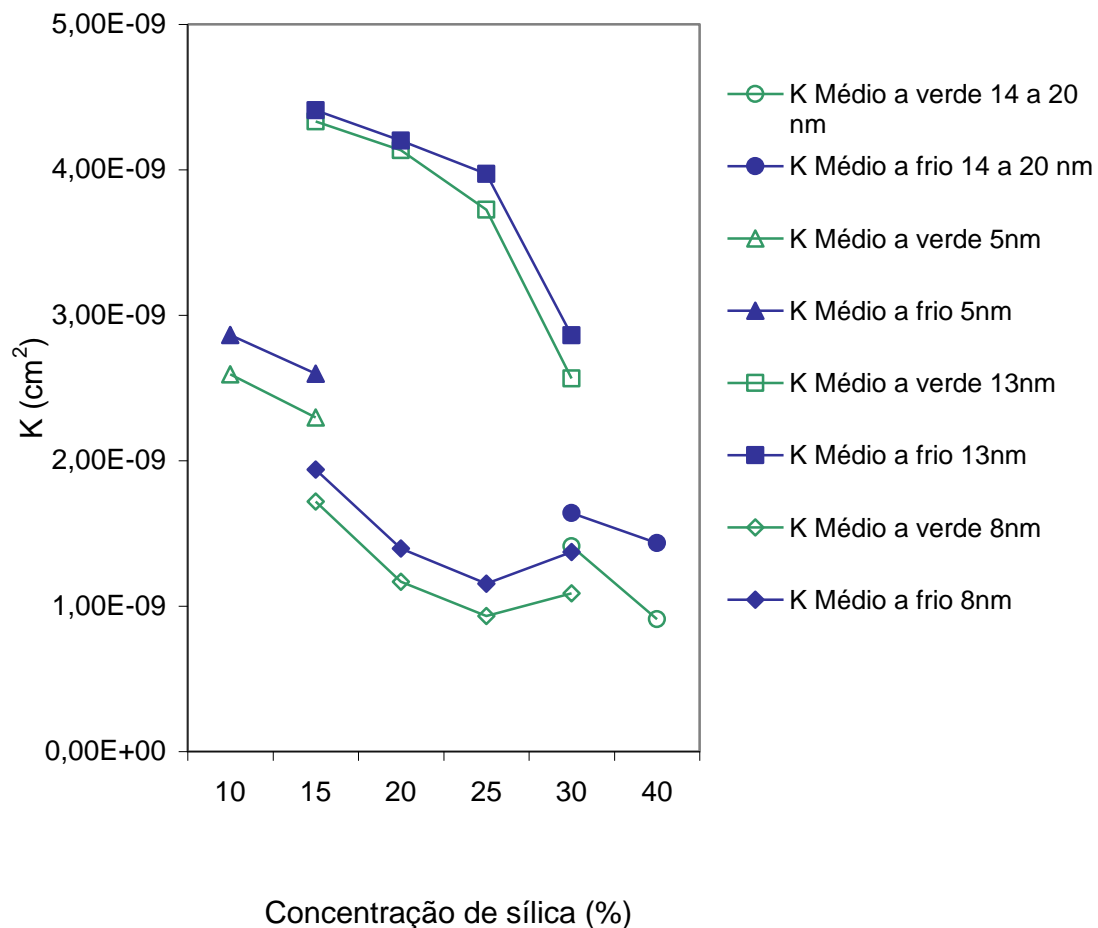


Figura 5.30 – Permeabilidade Média a Verde e a Frio após sinterização para cascas com diferentes tamanhos de partícula coloidal em diferentes concentrações.

### 5.3.3 Análises Comparativas entre Resistência e Permeabilidade

Como os testes de permeabilidade padronizados pelo ICI se referem às cascas sinterizadas em condições a quente e a frio, e verificou-se que o comportamento a verde é semelhante ao comportamento da casca sinterizada e a frio, as comparações entre resistência e permeabilidade foram feitas com os resultados do teste de permeabilidade padrão do ICI.



Para o tamanho de 13nm, no intervalo de 15 a 30% de sílica, a diluição da sílica coloidal reduz a resistência e aumenta a permeabilidade, conforme mostrado nos gráficos das Figuras 5.31 e 5.32.

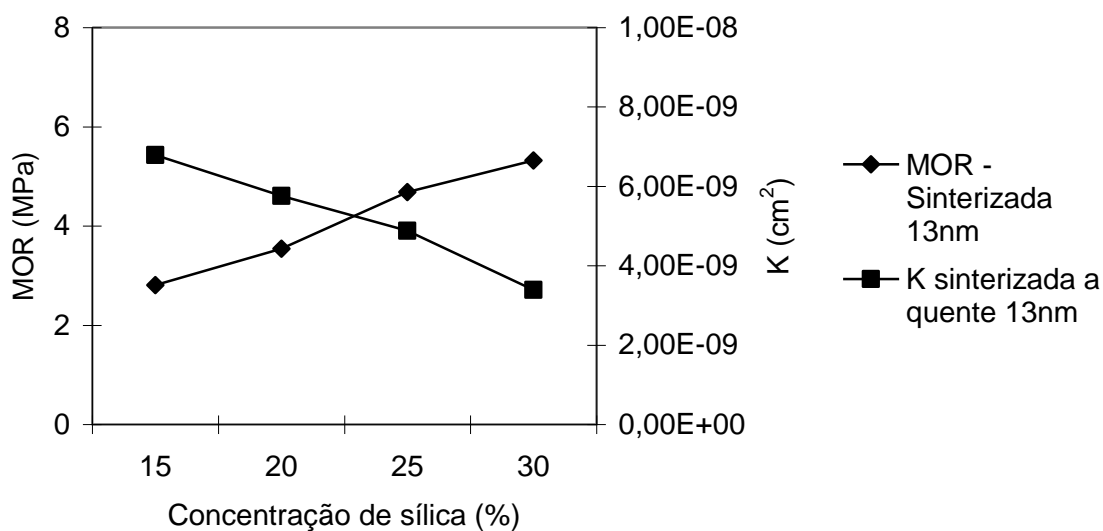


Figura 5.31 – Módulo de Ruptura Médio e Permeabilidade Média a quente para cascas com tamanho de partícula coloidal de 13nm em diferentes concentrações.

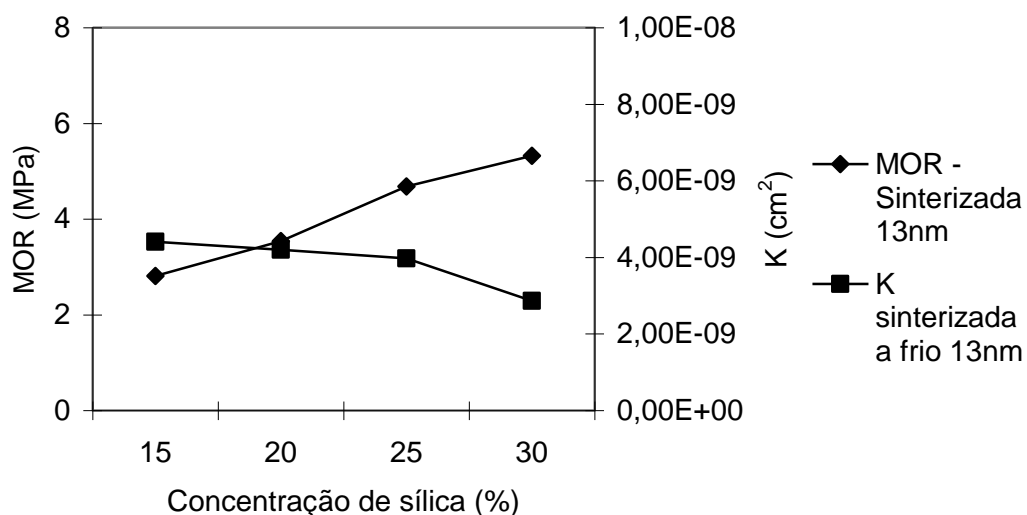


Figura 5.32 – Módulo de Ruptura Médio e Permeabilidade Média à temperatura ambiente para cascas com tamanho de partícula coloidal de 13nm em diferentes concentrações.

Para o tamanho de 8nm, no intervalo de 15 a 30% de sílica, o ponto de máximo da resistência da casca sinterizada pode estar próximo de 30% e o ponto de mínimo da

permeabilidade está próximo de 25% de sílica, conforme mostrado nos gráficos das Figuras 5.33 e 5.34.

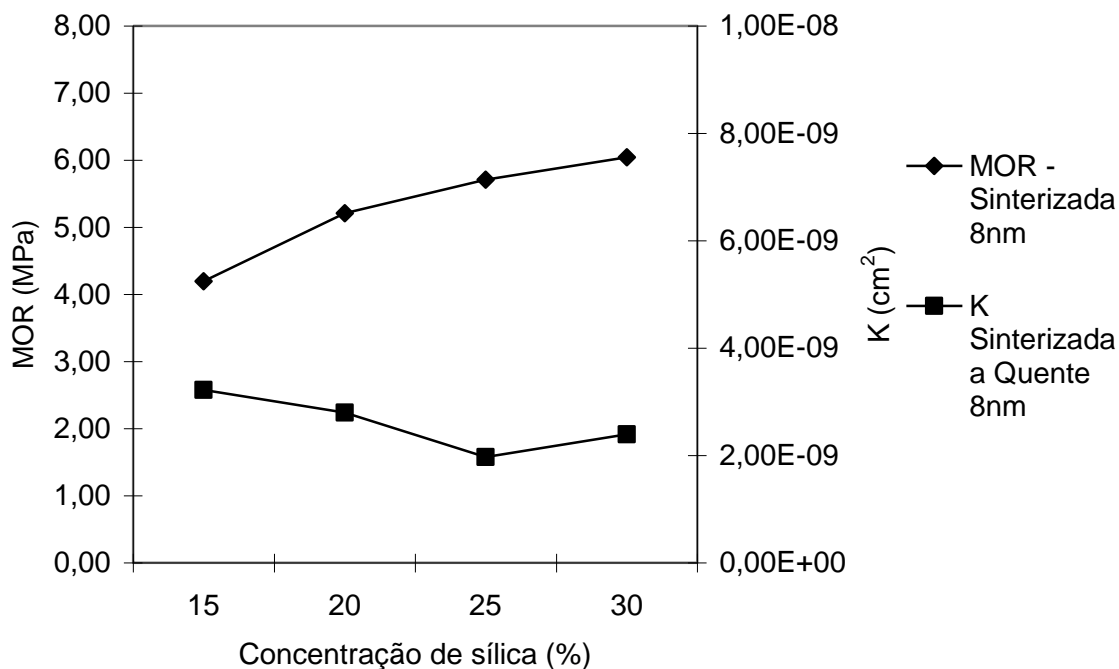


Figura 5.33 – Módulo de Ruptura Médio e Permeabilidade Média a quente para cascas com tamanho de partícula coloidal de 8nm em diferentes concentrações.

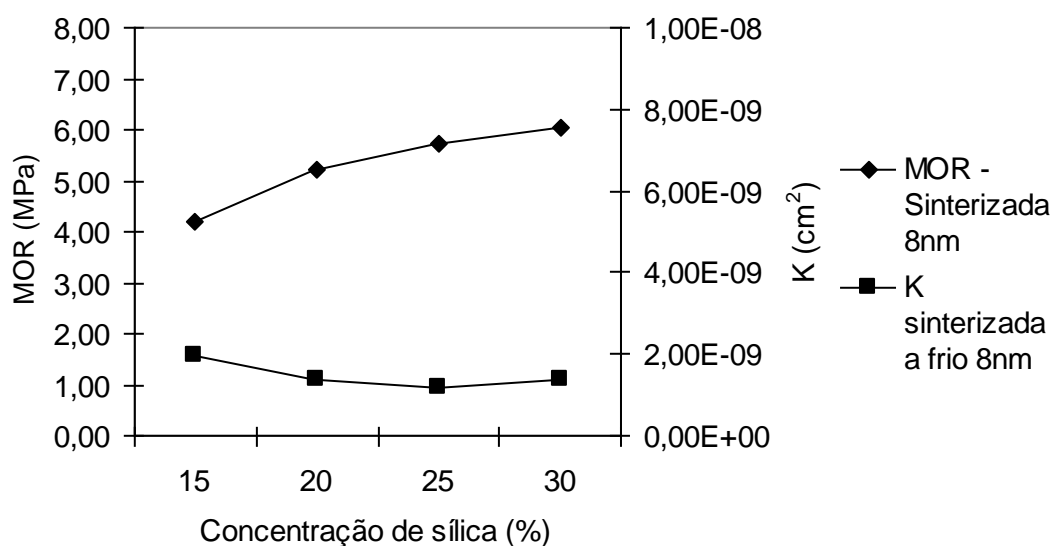


Figura 5.34 – Módulo de Ruptura Médio e Permeabilidade Média à temperatura ambiente para cascas com tamanho de partícula coloidal de 8nm em diferentes concentrações.

Para o tamanho de 5nm, o pequeno intervalo de concentração de sílica estudado – apenas 10 e 15% - indica a tendência de redução da resistência e aumento de permeabilidade com a diluição, conforme Figuras 5.35 e 5.36. Verifica-se também nessas Figuras que para o pequeno intervalo de concentração de sílica estudado – apenas 30 e 40% - não se tem tendência de redução ou aumento da resistência e da permeabilidade. Os valores em 30 e 40% são semelhantes, o que pode indicar região de máximo (para resistência) e mínimo (para a permeabilidade). Essa semelhança se deve provavelmente à influência da distribuição de tamanho de partículas (14 a 20nm).

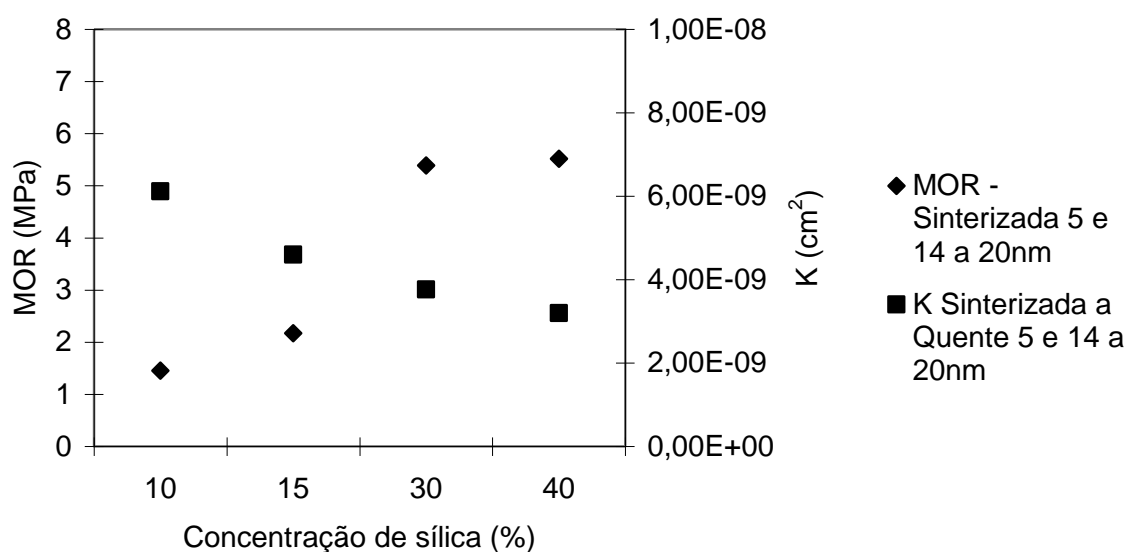


Figura 5.35 – Módulo de Ruptura Médio e Permeabilidade Média a quente para cascas com tamanho de partícula coloidal de 5nm e 14 a 20nm em diferentes concentrações.

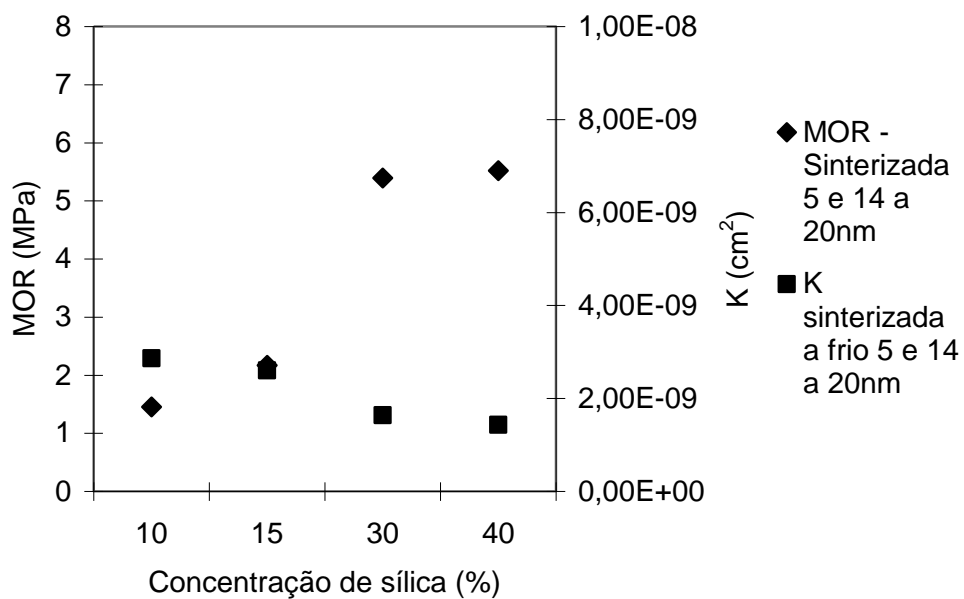


Figura 5.36 – Módulo de Ruptura Médio e Permeabilidade Média à temperatura ambiente para cascas com tamanho de partícula coloidal de 5nm e de 14 a 20nm em diferentes concentrações.

Nos gráficos a seguir, das Figuras de 5.37 a 5.42, estão representados os valores de permeabilidade média em função do módulo de ruptura médio. Observa-se comportamento semelhante para as várias condições de permeabilidade - a quente ou a frio e a verde - e de resistência das cascas - a verde e na condição sinterizada.

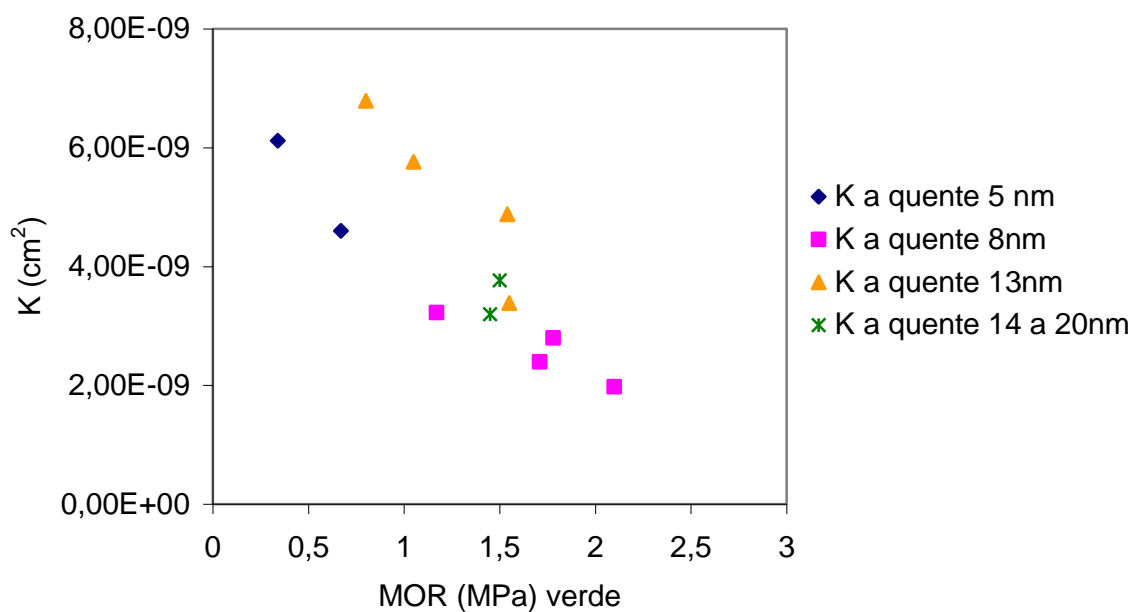


Figura 5.37 – Permeabilidade Média a quente em função do Módulo de Ruptura para cascas a verde com diferentes tamanhos de partícula coloidal e em diferentes concentrações.

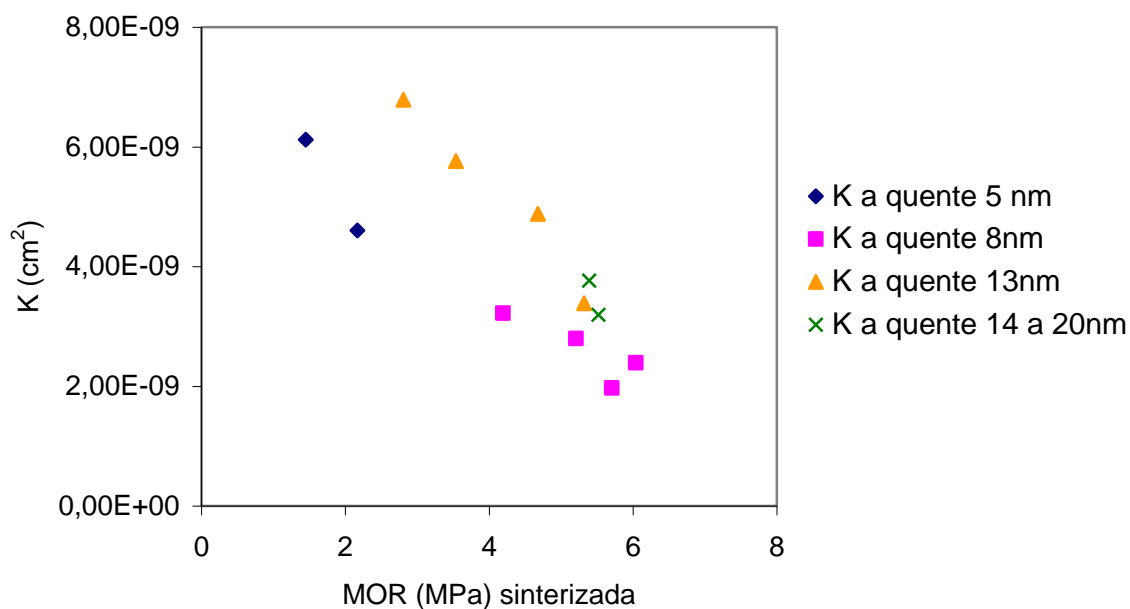


Figura 5.38 – Permeabilidade Média a quente em função do Módulo de Ruptura para cascas sinterizadas com diferentes tamanhos de partícula coloidal e em diferentes concentrações.

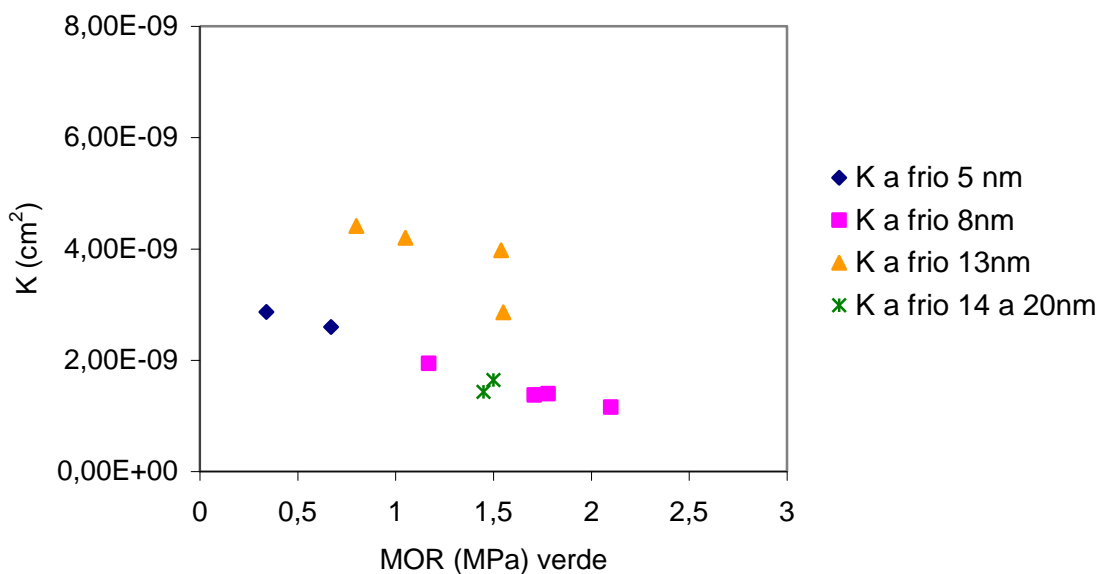


Figura 5.39 – Permeabilidade Média à temperatura ambiente em função do Módulo de Ruptura para cascas a verde com diferentes tamanhos de partícula coloidal e em diferentes concentrações.

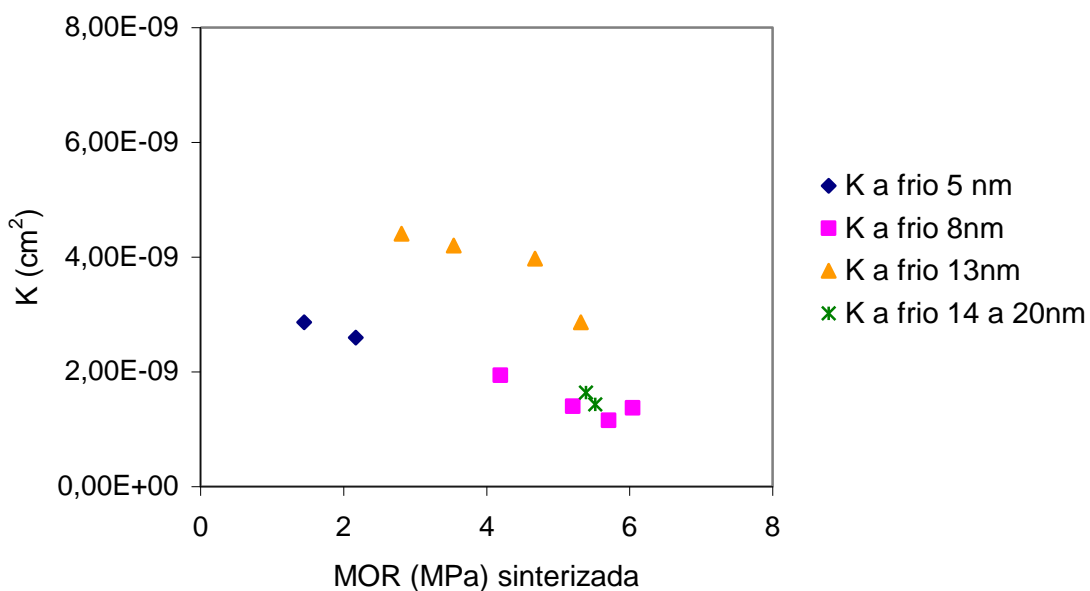


Figura 5.40 – Permeabilidade Média à temperatura ambiente em função do Módulo de Ruptura para cascas sinterizadas com diferentes tamanhos de partícula coloidal e em diferentes concentrações.

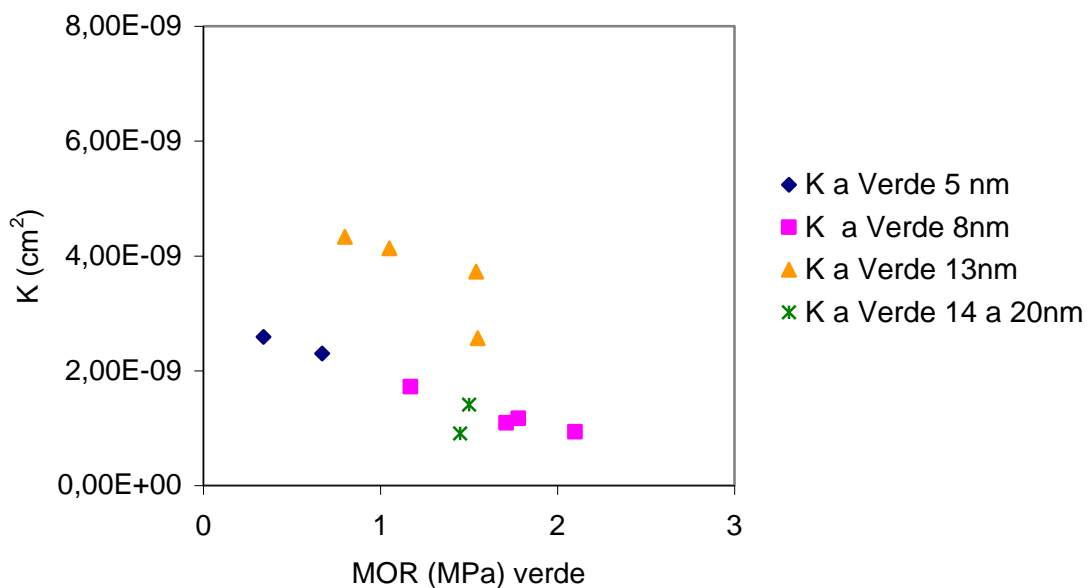


Figura 5.41 – Permeabilidade Média a verde em função do Módulo de Ruptura para cascas a verde com diferentes tamanhos de partícula coloidal e em diferentes concentrações.

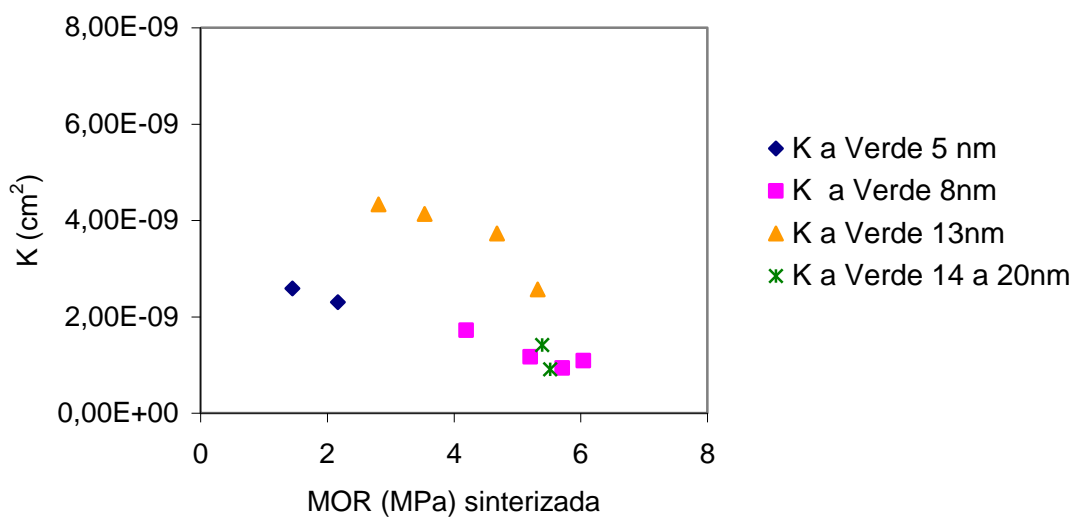


Figura 5.42 – Permeabilidade Média a verde em função do Módulo de Ruptura para cascas sinterizadas com diferentes tamanhos de partícula coloidal e em diferentes concentrações.

### 5.3.4 Resistência à Deceragem

Os testes de resistência à deceragem não indicaram trincas aparentes nas cascas. Esses resultados são importantes para mostrar que sem a primeira camada, a casca não é submetida a tensões devido à expansão da cera porque os refratários utilizados nas camadas secundárias – lama e estucagem - possuem granulometria superior em relação às camadas primárias. As Figuras de 5.43 a 5.46 mostram os moldes após o teste escoamento.



Figura 5.43 – Moldes de cilindros em casca cerâmica contendo sílica coloidal de 13nm, após o término do teste de escoamento de líquido penetrante.



Figura 5.44 – Moldes de cilindros em casca cerâmica contendo sílica coloidal de 8nm, após o término do teste de escoamento de líquido penetrante.





Figura 5.45 – Moldes de cilindros em casca cerâmica contendo sílica coloidal de 5nm, após o término do teste de escoamento de líquido penetrante.



Figura 5.46 – Moldes de cilindros em casca cerâmica contendo sílica coloidal de 14 a 20nm (identificado por 17nm), após o término do teste de escoamento de líquido penetrante.

Quanto aos tempos de escoamento do líquido penetrante, os moldes praticamente não apresentaram escoamento no tempo estabelecido de 3 minutos. Exceto os moldes com sílica coloidal de 13nm o que coincide com o tamanho cujos corpos de prova de permeabilidade apresentaram os mais elevados valores de K – coeficiente de permeabilidade (vide Figuras 5.26 e 5.29). A Tabela V.21 e a Figura 5.47 ilustram os

tempos de escoamento obtidos no ensaio proposto neste trabalho a partir dos testes propostos por Hendricks (1999; 2007).

Tabela V.21 – Volume escoado do molde de casca cerâmica.

Tamanho (nm)	Concentração De Sílica (%)	CORPO DE PROVA – MOLDE		
		Volume (ml)		
		CP1	CP2	CP3
14 a 20	40	0	0	0
	30	0	0	0
13	30	21,0	6,0	61,5
	25	3,7	2,5	15,1
	20	0,6	4,4	10,5
	15	38,5	16,0	24,0
8	30	0,0	0,9	0,0
	25	0,0	0,0	0,1
	20	9,1	0,0	0,0
	15	0,0	0,0	0,0
5	15	0,7	0,0	0,1
	10	0,0	0,0	0,7

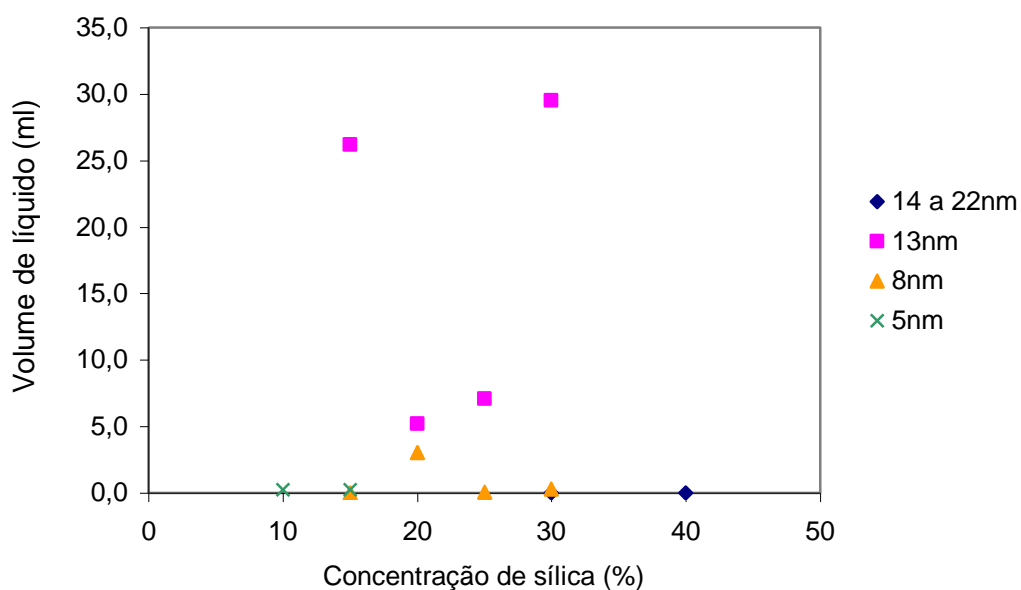


Figura 5.47 – Volume de líquido penetrante escoado no molde de casca cerâmica.

## 5.4 Avaliação Microestrutural

### 5.4.1 Microtomografia Computadorizada de Raios X ( $\mu$ -CT)

A microtomografia realizada nas primeiras amostras de cascas cerâmicas com 13nm de tamanho de partícula indica, conforme as Figuras 5.48 e 5.49, a redução da porosidade e do diâmetro médio de poros com a sinterização, exceto para a amostra com 20% de sílica no aglomerante.

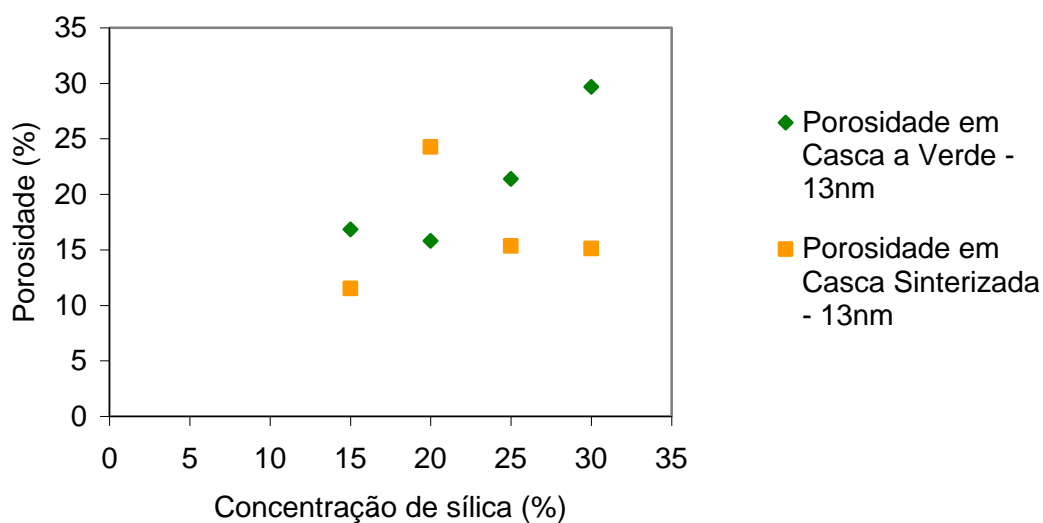


Figura 5.48 – Porosidades em Cascas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 13nm em diferentes concentrações.

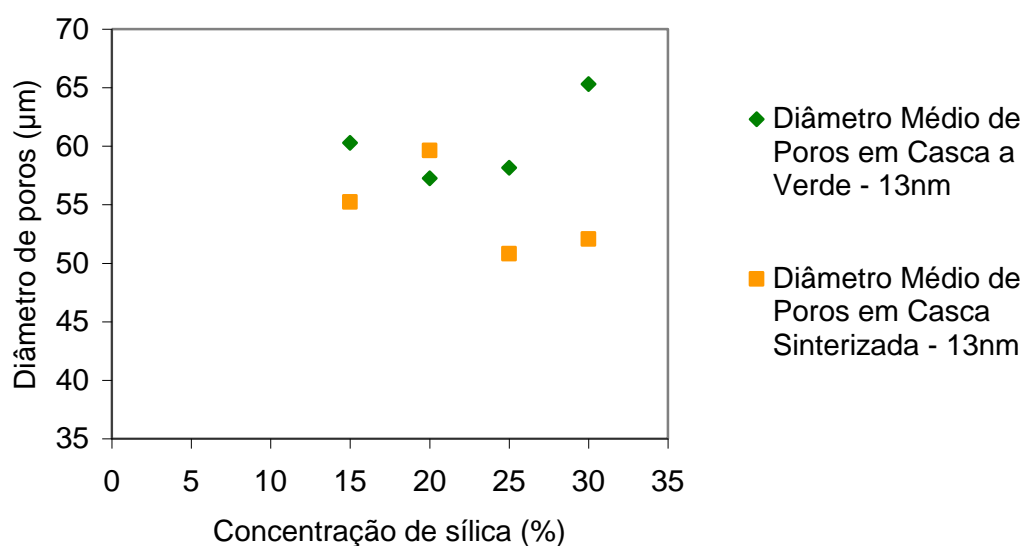


Figura 5.49 – Diâmetros Médios de Poros em Cascas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 13nm em diferentes concentrações.

Verifica-se uma faixa de porosidade de 10 a 30% e um diâmetro médio do poro entre 50 e 65 $\mu\text{m}$ . Esta faixa de tamanho de poro está acima da maioria dos tamanhos dos diâmetros dos grãos de mulita (36,24 $\mu\text{m}$  - diâmetro até 90%) e bem abaixo da faixa de tamanhos de chamote (240 a 841 $\mu\text{m}$ ). A Figura 5.50 ilustra modelos obtidos a partir de amostras de 13nm antes e após a sinterização, obtidas por microtomografia computadorizada ( $\mu\text{-CT}$ ). Nesse caso a região ilustra a redução dos parâmetros microestruturais.

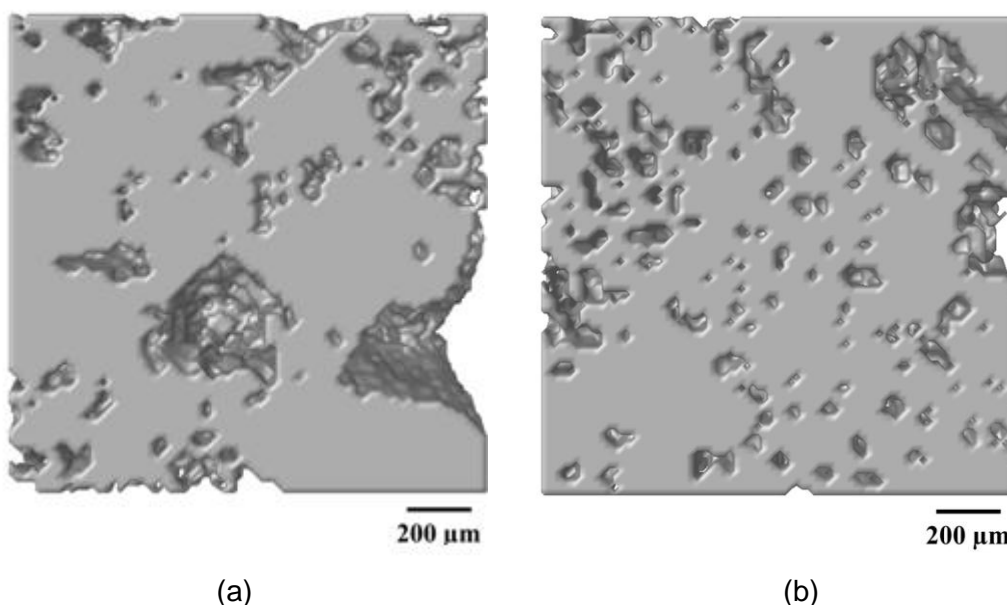


Figura 5.50 – Modelos 3D de amostras de cascas com 30% de sílica coloidal de 13nm antes (a) e após sinterização (b), obtidas por  $\mu\text{-CT}$ .

Não se observa através dos dados da microtomografia (Figuras 5.48 e 5.49) uma correlação com os tamanhos de nanopartículas de sílica coloidal, principalmente, para as cascas sinterizadas.

A redução dos parâmetros microestruturais com a sinterização é também confirmada para as amostras de cascas com 8nm de tamanho de partícula, incluindo para essas, a análise da porosidade aberta. As Figuras 5.51 a 5.53 apresentam respectivamente os resultados de porosidade, diâmetro médio e porosidade aberta para cascas com 8nm. As faixas relativas a esses parâmetros foram respectivamente de 10 a 41%, 30 a 65 $\mu\text{m}$  e de 2 a 30%. Há valores discrepantes na porosidade (41%) e porosidade aberta (30%) para a amostra de 20% de concentração de sílica que se excluía a porosidade fica em uma faixa de 10 a 20%, o diâmetro médio entre 49 e 64 $\mu\text{m}$  e a

porosidade aberta entre 2 e 5%. Consideram-se semelhantes as faixas de porosidades e diâmetros médios para 13nm (10 a 30% de porosidade; 50 a 65  $\mu\text{m}$  de diâmetro médio).

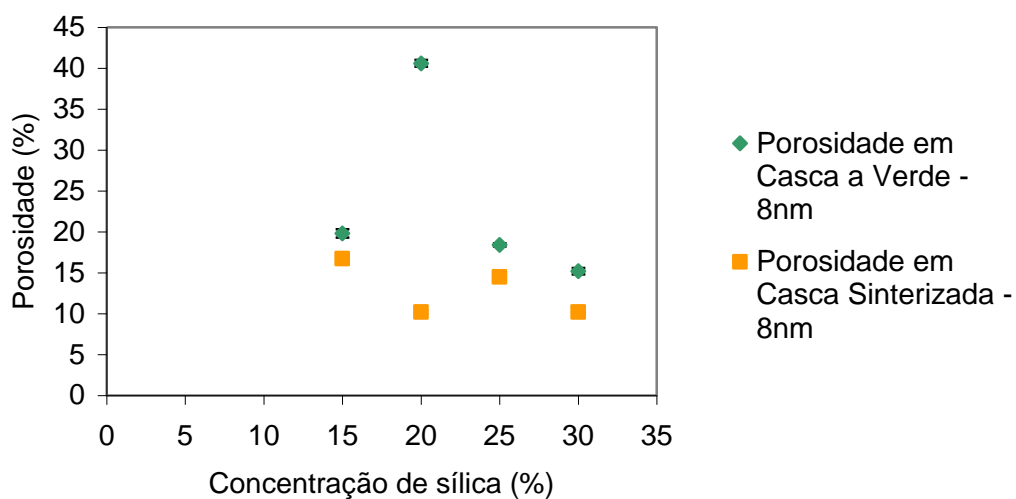


Figura 5.51 – Porosidades em Cascas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 8nm em diferentes concentrações.

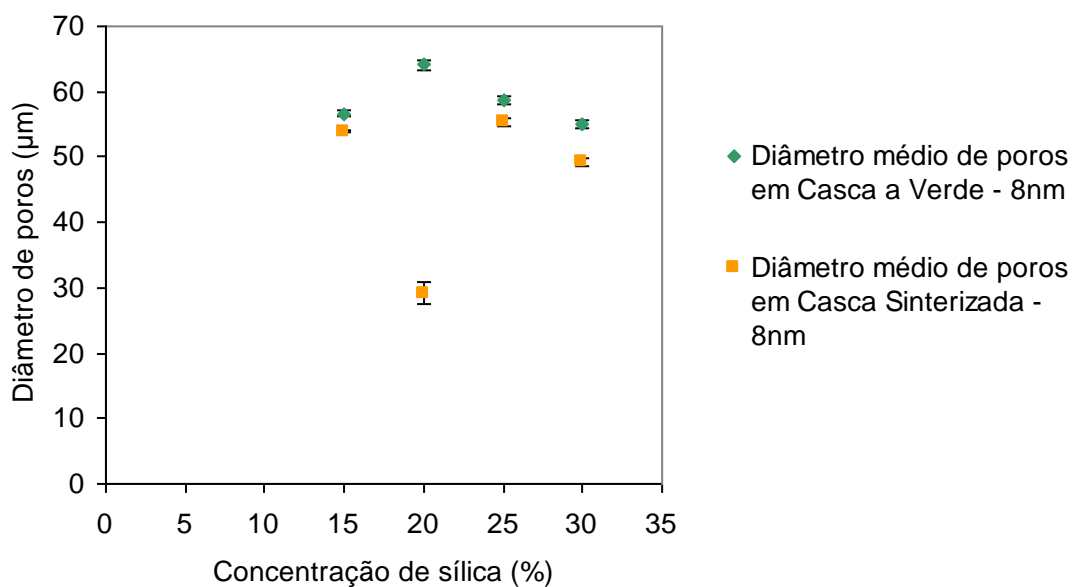


Figura 5.52 – Diâmetros Médios de Poros em Cascas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 8nm em diferentes concentrações.

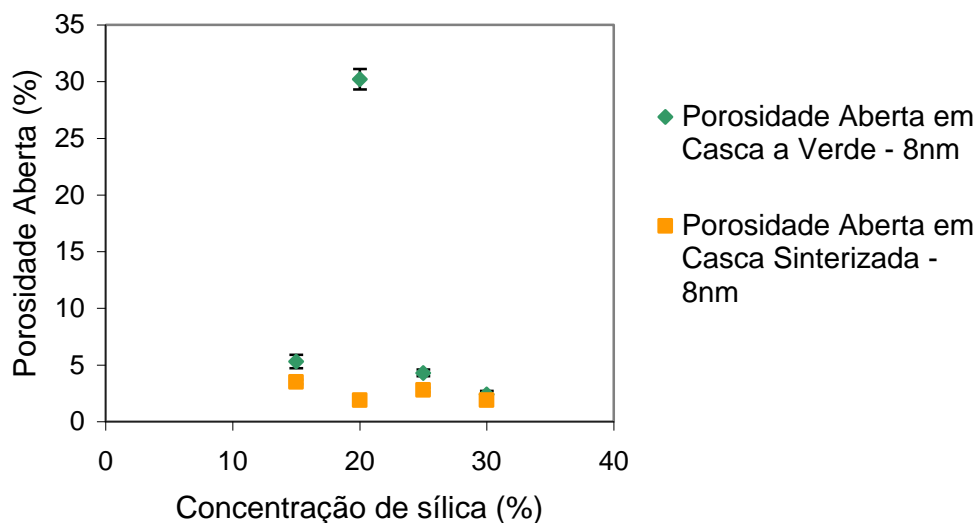


Figura 5.53 – Porosidades Abertas em Cascas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 8nm em diferentes concentrações.

Assim como as amostras de 13nm, não se observa, através da microtomografia (Figuras 5.51 a 5.53), uma correlação dos parâmetros microestruturais com os tamanhos de nanopartículas de sílica coloidal, principalmente para as cascas sinterizadas.

As Figuras 5.54 a 5.56 mostram os parâmetros Porosidade, Diâmetro Médio de Poros e Porosidade Aberta para o tamanho também de 8nm, em análises realizadas em amostras apenas de lamelas após secagem. A redução de porosidade, do diâmetro de poros e da porosidade aberta nas lamelas com a sinterização é também demonstrada pela técnica de microtomografia. Neste caso, as faixas de porosidade, diâmetro médio e porosidade aberta foram respectivamente de 25 a 40%, 30 a 45 $\mu$ m e de 2 a 25%; estas faixas se diferenciam conforme esperado das faixas obtidas para as respectivas cascas (10 a 20%, 30 a 65 $\mu$ m e de 2 a 5%).

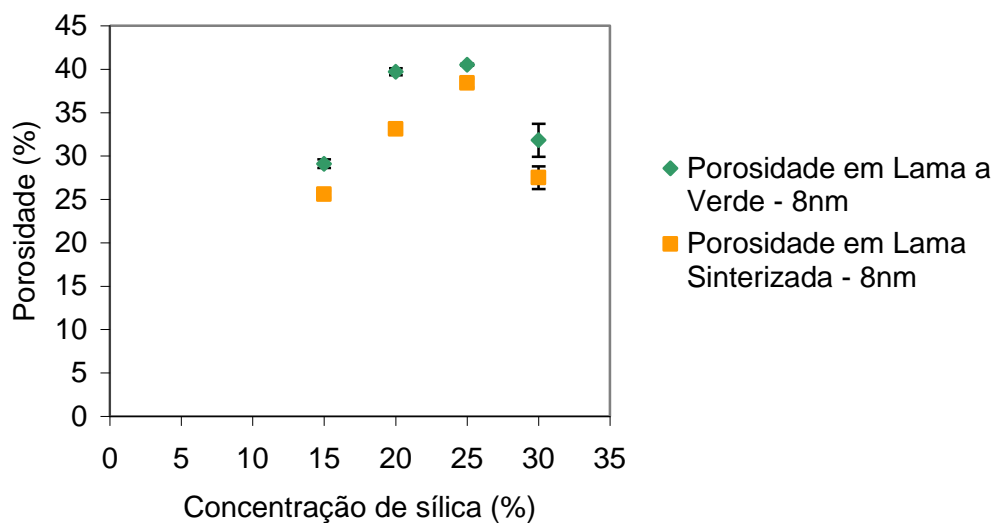


Figura 5.54 – Porosidades em Lamas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 8nm em diferentes concentrações.

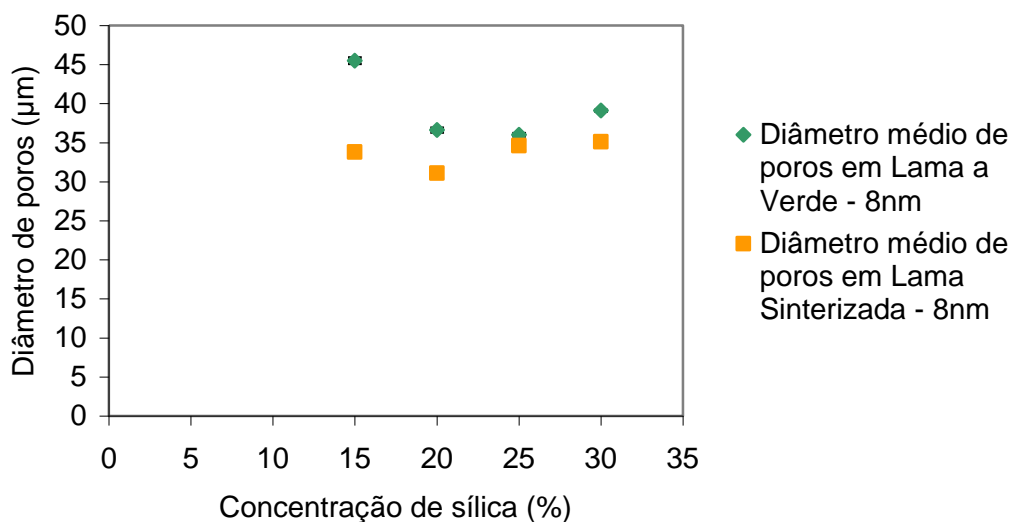


Figura 5.55 – Diâmetros Médios de Poros em Lamas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 8nm em diferentes concentrações.

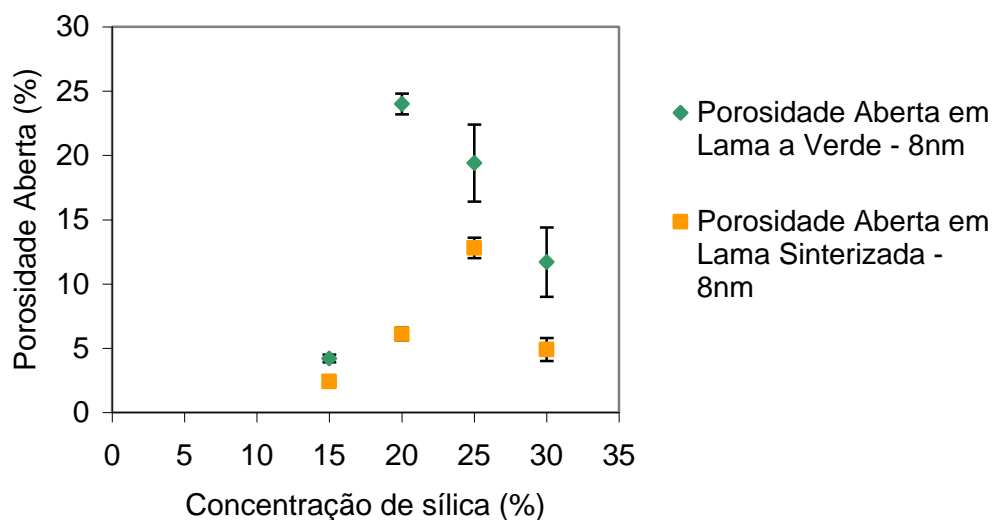


Figura 5.56 – Porosidades Abertas em Lamas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 8nm em diferentes concentrações.

A Figura 5.57 ilustra modelos obtidos a partir de amostras de casca e lama de 8nm para a concentração de 30% (porosidade de 15,2% para casca e de 31,8% para a lama - determinadas por  $\mu$ -CT) e na Figura 5.58 tem-se modelos obtidos a partir de amostras de casca e lama de 8nm para a concentração de 15% (porosidade de 19,8% para casca e de 29,1% para a lama - determinadas por  $\mu$ -CT).

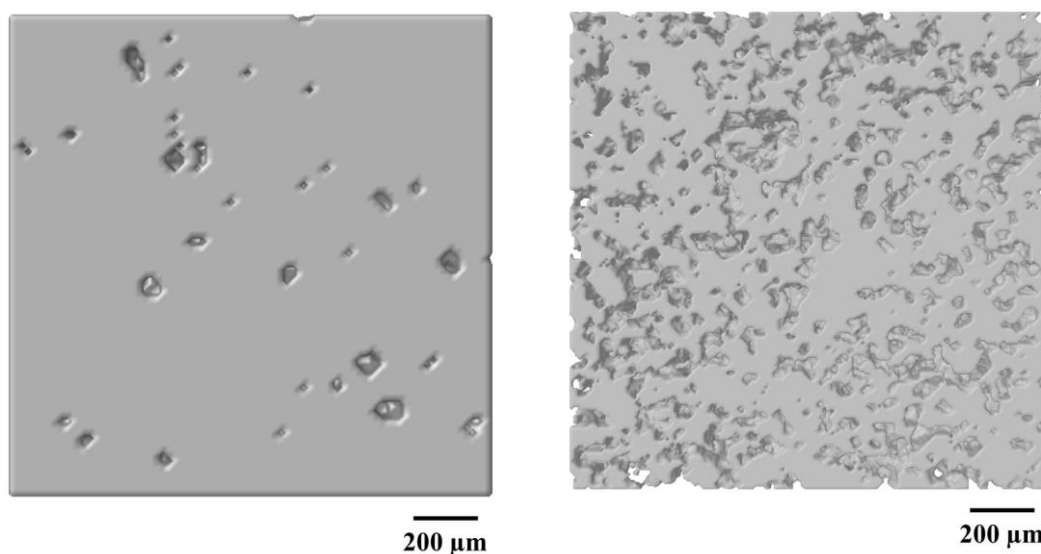


Figura 5.57 – Modelos 3D de amostras de casca (a) e lama (b) a verde de 8nm e 30% de sílica coloidal obtidas por  $\mu$ -CT.



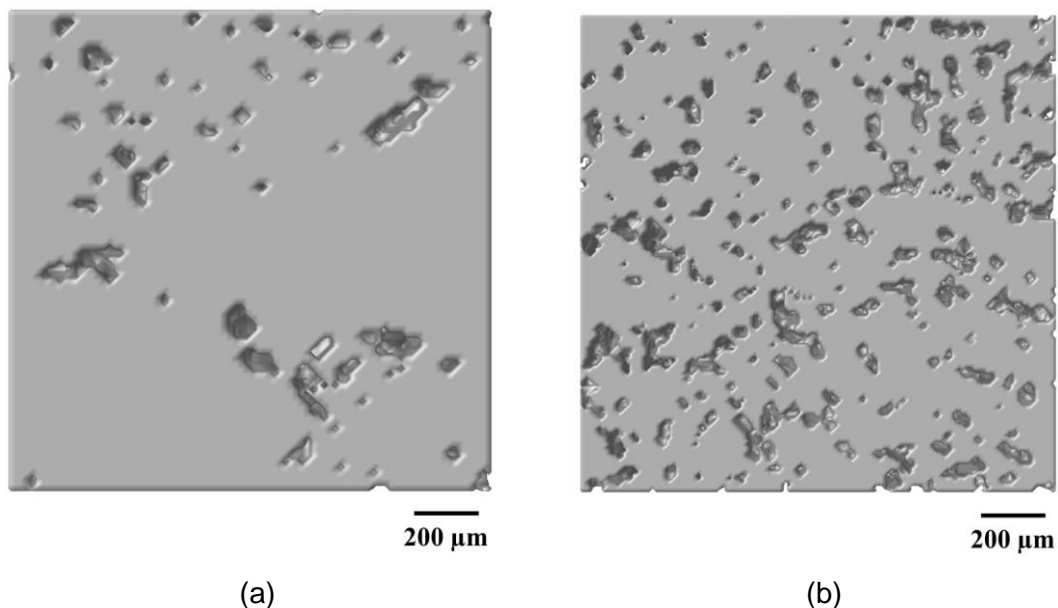


Figura 5.58 – Modelos 3D de amostras de casca (a) e de lama (b) a verde de 8nm e 15% de sílica coloidal obtidas por  $\mu$ -CT.

Exceto para o diâmetro médio de poros das cascas, os resultados de microtomografia nas amostras de 5nm e de 14 a 20nm também mostram a redução de porosidade total, diâmetro médio e de porosidade aberta com a sinterização, tanto para as cascas quanto para as lamas. As Figuras 5.59 a 5.64 apresentam esses resultados.

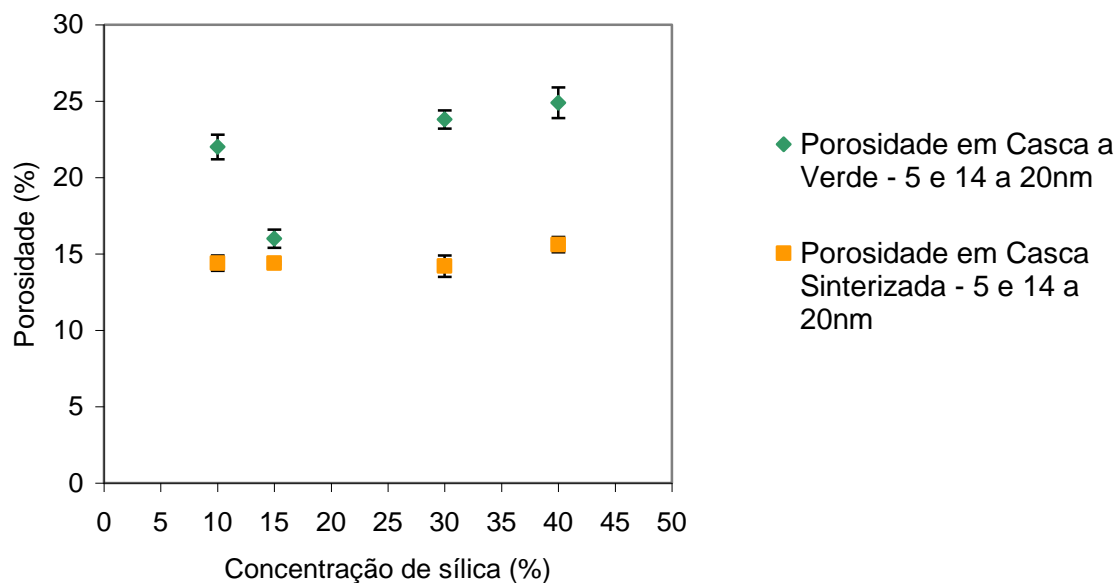


Figura 5.59 – Porosidades em Cascas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 5 e de 14 a 20nm em diferentes concentrações.

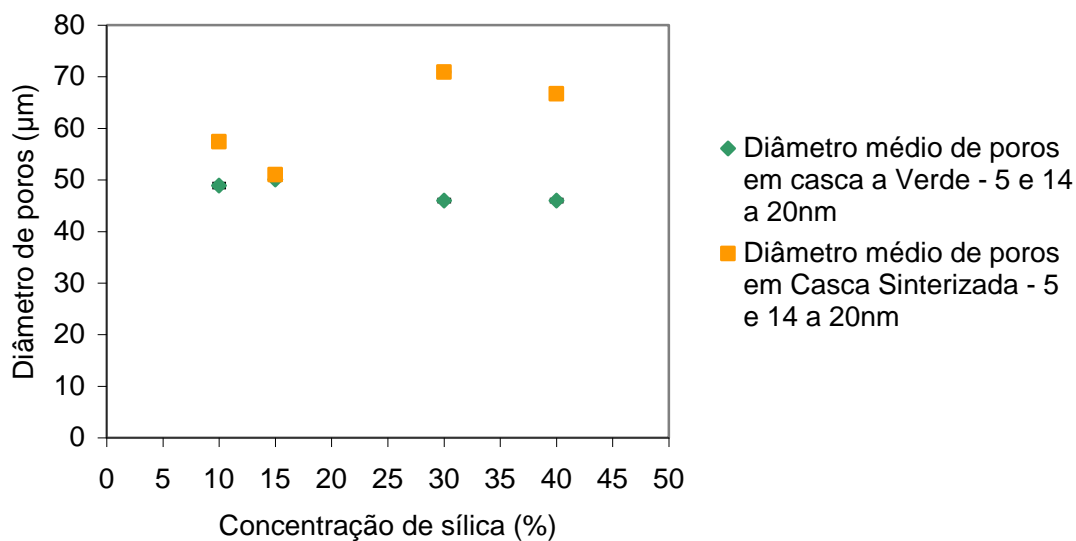


Figura 5.60 – Diâmetros Médios de Poros em Cascas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 5 e de 14 a 20nm em diferentes concentrações.

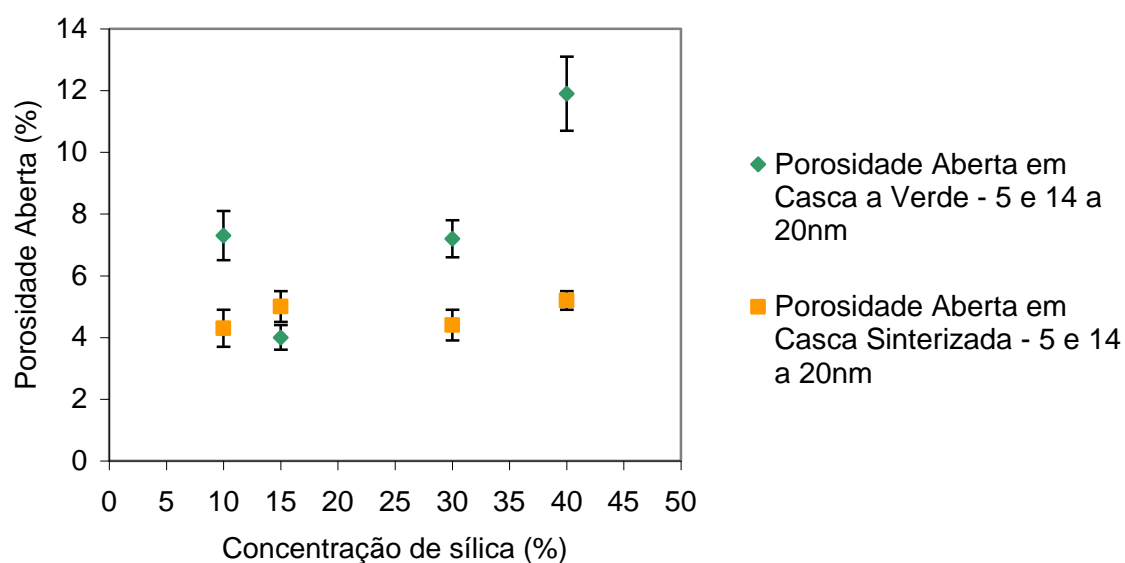


Figura 5.61 – Porosidades Abertas em Cascas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 5 e de 14 a 20 nm em diferentes concentrações.

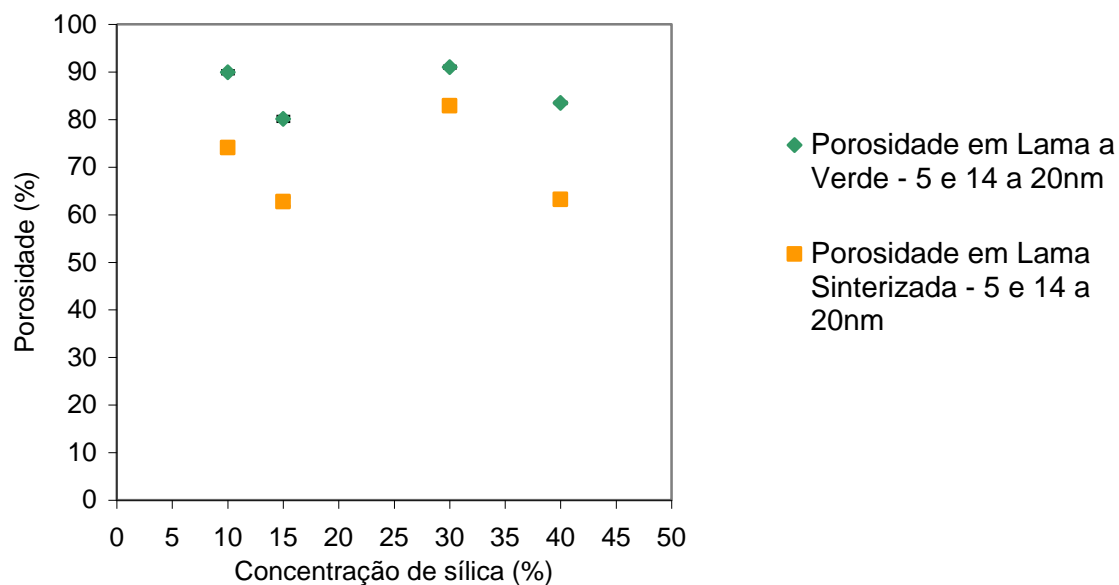


Figura 5.62 – Porosidades em Lamas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 5 e de 14 a 20 nm em diferentes concentrações.

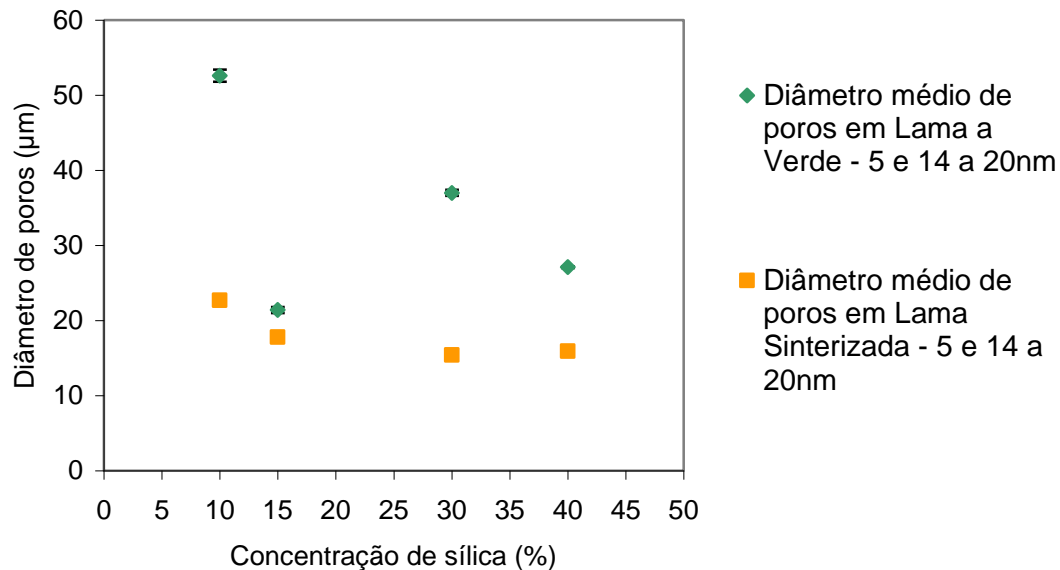


Figura 5.63 – Diâmetros Médios de Poros em Lamas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 5 e de 14 a 20 nm em diferentes concentrações.

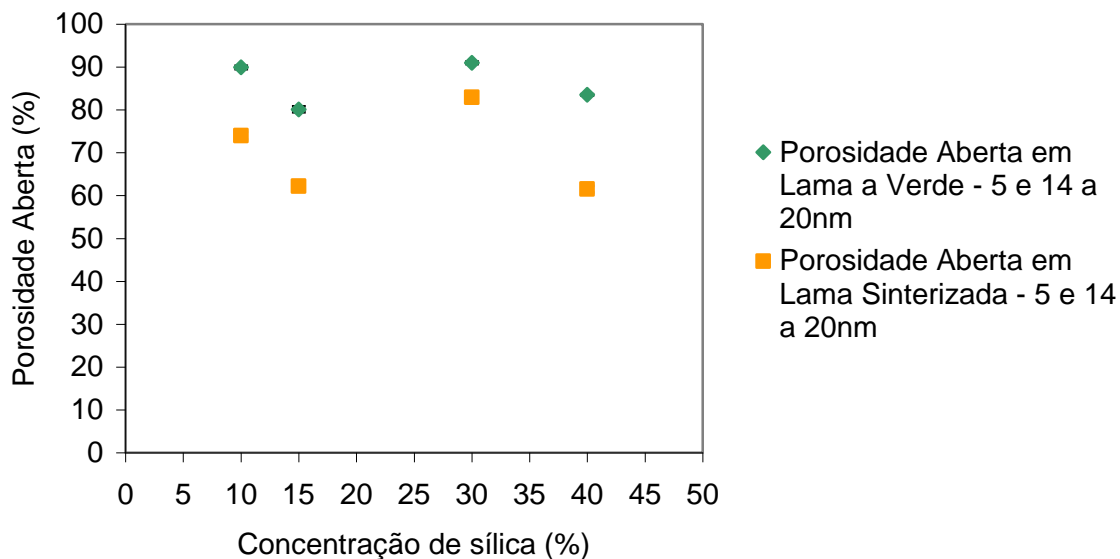


Figura 5.64 – Porosidades Abertas em Lamas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 5 e de 14 a 20 nm em diferentes concentrações.

Para as cascas com 5nm, as variações de porosidade total, diâmetro médio e porosidade aberta foram respectivamente de 14 a 22%, 49 a 57 $\mu$ m e de 4 a 7%. Para as lamas com 5nm, as variações de porosidade total, diâmetro médio e porosidade aberta foram respectivamente de 63 a 90%, 18 a 53 $\mu$ m e de 62 a 90%. A porosidade total e aberta na lama é maior que na casca enquanto que o diâmetro médio é menor.

Para as cascas com 14 a 20nm as variações de porosidade total, diâmetro médio e porosidade aberta foram respectivamente de 14 a 25%, 46 a 71 $\mu$ m e de 4 a 12%. Para as lamas com 14 a 20nm as variações de porosidade total, diâmetro médio e porosidade aberta foram respectivamente de 63 a 91%, 15 a 37 $\mu$ m e de 62 a 91%. A porosidade total e aberta na lama é maior que na casca enquanto que o diâmetro médio é menor.

A Figura 5.65 apresenta modelos obtidos a partir de amostras de cascas a verde e sinterizada para amostras de 5nm na concentração de 15% de sílica coloidal cujos resultados de porosidade foram 16% para a verde e 14% para a sinterizada. A Figura 5.66 apresenta modelos obtidos a partir de amostras de cascas sinterizadas para

amostras de 14 a 22nm nas concentrações de 30 e 40%, cujos resultados de porosidade obtidos foram respectivamente 14,2% e 15,6%.

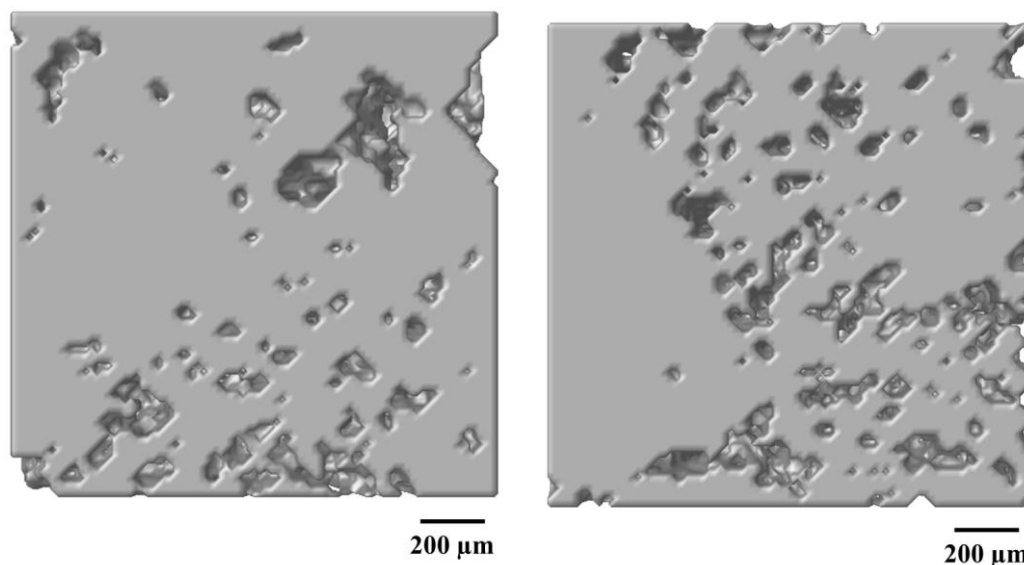


Figura 5.65 – Modelos 3D de amostras de cascas com 15% de sílica coloidal de 5nm antes (a) e após sinterização (b), obtidas por  $\mu$ -CT.

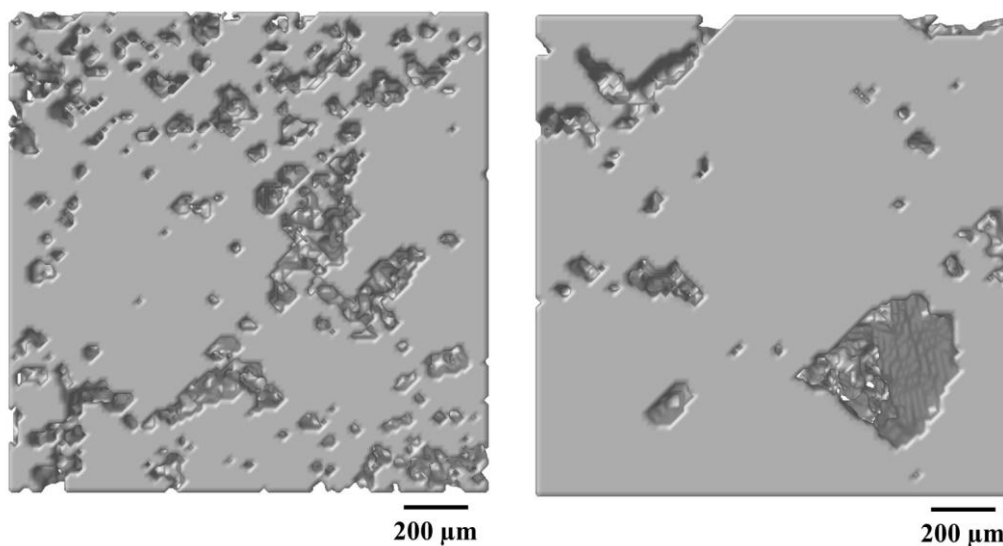


Figura 5.66 – Modelos 3D de amostras de cascas com sílica coloidal de 14 a 20nm na concentração de 30% (a) e de 40% (b), obtidas por  $\mu$ -CT.

A Tabela V.22 resume as faixas de valores encontrados para os parâmetros de microtomografia obtidos nas amostras de cascas e de lamaz, independente da condição (verde ou sinterizada).

Tabela V.22 – Faixas de valores de Porosidade e Diâmetros das cascas e lamaz.

Tamanho de Partícula (nm)	Casca			Lama		
	Porosidade Total (%)	Porosidade Aberta (%)	Ø Médio (µm)	Porosidade Total (%)	Porosidade Aberta (%)	Ø Médio (µm)
5	14,4 a 22,0	4 a 7,3	48,9 a 57,4	62,7 a 89,9	62,2 a 89,9	17,8 a 52,6
8	10,2 a 40,6	1,9 a 5,3 (30,2)	29,1 a 64,1	25,6 a 40,5	2,4 a 24	31,1 a 45,5
13*	11,5 a 29,7	---	50,8 a 65,3	---	---	---
14 a 20	14,2 a 24,9	4,4 a 11,9	46 a 70,9	63,2 a 91	61,5 a 91,0	15,4 a 37

\*Porosidades abertas em amostras de cascas e de lamaz foram avaliadas a partir dos testes com 8nm.

Verifica-se na Tabela V.22 em geral que:

- Para a mesma condição, nas amostras de **cascas**, a Porosidade Aberta é menor que a Porosidade Total, o que é esperado, considerando a presença de poros fechados na casca. As Figuras 5.67 e 5.68 ilustram esse comportamento, sendo a primeira Figura para 8nm e a segunda para 5 e 14 a 20nm;

- Para a mesma condição, nas amostras de **lamaz**, a Porosidade Aberta é menor ou igual à Porosidade Total, sendo menor para 8nm (vide Figura 5.69) e igual para 5 e 14 a 20nm (vide Figura 5.70);

- Os diâmetros médios são menores nas **lamaz**, que na **casca**. Esperava-se esse resultado devido à ausência dos grãos de chamote da estucagem;

- As porosidades tanto a total quanto a aberta são maiores nas **lamaz** que na **casca**. Isso indica que a porosidade aberta na casca pode ser promovida por lamaz.

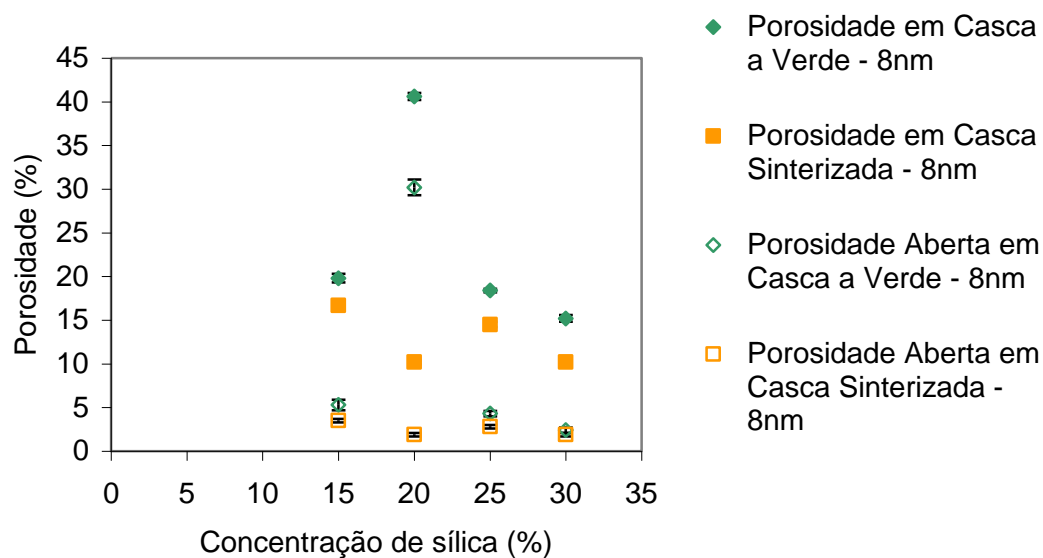


Figura 5.67 – Porosidades Total e Abertas em Cascas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 8nm em diferentes concentrações.

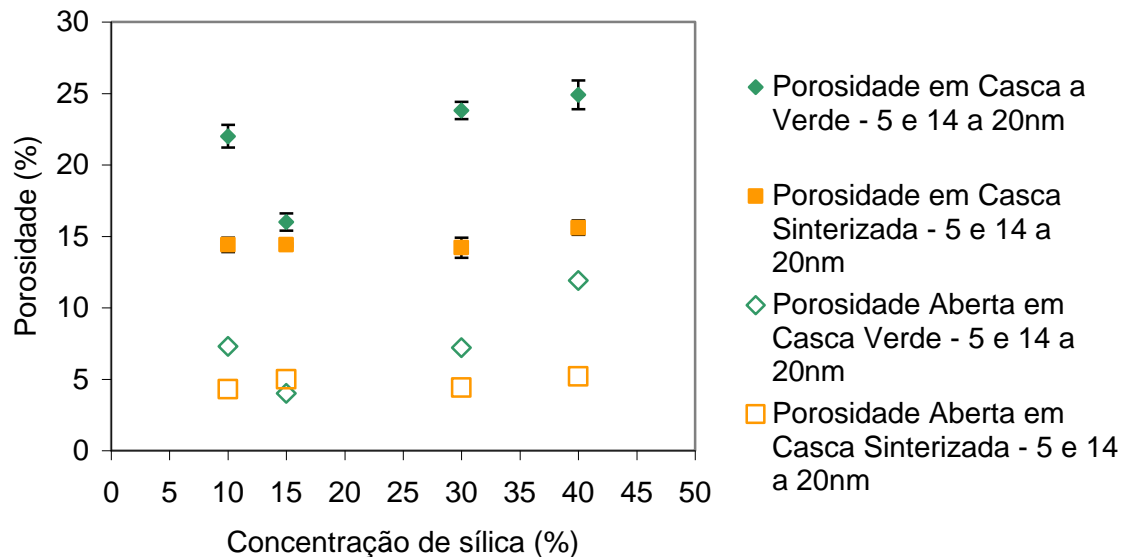


Figura 5.68 – Porosidades Total e Abertas em Cascas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 5 e de 14 a 20nm em diferentes concentrações.

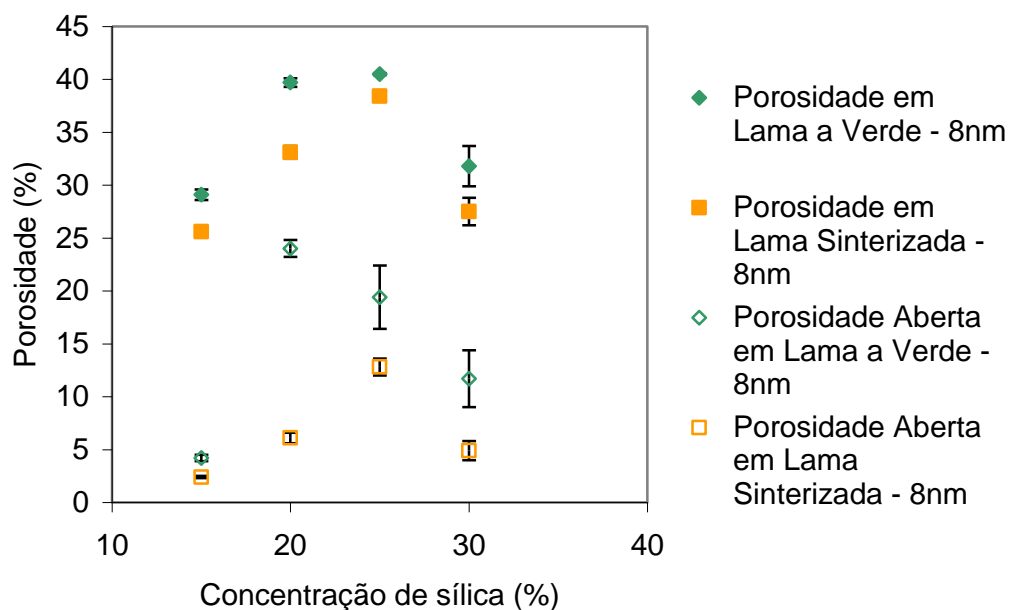


Figura 5.69 – Porosidades Total e Abertas em Lamas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 8nm em diferentes concentrações.

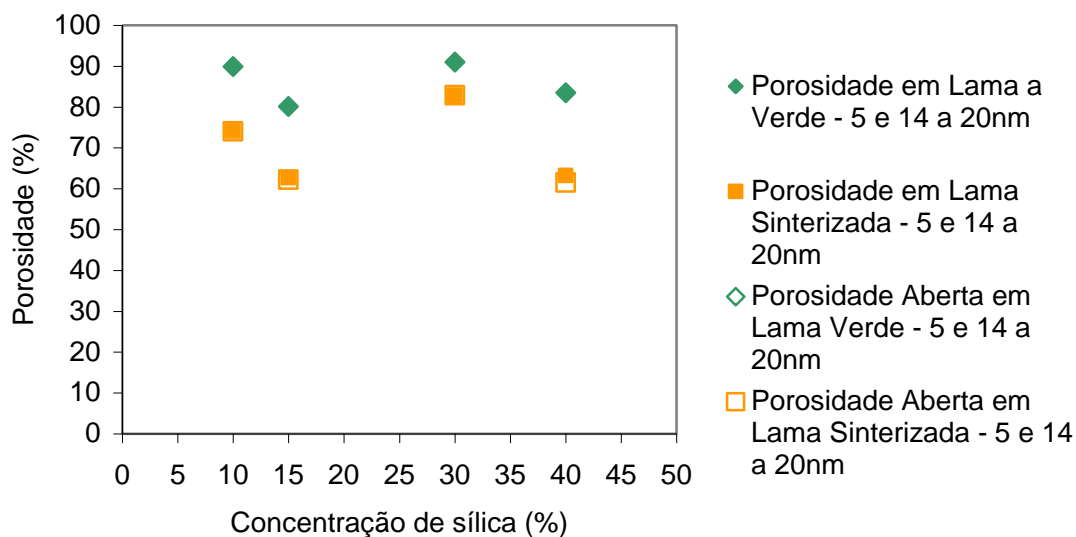


Figura 5.70 – Porosidades Total e Abertas em Lamas a Verde e Sinterizadas com tamanhos de partícula coloidal de 5 e de 14 a 20nm em diferentes concentrações.

Ao comparar os parâmetros microestruturais obtidos por microtomografia com as propriedades, não foram verificadas correlações nítidas. Com relação à porosidade e



permeabilidade, somente algumas tendências foram observadas, principalmente nas amostras de lamelas (8, 5 e 14 a 20nm) e estão resumidas a seguir:

- ⇒ Nas amostras de lamelas cujo tamanho de partícula é de 8nm, os parâmetros porosidade total (Figura 5.54) e aberta (Figura 5.56), tanto a verde quanto sinterizada, apresentaram efeito inverso à permeabilidade. Isso não ocorre para o diâmetro médio. Esperava-se o oposto, onde menor porosidade proporcionaria menor permeabilidade. Este fato pode indicar uma correlação com a conectividade dos poros, um outro parâmetro recomendado para avaliação em futuros testes;
- ⇒ Nas cascas de 5 e 14 a 20nm tem-se apenas 2 resultados de cada condição (10 e 15% para 5nm; 30 e 40% para 14 a 20nm), tal que: Para 5nm, quando ocorre redução de porosidade total e aberta e de diâmetro médio, ocorre também redução de permeabilidade; Para a faixa de 14 a 20nm o efeito descrito acima também ocorre para porosidade total e aberta. Esse efeito é o esperado.

A variação dos parâmetros microestruturais obtidos por microtomografia – porosidade total e aberta e diâmetro médio - não apresentou um comportamento tão nítido quanto a variação das propriedades - módulo de ruptura e a permeabilidade quando se tem a variação de tamanho de partícula e da concentração de sílica. Provavelmente devido às dimensões que são avaliadas em  $\mu$ -CT, onde não são detectados poros de diâmetros abaixo de 2 $\mu$ m. Assim há uma gama de poros que não são observados. Os tamanhos dos poros não observados podem ter variado com a variação do tamanho da nanopartícula de sílica. A avaliação da conectividade dos poros e o uso de outras técnicas como a porosimetria de mercúrio poderão futuramente ser complementares na investigação dos parâmetros de porosidade da casca cerâmica.

### 5.4.2 Picnometria

Os resultados de picnometria de mercúrio e com água permitiram diferenciar as densidades volumétricas das aparentes conforme mostrado nos gráficos das Figuras de 5.71 a 5.76. Porém, não se notam diferenças entre as densidades na condição a verde e na condição sinterizada, nem a influência da concentração e tamanho da nanopartícula conforme as Figuras 5.77 e 5.78 que apresentam respectivamente todos os resultados de densidades aparente e volumétrica.

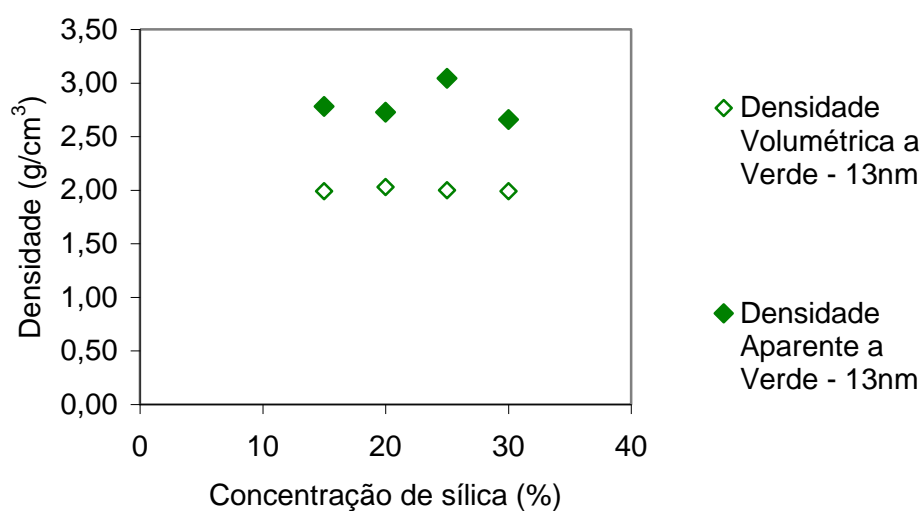


Figura 5.71 – Densidades Aparente e Volumétrica de Casca a Verde contendo tamanho de nanopartícula de sílica coloidal de 13nm.

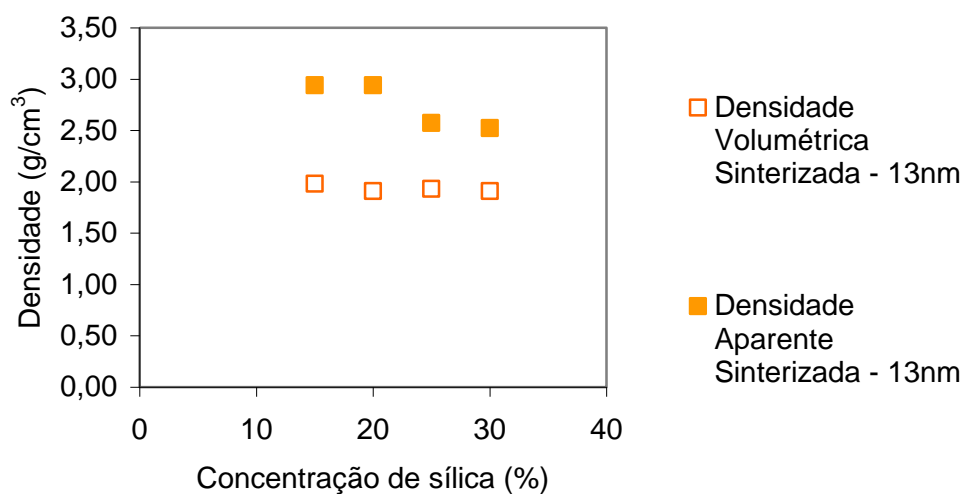


Figura 5.72 – Densidades Aparente e Volumétrica de Casca Sinterizada contendo tamanho de nanopartícula de sílica coloidal de 13nm.

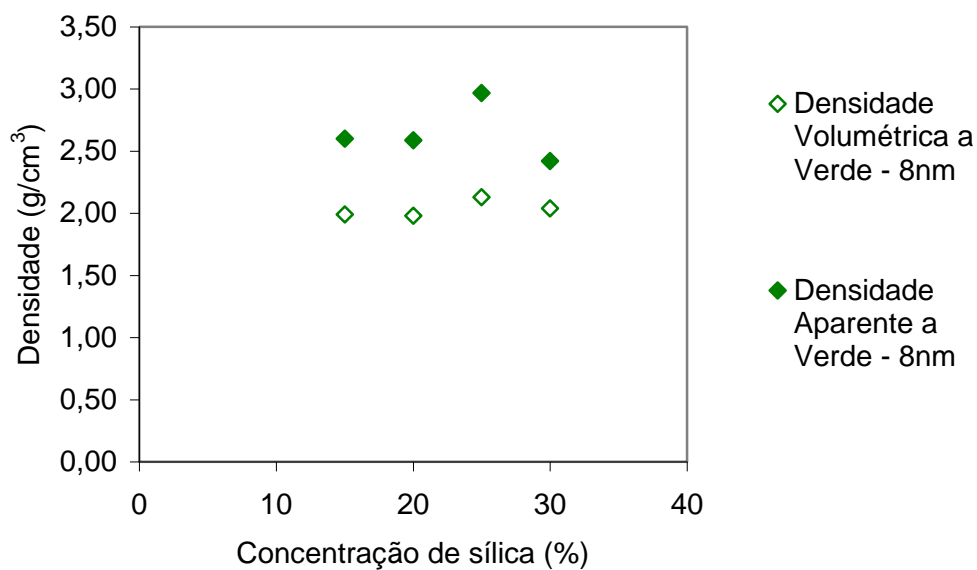


Figura 5.73 – Densidades Aparente e Volumétrica de Casca a Verde contendo tamanho de nanopartícula de sílica coloidal de 8nm.

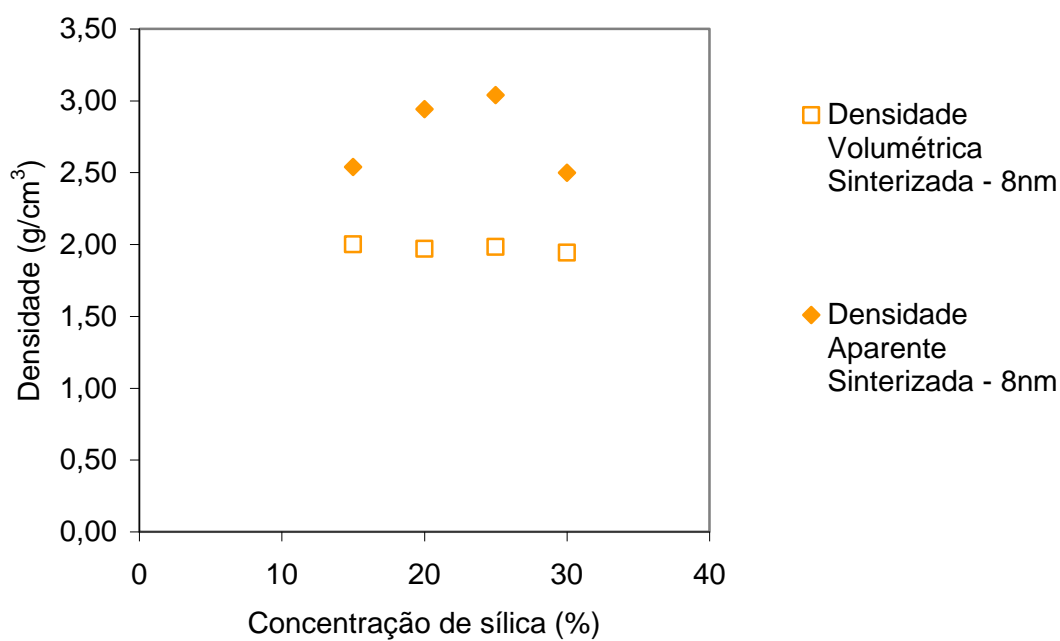


Figura 5.74 – Densidades Aparente e Volumétrica de Casca Sinterizada contendo tamanho de nanopartícula de sílica coloidal de 8nm.

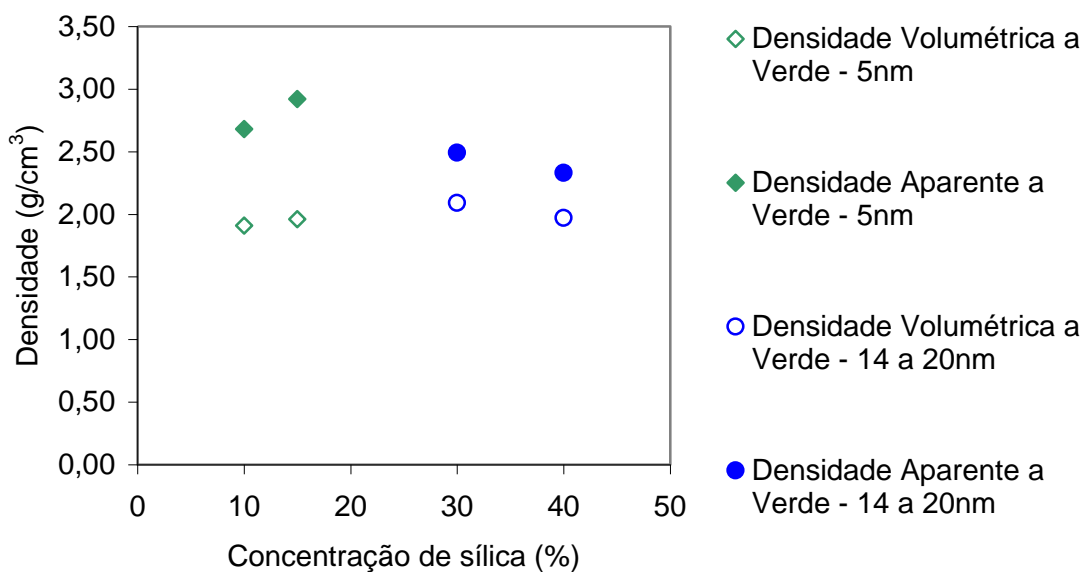


Figura 5.75 – Densidades Aparente e Volumétrica de Casca a Verde contendo tamanho de nanopartícula de sílica coloidal de 5 e 14 a 20nm.

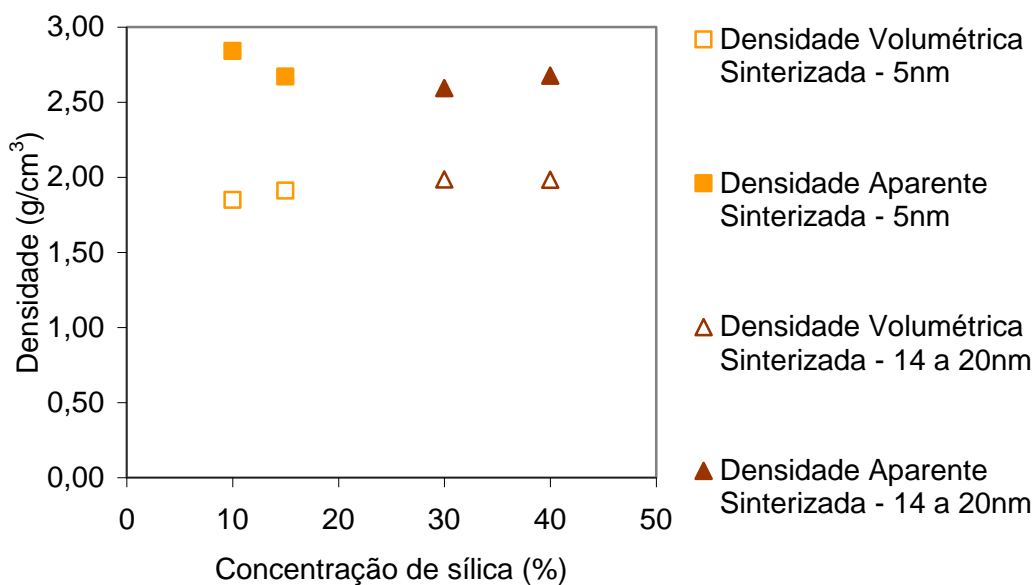


Figura 5.76 – Densidades Aparente e Volumétrica de Casca Sinterizada contendo tamanho de nanopartícula de sílica coloidal de 5 e 14 a 20nm.

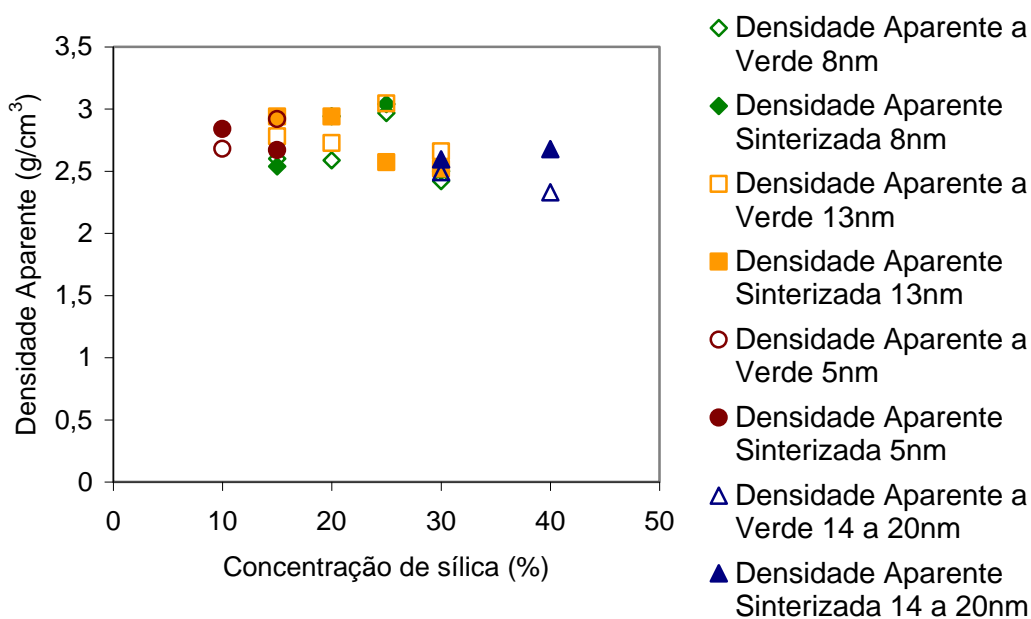


Figura 5.77 – Densidades Aparentes de Cascas a Verde e Sinterizada para diferentes tamanhos de partícula de sílica coloidal.

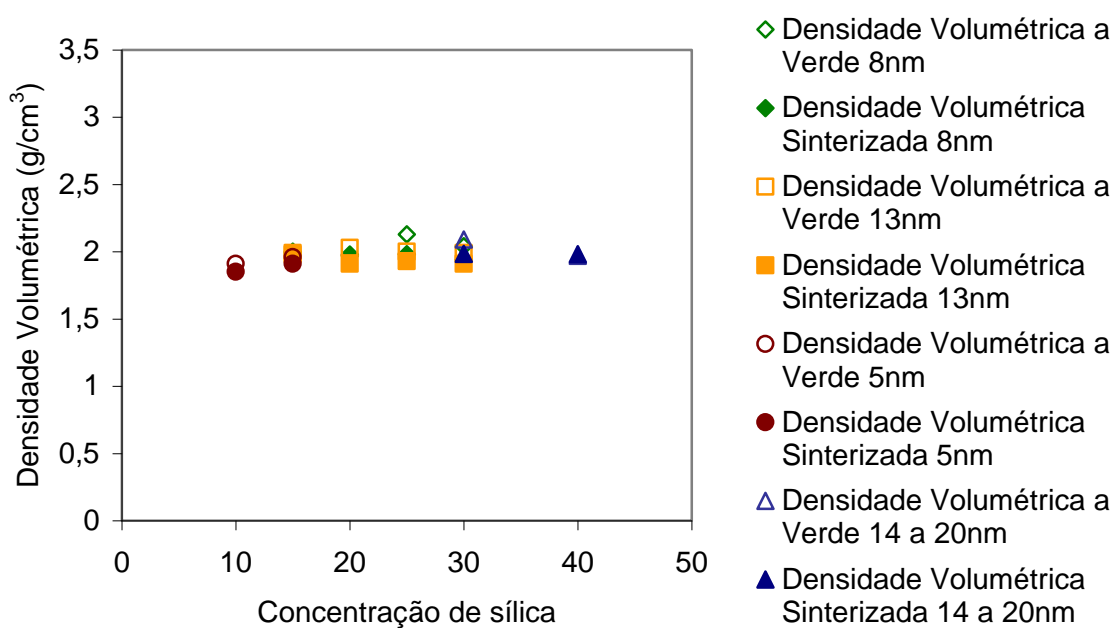


Figura 5.78 – Densidades Volumétricas de Cascas a Verde e Sinterizada para diferentes tamanhos de partícula de sílica coloidal.

Apesar do aumento da densidade ser esperado com o aumento da concentração de sílica, ressalta-se que a quantidade de refratário utilizada na lama foi maior para as sílicas diluídas, o que deve contribuir para a semelhança de resultados de densidade.

Comparando as técnicas microtomografia e picnometria, na primeira, foi possível detectar a diferença entre os valores dos parâmetros de porosidade a verde e sinterizada. Sugere-se verificar a possibilidade de avaliar densidade aparente e volumétrica de amostras de lamas, assim como realizado por microtomografia ( $\mu$ -CT).

### 5.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) na região da fratura dos corpos de prova de resistência à flexão, revelam aspectos semelhantes da microestrutura para amostras com diferentes teores de partículas de sílica coloidal. Essas microestruturas podem ser comparadas pelas fotomicrografias das Figuras 5.79 a 5.82 das cascas de 13nm a verde nos teores de 15, 20, 25 e 30% respectivamente.

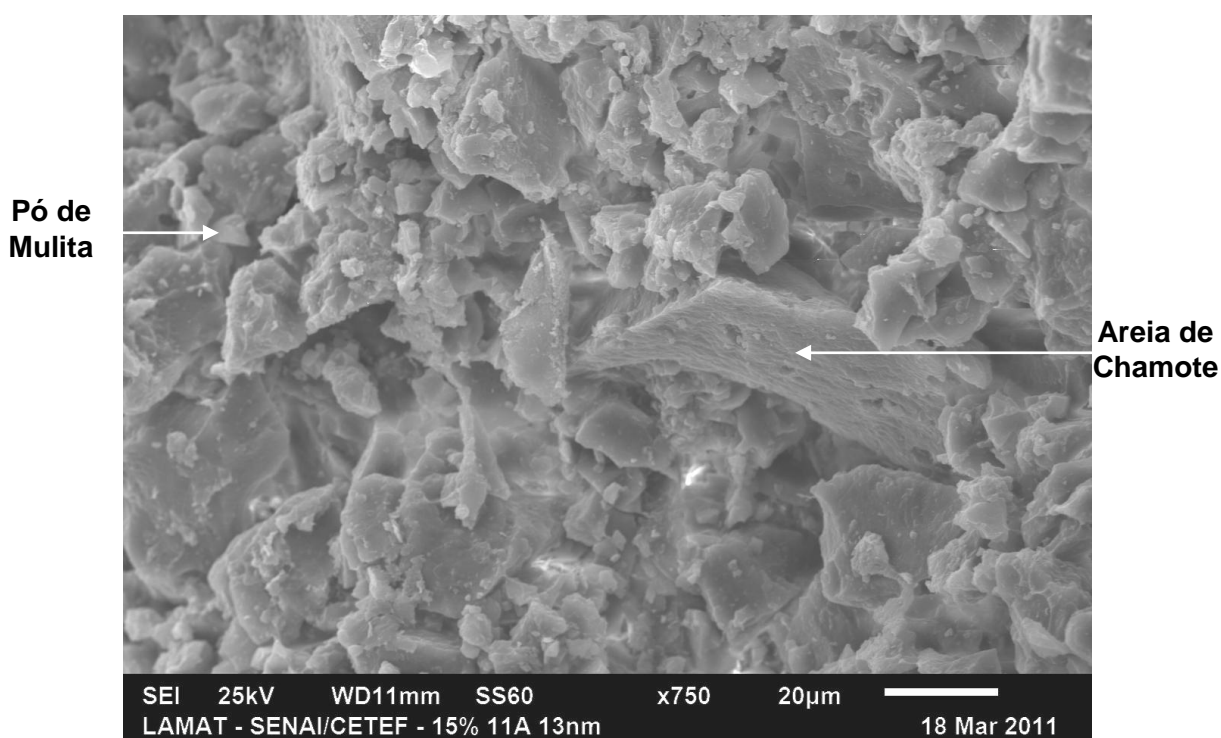


Figura 5.79 – Fotomicrografia de amostra de casca a verde contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm e concentração de 15%.

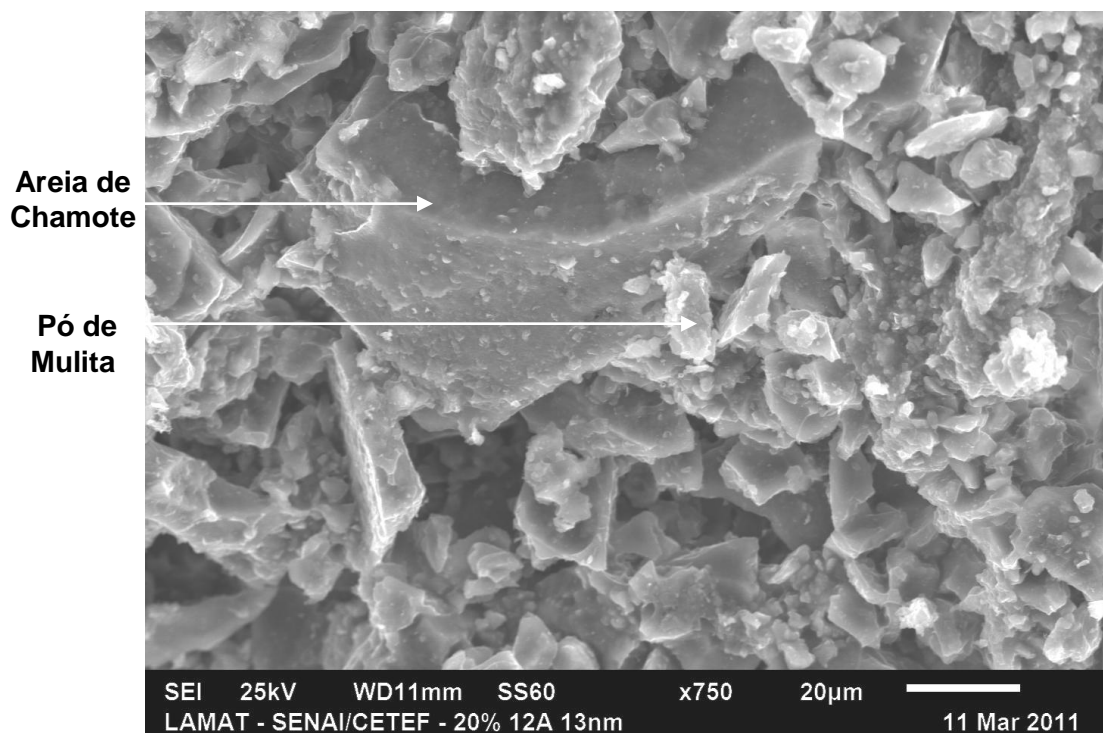


Figura 5.80 – Fotomicrografia de amostra de casca a verde contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm na concentração de 20%.

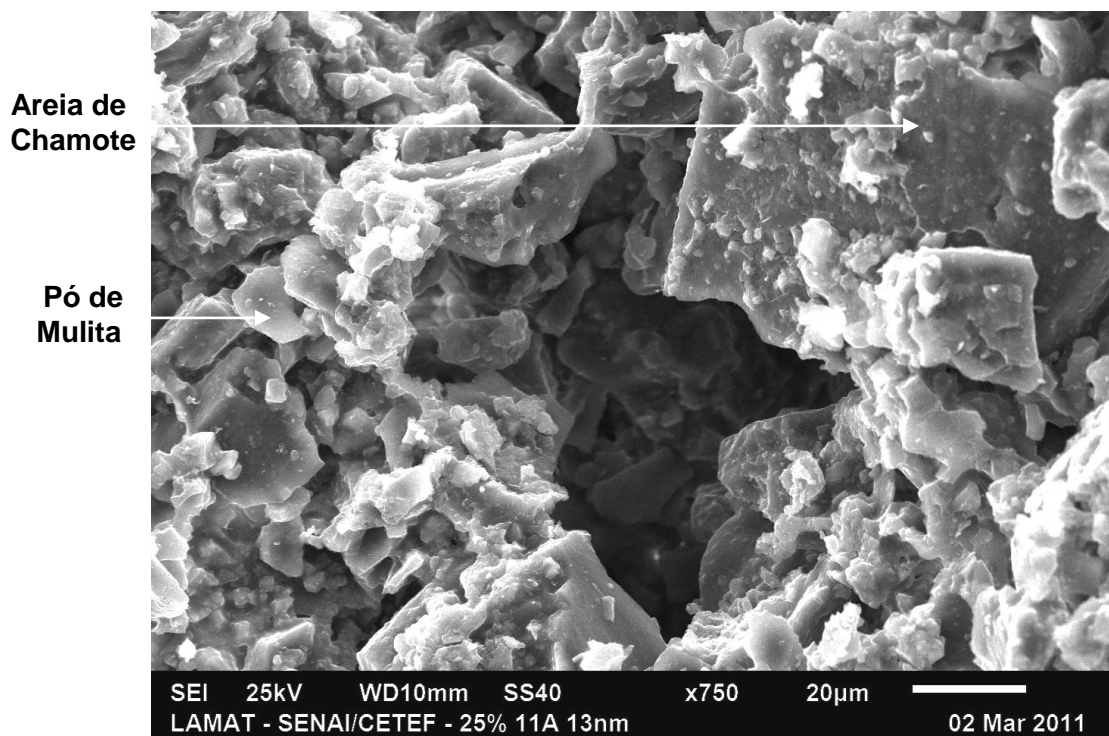


Figura 5.81 – Fotomicrografia de amostra de casca a verde contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm na concentração de 25%.



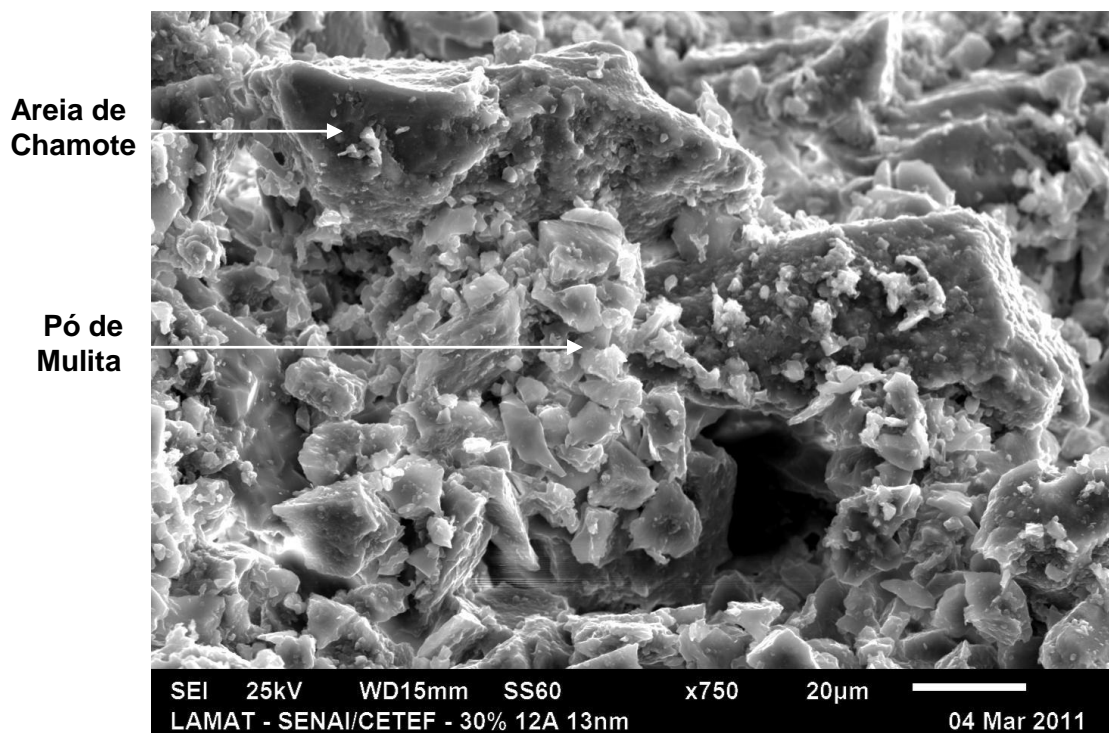


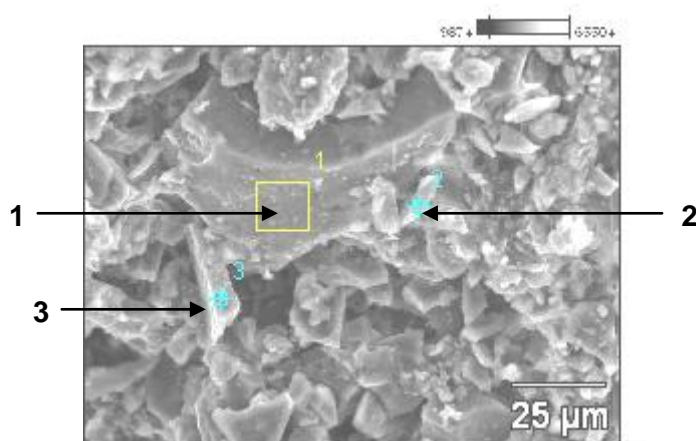
Figura 5.82 – Fotomicrografia de amostra de casca a verde contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm na concentração de 30%.

Apesar da variação entre as amostras estar em dimensões nanométricas, esperava-se detectar nas micrografias diferentes comportamentos da fratura ao comparar amostras em diferentes teores de sílica coloidal. Isso não é visível, provavelmente, porque as resistências à flexão, apesar de serem crescentes entre 15 e 30%, apresentam valores relativamente próximos.

Através dos tamanhos verifica-se que as partículas menores são os pós de mulita (menores que  $36,24\mu\text{m}$ ) e as partículas maiores são os grãos de areia de chamote ( $210\mu\text{m}$  a  $1,41\text{mm}$ ) respectivamente indicados nas Figuras de 5.79 a 5.82.

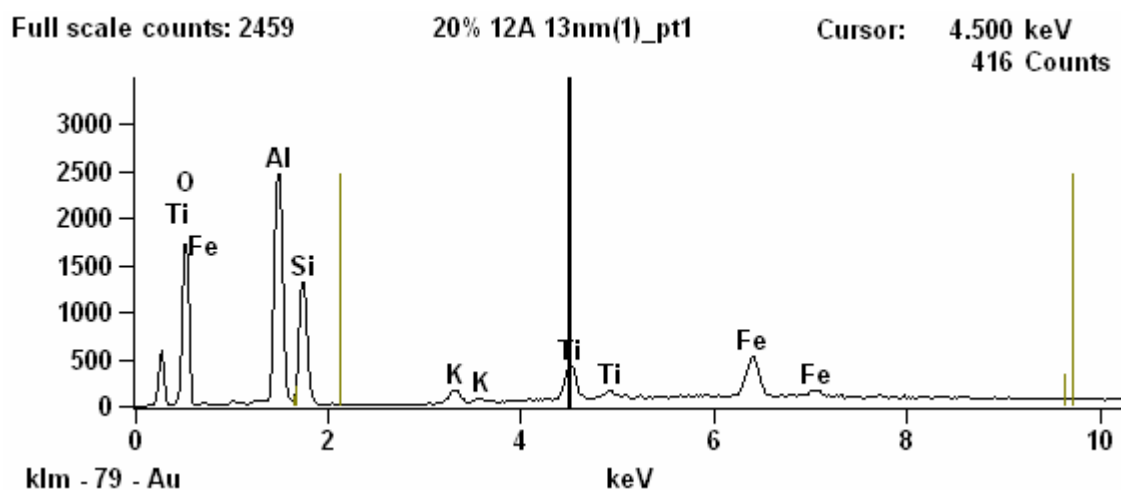
Os resultados de análise do percentual em peso dos elementos presentes indicam que a maioria das partículas analisadas apresentou os elementos químicos Al, Si, O, K, Ti e Fe, presentes nos refratários mulita e chamote (vide Anexo II).

A Figura 5.83 exemplifica alguns pontos da amostra de 13nm e concentração de 20% onde foram realizadas as análises semi-quantitativas por EDS e cujos gráficos estão apresentados na Figura 5.84.

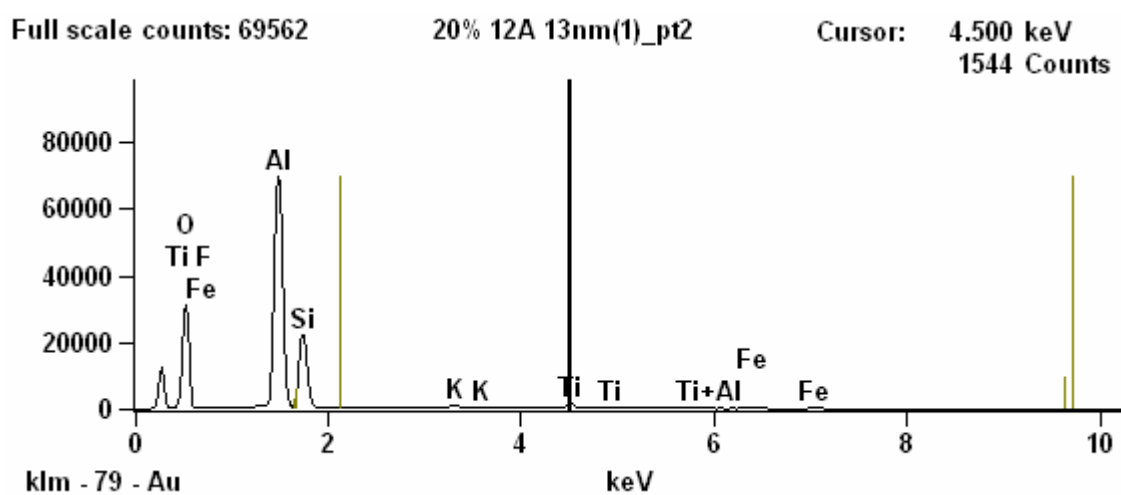


Ponto	Percentual em Peso (%)					
	O	Al	Si	K	Ti	Fe
1	44,7	21,2	13,8	1,3	6,8	12,2
2	48,1	31,9	16,4	0,8	1,6	1,2
3	44,2	25,0	15,8	1,8	6,7	6,5

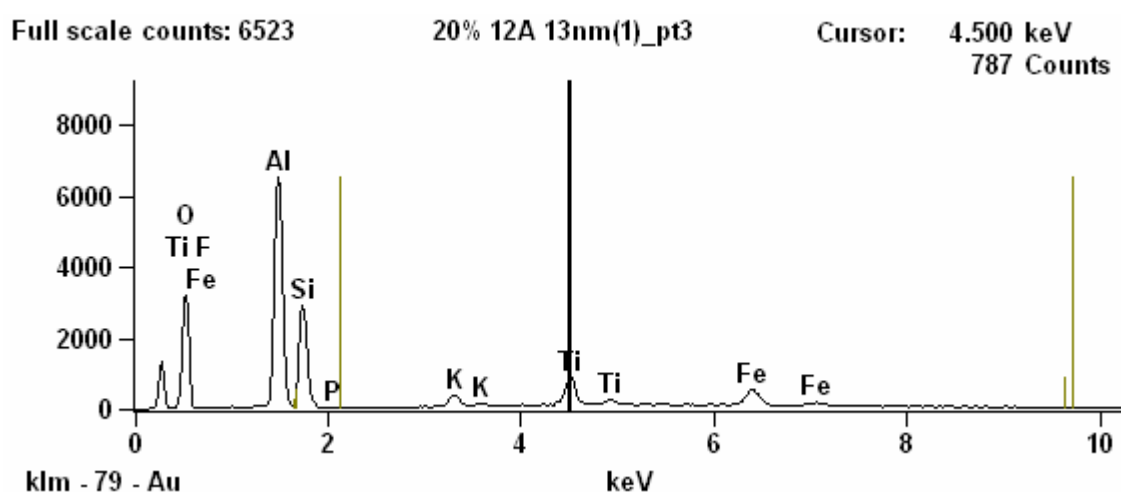
Figura 5.83 – Análise por EDS em amostra de casca a verde contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm na concentração de 20%.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.84 – Gráficos da análise por EDS em amostra de casca a verde contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm na concentração de 20%.

As Figuras de 5.85 até 5.88 apresentam respectivamente as micrografias de amostras de 13nm sinterizadas de 15 a 30% de sílica coloidal. Observa-se que as amostras sinterizadas apresentaram os grãos maiores de chamote (da estucagem) mais evidentes em relação às amostras de cascas a verde (Figuras 5.79 a 5.82). Esse comportamento, segundo Jones et al (2007) é típico de amostras mais resistentes, ressaltando o efeito da sinterização.

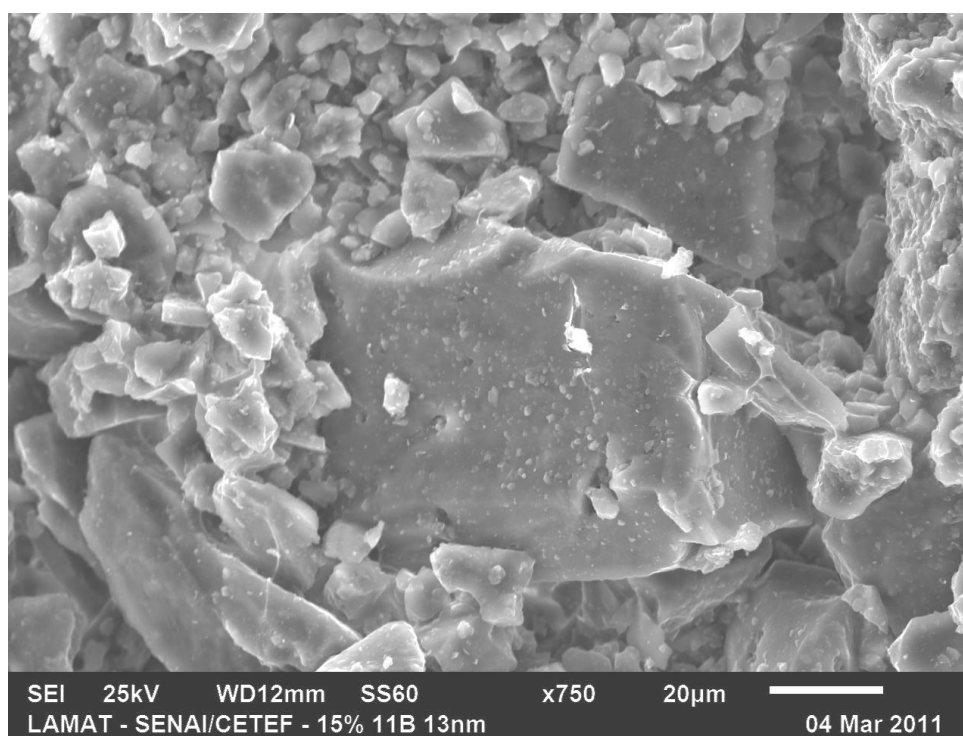


Figura 5.85 – Fotomicrografia de amostra de casca sinterizada contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm na concentração de 15%.

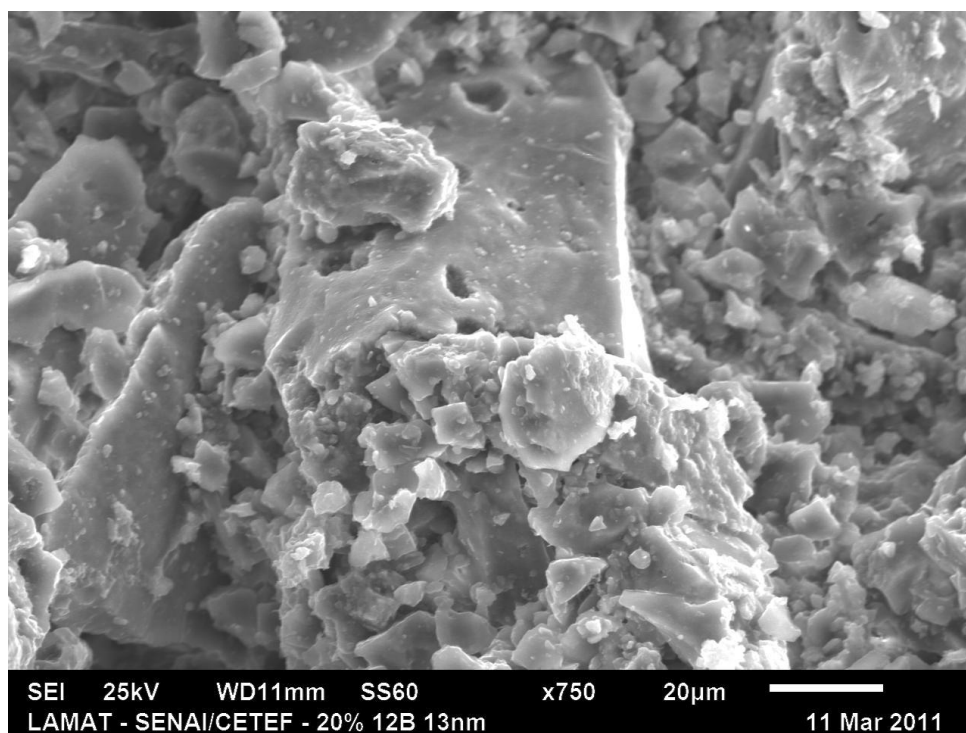


Figura 5.86 – Fotomicrografia de amostra de casca sinterizada contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm na concentração de 20%.

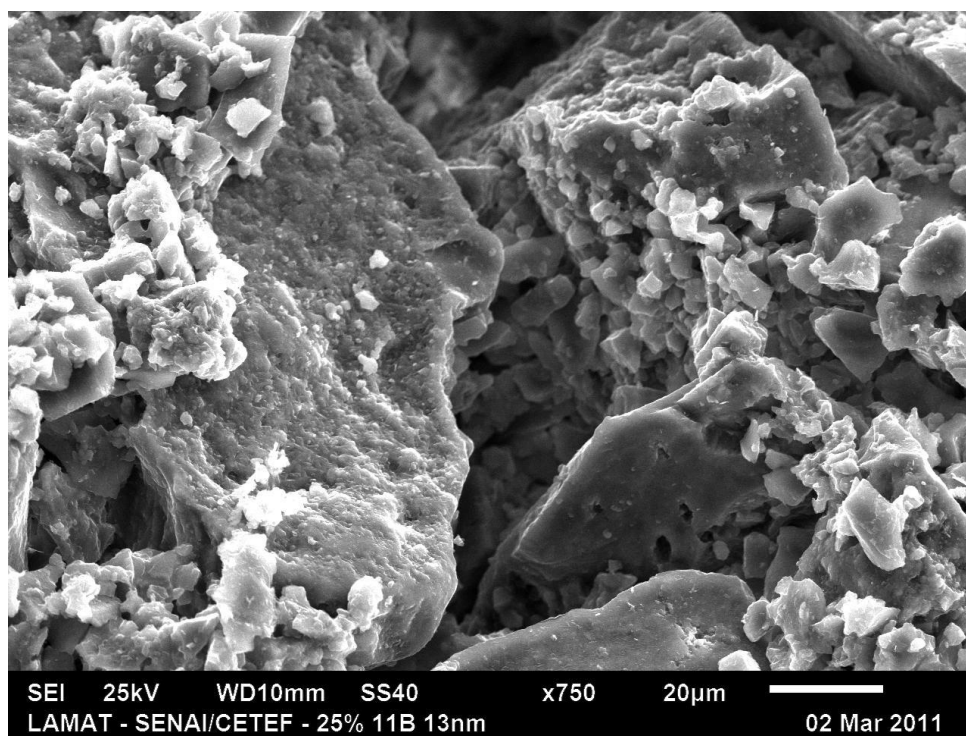


Figura 5.87 – Fotomicrografia de amostra de casca sinterizada contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm na concentração de 25%.

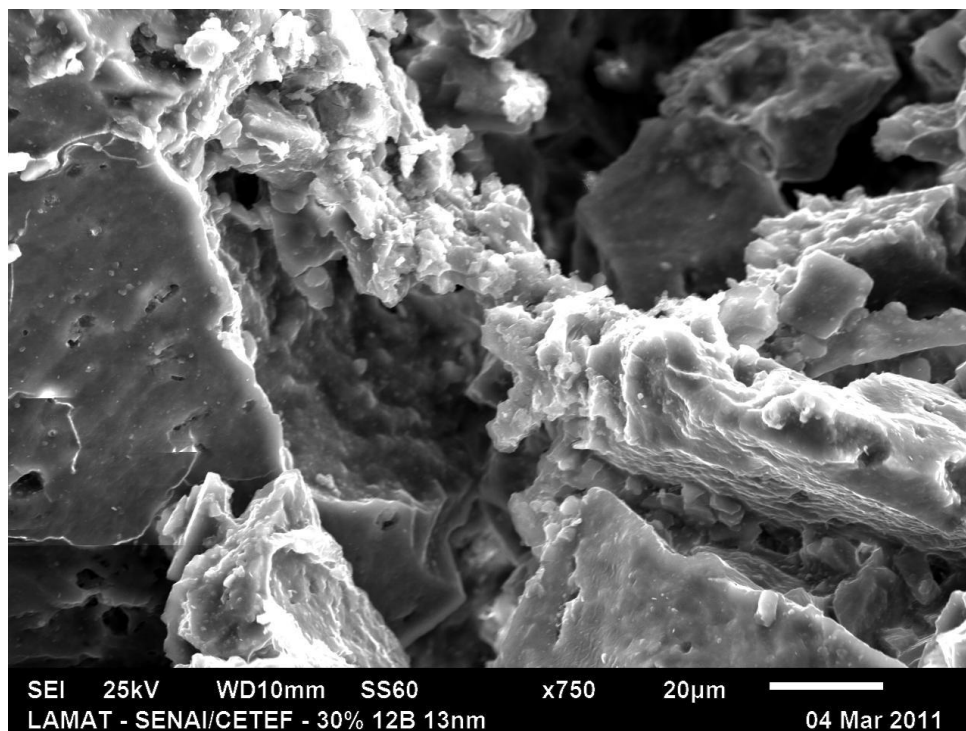


Figura 5.88 – Fotomicrografia de amostra de casca sinterizada contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm na concentração de 30%.

A Figura 5.89 ilustra uma ampliação da microestrutura da fratura da casca de 13nm com 25% de sílica coloidal a verde, mostrando a aglomeração entre os grãos refratários, promovida pela sílica coloidal. As análises químicas por EDS realizadas em regiões dessa amostra, apresentadas nas Figuras 5.90 e 5.91, revelam a presença de elementos químicos típicos dos grãos refratários – Al, Si, O, K, Ti e Fe - e da sílica coloidal - Si, O e Na.

Na Figura 5.92 está ilustrada a microestrutura da fratura da casca de 13nm com 15% de sílica coloidal na condição sinterizada, mostrando assim como na Figura 5.89 a aglomeração dos grãos refratários.

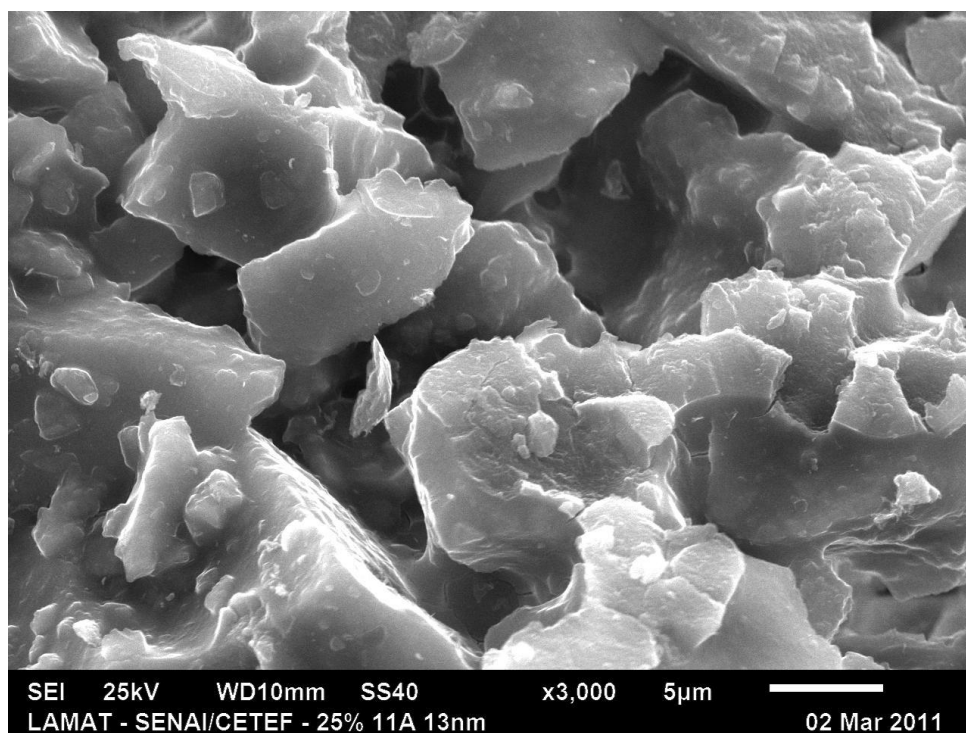
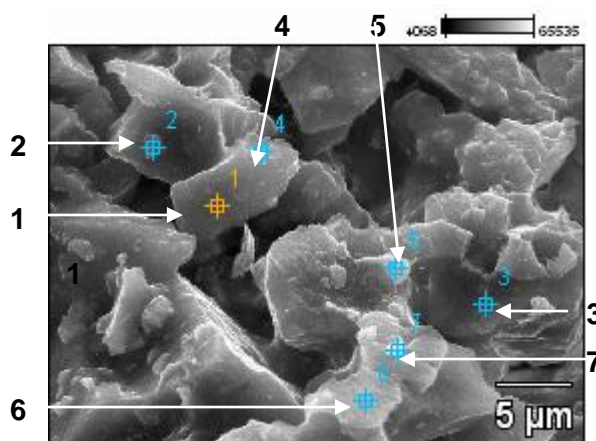


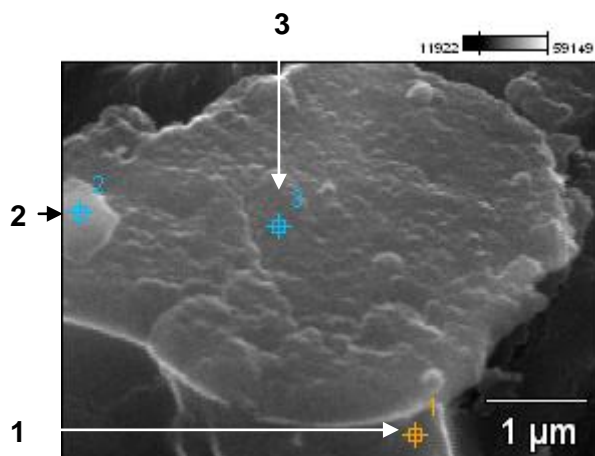
Figura 5.89 – Fotomicrografia de amostra de casca a verde contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm na concentração de 25%.



Ponto	Percentual em peso (%)					
	O	Al	Si	K	Ti	Fe
1	42,6	29,2	24,2	2,0	2,0	---
2	47,1	27,1	22,0	1,8	2,0	---
3	46,0	33,4	18,2	---	2,4	---
4	54,4	21,3	22,5	0,8	1,0	---
5	48,8	18,2	32,3	0,7	---	---
6	52,5	14,2	32,9	---	0,4	---
7	49,8	19,3	28,1	1,3	---	1,5

Figura 5.90 - Análise por EDS em amostra de casca a verde contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm na concentração de 25%.





Ponto	Percentual em peso (%)					
	O	Na	Al	Si	K	Ti
1	42,6	---	23,3	30,4	1,6	2,1
2	55,5	---	16,3	26,2	1,0	1,0
3	52,1	0,6	16,0	29,8	0,6	0,9

Figura 5.91 - Análise por EDS em amostra de casca a verde contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm na concentração de 25%, com maior ampliação.

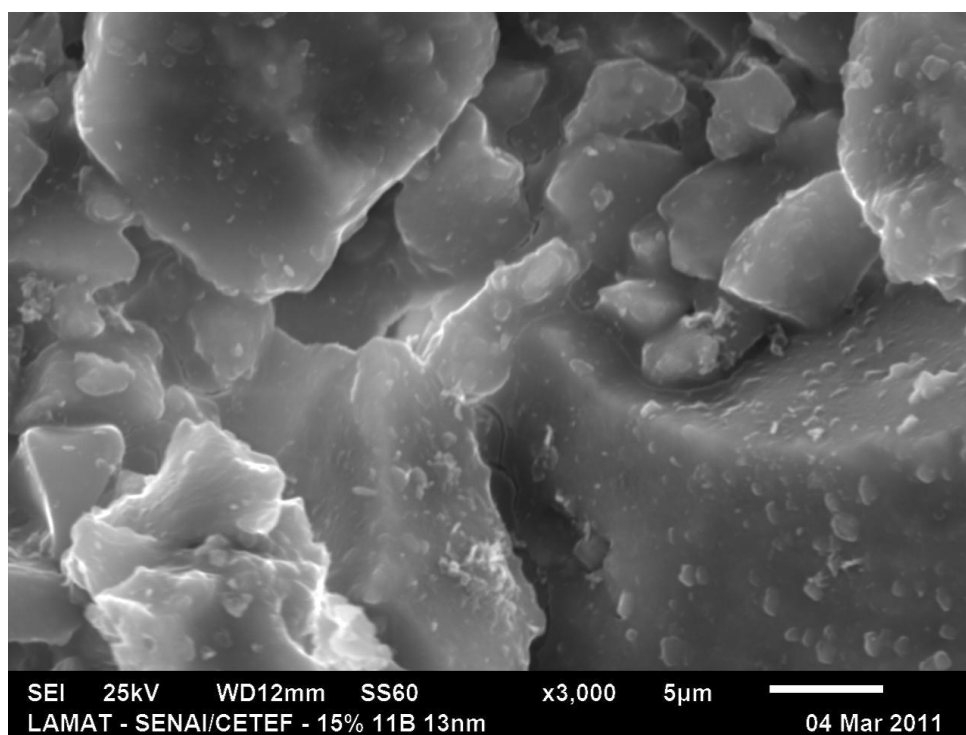


Figura 5.92 – Fotomicrografia de amostra de casca sinterizada contendo sílica coloidal de tamanho de 13nm na concentração de 15%.



As microestruturas das amostras de lama apresentam aspectos diferentes em relação às regiões de fraturas em cascas vistas anteriormente. Isto se deve à ausência do grão de estucagem (chamote) e da própria fratura obtida no ensaio de resistência à flexão. As Figuras 5.93 e 5.94 ilustram fotomicrografias das amostras de lamas de 8nm respectivamente a verde e sinterizada com 15% de sílica coloidal. Nas Figuras 5.95 e 5.96 estão ilustradas as microestruturas de amostras de lamas de 8nm respectivamente a verde e sinterizada com 30% de sílica coloidal. Nas microestruturas de lamas, o efeito da diluição é perceptível. Para amostras com menor concentração de sílica (15%), observam-se menor quantidade de vazios tanto a verde (Figura 5.93) quanto após a sinterização (Figura 5.94). Isto se deve, provavelmente, à maior relação de massa de refratário – mulita - por volume de sílica coloidal (quilograma de mulita/litros de sílica) utilizada para manter a viscosidade semelhante em todas as lamas, sendo 2,68kg/l para 15% e 2,32kg/l para 30% (vide Tabela V.6).

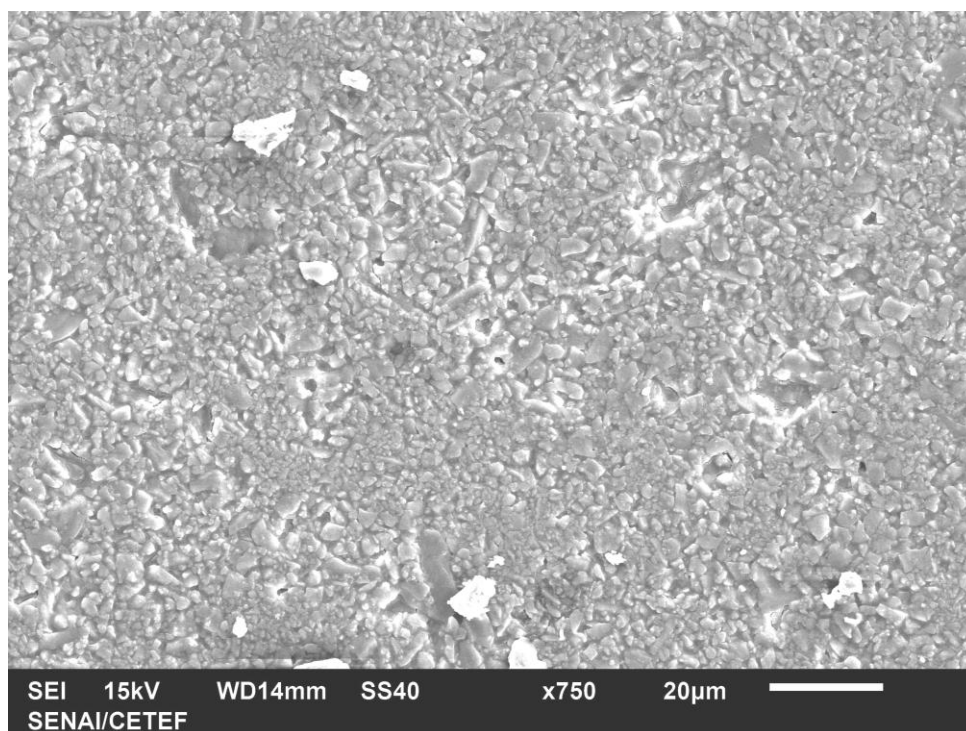


Figura 5.93 – Fotomicrografia de amostra de lama a verde contendo sílica coloidal de tamanho de 8nm na concentração de 15%.

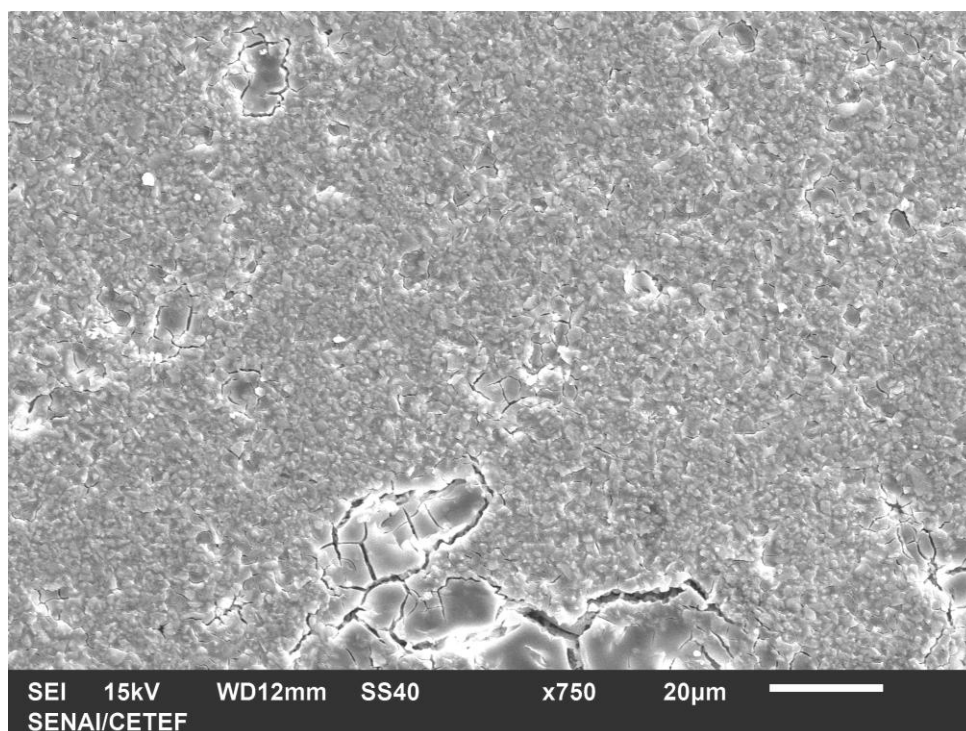


Figura 5.94 – Fotomicrografia de amostra de lama sinterizada contendo sílica coloidal de tamanho de 8nm na concentração de 15%.

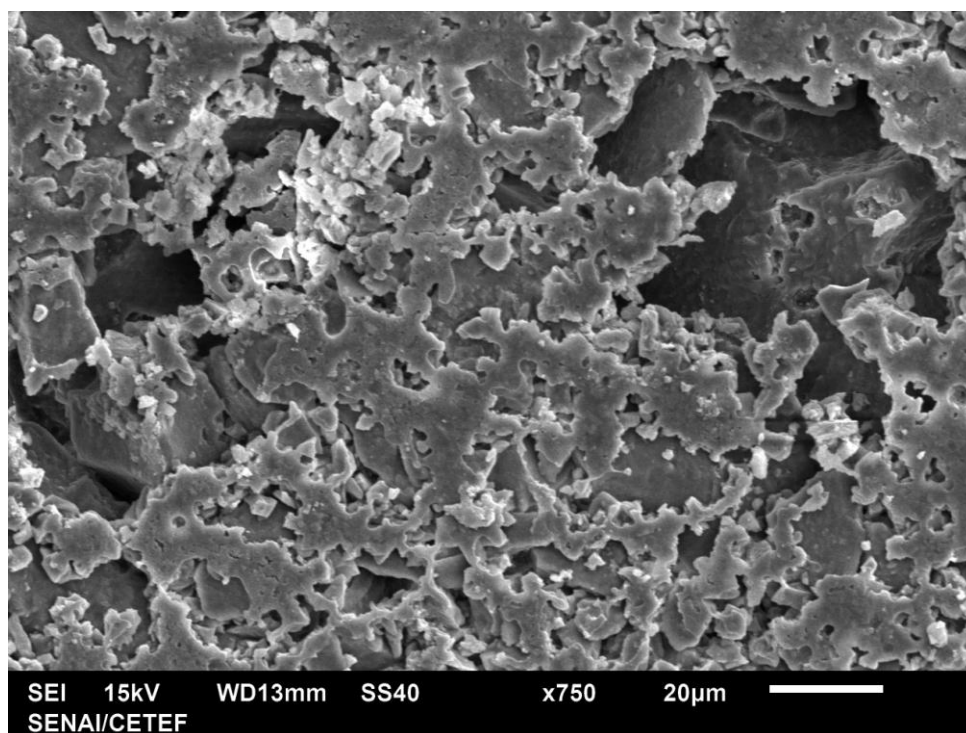


Figura 5.95 – Fotomicrografia de amostra de lama a verde contendo sílica coloidal de tamanho de 8nm na concentração de 30%.

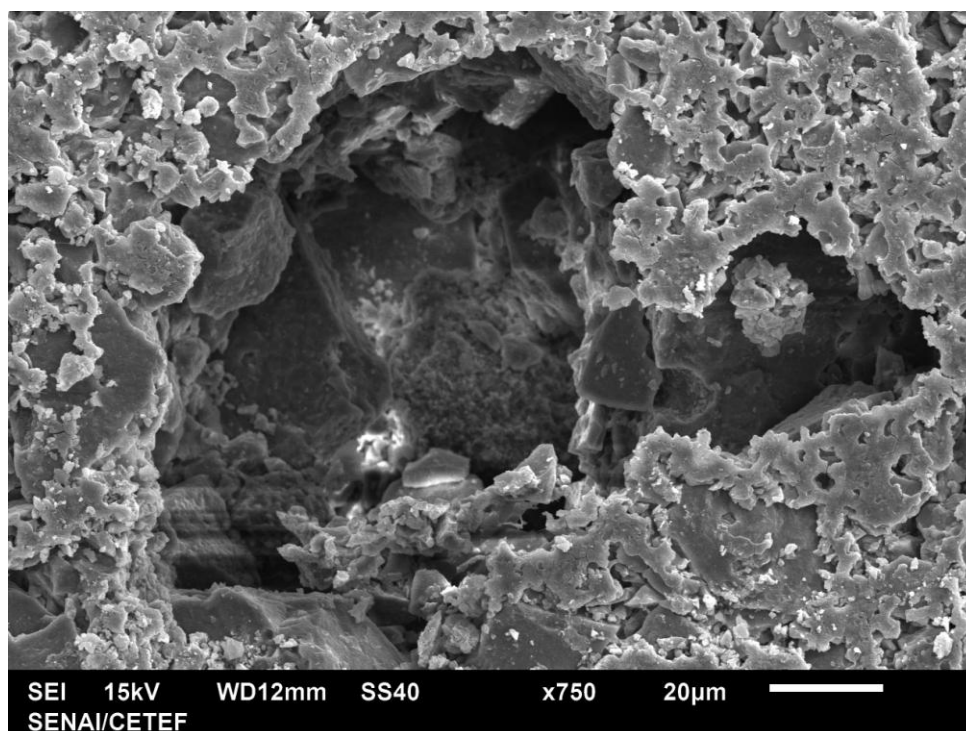
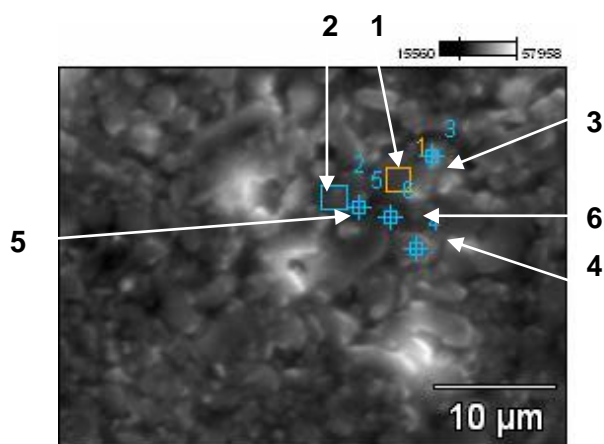


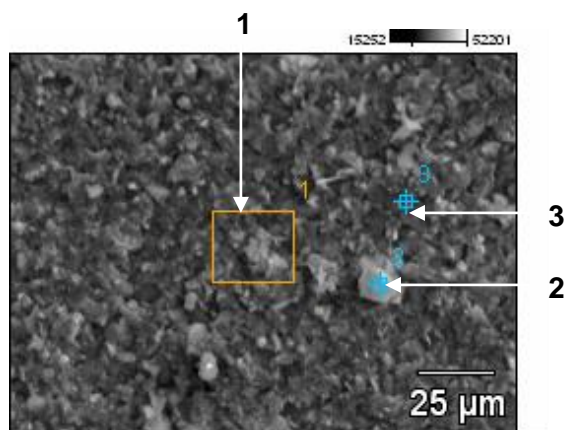
Figura 5.96 – Fotomicrografia de amostra de lama sinterizada contendo sílica coloidal de tamanho de 8nm na concentração de 30%.

Análises químicas realizadas por EDS em regiões da microestrutura de lamelas também revelam, assim como em cascas, os elementos químicos típicos dos grãos refratários de mulita – Al, Si, O, K, Ti e Fe - e da sílica coloidal - Si, O e Na. As Figuras 5.97 e 5.98 ilustram as microestruturas e respectivos resultados de análise.



Ponto	Percentual em peso (%)						
	O	Na	Al	Si	K	Ti	Fe
1	44,33	---	28,56	22,31	1,18	1,84	1,78
2	41,57	0,58	35,79	17,59	0,51	0,77	3,19
3	45,50	0,57	32,39	18,22	0,95	0,79	1,58
4	44,80	0,32	27,32	23,29	1,01	1,84	1,42
5	41,03	0,28	33,49	20,27	0,79	0,90	3,23
6	39,97	0,55	25,79	28,08	1,35	1,97	2,29

Figura 5.97 – Fotomicrografia e EDS em amostra de lama a verde contendo sílica coloidal de tamanho de 8nm na concentração de 30%.



Ponto	Percentual em peso (%)						
	O	Na	Al	Si	K	Ti	Fe
1	42,99	0,47	26,20	25,08	1,04	2,04	2,17
2	49,33	0,11	27,99	19,30	0,82	1,27	1,18
3	40,33	0,51	27,67	27,27	0,90	1,47	1,86

Figura 5.98 – Fotomicrografia e EDS em amostra de lama sinterizada contendo sílica coloidal de tamanho de 8nm na concentração de 25%.

## Capítulo 6 - Conclusões

A diluição do aglomerante nem sempre proporcionará economias ao processo porque os resultados indicam que para menores concentrações de sílica, a lama necessita de maior quantidade de refratário para alcance da viscosidade na faixa especificada. Torna-se importante a avaliação de consumo e custos de sílica e mulita, além das propriedades da casca cerâmica a serem obtidas.

O efeito da variação da concentração e do tamanho da nanopartícula de sílica pôde ser observado através das técnicas de medição da resistência à flexão e da permeabilidade.

Os ensaios de resistência à flexão e permeabilidade detectaram o efeito da sinterização, sendo no primeiro mais perceptível. Ocorreu o aumento do módulo de ruptura com a sinterização, o que já era previsto uma vez que as cascas não contêm polímeros.

Nas condições investigadas, a diluição – 30 até 15% - do aglomerante com nanopartículas de 13nm diminuiu a resistência à flexão e aumentou a permeabilidade de cascas cerâmicas a verde e sinterizada. Para o aglomerante com 8nm, obteve-se o ponto ótimo próximo de 25% de sílica. Nesta concentração ocorreu também o mínimo da permeabilidade, verificando-se a correlação direta de ambas as propriedades.

Para a mesma concentração de sílica, os resultados de resistência à flexão para a casca com 5nm são próximos dos obtidos para a casca com 13nm. Os resultados da resistência à flexão para a casca com 14 a 22nm e 30% de sílica coloidal são próximos dos valores para a casca com 13nm.

Apesar do pequeno tamanho da nanopartícula de 5nm, para uma mesma concentração – 15% - a casca com esse tamanho não apresentou maior resistência em relação aos tamanhos estudados. Aumentar esta concentração é inviável devido à tendência de gelificação da sílica coloidal que quando extraída no terceiro dia de residência, gelificou-se no terceiro dia do teste de tendência à gelificação (60°C durante 10 dias).

Apesar do maior tamanho de nanopartícula, cascas com a distribuição de tamanho na faixa de 14 a 20nm não apresentaram menor resistência que as cascas com os tamanhos de 5, 8 e 13nm. Apresentaram resistências semelhantes às de 8 e 13nm para a mesma concentração estudada (30%) a verde e sinterizada. Para a concentração de 15% apresentou na condição sinterizada resistência semelhante à de 8 e 13nm, sendo superior à de 5nm. Na condição a verde apresentou resistência semelhante à de 5 e 13nm para a concentração de 15%.

Em geral, as curvas de permeabilidade apresentaram comportamento inverso às curvas de resistência à flexão em função da concentração de sílica.

A picnometria não permitiu observar os efeitos da sinterização e da variação de tamanho e concentração de sílica, mas, revelou claramente a menor densidade volumétrica da casca cerâmica em relação à densidade aparente.

A avaliação microestrutural através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e microtomografia computadorizada permitiu verificar o efeito da sinterização na estrutura do material.

As fraturas observadas por microscopia eletrônica de varredura apresentaram diferenças entre a casca a verde e a casca sinterizada, devido ao aumento de resistência à flexão (MOR) com a sinterização. Por microscopia eletrônica de varredura pôde-se observar grãos de estucagem na região de fratura das cascas sinterizadas e pouco aparentes na região da fratura da casca a verde.

Através da microtomografia pôde-se observar a redução de porosidades e diâmetro médio de cascas cerâmicas após a sinterização, principalmente se avaliada em amostras de lamelas.

## Capítulo 7 - Contribuições Originais ao Conhecimento

**MOR e K** - Caracterização da resistência à flexão e permeabilidade para diferentes tamanhos e concentrações de sílica coloidal do aglomerante e comparação das duas propriedades para as cascas em duas condições: a verde e sinterizada.

**μ-CT** – resultados inéditos de porosidade total e aberta e de diâmetros de poros para diferentes condições (a verde e sinterizadas), tamanhos e concentrações de sílica coloidal obtidos por microtomografia computadorizada de raios X, para cascas e lamelas. Caracterização por fotomicrografias.

**MEV** – fotomicrografias semelhantes às encontradas na literatura para cascas, com caracterizações que correlacionam com o processamento (efeito da sinterização). Além da caracterização de aspectos da fratura.

**MFA** – fotomicrografias de sílicas coloidais para diferentes tamanhos de nanopartículas e caracterização de tamanho das partículas.

Avaliação do tempo de escoamento de líquido penetrante complementando o ensaio proposto por Hendricks (1999; 2007) e correlação com porosidade.

Correlação da relação quilograma de “refratário/litro de aglomerante” em função do teor de sílica, ao manter a viscosidade em faixas pré-definidas.

## Capítulo 8 - Relevância dos Resultados

Os resultados de resistência à flexão e permeabilidade confirmam e complementam os resultados de Roberts (1989, 1992, 1998), Roberts e Guerra (1992) e Hsieh (2008).

O trabalho confirma o uso da técnica de microtomografia computadorizada de raios X como uma nova possibilidade de avaliação microestrutural de cascas cerâmicas, bem como a microscopia eletrônica de varredura, contribuindo com resultados inéditos.

Os conhecimentos gerados contribuem com informações que podem ser utilizadas para a melhoria e otimização de processos na indústria ao abordar a diluição das lamas, a “relação quilograma de refratário/l de aglomerante”, os testes para controle do processo, a sistematização na obtenção de corpos de prova para avaliação de propriedades e a utilização de técnicas de caracterização microestrutural.

Os conhecimentos obtidos podem ser utilizados para embasar propostas de novas composições de aglomerantes com faixas de distribuição de tamanhos.

O desenvolvimento dos testes e realização dos experimentos no SENAI contribui para a consolidação da Instituição como indutora da inovação e da transferência de tecnologias para a indústria através das áreas de serviços técnicos e tecnológicos e educação. Além dos resultados, conclusões e conhecimentos obtidos, o trabalho promoveu melhor estrutura, novos procedimentos e acervos gerados sobre fundição de precisão no SENAI, o que também contribui para consolidar ainda mais esta área de pesquisa do setor de PDI (Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação) do SENAI/CETEF.



## Capítulo 9 - Sugestões para Trabalhos Futuros

Avaliação de Potencial Zeta nas sílicas coloidais estudadas e comparação de suas estabilidades com os resultados de testes de tendência à gelificação.

Desenvolvimento e avaliação de MFA em amostras de lamas com as respectivas sílicas estudadas visando visualização de parte da microestrutura das cascas cerâmicas e correlação com os resultados obtidos neste trabalho.

Determinação das superfícies específicas dos aglomerantes e da mulita, cálculo da relação entre elas e avaliação dos resultados obtidos de MOR e K em função dessa relação.

Avaliação por Porosimetria de Mercúrio das amostras de cascas já obtidas visando à caracterização microestrutural das dimensões dos poros das cascas e correlação com os resultados obtidos neste trabalho.

Determinação de densidade verdadeira por Picnometria de Hélio, cálculo de porosidade e análise comparativa com os resultados de porosidade por microtomografia e com base nos dados do teste também de Porosimetria de Mercúrio, proposto acima.

Avaliação do módulo de ruptura através do equipamento de microtomografia de raios X e comparação com os resultados de módulo de ruptura obtidos nesse trabalho em máquina universal de ensaios.

Realização de picnometria em amostras de lama e comparação com resultados de microtomografia.

Realização de Tratamentos Estatísticos dos dados dimensionais dos corpos de prova obtidos – barras para flexão e bolinhas para permeabilidade – e divulgação das metodologias desenvolvidas neste trabalho para obtenção dos respectivos corpos de prova. Se necessário, propor melhorias nos procedimentos realizados.

Desenvolvimento de testes de resistência à flexão a quente, avaliação e comparação com os resultados de módulo de ruptura obtidos para a casca a frio e com os resultados de permeabilidade a quente e a frio também obtidos neste trabalho. Estudar e determinar o coeficiente de fratura em cascas cerâmicas. Realização de novos testes com o uso de polímeros.

Propor à indústria a fabricação de uma nova sílica coloidal contendo uma distribuição granulométrica de 8 a 14nm e concentração de 30 e/ou 40%, a ser estudada em diferentes diluições e comparação com os resultados deste trabalho. Estudar também a sílica coloidal de 13nm na concentração de 35 a 40%.

Desenvolvimento e avaliação de sílicas coloidais, lamas e cascas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

## Referências Bibliográficas

ARTZ, A. M. 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, 74p. il., 1993.

BERGNA, H. E.; ROBERTS, W. O. **Colloidal Silica: Fundamentals and Applications**. Surfactant Science Series: Vol. 131. CRC Press: 2006.

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

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

BLAKE, P.; BAUMGARDNER, O.; HABURAY, L.; JACOBS, P. et al. **Creating complex precision metal parts; using quickcast™** [s.l.], [s.n.]. 32p., apr., 1994.

BOCCALINI, M. Jr.; CORRÊA, E. R. 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, p.164-182., 1993.

BORGNAKKE, C.; SONNTAG, R. E. **Fundamentos da Termodinâmica**. 7ª Ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2009.

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

BRASCOMB, T. A One – Shift Shell: Speed Up the Shell Room for Profit. In: **TECHNICAL CONFERENCE. 54, 2006. Dallas. Proceedings...**Dallas: ICI, Paper n.15, 2006.

BUNTROCK, K. A. Dewaxing Methods. **How To Avoid Shell Cracking - A Symposium**. Birmingham, Al. Investment Casting Institute. may, 1989.

CAPADONA, J. A. Slurry process control in a production environment. In: **How to avoid shell cracking – A symposium**, Birmingham, Al, may, 1989.

ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. **Termodinâmica**. 5ª Ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2006.

CERAMICS TESTING GUIDEBOOK. **Investment Casting Institute**. Dallas, 168p, 1979.

CERAMICS TESTING GUIDEBOOK. **Investment Casting Institute**. Dallas, 122p, 2005.

DENTSPLY INTERNATIONAL, INC. PA, US. WANG MING-JONG, Peter; HENDRICKS, Michel J. **Shell mold binder composition and method**. IC. (IPC1-7): B22C1/16; B22C1/00. U.S. EP20000932183. 05/09/2000. 05/12/2004. Disponível em: <http://www.freepatentsonline.com/EP1207975.html>>. Acesso em: 19 nov.2008.

DORMAL, T. 3D printing metal – the fastest solution for complex metal parts. **Sustainable Agriculture Research and Education (SARE)**, n.8, p. 1-7, dec, 2003.

FEAGIN, R.C.; WSZOLEK, S. Hot Modulus of Rupture Measurements on some aluminosilicate shell systems. In: **ANNUAL TECHNICAL MEETING, 28, 1980, Dallas. Proceedings**...Dallas: ICI, 1980.

FERNANDES, J.S.; APPOLONI, C.R.; FERNANDES, C.O. Determinação de parâmetros microestruturais e reconstrução de imagens-3D de rochas de reservatório por microtomografia de raios X. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, n. 1, v. 11, p. 35-47, 2009.

GEBELIN, J.C; JOLLY, M.R.; JONES, E. Process modelling research for investment casting. **Incast**. v.13, n.1, p.22-27, dec., 2000.

GENERAL ELECTRIC COMPANY. LEDDER, W. G.; PASCO, W.D.; SVEC, P.S. **Alumina shell mold used for investment casting in directional solidification of**

**eutectic superalloys**. I.C. B28B7/34. Disponível em <http://patft.uspto.gov/> Acesso em: 17 dez 2012.

GOUVÊA, J. A.; BOLFARINI, C. Permeabilidade de moldes cerâmicos tipo casca. *In: CONGRESSO ILAFA – FUNDICION, 1976, Rio de Janeiro. Anais...* Rio de Janeiro: ILAFA, p. 11-17, 1976.

HARRINGTON, R.; DZUGAN, B.; FOPAT the next generation pattern material. *In: TECHNICAL CONFERENCE. 54, 2006. Dallas. Proceedings...*Dallas: ICI, Paper n.10, 2006.

HARUM, Z.; GETHIN, D. T. Drying simulation of ceramic shell build up process. **Second Asia International Conference on Moldelling & Simulation**, May, 2008.

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

HENDRICKS, M. J.; HSU, D.W.D. Environmental conditions and shell materials impact on Shell integrity. **21<sup>nd</sup> European Conference on investment casting**. Paris. 1991.

HENDRICKS, M. J.; 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, Paper n. 7, 1999.

HENDRICKS, M. J.; 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, Paper n.18, 2002.

HENDRICKS, M. J.; WANG, M.J.P.; TISTLE, F.A. An evaluation of methods used to determine shell strength and how a material will perform in the dewax process. *In: TECHNICAL CONFERENCE & EXPO, 55, 2007. Chicago. Proceedings...*Chicago: ICI, Paper n.20, 2007.

HITTNER, L. Autoclave Procedures. **How To Avoid Shell Cracking - A Symposium**. Birmingham, Al. Investment Casting Institute. 1-3 may, 1989.

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

HSIEH, C. ***The influence of nickel-based ceramic shell properties of different silica content and burn-out parameters.*** 124 p. Dissertação - Department of Materials Science and Engineering, Shou University, Taiwan, 2008.

<http://www.investmentcastingwax.com> (Acesso: 25/08/2010).

JACKSON, J 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, paper n. 9., 2000.

JONES, S.; HYDGE, R.; MARQUIS, P.; WITHEY, P; . Microstructural evolution of investment shell moulds. 10<sup>th</sup> **World Conference on Investment Casting, Monaco 2000. Proceedings**...Monaco, 2000.

JONES, S.; YUAN, C. Advances in shell moulding for investment casting. In: **Journal of Materials Processing Technology**, v. 135, n2-3, p. 258-265, apr. 2003a.

JONES, S.; YUAN, C. Investigation of fibre modified ceramic moulds for investment casting. In: **Journal of the European Ceramic Society**, v.23, n. 3, p. 399-407, mar. 2003b.

JONES, S. Rapid Shell Build for investment casting: Wax to De-Wax in minutes. In: **ANNUAL TECHNICAL MEETING; 53, 2005, Dallas. Proceedings**...Dallas: ICI, 2005.

JONES, S. Rapid Shell Build for investment casting: Wax to De-Wax in minutes. **InCast**, v. XIX, n. 4, p. 18-21, apr. 2006.

JONES, S.; YUAN, C.; BLACKBURN, S. Fundamental study on microstructure and physical properties of fluidised bed and rainfall sanding ceramic shells. **Materials Science and Technology**. Vol. 23, n.6, p. 706-714, feb., 2007.

JONES, S. Investment Casting Process. Patent n. US7,594,529 B2., 10/523,855, US 2006/0108093A1, 08 ago. 2003, 25 may. 2006, 29 sep., 2009. Disponível: <http://www.google.com/patents/US7594529>.

JOSÉ, H., RICHARDS, V. L.; LIU, Q.; LEU, M. C.; LAURENT, R.; HILL, T. Shell mold investment casting process using ice patterns. *In: TECHNICAL CONFERENCE. 54, 2006. Dallas. Proceedings...*Dallas: ICI, paper n.9., 2006.

LASSO, P.R.O.; VAZ, C.M.P.; NAIME, J.M. **Recomendações para utilização do microtomógrafo de raios X Sky Scan 1172 em ciências agrárias e biológicas**. Documentos 37. ISSN 1518-7179. Embrapa Instrumentação Agropecuária. São Carlos. S.P. Nov., 2008.

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.

LEONARDO, I. M.; FREITAS, A. W. **Tecnologia básica do processo de fundição por cera perdida**. Itáúna: SENAI.DR.MG, 44p. il., 2001.

LEONARDO, I. M. **Caracterização microestrutural de cascas cerâmicas utilizadas na produção de moldes para o processo de fundição por cera perdida e correlação com processamento e propriedades**. 119 p. Dissertação – Departamento de Metalurgia e de Minas – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

LEONARDO, I. M.; NOGUEIRA, H. G.; RODRIGUES, P. A. Avaliação do comportamento de um aglomerante para o processo de fundição por cera perdida.

**Fundição e Matérias-Primas**, ABIFA – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE FUNDIÇÃO. São Paulo, ano XI, p. 70-79, janeiro 2008.

LEONARDO, I. M.; FREITAS, A. W. O mercado de fundição de precisão e as perspectivas para o setor. **Fundição e Matérias-Primas**, ABIFA – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE FUNDIÇÃO. São Paulo, ano XIII, p. 82-89, julho, 2010.

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 microfundição*. 1998 120 f. Tese – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 1998.

MCCALLUM, R. An integrated Shell technology Assessment Facility: Equipment, Techniques, Philosophy and Benefits. In: **Transactions of the American Foundrymen's Society**, v. 96, p.355-357, 1988.

MORGA, M.; PARA, G.; ADAMCZYK, Z.; KARWINSKI, A. Improvement of wetting properties of colloid sílica binders. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. Vol. 49, n. 18, p. 8532-8537, set. 2010.

NALCO COMPANY. Naperville, IL. DOLES, R.S.; DESCH, G.I. **Investment casting binders for making molds having high green strength and low fired strength**. I.C. C04B12/04; C04B28/24; C08K3/36; C04B12/00; C04B28/00; C08K3/00; C08K3/34. U.S.09/940816. 08/27/2001. 08/03/2004. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/6770699.html>>. Acesso em: 19 nov 2008.

NILES, J.C. Enhanced Binder Systems for the investment casting industry. **Remet Corporation**. March. 1995.

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

PEREIRA, M. M.; VASCONCELOS, W. L. Processamento de materiais cerâmicos. s.l]: [s.n], [2002].



RATTANASAK, U.; KENDALL, K. **Pore structure of cement/pozzolan composites by X-ray microtomography. Cement and concrete research.** N. 4, v. 35, p. 637-640, 2005.

RICHARDS, Von L.; JACKSON, P. Fracture Toughness, Permeability and Microstructure Analysis of Investment Casting Shells. *In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE & EQUIPMENT EXPO, 52<sup>nd</sup>, 2004, Covington. Anais...* Covington, Kentucky: Investment Casting Institute, p. 9:1-9:15, 2004.

ROBERTS, W. O. Silica. **How To Avoid Shell Cracking - A Symposium.** Birmingham, Al. Investment Casting Institute. 1-3 may, 1989.

ROBERTS, W. O. A new approach to stable slurries. *40<sup>th</sup> Annual Technical Meeting: Investment Casting Institute, 1992, Las Vegas. Proceedings...*Oct, Las Vegas,1992.

ROBERTS, W. O.; GUERRA, M. Jr. Factors affecting shell strength and the effect of dry time on shell strength. **22<sup>th</sup> EICF Conference.** Paris, 1992.

ROBERTS, W. O. Unexpected binder particle size effects in Ludox® SK slurries. *In: ANNUAL TECHNICAL MEETING; 46, 1998. Proceedings...*Orlando: ICI, paper n. 9, 1998.

RUSSEL, J. B. **Química Geral.** 2<sup>a</sup> edição. Vol. 2, p.il.,1994.

SHIEFELBEIN, G.W. Controlling ceramic shell cracking. **How to avoid shell cracking. A Symposium,** Birmingham, AL, may 1-3, 1989.

SHUKLA, D.D.; JUNEJA, J.L. Effect of different mold layers on fly ash modified ceramic shell strength in investment casting. **International Journal of Engineering Science and Technology (IJEST).** Vol. 3, n. 1, p 242-248, jan., 2011.

SIDHU, S. B.; KUMAR, P.; MISHRA, B. K. Effect of slurry composition on plate weight in ceramic shell investment casting. **Journal of Materials Engineering and Performance.** Vol. 17, n.4, p 489-498, aug., 2008.

SIDHU, S. B.; KUMAR, P.; MISHRA, B.K. Evaluation of primary slurry used in ceramic shell investment casting process. **International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering (IJEST)**. Vol. 2, n. 10, p525-529, oct. 2012.

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, paper n.172002.

STANLEY, J.H.; SAVAGE, R.D.; STRABEL, G.; TOWSON, W.; HILL, T.R. CT assisted manufacturing process demonstration. *43<sup>th</sup> Annual Technical Meeting: Investment Casting Institute, 1995, Dallas. Proceedings...*Oct, Dallas,1995.

STEINKAMP, J. B.; RAMSAY, C. W.; ASKELAND, D. R.; WOLF, R. V. 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, paper n.7., 1993.

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

TONNER, P.; CLODFELTER, K.; CACCAVALE, C. High-energy computed tomography of pratt & whitney space shuttle main engine alternate turbopump castings. *40<sup>th</sup> Annual Technical Meeting: Investment Casting Institute, 1992, Las Vegas. Proceedings...*Oct, Las Vegas, 1992.

TREMARIN, R. C. **Influência da adição de aluminato de cobalto na lama de zirconita do processo de fundição de precisão**. 105p. Dissertação. Ministério da Educação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

TU, J. S.; FORAN, R. K.; HINES, P. R. An integrated procedure for modeling investment casting. **JOM – Journal of the Minerals**, v. 47, n. 10, p. 64-68, 1995.

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

WAHLGREN, C.; JAYANTHI, S.; MUELLER, T. Dimensional issues with investment casting patterns made by stereolithography. In: *ANNUAL TECHNICAL MEETING, 48, Dallas, 2000. Proceedings...* Dallas: ICI, paper n. 3, 2000.

WHOLERS, T. Rapid Prototyping **Foundry Management & Technology**, Cleveland, v. 131, n.1, p. 81-83, jan. 2003.

WILLIAMS, R. B; HIRST, R. **Review of World Investment Casting Markets**. 13<sup>th</sup> World Conference on Investment Casting. Kyoto, Japan, apr., 2012.

WU, H.; LI, D.; CHEN, X.; SUN, B.; XU, D. Rapid casting of turbine blades with abnormal film cooling holes using integral ceramic casting molds. **International Journal of Advances in Manufacturing Technology**. Vol. 50, p. 13-19, jan., 2010.

YODICE, A. 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**. Vol. 25, n. 7, p. 1081-1087, mai, 2005.

## **Publicações do autor relacionadas com o trabalho**

### **Artigos publicados em periódicos**

LEONARDO, I. M.; VASCONCELOS, W. L.; ARAÚJO, J. C. Efeito da Diluição do Aglomerante nas Propriedades da Casca Cerâmica. **Fundição e Matérias-Primas**, ABIFA – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE FUNDIÇÃO. São Paulo, ano XV, p. 98-107, maio, 2012.

LEONARDO, I. M.; FREITAS, A. W. O mercado de fundição de precisão e as perspectivas para o setor. **Fundição e Matérias-Primas**, ABIFA – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE FUNDIÇÃO. São Paulo, ano XIII, p. 82-89, julho, 2010. Prêmio **SI Group™Crios** - Excelência em Comunicação Técnica.

### **Trabalhos apresentados e publicados em anais de congressos**

LEONARDO, I. M.; VASCONCELOS, W. L.; ARAÚJO, J. C. Efeito da Diluição do Aglomerante nas Propriedades da Casca Cerâmica. 15<sup>o</sup> Congresso Latino-Americano de Fundição CONAF. **Anais...**São Paulo, CONAF, set. 2011.

LEONARDO, I. M.; FREITAS, A. W. O mercado de fundição de precisão e as perspectivas para o setor. 14<sup>o</sup> Congresso Latino-Americano de Fundição CONAF. **Anais...**São Paulo, CONAF, set. 2009.

### **Resumos**

**Efeito do tamanho de nanopartículas de sílica coloidal nas propriedades da casca cerâmica.** 16<sup>o</sup> Congresso Latino-Americano de Fundição CONAF. São Paulo, CONAF, out. 2013. *Submetido em jan./2013. Aprovado em fev./2013.*

**Avaliação microestrutural da sinterização de cascas cerâmicas via tomografia de raios X.** *Revisado pelo orientador.*

**APÊNDICE I**

Laudo de análise da mulita em granulômetro a laser



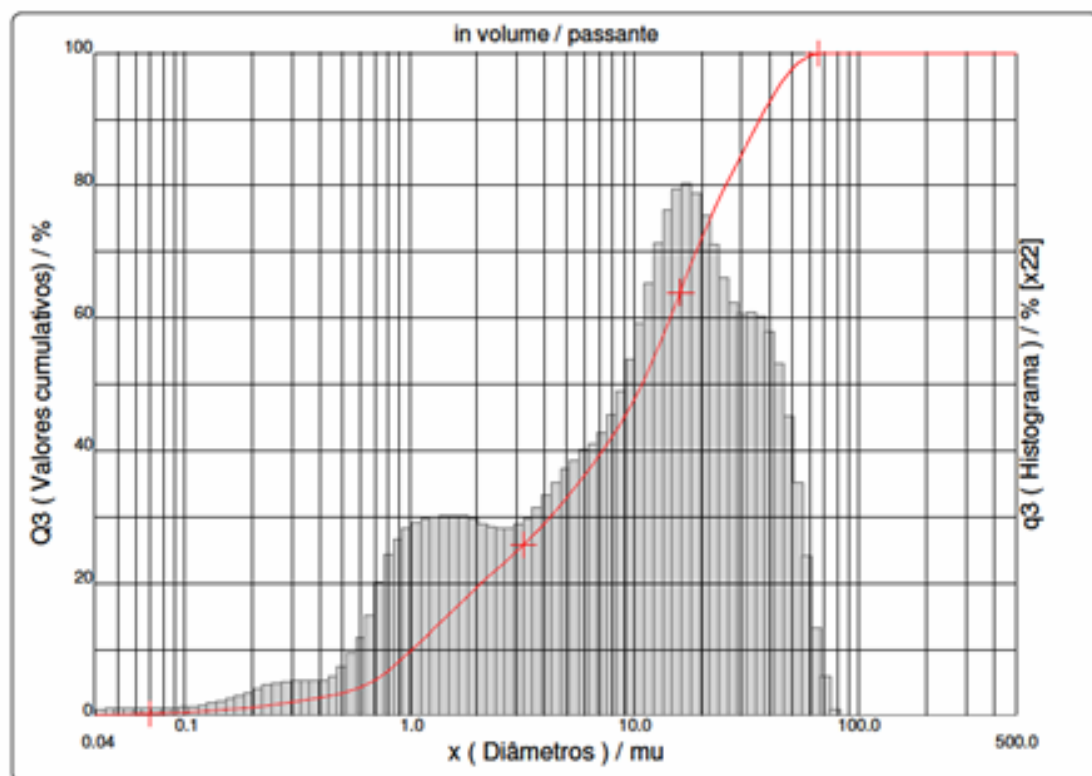
## DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

CILAS 1064 Líquido

Faixa : 0.04  $\mu$ m - 500.00  $\mu$ m / 100 Classes

Ref da amostra	: Ceramica
Produto	: Outros
Laboratório	: UFMG
Comentários	: Ioná
Líquido	: Água
Agente dispersante	: Nenhum
Operador	: eduardo
Empresa	: UFMG
Localização	: Departamento Metalurgia
Data : 11/04/2011	Hora : 13:43:45
Índice med.	: 854

Ultrassom	: 60	s
Concentração	: 101	
Diâmetro a 10%	: 1.02	$\mu$ m
Diâmetro a 50%	: 10.78	$\mu$ m
Diâmetro a 90%	: 36.24	$\mu$ m
Diâmetro médio	: 14.72	$\mu$ m
Fraunhofer		
Densidade/Fator	-----	
Superfície específica	-----	
Diluição automática	: Não / Não	
Medida./Limp.	: 60/60/4	
SOP : LMC		



Núm. de série : 185

Ref : 1./113.mo.45A1818/3.30/854/m29.12.5.10.1Fh.20.5.10.Bv/Q-0.0.0.0/300.0.15.g60.2.9.10.1.10.P6500.1.10.N.0/V.3.10/830



## DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

## CILAS 1064 Líquido

Faixa : 0.04 mu - 500.00 mu / 100 Classes



Ref da amostra : Ceramica  
 Produto : Outros  
 Laboratório : UFMG  
 Comentários : Ioná  
 Líquido : Água  
 Agente dispersante : Nenhum  
 Operador : eduardo  
 Empresa : UFMG  
 Localização : Departamento Metalurgia  
 Data : 11/04/2011 Hora : 13:43:45  
 Índice med. : 854

Ultrasom : 60 s  
 Concentração : 101  
 Diâmetro a 10% : 1.02 mu  
 Diâmetro a 50% : 10.78 mu  
 Diâmetro a 90% : 36.24 mu  
 Diâmetro médio : 14.72 mu  
 Fraunhofer  
 Densidade/Fator : -----  
 Superfície específica : -----  
 Diluição automática : Não / Não  
 Medida./Limp. : 60/60/4  
 SOP : LMC

	Valores cumulados característicos										in volume / passante										
x	0.04	0.07	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	x	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20
Q3	0.11	0.36	0.53	1.22	2.10	2.79	3.42	4.27	5.38	6.80	Q3	8.26	9.67	10.98	12.20	13.33	14.38	16.28	17.95	19.41	20.70
q3	0.03	0.03	0.04	0.07	0.16	0.18	0.21	0.34	0.53	0.79	q3	0.92	0.99	1.02	1.04	1.04	1.05	1.05	1.05	1.02	1.00
x	2.40	2.60	2.80	3.00	3.20	3.40	3.60	3.80	4.00	4.30	x	4.60	5.00	5.30	5.60	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00	8.50
Q3	21.86	22.92	23.91	24.85	25.75	26.61	27.45	28.27	29.08	30.26	Q3	31.41	32.89	33.95	34.98	36.30	37.85	39.33	40.77	42.18	43.58
q3	0.98	0.98	0.99	1.01	1.03	1.05	1.09	1.12	1.17	1.21	q3	1.26	1.31	1.34	1.38	1.41	1.43	1.48	1.54	1.61	1.71
x	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00	18.00	x	19.00	20.00	21.00	22.00	23.00	25.00	28.00	30.00	32.00	34.00
Q3	44.98	47.78	50.59	53.40	56.18	58.88	61.47	63.91	66.21	68.34	Q3	70.32	72.14	73.81	75.36	76.80	79.34	82.64	84.61	86.47	88.20
q3	1.81	1.96	2.18	2.39	2.57	2.69	2.77	2.79	2.80	2.75	q3	2.71	2.62	2.53	2.46	2.39	2.25	2.15	2.11	2.13	2.11
x	38.00	38.00	40.00	43.00	45.00	50.00	53.00	56.00	60.00	63.00	x	68.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00	95.00	100.0	112.0	125.0
Q3	89.82	91.31	92.68	94.47	95.49	97.48	98.33	98.96	99.48	99.73	Q3	99.88	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	2.09	2.04	1.97	1.83	1.86	1.40	1.08	0.85	0.56	0.38	q3	0.24	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	130.0	140.0	150.0	160.0	170.0	180.0	190.0	200.0	212.0	224.0	x	240.0	250.0	280.0	300.0	315.0	355.0	400.0	425.0	450.0	500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

x : diâmetro / mu Q3 : valor cumulativo / % q3 : Histograma / %

**APÊNDICE II**

Parâmetros de processamento das camadas de cascas cerâmicas



Tabela I – Parâmetros de processamento das camadas com sílica de 13nm.

	Condições-Sala		Viscosidade nos tanques (s)			
	T(° C)	U (%)	30%	25%	20%	15%
<b>1º dia</b>	19	70	20	22	22	23
<b>2º dia</b>	18	76	23	19	22	22

Tabela II – Parâmetros de processamento das camadas com sílica de 8nm.

Lama	Viscosidade (s) por camada						
<b>8nm</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
	<b>20°C</b>	<b>21°C</b>	<b>21°C</b>	<b>22°C</b>	<b>22°C</b>	<b>21°C</b>	<b>20°C</b>
	<b>63%</b>	<b>55%</b>	<b>54%</b>	<b>60%</b>	<b>58%</b>	<b>54%</b>	<b>55%</b>
<b>30</b>	21	22	22	21	20	20	19
<b>25</b>	21	22	20	21	20	20	20
<b>20</b>	22	22	23	21	20	20	19
<b>15</b>	23	22	23	21	21	21	20

Tabela III – Parâmetros de processamento das camadas com sílica de 5nm e de 14 a 20nm.

Lama	Viscosidade (s) por camada						
<b>14a20nm</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
	<b>21°C</b>	<b>21°C</b>	<b>23°C</b>	<b>22°C</b>	<b>22°C</b>	<b>23°C</b>	<b>23°C</b>
	<b>73%</b>	<b>72%</b>	<b>66%</b>	<b>71%</b>	<b>70%</b>	<b>70%</b>	<b>80%</b>
<b>40</b>	20	20	21	21	22	21	21
<b>30</b>	20	20	19	19	19	20	19
<b>5nm</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
	<b>21°C</b>	<b>21°C</b>	<b>23°C</b>	<b>22°C</b>	<b>22°C</b>	<b>23°C</b>	<b>23°C</b>
	<b>73%</b>	<b>72%</b>	<b>66%</b>	<b>71%</b>	<b>70%</b>	<b>70%</b>	<b>80%</b>
<b>15</b>	20	20	21	20	21	21	21
<b>10</b>	20	20	22	21	22	20	19

**APÊNDICE III**

Análise estatística dos experimentos

**Análises dos experimentos para identificação da influência do teor e do tamanho da partícula de sílica coloidal nas propriedades de resistência a flexão e permeabilidade de cascas cerâmicas.**

Quadro I – Modelo para resistência à flexão da casca cerâmica a verde.

General Linear Model: MOR (verde) versus Granulometria; Concentração			
Factor	Type	Levels	Values
Granulometria	fixed	2	13 nm; 8 nm
Concentração	fixed	4	0,15; 0,20; 0,25; 0,30

Analysis of Variance for MOR (verde), using Adjusted SS for Tests

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Granulometria	1	5,3511	5,1907	5,1907	106,81	0,000
Concentração	3	10,1010	10,0485	3,3495	68,92	0,000
Granulometria*Concentração	3	1,1479	1,1479	0,3826	7,87	0,000
Error	95	4,6168	4,6168	0,0486		
Total	102	21,2167				

S = 0,220450    R-Sq = **78,24%**    R-Sq(adj) = 76,64%

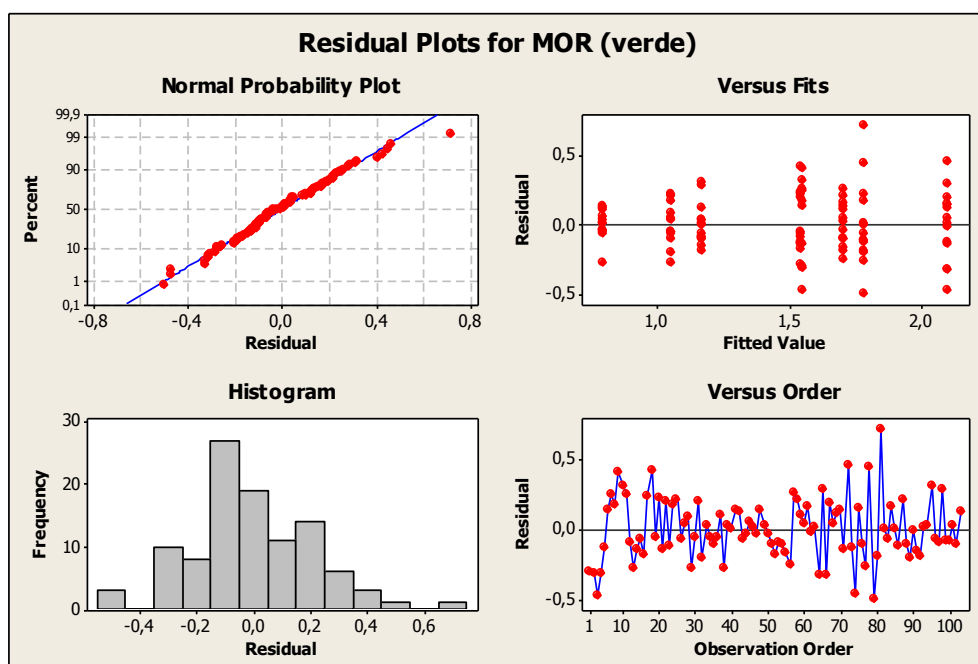


Gráfico 01 – Resíduos para resistência à flexão da casca cerâmica a verde.

Quadro II – Modelo para resistência à flexão da casca cerâmica sinterizada.

General Linear Model: MOR (sint.) versus Granulometria; Concentração							
Factor	Type	Levels	Values				
Granulometria	fixed	2	13nm; 8 nm				
Concentração	fixed	4	0,15; 0,20; 0,25; 0,30				
Analysis of Variance for MOR (sint.), using Adjusted SS for Tests							
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P	
Granulometria	1	40,776	41,727	41,727	88,13	0,000	
Concentração	3	79,099	78,446	26,149	55,23	0,000	
Granulometria*Concentração	3	3,675	3,675	1,225	2,59	<b>0,057</b>	
Error	108	51,132	51,132	0,473			
Total	115	174,683					
S = 0,688075    R-Sq = <b>70,73%</b> R-Sq(adj) = 68,83%							

Quadro III – Modelo para resistência à flexão da casca cerâmica sinterizada.

General Linear Model: MOR (sint.) versus Granulometria; Concentração							
Factor	Type	Levels	Values				
Granulometria	fixed	2	13nm; 8 nm				
Concentração	fixed	4	0,15; 0,20; 0,25; 0,30				
Analysis of Variance for MOR (sint.), using Adjusted SS for Tests							
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P	
Granulometria	1	40,776	41,538	41,538	84,13	0,000	
Concentração	3	79,099	79,099	26,366	53,40	0,000	
Error	111	54,807	54,807	0,494			
Total	115	174,683					
S = 0,702678    R-Sq = <b>68,62%</b> R-Sq(adj) = 67,49%							

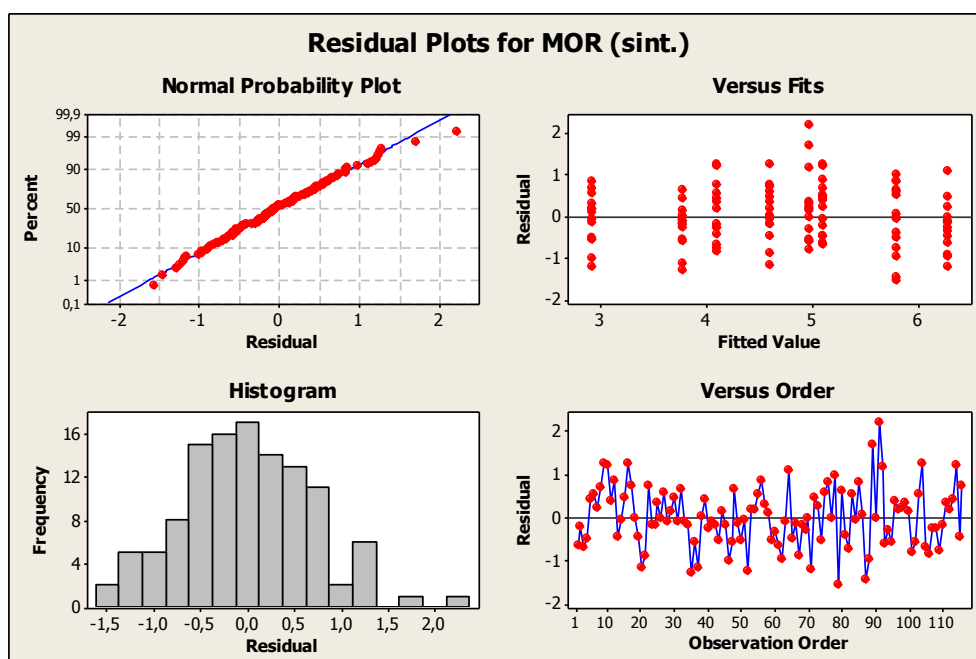


Gráfico 02 – Resíduos para resistência à flexão da casca cerâmica sinterizada.

Quadro IV – Modelo para permeabilidade a quente da casca cerâmica.

General Linear Model: k versus Granulometria; Concentração			
Factor	Type	Levels	Values
Granulometria	fixed	2	13 nm; 8 nm
Concentração	fixed	4	0,15; 0,20; 0,25; 0,30

Analysis of Variance for k, using Adjusted SS for Tests

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Granulometria	1	54,419	54,419	54,419	492,10	0,000
Concentração	3	20,861	20,861	6,954	62,88	0,000
Granulometria*Concentração	3	7,470	7,470	2,490	22,52	0,000
Error	24	2,654	2,654	0,111		
Total	31	85,403				

S = 0,332542    R-Sq = **96,89%**    R-Sq(adj) = 95,99%

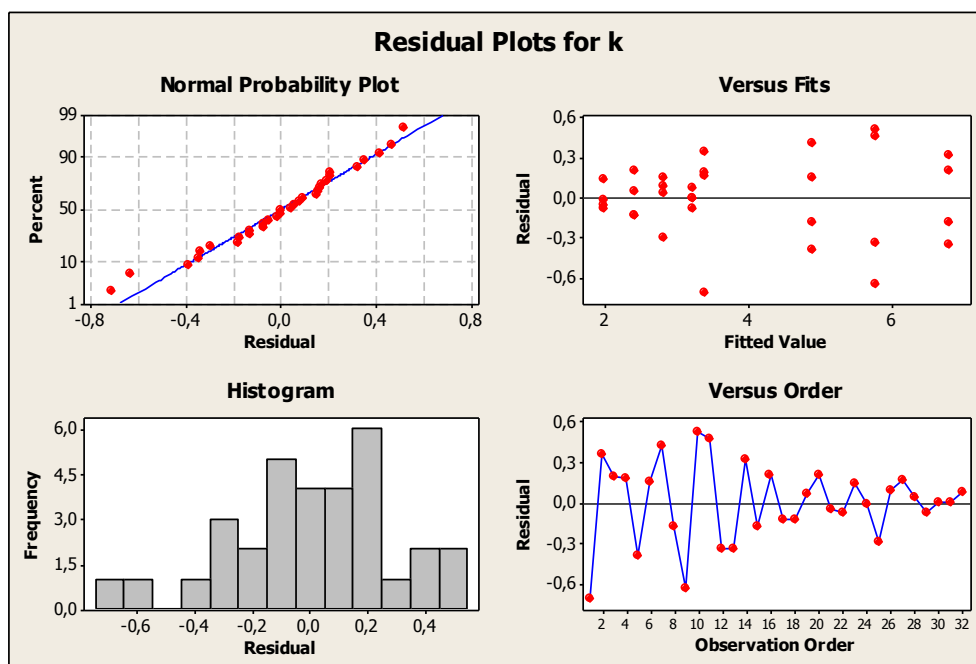


Gráfico 03 – Resíduos para permeabilidade a quente da casca cerâmica.

Quadro V – Modelo para permeabilidade a frio da casca cerâmica.

**General Linear Model: k versus Granulometria; Concentração**

Factor	Type	Levels	Values
Granulometria	fixed	2	13 nm; 8 nm
Concentração	fixed	4	0,15; 0,20; 0,25; 0,30

Analysis of Variance for k, using Adjusted SS for Tests

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Granulometria	1	45,8236	45,8236	45,8236	758,45	0,000
Concentração	3	4,6936	4,6936	1,5645	25,90	0,000
Granulometria*Concentração	3	2,3307	2,3307	0,7769	12,86	0,000
Error	24	1,4500	1,4500	0,0604		
Total	31	54,2978				

S = 0,245799    R-Sq = **97,33%**    R-Sq (adj) = 96,55%

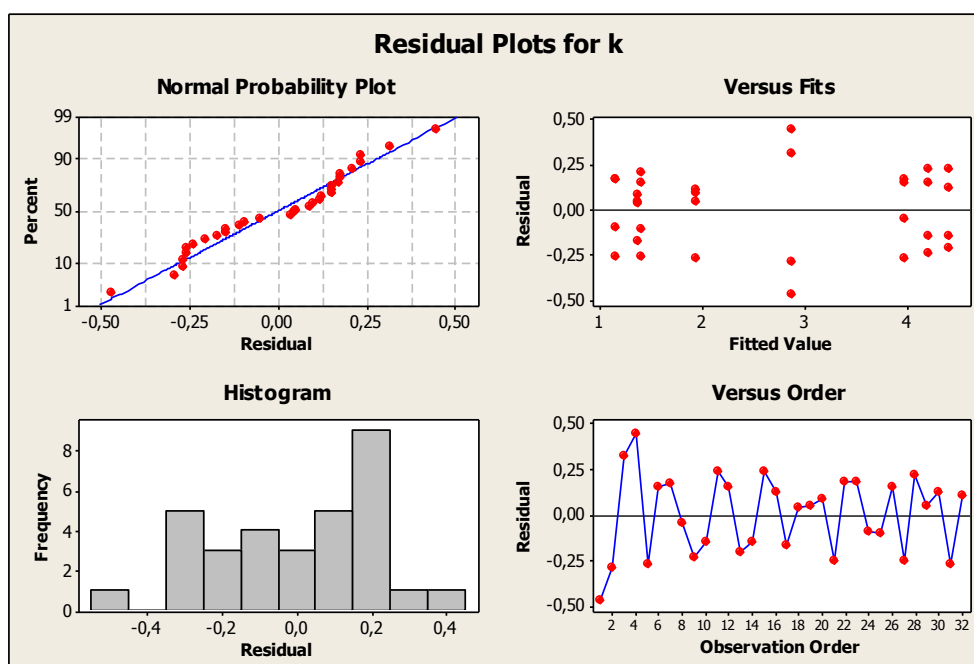
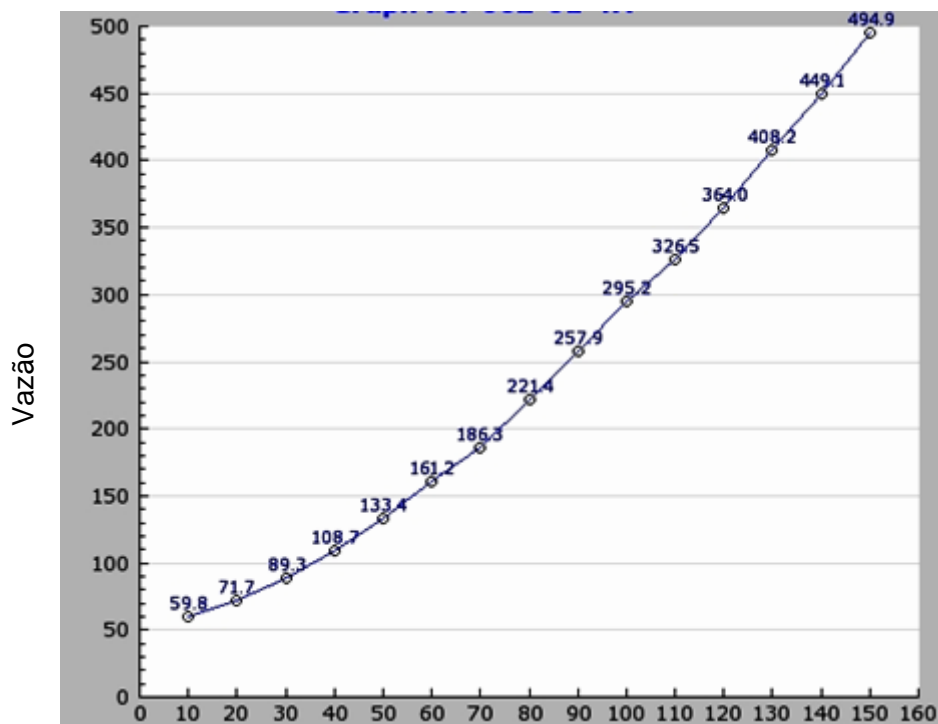


Gráfico 04 – Resíduos para permeabilidade a frio da casca cerâmica.

**ANEXO I**

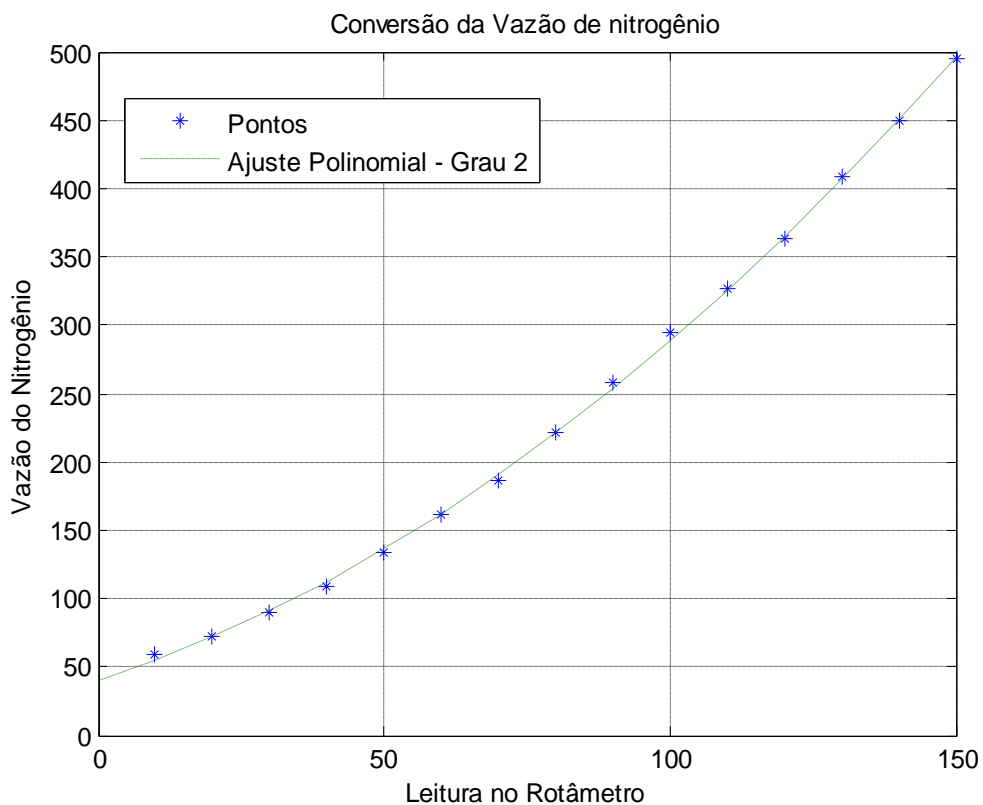
Gráfico de conversão da leitura do rotâmetro em vazão de  $N_2$  e respectivo gráfico de ajuste polinomial



Leitura

Conversão da leitura do rotâmetro em vazão de N<sub>2</sub>

([http://www.aalborg.com/index.php/main\\_page/calibrator\\_flowtubes\\_scales](http://www.aalborg.com/index.php/main_page/calibrator_flowtubes_scales), 2011).



Ajuste Polinomial para a curva de conversão de leitura em vazão de N<sub>2</sub>.



**ANEXO II**

Laudos de análises dos refratários



**MINERAÇÃO CURIMBABA**  
**DEPARTAMENTO TÉCNICO - CERTIFICADO DE ANÁLISE**

**LOTE / NÚMERO:** 059535    **MATERIAL:** MICROCAST 60 #140 MF

**ORDEM:** 4073    **SETOR:** MOINHO DE BOLAS

**ANÁLISE QUÍMICA-BASE CALCINADA**

ÓXIDO DE SILÍCIO	32,5 %
ÓXIDO DE TITÂNIO	2,68 %
ÓXIDO DE FERRO	2,47 %
ÓXIDO DE POTÁSSIO	1,39 %
ÓXIDO DE ALUMÍNIO	60,0 %

**CARACTERÍSTICAS FÍSICAS**

POROSIDADE APARENTE	11,1 %
ABSORÇÃO APARENTE	4,65 %
MASSA ESPECÍFICA APARENTE	2,39 g/cm <sup>3</sup>
DENSIDADE SOLTA *PR-8100-004	1,17 g/cm <sup>3</sup>

**ANÁLISE GRANULOMÉTRICA - VIA ÚMIDA - PENEIRA INDIVIDUAL**

	RETIDO	CUMULATIVO
#140	12,20 %	12,20 %
DIÂMETRO MÉDIO	0,12 mm	

**OBSERVAÇÃO:**

**ENTRADA:** 13/11/2010    **HORA:** 12:00    **CERTIFICADO:** 16/11/2010    **HORA:** 23:56:38

**PRODUÇÃO:** 13/11/2010    **HORA:** 12:00    **VALIDADE:** ILIMITADA

**CERTIFICADO APROVADO ELETRONICAMENTE SOB RESPONSABILIDADE DE:**

Peter Miura Nakachima ; Alessandra Gaiga Luz

MINERAÇÃO CURIMBABA LTDA.    TEL / FAX: 55 (035) 3729-7600 / 3729-7662    ROD. POÇOS/CALDAS KM 10 - USINA CAMPO DO MEIO  
 CEP/ZIP 37701-050 - POÇOS DE CALDAS - MG    E-MAIL: laboratorio@curimbaba.com.br / peter.qualidade@curimbaba.com.br



**MINERAÇÃO CURIMBABA**  
DEPARTAMENTO TÉCNICO - CERTIFICADO DE ANALISE

LOTE / NÚMERO: 058162 MATERIAL: MICROCAST 60 #140 MF

ORDEM: 3932 SETOR: MOINHO DE BOLAS

**ANÁLISE QUÍMICA-BASE CALCINADA**

ÓXIDO DE SILÍCIO	32,5 %
ÓXIDO DE TITÂNIO	2,68 %
ÓXIDO DE FERRO	2,47 %
ÓXIDO DE POTÁSSIO	1,39 %
ÓXIDO DE ALUMÍNIO	60,0 %

**CARACTERÍSTICAS FÍSICAS**

POROSIDADE APARENTE	11,1 %
ABSORÇÃO APARENTE	4,65 %
MASSA ESPECÍFICA APARENTE	2,39 g/cm <sup>3</sup>
DENSIDADE SOLTA *PR-8100-004	1,24 g/cm <sup>3</sup>

**ANÁLISE GRANULOMÉTRICA - VIA ÚMIDA - PENEIRA INDIVIDUAL**

	RETIDO	CUMULATIVO
#140	13,60 %	13,60 %
DIÂMETRO MÉDIO	0,12 mm	

**OBSERVAÇÃO:**

ENTRADA: 28/9/2010 HORA: 08:51 CERTIFICADO: 19/11/2010 HORA: 09:46:47  
 PRODUÇÃO: 28/9/2010 HORA: 08:51 VALIDADE: ILIMITADA

**CERTIFICADO APROVADO ELETRONICAMENTE SOB RESPONSABILIDADE DE:**

Peter Miura Nakachima ; Alessandra Gaiga Luz

MINERAÇÃO CURIMBABA LTDA. TEL / FAX: 55 (035) 3729-7600 / 3729-7662 ROD. POÇOS/CALDAS KM 10 - USINA CAMPO DO MEIO  
 CEP/ZIP 37701-050 - POÇOS DE CALDAS - MG E-MAIL: laboratorio@curimbaba.com.br / peter.qualidade@curimbaba.com.br



**MINERAÇÃO CURIMBABA**  
**DEPARTAMENTO TÉCNICO - CERTIFICADO DE ANALISE**

**LOTE / NÚMERO:** 059543    **MATERIAL:** MICROCAST 60 #140 MF

**ORDEM:** 4073    **SETOR:** MOINHO DE BOLAS

**ANALISE QUIMICA-BASE CALCINADA**

ÓXIDO DE SILÍCIO	32,5 %
ÓXIDO DE TITÂNIO	2,68 %
ÓXIDO DE FERRO	2,47 %
ÓXIDO DE POTÁSSIO	1,39 %
ÓXIDO DE ALUMÍNIO	60,0 %

**CARACTERÍSTICAS FÍSICAS**

POROSIDADE APARENTE	11,1 %
ABSORÇÃO APARENTE	4,65 %
MASSA ESPECÍFICA APARENTE	2,39 g/cm <sup>3</sup>
DENSIDADE SOLTA *PR-8100-004	1,19 g/cm <sup>3</sup>

**ANÁLISE GRANULOMÉTRICA - VIA ÚMIDA - PENEIRA INDIVIDUAL**

	RETIDO	CUMULATIVO
#140	17,30 %	17,30 %
DIÂMETRO MÉDIO	0,12 mm	

**OBSERVAÇÃO:**

**ENTRADA:** 14/11/2010    **HORA:** 14:54    **CERTIFICADO:** 16/11/2010    **HORA:** 23:58:27

**PRODUÇÃO:** 14/11/2010    **HORA:** 14:54    **VALIDADE:** ILIMITADA

**CERTIFICADO APROVADO ELETRONICAMENTE SOB RESPONSABILIDADE DE:**

Peter Miura Nakachima ; Alessandra Gaiga Luz

MINERAÇÃO CURIMBABA LTDA.    TEL / FAX: 55 (035) 3729-7600 / 3729-7662    ROD. POÇOS/CALDAS KM 10 - USINA CAMPO DO MEIO  
 CEP/ZIP 37701-050 - POÇOS DE CALDAS - MG    E-MAIL: laboratorio@curimbaba.com.br / peter.qualidade@curimbaba.com.br



**MINERAÇÃO CURIMBABA**  
DEPARTAMENTO TÉCNICO - CERTIFICADO DE ANALISE

LOTE / NÚMERO: 266361 MATERIAL: MICROCAST 60 #30/80

ORDEM: 19840 SETOR: MOAGEM CHAMOTE

**ANÁLISE QUÍMICA-BASE CALCINADA**

ÓXIDO DE SILÍCIO	34,9 %
ÓXIDO DE TITÂNIO	2,77 %
ÓXIDO DE FERRO	2,44 %
ÓXIDO DE POTÁSSIO	1,42 %
ÓXIDO DE ALUMÍNIO	57,4 %

**ANÁLISE GRANULOMÉTRICA - VIA SECA - JOGO DE PENEIRAS**

	RETIDO	CUMULATIVO
#30	0,11 %	0,11 %
#35	23,42 %	23,53 %
#40	30,07 %	53,60 %
#50	40,21 %	93,81 %
#80	5,82 %	99,63 %
#200	0,36 %	99,99 %
FINOS	0,02 %	100,01 %
DIÂMETRO MÉDIO	0,429 mm	

**CARACTERÍSTICAS FÍSICAS**

POROSIDADE APARENTE	10,8 %
ABSORÇÃO APARENTE	4,40 %
MASSA ESPECÍFICA APARENTE	2,46 g/cm <sup>3</sup>
ÍNDICE MAGNÉTICO (VIA SECA)	0,13 %

**OBSERVAÇÃO:**

Resultados das análises químicas - Base Calcinada e Características Físicas gerados pela média das amostras do agrupamento: 012796. (Produção do dia 26/11/2009)

ENTRADA: 9/12/2009 HORA: 16:26 CERTIFICADO: 18/11/2010 HORA: 13:19:27  
 PRODUÇÃO: 9/12/2009 HORA: 16:26 VALIDADE: ILIMITADA

CERTIFICADO APROVADO ELETRONICAMENTE SOB RESPONSABILIDADE DE:

Peter Miura Nakachima ; Alessandra Gaiga Luz

MINERAÇÃO CURIMBABA LTDA. TEL / FAX: 55 (035) 3729-7600 / 3729-7662 ROD. POÇOS/CALDAS KM 10 - USINA CAMPO DO MEIO  
 CEP/ZIP 37701-050 - POÇOS DE CALDAS - MG E-MAIL: laboratorio@curimbaba.com.br / peter.qualidade@curimbaba.com.br



**MINERAÇÃO CURIMBABA**  
DEPARTAMENTO TÉCNICO - CERTIFICADO DE ANALISE

LOTE / NÚMERO: 344774 MATERIAL: MICROCAST 60 #30/80

ORDEM: 23299 SETOR: MOAGEM CHAMOTE

**ANÁLISE QUÍMICA-BASE CALCINADA**

ÓXIDO DE SILÍCIO	33,8 %
ÓXIDO DE TITÂNIO	3,12 %
ÓXIDO DE FERRO	2,30 %
ÓXIDO DE POTÁSSIO	1,42 %
ÓXIDO DE ALUMÍNIO	58,2 %

**ANÁLISE GRANULOMÉTRICA - VIA SECA - JOGO DE PENEIRAS**

	RETIDO	CUMULATIVO
#30	0,17 %	0,17 %
#35	17,81 %	17,98 %
#40	25,48 %	43,46 %
#50	41,24 %	84,70 %
#80	13,69 %	98,39 %
#200	1,61 %	100,00 %
FINOS	0,00 %	100,00 %
DIÂMETRO MÉDIO	0,401 mm	

**CARACTERÍSTICAS FÍSICAS**

POROSIDADE APARENTE	10,0 %
ABSORÇÃO APARENTE	3,97 %
MASSA ESPECÍFICA APARENTE	2,51 g/cm <sup>3</sup>
ÍNDICE MAGNÉTICO (VIA SECA)	0,02 %

**OBSERVAÇÃO:**

ENTRADA: 16/11/2010 HORA: 17:25 CERTIFICADO: 18/11/2010 HORA: 13:20:02

PRODUÇÃO: 16/11/2010 HORA: 17:25 VALIDADE: ILIMITADA

CERTIFICADO APROVADO ELETRONICAMENTE SOB RESPONSABILIDADE DE:

Peter Miura Nakachima ; Alessandra Gaiga Luz

MINERAÇÃO CURIMBABA LTDA. TEL / FAX: 55 (035) 3729-7600 / 3729-7662 ROD. POÇOS/CALDAS KM 10 - USINA CAMPO DO MEIO  
CEP/ZIP 37701-050 - POÇOS DE CALDAS - MG E-MAIL: laboratorio@curimbaba.com.br / peter.qualidade@curimbaba.com.br



**MINERAÇÃO CURIMBABA**  
DEPARTAMENTO TÉCNICO - CERTIFICADO DE ANALISE

LOTE / NÚMERO: 344496 MATERIAL: MICROCAST 60 #18/40  
ORDEM: 23297 SETOR: MOAGEM CHAMOTE

**ANÁLISE QUÍMICA-BASE CALCINADA**

ÓXIDO DE SILÍCIO	33,8 %
ÓXIDO DE TITÂNIO	3,12 %
ÓXIDO DE FERRO	2,30 %
ÓXIDO DE POTÁSSIO	1,42 %
ÓXIDO DE ALUMÍNIO	58,2 %

**ANÁLISE GRANULOMÉTRICA - VIA SECA - JOGO DE PENEIRAS**

	RETIDO	CUMULATIVO
#18	3,80 %	3,80 %
#20	26,90 %	30,70 %
#25	35,07 %	65,77 %
#30	24,87 %	90,64 %
#35	8,52 %	99,16 %
#40	0,71 %	99,87 %
FINOS	0,15 %	100,02 %
DIÂMETRO MÉDIO	0,765 mm	

*Handwritten notes in a box:*  
1,0 mm  
0,843  
0,407  
0,595  
0,500  
0,420

**CARACTERÍSTICAS FÍSICAS**

POROSIDADE APARENTE	10,0 %
ABSORÇÃO APARENTE	3,97 %
MASSA ESPECÍFICA APARENTE	2,51 g/cm <sup>3</sup>
ÍNDICE MAGNÉTICO (VIA SECA)	0,02 %

**OBSERVAÇÃO:**

ENTRADA: 15/11/2010 HORA: 07:48 CERTIFICADO: 18/11/2010 HORA: 13:17:34  
PRODUÇÃO: 15/11/2010 HORA: 07:48 VALIDADE: ILIMITADA

CERTIFICADO APROVADO ELETRONICAMENTE SOB RESPONSABILIDADE DE:  
Peter Miura Nakachima ; Alessandra Gaiga Luz

MINERAÇÃO CURIMBABA LTDA. TEL / FAX: 55 (035) 3729-7600 / 3729-7662 ROD. POÇOS/CALDAS KM 10 - USINA CAMPO DO MEIO  
CEP/ZIP 37701-050 - POÇOS DE CALDAS - MG E-MAIL: laboratorio@curimbaba.com.br / peter.qualidade@curimbaba.com.br