



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112014028477-6 B1



(22) Data do Depósito: 27/05/2013

(45) Data de Concessão: 08/12/2020

(54) Título: COMPOSIÇÃO MINERAL PARA A PREPARAÇÃO DE MOLDES DE FUNDIÇÃO, PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UM MOLDE DE FUNDIÇÃO E MOLDE DE FUNDIÇÃO

(51) Int.Cl.: C04B 28/14; B22C 1/18.

(30) Prioridade Unionista: 30/05/2012 FR 1254957.

(73) Titular(es): SAINT-GOBAIN PLACO.

(72) Inventor(es): HÉLÈNE RETOT; NATHALIE PETIGNY; EMMANUEL FOURDRIN; STÉPHANE THOLIERE.

(86) Pedido PCT: PCT FR2013051169 de 27/05/2013

(87) Publicação PCT: WO 2013/178923 de 05/12/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 14/11/2014

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE GESSO PARA MOLDES REFRAATÓRIOS A invenção refere-se a uma composição mineral para a preparação de moldes de fundição, compreendendo (a) de 20 a 90% em peso de gesso, (b) de 10 a 80%, em peso de um componente mineral à base de sílica e/ou de alumina, e (C) de 0,5 a 4,8%, preferivelmente de 1,5 e 4,5% em peso e, em particular, entre 2 e 4,5% em peso, de um pó mineral apresentando uma condutividade térmica ($\dot{\Lambda}$), a 20°C, superior a 15W/(m.k) e uma superfície específica superior 10 m²/g, estas porcentagens sendo relativas ao peso total da soma dos componentes (a), (b) e (C).

“COMPOSIÇÃO MINERAL PARA A PREPARAÇÃO DE MOLDES DE FUNDIÇÃO, PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UM MOLDE DE FUNDIÇÃO E MOLDE DE FUNDIÇÃO”

[0001] A presente invenção refere-se a composições de gesso, destinadas à fabricação de moldes de fundição refratários, contendo um aditivo de elevada condutividade térmica e elevada superfície específica.

[0002] A fundição com cera perdida é uma técnica milenar, em que um molde de gesso refratário é vazado em torno de um modelo de cera. Após endurecimento do gesso, a cera é eliminada do molde (etapa de “fundição por cera perdida”) por aquecimento. Após cozimento e colocação em temperatura do molde, o metal líquido é vazado na cavidade deixada pelo modelo de cera.

[0003] Técnicas análogas utilizam modelos à base de materiais elastoméricos, por exemplo, à base de silicone elastômero, que apresentam a vantagem de ser reutilizáveis.

[0004] Para obter peças moldadas de boa qualidade, isentas de defeitos, é importante que o resfriamento do metal seja feito do modo mais homogêneo possível. Com efeito, em particular para a moldagem de peças comportando partes relativamente espessas, observa-se frequentemente uma solidificação precoce do metal no canal de alimentação. O tampão de metal sólido assim formado corta o metal ainda líquido, no interior do molde, do banho de metal fundido e impede qualquer compensação da contração da peça por um suprimento adicional de metal.

[0005] Os vazios que se formam então no coração ou na superfície da peça metálica constituem defeitos chamados “rechupes”.

[0006] O vazamento do metal fundido deve ser feito em um molde refratário perfeitamente seco e geralmente preaquecido. Se o molde ainda contiver zonas úmidas, ocorre um risco de evaporação instantânea da água residual e formação de bolhas de gás que criam defeitos na peça final. A etapa de secagem e preaquecimento é crucial e ela tem uma duração bastante longa, dificilmente compressível, de algumas horas. Para uma secagem rápida do molde, é não apenas importante que a temperatura do molde seja a mais homogênea possível, mas é

conveniente prestar atenção para que o material apresente uma microporosidade aberta permitindo uma boa remoção da água sob a forma de vapor. O parâmetro utilizado correntemente para quantificar esta microporosidade é a permeabilidade intrínseca, determinada do modo descrito nos exemplos.

[0007] Para prevenir a formação de rechupes, é conhecido aumentar a condutividade térmica dos moldes. O pedido FR 2845986, por exemplo, propõe assim o aumento do teor de alumina das composições de gesso em substituição a uma parte da carga silícica. Este documento não examina, contudo, o aspecto da permeabilidade intrínseca e a duração da secagem e de colocação em temperatura do molde antes de vazamento.

[0008] O pedido CN101259514 divulga um processo de preparação de moldes refratários para o vazamento de metais. A composição contém de 20 a 35% de pó de gesso, de 3,2 a 10% de pó de quartzo, de 50 a 60% de bauxita, de 4 a 10% de pó de talco e de 1,5 a 5% de pó de grafite, bem como de 0,1 a 0,3% de fibras de vidro. Este documento menciona o encurtamento do tempo de cozimento do molde.

[0009] No âmbito de suas pesquisas visando ainda melhorar as propriedades dos moldes refratários produzidos, a Requerente descobriu que era possível encurtar ainda a duração de cozimento dos moldes e favorecer a homogeneidade térmica dos moldes antes e após o vazamento do metal, utilizando aditivos bons condutores térmicos que apresentam uma superfície específica elevada. Conforme o conhecimento da Requerente, este último parâmetro até agora não foi levado em consideração quando da escolha dos ingredientes de uma composição de moldagem para moldes refratários.

[0010] A Requerente constatou em particular que a seleção de aditivos com elevada condutividade térmica e superfície específica elevada permitia obter, mesmo para concentrações de aditivos relativamente baixas, inferiores a 5% em peso, tempos de cozimento ainda mais curtos que com aditivos tendo uma condutividade térmica equivalente, mas com uma superfície específica significativamente mais baixa.

[0011] Em um primeiro aspecto, a presente invenção tem, conseqüentemente, por objeto uma composição mineral, pulverulenta, para a preparação de moldes de fundição, compreendendo:

(a) de 20 a 90% em peso de gesso,

(b) de 10 a 80% em peso de um componente mineral à base de sílica e/ou de alumina, e

(c) de 0,5 a 4,8% em peso de um pó mineral apresentando uma condutividade térmica (λ) a 20°C, superior a 15 W (m.K) e uma superfície específica superior a 10 m²/g,

estas porcentagens sendo relativas ao peso total da soma dos componentes (a), (b) e (c).

[0012] Em um segundo aspecto, a presente invenção tem por objeto uma composição mineral, pulverulenta, para a preparação de moldes de fundição, compreendendo:

(a) de 20 a 90% em peso de gesso,

(b) de 10 a 80% em peso de um componente mineral à base de sílica e/ou de alumina, e

(c) de 0,5 a 4,8% em peso, de um pó de grafite, preferivelmente um pó de grafite expandido, compactado ou não, apresentando uma superfície específica superior a 10 m²/g,

estas porcentagens sendo relativas ao peso total da soma dos componentes (a), (b) e (c).

[0013] A presente invenção tem igualmente por objeto a utilização de tal composição mineral para a fabricação de moldes de fundição refratários e, mais particularmente, um processo de fabricação de um molde de fundição, compreendendo:

- a mistura de uma composição mineral, pulverulenta, como definida acima, com a água de modo a obter uma composição fluida,

- o vazamento da composição fluida em um molde contendo um modelo da peça a moldar,

- a pega da composição misturada e, após endurecimento completo,
- a eliminação do modelo ou separação do modelo e do molde obtido.

[0014] Enfim, a invenção tem por objeto um molde de fundição susceptível de ser obtido pelo processo descrito acima.

[0015] Os ingredientes (a) e (b) são materiais utilizados classicamente para a fabricação de moldes refratários e são descritos, por exemplo, no pedido US 2004/0256081.

[0016] O componente mineral à base de sílica e/ou de alumina é preferivelmente escolhido no grupo formado pela sílica amorfa, a sílica cristalina como o quartzo e a cristobalita, a alumina, a cordierita e os chamotes refratários à base de mulita, o quartzo sendo um componente (b) particularmente preferido. Utilizam-se preferivelmente pós finos tendo uma granulometria tal que o tamanho médio das partículas seja inferior a 1 mm, preferivelmente inferior a 0,5 mm e, em particular, inferior a 200 μm .

[0017] O componente (b) é utilizado preferivelmente à razão de 30 a 75%, em particular à razão de 40 a 70% em peso, relativo ao peso total da soma dos componentes (a), (b) e (c). O componente (b) é, com vantagem, majoritário em relação ao componente (a). Com efeito, quanto menos a composição contém gesso, será necessário menos água e a secagem será mais rápida. Será necessário, contudo, uma quantidade suficiente de gesso (ligante) para conferir aos moldes uma resistência mecânica suficiente.

[0018] Como explicado na introdução, o componente (c) deve ter ao mesmo tempo uma condutividade térmica elevada e uma superfície específica elevada.

[0019] A condutividade térmica a 20°C é determinada de acordo com a norma ISO 8894 sobre uma amostra maciça do ingrediente (c).

[0020] A condutividade térmica (λ) a 20°C do pó mineral (c) está compreendida com vantagem entre 20 e 500 W (m.K).

[0021] Pode-se citar, a título de exemplos de materiais apresentando condutividades térmicas apropriadas, grafite, o óxido de zinco, os carbetos de silício, de boro, de zircônio ou de tungstênio, os nitretos de titânio, de alumínio, de gálio ou

de índio, e os metais escolhidos entre o níquel, o ferro e o cobre. Entre estes, prefere-se grafite (24 W/mK), o carvão de silício (490 W/(mK)), e os metais escolhidos entre o níquel (90 W/(mK)), o ferro (80 W/(mK)) e o cobre (400 W/(mK)) e, em particular, o carvão de silício e grafite.

[0022] Podem-se encontrar outros materiais minerais tendo condutividades apropriadas nas tabelas publicadas, por exemplo, no Handbook of Chemistry and Physics.

[0023] A superfície específica do componente (c) é determinada de modo conhecido de acordo com o método BET por adsorção de nitrogênio. Preferivelmente ela está compreendida entre 12 e 50 m²/g, em particular entre 15 e 40 m²/g e idealmente entre 20 e 30 m²/g.

[0024] O diâmetro mediano (D₅₀) das partículas do pó mineral (c), determinado por granulometria laser, é com vantagem superior a 1 μm, preferivelmente compreendido entre 2 e 500 μm, mais preferivelmente compreendido entre 5 e 250 μm, ainda mais preferivelmente entre 10 e 200 μm e em particular entre 20 e 150 μm.

[0025] Por último, o pó mineral formando o componente (c) apresenta, com vantagem, uma massa volúmica aparente compreendida entre 0,02 e 0,3 g/cm³, em particular entre 0,03 e 0,2 g/cm³.

[0026] Em um modo de realização particularmente preferido da presente invenção, o componente (c) é o grafite expandido ou o grafite expandido recomprimido, ou uma mistura das mesmas.

[0027] A fabricação de grafite expandido é descrita, por exemplo, em EP1491497, e grafites expandidos são comercializados, por exemplo, sob a denominação "ABG" pela empresa Superior Graphite, sob a denominação "Expanded Graphite Powder" pela empresa Handan Universe New Building Ltd., e sob a denominação "Expanded Graphite" pela empresa Kaiyu Industrial Ltd.

[0028] O grafite expandido recomprimido, igualmente chamado grafite expandido compactado, é comercializado sob a denominação "Ecophit® G" pela empresa SGL Group - The Carbon Company.

[0029] A sua utilização em placas de gesso destinadas à construção é descrita, por exemplo, no pedido US 2007/0031704. Neste documento, o grafite expandido compactado é utilizado a uma concentração compreendida entre 5 e 50% em peso para aumentar a condutividade térmica das placas. O limite inferior deste intervalo é considerado, no parágrafo [0061] deste documento, como situado abaixo do limiar de percolação, estimado a cerca de 10 a 15%. Em vista dos ensinamentos deste documento do estado da técnica, a Requerente foi surpreendida ao constatar que em concentrações significativamente inferiores a este limiar de percolação, a presença de grafite expandido e/ou de grafite expandido compactado aumentava não somente a difusividade dos moldes refratários preparados, mas permitia um encurtamento significativo da duração de secagem e de colocação em temperatura dos moldes, como será mostrado a seguir nos exemplos.

[0030] O componente (c) e, em particular, o grafite expandido, compactada ou não, é preferivelmente utilizado nas composições da presente invenção à razão de 1, 5 a 4,5% em peso, em particular de 2 a 4,5% em peso.

[0031] A composição da presente invenção pode conter, além dos componentes (a), (b) e (c), até 30% em peso, com relação ao peso total dos componentes (a) + (b) + (c), um ou vários outros aditivos minerais (componente (d)), diferentes dos ingredientes (a), (b) e (c). Estes aditivos são escolhidos preferivelmente no grupo formado pelas esferas de vidro, expandidas ou não, as lamelas de vidro, as fibras minerais, e a vermiculita, preferivelmente no grupo formado pelas esferas de vidro expandidas e as fibras de vidro.

[0032] Por último, a composição da invenção pode, como evidente, conter diversos aditivos funcionais como retardantes de pega, aceleradores de pega, agentes fluidificantes, agentes espessantes, agentes umectantes, agentes hidrófugos, como silicones ou ceras, agentes limitando a expansão durante a pega, inibidores de deformação, agentes anti-espuma, agentes anti-decantação, agentes espumantes, estabilizador de espuma, bactericidas, fungicidas, agentes de ajuste do pH ou agentes colorantes.

[0033] Quando da preparação dos moldes refratários, mistura-se o conjunto dos ingredientes com uma quantidade apropriada de água. Esta quantidade de água é, com vantagem, tal que a relação ponderal água/materiais secos esteja compreendida entre 0,2 e 0,6, preferivelmente entre 0,3 e 0,5.

[0034] Esta preparação fluida é vazada em um recipiente contendo o modelo da peça a moldar. Este modelo é classicamente de cera (processo de cera perdida), mas pode-se, também, utilizar igualmente modelos de elastômero, por exemplo, de silicone, que podem ser retirados do molde após endurecimento do mesmo e reutilizados.

[0035] Deixa-se com vantagem a composição endurecida e desmoldada cristalizar deixando a mesma repousar nas condições ambientes, durante uma duração pelo menos igual a cerca de 2 horas, preferivelmente compreendida entre 2 e 4 horas. No fim desta etapa de cristalização, coloca-se a mesma em estufa, preferivelmente ventilada, com termostato a uma temperatura compreendida geralmente entre 200°C e 800°C, preferivelmente entre 200°C e menos de 600°C.

[0036] A duração de cozimento (secagem e colocação em temperatura) depende, como evidente, do tamanho e da compactidade dos moldes. Mais os moldes são grossos e compactos, mais é conveniente aumentar a duração de cozimento. Como evidente, é possível prosseguir por patamares de temperatura.

[0037] A eliminação do modelo pode ser feita quer no fim da etapa de cristalização, quando se trata, por exemplo, de um modelo de silicone, quer durante a etapa de cozimento, quando se trata, por exemplo, de um modelo de cera.

[0038] Graças à presença de um aditivo bom condutor térmico e com elevada superfície específica, como descrito acima, o molde de fundição preparado desta forma apresenta com vantagem uma difusividade térmica em temperatura ambiente compreendida entre 0,2 e 2 mm²/s, preferivelmente entre 0,3 e 1,5 mm²/s, em particular entre 0,7 e 1,2 mm²/s.

[0039] O vazamento do metal é feito preferivelmente imediatamente após o fim do cozimento sobre o molde quente.

[0040] O resfriamento do molde após o vazamento pode ser feito por simples repouso em temperatura ambiente, mas pode-se igualmente visar um resfriamento ativo ou uma combinação destes dois modos de realização.

[0041] Graças à difusividade elevada do molde, encurta-se não somente a duração de cozimento dos moldes refratários, mas igualmente a duração do resfriamento.

Exemplo

[0042] Preparam-se cinco composições minerais por mistura dos ingredientes seguintes:

Tabela 1: Quantidades em massa e frações em volume dos ingredientes de cinco composições minerais para moldes refratários

	Composição A1 (invenção)	Composição A2 (invenção)	Composição B (comparativa)	Composição C1 (comparativa)	Composição C2 (comparativa)
Sílica extra fina	1000 g (44%)	817 g (33%)	864 g (37,4%)	1034 g (45,5 %)	680 g (34%)
Sílica fina	470 g (20,5%)	385 g (15,5%)	406,5 g (17,6%)	486 (21,5%)	320 g (16%)
Gesso alfa	780 g (33%)	1263 g (49%)	792 g (33%)	778 g (33%)	1000 g (50%)
Ecophit® GFG50*	48 g (2,5 %)	-	-	-	-
Grafite expandido superfino**	-	34 g (2,5%)	-	-	-
Grafite SLP50***	-	-	236 g (12%)	-	-
TOTAL	2300 g(100%)	2500 g (100%)	2300 g (100%)	2300 g (100%)	2000 g (100%)

*Pó de grafite expandido comprimido comercializado pela empresa SGL Group - The Carbon Company (mais 95% de carbono, diâmetro mediano (D_{50}) = 100 μm , superfície específica 20 - 25 m^2/g , densidade aparente 0,05 - 0,1 g/cm^3)

** Pó de grafite expandido (não compactado) comercializado pela empresa Handan Universe New Building Ltd, superfície específica 25 m^2/g

*** Pó de grafite comercializado pela empresa Timrex, diâmetro mediano (D_{50}) = 22 μm , superfície específica 3 - 7 m^2/g , densidade aparente 0,4 g/cm^3)

[0043] Mistura-se cada um destes pós com uma quantidade de água, tal que a relação em massa água/gesso seja igual a 1,3. Vazam-se as composições fluidas obtidas nos moldes de formas apropriadas para obter corpos de prova servindo à caracterização das amostras endurecidas.

[0044] O tempo de secagem até 200°C é determinado do seguinte modo:

[0045] Prepara-se por moldagem das amostras de forma troncônica apresentando, em sua base, um diâmetro compreendido entre 90 e 100 mm e uma altura de 120 Srs. Após endurecimento da composição, desmoldam-se as amostras e deixam-se as mesmas durante 2 horas em temperatura ambiente. Em seguida, colocam-se as mesmas em um forno com termostato a 250°C. Um termopar no centro de cada amostra permite seguir continuamente o aumento da temperatura. Determina-se para cada amostra a duração necessária para levar o núcleo da amostra a uma temperatura de 200°C.

[0046] A difusividade térmica é determinada como a seguir: Amostras de 40 mm x 40 mm x 15 mm são secadas a 45°C e pintados de preto. Cada amostra é isolada no nível da fração (15 mm). Uma das faces quadradas é aquecida por uma lâmpada tipo flash e mede-se com a ajuda de um detector infravermelho a energia térmica emitida pela face oposta em função do tempo. O termograma assim obtido permite calcular a difusividade em temperatura ambiente pelo método Levenberg-Marquart.

[0047] A permeabilidade intrínseca é determinada por medição da permeabilidade aos gases do material, de acordo com a norma ISO 8841: 1991, para diferentes pressões (P). A permeabilidade intrínseca corresponde à intersecção do gráfico Permeabilidade = f (1/P) com a ordenada (1/P = 0). Quanto maior a

permeabilidade intrínseca, mais se pode esperar uma secagem rápida do molde refratário.

[0048] O diâmetro médio dos poros é determinado por porosimetria em mercúrio.

[0049] A tabela 2 seguinte mostra os resultados destas caracterizações para as duas composições de acordo com a invenção e as três composições comparativas a Tabela 1.

Tabela 2

	Composição A1 (invenção)	Composição A2 (invenção)	Composição B (comparativa)	Composição C1 (comparativa)	Composição C2 (comparativa)
Tempo secagem até 200°C (minutos)	176	200	207	219	250
Difusividade em temperatura ambiente (mm ² /s)	0,99	0,83	0,76	ND*	0,57
Permeabilidade intrínseca (10 ⁻¹⁴ m ²)	6,5	ND*	3,4	7,7	3,3
Diâmetro médio dos poros	4,3	ND*	2,75	ND*	2,8

*não determinado

[0050] Constata-se que as duas composições (A-1 e A-2) de acordo com a invenção contendo 2,5% em volume de um pó de grafite em elevada superfície específica dão amostras que podem ser secadas muito mais rapidamente do que uma amostra obtida com uma composição isenta de pó de grafite (respectivamente Composições C1 e C2). Os desempenhos das duas amostras de acordo com a invenção (A-1 e A-2) são igualmente melhores que as obtidas com uma composição comparativa (Composição B) contendo 12% em volume de um pó de grafite apresentando uma superfície específica relativamente mais baixa.

[0051] Pode-se, além disso, constatar que a presença do grafite comparativo (grafite não expandido, diâmetro mediano (D_{50}) = 22 μm , superfície específica 3 - 7 m^2/g , densidade aparente 0,4 g/cm^3) na composição B reduz significativamente a permeabilidade intrínseca do molde em relação à composição C1. A diminuição desta permeabilidade intrínseca é consideravelmente mais baixa para a composição A-1 contendo um grafite expandido.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição mineral para a preparação de moldes de fundição, compreendendo:

(a) de 20 a 90% em peso de gesso,

(b) de 10 a 75% em peso de um componente mineral à base de sílica e/ou de alumina, caracterizado pelo fato de que ainda compreende:

(c) de 0,5 a 4,8% em peso de um pó mineral apresentando uma condutividade térmica (λ) a 20°C compreendida entre 20 e 500 W/(m.K) e uma superfície específica BET compreendida entre 12 e 50 m²/g,

estas porcentagens sendo relativas ao peso total da soma dos componentes (a), (b) e (c).

2. Composição mineral de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o pó mineral (c) é um pó de grafite expandido ou um pó de grafite expandido compactado.

3. Composição mineral de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o diâmetro mediano (D₅₀) do pó mineral (c), determinado por granulometria laser, está compreendido entre 5 e 250 µm.

4. Composição mineral de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que a superfície específica BET do pó mineral (c) está compreendida entre 15 e 40 m²/g.

5. Composição mineral de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que o pó mineral (c) apresenta uma massa volúmica aparente compreendida entre 0,02 e 0,3 g/cm³.

6. Composição mineral de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que o componente mineral (b) à base de sílica e/ou de alumina é escolhido no grupo formado pela sílica, alumina, cordierita ou um chamote refratário à base de mulita.

7. Composição mineral de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que contém adicionalmente até 30% em peso de um ou vários aditivos, escolhidos no grupo formado pelas esferas de vidro, expandidas

ou não, as lamelas de vidro, as fibras minerais, e a vermiculita.

8. Processo de fabricação de um molde de fundição, caracterizado pelo fato de compreender:

- a mistura da composição mineral como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 7 com água de modo a obter uma composição fluida,

- o vazamento da composição fluida em um molde contendo um modelo da peça a moldar,

- a pega da composição misturada e, após endurecimento completo,

- a eliminação do modelo ou separação do modelo e do molde obtido.

9. Molde de fundição, caracterizado pelo fato de ser susceptível de ser obtido pelo processo como definido na reivindicação 8.