



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0706480-2 B1

(22) Data do Depósito: 12/01/2007

(45) Data de Concessão: 24/01/2017



(54) Título: MÉTODO PARA PREPARAR COMPOSIÇÃO DE PÓ METALÚRGICO E MÉTODO PARA PREPARAR ARTIGOS COMPACTADOS

(51) Int.Cl.: B22F 1/00

(30) Prioridade Unionista: 12/01/2006 US 60/758,354, 15/08/2006 US 11/504,847

(73) Titular(es): HOEGANAES CORPORATION

(72) Inventor(es): FRANCIS G. HANEJKO

"MÉTODO PARA PREPARAR COMPOSIÇÃO DE PÓ METALÚRGICO E MÉTODO PARA PREPARAR ARTIGOS COMPACTADOS"

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS RELACIONADOS

[001] Este pedido reivindica prioridade para o pedido U.S. 60/758.354, depositado em 12 de janeiro de 2006, e pedido U.S. 11/504.847, depositados em 15 de agosto de 2006, cujas revelações nas íntegras estão aqui incorporadas pela referência.

CAMPO DA INVENÇÃO

[002] A presente invenção diz respeito a métodos de fabricação de componentes para metalurgia do pó compactados e componentes para metalurgia do pó produzidos por tais métodos. Mais particularmente, a presente invenção está voltada para métodos de redução do teor de orgânicos de componentes de metalurgia do pó compactados de alta densidade e componentes de metalurgia do pó fabricados por tais métodos.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[003] Partículas a base de ferro têm sido há muito usadas como um material base na fabricação de componentes estruturais por métodos de metalurgia do pó. As partículas a base de ferro são primeiramente moldadas em uma matriz sob altas pressões a fim de produzir uma forma desejada. Depois da etapa de moldagem, o componente estrutural pode ser submetido a uma etapa de sinterização para conferir resistência adicional.

[004] Pesquisa sobre a fabricação de componentes compactados por metalurgia do pó usando pós a base de ferro têm sido direcionadas para o desenvolvimento de composições de pó de ferro que melhoram certas propriedades físicas e

magnéticas sem afetar detrimentalmente outras propriedades. As propriedades desejadas que geralmente têm que ser balanceadas incluem, por exemplo, alta densidade e resistência, e facilidade de desprendimento de uma peça de uma matriz de compactação. Propriedades desejadas para peças magnéticas incluem, por exemplo, uma alta permeabilidade em uma ampla faixa de frequência, alta resistência à pressão, baixas perdas no núcleo, e adequabilidade para técnicas de moldagem por compressão.

[005] A compactação de composições de pó metalúrgico é realizada em uma cavidade da matriz que é submetida a pressões extremas. Para evitar desgaste excessivo na cavidade da matriz, lubrificantes são normalmente usados durante o processo de compactação. Entretanto, a maioria dos lubrificantes conhecidos afeta detrimentalmente as propriedades físicas das peças compactadas. Por exemplo, o uso de lubrificantes geralmente reduz a resistência a verde dos produtos compactados antes da cura. Acredita-se que, durante a compactação, um lubrificante interno seja exudado entre o ferro e/ou partículas de metal de liga, de maneira tal que ele preencha o volume de poros entre as partículas e interfira na ligação partícula a partícula. Certamente, algumas formas não podem ser prensadas usando lubrificantes internos conhecidos. Buchas pequenas de parede fina, por exemplo, exigem grandes quantidades de lubrificante interno para superar o atrito da parede da matriz e reduzir a força de ejeção exigida. Tais níveis de lubrificante interno, entretanto, tipicamente reduzem a resistência a verde até o ponto em que o produto compactado resultante esfarelado mediante ejeção. Também, lubrificantes internos geralmente

afetam adversamente a fluidez e a densidade aparente do pó, bem como a densidade a verde do produto compactado, particularmente a maiores pressões de compactação. Além disso, quantidades excessivas de lubrificantes internos podem levar a produtos compactados com pouca integridade dimensional, e lubrificante volatilizado pode formar fuligem nas superfícies de aquecimento do forno de sinterização.

[006] Para evitar problemas associados com lubrificantes internos, é de conhecimento usar um lubrificante de aspersão externo, em vez de um lubrificante interno. Entretanto, o uso de lubrificantes externos aumenta o tempo do ciclo de compactação e leva a compactação menos uniforme. Versados na técnica sabem facilmente que a variabilidade inerente de se usar um lubrificante externo limita a aplicabilidade comercial de tais técnicas de fabricação. Essas limitações são especialmente relevantes em técnicas para a fabricação de peças de alta densidade.

[007] Dessa maneira, existe uma necessidade na tecnologia de métodos de preparação de componentes compactados de alta densidade que sejam facilmente ejetados das cavidades da matriz.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[008] São providos métodos de preparação de componentes compactados de alta densidade que aumentam a capacidade de lubrificação de composições de pó metalúrgico, reduzindo ainda o teor de componentes orgânicos geral do componente compactado. Os métodos de preparação de componentes compactados de alta densidade incluem as etapas de prover uma composição de pó metalúrgico com partículas de metal base revestidas pelo menos parcialmente com uma camada de fosfato

de metal, e compactar a composição de pó metalúrgico em uma matriz a uma pressão de pelo menos cerca de 5 tsi (77 MPa).

[009] A composição de pó metalúrgico compreende um pó de metal base, pós de liga opcionais e um lubrificante interno particulado. O fosfato de metal reveste pelo menos parcialmente o pó do metal base, o pó de liga opcional, ou ambos. O revestimento de fosfato de metal aumenta a capacidade de lubrificação dos pós metalúrgicos sem a necessidade de grandes quantidades de material orgânico, por exemplo, lubrificantes e aglutinantes. Sem ficar preso à teoria, acredita-se que o revestimento de fosfato de metal aprisione partículas lubrificantes na superfície das partículas de metal e peças compactadas para aumentar assim a capacidade de lubrificação. Os presentes métodos são especialmente usados em operações de estampagem e quando as temperaturas de compactação excedem a temperatura ambiente.

[0010] Fosfatos de metais incluem, por exemplo, fosfato de manganês, fosfato de zinco, fosfato de níquel, fosfato de cobre e suas combinações. Lubrificantes internos particulados incluem, por exemplo, poliamidas, ácidos graxos C_5 a C_{30} , sais metálicos de poliamidas, sais metálicos de ácidos graxos C_5 a C_{30} , sais de amônio de ácidos graxos C_5 a C_{30} , estearato de lítio, estearato de zinco, estearato de manganês, estearato de cálcio, etileno biestearamida, ceras de polietileno, poliolefinas e suas combinações.

[0011] Em uma modalidade, composição de pó metalúrgico incluem menos de cerca de 0,5 por cento em peso de lubrificante interno particulado e fornece componentes compactados sinterizados com uma densidade de pelo menos cerca de $7,4 \text{ g/cm}^3$.

[0012] Em uma outra modalidade, composições de pó metalúrgico são compostas de um pó de metal base ligado com um lubrificante interno particulado contendo um lubrificante de amida. A composição de pó metalúrgico é composta de 0,40 por cento em peso de materiais orgânicos total, tais como, por exemplo, 0,10 por cento em peso de agente de ligação, cerca de 0,15 por cento em peso de um lubrificante de poliamida composto de etileno biestearamida com um ponto de fusão inicial de cerca de 200 °C e 300 °C, e cerca de 0,15 por cento em peso de lubrificante de poliamida composto de uma mistura de etileno biestearamida e estearato de zinco.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DOS DESENHOS

[0013] A figura 1 é um gráfico de pressão de ejeção em função do tempo para compactos preparados a partir de uma composição de pó metalúrgico exemplar quando comprimido em quatro diferentes pressões de compactação.

[0014] A figura 2 é um gráfico de pressão de ejeção em função do tempo, comparando compactos preparados a partir de uma composição de pó metalúrgico exemplar e compactos preparados a partir de uma composição de pó metalúrgico convencional.

[0015] A figura 3 é um outro gráfico de pressão de ejeção em função do tempo, comparando compactos preparados a partir de uma composição de pó metalúrgico exemplar e compactos preparados a partir de uma composição de pó metalúrgico.

DESCRIÇÃO DETALHADA DE MODALIDADES ILUSTRATIVAS

[0016] São descritos métodos para preparar componentes compactados de alta densidade e componentes compactados feitos deles. Métodos para preparar componentes compactados de alta densidade incluem as etapas de prover uma composição

de pó metalúrgico com partículas revestidas pelo menos parcialmente com uma camada de fosfato de metal, e compactar a composição de pó metalúrgico em uma matriz. A composição de pó metalúrgico compreende um pó de metal base, pós de liga opcionais, e um lubrificante interno particulado. O fosfato de metal reveste pelo menos parcialmente o pó de metal base, o pó de liga opcional, ou ambos. Os métodos descritos fornecem componentes compactados de alta densidade que aumentam a capacidade de lubrificação das composições de pó metalúrgico, reduzindo ainda o conteúdo geral de lubrificante orgânico das peças compactadas.

[0017] Os pós de metal base são qualquer pó de metal base, ou uma mistura de mais de um pó, do tipo geralmente usado na indústria de metalurgia do pó. Pós de metal base incluem, por exemplo, pós a base de ferro e pós a base de níquel. Preferivelmente, o pó de metal base é um pó a base de ferro.

[0018] Exemplos de pós "a base de ferro", na forma com que o termo é aqui usado, são pós de ferro substancialmente puro, pós de ferro pré-ligado com outros elementos (por exemplo, elementos de siderurgia) que melhoram a resistência, temperabilidade, propriedades eletromagnéticas, ou outras propriedades desejáveis do produto final, e pós de ferro nos quais tais outros elementos foram ligados por difusão. O pó a base de ferro pode ser uma mistura de um pó de ferro atomizado e um ferro esponja, ou outro tipo de pó de ferro.

[0019] Pós de ferro substancialmente puro são pós de ferro contendo não mais que cerca de 1,0 % em peso, preferivelmente não mais que cerca de 0,5 % em peso de impurezas normais. Esses pós de ferro substancialmente puro são preferivelmente pós atomizados preparados por técnicas de atomização.

Exemplos de tais pós de ferro grau metalúrgico altamente compressíveis são a série ANCORSTEEL 1000 de pós de ferro puro, por exemplo, 1000, 1000B e 1000C, disponíveis pela Hoeganaes Corporation, Riverton, Nova Jérsei. Por exemplo, pó de ferro ANCORSTEEL 1000 tem um perfil de seleção típico de cerca de 22 % em peso de partículas abaixo de uma peneira 100 com o restante entre esses dois tamanhos (quantidades traços maiores que a peneira 60). O pó ANCORSTEEL 1000 tem uma densidade aparente de cerca de 2,85 - 3,00 g/cm³, tipicamente 2,94 g/cm³. Outros pós de ferro substancialmente puro que podem ser usados na invenção são pós de ferro esponja típicos, tal como o pó ANCOR MH-100 da Hoeganaes.

[0020] Pó a base de ferro pode incorpora um ou mais elementos de liga que melhoram as propriedades mecânicas, e outras propriedades, da peça metálica final. Tais pós a base de ferro podem ser pós de ferro, preferivelmente ferro substancialmente puro, que foi misturado ou pré-ligado com um ou mais tais elementos. Pós a base de ferro também incluem combinações de pós misturados e pré-ligados. Pós a base de ferro pré-ligado são preparados produzindo uma corrida de ferro com os elementos de liga desejados, e em seguida atomizando a corrida, por meio do que as gotículas atomizadas formam o pó mediante solidificação.

[0021] Exemplos de elementos de liga que podem ser misturados ou pré-ligados com pós a base de ferro incluem, mas sem limitações, molibdênio, manganês, magnésio, cromo, silício, cobre, níquel, ouro, vanádio, colúmbio (nióbio), grafite, fósforo, alumínio e suas combinações. Elementos de liga preferidos são molibdênio, fósforo, níquel, silício e suas combinações. A quantidade do ou dos elementos de liga

incorporados depende das propriedades desejadas na peça metálica final. Pós de ferro pré-ligados que incorporam tais elementos de liga encontram-se disponíveis pela Hoeganaes Corp. como parte de sua linha de pós ANCORSTEEL, por exemplo, ANCORSTEEL 50HP, 85HP e 150HP, ANCORSTEEL 737, ANCORSTEEL 2000, ANCORSTEEL 4300 E ANCORSTEEL 4600V, FD4600 E FD4600A.

[0022] Pós de liga que podem ser misturados com pós de metal base são aqueles conhecidos no campo de metalurgia do pó para melhorar a resistência, temperabilidade, propriedades eletromagnéticas ou outras propriedades desejáveis do produto sinterizado final. Elementos de siderurgia estão entre os mais bem conhecidos desses materiais. Materiais de liga exemplares são ligas binárias de cobre com estanho ou fósforo; ferros-ligas de ferro com manganês, cromo, boro, fósforo ou silício; eutéticos ternários e quaternários de baixo ponto de fusão de carbono e dois ou três de ferro, vanádio, manganês, cromo e molibdênio; carbonetos de tungstênio ou silício; nitreto de silício; e sulfetos de manganês ou molibdênio. Esses pós de liga são na forma de partículas que são no geral de menor tamanho do que as partículas de pó de metal com as quais elas são misturadas.

[0023] Os pós de liga em geral têm uma distribuição de tamanho de partículas de maneira tal que eles têm um valor d_{90} abaixo de cerca de 100 microns, preferivelmente abaixo de cerca de 75 microns, e mais preferivelmente abaixo de cerca de 50 microns; e um valor d_{50} abaixo de cerca de 75 microns, preferivelmente abaixo de cerca de 50 microns, e mais preferivelmente abaixo de cerca de 30 microns. A quantidade de pó de liga presente na composição dependerá das propriedades desejadas da peça sinterizada final. Em geral, a

quantidade será menor, até cerca de 5 % em peso do peso total da composição de pó, embora até 10-15 % em peso possam estar presentes para certos pós especiais. Uma faixa preferida adequada para a maioria das aplicações é cerca de 0,25 - 4,0 % em peso. Elementos de liga particularmente preferidos para a maioria das aplicações na presente invenção para certas aplicações são cobre e níquel, que podem ser usados individualmente em níveis de cerca de 0,25 - 4 % em peso, e podem também ser usados em combinação.

[0024] Um pó a base de ferro exemplar é ferro substancialmente puro pré-ligado com molibdênio (Mo). O pó é produzido atomizando uma corrida de ferro substancialmente puro contendo de cerca de 0,5 a cerca de 2,5 por cento em peso de Mo. Um exemplo de um pó como esse é o pó de aço ANCORSTEEL 85hp da Hoeganaes, que contém cerca de 0,85 por cento em peso de Mo, menos de cerca de 0,4 por cento em peso, no total, outros materiais tais como manganês, cromo, silício, cobre, níquel, molibdênio ou alumínio, e menos que cerca de 0,02 por cento em peso de carbono. Um outro exemplo de um pó como esse é o pó de aço ANCORSTEEL 4600V da Hoeganaes, que contém cerca de 0,5-0,6 ou 0,4-0,6 por cento em peso de molibdênio, cerca de 1,5-2,0 por cento em peso de níquel e cerca de 0,1-25 por cento em peso de manganês, e menos de cerca de 0,02 por cento em peso de carbono.

[0025] Um outro pó a base de ferro pré-ligado exemplar está revelado na patente U.S. 5.108.493, que está aqui incorporada pela referência na sua íntegra. Esta composição de pó de aço é uma mistura de dois pós a base de ferro pré-ligados diferentes, um sendo uma pré-liga de ferro com 0,5-2,5 por cento em peso de molibdênio, ou outro sendo uma pré-

liga de ferro com carbono e com pelo menos cerca de 25 por cento em peso de um componente elemento de transição, em que este componente compreende pelo menos um elemento selecionado do grupo que consiste em cromo, manganês, vanádio e colúmbio. A mistura é em proporções que fornecem pelo menos 0,05 por cento em peso do componente elemento de transição à composição de pó de aço. Um exemplo de um pó como esse encontra-se comercialmente disponível como pó de aço ANCORSTEEL 41 AB da Hoeganaes, que contém cerca de 0,85 por cento em peso de molibdênio, cerca de 1 por cento em peso de níquel, cerca de 0,9 por cento em peso de manganês, cerca de 0,75 por cento em peso de cromo e cerca de 0,5 por cento em peso de carbono.

[0026] Um exemplo adicional de pós a base de ferro são pós a base de ferro ligados por difusão que são partículas de ferro substancialmente puro que têm uma camada ou revestimento de um ou mais elementos de liga ou metais, tais como elementos de siderurgia, difundidos nas suas superfícies externas. Um processo típico para fabricar tais pós é atomizar uma corrida de ferro e em seguida combinar este pó atomizado com os pós de liga e recozer esta mistura de pó em um forno. Tais pós comercialmente disponíveis incluem o pó ligado por difusão DISTALOY 4600A da Hoeganaes Corporation, que contém cerca de 1,8 % de níquel, cerca de 0,55 % de molibdênio e cerca de 1,6 % de cobre, e o pó ligado por difusão DISTALOY 4800A da Hoeganaes Corporation, que contém cerca de 4,05 % de níquel, cerca de 0,55 % de molibdênio e cerca de 1,6 % de cobre.

[0027] Quer em um pó pré-ligado particulado quer em pó a base de ferro ligado por difusão, os elementos de liga estão

presentes em uma quantidade depende das propriedades desejadas da peça sinterizada final. Em geral, a quantidade de elementos de liga será relativamente menor, até cerca de 5 % em peso do peso da composição total de pó, embora até 10-15 % em peso possam ser usados em certas aplicações. Uma faixa preferida é tipicamente entre 0,25 e 4 % em peso.

[0028] Outros pós a base de ferro que são usados na prática da invenção são pós ferromagnéticos. Um exemplo é um pó de ferro pré-ligado com pequenas quantidades de fósforo.

[0029] Os pós a base de ferro que são usados na prática da invenção também incluem pós de aço inoxidável. Esses pós de aço inoxidável encontram-se comercialmente disponíveis em vários graus na série ANCOR® da Hoeganaes, tais como os pós ANCOR® 303L, 304L, 316L, 410L, 430L, 434L e 409Cb. Também, pós a base de ferro incluem aços ferramenta feitos pelo método de metalurgia do pó.

[0030] Partículas de pós a base de ferro, tais como, por exemplo, pós de ferro substancialmente puro, pós de ferro ligados por difusão, e pós de ferro pré-ligado, têm uma distribuição de tamanho de partícula. Tipicamente, esses pós são tais que pelo menos cerca de 90 % em peso da amostra de pó possam passar por uma peneira no. 45 (série U.S.), e mais preferivelmente pelo menos cerca de 90 % em peso da amostra de pó possam passar em uma peneira no. 60. Esses pós tipicamente têm pelo menos cerca de 50 % em peso do pó passando na peneira no. 70 e retidos em uma peneira no. 400 ou mais, mais preferivelmente pelo menos cerca de 50 % em peso do pó passando em uma peneira no. 70 e retidos em uma peneira igual ou mais que 325. Também, esses pós tipicamente têm pelo menos cerca de 5 por cento em peso, mais comumente

pelo menos cerca de 10 por cento em peso, e em geral pelo menos cerca de 15 por cento em peso de partículas passando em uma peneira no. 325.

[0031] Como tal, esses pós podem ter um tamanho de partícula médio ponderado tão pequeno quanto um micron, ou menos, ou até cerca de 850-1.000 microns, mas, em geral, as partículas terão um tamanho de partícula médio ponderado na faixa de cerca de 10-500 microns. São preferidas partículas de ferro ou ferro pré-ligado com um tamanho de partícula médio ponderado máximo de até cerca de 350 microns, mais preferivelmente as partículas terão um tamanho de partícula médio ponderado na faixa de 25-150 microns, e mais preferivelmente 80-150 microns. É feita referência ao Padrão MPIF 05 para análise de peneira.

[0032] Pós de metal base podem também incluir pós a base de níquel. Exemplos de pós "a base de níquel", na forma que este termo é aqui usado, são pós de níquel substancialmente puro, e pós de níquel pré-ligado com outros elementos que melhoram a resistência, temperabilidade, propriedades eletromagnéticas, ou outras propriedades desejadas do produto final. Os pós a base de níquel podem ser misturados com qualquer dos pós de liga previamente mencionados com relação aos pós a base de ferro. Exemplos de pós a base de níquel incluem aqueles comercialmente disponíveis como pós ANCORSpray® da Hoeganaes, tais como os pós N-70/30 Cu, N-80/20 e N-20. Esses pós têm distribuições de tamanho de partículas similares aos dos pós a base de ferro. Pós a base de níquel preferidos são aqueles feitos por um processo de atomização.

[0033] Os pós a base de ferro descritos que constituem o

pó de metal base, ou pelo menos uma parte principal do mesmo, são, conforme notado anteriormente, preferivelmente pós atomizados. Esses pós a base de ferro têm densidades aparentes de pelo menos 2,75, preferivelmente entre 2,75 e 4,6, mais preferivelmente entre 2,8 e 4,0, e, em alguns casos, mais preferivelmente entre 2,8 e 3,5 g/cm³.

[0034] Os pós de metal base constituem uma porção principal da composição de pó metalúrgico, e em geral constituem pelo menos cerca de 85 por cento em peso, preferivelmente pelo menos cerca de 90 por cento em peso, e mais preferivelmente pelo menos cerca de 95 por cento em peso da composição de pó metalúrgico.

[0035] Um revestimento de fosfato de metal cobre substancialmente, completamente ou pelo menos parcialmente os pós de metal base, pós de liga opcionais, ou ambos. Fosfatos de metal incluem qualquer fosfato de metal conhecido pelos versados na técnica. Fosfatos de metal incluem, por exemplo, fosfato de manganês, fosfato de níquel, fosfato de zinco, fosfato de cobre e suas combinações. Preferivelmente, o fosfato de metal é fosfato de zinco.

[0036] O revestimento de fosfato de metal aumenta a capacidade de lubrificação de pós para metalurgia sem a necessidade de alto teor de lubrificante, isto é, conteúdo orgânico. Sem querer ficar preso à teoria, acredita-se que o revestimento de fosfato de metal aprisione partículas de lubrificante na superfície das partículas de metal e peças compactadas. Os presentes métodos são especialmente usados em operações de estampagem e quando a temperatura de compactação excede a temperatura ambiente.

[0037] Assim, pode-se preparar uma composição de pó

metalúrgico que apresenta maior densidade sem poros e menor conteúdo orgânico total, comparado com composições que não incluem um revestimento de fosfato de metal. A redução do conteúdo orgânico total de composições de pó metalúrgico é benéfica em que menos material orgânico tem que ser removido durante a sinterização. Adicionalmente, composições de pó metalúrgico contendo um revestimento de fosfato de metal apresentaram maior compressibilidade e resistência a verde a temperaturas de compressão superiores a 120 °F (48,9 °C). Por exemplo, composições de pó metalúrgico apresentaram resistência a verde superiores a 100 %, comparadas com composições que não incluíram um revestimento de fosfato de metal.

[0038] Composições de pó metalúrgico incluem de cerca de 0,01 a cerca de 1 por cento em peso de fosfato de metal. Preferivelmente, composições de pó metalúrgico incluem de cerca de 0,05 a cerca de 0,40 por cento em peso do fosfato de metal. Mais preferivelmente, composições de pó metalúrgico incluem de cerca de 0,05 a cerca de 0,20 por cento em peso do fosfato de metal.

[0039] Composições de pó metalúrgico incluem lubrificantes internos particulados. Lubrificantes internos particulados incluem lubrificantes internos que são normalmente conhecidos pelos versados na técnica. Lubrificantes internos particulados reduzem as forças de ejeção necessárias para remover o componente compactado da cavidade da matriz de compactação. Exemplos de lubrificantes internos particulados incluem compostos de estearato, tais como estearato de lítio, zinco, manganês e cálcio, ceras tais como cera de etileno biestearamidas, polietileno, poliolefinas, lubrificantes de

amida e misturas desses tipos de lubrificantes. Outros lubrificantes incluem aqueles contendo um composto de poliéter tais como descritos na patente U.S. 5.498.276 de Luk, e aqueles usados a temperaturas de compactação mais altas descritos na patente U.S. 5.368.630 de Luk e patente U.S. 5.154.881 de Rutz, além daqueles revelados na patente U.S. 5.330.792 de Johnson et al., cada uma das quais está aqui incorporada na sua íntegra pela referência.

[0040] Embora estearato de lítio seja utilizado como um lubrificante, algumas modalidades exigem quantidades limitadas, ou exclusão, de estearato de lítio. Sem querer ficar preso à teoria, acredita-se que estearato de lítio reage com ácido fosfórico para formar um ácido esteárico com uma menor temperatura de fusão, comparada com o estearato de lítio. Esta reação pode resultar em menor capacidade de lubrificação.

[0041] Lubrificante de amida, tais como os revelados na patente U.S. 5.368.630 de Luk, são, essencialmente, ceras de alto ponto de fusão. Preferivelmente, os lubrificantes de amida são o produto de condensação de um ácido dicarboxílico, um ácido monocarboxílico e um diamina.

[0042] Ácidos dicarboxílicos são ácidos lineares com a fórmula geral HOOC(R)COOH , onde R é uma cadeia alifática linear saturada ou insaturada de 4-10, preferivelmente cerca de 6-8 átomos de carbono. Preferivelmente, o ácido dicarboxílico é um ácido $\text{C}_8\text{-C}_{10}$ saturado. Mais preferivelmente, o ácido dicarboxílico é ácido sebácico. O ácido dicarboxílico está presente em uma quantidade de cerca de 10 a cerca de 30 por cento em peso dos materiais reagentes de partida.

[0043] Ácidos monocarboxílicos são ácidos graxos C_{10} - C_{22} saturados ou insaturados. Preferivelmente, o ácido monocarboxílico é um ácido C_{12} - C_{20} saturado. mais preferivelmente, o ácido monocarboxílico é ácido esteárico. Um ácido monocarboxílico insaturado preferido é ácido oléico. O ácido monocarboxílico está presente em uma quantidade de cerca de 10 a cerca de 30 por cento em peso dos materiais reagentes de partida.

[0044] Diaminas são alquilenos diaminas, preferivelmente da fórmula geral $(CH_2)_x(NH_2)_2$, onde x é um número inteiro de cerca de 2-6. Mais preferivelmente a diamina é etileno diamina. Diaminas estão presentes em uma quantidade de cerca de 40 a cerca de 80 por cento em peso dos materiais reagentes de partida para formar um produto amida.

[0045] A reação de condensação é preferivelmente conduzida a uma temperatura de cerca de 260 °C a cerca de 280 °C e a uma pressão de até cerca de 7 atmosferas. A reação é preferivelmente conduzida em um estado líquido. Sob condições de reação nas quais diaminas estão em um estado líquido, a reação pode se dar em um excesso de diamina que age como um solvente reativo. Quando à reação é conduzida nas temperaturas elevadas preferidas supradescritas, mesmo as diaminas de maior peso molecular em geral estarão no estado líquido. Um solvente tal como tolueno, ou p-xileno, pode ser incorporado na mistura da reação, mas o solvente tem que ser removido depois que a reação termina, o que pode ser feito por destilação ou remoção por simples vácuo. A reação é preferivelmente conduzida em uma atmosfera inerte, tal como nitrogênio, e na presença de um catalisador, tal como acetato de metila 0,1 por cento em peso e pó de zinco 0,001 por cento

em peso. A reação pode continuar naturalmente até o término, normalmente não mais que por 6 horas.

[0046] Os lubrificantes formados pelas reações de condensação são uma mistura de amidas, caracterizadas por ter uma faixa de fusão, em vez de um ponto de fusão. Conforme versados na técnica percebem, o produto da reação é em geral uma mistura de frações cujos pesos moleculares e, portanto, as propriedades dependentes de tais, irão variar. O produto da reação pode em geral ser caracterizado como uma mistura de diamidas, monoamidas, bisamidas e poliamidas. O produto amida preferido tem pelo menos cerca de 50 %, mais preferivelmente pelo menos cerca de 65 %, e acima de tudo preferivelmente pelo menos cerca de 75 % por cento em peso de compostos de diamida. A mistura de produto amida preferida contém basicamente diamidas saturadas com 6 a 10 átomos de carbono e uma faixa de peso molecular médio ponderado de 144 a 200. Um produto diamida preferido é N,N1-bis{2-[(1-oxooctadecil)amino]etil}diamida.

[0047] O produto da reação, contendo uma mistura de frações de amida, é bem adequado como um lubrificante em aplicações de prensagem a quente convencionais. A presença de monoamidas permite que o lubrificante aja como um lubrificante líquido nas condições de prensagem, ao passo que a diamida e espécies de ponto de fusão mais alto agem tanto como lubrificante líquido quanto sólido nessas condições.

[0048] Como um todo, o lubrificante de amida começa fundir a uma temperatura entre cerca de 150 °C (300 °F) e 260 °C (500 °F), preferivelmente cerca de 200 °C (400 °F) e cerca de 260 °C (500 °F). O produto amida em geral será completamente fundido a uma temperatura cerca de 250 graus centígrados

acima de sua temperatura de fusão inicial, embora seja preferível que o produto da reação de amida funda em uma faixa de não mais que cerca de 100 graus centígrados.

[0049] Uma mistura do produto da reação de amida preferido tem um valor ácido de cerca de 2,5 a cerca de 5; um valor de amina total de cerca de 5 a 15, uma densidade de cerca de 1,02 a 25 °C, um ponto de fulgor de cerca de 285 °C (545 °F) e é insolúvel em água.

[0050] Lubrificantes de amida encontram-se comercialmente disponíveis pela Morton International of Cincinnati, Ohio, como ADVAXAX7 450 ou PROMOLD 450, que são cada qual etileno biestearamidas com um ponto de fusão inicial entre cerca de 200 °C e 300 °C. Outros lubrificantes contendo etileno biestearamida encontram-se comercialmente disponíveis com o nome comercial KENOLUBE da Höganäs Corporation, localizada em Höganäs, AG Suécia. O lubrificante KENOLUBE é um material de polímero contendo uma mistura de etileno biestearamida e estearato de zinco.

[0051] O lubrificante de amida em geral será adicionado à composição na forma de partículas sólidas. O tamanho de partícula do lubrificante pode variar, mas é preferivelmente abaixo de cerca de 100 microns. Mais preferivelmente, as partículas de lubrificante têm um tamanho de partícula média ponderada de cerca de 5-50 microns.

[0052] Lubrificantes internos particulados são misturados com o pó a base de metal em uma quantidade de até cerca de 3 por cento em peso da composição de pó metalúrgico. Preferivelmente, a composição de pó metalúrgico é composta de cerca de 0,1 a cerca de 2 por cento em peso, mais preferivelmente cerca de 0,1-1,0 por cento em peso, e ainda

mais preferivelmente cerca de 0,2-0,5 por cento em peso de lubrificante interno particulado. Ainda mais preferivelmente, a composição de pó metalúrgico é composta de cerca de 0,2 a cerca de 0,4 por cento em peso de lubrificante interno particulado.

[0053] A composição de pó metalúrgico pode também conter opcionalmente um ou mais agentes de ligação, particularmente no caso em que é usado um pó de liga separado adicional para ligar os diferentes componentes presentes na composição de pó metalúrgico de maneira a inibir a segregação e reduzir formação de sujeira. "Ligação", na forma aqui usada, significa qualquer método físico ou químico que facilita a adesão de componentes da composição de pó metalúrgico.

[0054] Em uma modalidade, a ligação é realizada pelo uso de pelo menos um agente de ligação. Agentes de ligação que podem ser usados na presente invenção são aqueles normalmente empregados pela indústria de metalurgia do pó. Por exemplo, tais agentes de ligação incluem aqueles encontrados na patente U.S. 4.834.800 de Semel, patente U.S. 4.483.905 de Engstrom, patente U.S. 5.298.055 de Semel et. al. e patente U.S. 5.368.630 de Luk, cujas revelações estão cada qual aqui incorporadas nas suas íntegras pelas referências.

[0055] Agentes de ligação incluem, por exemplo, poliglicóis tais como polietileno glicol ou polipropileno glicol; glicerina; álcool polivinílico; homopolímeros ou copolímeros de acetato de vinila; éster celulósico ou resinas de ésteres; polímeros ou copolímeros de metacrilatos; resinas de alquida; resinas de poliuretano; resinas de poliéster; ou combinações destas. Outros exemplos de agentes de ligação que são usados são composições a base de óxido de polialquileno

de peso molecular relativamente alto, por exemplo, os aglutinantes descritos na patente U.S. 5.298.055 de Semel et al. Agentes de ligação usados também incluem ácido orgânico dibásico, tal como ácido azeláico, e um ou mais componentes polares tais como poliéteres (líquido ou sólido) e resinas acrílicas, reveladas na patente U.S. 5.290.336 de Luk, que está aqui incorporada na sua íntegra pela referência. Os agentes de ligação na patente '336 de Luk podem também agir vantajosamente como uma combinação de aglutinante e lubrificante. Agentes de ligação usados adicionais incluem resinas de éster de celulose, resinas de hidróxi alquilcelulose, e resinas fenólicas termoplásticas, por exemplo, os aglutinantes descritos na patente U.S. 5.368.630 de Luk.

[0056] O agente de ligação pode ser adicionalmente os polímeros sólidos ou ceras de baixo ponto de fusão, por exemplo, um polímero ou cera com uma temperatura de amolecimento abaixo de 200 °C (390 °F), tais como poliésteres, polietilenos, epóxis, uretanos, parafinas, etileno biestereamidas e ceras de semente de algodão, e também poliolefinas com peso molecular médio ponderado abaixo de 3.000 e óleos vegetais hidrogenados que são triglicerídeos de fração alquila C₁₄₋₂₄ e seus derivados, incluindo derivados hidrogenados, por exemplo, óleo de semente de algodão, óleo de soja, óleo de jojoba e suas misturas, descritos em WO 99/20689, publicada em 29 de abril de 1999, que está aqui incorporada na sua íntegra pela referência. Esses agentes de ligação podem ser aplicados por técnicas de ligação a seco discutidas nesse pedido e em quantidades gerais apresentadas anteriormente para agentes de ligação. Agentes de ligação

adicionais que podem ser usados na presente invenção são polivinil pirrolidona, discutida na patente U.S. 5.069.714, que está aqui incorporada na sua íntegra pela referência, ou ésteres de óleo de alcatrão.

[0057] A quantidade de agente de ligação presente na composição de pó metalúrgico depende de fatores tais como a densidade, distribuição de tamanho de partícula e quantidades de pó de ferro liga, o pó de ferro e pó de liga opcional na composição de pó metalúrgico. Em geral, o agente de ligação será adicionado em uma quantidade de pelo menos cerca de 0,005 por cento em peso, mais preferivelmente de cerca de 0,005 por cento em peso a cerca de 1,0 por cento em peso, e acima de tudo preferivelmente de cerca de 0,05 por cento em peso a cerca de 0,5 por cento em peso, com base no peso total da composição de pó metalúrgico.

[0058] Composições de pó metalúrgico são facilmente removidas das matrizes de compactação, tendo ainda baixo conteúdo de material orgânico, por exemplo, lubrificantes e aglutinantes. Composições de pó metalúrgico em geral incluem cerca de 0,01 a cerca de 2,0 por cento em peso, preferivelmente 0,01 a 1,0 por cento em peso do material orgânico total. Preferivelmente, a composição de pó metalúrgico inclui cerca de 0,1 a cerca de 0,5 por cento em peso, e mais preferivelmente cerca de cerca de 0,2 a cerca de 0,5 por cento em peso do material orgânico total. Ainda mais preferivelmente, a composição de pó metalúrgico inclui cerca de 0,4 por cento em peso do material orgânico total.

[0059] Em uma modalidade, uma composição de pó metalúrgico é composta de um pó de metal base e um lubrificante interno particulado contendo um lubrificante de amida.

Preferivelmente, a composição de pó metalúrgico é composta de 0,40 por cento em peso de um lubrificante interno particulado. Preferivelmente, o lubrificante contendo amida é composto de etileno biestearamida com um ponto de fusão inicial entre cerca de 200 °C e 300 °C. Mais preferivelmente, o lubrificante contendo amida é composto de cerca de 0,20 por cento em peso de um lubrificante de poliamida composto de etileno biestearamida com um ponto de fusão inicial entre cerca de 200 °C e 300 °C, por exemplo, Promold 450, e cerca de 0,20 por cento em peso de um lubrificante de poliamida composto de uma mistura de etileno biestearamida e estearato de zinco, por exemplo, Kenolube.

[0060] Em uma outra modalidade, uma composição de pó metalúrgico é composta de um pó de metal base ligada com um lubrificante interno particulado contendo um lubrificante de amida. Preferivelmente, a composição de pó metalúrgico é composta de 0,40 por cento em peso do conteúdo orgânico total. Os materiais orgânicos incluem 0,10 por cento em peso de agente de ligação e 0,30 por cento em peso de lubrificante interno contendo um lubrificante de amida. Preferivelmente, o lubrificante contendo amida é composto de etileno biestearamidas com um ponto de fusão inicial entre cerca de 200 °C e 300 °C. Mais preferivelmente, o lubrificante contendo amida é composto de cerca de 0,15 por cento em peso de um lubrificante de poliamida composto de etileno biestearamida com um ponto de fusão inicial entre cerca de 200 °C e 300 °C, por exemplo, Promold 450, e cerca de 0,15 por cento em peso de um lubrificante de poliamida composto de uma mistura de etileno biestearamida e estearato de zinco, por exemplo, Kenolube. Preferivelmente, o agente de ligação é

entre esses encontrados na patente U.S. 5.298.055 de Semel et al.

[0061] Partículas compactadas preparadas a partir de composições de pó metalúrgico têm alta densidade. Preferivelmente, artigos compactados têm uma densidade de pelo menos cerca de $6,6 \text{ g/cm}^3$. Mais preferivelmente, artigos compactados apresentam uma densidade de pelo menos cerca de $7,2 \text{ g/cm}^3$. Mais preferivelmente, artigos compactados apresentam uma densidade de cerca de $7,25 \text{ g/cm}^3$ a cerca de $7,7 \text{ g/cm}^3$. Até mais preferivelmente, artigos compactados apresentam uma densidade de cerca de $7,35 \text{ g/cm}^3$ a cerca de $7,6 \text{ g/cm}^3$. Ainda mais preferivelmente, artigos compactados apresentam uma densidade de cerca de $7,4 \text{ g/cm}^3$ a cerca de $7,6 \text{ g/cm}^3$. Mais preferivelmente, os artigos compactados apresentam uma densidade superior a $7,45 \text{ g/cm}^3$.

[0062] Métodos para preparar composições de pó metalúrgico são métodos de "uma única etapa" ou métodos de "múltiplas etapas". Um método de "uma única etapa" inclui uma primeira etapa de misturar um pó de metal base, fosfato de metal, um lubrificante interno particulado e pós de liga opcionais, e aditivos que formarão a composição de pó metalúrgico. Em geral, o pó de metal base, pó de liga opcional e lubrificante interno particulado (juntamente com qualquer outro aditivo convencional) são misturados, preferivelmente na forma seca, por técnicas de mistura convencionais, tal como o uso de uma misturadora de cone duplo, para formar uma mistura de partículas substancialmente homogênea. A mistura é então combinada com ácido protônico para reagir e formar um revestimento de fosfato de metal nos pós componentes. Em uma modalidade, a camada de fosfato de metal é formada ao mesmo

tempo que as partículas estão sendo ligadas juntamente com o agente de ligação. O processo de "uma única etapa" economiza tempo e despesas relacionadas nos processos de fabricação, especialmente processos em grande escala para fabricar quantidades comerciais de composições de pó metalúrgico.

[0063] Um método de "múltiplas etapas" inclui formar um revestimento de fosfato de metal em um pó a base de metal antes da mistura com um lubrificante interno particulado e aditivos opcionais que formarão a composição de pó metalúrgico. Primeiramente, pós de metal base, pós de liga opcionais, ou combinação de ambos, são misturados com um fosfato de metal. A mistura é então combinada com um ácido protônico para reagir para formar um revestimento de fosfato de metal na mistura de pós. A mistura revestida é então combinada com um lubrificante interno particulado e qualquer pó de liga ou aditivo opcionais, por exemplo, aglutinantes. Em geral, o processo de "múltiplas etapas" fornece um maior aumento da capacidade de lubrificação e resistência a verde em relação a técnicas convencionais, comparado com o processo de "uma única etapa".

[0064] Ácidos protônicos são qualquer substância que pode doar um íon de hidrogênio (próton). Ácidos protônicos exemplares incluem, por exemplo, mas sem limitações, ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido acético, ácido fosfórico e água. Preferivelmente, o ácido protônico é ácido fosfórico, ácido clorídrico, ácido sulfúrico ou ácido nítrico. Mais preferivelmente, o ácido protônico é ácido fosfórico.

[0065] Opcionalmente, o ácido protônico pode ser diluído em um solvente antes de ser combinado com mistura de pó de

metal base e fosfato de metal. Solventes típicos incluem, por exemplo, acetona, acetato de etila, água, dietil éter, diclorometano, metanol, etanol e tolueno. Preferivelmente, o solvente é acetona. O solvente é removido da mistura por técnicas de secagem convencionais, tais como, por exemplo, técnicas a vácuo, aquecimento da mistura de cerca de 100 °F (37,8 °C) a cerca de 150 °F (65,6 °C), ou suas combinações.

[0066] Opcionalmente, o pó de metal base e fosfato de metal são aquecidos antes da adição do ácido protônico. A mistura do pó de metal base e fosfato de metal é aquecida até pelo menos cerca de 100 °F (37,8 °C), mais preferivelmente de cerca de 100 °F (37,8 °C) a cerca de 125 °F (51,7 °C), e ainda mais preferivelmente a cerca de 110 °F (43,3 °C).

[0067] Opcionalmente, depois que o ácido protônico e fosfato de metal tiverem reagido com o pó de metal base, o ácido protônico não é removido de forma que as composições de pó metalúrgico possam incluir uma pequena quantidade de ácido protônico em excesso, tal como, por exemplo, de cerca de 0,001 a cerca de 0,2 por cento em peso de ácido protônico.

[0068] Em algumas modalidades, composições de pó metalúrgico são preparadas primeiramente misturando e ligando um pó de metal base, fosfato de metal, pós de liga opcionais, e um lubrificante de poliamida composto de etileno biestearamidas com um ponto de fusão inicial entre cerca de 200 °C e 300 °C, por exemplo, Promold 450, e um estearato de lítio ou um lubrificante de poliamida composto de uma mistura de etileno biestearamida e estearato de zinco, por exemplo, Kenolube. A composição é então reagida com ácido fosfórico até o término e até que a composição de pó metalúrgico seque, preferivelmente ao ar. A composição é então misturada com

estearato de lítio adicional ou Kenolube.

[0069] Métodos para preparar artigos compactados incluem uma primeira etapa de prover uma composição de pó metalúrgico. A composição de pó metalúrgico é colocada em uma cavidade da matriz de compactação e compactada sob pressão, tal como entre cerca de 5 e cerca de 200 toneladas por polegada quadrada (tsi) (77 a 3080 MPa), mais normalmente entre cerca de 10 e 100 tsi (154 a 1540 MPa), e ainda mais normalmente entre cerca de 30 e 60 tsi (462 a 924 MPa). A peça compactada é então ejetada da cavidade da matriz. A matriz pode opcionalmente ser resfriada abaixo da temperatura ambiente ou aquecida acima da temperatura ambiente. A matriz pode ser aquecida acima de cerca de 100 °F (37,8 °C). Preferivelmente, a matriz é aquecida acima de cerca de 120 °F (48,9 °C). Mais preferivelmente, a matriz é aquecida até 270 °F (132,2 °C), tal como, por exemplo, cerca de 150 °F (65,6 °C) a cerca de 500 °F (260,0 °C).

[0070] Opcionalmente, um lubrificante externo pode ser aplicado na parede da matriz. Lubrificantes externos incluem grafite, nitreto de boro e etileno biestearamida, incluindo variantes de alta temperatura do mesmo. Preferivelmente, o lubrificante externo é nitreto de boro.

[0071] A quantidade de lubrificante externo aplicado a uma parede de matriz é tipicamente de cerca de 0,0 a cerca de 2,0 por cento em peso, preferivelmente 0,01 a 0,5 por cento em peso da composição de pó metalúrgico. Preferivelmente, de cerca de 0,01 a cerca de 0,25 por cento em peso, e mais preferivelmente de 0,01 a cerca de 0,15 por cento em peso de lubrificante interno particulado é aplicado na parede da matriz. Em geral, quando composições de pó metalúrgico incluem pelo menos 0,4

porcento em peso de lubrificante interno particulado, um lubrificante externo não é usado. Em algumas modalidades, entretanto, um lubrificante externo é usado quando se preparam compactos com composições de pó metalúrgico compostas de pelo menos 0,4 por cento em peso de lubrificante interno particulado.

[0072] A peça compactada ("verde") pode ser opcionalmente sinterizada para melhorar sua resistência. A peça compactada é sinterizada usando técnicas de sinterização convencionais conhecidas pelos especialistas. A sinterização é conduzida por um tempo e a uma temperatura suficientes para atingir a ligação metalúrgica e formação da liga. Processos adicionais tais como forjamento e outras técnicas de fabricação ou operação secundária apropriadas podem ser usadas para produzir uma peça acabada.

[0073] A sinterização é vantajosamente conduzida a uma temperatura de pelo menos 2.050 °F (1.120 °C), preferivelmente pelo menos 2.150 °F (1.175 °C), mais preferivelmente pelo menos cerca de 2.200 °F (1.200 °C), mais preferivelmente pelo menos cerca de 2.250 °F (1.230 °C) e ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 2.300 °F (1.260 °C).

[0074] Versados na técnica percebem que inúmeras mudanças e modificações podem ser feitas nas modalidades preferidas da invenção e que tais mudanças e modificações podem ser feitas sem fugir do espírito da invenção. Os exemplos seguintes descrevem adicionalmente as composições de pó metalúrgico.

EXEMPLOS

[0075] Algumas modalidades da presente invenção serão descritas com detalhes nos exemplos seguintes. A composição

de pó do metal base foi preparada e formada em peças compactadas de acordo com os métodos supradescritos. As peças compactadas foram avaliadas com relação às propriedades antes da cura e após sinterização. As forças necessárias para remover as peças compactadas de uma matriz de compactação foram também avaliadas. Finalmente, as propriedades de ligação do fosfato de zinco foram analisadas.

Exemplo 1

[0076] Composições de pó metalúrgico foram preparadas para analisar as propriedades antes da cura e depois da sinterização. A composição 1 foi preparada combinando-se um pó a base de ferro pré-ligado composto de 0,85 por cento em peso de molibdênio e o restante ferro, 0,1 por cento em peso de fosfato de zinco, 0,1 por cento em peso de ácido fosfórico, 2,0 por cento em peso de níquel, 0,6 por cento em peso de grafite e 0,5 por cento em peso de lubrificante interno particulado. Os pós a base de ferro pré-ligado nas composições 1 a 2 encontram-se comercialmente disponíveis como Ancorsteel A85HP da Hoeganaes Corp. em Cinnaminson, N.J. Os lubrificantes internos particulados nas composições 1 e 2 encontram-se comercialmente disponíveis como Acrawax da Glycol Chemical Co.

[0077] A composição 2 foi preparada combinando-se um pó a base de ferro pré-ligado composto de 0,85 por cento em peso de molibdênio e o restante ferro, 2,0 por cento em peso de níquel, 0,6 por cento em peso de grafite e 0,6 por cento em peso de lubrificante interno particulado.

[0078] As composições 1 e 2 foram compactadas a 50 toneladas por polegada quadrada (tsi) (770 MPa) para formar barras de teste. As propriedades antes da cura das barras de

teste foram avaliadas. A densidade a verde foi avaliada usando a metodologia de teste ASTM B331-95. A resistência a verde foi avaliada usando a metodologia de teste ASTM B312-96. A expansão a verde foi determinada de acordo com a equação seguinte:

$$\text{Expansão a verde (\%)} = \frac{100 [(\text{comprimento da barra antes da cura}) - (\text{comprimento da matriz})]}{(\text{comprimento da matriz})}$$

[0079] Os resultados estão reportados a seguir na tabela 1:

Tabela 1

Amostra	temperatura de compactação (°F) / (°C)	Densidade a verde (g/cm ³)	Resistência a verde (psi) / (kPa)	Expansão a verde (%)
Composição 1	temp. ambiente	7,19	2.144 / 14.782	0,28
Composição 2	temp. ambiente	7,19	2.271 / 15.685	0,28
Composição 1	145/62,8	7,24	4.270 / 29.440	0,23
Composição 2	145/62,8	7,24	2.620 / 18.064	0,25
Composição 1	200 / 93,3	7,24	6.547 / 45.140	0,20
Composição 2	200 / 93,3	7,30	2.777	0,24
Composição 1	270 / 132,2	7,39	6.614	0,21
Composição 2	270 / 132,2	7,38	3.050	0,24

[0080] Os compactos verdes feitos a partir de composições de pó metalúrgico contendo um revestimento de fosfato de metal apresentaram melhor compressibilidade, maior resistência a verde e menor expansão a verde, comparados com os compactos verdes antes da cura feitos de composições que não incluíram um revestimento de fosfato de metal. Conforme mostrado na tabela 1, a resistência a verde da composição 1 foi maior que a resistência a verde da composição 2 a temperaturas de compactação maiores que 120 °F (48,9 °C).

Similarmente, a expansão a verde da composição 1 foi menor que a expansão a verde da composição 2.

[0081] As forças de ejeção necessárias para remover a peça compactada da matriz foram analisadas. Pressão de desprendimento mede o atrito estático que tem que ser superado para iniciar a ejeção de uma peça compactada de uma matriz. Ela foi calculada como o quociente da carga necessária para iniciar a ejeção e a área seccional transversal da peça que está em contato com a superfície da matriz, e é reportada como unidades de psi. A pressão de deslizamento é uma medida do atrito cinético que tem que ser superado para continuar a ejeção da peça da cavidade da matriz; ela é calculada como o quociente da carga média observada à medida que a peça desloca na distância do ponto de compactação até a boca da matriz, dividida pela área superficial da peça, e é reportada como unidades de psi. Os resultados estão reportados a seguir na tabela 2.

Tabela 2

Amostra	temperatura de compactação (°F) / (°C)	Densidade a verde (g/cm ³)	Remoção (psi) / (kPa)	Deslizamento (psi) / (kPa)
Composição 1	temp. ambiente	7,19	3,315 / 22,856	2,171 / 14,969
Composição 2	temp. ambiente	7,19	4,191 / 28,896	2,432 / 16,768
Composição 1	145	7,24	4,023 / 27,737	2,093 / 14,431
Composição 2	145	7,24	4,523 / 31,185	2,425 / 16,720
Composição 1	200	7,31	3,891 / 26,828	2,012 / 13,872
Composição 2	200	7,30	4,382 / 30,213	2,452 / 16,906
Composição 1	270	7,39	3,087 / 21,284	2,213 / 15,258
Composição 2	270	7,38	2,833 / 19,533	1,804 / 12,438

[0082] A baixa temperatura de compactação, compactos a verde feitos de composições de pó metalúrgico contendo um revestimento de fosfato de metal foram removidos da matriz por menores forças de ejeção, comparadas com as forças de ejeção exigidas para remover compactos a verde preparados a partir de composições que não incluíram um revestimento de fosfato de metal. Conforme mostrado na tabela 2, a temperaturas de compactação abaixo de 270 °F (132,2 °C), a composição 1 precisou de menores forças de ejeção para remover o compacto antes da cura de uma matriz, comparadas com as forças de ejeção exigidas para remover um compacto preparado a partir da composição 2.

[0083] As peças compactadas foram sinterizadas a 2.050 °F (1.121 °C) por cerca de 20 minutos. As propriedades na forma sinterizada das barras de teste foram avaliadas. Os resultados estão reportados a seguir na tabela 3:

Tabela 3

Amostra	temperatura de compactação (°F) / (°C)	Densidade antes da sinterização (g/cm ³)	DC [0084] (%)	TRS (ksi) / (MPa)	Dureza (HRa)
Composição 1	temp. ambiente	7,21	0,18	191 / 1.317	56,9
Composição 2	temp. ambiente	7,21	0,13	193 / 1.331	56,3
Composição 1	145 / 62,8	7,25	0,18	196 / 1.351	57,0
Composição 2	145 / 62,8	7,25	0,15	203 / 1.400	56,5
Composição 1	200 / 93,3	7,29	01,8	203 / 1.400	56,8
Composição 2	200 / 93,3	7,30	0,16	211 / 1.455	57,6
Composição 1	270 / 132,2	7,36	0,18	217 / 1.496	57,9
Composição 2	270 / 132,2	7,35	0,19	224 / 1.682	58,0

Exemplo 2

[0085] Misturas de pó de produção em escala piloto foram preparadas para analisar as propriedades de ligação de composições de pó metalúrgico. A composição 3 foi preparada combinando-se um pó de ferro substancialmente puro, um pó de liga-mãe Fe-Cr-Si, grafite e um lubrificante interno particulado. A mistura de pó de ferro substancialmente puro e pó de liga-mãe Fe-Cr-Si encontra-se comercialmente disponível como A4300 da Hoeganaes Corp. O pó da liga-mãe Fe-Cr-Si foi do tipo descrito no pedido de patente U.S. número de série 10~818.782, que está aqui incorporado pela referência na sua íntegra. A composição de pó metalúrgico misturada foi composta de 1,0 por cento em peso de cromo, 1,0 por cento em peso de níquel, 0,8 por cento em peso de molibdênio, 0,6 por cento em peso de silício, 0,1 por cento em peso de manganês, 0,6 por cento em peso de grafite e 0,75 por cento em peso de lubrificante interno particulado (Acrawax). A composição 3 não contém pós revestidos com fosfato de zinco.

[0086] A composição 4 foi preparada usando o processo de ligação descrito na patente U.S. 5.290.336. Esta composição de pó metalúrgico foi composta de 0,55 por cento em peso de lubrificante interno particulado (Acrawax). Esta composição ilustra as características de retenção conferidas às composições de pó que foram ligadas usando técnicas de ligação convencionais.

[0087] A composição 5 foi preparada combinando um pó a base de ferro pré-ligado e pó de liga-mãe Fe-Cr-Si, um pó de níquel, grafite e um lubrificante interno particulado. O pó a base de ferro pré-ligado foi composto de 0,85 por cento em peso de molibdênio e o restante de ferro, que encontra-se comercialmente disponível como Ancorsteel A85HP pela

Hoeganaes Corp. O pó a base de ferro pré-ligado foi revestido com o 0,1 por cento em peso de fosfato de zinco. O pó liga-mãe Fe-Cr-Si foi do tipo usado na composição 3. A composição de pó metalúrgico misturada foi composta de 1,0 por cento em peso de cromo, 1,0 por cento em peso de níquel, 0,8 por cento em peso de molibdênio, 0,6 por cento em peso de silício, e 0,4 por cento em peso de lubrificante interno particulado (Acrawax).

[0088] A composição 6 foi preparada combinando-se um pó a base de ferro pré-ligado, um pó de liga-mãe Fe-Cr-Si, um pó de níquel, grafite, um lubrificante interno particulado e um lubrificante externo. O pó a base de ferro pré-ligado, o pó da liga-mãe Fe-Cr-Si e o pó de níquel foram cada qual revestidos com 0,1 por cento em peso de fosfato de zinco, com base no peso da composição de pó metalúrgico.

[0089] A composição 7 foi preparada combinando um pó a base de ferro pré-ligado, um pó de liga-mãe Fe-Cr-Si, um pó de níquel, grafite, um lubrificante interno particulado e um lubrificante externo. O pó a base de ferro pré-ligado, o pó de liga-mãe Fe-Cr-Si e o pó de níquel foram cada qual revestidos com 0,1 por cento em peso de fosfato de zinco, com base no peso da composição de pó metalúrgico. A composição 7 foi ligada usando técnicas de ligação convencionais descritas na patente U.S. 5.290.336. A composição de pó metalúrgico misturada foi composta de 1,0 por cento em peso de cromo, 1,0 por cento em peso de níquel, 0,8 por cento em peso de molibdênio, 0,6 por cento em peso de silício, 0,2 por cento em peso de lubrificante interno particulado (Acrawax) e 0,2 por cento em peso de um lubrificante externo.

[0090] As propriedades de ligação foram analisadas

examinando a suscetibilidade da composição aos efeitos de "formação de sujeira". "Retenção é definida como a quantidade de aditivos de pó fino retida na massa de pó depois que ela é submetida a uma pressão de ar pulsante. A retenção é medida submetendo uma quantidade fixa de pó a uma corrente pulsante de pressão de ar em um vaso de topo aberto. A pressão do ar pulsante fará tanto que pós de metal finos quanto aditivos de baixa densidade, tais como, por exemplo, grafite e lubrificante, se separem da massa de pó e flutuem para fora do vaso de contenção de acordo com a lei de Stokes. A quantidade de pó fino ou aditivo de baixa densidade remanescente no pó é medida coletando-se o pó separado, pesando e em seguida determinando a quantidade retida. Os dados de retenção para composições 3-7 estão descritos na tabela 4.

Tabela 4

Amostra	Revestimento de fosfato	Ligado	Retenção: pó da liga-mãe	Retenção: pó de níquel
Composição 3	não	não	31 %	24 %
Composição 4	não	sim	80 %	67 %
Composição 5	somente pó de pré-liga de ferro	não	37 %	24 %
Composição 6	pó de pré-liga de ferro, pó de liga-mãe, pó de níquel	não	76 %	68 %
Composição 7	pó de pré-liga de ferro, pó de liga-mãe, pó de níquel	sim	90 %	87 %

[0091] Conforme mostrado na tabela 4, um material não ligado reterá cerca de 31 % da liga-mãe e 24 % do aditivo de níquel fino. Processos de ligação convencionais aumentam essas quantidades para 80 % e 67 %, respectivamente. O

tratamento de fosfato do pó de ferro e em seguida a adição da liga-mãe e níquel e aditivos de pré-mistura não aumentam substancialmente a quantidade de liga retida. Entretanto, a adição da liga-mãe e níquel e em seguida revestimento de fosfato o pó de ferro resulta em um aumento significativo na quantidade de aditivos retidos na massa de pó, similar ao que se consegue com processo de ligação convencionais. Se este mesmo material for então submetido a um processo de ligação convencional, a quantidade de pó retido excede o que pode ser conseguido pelo processo de ligação convencional ou tratamento de fosfato de metal sozinho.

Exemplo 3

[0092] Misturas de pó de produção em escala piloto foram preparadas para analisar as propriedades físicas de composições de pó metalúrgico. A composição 8 foi uma composição de pó metalúrgico preparada combinando um pó de ferro pré-ligado com pó de níquel, grafite e lubrificante interno particulado. A composição de pó metalúrgico incluiu 0,85 de molibdênio, 2,0 por cento em peso de níquel, 0,4 por cento em peso de grafite, 0,1 por cento em peso de fosfato de zinco, e 0,4 por cento em peso de lubrificante interno particulado de estearato de lítio. O pó a base de ferro pré-ligado foi composto de 0,85 por cento em peso de molibdênio e o resto de ferro (Ancorsteel A85HP). O lubrificante interno particulado foi comercialmente disponível pela Lonza Corp. de Nova Jérsei.

[0093] A composição 8 foi compactada em barras de teste em uma prensa de compactação mecânica convencional a 150 °F (65,6 °C) e 53 toneladas por polegada quadrada (883 t/dm²). As barras de teste apresentaram uma densidade a verde de 7,4

g/cm³. O compacto antes da cura foi então sinterizado a 2.050 °F (1.121 °C) por cerca de 20 minutos. O compacto sinterizado apresentou uma densidade de 7,47 g/cm³.

[0094] A composição 8 foi comparada com uma composição de pó metalúrgico convencional composta de 0,55 % de material orgânico total. Esta composição encontra-se comercialmente disponível como AncorMaxD pela Hoeganaes Corp. Ambos os pós foram compactados a 50 tsi (770 MPa) e temperaturas de matriz superiores a 150 °F. A composição convencional apresentou uma densidade a verde de cerca de 7,30 a 7,35 g/cm³. A composição 8 utiliza somente 0,4 % do conteúdo orgânico total e apresentou uma densidade a verde de cerca de 7,37 a 7,42 g/cm³.

[0095] A composição 9 foi uma composição de pó metalúrgico preparada combinando um pó ligado por difusão revestido com fosfato de zinco, grafite e um lubrificante interno particulado. O pó ligado por difusão foi composto de cerca de 4,05 % de níquel, cerca de 0,55 % de molibdênio e cerca de 1,6 % de cobre. O pó ligado por difusão encontra-se comercialmente disponível como DISTALOY 4800A da Hoeganaes Corporation. A composição 9 foi composta de 0,4 por cento em peso de grafite, 0,1 por cento em peso de fosfato de zinco, e 0,2 por cento em peso de lubrificante interno particulado. O lubrificante interno particulado é produzido pela Hoeganaes Corporation of Riverton, Nova Jérsei como Promold™ 450.

[0096] A composição 9 foi compactada em barras de teste em uma prensa de compactação mecânica convencional a 450 °F (232,2 °C) e 50 toneladas por polegada quadrada (883,3 t/dm²). As barras de teste apresentaram uma densidade a verde de ~7,45 g/cm³ e uma densidade sinterizada de ~7,5 g/cm³.

Esta composição apresentou resistências antes da cura superiores a 11.000 psi (75,8 MPa). Além disso, as propriedades mecânicas após sinterização não foram afetadas pela adição de fosfato de zinco.

Exemplo 4

[0097] Peças compactadas foram preparadas para examinar as forças de ejeção exigidas para remover as peças de uma matriz. A composição 10 foi uma composição de pó metalúrgico preparada ligando um pó a base de ferro pré-ligado com um grafite e um lubrificante interno contendo um lubrificante de amida. O pó a base de ferro pré-ligado foi composto de 0,85 por cento em peso de molibdênio o restante ferro, que foi combinado com 0,1 por cento em peso de fosfato de zinco, 0,1 por cento em peso de ácido fosfórico, 0,6 por cento em peso de grafite, e 0,4 por cento em peso de conteúdo orgânico total. O pó a base de ferro pré-ligado encontra-se comercialmente disponível como Ancorsteel A85HP da Hoeganaes Corp. em Cinnaminson, N.J. Os materiais orgânicos incluíram 0,10 por cento em peso de agente de ligação e 0,30 por cento em peso de lubrificante interno particulado contendo um lubrificante de amida. O lubrificante interno particulado foi composto de cerca de 0,15 por cento em peso de lubrificante de poliamida comercialmente disponível como DENOLUBE da Höganäs Corporation, localizada em Höganäs, Suécia AG, e cerca de 0,15 por cento em peso de um lubrificante de poliamida comercialmente disponível como PROMOLD 450 pela Morton International of Cincinnati, Ohio.

[0098] A composição 11 foi uma composição de pó metalúrgico preparada misturando-se um pó a base de ferro pré-ligado com 0,6 por cento em peso de grafite e 0,4 por cento

em peso de lubrificante interno particulado. O pó a base de ferro pré-ligado foi composto de 0,85 por cento em peso de molibdênio e o restante ferro. O lubrificante interno particulado foi comercialmente disponível como Acrawax pela Glycol Chemical Co.

[0099] A composição 12 foi uma composição de pó metalúrgico preparada da mesma maneira que a composição 11, exceto que 0,4 por cento em peso de lubrificante interno particulado foi substituído com 0,75 por cento em peso de lubrificante particulado Acrawax.

[00100] As composições 10, 11 e 12 foram compactadas a 30, 40, 50 e 60 toneladas por polegada quadrada (tsi) (462, 616, 770 e 924 toneladas por decímetro quadrado (t/dm^2)) para formar barras de teste medindo uma polegada e altura por 0,56 polegadas de diâmetro. As propriedades de ejeção das barras de teste foram avaliadas.

[00101] A figura 1 é um gráfico de pressão de ejeção em função do tempo para barras de teste preparadas a partir da composição 10. As figuras 2 e 3 são gráficos de pressão de ejeção em função do tempo, comparando barras de teste preparadas a partir das composições 10, 11 e 12. As barras de teste preparadas a partir das composições 11 e 12 foram pesadamente classificadas a 40 tsi (616 MPa) e não puderam ser produzidas quando comprimidas a 50 e 60 tsi (770 a 924 MPa). Referindo-se às figuras 1 e 2, as barras preparadas a partir da composição 10 exigiram menores forças de desprendimento e deslizamento para remoção de uma matriz, comparadas com barras preparadas a partir das composições 11 e 12. Assim, foi mais fácil remover barras preparadas a partir da composição 10, comparadas com a barra preparada a

partir das composições 11 e 12.

[00102] Um método de avaliar peças compactadas é comparar a razão da área superficial da matriz com a área plana, isto é, a razão M/Q. Mostradas a seguir na tabela 5 estão razões M/Q calculadas para várias configurações de matriz.

Tabela 5

	bucha Cincy	Engrenagem HC	bucha Cincy	Engrenagem HC	Barra GS	ToniTek S
altura (polegadas) (milímetros)	OD 1,5, ID 1,0 (OD 38,1, ID 25,4)	16 dentes	OD 1,5, ID 1,0 (OD 38,1, ID 25,4)	16 dentes	0,5" x 1,25" (12,7 x 31,7 mm)	0,55" diâmetro (14,0 mm)
	(área superficial da haste do núcleo incluída)		(área superficial da haste do núcleo excluída)		(haste do núcleo não aplicável)	
0,250 / 6,3	2,0	3,0	1,2	2,5	1,4	1,8
0,375 / 9,5	3,0	4,5	1,8	3,8	2,1	2,7
0,5 / 12,7	4,0	6,0	2,4	5,1	2,8	3,6
0,625 / 15,9	5,0	7,5	3,0	6,4	3,5	4,5
0,750 / 19,1	6,0	9,0	3,6	7,6	4,2	5,5
0,875 / 22,2	7,0	10,5	4,2	8,9	4,9	6,4
1,000 / 25,4	8,0	12,0	4,8	10,2	5,6	7,3
1,125 / 28,6	9,0	13,5	5,4	11,5	6,3	8,2
1,250 / 31,8	10,0	15,0	6,0	12,7	7,0	9,1
1,375 / 34,9	11,0	16,5	6,6	14,0	7,7	10,0
1,500 / 38,1	12,0	18,0	7,2	15,3	8,4	10,9
1,625 / 41,3	13,0	19,5	7,8	16,5	9,1	11,8
1,750 / 44,5	14,0	21,0	8,4	17,8	9,8	12,7
1,875 / 47,6	15,0	22,5	9,0	19,1	10,5	13,6
2,000 / 50,8	16,0	24,0	9,6	20,4	11,2	14,5

[00103] As razões M/Q foram usadas para comparar as propriedades de ejeção de orelhas geométricas conhecidas e peças mais complexas. Em geral, as forças de ejeção exigidas para remover peças de uma matriz foram similares entre peças com valores de M/Q similares. Por exemplo, com referência à tabela 5, a força de ejeção exigida para remover uma orelha Tonitek de 0,55" (13,97 mm) de diâmetro com uma altura de 1,0" (25,4 mm) ($M/Q = 7,3$) de uma matriz foi similar à força de ejeção necessária para remover uma engrenagem HC de 16 dentes de 0,625 polegada (15,9 mm) de altura, por exemplo, ($M/Q = 7,5$).

REIVINDICAÇÕES

1. Método para preparar composição de pó metalúrgico, para preparar artigos compactados de alta densidade, que são facilmente ejetados das cavidades matriz e tendo uma lubricidade aumentada, a composição compreendendo:

(a) pelo menos 85 por cento em peso de um pó de metal base;
(b) de 0,01 a 1,0 por cento em peso, com base no peso do pó de metal base, de fosfato de metal que reveste o pó de metal base, sendo que o citado fosfato de metal é fosfato de manganês, fosfato de zinco, fosfato de níquel, fosfato de cobre ou combinações destes; o método sendo caracterizado pelo fato de compreender:

(a) prover o pó de metal base compreendendo partículas a base de ferro,

(b) prover uma solução de revestimento de fosfato de metal e ácido protônico; e

(c) colocar em contato as partículas a base de ferro com a solução de revestimento de maneira a revestir as ditas partículas de ferro com o fosfato de metal, no qual em uma primeira etapa o citado pó de metal base é misturado com o fosfato de metal e depois a citada mistura é combinada com ácido protônico para reagir e formar um revestimento de fosfato de metal.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente uma etapa de prover um lubrificante interno particulado.

3. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a composição de pó metalúrgico compreende de 0,01 a 2,0 por cento em peso em relação ao peso do lubrificante interno particulado.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente a etapa de misturar o lubrificante interno particulado com o pó de metal base antes de ser revestido com fosfato de metal, o lubrificante interno particulado assim entrando também em contato com a solução de revestimento.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente a etapa de misturar o lubrificante interno particulado com o pó de metal base depois que o pó de metal base é revestido com o fosfato de metal.

6. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o pó de metal base é ligado com 0,10 por cento em peso de agente de ligação, e o lubrificante interno particulado compreende:

0,15 por cento em peso de uma poliamida composta de etileno biestearamida com um ponto de fusão inicial entre 200°C e 300°C; e

0,15 por cento em peso de Kenolube™.

7. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o lubrificante interno particulado compreende:

0,2 por cento em peso de um lubrificante de poliamida composto de etileno biestearamida com um ponto de fusão inicial entre 200°C e 300°C; e

0,2 por cento em peso de Kenolube™.

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende a etapa de misturar um pó de liga com o pó de metal base depois que o pó de metal base é revestido com o fosfato de metal.

9. Método, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o pó de liga compreende grafite, Ni, Cu, FeP, ferro-liga ou combinações destes.

10. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a composição de pó metalúrgico compreende de 0,05 a 1,0 por cento em peso de fosfato de metal.

11. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o lubrificante interno particulado é uma poliamida, um ácido graxo C₅ a C₃₀, um sal de metal de uma poliamida, um sal de metal de ácido graxo C₅ a C₃₀, um sal de amônio de um ácido graxo C₅ a C₃₀, estearato de lítio, estearato de zinco, estearato de manganês, estearato de cálcio, etileno biestearamida, cera de polietileno, poliolefina ou combinações destes.

12. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o lubrificante interno particulado compreende:

- (i) um lubrificante de poliamida; e
- (ii) um lubrificante de estearato.

13. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o lubrificante interno particulado compreende:

0,2 por cento em peso de um lubrificante de poliamida composto de etileno biestearamida com um ponto de fusão inicial entre 200°C e 300°C; e

0,2 por cento em peso de KenolubeTM.

14. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente:

0,10 por cento em peso de um agente de ligação;

0,15 por cento em peso de KenolubeTM; e

o lubrificante interno particulado compreende:

0,15 por cento em peso de um lubrificante de poliamida composto de etileno biestearamida com um ponto de fusão inicial entre 200°C e 300°C.

15. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o fosfato de metal está presente em uma quantidade de 0,05 a 0,4 por cento em peso de pó de metal base.

16. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido protônico é diluído em acetona.

17. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 16, caracterizado pelo fato de que o ácido protônico é ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico ou combinações destes.

18. Método para preparar artigos compactados, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

(a) prover uma composição de pó metalúrgico preparada conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 17;

(b) compactar a composição de pó metalúrgico em uma matriz a uma pressão de pelo menos 5 tsi (77 Mpa).

19. Método, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de compreender adicionalmente a etapa de sinterizar a peça compactada.

20. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 ou 19, caracterizado pelo fato de compreender adicionalmente a etapa de sinterizar a composição de pó metalúrgico compactado.

FIGURA 1

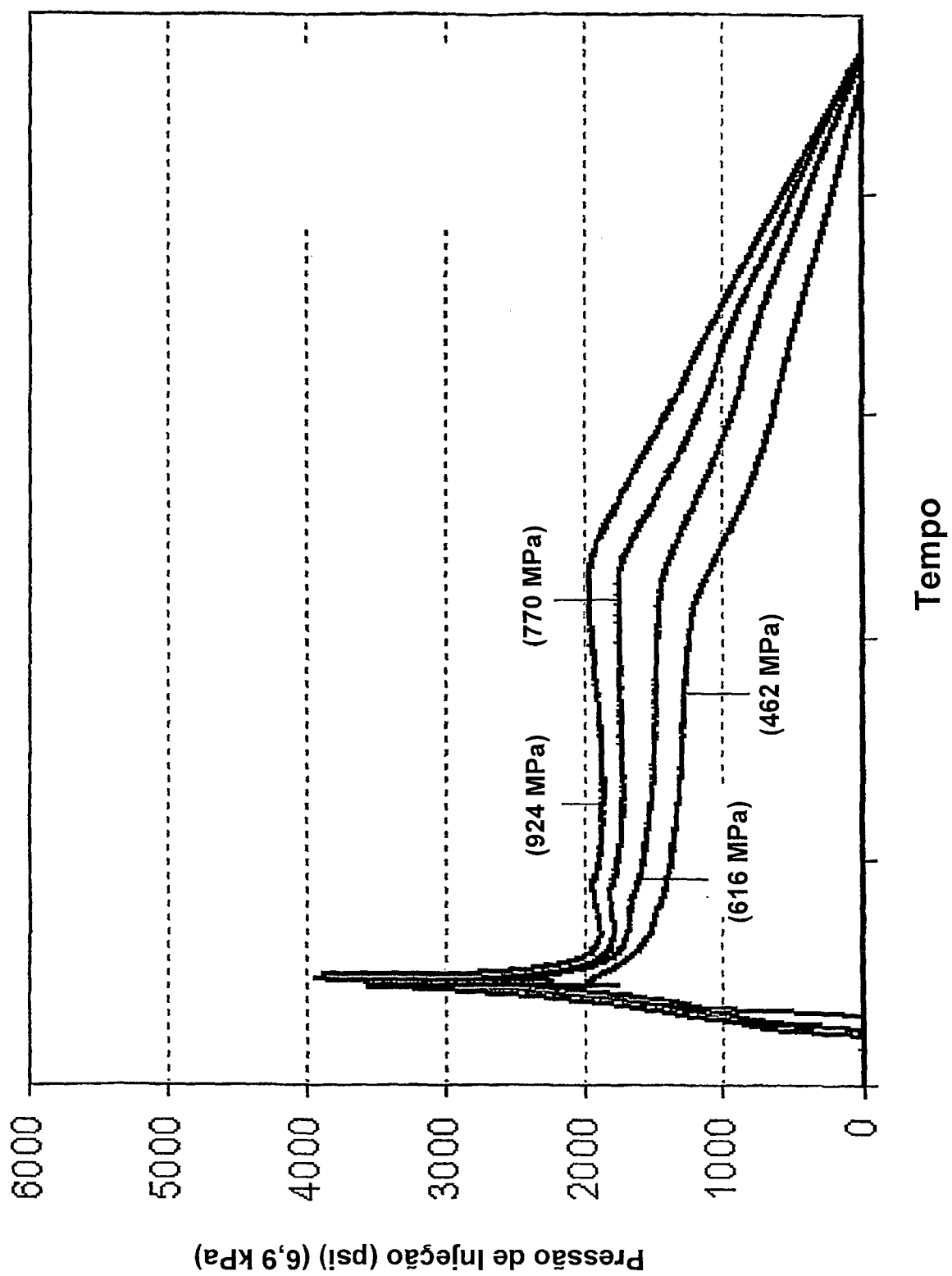


FIGURA 2

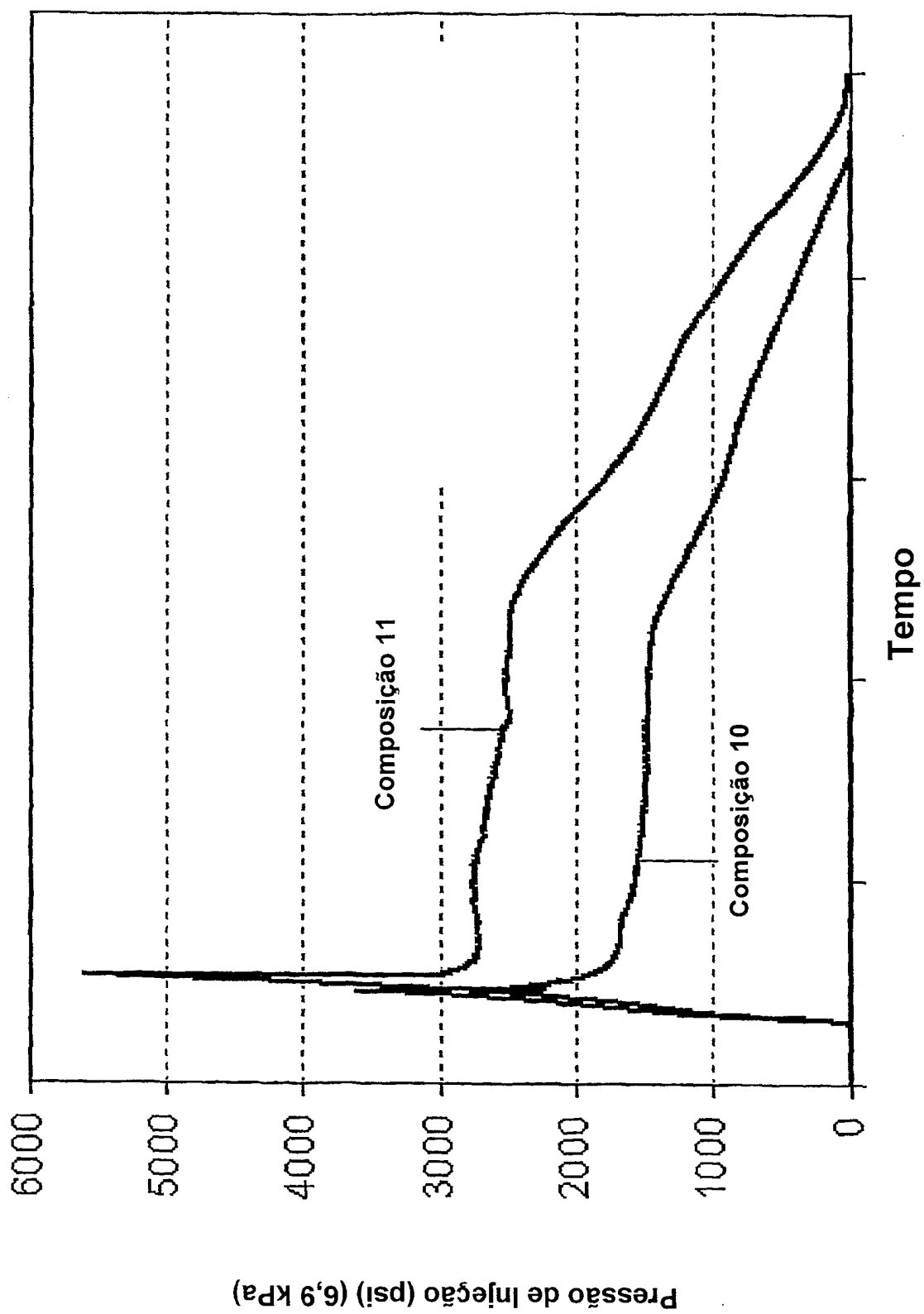


FIGURA 3

