

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**VINÍCIUS NOGUEIRA LOYOLA**

***CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA RESPONSÁVEL PELA OBSTRUÇÃO DOS  
RESPIROS EM FERRAMENTAIS DE PRODUÇÃO DE MACHOS DE AREIA.***

**BELO HORIZONTE**

**2014**

VINÍCIUS NOGUEIRA LOYOLA

***CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA RESPONSÁVEL PELA OBSTRUÇÃO DOS  
RESPIROS EM FERRAMENTAIS DE PRODUÇÃO DE MACHOS DE AREIA.***

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado no Curso de Graduação em  
Engenharia de Materiais do Centro Federal  
de Educação Tecnológica de Minas Gerais  
como requisito parcial para obtenção do  
título de Bacharel em Engenharia de  
Materiais.

Orientador(a): Wellington Lopes

BELO HORIZONTE

2014

VINÍCIUS NOGUEIRA LOYOLA

***CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA RESPONSÁVEL PELA OBSTRUÇÃO DOS RESPIROS EM FERRAMENTAIS DE PRODUÇÃO DE MACHOS DE AREIA.***

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em:

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Wellington Lopes (orientador)

---

Profa. Dra. Elaine Carballo Siqueira Corrêa

---

Prof. Msc. Wanderlei Ferreira de Freitas

---

Eng. Grazielle Gianini Braga Maria

## RESUMO

Os ferramentais que atendem aos requisitos de produção dos parques industriais de fundição são submetidos a esforços diários que demandam propriedades exclusivas e quadros de manutenção para colaborarem com as imposições produtivas. Um dos principais elementos na produção de peças automotivas via fundição por gravidade em Moldes Permanentes é o machos de areia, que cria as barreiras para o vazamento do metal gerando nos vazios internos das peças. Esse machos são produzidos por diferentes formas e composições para corresponderem aos esforços aos quais serão solicitados e por isso exigem equipamentos bem estruturados para a confecção, de forma que os parâmetros de produção devem estar em conformidade para não interromper a cadeia produtiva ou prejudicar na qualidade do produto. As zonas de exaustão de maquinários provedores de macho acumulam materiais que vão se agregando e interrompem o fluxo de fluidos sendo as mesmas projetadas para a finalidade de evacuar uma substância porém servem de escoamento para outras acarretando na obstrução.

Palavras - chave: Fundição, ferramentais, zonas de exaustão, mistura, caracterização

## **ABSTRACT**

The tools that meet the production requirements of foundry industrial parks are subjected to daily efforts that require exclusive properties and maintenance frameworks to meet the production levies. A key element in the production of automotive parts through of gravity casting in permanent molds are sand cores, which create barriers to leak causing the metal parts of the internal voids. That males are produced by different forms and compositions to match the efforts which will be required and therefore require well structured for making equipment, so that the production parameters must conform not to interrupt the supply chain or impair the quality of product. The areas of machinery providers male materials that will accumulate exhaust aggregating and interrupt the flow of fluid being designed for the same purpose of evacuating a substance but serve for other flow resulting in obstruction.

**Keywords:** Casting, tools, exhaust areas, mixing, characterization.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b>	Quadro Inferior de uma caixa de macho.....	24
<b>Figura 2:</b>	Câmara de gasagem e placa extratora de uma caixa de macho.....	25
<b>Figura 3:</b>	Placa de sopro de uma caixa de macho.....	25
<b>Figura 4:</b>	(a) Vista traseira e frontal, respectivamente de respiros utilizados nas caixas de macho para atender aos processos. (b) Respiros montados nas caixas de macho.....	26
<b>Figura 5:</b>	Projeção do respiro no quadro inferior de uma caixa de macho.....	26
<b>Figura 6:</b>	Projeto de uma Caixa De Macho para processo Caixa Quente desenvolvido em software.....	27
<b>Figura 7:</b>	Reação típica do processos que envolvem a reação fenólico uretânica....	34
<b>Figura 8:</b>	Respiros produzidos pela empresa Ventistamp.....	49
<b>Figura 9:</b>	Amostra de respiro, cortada na parte central para melhor visualizar as regiões de aderência da mistura às paredes do respiro. (a) Vista Superior (b) Vista Lateral, respectivamente.....	50
<b>Figura 10:</b>	Máquina utilizada no trabalho para cortar os respiros.....	51
<b>Figura 11:</b>	Objeto cortante utilizado para remoção do pó preto para as análises.....	56
<b>Figura 12:</b>	Material removido a ser analisado no trabalho.....	56
<b>Figura 13:</b>	Difratômetro Marca Shimadzu utilizado no trabalho.....	57
<b>Figura 14:</b>	Espectrômetro Shimadzu IR Prestige – 21 utilizado no trabalho.....	58
<b>Figura 15:</b>	Acessório ATR (Refletância Total Atenuada).....	58
<b>Figura 16:</b>	Equipamento Shimadzu, modelo DTG – 60 H utilizado no trabalho.....	59
<b>Figura 17:</b>	Equipamento Shimadzu, Modelo 720 utilizado no trabalho.....	59
<b>Figura 18:</b>	Difratograma do pó recolhido no respiro.....	61
<b>Figura 19:</b>	Difratograma da amostra de Fenol - Formaldeído.....	62
<b>Figura 20:</b>	Difratograma da Liga Latão Manganês.....	62
<b>Figura 21:</b>	Difratograma da amostra de areia ( sílica ).....	63
<b>Figura 22:</b>	Difratogramas sobrepostos das amostras de Mistura em análise, da liga latão - manganês, do fenol - formaldeído e da areia (sílica).....	64
<b>Figura 23:</b>	Espectrograma de Infravermelho da mistura a ser caracterizada.....	65

<b>Figura 24:</b>	(a) Espectrograma de Infravermelho da amostra Fenol - Formaldeído (b) Espectrograma de Infravermelho da amostra Fenol - Formaldeído, em uma resolução que promova melhor verificação dos picos .....	<b>66</b>
<b>Figura 25:</b>	Espectrograma de Infravermelho da amostra Poli (Metileno Difenil Isocianato ).....	<b>67</b>
<b>Figura 26:</b>	Gráfico de termogravimetria da mistura em análise no trabalho.....	<b>69</b>
<b>Figura 27:</b>	Relação entre os gráficos de termogravimetria TGA e DTA da mistura em análise no trabalho.....	<b>69</b>
<b>Figura 28:</b>	Gráfico de termogravimetria do Fenol - Formaldeído.....	<b>70</b>
<b>Figura 29:</b>	Relação dos gráfico de termogravimetria do Material em Análise e o Fenol - Formaldeído.....	<b>72</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b>	Possíveis materiais com as respectivas fórmulas moleculares e características.....	<b>52</b>
<b>Tabela 2:</b>	Material com a respectiva fórmula molecular e características.....	<b>53</b>
<b>Tabela 3:</b>	Principais características da liga de latão - manganês utilizada.....	<b>53</b>
<b>Tabela 4:</b>	Composição química da liga metálica de latão manganês (SAE 430B , CDA 863) % por peso.....	<b>54</b>
<b>Tabela 5:</b>	Principais características do areia utilizada.....	<b>54</b>
<b>Tabela 6:</b>	Elemento químicos em % por peso, presentes na Areia Nova e na Areia Recuperada.....	<b>55</b>
<b>Tabela 7:</b>	Análise qualitativa e quantitativa dos elementos químicos identificado na mistura do material analisado neste trabalho.....	<b>73</b>



## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1</b>	.....	<b>44</b>
------------------	-------	-----------

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1.</b>	<b>Objetivos Gerais .....</b>	<b>14</b>
<b>2.2.</b>	<b>Objetivos Principais .....</b>	<b>14</b>
<b>3.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>15</b>
<b>3.1.</b>	<b>Materiais metálicos em ferramentas.....</b>	<b>15</b>
<b>3.1.1.</b>	<b>Principais materiais metálicos utilizados em ferramentas.....</b>	<b>15</b>
<b>3.2.</b>	<b>Processos de Fundição.....</b>	<b>20</b>
<b>3.2.1.</b>	<b>Processo de Fundição por Gravidade em Moldes Permanentes .....</b>	<b>21</b>
<b>3.2.2.</b>	<b>Caixas de Macho.....</b>	<b>23</b>
<b>3.3.</b>	<b>Outros Processo de Fundição.....</b>	<b>28</b>
<b>3.3.1.</b>	<b>Fundição em areia verde.....</b>	<b>28</b>
<b>3.3.2.</b>	<b>Fundição em areia seca.....</b>	<b>28</b>
<b>3.3.3.</b>	<b>Fundição em areia com cimento.....</b>	<b>29</b>
<b>3.3.4.</b>	<b>Fundição em areia com casca.....</b>	<b>29</b>
<b>3.3.5.</b>	<b>Fundição à base de cera perdida.....</b>	<b>30</b>
<b>3.3.6.</b>	<b>Fundição em gesso.....</b>	<b>30</b>
<b>3.3.7.</b>	<b>Fundição sob pressão.....</b>	<b>31</b>
<b>3.3.8.</b>	<b>Fundição por centrifugação.....</b>	<b>31</b>
<b>3.4.</b>	<b>Machos de areia.....</b>	<b>32</b>
<b>3.4.1.</b>	<b>Método Caixa Fria.....</b>	<b>32</b>
<b>3.4.2.</b>	<b>Método Caixa Quente.....</b>	<b>34</b>
<b>3.5.</b>	<b>Composição dos Machos.....</b>	<b>35</b>
<b>3.5.1.</b>	<b>Tipos de areia.....</b>	<b>35</b>
<b>3.5.2.</b>	<b>Tipos de resina e aditivos.....</b>	<b>37</b>
<b>3.5.3.</b>	<b>Efeitos da pressão de sopro.....</b>	<b>42</b>
<b>3.5.4.</b>	<b>Efeitos da composição da resina e da mistura.....</b>	<b>42</b>
<b>3.5.4.1</b>	<b>Resistência do macho a frio e a quente.....</b>	<b>42</b>
<b>3.6.</b>	<b>Ferramentas para desenvolvimento e confecção dos machos.....</b>	<b>42</b>
<b>3.6.1.</b>	<b>Misturadoras.....</b>	<b>42</b>
<b>3.6.2.</b>	<b>Sopradoras.....</b>	<b>43</b>

3.6.3.	Sistemas de aquecimento da caixa no processo Caixa - Quente.....	43
3.7.	Caracterização de Materiais.....	43
3.7.1.	Difração de Raio - X.....	43
3.7.2.	Espectroscopia Na Faixa Do Infravermelho.....	45
3.7.3.	Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial.....	46
3.7.4.	Análise da Espectroscopia de Fluorescência por Energia Dispersiva de raios - X .....	47
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
4.1.	Material.....	49
4.2.	Descrição geral do trabalho.....	55
4.3.	Caracterização Dos Materiais.....	56
4.3.1.	Caracterização Estrutural.....	57
4.3.2.	Espectroscopia Na Faixa Do Infravermelho.....	57
4.3.3.	Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial.....	58
4.3.4.	Espectroscopia de Fluorescência por Energia Dispersiva de raios X.....	59
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
5.1.	Caracterização Estrutural.....	61
5.2.	Caracterização dos Grupos Funcionais.....	65
5.3.	Análise Térmica.....	68
5.4.	Análise da Espectroscopia de Fluorescência por Energia Dispersiva de raios X.....	72
6.	CONCLUSÕES.....	74
	REFERÊNCIAS.....	76

## 1. INTRODUÇÃO

Os meios industriais vivenciam diferentes tipos de problemas que envolvem as escalas macro e micro estruturais das suas cadeias produtivas. Geralmente os níveis de otimização dos processos já se encontram nos limites operacionais não havendo meios padronizados que sejam alcançados para atingir os objetivos traçados pelas empresas, sempre visando produções intensas com qualidade e o menor número possível de refugos. Apesar de estarem bem equipados, no que diz respeito à análises diárias submetidas a seus laboratórios, estes meios industriais não possuem aparato suficiente nem grupos organizados que se dediquem à questões que fujam dos cronogramas rotineiros.

A indústria de fundição de metais atende às diferentes tipos de setores, sendo o automobilístico um dos mais importantes na área. A fundição de componentes de automóveis vem buscando novas linhas de desenvolvimento e estudos para atualizar e otimizar questões que envolvam os processos desde a escolha de areias para a confecção dos machos ou diferentes materiais para compor as ferramentas de produção até a estrutura alcançada no produto final. Dentre os diversos problemas vivenciados nos meios de produção e que algumas vezes são tratados de maneira secundária, as matrizes de confecção de machos, conhecidas como macharias, merecem direcionamentos que possibilitem novos testes para alcançar melhores resultados.

As macharias são compostas por diferentes ferramentas para atender aos processos de criação dos machos de areia. Essas ferramentas são elaboradas utilizando materiais selecionados para os tipos de esforços mecânicos ou ataques químicos aos quais serão submetidas nos ciclos de trabalho, em muitas das vezes, intermitentes com horas programadas para manutenções devido à demandas impostas pela produção. E são essas situações que apresentam os pontos de pesquisa e as questões a serem desenvolvidas, porque apesar de serem projetados para as incessantes maratonas de trabalho o ferramental promove respostas diferentes às situações impostas e essas adversidades afetam o planejamento de uma produção.

Um dos principais equipamentos para os processos de criação de machos de areia é a caixa de macho. Geralmente composta de diferentes materiais metálicos, o bom funcionamento desse equipamento é crucial para o andamento de uma indústria de fundição, pois sem produção de machos e a utilização de parâmetros incorretos no processo podem vir a interromper as produções que serão entregues aos clientes. As zona de exaustão desses equipamentos são

projetadas para estarem desobstruídas, aceitando níveis razoáveis de material não fluido. Caso estejam fechadas para fluxo constante de ar e gases oriundos das reações de polimerização, essas regiões devem receber manutenção, com a parada de máquinas e interrupção de um planejamento de produção para desobstrução e troca dos "respiros".

Desde os primórdios da fundição com a utilização de técnicas que empregam areias, resinas e aditivos para confecção de machos em caixas, utilizando parâmetros do processo Caixa Quente principalmente, são experimentadas situações em que se varia a proporções de material para a criação do macho, sem controlar outras variáveis que cronicamente oferecem perdas na cadeia produtiva. Com isso, material é acumulado em regiões que não são próprias para ele e esses problemas são contornados muitas vezes por caminhos maiores, os quais poderiam ser simplificados por ajustes no processo ou no projeto.

As técnicas de caracterização com maior aprimoramento, geralmente mais acessíveis nos meios acadêmicos, possibilitam níveis de identificação mais eficazes e superiores ao que se pode obter nos meios industriais. A informação proveniente desses ensaios é capaz de fornecer uma idéia do material em análise, a níveis quantitativos, obtendo dados que serão utilizados nos parâmetros estatísticos que levaram a avaliações precisas. Além disso, as técnicas disponibilizam dados que garantem níveis qualitativos nas análises, contribuindo para a caracterização de uma mistura, na qual não se sabe ao certo a composição . Todas essas ferramentas colaboram com a avaliação de resíduos gerados em diferentes condições e permitem levantar informações sobre a origem de materiais que não estão de acordo com os parâmetros de algum processo.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Caracterização das várias misturas que obstruem e estão presentes em ferramentais de produção de machos para atender à fundição sob gravidade em moldes permanentes. Levantar hipóteses a partir dos resultados quanto à melhores medidas de contenção.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Caracterizar o material retirado dos respiros (agregado obstrutivo);
- Caracterizar amostras disponíveis dos materiais que possam fazer parte do agregado obstrutivo, de modo isolado e em seguida, comparar com os resultados da caracterização do material coletado dos respiros;
- Caracterizar o material usado para a fabricação do respiro de modo a avaliar se o mesmo ou parte deste faz parte do resíduo coletado dos respiros.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. Materiais metálicos em Ferramentas**

A Idade do Ferro é tomada como tendo iniciado ao final da Era do Bronze, prosseguindo até o início da dominação da Civilização Romana (1.200 a 586 A.C.). O período compreendido entre o fim da Idade do Ferro (586 A.C.) até o fim do último período Islâmico ou início da Era Moderna (1918 D.C.) foi um período que se caracterizou, em sua maior parte, por um declínio no progresso tecnológico, sobretudo no Ocidente. Em parte, isso se deve ao obscurantismo causado pelo crescimento do pensamento e comportamento religiosos. Mas, as batalhas decorrentes da expansão dos povos movidos pela necessidade de impor seu poder, sua religião e sua cultura levaram ao adensamento populacional em locais. Cada nova mudança de comportamento correspondiam ao domínio e ao uso de uma nova matéria - prima e aqueles mais eficientes nesse aspecto preponderavam sobre os outros, principalmente, porque, desde sempre, as matérias-primas novas se destinavam em primeiro lugar para fins bélicos e só depois assumiam um aspecto doméstico ou caseiro( NAVARRO, 2006 ).

A busca pelo desenvolvimento de novos materiais conferiu às ferramentas, destaque a partir do séc.XVII com os processos de fabricação do Ferro e da Siderurgia do Aço, onde o Aço por suas propriedades ganhou vantagem sobre os outros materiais utilizados na época. Os efetivos estudos voltados para o desenvolvimento de novas composições de materiais para ferramentas deram-se a partir do séc.XIX, a partir de 1900, com a descoberta do Aço Rápido pelo Americano F W Taylor se deu o ponto de alavancagem dos avanços tecnológicos nos materiais utilizados na fabricação de ferramentas.

##### **3.1.1. Principais materiais metálicos utilizados em ferramentas**

Apesar da grande variedade de metais existentes, a maioria não é empregada em estado puro, mas em ligas com propriedades alteradas em relação ao material inicial, o que visa, entre outras coisas, a reduzir os custos de produção. As indústrias automobilísticas, aeronáuticas, navais, bélicas e de construção civil são as principais responsáveis pelo consumo de metal em grande escala. São também representativos os setores de eletrônica e comunicações, cujo consumo de metal, apesar de quantitativamente inferior, tem importância capital para a economia contemporânea. Ligas metálicas são materiais de propriedade semelhantes às dos

metais e que contêm pelo menos um metal em sua composição. Há ligas formadas somente de metais e outras formadas de metais e semimetais (boro, silício, arsênio, antimônio) e de metais e não-metais (carbono, fósforo). É interessante constatar que as ligas possuem propriedades diferentes dos elementos que as originam. Algumas propriedades são tais como diminuição ou aumento do ponto de fusão, aumento da dureza, aumento da resistência mecânica (CALLISTER, 2011).

### **3.1.1.1. Aço e suas ligas**

O aço é uma liga de natureza relativamente complexa e sua definição não é simples, visto que, a rigor, os aços comerciais não são ligas binárias. De fato, apesar dos seus principais elementos de liga serem o ferro e o carbono, eles contêm sempre outros elementos secundários, presentes devido aos processos de fabricação. Nestas condições, podemos definir o aço como sendo uma liga Ferro-Carbono, contendo geralmente de 0,008% até aproximadamente 2,11% de carbono, além de certos elementos secundários (como Silício, Manganês, Fósforo e Enxofre), presentes devido aos processos de fabricação (PANNONI, 1991).

A definição de aço proposta permite uma distinção entre os aços carbono comuns e os aços ligados:

- Aço - carbono são ligas de Ferro-Carbono contendo geralmente de 0,008% até 2,11% de carbono, além de certos elementos residuais resultantes dos processos de fabricação;
- Aço - liga são os aços carbono que contêm outros elementos de liga, ou apresenta os elementos residuais em teores acima dos que são considerados normais.

- **Aços rápidos**

Desenvolvido para aplicação de usinagem em elevadas velocidades. São indicados para a fabricação de ferramentas de corte tais como brocas, fresas, machos e brochas e também ferramentas para conformação a frio como matrizes de estampagem, corte e repuxo, punções, calibradores e rolos laminadores de roscas. Uma de suas mais importantes propriedades é que sua dureza não se altera com o aumento da temperatura pelo atrito durante o trabalho, ou seja, pode aquecer até 550°C por longos tempos sem perder dureza e sem alterações dos ângulos de corte (PANNONI, 1991; CALLISTER, 2011).



- **Aços Ferramenta para Conformação a quente**

Indicado para utilização em operações de puncionamento, cisalhamento e forjamento de metais em temperaturas elevadas, condições de pressão e abrasão. São identificados como aço H, no sistema de classificação. São divididos em três subgrupos: ao cromo (entre H10 e H19), ao tungstênio (de H21 a H26) e ao molibdênio (de H42 e H43). Aplicação: os aços ao cromo são utilizados em aplicações de transformações mecânicas a temperaturas elevadas. Os aços ao tungstênio são empregados como mandris ou matrizes de extrusão para aplicações de alta temperatura, como na extrusão de ligas de cobre, ligas de níquel e aço (PANNONI, 1991).

- **Aços ferramenta para conformação a frio**

Esse aço se restringe a aplicações que não envolvam aquecimentos repetidos ou prolongados em faixas de temperatura de 205° a 260° C. Isso porque não contém elementos de liga necessários para resistência à deformação a quente. São divididos em três grupos: aços temperáveis ao ar (grupo A), alto-carbono e alto-cromo (grupo D) e temperáveis em óleo (grupo O). Aplicação: os do grupo A são aplicados na produção de facas de cisalhamento, punções, corte de chapas para estampagem e matrizes para aparar. Os do grupo D são aplicados em ferramentas de forjamento, rolos de laminação de rosca, estampagem profunda, moldes de tijolo, calibres, operações de brunimento, rolos e facas para corte de tiras. Os do grupo O são utilizados em matrizes e punções para corte de chapas para estampagem, rebarbação, trefilação, flangeamento e forjamento (PANNONI, 1991).

### **3.1.1.2. Cobre e suas ligas**

O cobre e as ligas à base de cobre, que possuem uma combinação desejável de propriedades físicas, têm sido utilizados em uma grande variedade de aplicações desde a Antiguidade. Possuindo uma estrutura cristalina cúbica de faces centradas para a fase  $\alpha$  e uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado para a fase  $\beta$ , com um ponto de fusão de 1084,5 °C e peso específico é 8,93 g/cm<sup>3</sup>. O cobre pode ser utilizado tanto na forma pura como combinado com outros metais formando ligas. Suas principais propriedades são: baixa dureza, alta ductilidade, alta condutibilidade térmica, alta condutibilidade elétrica, fácil soldabilidade, boa resistência à corrosão, etc (CALLISTER, 2011). Este metal possui inúmeras impurezas decorrentes do processo de desoxidação do minério que o constitui. Estas impurezas (Fe, Al, P, Ni, Sn, e outras) alteram as propriedades do cobre, diminuindo suas condutividades

térmicas e elétricas e aumentando sua dureza e resistência mecânica. O cobre, quando combinado com outros metais forma inúmeras ligas, sendo que as principais são os bronzes, latão e cupro níquel.

A designação do cobre segue normas da "Cooper Development Association", sendo dividida em ligas trabalhadas e ligas fundidas. As ligas trabalhadas são designadas por caracteres alfanuméricos variando de C100 a C 799, enquanto que as fundidas variam de C800 a C900.

- **Latões**

A solubilidade máxima do zinco no cobre ocorre a 456°C, chegando a 39%. Na temperatura ambiente o cobre dissolve até 30% de zinco.

Tendo como base o diagrama de fases se pode dividir os latões em dois grandes grupos :

- Latões -  $\alpha$ : solução sólida  $\alpha$  com até 35% de zinco.
- Latões -  $\alpha + \beta$ : Mistura de fases  $\alpha$  e  $\beta$  com mais de 35% de zinco da liga.

As aplicações do latão abrangem os campos mais diversos, desde armamento, passando pela ornamentação, até tubos de condensador e terminais elétricos (CALLISTER, 2011).

- **- Bronzes**

São ligas de cobre com adições de estanho, sendo este elemento o principal responsável pelo endurecimento por solução sólida. Para melhorar as características de fundição destas ligas e para desoxidar adiciona-se fósforo, assim a liga é denominada de bronze ao fósforo.

As ligas Cu-Sn apresentam menor ductilidade que os latões, entretanto possuem dureza consideravelmente maior. A solubilidade do estanho no cobre decresce consideravelmente com o decréscimo da temperatura. Ligas com até 10% de Sn são denominadas  $\alpha$  (CALLISTER, 2011).

### 3.1.1.3. Titânio e suas ligas

O titânio e suas ligas são materiais metálicos, relativamente novos na engenharia com baixa densidade (4,51 g/cm<sup>3</sup>), pertencente portanto a família de ligas leves. A temperatura de fusão do titânio puro é bastante elevada (1668°C). A excelente relação resistência / peso associada com a resistência a corrosão tornam o titânio de grande utilização para diversas aplicações críticas. A resistência a corrosão do titânio deve-se a formação de um filme estável de TiO<sub>2</sub>.

A estrutura cristalina do titânio em temperatura ambiente é hexagonal compacta (alfa). A 885°C ocorre a transformação para estrutura cúbica de corpo centrado(beta). A microestrutura do titânio não ligado recozido é alfa acicular, a presença desta microestrutura indica que o material foi aquecido a temperatura acima de beta. A microestrutura alfa equiaxial só pode ser produzida por recristalização do material.

Em titânio não ligado, não é possível reter a estrutura beta em baixas temperaturas, porém com adições de elementos estabilizadores de beta, como o ferro, isto pode ser conseguido (CALLISTER, 2011).

#### **3.1.1.4. Alumínio e suas ligas**

O alumínio é um metal de pequena resistência mecânica. A resistência à tração do Al puro é de apenas 6 kg/mm<sup>2</sup> em média, já o alumínio comercial tem resistência à tração em torno de 9 a 14 kg/mm<sup>2</sup>. As impurezas metálicas presentes no alumínio comercial aumentam sua resistência à tração em até 50 %. No estado recozido esta resistência, é de um terço do cobre recozido e um quinto do aço doce. Os principais elementos químicos das ligas de alumínio incluem combinações dos seguintes elementos: Cobre (Cu); Magnésio (Mg); Silício (Si); Manganês (Mn) e Zinco (Zn).

##### **3.1.1.4.1. Funções dos Elementos na liga de alumínio**

- **Silício:** elemento mais utilizado nas ligas de alumínio fundidas, seu teor varia de 12 a 13%. Este elemento aumenta a fluidez, reduz a concentração externa, melhora a estanqueidade (menor porosidade) no produto fundido, reduz o coeficiente de expansão e melhora a soldabilidade.

- **Cobre:** É um dos principais elementos endurecedores em ligas de alumínio fundidas. Aumenta a resistência nas ligas tratadas e não tratadas termicamente. A solubilidade do cobre no alumínio é bastante elevada em altas temperaturas e apenas ligeiramente solúvel a temperatura ambiente.

Esta característica torna a liga termicamente tratável e melhora as propriedades mecânicas.

- **Magnésio:** De modo semelhante ao cobre, tem características de solubilidade sólida que permite a liga ser tratada termicamente.

De modo geral, adições de magnésio aumentam a resistência mecânica e a ductilidade. Também melhoram a resistência a corrosão e a usinabilidade.

- **Titânio:** Nas ligas de fundição é utilizado como refinador de grão em teores variando de 0,05 a 0,20%. Também aumenta a resistência à tração e a ductilidade.
- **Ferro:** Algumas vezes é adicionado para diminuir a contração. Agem como refinadores de grão, com exceção nas ligas fundidas em areia. Nas ligas fundidas sob pressão diminui o agarramento ao molde. O teor de ferro deve ser controlado entre 0,15% e 1,2%.
- **Manganês:** Atua como refinador de grão para reduzir a contração. Em combinação com o ferro o manganês deve ser controlado, pois pode haver a formação de partículas do constituinte primário, ocasionando redução na resistência.
- **Cromo:** Primeiramente é utilizado como refinador de grão. Em certas ligas como Al- Zn- Mg é utilizado para diminuir trincas de tensão e corrosão sob tensão. Pode ser utilizado para melhorar a resistência em temperaturas elevadas.
- **Níquel:** Melhora a estabilidade dimensional e aumenta a resistência em altas temperaturas.
- **Zinco:** Não deve ser utilizado em grandes quantidades, pois torna a liga frágil a quente e produz alta contração. Quando combinado com o magnésio aumenta a resistência ao impacto, melhora a resistência à tração e a ductilidade. Pequenas quantidades deste elemento melhoram a usinabilidade.

### 3.2. Processo de Fundição

O processo de fundição atravessa séculos sendo conhecido desde 5000 a.C., quando já se faziam objetos em cobre fundido por meio de moldes em pedra lascada . Uma razão plausível para que o cobre tenha sido o primeiro metal fundido pelo homem, de forma não acidental, é o seu baixo ponto de fusão. Ao longo da Idade do Bronze, com início em torno de 3300 a.C., as técnicas de fundição evoluíram. A adição de estanho ou arsênio ao cobre formou a nova liga conhecida como bronze, o que aumentou a dureza do metal e permitiu ao homem produzir armas e armaduras de alta resistência. Entretanto, por muito tempo, materiais em bronze eram considerados artigos de luxo, de modo que seu uso não era estendido a soldados ou plebeus. Naquela época, o processo em “cera perdida” já era conhecido na China e na Mesopotâmia.

No Brasil, a produção em quantidade de ferro gusa deu-se na segunda guerra mundial (1938-45), quando foi criada a Companhia Siderúrgica Nacional com o primeiro alto-forno, como incentivo norte-americano ao apoio de Getúlio Vargas pró aliados. Hoje conta com grande parque industrial que busca constante desenvolvimento frente à concorrência internacional. A fundição se destaca, não só por ser um dos processos mais antigos, mas também porque é um

dos mais versáteis, principalmente quando se considera os diferentes formatos e tamanhos das peças que se pode produzir por esse processo.

O processo de fundição consiste basicamente na fabricação de peças metálicas, no qual, a partir do vazamento de metal no estado líquido, haverá preenchimento das cavidades de um molde, seja por ação da gravidade ou equipamento que promoverá pressões de preenchimento. Ele pode ser empregado com os mais variados tipos de ligas metálicas, desde que elas apresentem as propriedades adequadas a esse processo, como por exemplo, temperatura de fusão e fluidez. Existem vários métodos de fundição, como por exemplo: fundição por coquilha, fundição por injeção, fundição sob pressão, fundição por centrifugação, fundição contínua e fundição de precisão (CALLISTER, 2011).

### **3.2.1. Processo de Fundição por Gravidade em Moldes Permanentes**

Geralmente compõe - se de um sistema onde o metal fundido é vazado em cavidades ou formas de metal maciço não aderente à liga fundida e a gravidade será encarregada de promover o preenchimento das regiões propostas. Na fundição por gravidade, como o molde também é impermeável, as dificuldades de saída do ar na hora do vazamento também existem, a pressão menor permite que se trabalhe com recursos diferentes das bolsas, tais como respiros e ajustes na linha de apartação do molde, controle da velocidade de vazamento, inclinação do molde, etc. Com os devidos controles e ajustes pode-se ter uma alimentação sem turbulência, com menos oxidação do metal e menos inclusões. Nos processos com moldes permanentes, o molde, também chamado de coquilha, é confeccionado em material metálico possuindo uma vida útil que depende do material a ser vazado e da temperatura de vazamento da liga (SILVA, 2009).

Os moldes permanentes devem ser projetados de maneira que a introdução de outros moldes denominados semi permanentes, na parte interna, tenham compatibilidade entre os materiais que foram fabricados e suas propriedades. A utilização de um macho de areia ou de madeira, são exemplos que demandam essa pré avaliação, para se apurar o tipo de contração desses materiais e a condutividade térmica.

Dependendo do material utilizado, a alta condutibilidade térmica permite um resfriamento rápido do fundido, proporcionando o surgimento de granulações mais refinadas na estrutura da peça fundida, com a conseqüente melhora de suas propriedades mecânicas. Por este motivo, peças fabricadas por fundição que necessitem de seções com elevada resistência

mecânica podem ser produzidas através de moldes mistos, ou seja, moldes produzidos por outros processos e com seções coquilhadas em regiões onde se deseja ter uma resistência mecânica mais elevada.

As máquinas coquilhadeiras apresentam um custo bastante inferior às máquinas de injeção, além de serem mais versáteis. O processo em coquilha permite o uso de machos metálicos (acionados por pistões ou cremalheiras) ou machos em areia. O processo de vazamento por gravidade introduz dois problemas: a turbulência no canal de descida e falta de pressão para garantir a alimentação, particularmente em ligas de solidificação pastosa. As ligas mais usadas em coquilha são: 319, 355, 356, 359 360 380 e 413 (SILVA,2009 ; SOARES, 2000 ; NEMAK 2009).

As vantagens de se utilizar o processo de fundição por gravidade em moldes permanentes são os bons acabamentos superficiais, a possibilidade de definir estreitas tolerâncias dimensionais, melhora nas propriedades mecânicas quando comparadas a outros processos de fundição.

Algumas das desvantagens podem ser alto custo do molde, processo limitado a peças de tamanho relativamente pequeno ou médio, excessivamente oneroso para séries pequenas, nem todas as ligas podem ser fundidas em moldes permanentes e as peças de geometria complexa dificultam o projeto do molde e a extração da peça fundida de seu interior (SILVA,2009).

Tendo em vista que as peças por gravidade podem ser mais espessas, a solidificação leva mais tempo e há a possibilidade de aparecerem defeitos e o tamanho de grão é maior. Por isso o tratamento do banho líquido deve ser feito com alguns cuidados especiais com a alimentação sem turbulência, com menos oxidação do metal e menos inclusões (NEMAK, 2012).

### **3.2.2. Caixas de Macho**

As caixas de macho são equipamentos responsáveis pela produção de diferentes tipos de machos de areia, que irão definir as partes internas do material fundido. As caixas são feitas de metal como o aço e ferro fundido geralmente, buscando se bom acabamento e a durabilidade. O tempo de vida dos mesmos depende do material, da complexidade e do cuidado no armazenamento e manuseio (FUNDIÇÃO TUPY,1990) .Nas figuras 1 a 4 são mostradas partes de um tipo de caixa de macho para processos específicos de confecção de machos e nas figuras 5 e 6 projeto do componente da caixa de macho específica e caixa de macho completamente projetada em software.

As caixas de moldagem têm tamanhos variados e a forma de se aumentar o rendimento metálico é colocar numa caixa o maior número possível de modelos. Com isto se economiza areia e metal já que um canal de alimentação servirá a várias peças. Assim quando se diz que um modelo dá origem a uma peça, entenda-se que normalmente se está pensando num conjunto de modelos que darão origem a um molde e, assim, a várias peças. O dimensionamento deve considerar que haverá contração e a forma mais simples de fazer isto é empregar réguas métricas corrigidas, uma para cada tipo de metal, supondo que a contração seja linear (na verdade é volumétrica e depende de diversos fatores como temperatura do metal, restrição à contração, etc.). Isto, a princípio, não garante que as dimensões finais da peça estarão dentro das especificações de projeto (SOARES,2000).

São definidas as melhores condições para o sopro, a gasagem e a ventilação (respiros) do ferramental por meio de estudos de ferramentas e cálculos específicos, fazendo com o seu projeto garanta qualidade na compactação da areia e tempos de ciclos reduzidos já nos primeiros sopros (NEMAK,2009). Com base na análise do cenário produtivo e da geometria do macho e do molde, estudam-se os possíveis pontos de sopro com seus respectivos vetores, que indicarão a direção, os pontos de intersecção e as fases iniciais e finais da compactação da areia, a fim de prever possíveis regiões de ameaça. Em seguida é feita o dimensionamento dos bicos ou rasgos de sopros, considerando os cálculos objetivos previamente definidos (SOARES, 2000; FUNDIÇÃO TUPY, 1990).

O projeto das caixas deverá conter todas as partes necessárias para o bom funcionamento da mesma como; carrinho, placas extratoras inferiores e superiores, quadros inferiores e superiores, placa de gasagem, placas de sopro da areia, coletor de gás e garfo de retirada dos machos (NEMAK, 2009). Um importante componente das caixas de macho que atendem aos processos Caixa Quente e Caixa Fria é o respiro,visto nas figuras 4a e 4b e projetado em software na figura 5. O respiro é uma ferramenta, geralmente feita de ligas metálicas, instalada na parte final de canais para saída de ar e de gases oriundos das reações entre as resinas, aditivos, catalisadores e a areia. Todos os furos de respiro devem ter passagem livre em linha reta através de toda espessura da caixa ou da tampa, para permitir o escape de ar, bem como areia fina e drenagem de resina.

**Figura 1 - Quadro Inferior de uma caixa de macho.**



Fonte: Nematik Alumínio Brasil.

**Figura 2 - Câmara de gasagem e placa extratora de uma caixa de macho.**



Fonte: Nematik Alumínio Brasil.



**Figura 3 - Placa de sopro de uma caixa de macho.**



Fonte: Nematik Alumínio Brasil.

**Figura 4 - (a) Vista traseira e frontal, respectivamente de respiros utilizados nas caixas de macho para atender aos processos.**



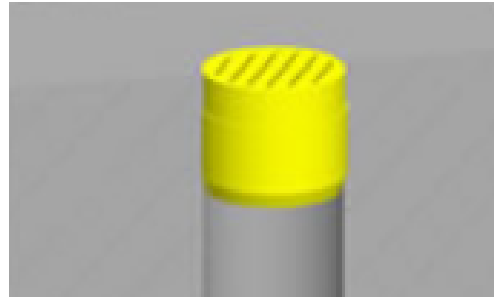
Fonte: Nematik Alumínio Brasil.

**Figura 4 -(b) Respiros montados nas caixas de macho.**



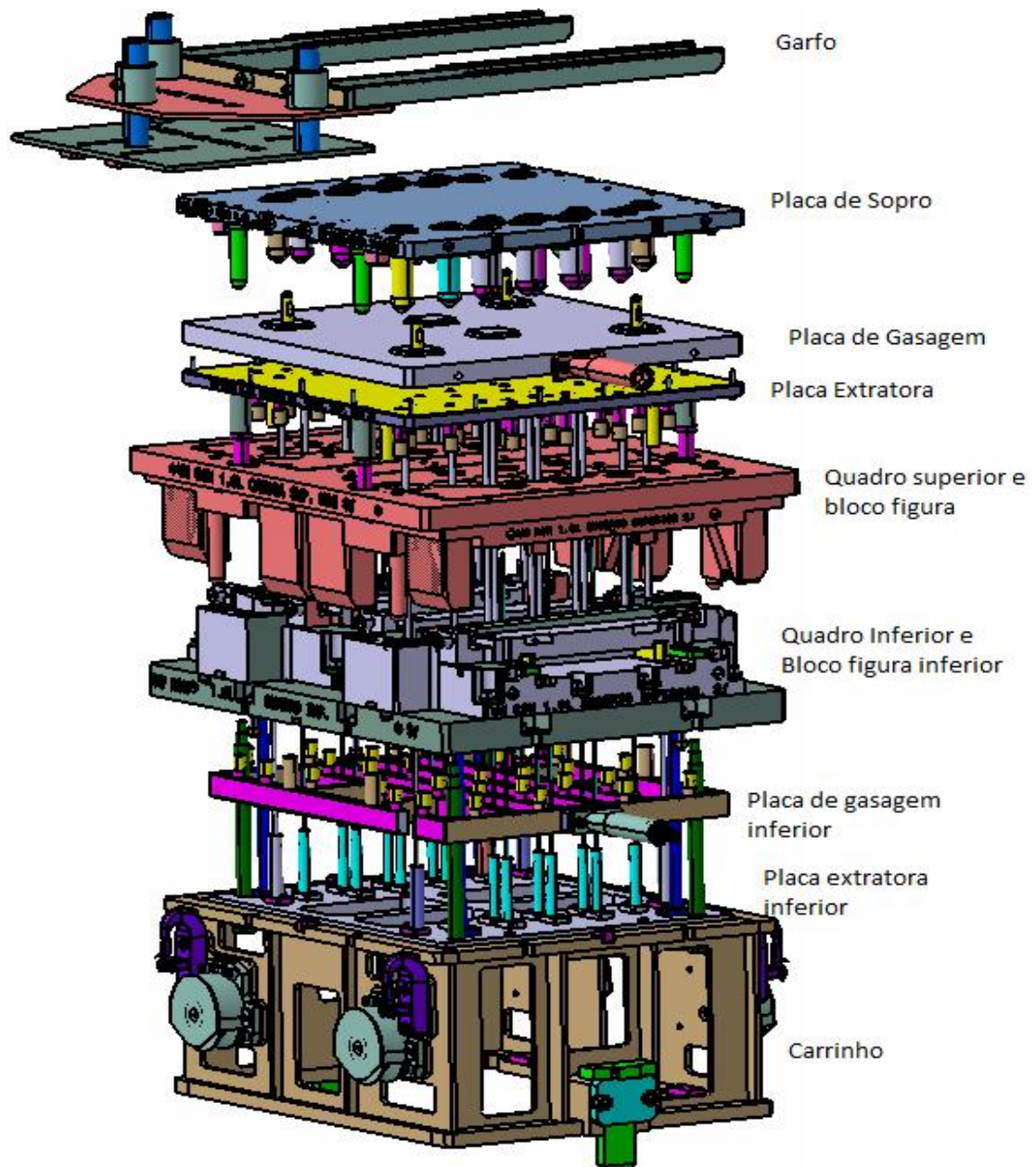
Fonte: Nematik Alumínio Brasil.

Figura 5 - Projeção do respiro no quadro inferior de uma caixa de macho.



Fonte: Grupo Ventistamp.

Figura 6 - Projeto de uma Caixa De Macho para processo Caixa Quente desenvolvido em software.



Fonte: Nematik Alumínio Brasil.

### **3.3. Outros Processos de Fundição.**

#### **3.3.1. Fundição em areia verde.**

O processo de fundição em areia verde é considerado o mais simples e o de menor custo, sendo também o mais utilizado. A areia de fundição é composta de uma mistura de aproximadamente 75% de areia sílica, 20% de argila e 5% de água (composição média – varia conforme o tipo de areia e da argila utilizada). A mistura recebe o nome de “areia verde” porque mantém sua umidade original, não sendo necessária sua secagem em estufas. Os componentes da areia de fundição são misturados secos com o auxílio de misturadores, seguindo-se da adição, aos poucos, de água até a completa homogeneização da mistura (SILVA, 2009).

A moldagem é realizada manualmente, com soquetes, ou mecanicamente, com auxílio de máquinas de compressão, impacto, vibração ou projeção centrífuga. A areia utilizada pode ser reaproveitada, chegando-se a obter índices de recuperação da ordem de 98%. Os moldes em areia verde se prestam à fundição de metais ferrosos e não ferrosos com rapidez e economia, adequando-se à produção em série. As vantagens de se utilizar o processo de fundição por gravidade com machos confeccionados com areia verde são o baixo custo, não requer o uso de equipamentos especiais, o fato de areias naturais ou sintéticas poderem ser utilizadas, com o mínimo acréscimo de aditivos, a areia pode ser recuperada e a fácil desmoldagem. As desvantagens de se utilizar o processo de fundição por gravidade com machos confeccionados com areia verde são as limitações oferecidas às grandes peças devido às limitações de resistência mecânica do molde, acabamento superficial limitado, limitações quanto às tolerâncias dimensionais e as incrustações de areia na superfície das peças (MORO, 2007 ; AURAS, 2007).

#### **3.3.2. Fundição em areia seca**

O processo é composto por uma mistura de areias sintéticas ou semi sintéticas e aglomerantes orgânicos ou inorgânicos. O processo de conformação dos moldes é bem semelhante ao processo em areia verde. Os moldes depois de conformados são secos em estufas submetidas temperaturas entre 150°C e 300°C, ou queimados com maçaricos de forma a consolidar a resistência mecânica do molde. A superfície do molde que irá entrar em contato com o metal fundido pode, eventualmente, ser protegida com tinta refratária para um melhor acabamento.

Devido à maior resistência mecânica dos moldes, este processo é adequado à fundição de peças de grandes dimensões e peso elevado. Os moldes em areia seca permitem ainda um melhor acabamento superficial, além de serem mais permeáveis que os moldes em areia verde, devido à ausência da umidade residual. O processo de secagem produz ainda moldes com melhor estabilidade dimensional, proporcionando a obtenção de peças com melhores tolerâncias. Ao contrário do processo com areia verde, a areia neste caso não é reutilizável (SILVA, 2009).

### **3.3.3. Fundição em areia com cimento**

O processo basicamente consiste em uma mistura de areia sílica, cimento *portlan* de água como areia de fundição. Os moldes feitos com esta mistura passam por um processo de secagem sem que seja necessária a utilização de fornos ou estufas (o calor liberado pela reação exotérmica do cimento e água é o suficiente para a secagem do molde). O molde resultante apresenta elevada resistência mecânica, prestando-se à fundição de peças grandes e pesadas. Entretanto, devido à natureza do aglomerante, a desmoldagem é dificultada, além do que a areia não é reutilizável. Outra desvantagem é o custo da mistura, o qual é relativamente maior comparando-se aos outros processos de fundição em areia (SILVA, 2009).

### **3.3.4. Fundição em casca**

Neste processo, o molde é confeccionado a partir de uma mistura de areia com uma resina termofixa polimerizável a quente, na proporção de 3% a 10% em peso. O modelo confeccionado em material metálico é envolvido pela mistura e aquecido entre 177°C e 260°C de forma a polimerizar a resina. O conjunto molde e modelo são levados a uma estufa para o processo de cura a cerca de 350°C. O resultado é uma casca fina e rígida. Dependendo do tempo de aquecimento do modelo (de 15 a 60 segundos) pode-se obter cascas com espessuras de 5mm a 10mm. A outra metade do molde é executada de modo semelhante, sendo as duas partes coladas de forma a se obter o molde final (SILVA, 2009).

No caso da necessidade de utilização de machos, as duas partes (com os machos posicionados) são fechadas com grampos ou colados após o correto posicionamento dos machos. As vantagens de se utilizar o processo de fundição em casca é a boa precisão dimensional devido à alta rigidez da casca e o fato de poder empregar areia com granulometria refinada (melhor acabamento) sem prejuízo da permeabilidade devido à

pequena espessura da casca. As desvantagens de se utilizar o processo de fundição em casca é alto custo com os componentes do processo, o fato das dimensões das peças serem limitadas quando comparadas às produzidas por fundição em areia e a mistura da areia de fundição é de difícil manuseio e armazenamento.

### **3.3.5. Fundição à base de cera perdida**

Neste processo os modelos são confeccionados em cera ou material termoplástico, através da injeção destes materiais em matrizes próprias. Os modelos são então montados ao redor de um canal central (confeccionado com o mesmo material do modelo), formando uma “árvore de modelos”. A “árvore de modelos” é banhada em uma lama refratária é constituída a partir de gesso, pó de sílica ou pó de zircônia, sendo logo depois recoberta por uma camada de areia. O molde então é aquecido de forma a consolidar a sua resistência mecânica e eliminação da umidade. No aquecimento, os modelos e os canais são derretidos e deixam o molde, podendo o material ser posteriormente reaproveitado. Seguem-se então os processos de vazamento do metal líquido, desmoldagem e corte dos canais.

As vantagens de se utilizar o processo de fundição por cera perdida é a produção em série de peças com geometrias complexas e o acabamento melhor que no processo de fundição em casca. As desvantagens de se utilizar o processo de fundição por cera perdida é o custo do molde (matriz) para a confecção dos modelos em cera ou termoplástico e a relação entre o peso das peças e o peso do canal geralmente é baixa (MORO, 2007 ; AURAS, 2007).

### **3.3.6. Fundição em gesso**

A fundição em gesso é um processo bastante antigo, utilizado aproximadamente 4.000 anos pelos chineses, e utiliza-se de moldes em gesso para a fundição de metais não ferrosos. Este processo apresenta bom acabamento e boa precisão dimensional, porém a baixa permeabilidade do gesso dificulta o escape dos gases gerados na solidificação. Em função desta desvantagem, foram criadas as seguintes variantes do processo que define, o Antioch como os moldes em gesso são levados à um forno autoclave com vapor a temperatura elevada, de forma a se obter um material poroso. Quanto ao gesso esponjoso é um processo, no qual porosidade do material é obtida com a adição de detergentes à mistura para a retenção de ar (SILVA, 2009).

### **3.3.7. Fundição sob pressão**

O processo de injeção de metal sob pressão e o de injeção de polímeros são similares, mas devido ao desgaste acentuado das matrizes metálicas, a injeção de metais fica restrita aos não-ferrosos de baixo ponto de fusão, principalmente ligas de alumínio e ligas de zinco. O acabamento das peças é excelente e o limite de peso é dado pela capacidade de fechamento da máquina que opera hidraulicamente. Em máquinas do tipo câmara quente (mais empregadas para ligas de zinco) opera-se com pressões da ordem de 3 a 30 MPa, obtendo-se de 7 a 10 injeções/min. Como cada matriz costuma ser do tipo multi-cavidades isto gera uma elevada produtividade. O alto custo da matriz metálica viabiliza esse processo somente para lotes superiores a 5000 peças, sendo que uma matriz fabricada num aço resistente ao calor tem durabilidade de 100.000 ou mais injeções (SOARES, 2000 ; NEMAK 2009).

A injeção horizontal geralmente é utilizada com ligas de alumínio ou de cobre. Peças produzidas por esse processo possuem paredes finas, apresentando excelente acabamento e boa tolerância dimensional. As principais vantagens de fundição sob pressão são a obtenção de peças com maior resistência mecânica do que as fundidas em areia, a produção de peças com formas mais complexas, as tolerâncias dimensionais mais estreitas e a alta capacidade de produção (NEMAK, 2009).

### **3.3.8. Fundição por centrifugação**

Este processo consiste no vazamento de metal líquido num molde submetido a um movimento de rotação, o qual imprime ao metal líquido uma força centrífuga a qual projeta o metal líquido de encontro às paredes do molde. Uma das principais aplicações consiste na fabricação de tubos de ferro fundido para linhas de suprimento de água. Neste caso, o equipamento empregado consiste de um molde metálico cilíndrico montado sobre roletes de forma a ser submetido a um movimento de rotação. O cilindro é envolto por uma camisa d'água, a qual proporciona o seu resfriamento (SILVA, 2009).

O metal líquido é vazado no interior do molde através de uma calha, alimentada por uma panela de fundição. À medida que o metal líquido é vazado, o molde em rotação é deslocado longitudinalmente em relação á calha, fazendo com que o metal líquido sofra a ação da força centrífuga, sendo projetado de encontro à paredes do molde cilíndrico até a sua solidificação.

### 3.4. Machos de areia

Machos de areia são componentes removíveis do molde que tem a finalidade de formar os vazios, furos e reentrâncias que se quer obter na peça vazada, sendo confeccionado a partir de uma mistura entre resinas com respectivos aditivos e catalisadores. Estas misturas geralmente apresentam diferentes composições para atender propriedades distintas e atenuar diferentes defeitos relacionados aos machos. Tanto o processo Caixa Fria quanto para o processo Caixa Quente, a confecção do macho de areia se dá a partir de uma compactação em caixas de macho, mediante uma projeção direta da mistura através de uma pressão de ar na cavidade da caixa por mecanismos automatizados e dependendo do processo utilização de temperatura para ativação da reação.

As características que se requer de um macho de areia quando utilizado nas coquilhas, é que ele resista à pressão que o metal fundido exerce no momento do vazamento, que permita a exaustão de gases no momento do vazamento, que permita a contração do metal no momento da solidificação, durante o resfriamento da peça, que seja mantida a precisão nas dimensões da peça vazada e tenha uma certa colapsibilidade, ou seja devem ser facilmente destrutíveis após a solidificação das peças metálicas. Existem diferentes processos para a produção de machos de areia, sendo que atualmente os métodos de produção de machos mais utilizados em indústrias de fundição que atendem aos mercados automobilísticos são o processo caixa fria e caixa quente (FUNDIÇÃO TUPY, 1990).

#### 3.4.1. Método Caixa Fria

O desenvolvimento do processo de moldagem e macharia através de gás reativo iniciou-se em 1947 através de areias aglomeradas com silicato de sódio e endurecidas com dióxido de carbono (MASIERO *et al.*, 1986). Posteriormente surgiu o processo fenólico uretânico amínico, chamado Cold Box ou Caixa Fria. A denominação Caixa Fria foi originalmente utilizada para designar todo processo de confecção de machos envolvendo a utilização de gás ou a vaporização de um catalisador para curar areia revestida com resina, sendo realizada sem a presença de fontes térmicas, apenas o contato com um modelo ou caixa de macho em temperatura ambiente (FUNDIÇÃO E SERVIÇOS, JUN. 1996). As resinas são misturadas com areia-base e sopradas em uma caixa de macho ou ferramental onde um catalisador gasoso é passado através da mistura, efetivando a cura em poucos segundos à temperatura ambiente (MODERN CASTING, JUNE 1984; WEDDINGTON *et al.*, 1991; TORIELLO *et al.*).

A grande vantagem deste sistema é a velocidade de cura, proporcionando ainda um bom acabamento superficial, resistência adequada para remoção, manuseio, transporte e estocagem do macho. Tais particularidades contribuem para demonstrar as vantagens do processo em relação aos demais sistemas ligantes (LEMON, 1985), fazendo com que nos últimos anos a indústria de fundição tenha expandido o uso dos sistemas ligantes Caixa Fria ao ponto em que quase 98% de toda a areia nova de fundição seja direcionada às instalações de produção de machos via este sistema (HOFFMANN *et al.*, 1997). Os processos Caixa Fria necessitam de ventilação ao redor da caixa de macho para garantir concentrações abaixo do limite de exposição. Devido ao odor e natureza tóxica, é necessário eliminar do fluxo de ventilação ambiente alguns gases residuais de catalisadores, sendo utilizados lavadores de gases alcalinos ou ácidos, dependendo do processo (LEMON, 1985).

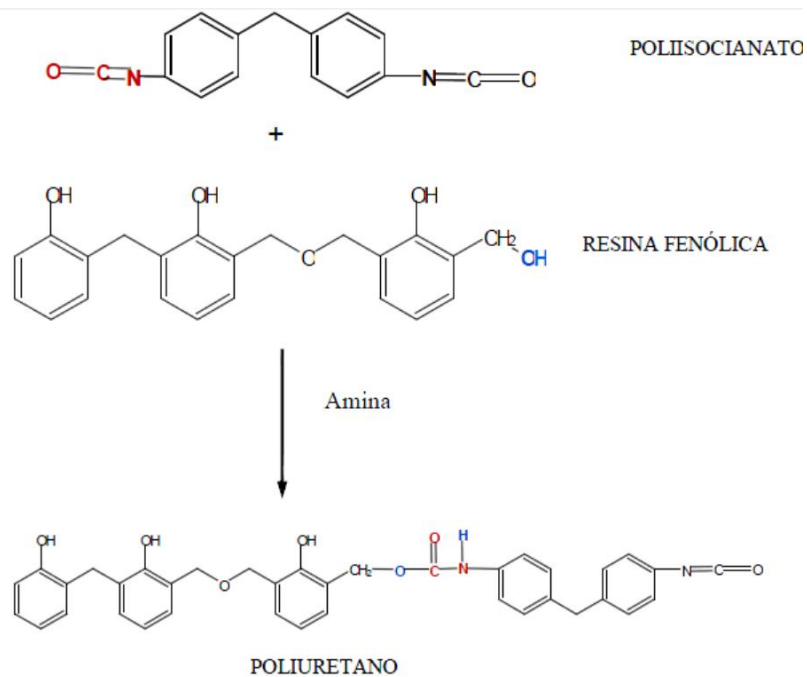
O Processo Caixa Fria Fenólico Uretânico o qual vem sendo cada vez mais utilizado em função de proporcionar como principais vantagens um rápido ciclo de cura, excelente precisão dimensional, baixos custos de mão-de-obra e energia, boa resistência mecânica e à abrasão, alta densidade, excepcional colapsabilidade e baixa geração de gás (TORIELLO *et al.*, 1968).

Como problemas observados no uso do processo Caixa Fria fenólico uretânico, pode-se citar o forte odor dos catalisadores amínicos, comparável ao desconforto gerado pela produção de fumos dos processos de cura a quente, o qual adere às roupas e pele persistindo após repetidas lavagens. Torna-se necessário a ventilação, tanto nas caixas de machos das máquinas sopradoras como no estoque e vazamento do metal fundido, objetivando reduzir os níveis de exposição a longos períodos do metilenodifenilisocianato (MDI) e trietilamina (TEA) ou dimetiletilamina (DMEA) (LEMON, 1985).

O processo Caixa Fria fenólico uretânico foi introduzido formalmente nas operações de macharia da indústria de fundição no final da década de 60. Possui como ingredientes ativos do sistema as partes I e II, uma resina fenólica – polioliol contendo no mínimo dois grupos hidroxilas (-OH) e um isocianato polifuncional (um ou mais que um grupo isocianato por molécula), respectivamente (CAREY *et al.*, 1995; DORFMUELLER *et al.*, 1970; TRINOWSKI, 1999; MASIERO *et al.*, 1986; AMERICAN FOUNDRYMEN'S SOCIETY, 1987; TORIELLO *et al.*, 1968). A figura 7 ilustra as reações mais comuns dos dois principais processos:



Figura 7 - Reação típica do processos que envolvem a reação fenólico uretânica .



Fonte: CALLISTER, 2011.

### 3.4.2. Método Caixa Quente

O Processo Caixa Quente ou a designação da língua inglesa, muito conhecida nos parques industriais como Hot Box, tem sido utilizado em larga escala aplicando - se principalmente a grandes produções de peças automobilísticas. Geralmente aplicado em grandes séries de produção, sendo que a todo momento, busca - se a otimização com intuito econômico. Traz como características a obtenção de machos endurecidos e resistência mecânica ideal após a ejeção da caixa de macho. O endurecimento do macho ocorre pela polimerização da resina, reação esta que pode ser acelerada com catalisador e que exige a presença de calor para que ocorra num tempo aceitável (FUNDIÇÃO TUPY,1990).

Basicamente é a mistura de resina líquida com catalisador submetidos à temperaturas de trabalho que irão gerar resina sólida e água, uma reação exotérmica na qual o macho é curado parcialmente na caixa de macho, sendo as partes internas do macho curados fora da caixa de macho. Dentre os parâmetros que diferenciam o processo Caixa Quente, a temperatura de trabalho da caixa de confecção dos machos é a principal e deve respeitar a ordem de 180°C - 280°C (NEMAK,2009).

A principal característica deste processo é a obtenção de machos endurecidos após a ejeção da caixa de macho e o endurecimento ocorre pela polimerização da resina influenciada pela fonte

de calor. As vantagens do processo de produção de machos caixa quente são a alta resistência dos machos, a alta produtividade, a boa permeabilidade ao gás e o bom acabamento superficial. As desvantagens deste processo são o custo elevado para atingir as temperaturas necessárias no ferramental para produção em largas escalas e a poluição ocasionada pelos gases tóxicos eliminados durante a reação da resina líquida com os aditivos e catalisadores.

Alguns parâmetros são únicos do Processo Caixa Quente e devem ser controlados, como manter a temperatura da areia antes de iniciar a homogeneização em uma faixa de  $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ , deve-se evitar misturas que não atingem a temperatura ideal de serem sopradas, pois tendem a aderir nos funis e retardar a cura. Deve-se evitar misturas com temperaturas elevadas as quais são responsáveis pela diminuição da vida de banca, ocorrendo a cura prematura e dificultando o sopro. Geralmente utiliza-se nitrato de amônio como agente prolongador de vida de banca sendo que a umidade reduz a vida de banca e a resistência dos machos.

As pressões de sopro devem estar próximas de 5,5 Bar, recomendando a utilização do menor tempo de sopro possível. Os respiros devem possuir ranhuras de 0,5mm de abertura e devem estar limpos (NEMAK, 2009).

### **3.5. Composição dos machos**

Usualmente essas composições são formadas por areia base, com módulo de finura, alcalinidade característicos, composições de fenol - formaldeído variando se a quantidade de formaldeído para atender aos requisitos do processo Caixa Quente principalmente. Além desses materiais são utilizadas concentrações de uréia, de álcool furfurílico e catalisadores como o nitrato de amônio. A associação de compostos, em proporções definidas garantem diferentes velocidades de cura, resistência a cura, quantidade de gases eliminados, resistência em função da temperatura.

#### **3.5.1. Tipos de areia**

São de importância decisiva em todos os processos que utilizam resinas. Além da composição química e mineralógica, a forma superfície, tamanho e distribuição granulométrica dos grãos da areia são importantes no julgamento da qualidade da areia (MARIOTTO, 2002).

As principais areias utilizadas na confecção dos machos são compostas por dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ). Algumas das principais características requeridas para a confecção e integridade dos machos são:

- A resistência depende principalmente do elemento aglomerante utilizado para manter as partículas do material refratário coesas.
- A permeabilidade é uma importante característica para passagem dos gases gerados nas reações (NEMAK, 2009).
- A refratariedade é outra característica na qual a areia moldada deve ser capaz de resistir às altas temperaturas de fusão dos metais sem que os grãos se fundam ou que o elemento aglomerante perca sua capacidade de manter as partículas coesas.
- O teor de umidade: o qual afeta a permeabilidade (maior umidade, menor permeabilidade), a resistência (maior umidade, menor resistência) e a formação de gases (maior umidade, maior geração de gases).
- A fluidez afeta a moldabilidade, ou seja, a capacidade de fluência para o preenchimento de cavidades, reentrância e detalhes (NEMAK, 2009).

Em alguns casos são utilizados tipos de areias diferentes como a Cromita, Olivina, Zircônio e Sintéticas.

Outro parâmetro fundamental para a utilização da areia é o seu formato. Nas áreas de produção de machos, esta característica determina o consumo de resina. Existem basicamente três formas de grãos: o angular, em que a areia apresenta arestas e faces planas, o sub-angular em que a areia apresenta bordas arredondadas, picos, vértices e faces planas e o grão redondo em que a areia apresenta bordas arredondadas e com aparência esférica. Dos formatos anteriores citados a areia de grão redondo é a que menor quantidade de resina devido à sua menor área superficial. A Análise Granulométrica (Grain Finness Number ou Número AFS ) oferece parâmetros para classificar a areia de acordo com seu tamanho e forma indicando o dimensionamento do grão e sua distribuição através da coleta de uma amostra de areia sendo que o resultado da análise indica se a areia é grossa, média ou fina.

Os grãos muito finos não são interessantes para o processo e para determinar módulo de finura (AFS), coloca-se uma amostra de areia em uma série de peneiras de diferentes tamanhos de malha, sendo que os grãos menores que 0,0078 mm não são interessantes para o

processo de confecção de machos e são rejeitados. A areia considerada grossa com AFS entre 20 e 45 mm e quantidade de grãos finos menores que 1%, garante características como uma menor quantidade de resina, maior fluidez da mistura, melhor permeabilidade do macho e melhora o na remoção de areia na peça final (NEMAK, 2009).

O PH e a demanda ácida da areia são parâmetros importantes para a integridade dos machos pois a pureza química da areia e suas características que indicam o grau de acidez ou alcalinidade são verificadas. O pH determina o grau de alcalinidade presente na areia e que são solúveis em água, já a demanda ácida, determina a quantidade de impurezas alcalinas contidas na areia que não são solúveis em água, mas que são solúveis em ácido. A areia muito alcalina exige maior quantidade de catalisador e pode influenciar na resistência do macho. A umidade na areia maior do que 0,15 % diminui a vida de banca do macho, que é o tempo que o macho pode ficar exposto sem que haja reações internas que influenciam na sua resistência (NEMAK, 2009).

A temperatura da areia no processo é de grande importância sendo que a faixa ideal oscila entre 18°C à 34°C. Os efeitos deste parâmetro na mistura de areia e resina são:

Areia com temperatura maior que 34°C:

- Acelera a reação entre as resinas.
- Diminui a vida de banca.
- Diminui a fluidez da mistura.

Areia com temperatura menor que 16°C:

- Retarda a reação entre as resinas, resultando em machos frágeis.
- Diminui a eficiência da mistura.

Outro controle feito para areia que influencia nas características do macho é a PPC ( Perda Por Calcinação ) ou LOI ( Loss On Ignition ). Esta análise indica a quantidade de resina que não se queimou durante as reações de polimerização dos machos sendo que os valores que se devem obter são 0,05% máximo de resina não reativa. Tal parâmetro pode ser controlado de acordo com a temperatura de reação.

### **3.5.2. Tipos de resinas e aditivos**

A resina é um nome genérico dado à aglutinantes que podem ser sólidos ou semi sólidos, amorfos, translúcidos ou transparentes, ligeiramente aromáticas, que se solidificam em contato com o ar. Geralmente elas possuem uma composição diversificada, porém sempre contendo elementos como carbono, hidrogênio e oxigênio e são insolúveis em água. As resinas são matérias primas importantes na fabricação dos machos submetidos aos processos de caixa fria e caixa quente (MARIOTTO, 2002).

Os sistemas fenólico - uretânico são os principais nos processos de confecção de machos via Caixa Fria (Cold Box) e Caixa Quente (Hot Box). Alguns dos principais componentes desse sistema são listados abaixo:

#### **- Resinas Fenólicas**

Também chamadas resinas fenol - formol ou FF são resinas sintéticas termofixas produzidas pela reação de fenol e formol. As primeiras informações sobre as resinas fenólicas surgiram em 1872, na Alemanha, quando A. von Bayer descobriu que o fenol reagindo com o formol originava um produto resinoso. Em 1907, nos EUA, L. H. Baekeland publicou a primeira patente de real interesse sobre resinas fenólicas. Em 1910, as resinas fenólicas foram pela primeira vez aplicadas industrialmente na produção de vernizes de isolamento elétrico. A partir de 1914, a indústria de equipamentos elétricos começou a utilizar regularmente estas resinas para a impregnação de papel e tecidos. A partir de 1920, iniciou-se o desenvolvimento de materiais moldados para a indústria automobilística e, sobretudo, para a indústria de equipamentos elétricos (MARIOTTO, 2002).

As resinas fenólicas podem ser produzidas por processo alcalino ou ácido, resultando em resinas alcalinas ou resóis e resinas ácidas ou novolacas.

Os resóis caracterizam-se por um excesso de formol em relação ao fenol e são produzidas com catalisadores alcalinos, do tipo hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de bário, etc. Uma grande quantidade de resóis é obtida com a variação da quantidade de formol em relação ao fenol, cuja relação molar oscila normalmente entre 1/1 e 2/1 (formol/fenol). É possível também a obtenção de produtos diferentes através de variações dos derivados fenólicos, dos catalisadores e dos processos de síntese. A temperatura para a obtenção de resóis varia de 40 a 120°C, sendo a faixa dos 70 a 80°C a mais utilizada. De forma geral, os resóis são líquidos, podendo também ser obtidos na forma sólida, quando necessário (MARIOTTO, 2002).

Normalmente, estas resinas são curadas em altas temperaturas, acima de 130°C, sem necessidade de conversores, o que é garantido por sua proporção molecular e seu ambiente (MARIOTTO, 2002).

As novolacas são obtidas com o emprego de catalisadores ácidos e caracterizam-se por um excesso de fenol em relação ao formol. São normalmente sólidas. Obtêm-se produtos com características diferentes variando os derivados fenólicos, os catalisadores (que podem ser orgânicos ou inorgânicos) e, em menor grau, o processo de produção. A relação molar fenol/formol, que normalmente vai de 1/0,5 a 1/0,88, é freqüentemente alterada para a obtenção de produtos diferentes. As resinas fenólicas do tipo novolaca podem ser entregues para consumo tanto na forma sólida quanto em solução em solventes orgânicos. Sua estabilidade na armazenagem é considerada excelente. A cura final ocorre em altas temperaturas e com a adição de conversores, sendo a hexametilenotetramina (ou hexamina) o conversor mais empregado (MARIOTTO, 2002).

Tanto as resinas fenólicas do tipo resol como as novolacas encontram largo emprego como aglomerantes de areia bem como na preparação de revestimentos de machos e moldes para fundição. Ao selecionar resinas fenólicas para uma determinada aplicação é necessário observar o grau de dilutibilidade, a solubilidade, as condições de diluição e a compatibilidade da resina em relação às funções da aplicação.

O composto das resinas a base de fenol - formaldeído, o formol ou formaldeído ou aldeído fórmico é um gás à temperatura ambiente, é geralmente misturado à água para formar uma solução clara, incolor, irritante, com odor penetrante e forte efeito lacrimogênico. O formol é um aldeído, o primeiro e o mais simples da série alifática. Já o composto fenol é um sólido, cristalino, incolor, venenoso e corrosivo. É o composto químico mais simples da série dos fenóis. Ponto de fusão de aproximadamente 42°C. Solúvel em água, álcool e éter. O fenol é empregado na fabricação de resinas para fundição, resinas para abrasivos e materiais de fricção, aglomerados de lã de vidro e outras fibras, laminados para decoração, composições especiais de borracha e plásticos do tipo baquelite (MARIOTTO, 2002).

#### **- Resinas Uréica - Formol**

Também chamadas resinas uréicas ou UF, são resinas sintéticas termofixas produzidas pela reação de formol com uréia. São extremamente versáteis e de baixo custo. Podem ser produzidas com diversas composições moleculares, puras ou modificadas por outros

compostos, resultando em resinas especiais, como, por exemplo, as modificadas com álcool furfurílico. O álcool furfurílico ou furfurool, é um líquido venenoso, solúvel em álcool e éter, miscível em água, facilmente resinificável por ácidos. Obtido por reação catalítica do furfural (aldeído furfurílico) e muito utilizado como solvente e na produção de resinas sintéticas para fundição (MARIOTTO, 2002).

As resinas uréicas contêm nitrogênio, originário da própria uréia, que é uma amina. Podem ser formuladas de modo a que curem a diversas temperaturas, desde a temperatura ambiente até 200°C. Para a cura final é necessário secar a resina pela evaporação do solvente (água) e adicionar um conversor que destrua a ação dos inibidores e estabilizantes. Resistem bem aos solventes orgânicos, mas são hidrolisadas por ácidos e bases fortes (MARIOTTO, 2002).

#### **- Resinas Furânicas**

Consideradas resinas complexas, com três componentes ativos: uréia -formol/álcool furfurílico (UF/AF) ou fenol - formol/álcool furfurílico (FF/AF). São resinas líquidas e termofixas, catalisadas por sistemas ácidos. Resinas furânicas especiais do tipo novolaca são utilizados em outras áreas técnicas. Para emprego em fundição, esses três materiais resinosos costumam ser comercializadas segundo as seguintes combinações básicas:

#### **- Resina uréica - furânica**

Apresenta teor de álcool furfurílico entre 30 e 80% e vários teores de nitrogênio e água. Tem alta resistência a frio e é adequada para o uso com alumínio e ferros fundidos de baixa liga. Em alguns casos, os altos teores de nitrogênio poderão interferir na qualidade final do fundido, causando porosidades (MARIOTTO, 2002).

#### **- Resina fenólica - furânica**

Apresenta teor de álcool furfurílico entre 30 e 70%, com um desempenho ligeiramente inferior à UF/FA em termos de desenvolvimento de resistência a frio. Entretanto, devido à ausência de nitrogênio, é mais indicada para o uso com aço, ferro fundido nodular e ferro fundido de alta resistência (MARIOTTO, 2002).

#### **- Resina uréica - fenólica - furânica**

Apresenta teor de álcool furfúrico entre 40 e 85%, com baixos teores de nitrogênio, apesar de manter um bom desenvolvimento de resistência a frio. É adequada para ferro fundido de alta resistência, ferro fundido nodular e aço (MARIOTTO, 2002).

Geralmente a utilização da resina fenólica em meios industriais que atendam às indústrias automobilísticas são misturadas a outros compostos para a confecção dos produtos de interesse. Com isso a resina fenólica denominada parte I é modificada pelo isocianato chamado, parte II. O Isocianato contribui para manter a vida de banca, facilitar a remoção da areia da peça vazada (colapsibilidade) do macho e forma uréia quando combinado com a umidade (MARIOTTO, 2002).

A resina parte I contém menos de 1% de água e a resina parte II esta isenta de água. O fenol - formaldeído e o isocianato são os reagentes da polimerização podendo utilizar aditivos para reduzir o efeito da umidade principalmente contra a parte 2 e reduzir o pH e demanda ácida utilizando aditivos baseados em ácido fosfórico, dimetilglutarato e dimetiladipato. Existem diferentes relações de resinas sendo que as mais comuns são **50% parte I e 50% parte II**, que podem modificar até 60% parte I e 40% parte II ou vice-versa (NEMAK, 2009).

As resinas Furânicas curam mais rapidamente do que as Fenólicas, com isso reduzem o tempo de ciclo, também apresentam melhor capacidade de remoção após vazamento da peça. Todas as resinas do processo caixa quente ( Hot Box ) têm entre 2% e 10% de formaldeído livre. Possuem baixa vida de armazenamento e a sua viscosidade aumenta com o tempo e a temperatura.

#### **- Conversores / Catalisadores**

Definidos como compostos auxiliares utilizados em conjunto com as resinas sintéticas para promover sua polimerização ou cura. Sempre é possível adaptar um conversor que se ajuste às situações específicas encontradas na produção (NEMAK, 2009). Nos processos de Caixa Fria e Caixa Quente utiliza – se amina terciária no estado gasoso injetando - a na mistura de areia e resina em temperaturas que variam de 90°C até 95°C. As aminas mais utilizadas são a trietilamina (TEA) com um ponto de ebulição de 84°C, a dimetiletilamina (DMPA) com um ponto de ebulição de 64°C e a dimetiletilamina (DMEA) com um ponto de ebulição de 37°C. Para os processos que envolvem Caixa - Quente, o agente de cura mais comum é a hexamina, hexametilenotetramina ou HMTA. Ela é uma estrutura química conhecida há mais de 140



anos que se apresenta na forma cíclica devido à reação que ocorre entre o formaldeído e a amônia (NEMAK,2009).

Em algumas ocasiões, as resinas aplicadas ao processo de caixa fria utilizam como conversores alguns ácidos fortes. Os ácidos mais freqüentemente utilizados com resinas furânicas são o ácido fosfórico, o ácido paratolueno sulfônico (PTSA) e o ácido xileno sulfônico (XSA). O ácido fosfórico e suas misturas são recomendados para uso apenas com resinas do tipo uréica - furânica. Estes conversores geralmente impossibilitam a recuperação da areia devido aos fosfatos formados que permanecem na areia e causam redução da resistência do molde e absorção de fósforo pelo metal.

Os ácidos paratolueno sulfônico e xileno sulfônico podem ser usados com todos os tipos de resinas furânicas. Não impõem restrições à recuperação de areia pois decompõem-se facilmente, juntamente com a resina, durante o vazamento do metal.

### **3.5.3. Efeitos da pressão de sopro**

As pressões baixas produzem machos de baixa densidade e baixa resistência. Já as pressões altas provocam aderência do macho na superfície da caixa, migração da resina aglomerada em camadas sobre as paredes da caixa, bloqueio nos respiros, dificuldade em desmoldagem do macho devido ao aumento da aderência provocando um maior consumo de desmoldante, areia aderida nas paredes das peças vazadas e o aumento do número de machos quebrados por a mesma dificuldade de extração da caixa (FUNDIÇÃO TUPY, 1990).

### **3.5.4. Efeitos da composição da resina e da mistura**

É importante avaliar os principais fatores que delimitam o uso de cada resina e composição de mistura.

#### **3.5.4.1. Resistência do macho a frio e a quente**

Geralmente as resinas devem apresentar um aumento da resistência a frio em relação ao tempo de cura até um certo ponto. A partir daí começa a acontecer a super cura, ocasião na qual o começa a acontecer degradação térmica das ligações da resina. Machos com dimensões menos espessas em regiões diferentes utilizam maior quantidade de resina. A alta resistência

da resina fenólica é obtida com temperaturas de caixa da ordem de 300°C - 340°C. Na faixa de temperatura 180°C - 240°C a resina fenólica apresenta valores de resistência à flexão medianos sendo que combinada ao álcool furfúrico essa resistência tende a cair mais (FUNDIÇÃO TUPY, 1990 ; NEMAK 2009).

### **3.6. Ferramentas para desenvolvimento e confecção dos machos**

#### **3.6.1. Misturador**

É o equipamento responsável por promover a homogeneização de todo o material que irá compor o macho. A areia, a resina e o seus ligantes são adicionados em um recipiente, os aglomerantes injetados pela lateral no meio da massa em movimento garantem melhor homogeneização sem desperdício, misturador intensivo de alta velocidade. O misturador consiste das pás rotativas e das mós emborrachadas sendo acionado através de motor, redutor e acoplamento hidráulico. As mós não são acionadas, elas giram sob o efeito da areia projetada e amassada na parede lateral revestida do recipiente. O misturador é abastecido em funcionamento sendo que a areia usada e a areia nova são dosadas no silo de pesagem. A quantidade da água é calculada por um controlador de compatibilidade de modo que a areia caia na máquina de moldar com a umidade final exigida (FUNDIÇÃO TUPY, 1990).

#### **3.6.2. Sopradoras**

O enchimento da caixa pode ser realizado por dois métodos ( pneumáticos ) no qual o ar é misturado com a areia e esse sistema é soprado dentro da caixa ( máquina de soprar ) ou então a areia é atirada dentro da caixa neste caso por meio de um jato de ar a alta pressão. As máquinas de soprar são as mais utilizadas nos processos de fundição, sendo que a pressão de sopra geralmente situa se entre 5 e 7 kgf / cm<sup>2</sup> (FUNDIÇÃO TUPY, 1990).

#### **3.6.3. Sistemas de aquecimento da caixa no processo Caixa - Quente**

A entrada de areia resfria a caixa, tornando se necessário utilizar fontes de aquecimento eficientes e direcionados, sendo importante o fornecimento de calor para a caixa no momento em que a areia estiver inserida. As fontes de calor podem ser direcionadas às caixas ou através de placas de aquecimento, podendo ser gerado pro resistências elétricas ou tubos radiantes.

Geralmente as caixas de macho trabalham em sistema caixa morna consistindo em um sistema de misturador contínuo, fornecendo misturas com baixos valores de resistência à tração imediata no tempo zero ( vida de banca ) e a alta reatividade, que curam a baixas temperaturas ( 150 °C ), sendo que a superfície da caixa atinge a temperatura de 200 ° C (FUNDIÇÃO TUPY, 1990).

### **3.7. Caracterização de Materiais**

O processo de caracterização envolve diferentes técnicas analíticas para a avaliação quantitativa e qualitativa de materiais em diferentes estados.

#### **3.7.1. Difração de Raios - X**

A técnica de difração de raios X é responsável pela de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, e se aplica à diversos campos do conhecimento, mais particularmente nas engenharias e ciências de materiais, além de geociências. Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios - X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais poliméricos, metálicos e cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios - X.

A difração de raios - X possibilita a identificação dos minerais presentes, e também permite estudar as características cristalográficas destes minerais. O equipamento de difração de raios - X é basicamente um tubo emissor de raios-X, uma câmara circular onde se situa a amostra (goniômetro) e um detector que recebe os raios difratados. A técnica de ensaio consiste em incidir um feixe de raios - X (de comprimento de onda conhecido), sobre uma camada fina de pó, que gira no centro do goniômetro. Como consequência o feixe se difrata e reflete com ângulos que são característicos do retículo cristalino, obtendo-se o correspondente difratograma.

O método de difração de raios - X em relação a outros métodos físicos como a análise térmica diferencial, ou químicos, como a análise química, oferece a vantagem de que o difratograma apresenta um número grande de picos, o que facilita a identificação, principalmente no caso

de misturas, onde pode haver superposição de alguns picos, mas nunca de todos. Ao incidir um feixe de raios - X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios - X ocorre segundo a Lei de Bragg, expressada na equação 1, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina):

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Equação 1}$$

$n$  : Número Inteiro

$\lambda$  : Comprimento De Onda Dos Raios - X Incidentes

$d$  : Distância Interplanar

$\theta$  : Ângulo De Difração

Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado (equivalente a uma impressão digital).

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios - X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases.

A análise de materiais por difração de raios X utilizando monocristais é muito eficiente, principalmente para a determinação estrutural. No entanto, nem sempre é possível que as amostras sejam preparadas como monocristais. A difração de raios X por materiais policristalinos é uma técnica versátil, que dentre algumas vantagens estão a possibilidade de se trabalhar em condições não-ambientais (variando temperatura e pressão sem muitas dificuldades), tempo reduzido de coleta de dados, quantificação de fases cristalinas e material amorfo, entre outras.

Com isso o termo “pó” pode se referir tanto a uma substância dividida em partículas muito pequenas quanto para blocos sólidos como metal, cerâmica, polímero, vidro ou mesmo filme fino ou um líquido. O que deve ser levado em consideração são o número e tamanho de

cristalitos individuais. Esses cristalitos devem estar aleatoriamente orientados na amostra e possuírem um tamanho menor do que 10  $\mu\text{m}$  para a obtenção de bons resultados.

### 3.7.2 Espectroscopia Na Faixa Do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica de inestimável importância na análise orgânica qualitativa, sendo amplamente utilizada nas áreas de química de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas. É método de caracterização físico para análise qualitativas e determinações quantitativas de traços de elementos.

A interpretação de espectros de infravermelho de substâncias orgânicas é uma tarefa que, devido ao grande número de informações que devem ou precisam ser manipuladas, devem estabelecer um caminho objetivo e prático que permita a identificação dos principais grupamentos funcionais e a proposição de uma possível estrutura (ou estruturas) para as substâncias orgânicas mais simples. A espectroscopia é uma técnica de levantamento de dados físico-químicos através da transmissão, absorção ou reflexão da energia radiante incidente em uma amostra. Ela estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, tendo como principal objetivo estudar os níveis de energia de átomos ou moléculas.

Na espectroscopia de Infravermelho, a molécula deve ter um momento dipolar permanente e deve vibrar sobre uma ligação química ( mudando o comprimento ou o ângulo da ligação ), ou rotacionar sobre um eixo perpendicular à ligação. Esta é a reação de radiação com estas vibrações e rotações que originam o surgimento das bandas de absorção no espectrograma. A transformada de Fourier possibilita através do interferograma fazer a obtenção do espectrograma (Transmitância em função do número de onda).

As moléculas são excitadas a estados de energia maiores ao absorver radiação infravermelha, sendo o processo quantizado, ou seja, apenas certas frequências (energias) são absorvidas e essa absorção corresponde a variações de energia na ordem de 8 a 40  $\text{kJ/mol}^2$ . A radiação infravermelha corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e microondas. A porção de maior utilidade na análise e identificação de materiais está situada entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $400\text{ cm}^{-1}$  (2,5  $\mu\text{m}$  e 25  $\mu\text{m}$ ), o chamado infravermelho médio.

O espectro infravermelho de um composto químico é considerado uma de suas propriedades físico-químicas mais características e, por isso, a espectroscopia na região do infravermelho tem extensa aplicação na identificação dos compostos. Só é possível porque os átomos que formam as moléculas possuem frequências específicas de vibração, que variam de acordo com a estrutura, composição e o modo de vibração da amostra. Para varrer essa gama de frequência utiliza-se o infravermelho.

Os comprimentos de ondas mais curtos da região dos raios-gama estão associados com o nível de energia mais alto, enquanto que os comprimentos de ondas mais longos na região de televisão estão associados com o nível de energia mais baixo. No espectro eletromagnético a porção que corresponde ao Infravermelho é a região que fica entre o visível e microondas, região onde a maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos apresenta absorção com comprimentos de ondas bem característicos. Matéria pode reagir absorvendo radiação somente quando a energia da radiação iguala com o nível de energia de transição num átomo ou molécula. Na matéria, os níveis mais altos de energia estão associados com os elétrons internos dos átomos, assim os raios gama e raios - x são usados para determinar estas transições dos elétrons das camadas internas.

### **3.7.3. Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial**

A termogravimetria é a técnica utilizada para medir as variações de massa de uma amostra durante o aquecimento (ou resfriamento) ou quando mantida a uma temperatura específica. Os principais itens medidos nesta técnica incluem: evaporação, sublimação, decomposição, oxidação, redução e adsorção e dessorção de gás. Em termogravimetria (TGA) a análise da massa da amostra em uma atmosfera controlada é medida como uma função de temperatura ou de tempo. A TGA pode ser usada para monitorar qualquer reação que envolve uma fase de gás como a oxidação ou desidratação.

Este método é útil para determinar conteúdos de carboneto e orgânicos e para o estudo das reações de decomposição. Por exemplo, a decomposição de uma amostra é representada por duas temperaturas características  $T_{inicial}$  e  $T_{final}$ , em que a primeira diz respeito ao início da mudança de massa detectada pelo aparelho e a segunda é a temperatura em que a mudança de massa é completada.

Os instrumentos de Termogravimetria consistem em uma balança analítica sensível, um forno, um sistema de gás de purga e um sistema de manejo de dados. Em decorrência dos avanços tecnológicos no desenvolvimento de equipamentos de análises térmicas e dos softwares de aplicação, que tornaram seu uso muito mais prático e rápido, a termogravimetria derivada (DTG - *Derivative Thermogravimetry*) ou análise termica diferencial (DTA) é uma das técnicas que tem sido aplicada cada vez mais. Através de curvas DTG mede-se a taxa de perda de massa em função da temperatura com muita precisão, o que permite detectar e quantificar substâncias presentes em baixos teores usualmente não identificáveis por difração de Raios - X.

A termogravimetria derivada é útil em algumas determinações complexas e qualquer mudança na velocidade de perda de peso pode ser prontamente identificada pelas inflexões que indicam reações consecutivas; portanto, mudanças de massa que ocorram a temperaturas próximas podem ser perfeitamente identificáveis. Os resultados podem ser afetados de acordo com os seguintes fatores: efeitos instrumentais (velocidade de aquecimento, atmosfera do forno, geometria do cadinho) e efeitos característicos da amostra (peso, tamanho, modo de preparação).

#### **3.7.4 Análise da Espectroscopia de Fluorescência por Energia Dispersiva de raios X**

A análise por fluorescência de raios X pode ter fins qualitativos ou quantitativos e baseia-se na produção e detecção de raios X, radiações eletromagnéticas de alta frequência com comprimento de onda na faixa de 0,003 a 3nm, característicos, produzidos pelo fenômeno foto elétrico, emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada com elétrons, prótons, raios-X ou gama com energias apropriadas. A radiação eletromagnética incidente interage com a amostra, podendo ocorrer absorção, emissão e espalhamento de radiação eletromagnética (SKOOG *et al.*, 2009).

Quando os elétrons da camada mais interna do átomo interagem com fótons com energia na região dos raios X, pode ocorrer a foto ejeção desses elétrons, criando-se uma vacância. Para promover a estabilidade, ocorre imediatamente o preenchimento das vagas eletrônicas por elétrons das camadas mais próximas. Como resultado, há um excesso de energia no processo, que é manifestado na forma de emissão de raios-X característicos de cada átomo presente na amostra (JENKINS, 1999).

A Análise da Espectroscopia de Fluorescência por Energia Dispersiva de raios X (FRX) mostra-se como uma técnica muito versátil, podendo ser aplicada em diversas amostras, incluindo as de estado sólido e líquidas, sem necessitar de tratamento exaustivo para a preparação destas matrizes, e também oferecendo a grande vantagem de ser uma técnica analítica não destrutiva (SKOOG *et al.*, 2009).

No processo de medição, as amostras sólidas ou líquidas, convenientemente preparadas, são expostas a um feixe de radiação para a excitação e detecção da radiação fluorescente resultante da interação da radiação com o material da amostra, deslocando um elétron das camadas mais internas do átomo. Um outro elétron, de uma das camadas mais externas, substitui o elétron perdido, fazendo liberar energia na forma de raios-X fluorescentes, emitidos em comprimentos de onda que são característicos de cada elemento, de intensidade proporcional à concentração (BLEICHER & SASAKI, 2000).

Os raios-X incidentes excitam os átomos constituintes da amostra, que por sua vez emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração. Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios-X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios-X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X.



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram amostras de respiros da marca Ventistamp, como as das Figuras 8, feitos de uma liga de **Latão - Manganês (SAE 430B , CDA 863)**, considerada uma liga de alta performance, para fabricação de respiros, proporcionando maior resistência ao desgaste abrasivo da areia e aumento do tempo de vida útil. As amostras que estavam obstruídas pela mistura a ser caracterizada foram cortadas, vistas nas figuras 9a e 9b, com uso do instrumento mostrado na figura 10. A secção do material objetivava uma melhor análise do material a ser caracterizado e sua interface com o respiro.

**Figura 8 - Respiros produzidos pela empresa Ventistamp.**



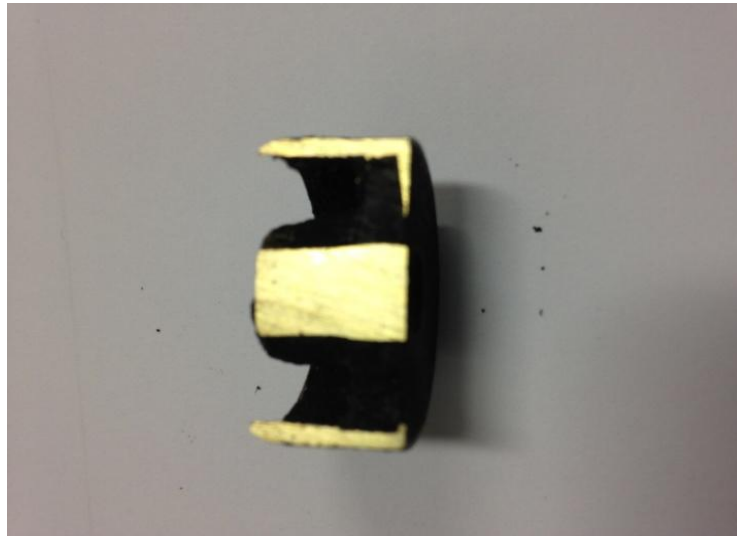
Fonte: Grupo Ventistamp.

**Figura 9 - .(a) Vista Superior de uma amostra de respiro, cortada na parte central para melhor visualizar as regiões de aderência da mistura às paredes do respiro.**



Fonte: Produzido pelo autor.

(b) Vista Lateral uma amostra de respiro, cortada na parte central para melhor visualizar as regiões de aderência da mistura às paredes do respiro.



Fonte: Produzido pelo autor.

**Figura 10 - Máquina utilizada no trabalho para cortar os respiros. O equipamento pertence ao Departamento de Engenharia De Materiais do CEFET - MG.**



Fonte: Produzido pelo autor.

Além dos respiros foram utilizadas amostras de Baquelite ( Fenol - Formaldeído ), de uréia, de areia, todas em quantidades de aproximadamente 100 gramas, para serem utilizadas nos ensaios de caracterização propostos. Foi utilizado 100 mL de Poli ( Metileno Difenil Isocianato ) com a mesma finalidade citada anteriormente.

Para a realização dos ensaios e busca por informações concisas a respeito da análise do material em questão foram necessárias as informações a seguir:

Tabela 1 - Possíveis materiais com as respectivas fórmulas moleculares e características.

MATERIAL	FÓRMULA MOLECULAR	PONTO DE FUSÃO (°C)	PONTO DE EBULIÇÃO (°C)
Fenol - Formaldeído	$[C_7H_8O_2]_n$	Pontos De Amolecimento Compreendidos Entre 65 °C e cerca de 110°C Diferentes pontos de degradação (MISTURA DE DIFERENTES PROPORÇÕES DE REAGENTES) 240 ~ 280°C.	
Poli ( Metileno Difenil Isocianato )	$[C_6H_3(NCO)CH_2]_n$	200°C/5 mmHg ( 2,7 Grupos de isocianatos por molécula ) 392°C/5 mmHg ( 3,2 Grupos de isocianatos por molécula )	
Uréia	$(NH_2)_2CO$	133 - 135	Decompõe ao aquecer
Nitrato De Amônio	$NH_4NO_3$	169,9	210 (Decomposição)
Álcool Furfurílico	$C_5H_6O_2$	-29	170
Hexametileno- tramina ou HMTA	$C_6H_{12}N_4$	280 °C (Decomposição)	

FONTE: Sigma Aldrich.

Além dos elementos da tabela acima, outra substância utilizada é relatada abaixo, acompanhado de sua composição.

O latão manganês apresenta as características e informações de composição química em % por peso nas tabelas 3 e 4, respectivamente:

Tabela 3 - Principais características da liga de latão - manganês utilizada.

MATERIAL	NOMECLATURA	PONTO DE FUSÃO (°C)	DUREZA (BRINELL) (3000 kg Carregamento)
Latão - Manganês;	<b>CDA 863,</b>	1.045°C à	
Bronze -Manganês	<b>ASTM B505,</b>	1.160 °C	225
	<b>SAE 430B</b>		

Fonte:NBM Metals

Tabela 4 - Composição química da liga metálica de latão manganês (SAE 430B , CDA 863) % por peso.

ELEMENTO	NOMINAL	MÍNIMO	MÁXIMO
Alumínio	6	5	7.5
Cobre	63	60	66
Ferro	3	2	4
Chumbo	-	-	0.20
Manganês	-	2.5	5
Níquel	-	-	1
Estanho	-	-	0.20
Zinco	25	22	28

Fonte: Anchor Bronze & Metals, Inc.

A empresa Nematik Alumínio Brazil responsável por concessão do material a ser analisado, visto nas figuras 9 e 12, possui algumas praticas que são importantes para análise e levantamento de conclusões sobre o trabalho. A utilização de areia por parte da empresa segue métodos de reaproveitamento de areia mesclado a pequenas porções de areia nova. A areia sílica é a utilizada pela empresa e algumas de suas propriedades são listadas na tabela 5. Já na tabela 6 é possível verificar a composição da areia utilizada, sendo a areia nova e a reaproveitada.

Tabela 5 - Principais características do areia utilizada.

MATERIAL	FORMA MOLECULAR GERAL	PONTO DE FUSÃO (°C)	PONTO DE DECOMPOSIÇÃO (°C)
Sílica	SiO <sub>2</sub>	1.600°C à 1.725 °C	2.230 °C

Fonte: CALLISTER, 2011.

Tabela 6 : Elemento químicos em % por peso, presentes na Areia Nova e na Areia Recuperada.

Elemento	Areia Nova	Areia Recuperada
SiO <sub>2</sub>	99,88%	98,99%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05%	0,3 a 0,6%
K <sub>2</sub> O	0,003%	0,01%
Na <sub>2</sub> O	0,007%	0,1% - 0,2%
CaO	0,01%	0.05% a 0.15%
MgO	0,003%	0,01%

Fonte: Nematik Alumínio Brazil.

#### 4.2. Descrição Geral Do Trabalho

O trabalho consistiu basicamente na análise e caracterização de um material responsável pela obstrução dos respiros utilizados nos processos de Caixa Quente (Hot - Box) para confecção de machos utilizados na fundição sob gravidade utilizando moldes permanentes. A coleta desse material foi feita mediante a remoção do agregado que estava aderido às paredes do respiro com a utilização de um pequeno canivete da marca Tramontina, a partir da qual foram retiradas amostras do material a ser estudado, tomando cuidado para que o atrito entre as partes não contamine o que foi analisado.

Além dos ensaios nas amostras da mistura a ser analisada, foram feitos ensaios nos reagentes responsáveis pela confecção dos machos para servirem como os padrões para as referências na rastreabilidade dos compostos do agregado obstrutivo. As informações presentes nas tabelas 1, 2, 4 e 6 referentes aos materiais utilizados na confecção dos machos de areia e outros possíveis elementos presentes, ajudaram na análise dos resultados e possivelmente fornecer mais argumentações para fundamentar as conclusões. As figuras 11 e 12 mostram o

material removido e o objeto utilizado para remoção da amostra a ser analisada, respectivamente.

**Figura 11 - Objeto cortante utilizado para remoção do pó preto para as análises.**



Fonte: Produzido pelo autor.

**Figura 12 - Material removido a ser analisado no trabalho.**



Fonte : Produzido pelo autor.

Para este trabalho foram submetidas amostras do material coletado, visto na figura 12 a alguns ensaios de caracterização.

### **4.3. Caracterização Dos Materiais**

Após a retirada de uma quantidade de material necessária para realização dos ensaios, os mesmos foram submetidos à diferentes técnicas de caracterização.

#### 4.3.1. Caracterização Estrutural

A caracterização microestrutural foi realizada no material no estado como foi recolhido, após ser retirado dos respiros obstruídos. A investigação das fases presentes foi realizada com uso de um difratômetro de raios X marca Shimadzu, visto na Figura 13, com ângulo de varredura de 10° a 120° e passo de 0,02°/mim (graus por minuto) com alvo metálico de cobre.

**Figura 13- Difratômetro Marca Shimadzu utilizado no trabalho. Departamento de Engenharia De Materiais do CEFET - MG**

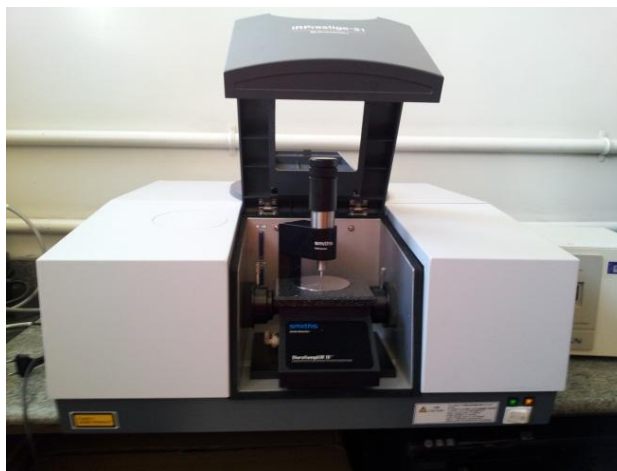


Fonte: Produzido pelo autor.

#### 4.3.2. Espectroscopia Na Faixa Do Infravermelho

As amostras submetidas aos ensaios de espectroscopia na região do infravermelho foram conduzidas em um espectrômetro Shimadzu IR Prestige – 21 (Espectrômetro Infravermelho por Transformada de Fourier) como o da figura 14 e 15. A leitura foi feita em um intervalo de vibração molecular entre 400cm<sup>-1</sup> e 4000cm<sup>-1</sup>.

**Figura 14 - Espectrômetro Shimadzu IR Prestige – 21 utilizado no trabalho. Departamento de Química do CEFET - MG.**



Fonte: Produzido pelo autor.

**Figura 15 - Acessório ATR (Refletância Total Atenuada).**



Fonte: Produzido pelo autor.

### **4.3.3. Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial**

As amostras submetidas aos ensaios de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) foram conduzidas em um equipamento Shimadzu, modelo DTG – 60 H, vista na figura 16. A amostra de referência é o parâmetro da análise de DTA, ou seja, a variação da temperatura do material com o tempo é feita em relação à mudança da temperatura no material de referência, que nesse caso foi alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) para todos os ensaios.

Os ensaios foram feitos sob taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  até atingir a temperatura de  $40^\circ\text{C}$  e outra taxa de variação de temperatura foi de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até atingir a temperatura de  $1200^\circ\text{C}$ , em uma atmosfera de ar comprimido, os materiais em análise se encontravam na forma de



pós. Para o ensaio com amostra de baquelite (fenol - formaldeído), a taxa de variação de temperatura foi de 10°C/min até atingir a temperatura de 40°C e uma a taxa de variação de temperatura foi de 10°C/min até atingir a temperatura de 1200°C, em uma atmosfera de ar comprimido, os materiais em análise se encontravam na forma de pós.

**Figura 16 - Equipamento Shimadzu, modelo DTG – 60 H utilizado no trabalho. Departamento de Química do CEFET - MG.**



Fonte: Produzido pelo autor.

#### **4.3.4. Espectroscopia de Fluorescência por Energia Dispersiva de raios X**

As amostras submetidas aos ensaios de Espectroscopia de Fluorescência por Energia Dispersiva de raios X foram conduzidas em um equipamento Shimadzu<sup>®</sup> Modelo 720, como o da figura 17.

**Figura 17: Equipamento Shimadzu, Modelo 720 utilizado no trabalho. Departamento de Engenharia De Materiais do CEFET - MG.**



Fonte: Produzido pelo autor.

O roteiro de caracterização seguiu as condições:

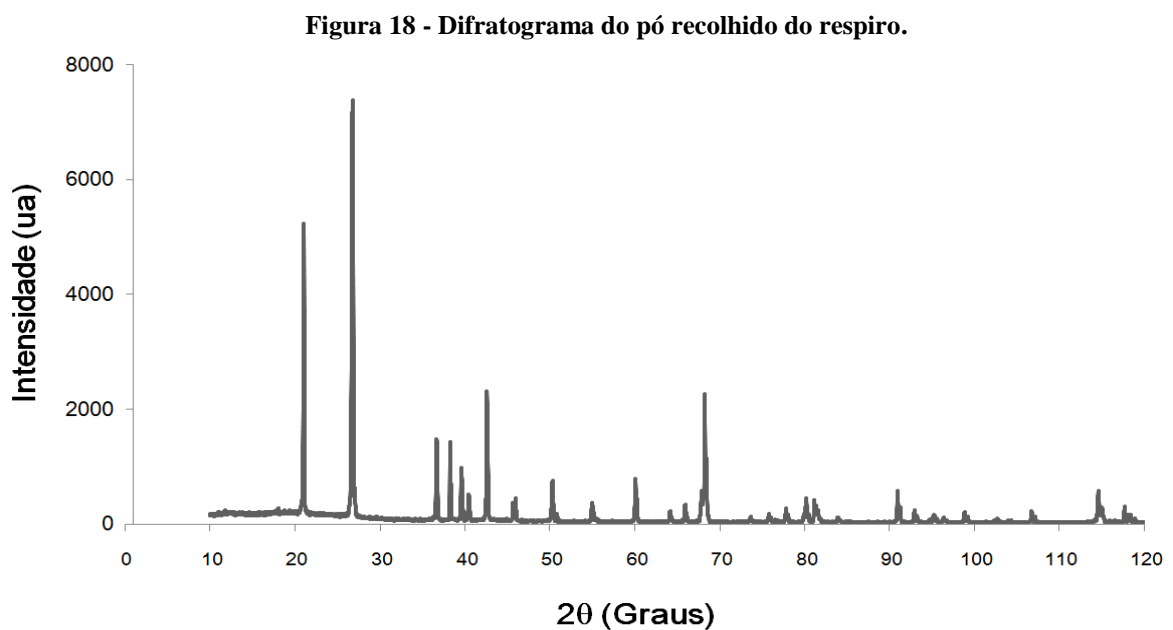
- Amostras de Fenol - Formaldeído (Baquelite) foram submetidas à ensaios de Difração de Raio - X, de Espectroscopia Na Região Do Infravermelho, de Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA) para servirem como padrões para análise dos resultados.
  
- A Amostra de Poli (Metileno Difenil Isocianato) foi submetida unicamente ao ensaio de Espectroscopia Na Região Do Infravermelho para servir como padrão para análise do resultado de Espectroscopia Na Região Do Infravermelho da mistura em análise.
  
- A Amostra do respiro composto pela liga metálica Latão - Manganês foi submetido unicamente ao ensaio de Difração de Raio - X para verificar a presença ou não de material do respiro na mistura em análise.
  
- A Amostra de Uréia foi submetida unicamente ao ensaio de Difração de Raios X para servir como padrão para análise do resultado de Difração de Raios X da mistura em análise.
  
- A Amostra de Areia (Sílica) foi submetida unicamente ao ensaio de Difração de Raios X para servir como padrão para análise do resultado de Difração de Raios X da mistura em análise.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A análise dos difratogramas, dos espectogramas e gráficos de termogravimetria são importantes ferramentas para caracterizar a mistura gerada no processo Caixa Quente de produção de machos. Informações fornecidas pela empresa de Fundição em Alumínio Nematik Brazil garantem que a porcentagem e relação de resina a utilizar é função dos tipos de machos e resistências que se querem obter e da qualidade da areia e do misturador. Segundo a empresa, admite - se quantidades razoáveis de material escapando pelas regiões de exaustão dos gases gerados pelas reações entre resinas, aditivos, catalisadores e areia, sendo que eles não possuem conhecimento sobre o que é gerado nessas zonas de escape e dão prioridade às questões relacionadas à integridade dos machos. Muitas das vezes o excesso de material armazenado nos respiros é atribuído às pressões de sopro altas.

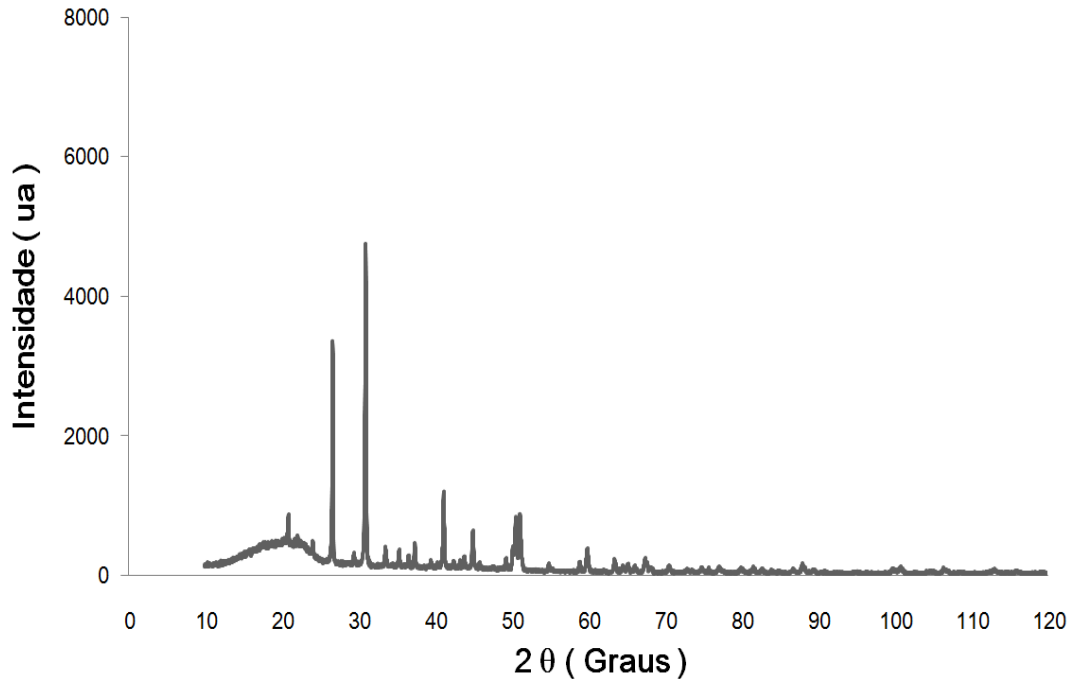
## 5.1. Caracterização Estrutural

A identificação das fases com uso do pó recolhido dos respiros é apresentada a seguir. Neste caso, a análise dos difratogramas seguiu uma seqüência na qual buscou - se a maior quantidade de materiais utilizados e com isso, estabelecer a sobreposição de difratogramas para rastrear as semelhanças. Nas figuras 18, 19, 20, 21 e 22 são mostrados os difratogramas da amostra a ser analisada no trabalho, das amostras de fenol - formaldeído, da liga de latão - manganês e da areia, respectivamente.



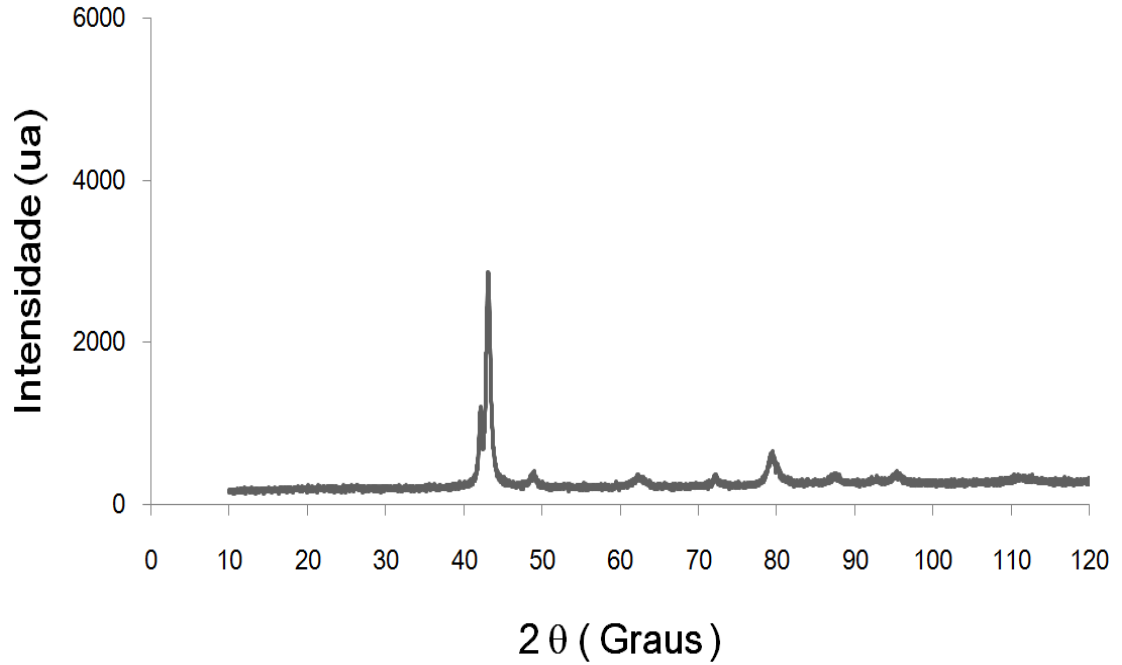
Fonte : Produzido pelo autor.

**Figura 19: Difratograma da amostra de Fenol - Formaldeído.**



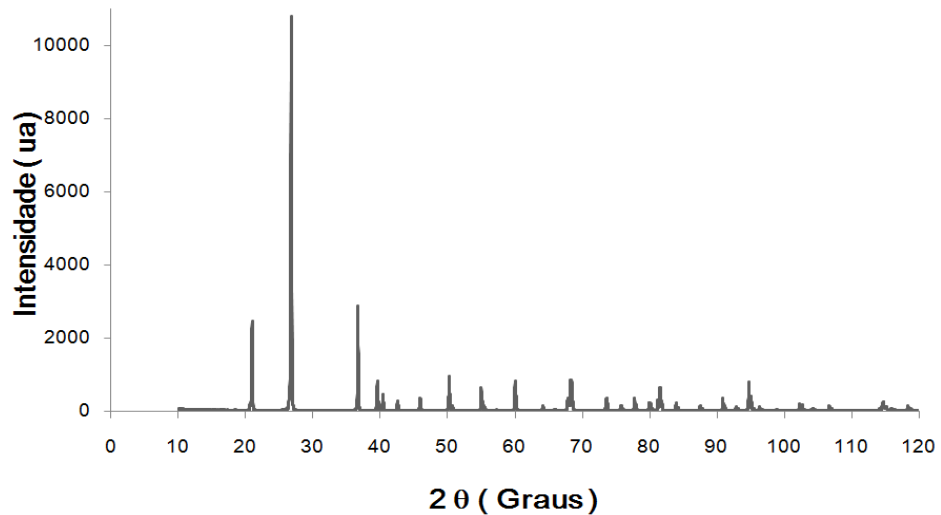
Fonte : Produzido pelo autor.

**Figura 20 - Difratoograma da amostra da Liga Latão - Manganês.**



Fonte : Produzido pelo autor.

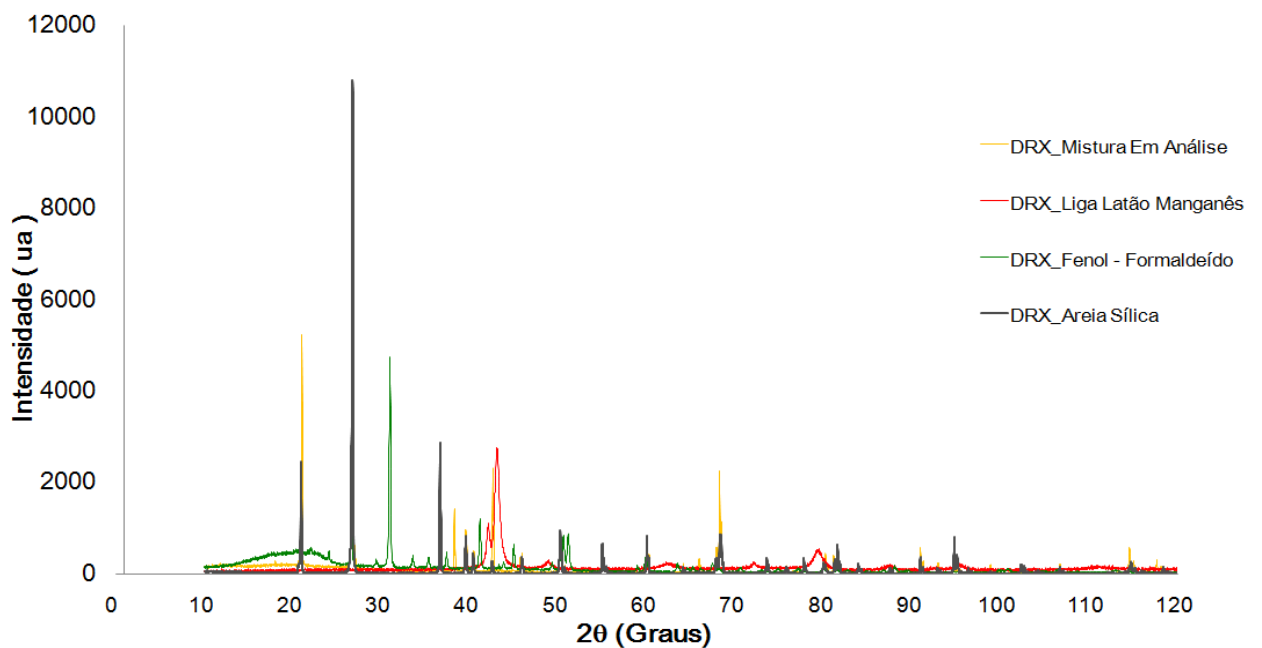
**Figura 21 - Difratoograma da amostra de areia (sílica).**



Fonte : Produzido pelo autor.

Com o objetivo de identificar as fases presentes no difratograma do material retirado dos respiros obstruídos, fez-se a montagem da figura 22 onde se sobrepôs todos os difratogramas coletados neste trabalho. Os pontos em que se registrou coincidência dos picos do pó com os picos do fenol - formaldeído, do latão e da areia serviram para afirmar que a amostra a ser caracterizada no trabalho continha esses materiais.

**Figura 22 - Difratoogramas sobrepostos das amostras de Mistura em análise, da liga latão - manganês, do fenol - formaldeído e da areia (sílica).**



Fonte : Produzido pelo autor.

Foram feitas leituras dos picos mais intensos para iniciar o procedimento de identificação, sendo que a amostra foi ensaiada nas condições padrões, ou seja, sem nenhuma alteração em seu posicionamento. Partindo do difratograma da mistura em análise, como na figura 18, foram identificados picos  $2\theta$  correspondentes à, aproximadamente,  $21^\circ$  (vinte e um graus),  $26.80^\circ$  (vinte e seis graus e 80 minutos),  $42.60^\circ$  (quarenta e dois graus e sessenta minutos) e  $68.24^\circ$  (sessenta e oito graus e vinte e quatro minutos), sendo os picos mais característicos os relacionados às posições de  $21^\circ$  e  $26.80^\circ$ , uma vez que estes picos foram os que mais se aproximaram do padrão de espectro de difração do fenol - formaldeído e da areia, apresentando - se em maiores intensidades, como visto nas figura 19 e 21 respectivamente e comparados com a figura 18. Quando sobrepostos os difratogramas referentes ao fenol - formaldeído, areia e o da mistura em análise fornecem as semelhanças entre os picos vistas na figura 22

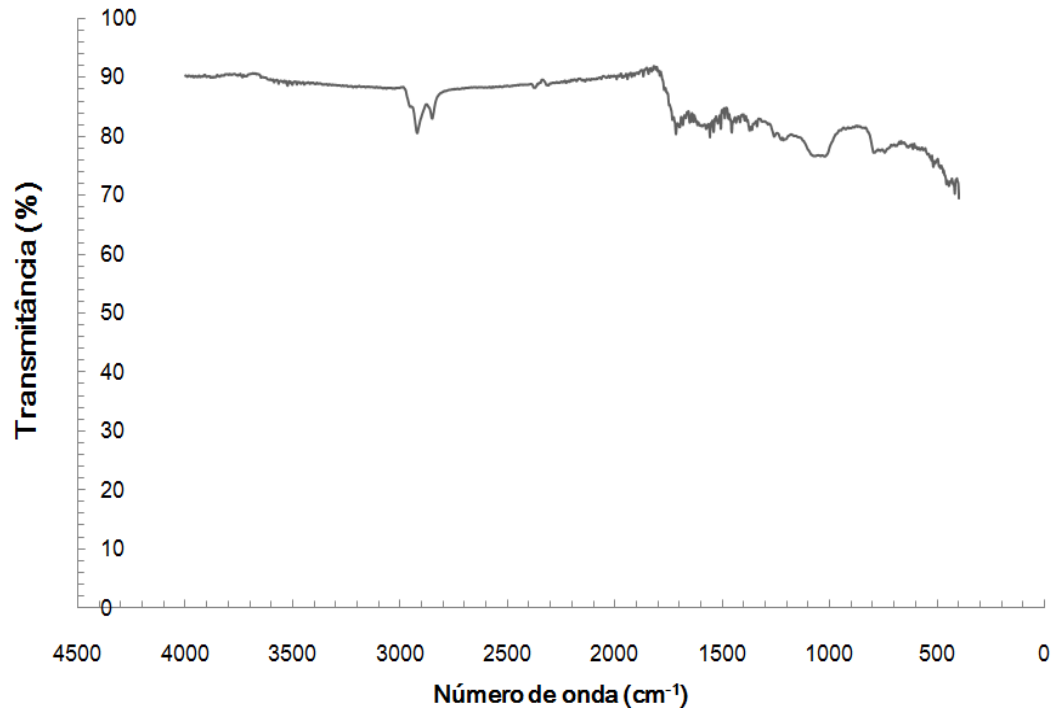
O valor correspondente à posição de  $42.60^\circ$  foi relacionada ao pico de maior intensidade que se aproximou do valor  $2\theta$  característico do espectro de difração da liga de latão - manganês, como mostra as figuras 18, 20 e 22. Já o pico localizado em  $68.24^\circ$  apresentou semelhanças quanto aos difratogramas referentes à areia e o material a ser caracterizado, de acordo com as figuras 18, 21 e 22.

## **5.2. Caracterização dos Grupos Funcionais**

A análise dos espectrogramas gerados a partir da espectroscopia na faixa do infravermelho seguiu uma seqüência na qual buscou - se a maior quantidade de materiais e com isso estabelecer as características marcantes para rastrear as semelhanças. A figura 23 refere se à análise da mistura que foi caracterizada.

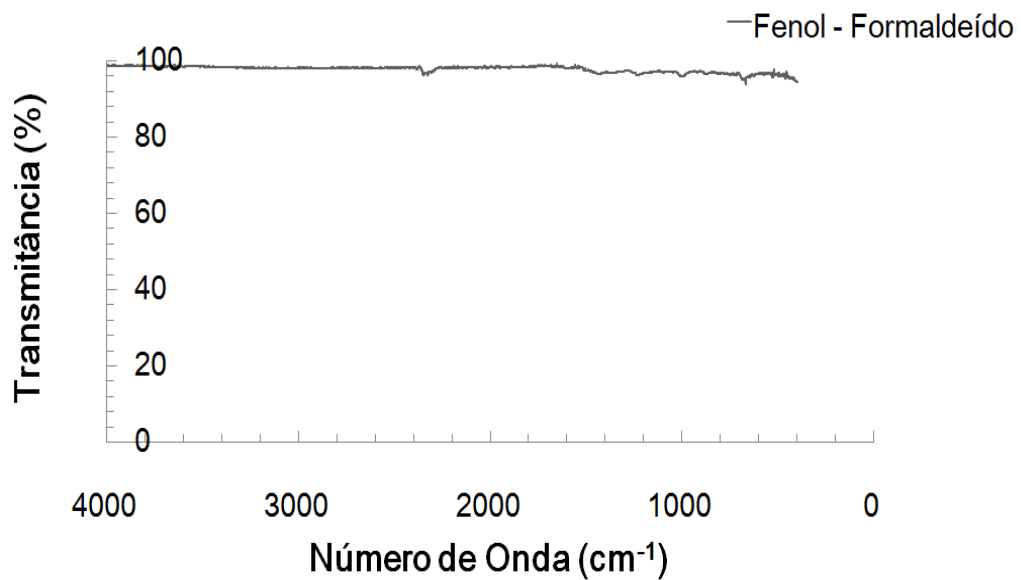
As figuras 24 e 25 apresentam os respectivos difratogramas das amostras de Fenol - Formaldeído e do Poli (Metileno Difenil Isocianato).

**Figura 23: Espectrograma de Infravermelho da mistura a ser caracterizado no trabalho.**



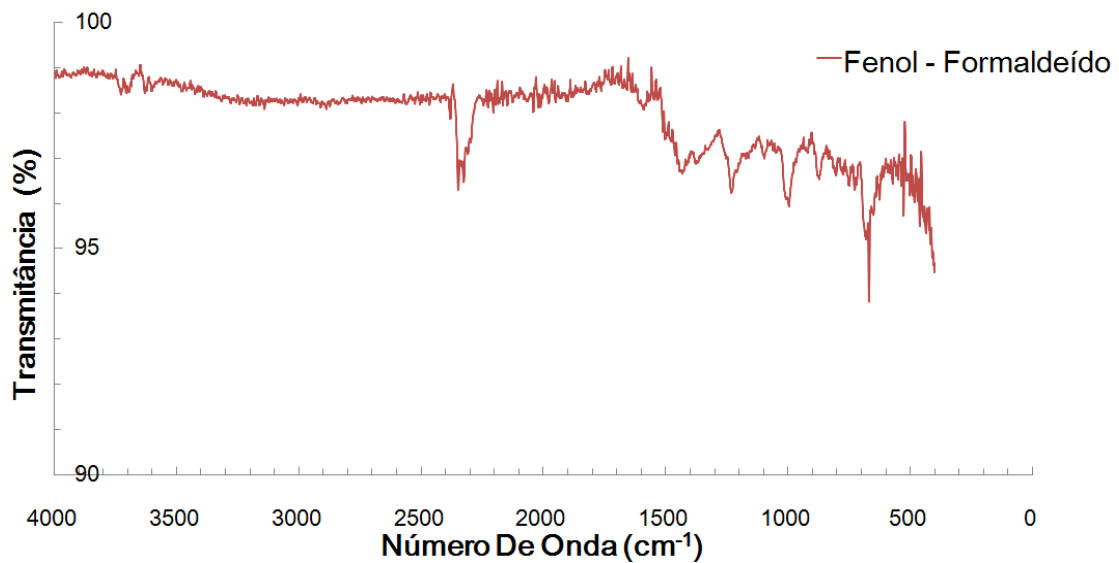
FONTE : Produzido pelo autor.

**Figura 24 - (a) Espectrograma de infravermelho da amostra Fenol - Formaldeído.**



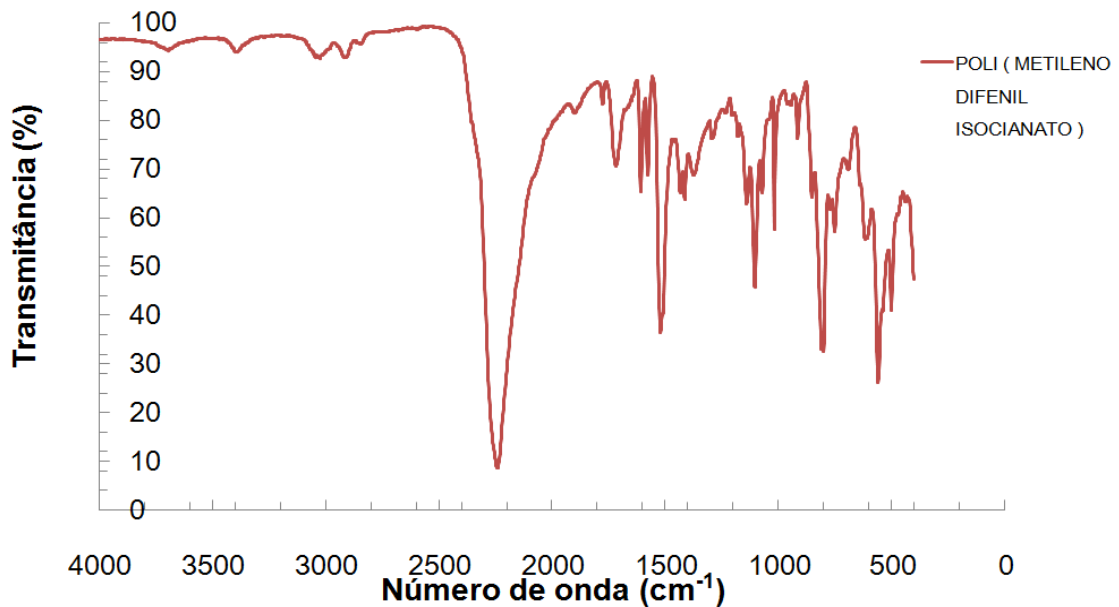
Fonte : Produzido pelo autor.

**Figura 24 - (b) Espectrograma de infravermelho da amostra de Fenol - Formaldeído, em uma resolução que promova melhor verificação dos picos.**



Fonte : Produzido pelo autor.

**Figura 25 - Espectrograma de infravermelho da amostra de Poli (Metileno Difenil Isocianato).**



Fonte : Produzido pelo autor.

Após a aquisição dos espectros das amostras, os mesmos foram interpretados com apoio de tabelas de absorção características para grupos funcionais e biblioteca eletrônica de espectros no infravermelho anexada ao software de controle do equipamento para tratamento de dados. O ensaio de espectroscopia na região do infravermelho para amostra em análise neste trabalho



proporcionou o espectro da figura 23. Tentando estabelecer um caminho objetivo e prático que permite a identificação dos principais grupamentos funcionais e a proposição de uma possível estrutura (ou estruturas) para as substâncias orgânicas mais simples, direcionou - se a análise inicial para o intervalo de absorção que vai de 1820 a 1630  $\text{cm}^{-1}$ , possibilitando a identificação de grupos funcionais como ácido carboxílico, amida, aldeído, anidrido, éster, haleto de acila, cetona, aril-cetona que possivelmente estariam presentes na amostra a ser caracterizada. Na região definida pela faixa de valor 1714  $\text{cm}^{-1}$  foi notado o pico mais acentuado referente à esse intervalo.

Uma análise funcional nas tabelas que apresentam as faixas de absorção de energia específicas de cada ligação atribuem ao 1714  $\text{cm}^{-1}$  forte estiramento da ligação C = O. Em outros pontos, o pico de valor aproximado à 2916  $\text{cm}^{-1}$  e 2848  $\text{cm}^{-1}$  foi direcionado à banda de larga intensidade da ligação O - H de compostos como ácidos carboxílicos. No picos referentes à 1236  $\text{cm}^{-1}$  e 1062  $\text{cm}^{-1}$  as faixas de absorção de energia específicas são atribuídas ao forte estiramento da ligação C - O, característica de grupos aril, alquil e éter. Em 2358  $\text{cm}^{-1}$  é possível associar a faixa de absorção à nitrila, em 1506  $\text{cm}^{-1}$ , 1541  $\text{cm}^{-1}$  e 1558  $\text{cm}^{-1}$  é possível associar ao forte estiramento da ligação NO<sub>2</sub> dos compostos nitro, 775  $\text{cm}^{-1}$  e 732  $\text{cm}^{-1}$  para deformações da ligação C - H fora do plano de composto benzênicos e derivados. As faixas de absorção 1394  $\text{cm}^{-1}$ , 1417  $\text{cm}^{-1}$ , 1456  $\text{cm}^{-1}$  e 1471  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à ligação C - H dos compostos a base de alcanos, 1008  $\text{cm}^{-1}$  refere - se às vibrações do anel de ciclohexano e 1867  $\text{cm}^{-1}$  compostos com anidrido. As resinas utilizadas no processo Caixa Quente têm entre 2% e 10% de formaldeído livre.

O espectro no infravermelho da amostra padrão de Fenol - Formaldeído é mostrado na Figura 24 (a) e ampliado na Figura 24 (b), para melhor visualização dos picos. Ele apresenta faixas de absorção características de alcoóis e fenóis monoméricos entre 3730 e 3631  $\text{cm}^{-1}$  para a ligação O - H de intensidade variável, picos nas regiões que compreendem as faixas 2349 e 2328  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às ligações C  $\equiv$  N das nitrilas, estiramento da C = H de compostos com anéis aromáticos (1598  $\text{cm}^{-1}$ ), deformações assimétricas da ligação CH<sub>3</sub> para compostos com alcanos (1444  $\text{cm}^{-1}$ ), faixas de absorção de energia específicas atribuídas à forte estiramento da ligação C - O, característica de grupos aril, alquil e éter e substituições em aromáticos ou alcenos (879 - 669  $\text{cm}^{-1}$ ) que são semelhantes às observadas em espectros de literatura de polímeros fenol formaldeído.

Quanto ao espectro no infravermelho para a amostra padrão de Poli (Metileno Difenil Isocianato) mostrado na Figura 25, o pico mais característico é referente à faixa de absorção

2247  $\text{cm}^{-1}$  correspondendo às ligações  $\text{C} \equiv \text{N}$  das nitrilas, faixas de absorção de energia específicas atribuídas ao 1724  $\text{cm}^{-1}$ , forte estiramento da ligação  $\text{C} = \text{O}$ , em 1608  $\text{cm}^{-1}$  é possível verificar a ligação  $\text{C} = \text{C}$  para alquenos, em 1521  $\text{cm}^{-1}$  é possível associar ao forte estiramento da ligação  $\text{NO}_2$  dos compostos nitro, a faixa de absorção 1433  $\text{cm}^{-1}$  possivelmente corresponde à ligação  $\text{C} - \text{H}$  dos compostos a base de alcanos, em 1107  $\text{cm}^{-1}$  associa-se ao estiramento da ligação  $\text{C} - \text{N}$  para compostos alquil - amina, em 1018  $\text{cm}^{-1}$  associa-se às vibrações do anel de ciclohexano e em 810  $\text{cm}^{-1}$  associa-se aos anéis aromáticos característicos das frequências do grupo aril.

### 5.3. Análise Térmica

A análise dos gráficos de termogravimetria seguiu uma seqüência na qual buscou-se a maior quantidade de materiais utilizados e com isso estabelecer as características marcantes para rastrear as semelhanças. As figura 26 e 27 referem-se à análise da mistura que foi caracterizada.

Figura 26 - Gráfico de termogravimetria da mistura em análise no trabalho.

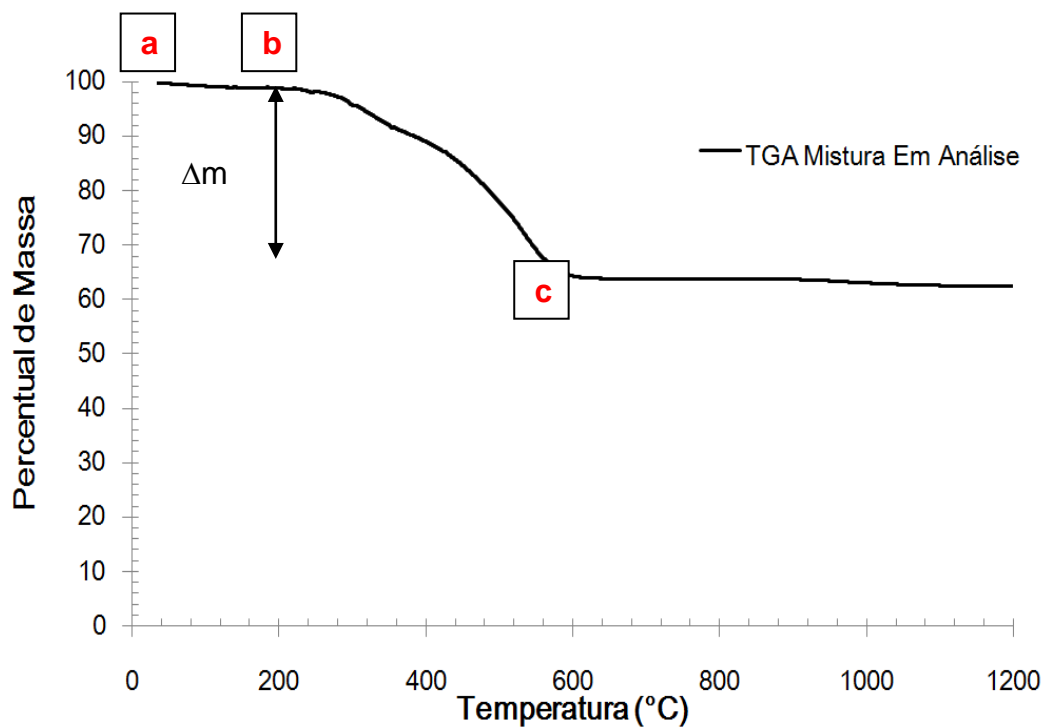
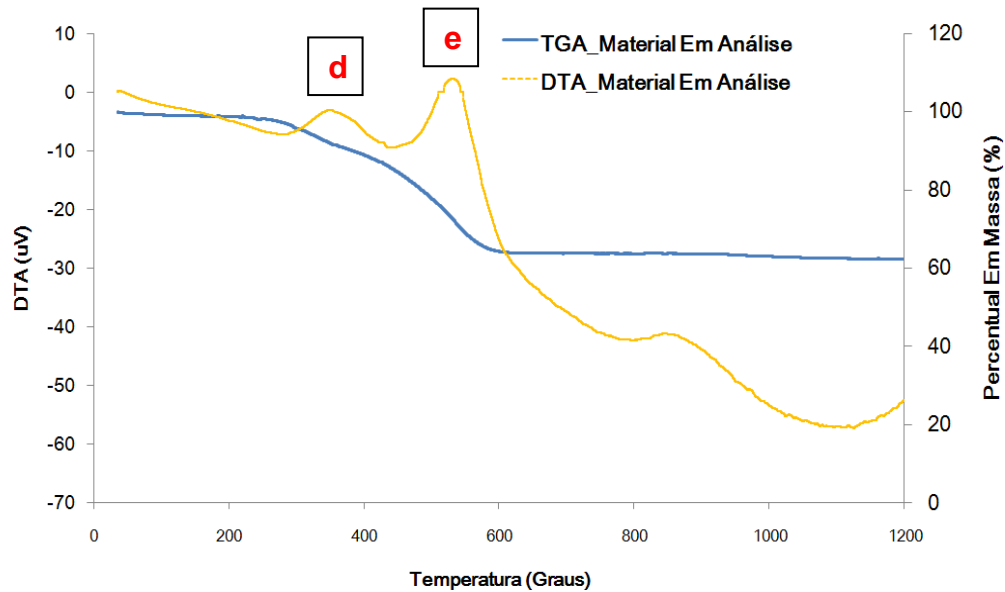


Figura 27 - Relação entre os gráficos de termogravimetria TGA e DTA da mistura em análise no trabalho.

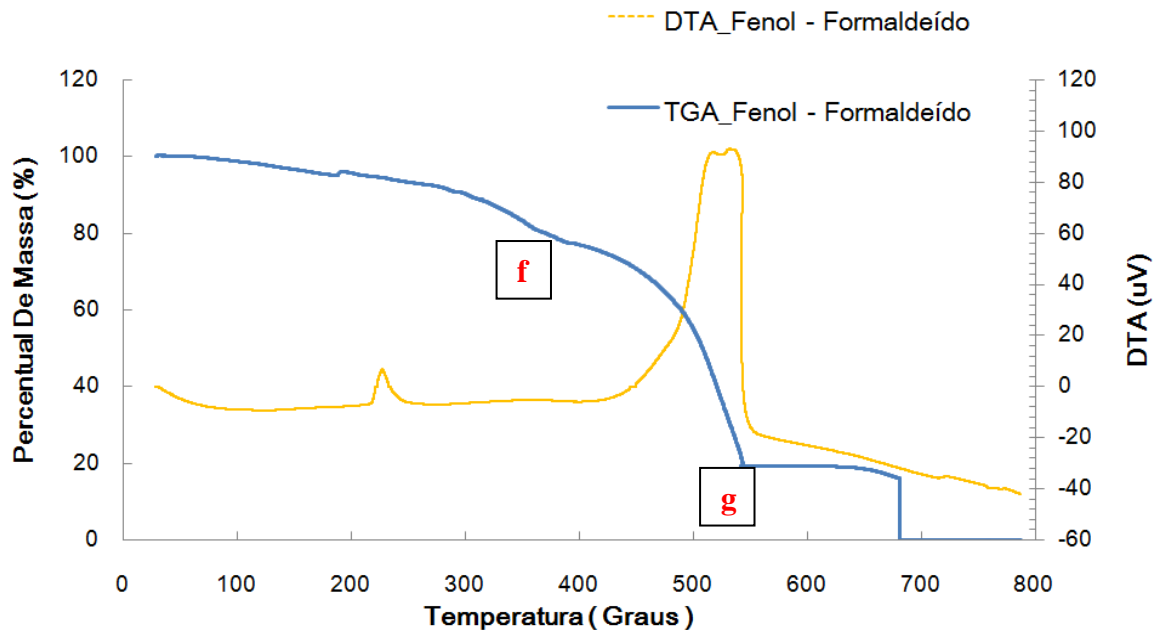


Fonte : Produzido pelo autor.

Na figura 26 é possível perceber que, entre os pontos a e b (patamar inicial) a massa da mistura analisada se mantém constante, ou seja, é termicamente estável nesta faixa de temperatura. A partir do ponto b, em uma temperatura de aproximadamente  $T_I$  (temperatura inicial de degradação) igual a 260°C, a substância em análise passa a ter perda de massa. Esta liberação cessa, numa dada temperatura de aproximadamente  $T_F$  (temperatura final de degradação) aproximadamente igual a 600 °C, correspondente ao ponto c, e novamente passa a ser termicamente estável (patamar final). O degrau b - c, que corresponde ao intervalo da reação ( $T_f - T_i$ ), permite fazer uma avaliação quantitativa da perda de massa ( $\Delta m$ ) sofrida pela amostra, que de acordo com a figura 26 mensura - se algo em torno de 36% de perda de massa.

A partir da figura 27 verifica - se uma variação inicial da capacidade calorífica que vai até o ponto d onde é possível observar uma reação exotérmica característica do ponto inicial de degradação do material correspondente à variação inicial de massa sofrida pela amostra verificada em b. O ponto e corresponde a outro ponto de degradação da mesma amostra, sendo possível observar outro pico referente à uma reação exotérmica que promoveu uma maior redução de massa.

Figura 28: Gráficos de termogravimetria do Fenol - Formaldeído.



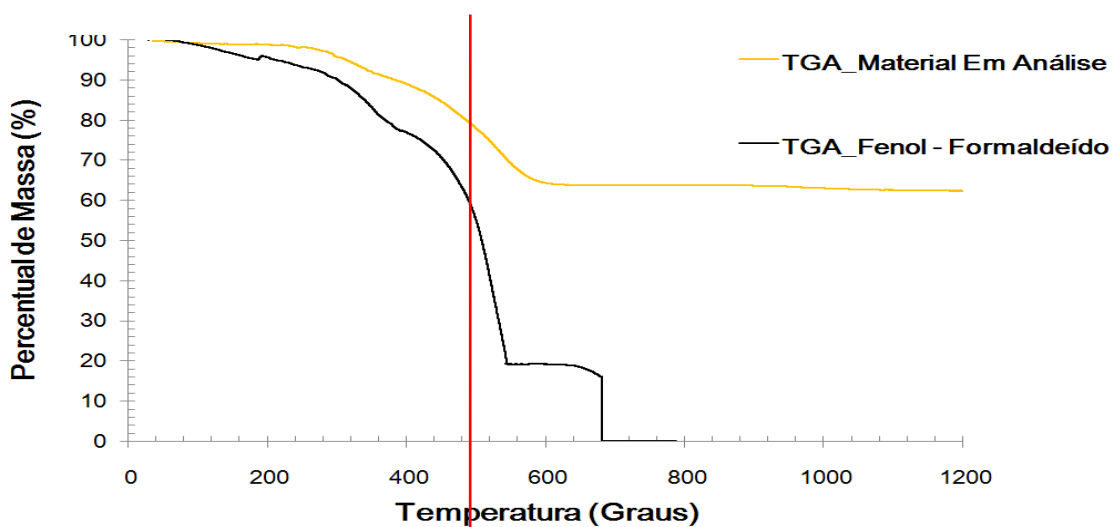
Fonte: Produzido pelo autor.

As resinas fenólicas são reconhecidas como materiais poliméricos termorrígidos apresentando resistência à elevadas temperaturas sabendo que a partir de uma temperatura irá iniciar o seu processo de degradação. A resistência térmica é uma característica muito importante para determinar a aplicação de um material polimérico seja isoladamente ou na forma de compósito. O processo de degradação térmica das resinas fenólicas é de natureza oxidativa. A razão para isto está no alto teor de oxigênio presente nas resinas fenólicas. Geralmente a degradação térmica dessas resinas pode ser descrita em três etapas, sendo a primeira etapa a que engloba temperaturas abaixo de 300°C, o polímero permanece virtualmente intacto, sendo que a quantidade de componentes gasosos liberados durante esta fase é em torno de 15 - 30% e consiste principalmente em água decorrente da reação de condensação e monômeros que não reagiram como o fenol e o formaldeído que são encapsulados durante a reação de cura. A terceira e última etapa de degradação das resinas fenólicas ocorre em temperaturas superiores a 600°C, onde são liberados basicamente CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, benzeno, tolueno, fenol, cresóis e xilenóis.

Na figura 28 nota - se que a amostra de fenol - formaldeído submetida aos ensaios de termogravimetria apresentou uma pequena perda de massa até atingir temperaturas próximas de 300 °C, o que é comprovado pelo pico de pequena intensidade da curva de DTA,

caracterizando o início da reação exotérmica de degradação da amostra. A partir daí, o processo de degradação se intensificou sendo que do ponto f até o g houve perda de 60 % de massa em um intervalo de temperatura que vai desde 392 °C a 545 °C e a curva de DTA para essa região expressa um intenso pico referente à uma reação exotérmica que promoveu uma maior redução de massa. A resina atinge sua degradação quase completa em temperaturas que permeiam os 685 °C e como verificado na figura 28, a reação cessa nesta região.

**Figura 29: Relação dos gráficos de termogravimetria do Material em Análise e o Fenol - Formaldeído.**



Fonte - Produzido pelo autor.

Através de uma análise conjunta dos gráficos de TGA da amostra a ser caracterizada no trabalho e do fenol - formaldeído, figura 29, nota - se, com a ajuda de uma linha vertical de coloração vermelha, cortando a região que abrange as duas curvas na temperatura de 545° C, pode - se fazer uma correlação entre as duas perdas de massa. Como visto na figura 29 e dito anteriormente, nesta temperatura, a amostra de fenol - formaldeído apresenta perda de aproximadamente 80 % de sua massa e a amostra do material em análise no trabalho perdeu cerca de 30 % dos 36% de massa que o material degradou associado aos parâmetros limites que a máquina do ensaio poderia atender, sendo a temperatura de 1200 °C, o limite de temperatura máximo.

#### 5.4. Análise da Espectroscopia de Fluorescência por Energia Dispersiva de raios X

A tabela 7 apresenta os elementos químicos identificados após a realização da Fluorescência por Raios X (FRX) juntamente com os respectivos teores de cada um dos elementos químicos identificados.

**Tabela 7 – Análise qualitativa e quantitativa dos elementos químicos identificado na mistura do material analisado neste trabalho.**

Elementos	Teor (%)
Ca	88,47
Si	6,369
Zn	2,153
Fe	2,009
S	0,596
K	0,307
Sr	0,087

Fonte - Produzido pelo autor.

Retomando as tabelas 4 e 6, as quais apresentam os principais elementos químicos em % por peso, presentes na liga latão manganês em uma e na outra, os elementos químicos em % por peso, presentes na Areia Nova e na Areia Recuperada, é possível fazer correlações. A presença de porções de óxidos básicos, tais como  $\text{NaO}_2$ ,  $\text{KO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  permite classificar a areia sílica como parte do material retido nos respiros, ocasionando sua obstrução. Com isso, é possível dizer que a maior parte do material a ser caracterizado no trabalho, submetido à Fluorescência por raios X, apresenta elementos típicos da areia em sua composição como o Cálcio (Ca), o Silício (Si), o Potássio (K). Segundo Peixoto (2003, p. 67) os constituintes da areia que sofrem transformações químicas sob exposição a temperaturas de regeneração térmica, tais como carbonatos de cálcio transformando-se em óxido de cálcio, são uma consideração especial quando areias de jazidas são termicamente regeneradas.

Em relação aos elementos restantes da tabela 7, o Zinco (Zn) possivelmente corresponde a um dos elementos presentes no respiro confeccionado com a liga de latão - manganês, como verificado na tabela 4, levando a suposições sobre o desgaste gerado nos respiros, capaz de remover material seja devido as altas pressões de sopro ou por ciclos de atividade capazes de gerar atrito intenso.

O elemento Ferro (Fe) está presente tanto na composição dos respiros quanto na da areia.

## 5.5. Avaliação geral dos resultados

As quantidades de materiais que foram disponibilizadas para a realização do trabalho e as diferentes adversidades enfrentadas na aquisição das amostras foram os fatores limitantes do trabalho. A amostra de uréia foi analisada pela técnica de difração de raio X e foi descartada devido à presença de dados inconsistentes.

Acredita-se ter identificado partes fundamentais da mistura responsável pela obstrução dos respiros instalados em ferramentais de produção de machos pelo processo Caixa Quente (Hot - Box).

A areia sílica apresentou fortes indícios que comprovam sua existência na mistura que foi o alvo de caracterização no trabalho. A sobreposição dos principais picos dos difratogramas da amostra em estudo e da amostra de areia promoveram pontos em comum. As análises de termogravimetria associadas às principais propriedades físicas da areia e à dos outros compostos presentes na confecção dos machos no processo Caixa Quente, permitem concluir que os 64% de massa restantes na amostra a ser analisada no trabalho contêm a areia. Por fim a Análise da Espectroscopia de Fluorescência por Energia Dispersiva de raios X, sustentou os apontamentos de que a areia compõe a mistura que ocasiona a obstrução dos respiros, sendo os elementos Cálcio e Silício os maiores indícios da presença de areia no agregado não controlado que se forma nessas zonas de exaustão.

O Fenol - Formaldeído (Baquelite) é outro material que compõe as amostras da mistura em investigação no trabalho. O ensaio de difração de raio X forneceu informações, através da sobreposição dos picos, de que existe traços de fenol - formaldeído na amostra em análise. O ensaio de espectroscopia no infravermelho forneceu a maior quantidade de informações que comprovam a existência desse material na mistura, devido à grande presença dos grupos funcionais típicos do material Fenol - Formaldeído. O que dá credibilidade à hipótese de que a reação deste material com o Poli ( Metileno Difetil Isocianato ) e a Hexametilenotetramina, não estava sendo eficiente a ponto de formar a resina fenolica - uretânica

Nas análises termogravimétricas foi possível associar a grande perda de massa da mistura em análise ao Fenol - Formaldeído, uma vez que, os gráficos vistos na figura 29 acompanharam os níveis de degradação nas temperaturas específicas, sendo uma proporção de 30% de massa degradada da amostra em análise para 80% de massa degradada em amostra de Fenol - Formaldeído.

A liga de latão - manganês é o ponto crítico da caracterização da amostra. A sobreposição de picos de difração de raios x, junto a análise das propriedades físicas e associação com as quantidades remanescentes de material não degradado, capaz de suportar temperaturas que atingem 1200°C sem se degradar completamente, fomentam as evidências de que o material esta presente na mistura em análise. A Espectroscopia de Fluorescência por Energia Dispersiva de raios X forneceu parâmetros essenciais para garantir a presença de elementos da liga na mistura, possivelmente geradas por desgaste devido às sessões de atritos cíclicos ou pressões de sopro de alta intensidade.

Algumas modificações podem ser testadas e oficialmente aplicadas nas linhas de produção para atingir os objetivos em desenvolver otimizações na execução dos projetos e processos. Alguns testes podem envolver a redução das pressões de sopro, testes para redução da quantidade de areia soprada, pois uma parte da areia soprada não esta reagindo com os aditivos, mantendo se solta para atritar com as paredes do respiro, desgastando - o e obstruindo a passagem.



## 6. CONCLUSÕES

- O material analisado pelas técnicas de caracterização apresentou areia sílica em sua composição, fato que foi demonstrado pelas técnicas de Difração de raio X e Espectroscopia de Fluorescência por Energia Dispersiva de raios X, associados à suas composições e propriedades físicas.
- O material analisado pelas técnicas de caracterização apresentou fenol - formaldeído em sua composição, fato que foi identificado pelas técnicas de Difração de raio X e Espectroscopia de na região do Infravermelho e análises termogravimétricas.
- O material analisado pelas técnicas de caracterização apresentou elementos da liga de latão - manganês em sua composição, fato que foi reconhecido a partir das técnicas de Difração de raio X e Espectroscopia de na região do Infravermelho e análises termogravimétricas.

## REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais de fundição – Determinação da perda ao fogo, NBR 10178. Rio de Janeiro, 1988
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Areia-base para fundição – Determinação da demanda de ácido, NBR 12111. Rio de Janeiro, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais de fundição – Determinação da perda ao fogo, NBR 10178. Rio de Janeiro, 1988
- BLEICHER, L.; SASAKI, J.M. Introdução à difração de raios-X em cristais. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, UFC, 2000.
- CALLISTER, W. D. Fundamentos da Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- CAREY, P., SWARTZLANDER, M. Sand Binder Systems Part II - Resin/Sand Interactions. **Foundry Management & Technology**, mar. 1995, p. 8-12.
- CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. 7. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM, 2005.
- CANEVAROLO JUNIOR, S. V. (Org.). Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber, 2007. p. 209-228.
- DORFMUELLER, A., SCHAFER, R.J. Cold box process – Research to reality. **American Foundrymen's Society Transactions**, v. 78, 1970, p. 404-409.
- ENCICLOPÉDIA BIOSFERA, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.9, n.17;p. 2013
- FERREIRA, Jose M. de Carvalho. **Tecnologia da Fundição**. 3. ed. - Portugal: Calouste Gulbenkian, 2010.
- FUNDIÇÃO E SERVIÇOS. Areia e aglomerantes : decisivos na produção de machos e moldes. **Fundição e Serviços**, n. 42, jun. 1996, p. 14-35
- FUNDIÇÃO TUPY S.A. Processo Hot Box, 1990
- HOFFMANN, M.C. e ARCHIBALD, J.J. Coldbox 1997: 29 years of technology. **American Foundrymen's Society Transactions**, v. 107, 1997, p. 289-295.
- JENKINS, R. X-Ray Fluorescence Spectrometry. Second Edition. New York: Wiley, 1999.
- LEMON, P. H. R. B. Why choose a Cold-box process? **Foundry Trade Journal**, v.158, n. 3308, june 1985, p. 505-511.
- MARIOTTO, Cláudio Luiz; FUOCO, Ricardo; ALBERTIN, Eduardo. Sistemas de enchimento e alimentação de peças fundidas. SÃO PAULO: ABM, 1987.
- MARIOTTO, C.L. Contato e informações técnicas via e-mail. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, ago. 2002.

MASIERO, I., MARCHEZE, E. ; MUELLER, M. O processo caixa fria – efeito de algumas variáveis de processo. *Fundição e Matérias-Primas*, edição extra, jun.1986,p. 7-30.

MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B. Análise térmica: Termogravimetria.

MODERN CASTING. A practical guide to chemical binders. **Modern Casting**, v. 74,n. 6, june 1984, p.27-31.

MORO, Norberto; AURAS, André Paegle. **Processos de fabricação**: fundição. Florianópolis: Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina, 2007. (Apostila do Curso Técnico de Mecânica Industrial).Disponível em: < <http://www.norbertocefetsc.pro.br/fundicao.pdf> > . Acesso em: 10 agosto. 2014.

NAVARRO, R. F. A Evolução dos Materiais.Parte1: da Pré-história ao Início da Era Moderna. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.1, 1.Campina Grande, nov. 2006.

NEMAK. Relatórios Diários de Produção e Processo, 2009 - 2012

PANNONI, F. D. Aços Estruturais. Disponível em < <https://www.gerdau.com.br/arquivos-tecnicos/12.brasil.es-ES.force.axd> > Acesso em: 11 de agosto de 2014.

SILVA, J. J. S.; PROCESSOS DE FABRICAÇÃO III - **Processos de Fundição**.1ed. Rio de Janeiro, 2009.

SOARES, G.A. Apostila de FUNDIÇÃO: Mercado, Processos e Metalurgia, abril 2000 Disponível em < <https://www.gerdau.com.br/arquivos-tecnicos/12.brasil.es-ES.force.axd> > Acesso em: 19 de agosto de 2013.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T. A.Princípios de Análise Instrumental, 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, p. 31-36; p. 317-342,2009.

TORIELLO, L.I. ; ROBINS, J. Cold box process – sand and metal performance. *American Foundrymen s Society Transactions*, v. 77, 1968, p. 212-221.

TUPY FUNDIÇÕES. Areia de sílica para fundição. Norma Técnica Tupy – NTT PMM – E 01, rev. 06, jul. 2002

WEDDINGTON, V.L. ; MOBLEY, C.E. Influence of sand surface chemistry on bonding . *American Foundrymen s Society Transactions* , v. 99, 1991, p. 825-870

WEDDINGTON, V.L. ; MOBLEY, C.E. Influence of sand surface chemistry on bonding. *American Foundrymen s Society Transactions*, v. 99, 1991, p. 825-870

WILL, G. The Rietveld Method end the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data. New York: Springer, 2006. 232 p.