

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 84 873

REQUERENTE: L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE
ET L'EXPLOTATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE,
francesa, com sede em 75, Quai d'Orsay, 75007
Paris, França.

EPÍGRAFE: "PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO NUM FORNO CONTÍNUO DE
MATERIAL EM PÓ".

INVENTORES: Michel Madsac.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883. França 16 de Maio de 1986, sob o nº

86.07.067.

Memória descritiva referente à
patente de invenção de L'AIR LI-
QUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETU
DE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES
GEORGES CLAUDE, francesa, indus-
trial e comercial, com sede em 75
Quai d'Orsay, 75007 Paris, França
(inventor: Michel Madsac, residen
te na França), para "PROCESSO DE
SINTERIZAÇÃO NUM FORNO CONTINUO
DE MATERIAL EM PÓ"

Memória descritiva

A presente invenção refere-se a um processo de sinterização, num forno contínuo, de um material em pó contendo oxigénio sob a forma de óxido ou/e de oxigénio adsorvido, no qual se reduz o oxigénio presente no decurso de uma primeira fase de pré-sinterização e depois se assegura a coesão do material no decurso de uma segunda fase de sinterização.

As operações de sinterização são geralmente realizadas em fornos contínuos sob atmosferas controladas. Empregam-se cada vez mais atmosferas à base de azoto nestes fornos de sinterização para substituir as atmosferas geradas pelos geradores exotérmicos ou pelos reactores de cisão de amoníaco, por um lado porque a regulação do caudal das atmosferas sintéticas é mais fácil e, por outro lado, porque a sua composição pode ser modificada em função das características do processo. Por outro lado ainda, os geradores exotérmicos têm um ponto de orvalho muito variável e é necessário ter uma quantidade de hidrogénio im-



portante na atmosfera do forno, a fim de manter o carácter re-
dutor desta atmosfera e evitar a oxidação do pó ou do suporte
no qual ele é sinterizado.

Uma outra função da atmosfera protectora nos for-
nos de tratamento térmico é a criação de uma pressão positiva
no forno, que vai limitar as entradas de ar nas zonas críticas
do forno a fim de evitar a oxidação. Uma atmosfera protectora
correntemente utilizada contém gases inertes, tais como o azoto
e gases reactivos susceptíveis de reduzir os óxidos, tais como
o hidrogénio e/ou o monóxido de carbono.

A maior parte dos pós metálicos contém óxidos devi-
do às condições de produção e de armazenamento dos mesmos. As
atmosferas de tratamento térmico devem ser capazes de reduzir
estes óxidos. Este factor é critico visto que as camadas de óxi-
do refreiam o processo de sinterização. A composição da atmosfe-
ra deve pois ser adaptada para a redução dos óxidos de superfí-
cie e do oxigénio livre contidos no pó.

As vantagens bem conhecidas das atmosferas sinté-
ticas em relação às atmosferas criadas a partir de geradores
exotérmicas podem no entanto mostrar-se algumas vezes insufici-
entes tendo em conta o custo mais elevado das atmosferas sinté-
ticas. Todavia, a requerente constatou que não era necessário
utilizar as mesmas atmosferas e/ou os mesmos caudais das atmos-
feras para as operações de pré-sinterização e de sinterização,
o que não pode realizar-se quando se utiliza um gerador para
gerar as atmosferas de pré-sinterização e de sinterização.

A fase de pré-sinterização, em particular na au-
sência de aglutinante entre os diferentes grãos de pó, tem por
finalidade reduzir os óxidos presentes no pó e, de uma maneira
geral, reduzir o oxigénio presente na camada de pó. É pois ne-
cessário que a atmosfera inclua as qualidades redutoras requeri-
das.

A fase de sinterização tem em especial a finalidade

de aumentar a coesão intergranular bem como a difusão na interface dos grãos e do suporte quando a sinterização se faz num suporte distinto. Esta fase de sinterização exige igualmente uma atmosfera com carácter redutor, evitando as entradas de ar na zona quente e a oxidação do pó, que retardaria a sinterização deste.

Partindo desta análise, constatou-se que a fase de pré-sinterização era a fase do processo de que dependia a produtividade de uma linha de fabrico, para uma qualidade determinada da sinterização.

O processo segundo a presente invenção permite determinar o caudal total de gás sintético no forno de pré-sinterização em função da velocidade de avanço do material no forno, sendo essa velocidade a mesma no forno de pré-sinterização e no forno de sinterização.

O processo segundo a presente invenção é caracterizado por a fase de pré-sinterização ser efectuada sob atmosfera redutora à base de hidrogénio e de gás neutro cujo caudal F_G é maior ou igual a:

$$F_G \geq \frac{1,4 \times S_p \times D_p}{(P(H_2)_i - P(H_2)_f)} \times \frac{X(O_2)_i}{\alpha} \times V_S$$

onde:

- S_p = secção da camada de pó a sinterizar em m^2
- D_p = massa por unidade de volume de pó em Kg/m^3
- $X(O_2)_i$ = percentagem em massa de oxigénio no pó antes da fase de pré-sinterização, sob a forma de óxido e/ou de oxigénio adsorvido,
- $P(H_2)_i$ = percentagem em volume de hidrogénio no gás introduzido no forno,
- $P(H_2)_f$ = a menor percentagem em volume de hidrogénio na atmosfera do forno num ponto onde os óxidos foram completamente reduzidos,

V_S = a velocidade do material no forno, expressa em m/h
 α = uma constante

sendo F_G expresso em m³/hora.

Todos os parâmetros desta fórmula são determinados experimentalmente em função do forno e do pó a sinterizar.

O parâmetro $P(H_2)_f$ é o menor valor medido num ponto do forno correspondente à redução total dos óxidos, sendo o caudal da atmosfera suficiente para assegurar a redução dos óxidos bem como uma sinterização e uma aderência correspondente a um valor pré-determinado.

O parâmetro $X(O_2)_i$ é medido segundo as técnicas habituais de doseamento de oxigénio numa mistura pulverulenta.

O coeficiente α é determinado da maneira seguinte: injecta-se uma atmosfera de azoto e hidrogénio da maneira habitual no forno de sinterização, por exemplo da maneira usada habitualmente com um gerador exotérmico. Junta-se ao gás injectado por exemplo 5 %, em volume, de um gás "marcador", tal como hélio, durante um intervalo de tempo determinado, por exemplo 10 minutos. Regista-se à entrada e à saída do forno a evolução da taxa de hélio no gás de escape no forno em função do tempo. Realiza-se a integração desta taxa de hélio em função do tempo à entrada e à saída do forno, respectivamente $(He)_i$ e $(He)_o$. O coeficiente α é igual a

$$\frac{(He)_i}{(He)_i + (He)_o}$$

Quando o material a sinterizar estiver sob a forma de peças justapostas umas ao lado das outras sobre o tapete do forno, S_p representa a secção média das peças no plano perpendicular ao tapete do forno.

Compreender-se-á melhor a presente invenção com o auxílio dos exemplos de realização seguintes, dados sem carácter limitativo:

EXEMPLO 1

Sobre uma folha de aço carbono utilizada como suporte depositou-se uma camada de 0,9 mm de pó contendo 73 % de cobre, 23 % de chumbo e 4 % de estanho. A largura do suporte sobre o qual se depositou o pó era de 200 mm, a massa por unidade de volume do pó $5,2 \text{ T/m}^3$ e a percentagem de oxigénio no pó de 0,28 %.

A fita avançava à velocidade V_S no forno, constituído por um forno de pré-sinterização de 30 metros de comprimento, à temperatura de 820°C em cuja saída a fita e o pó são laminados entre dois cilindros de aço e depois introduzidos no forno de sinterização (30 metros de comprimento - 820°C), tendo qualquer dos fornos de pré-sinterização, de sinterização uma zona de arrefecimento de 10 metros de comprimento (tipo "water-jacket").

A atmosfera foi injectada nos fornos de pré-sinterização e de sinterização na proximidade da junção das zonas quente e de arrefecimento.

Injectou-se no forno de pré-sinterização uma atmosfera contendo 10 % de hidrogénio e 90 % de azoto.

Utilizando um caudal de $30 \text{ m}^3/\text{hora}$ no forno de pré-sinterização, mediu-se $P(\text{H}_2)f$ tal como atrás se definiu. O valor medido foi 2,8 %. Mediu-se um coeficiente α com um valor de 30 %.

Aplicando a fórmula atrás mencionada, determinou-se assim que:

$$F_G \approx \frac{V_S}{5,9}$$

A fim de aumentar ao máximo a velocidade do processo, manteve-se um caudal de $30 \text{ m}^3/\text{h}$ de atmosfera contendo 10 %

de H_2 , em volume e 90 % de N_2 , em volume. Obtém-se uma velocidade de sinterização que deve manter-se inferior a $5,9 \times 30 = 177$ m/h. Colocando-nos ligeiramente aquém desta velocidade (cerca de 160 m/h) verificou-se que se obtém um material com as qualidades de sinterização pré-determinadas idênticas às obtidas utilizando um gerador exotérmico que gera uma atmosfera contendo 10 % de hidrogénio, 8 % de CO, 6 % de CO_2 e 76 % de N_2 , com um caudal de $30 \text{ m}^3/\text{hora}$, tanto ao nível do forno de pré-sinterização como ao nível do forno de sinterização, mas com uma velocidade de avanço do material de cerca de 110 m/h. O ganho em velocidade do processo segundo a presente invenção foi portanto de cerca de 50 %.

Mas constatou-se além disso que era possível reduzir o caudal de gás no forno de sinterização até um valor de cerca de $15 \text{ m}^3/\text{h}$ com o auxílio de uma mistura contendo apenas 5 % de H_2 e 95 % de N_2 , obtendo no entanto as mesmas qualidades pré-determinadas de sinterização do material.

O processo segundo a presente invenção permite acelerar a velocidade (com caudal constante) ou reduzir o caudal (velocidade constante) no forno de pré-sinterização, mas permite igualmente reduzir o caudal de gás no forno de sinterização com uma atmosfera contendo menos hidrogénio, o que se traduz igualmente por um abaixamento importante dos custos de produção.

Tais fitas são utilizadas como chmaceiras autolubrificantes.

EXEMPLO 2

Sobre uma folha de aço de carbono pré-niquelado utilizada como suporte depositou-se uma camada de 0,7 mm de pó de níquel.

A largura do suporte sobre o qual se colocou o pó era de 150 mm a massa por unidade de volume do pó de $0,8 \text{ T/m}^3$ e a percentagem de oxigénio no pó era de 0,18 %.

A fita avançava à velocidade V_S no forno, consti-

tuido por uma zona quente à temperatura de 1040°C , de 4 m de comprimento, seguida de uma zona fria do tipo "water-jacket".

A atmosfera foi injectada no forno na junção entre a zona quente e zona fria, bem como no fim da zona fria. Era constituída por 10 % de hidrogénio e 90 % de azoto.

Utilizando um caudal de $6 \text{ m}^3/\text{h}$ no forno, mediu-se $P(\text{H}_2)f$ como atrás se definiu. O valor medido foi 7,5 %.

Determinou-se o coeficiente α como atrás se indicou: o valor medido foi 20 %.

Aplicando a fórmula atrás mencionada, determinou-se assim que

$$F_G \geq \frac{V_S}{23,6}$$

A fim de aumentar ao máximo a velocidade do processo, manteve-se o caudal de $6 \text{ m}^3/\text{h}$ de atmosfera contendo 10 % de H_2 , em volume, e 90 % de N_2 , em volume.

Obteve-se uma velocidade de sinterização que deve manter-se inferior a $23,6 \times 6 = 141 \text{ m/h}$.

Colocando-nos ligeiramente aquém desta velocidade (cerca de 120 m/h) obtém-se um material com as qualidades de sinterização pré-determinadas idênticas às obtidas utilizando um reactor de cisão-combustão de amoníaco gerando uma atmosfera contendo 10 % de hidrogénio e 90 % de azoto com um caudal de $6 \text{ m}^3/\text{h}$, mas com uma velocidade de avanço do material de cerca de 80 m/h .

Tais fitas são utilizáveis como eléctrodos porosos para baterias alcalinas.

Reivindicações

- 1ª -

Processo de sinterização, num forno contínuo, de um material em pó contendo oxigénio sob a forma de óxido e/ou sob a forma de oxigénio adsorvido, no qual se reduz o oxigénio presente no decurso de uma primeira fase de pré-sinterização e depois se assegura a coesão do material no decurso de uma segunda fase de sinterização, caracterizado por a fase de pré-sinterização se efectuar sob atmosfera redutora à base de hidrogénio e de gás neutro cujo caudal, o caudal F_G , é maior que ou igual a:

$$F_G \geq \frac{1,4 \times S_p \times D_p}{p(H_2)_i - p(H_2)_f} \times \frac{X(O_2)_i}{\alpha} \times V_S$$

sendo:

S_p = a secção da camada de pó a sinterizar, em m^2 ,

D_p = massa por unidade de volume do pó, em Kg/m^3 ,

$X(O_2)_i$ = a percentagem em massa de oxigénio no pó antes da fase de pré-sinterização, sob a forma de óxido ou de oxigénio adsorvido,

$p(H_2)_i$ = a percentagem em volume de hidrogénio do gás introduzido no forno,

$p(H_2)_f$ = a menor percentagem, em volume, de hidrogénio na atmosfera do forno num ponto onde os óxidos foram completamente reduzidos,

V_S = a velocidade de avanço do material no forno, expressa em m/h

α = uma constante

sendo F_G expresso em m^3/h .

- 2ª -

Processo de sinterização de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o material em pó ser constituído por um ou vários óxidos metálicos.

- 3ª -

Processo de sinterização de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por este material em pó ser constituído por um ou vários metais.

- 4ª -

Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 3 caracterizado por o material em pó ser sinterizado sobre um suporte metálico.

- 5ª -

Processo de acordo com uma das reivindicações anteriores, caracterizado por a atmosfera gerada no forno de sinterização ser uma atmosfera contendo igualmente hidrogénio e um gás neutro, cuja concentração em hidrogénio é menor que a da atmosfera de pré-sinterização.

A requerente declara que o primeiro pedido desta patente foi depositado na França em 16 de Maio de 1986, sob o no. 86.07.067.

Lisboa, 15 de Maio de 1987



R E S U M O

"PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO NUM FORNO CONTÍNUO DE MATERIAL EM PÓ"

A invenção refere-se a um processo de sinterização, num forno contínuo, de um material em pó contendo oxigénio sob a forma de óxido e/ou sob a forma adsorvida, no qual se reduz o oxigénio presente no decurso de uma primeira fase de pré-sinterização e depois se assegura a coesão do material no decurso de uma segunda fase de sinterização. Segundo a invenção a fase de pré-sinterização efectua-se numa atmosfera redutora à base de hidrogénio e de gás neutro cujo caudal, designado por caudal F_G é maior ou igual a

$$F_G \geq \frac{1,4 \times S_p \times D_p}{p(H_2)_i - p(H_2)_f} \times \frac{X(O_2)_i}{\alpha} \times V_s$$

sendo:

S_p = secção da camada de pó a sinterizar, em m^2 ,

D_p = massa por unidade de volume do pó em kg/m^3

$X(O_2)_i$ = percentagem em massa de oxigénio no pó antes da fase de pré-sinterização, sob a forma de óxido e/ou de oxigénio adsorvido,

$P(H_2)_i$ = percentagem em volume de hidrogénio no gás introduzido no forno,

$P(H_2)_f$ = a menor percentagem em volume de hidrogénio na atmosfera do forno num ponto onde os óxidos foram completamente reduzidos,

V_s = velocidade de avanço do material no forno expressa em m/min ,

α = uma constante,

sendo F_G expresso em m^3/h .