



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

(21) PI 1105355-0 A2



* B R P I 1 1 0 5 3 5 5 A 2 *

(22) Data de Depósito: 20/12/2011

(43) Data da Publicação: 05/11/2013

(RPI 2235)

(51) Int.Cl.:

B22F 3/16

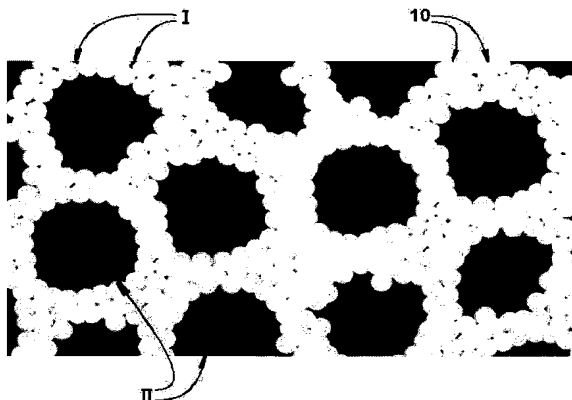
B22F 5/00

(54) Título: PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UM CORPO POROSO, POR METALURGIA DO PÓ E COMPOSIÇÃO METALÚRGICA DE MATERIAIS PARTICULADOS

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC, WHIRLPOOL S.A.

(72) Inventor(es): ALOISIO NELMO KLEIN, ARCANJO LENZI, CRISTIANO BINDER, IRENE CRISTINA MAGNABOSCO MOCELLIN, PAULO HENRIQUE MAREZE, ROBERTO BINDER, RODRIGO PEREIRA BECKER

(57) Resumo: PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UM CORPO POROSO, POR METALURGIA DO PÓ E COMPOSIÇÃO METALÚRGICA DE MATERIAIS PARTICULADOS. O processo compreende as etapas de: misturar uma carga de partículas de um material cerâmico (10), óxido, com uma carga de partículas de sacrifício (20), definidas por grafita e/ou carbono amorfo; compactar a mistura de partículas de material cerâmico (10) e de sacrifício (20), para formar um corpo (E) compactado; e sinterizar o referido corpo (E) compactado, de modo que as partículas de material cerâmico (10) formem contatos de sinterização entre si, enquanto o carbono das partículas de sacrifício (20) é removido pela reação com oxigênio do ambiente de sinterização, para formar poros secundários abertos (II) pela eliminação das partículas de sacrifício (20). A composição metalúrgica compreende a mistura das partículas de material cerâmico (10), com as partículas de sacrifício (20).



"PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UM CORPO POROSO, POR METALURGIA DO PÓ E COMPOSIÇÃO METALÚRGICA DE MATERIAIS PARTICULADOS"

Campo da invenção

5 O presente invento refere-se a um processo desenvolvido para permitir a fabricação, com custo relativamente reduzido, de um corpo poroso metálico ou eventualmente cerâmico, a ser utilizado, por exemplo, na formação de um elemento abafador acústico, projetado para prover
10 absorção acústica em diferentes aplicações como, por exemplo, em compressores herméticos de refrigeração. O corpo poroso, de formação do elemento abafador acústico, foi desenvolvido para reduzir o nível de ruído em compressores e outros sistemas mecânicos, a partir da
15 absorção das ondas sonoras na estrutura porosa do elemento abafador acústico, convertendo a energia da onda sonora em calor. O corpo poroso, de formação, por exemplo, do elemento abafador acústico, é fabricado pelas técnicas da metalurgia do pó, a partir de uma composição
20 metalúrgica de materiais particulados, definida por uma mistura de pó de grafita (carbono) com pó de um material cerâmico do tipo facilmente redutível por hidrogênio ou carbono, como os óxidos de Ni, Cu, Sn, Zn Mo e W e misturas destes, permitindo, se necessário, sua redução
25 para metal durante o processo de sinterização.

Antecedentes da invenção

Atualmente vem crescendo a preocupação com a amenização de ruído em eletrodomésticos, automóveis, aviões, equipamentos e máquinas em geral. Isso decorre não só da
30 necessidade de aumentar o conforto do consumidor, mas também, devido ao estabelecimento de normas e portarias pelos órgãos de regulamentação definindo limites mais severos aos níveis admissíveis de ruído para cada tipo de ambiente específico.

35 Ondas sonoras podem ser absorvidas em materiais porosos e em materiais visco-elásticos, amenizando os níveis de ruído pela sua absorção.

A utilização de elementos porosos para absorção acústica fabricados em materiais metálicos (ou eventualmente cerâmicos) promete ser mais promissora em situações de maiores esforços e maiores temperaturas de trabalho, pois possuem maior resistência mecânica e ao calor do que os elementos usualmente utilizados e formados de polímeros. Além disso, os elementos abafadores acústicos em material metálico e/ou cerâmico são mais facilmente integrados em sistemas mecânicos tradicionais.

Em engenharia, o termo "materiais porosos" é utilizado para designar os materiais cuja função de engenharia é viabilizada pela presença de poros. Os poros podem ser do tipo primário, e do tipo secundário. São considerados poros primários os poros residuais, remanescentes da sinterização das partículas de pó entre si. O tamanho e percentual volumétrico dos poros primários resulta diretamente do tamanho das partículas de pó utilizadas na fabricação do material e dos parâmetros de processamento utilizados (pressão de compactação, tempo e temperatura de sinterização, entre outros). Os poros denominados secundários são gerados no interior do volume do material através da eliminação de fases de sacrifício ("space holders") misturadas ao pó da matriz durante a etapa de preparação do material. Nos materiais porosos, os poros podem ainda ser classificados em poros do tipo fechado (isolados do exterior do material) e do tipo aberto (comunicantes entre si e com o exterior).

Os materiais que contêm apenas poros fechados possuem aplicação como suporte estrutural e os materiais com poros abertos encontram aplicação, principalmente, onde a passagem de fluidos é necessária, como na filtragem, suportes de catalisadores, isolamento térmico e acústico, depósito de lubrificante (em buchas autolubrificantes), entre outros. O processo particular, utilizado para produzir os materiais porosos, define suas propriedades e sua estrutura porosa, como tipo de porosidade (aberta ou fechada), percentual volumétrico de poros, dimensão e

formato dos poros, uniformidade e conectividade dos poros.

Materiais porosos, com porosidade aberta, podem ser fabricados pelas rotas de processamento como réplica, deposição de material (INCOFOAM) ou pela mistura de um compósito bifásico constituído de uma matriz contínua de partículas metálicas ou cerâmicas com uma fase de sacrifício, dispersas homogeneamente, ou ainda, pela técnica de prototipagem rápida. Materiais com poros fechados podem ser produzidos pela combinação de uma matriz metálica ou cerâmica com esferas ocas ("synthetic foams"), compactação de misturas de pó da liga com agentes espumantes, sinterização de "pó solto" dentro de uma forma, ou seja, não compactado ("loose powder sintering") ou com material no estado líquido pela injeção de gás diretamente no metal no estado líquido ou adição de um agente formador de poros.

Vários métodos alternativos de processamento para a produção de materiais porosos têm sido propostos ao longo dos anos. No entanto, para a aplicação particular pretendida na presente invenção, ou seja, a absorção acústica em equipamentos ou máquinas como, por exemplo, compressores herméticos, os componentes porosos acabados devem ter baixo custo, sendo produzidos em grandes séries iguais e por um processo econômico e de alta produtividade. Além disso, a matéria prima utilizada deve ter baixo custo. Para isto, a metalurgia do pó se apresenta como processo de fabricação de componentes acabados de grande potencial. No entanto, a elevada porosidade aberta, requerida para o corpo poroso do elemento abafador acústico, não pode ser alcançada apenas por ajuste dos parâmetros do processo de fabricação a partir do pó, como pressão de compactação, tempo e temperatura de sinterização, relacionados apenas à obtenção dos poros primários. Para obter um elevado percentual de porosidade, compreendendo poros abertos secundários, além dos poros primários eventualmente

abertos (comunicantes entre si e com o exterior), é necessário adicionar uma fase de sacrifício ("space holder") na composição de material particulado, a ser sinterizada.

- 5 Para o desenvolvimento de corpos porosos com eficiente absorção acústica, deve ser considerado seu comportamento em termos de grau de absorção acústica resultante das características morfológicas da estrutura porosa do elemento abafador, dito comportamento sendo possível de
- 10 prever através de simulações utilizando modelos analíticos de propagação acústica como, por exemplo, o modelo de Zwikker/Wilson para a propagação acústica em materiais porosos de estrutura rígida. Para a aplicação exemplificativa na descarga de um compressor hermético de
- 15 refrigeração, as simulações indicam que o maior coeficiente de absorção acústica em corpos porosos metálicos ocorre para um percentual volumétrico de poros comunicantes (abertos) entre 45 a 60%, quando os poros interconectados apresentam diâmetro entre 20 e 60 μ m.
- 20 Estas informações foram relevantes como ponto de partida para a realização do desenvolvimento experimental do material do presente invento, visando a obtenção de uma estrutura porosa teoricamente mais adequada para a absorção acústica.
- 25 Conforme mencionado acima, para a aplicação exemplificativa em compressores herméticos, dentre todas as técnicas de fabricação de materiais porosos, a que mostra maior potencial para produção econômica e em escala dos elementos porosos, possuindo a estrutura
- 30 porosa especificada, é a técnica da metalurgia do pó. A metalurgia do pó apresenta uma grande variedade de técnicas distintas para a conformação ou consolidação da massa de pós ("feedstock") em componente acabado ou semi-acabado: compactação uniaxial em matrizes, compactação
- 35 isostática, laminação, extrusão e injeção de pós, colagem de barbotina e outros. O processo de compactação via prensagem uniaxial, em matriz, apresenta-se como o mais

adequado, pois tem como principais características a viabilidade da produção seriada de elementos (peças) com geometria e dimensões finais de forma econômica, devido ao fácil controle do processo e fácil automação, permitindo ainda produzir facilmente a microestrutura porosa almejada pela mistura de fase de sacrifício na forma de pó ao pó da matriz metálica ou cerâmica.

A fabricação de elementos porosos metálicos, formados por metalurgia do pó e apresentando poros primários e poros secundários abertos, parte de matéria prima na forma de pós metálicos como fase matriz, e não a partir de pós cerâmicos, como permite a presente invenção, conforme discutido mais adiante. Ocorre que pós de metais, especialmente quando devem ser muito finos, como no presente caso, tem custo elevado, tornando economicamente inviável a obtenção dos componentes porosos de baixo custo para aplicação em commodities.

Considerando a necessidade, na quase totalidade das aplicações, de se formar um elemento poroso rígido metálico, o material comumente utilizado nas técnicas conhecidas é definido por um fino pó de material metálico como, por exemplo, um pó de ferro, cobre, níquel, molibdênio, tungstênio, cobalto e misturas dos mesmos, de custo sabidamente muito elevado e, geralmente, economicamente pouco interessante.

Sumário da Invenção

Em razão das dificuldades acima mencionadas e relacionadas ao atual estado da técnica, a presente invenção tem como objetivo produzir, por sinterização e a um custo aceitável, elementos porosos apresentando poros primários e poros secundários, a partir de uma composição metalúrgica compreendendo: pós cerâmicos capazes de formar, na sinterização, uma matriz metálica; e uma fase de sacrifício homogeneamente distribuída no volume da mistura de pós cerâmicos e capaz de formar, na sinterização, uma estrutura de poros secundários comunicantes entre si, no volume da matriz metálica.

A invenção tem ainda, como objetivo, a provisão de uma composição metalúrgica conforme acima definida.

Estes e outros objetivos são alcançados através de um processo de fabricação de um corpo poroso, por metalurgia do pó, compreendendo as etapas de: misturar, de modo homogêneo e em quantidades predeterminadas, uma carga de partículas de um material cerâmico óxido, redutível por um agente redutor selecionado dentre carbono e hidrogênio, com uma carga de partículas, como fase de sacrifício, selecionada de grafita e/ou carbono amorfo; compactar a referida mistura de partículas de material cerâmico e de grafita, de modo a formar um corpo compactado (peça verde) tendo a forma do elemento abafador acústico poroso a ser sinterizado; e sinterizar o referido corpo compactado, de modo que as partículas de material cerâmico formem contatos de sinterização entre si, enquanto o carbono, das partículas de grafita e/ou do carbono amorfo, é removido pela reação com oxigênio disponível no ambiente de sinterização, na forma de O_2 ou como oxigênio presente nas partículas do material cerâmico óxido, para formar poros secundários abertos pela eliminação das partículas de grafita e/ou de carbono amorfo.

A fase de sacrifício é misturada ao pó cerâmico para gerar poros secundários, cumprindo a função de "space holder" no compactado verde. A fase de sacrifício pode ser removida do material, deixando poros secundários no seu lugar, de duas formas distintas: a) pela sua reação com o oxigênio do ar atmosférico durante a sinterização do material, quando esta é realizada ao ar; b) pela sua reação com o oxigênio contido nas partículas de óxido da matriz (material auto-redutor) (formando dióxido e monóxido de carbono) durante a sua sinterização, c) pela reação com hidrogênio quando do uso de atmosfera de sinterização contendo hidrogênio e, d) pela reação com vapor de água quando tratado em atmosfera com elevado teor de umidade.

Quando da utilização da sinterização ao ar atmosférico, após a total remoção da grafita pela sua reação com o oxigênio do ar, o material resulta num esqueleto poroso formado pela sinterização das partículas de óxido entre si. O esqueleto poroso a base de óxidos é então reduzido para metal por um tratamento termoquímico em hidrogênio, mantendo sua estrutura porosa intacta. Os óxidos com baixa energia livre de formação (facilmente redutíveis), utilizáveis no presente invento são os óxidos de Fe, Ni, Cu, Sn, Zn, Mo, W e misturas destes.

A presente invenção provê também uma composição metalúrgica de materiais particulados, para formar, por metalurgia do pó, um corpo poroso, compactado e sinterizado, de um elemento abafador acústico, dita composição compreendendo uma mistura de partículas de um material cerâmico óxido, redutível por um agente redutor selecionado dentre carbono e hidrogênio, com partículas de sacrifício definidas por grafita e/ou carbono amorfo, ditas partículas de material cerâmico apresentando dimensões entre 0,01 e 15µm e capazes de formar uma fase matriz do corpo compactado a ser sinterizado, ditas partículas de sacrifício, de grafita e/ou de carbono amorfo, apresentando dimensões entre 15µm e 150µm e sendo cada uma delas capaz de definir uma porção de fase de sacrifício a ser eliminada do corpo durante a sinterização desse último.

Breve descrição dos desenhos

Estes e outros objetivos e vantagens da presente invenção ficarão mais claros, fazendo-se referências aos desenhos anexos, dados a título de exemplo da invenção e nos quais:

A figura 1 é uma representação esquemática da estrutura porosa de um corpo, metálico ou eventualmente cerâmico, a ser utilizado, por exemplo, na formação de um elemento abafador acústico apresentando poros primários pequenos entre as partículas de pó sinterizadas entre si e poros

secundários grandes, gerados pelo uso de um "space holder".

A figura 2 é uma representação esquemática da estrutura cristalina do grafite definidor da fase de sacrifício;

5 A figura 3 representa uma micrografia da estrutura porosa obtida no corpo de formação de um elemento abafador utilizando a grafita como fase de sacrifício e apresentando poros secundários abertos e comunicantes, formados pela remoção do carbono (na forma de grafita);

10 A figura 4 representa uma micrografia da estrutura porosa de outro corpo de formação de um elemento abafador utilizando a grafita como fase de sacrifício e apresentando uma estrutura porosa diferenciada da anterior, com poros secundários abertos achatados resultantes do cisalhamento da grafita durante a etapa de
15 formação da composição metalúrgica;

A figura 5 representa um gráfico do equilíbrio de Boudouard, em função da temperatura;

A figura 6 representa o diagrama de Ellingham, mostrando
20 a estabilidade dos óxidos de três (Cobre, Ferro e Níquel) dos principais elementos do invento;

A figura 7 representa um gráfico da curva de TG de uma amostra contendo grafita quando aquecido ao ar, mostrando a eliminação da grafita pela reação com o oxigênio;

25 As figuras 8 e 9 são representações esquemáticas de uma porção de estrutura de um corpo de formação de um elemento abafador acústico, ilustrando a condição na qual a fase de sacrifício encontra-se dispersa na fase matriz, antes da sinterização, e em uma condição na qual a fase
30 de sacrifício foi eliminada, resultando em poros secundários comunicantes (abertos) na estrutura sinterizada;

A figura 10 representa o diagrama de Chaudron, ou seja, da estabilidade do sistema Fe-O-H_2 em função da
35 temperatura; e

A figura 11 representa uma micrografia por microscopia eletrônica de varredura da composição metalúrgica

compactada de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$, após tratamento térmico do compactado ao ar atmosférico em 850°C para eliminação do carbono, seguido de um tratamento termoquímico de redução do esqueleto poroso cerâmico para esqueleto metálico poroso a 1050°C .

5 Descrição da invenção

Conforme já mencionado anteriormente, o processo da presente invenção compreende a preparação de uma composição bifásica a partir de uma fase matriz MP
10 definida por uma carga de partículas de material cerâmico 10, obtidas de um óxido com baixa energia livre de formação e facilmente redutível por um agente redutor selecionado de hidrogênio ou carbono e de uma fase de sacrifício SH, na forma de uma carga de partículas de
15 sacrifício 20, selecionadas de grafita e/ou de carbono amorfo, a ser termicamente removida durante o processo de formação, por metalurgia do pó, de um corpo E poroso, compactado e sinterizado, de um elemento abafador acústico não ilustrado. As partículas de sacrifício 20 da
20 fase de sacrifício SH são dispersas homogeneamente na carga de partículas de material cerâmico 10 que define a fase matriz MP.

De acordo com o processo da invenção, uma carga de partículas de material cerâmico 10, óxido, facilmente
25 redutível por um agente redutor selecionado de carbono e hidrogênio, é misturada, de modo homogêneo e em quantidades predeterminadas, com uma carga de partículas de sacrifício 20.

Em seguida, o processo inclui uma etapa para compactar a
30 referida mistura de partículas de material cerâmico 10 e de sacrifício 20, de modo a formar um corpo E de partículas compactadas, tendo a forma do elemento abafador acústico poroso a ser sinterizado.

Quando o carbono da fase de sacrifício SH é removido
35 durante o tratamento térmico de sinterização, ele forma, em seu lugar, apenas poros secundários abertos (comunicantes) II, pois o percentual de carbono é,

geralmente, muito alto e os poros se comunicam entre si, resultando em uma estrutura porosa de poros abertos que se comunicam entre si e com o exterior do elemento poroso.

- 5 O controle dos parâmetros de processamento, como o percentual volumétrico de partículas de sacrifício 20 da fase de sacrifício SH (space holder), definidas por grafita e/ou carbono amorfo, o tamanho e o formato de
- 10 ditas partículas, a pressão de compactação na etapa de conformação do corpo E de formação do elemento abafador acústico a ser formado, a temperatura e o tempo de sinterização, são de fundamental importância para a obtenção de elementos metálicos com a estrutura porosa adequada para a função de engenharia (no caso absorção de
- 15 ruído). Além disso, o elemento abafador acústico necessita de resistência mecânica suficiente para a sua aplicação específica e esta decorre da combinação adequada dos parâmetros de processamento e da composição metalúrgica utilizada.
- 20 Um elemento abafador acústico tendo um corpo E poroso que possua, ao mesmo tempo, resistência mecânica suficiente para a aplicação pretendida e elevado percentual volumétrico de poros secundários abertos (comunicantes) II para uma eficiente absorção acústica, deve apresentar
- 25 uma estrutura sólida contínua, formada pela fase matriz MP resultante da sinterização, entre si, das partículas de material cerâmico 10 e apresentando poros secundários abertos II (figuras 1, 3 e 4).
- Na configuração ilustrada na figura 4, as partículas de
- 30 sacrifício 20, definidoras da fase de sacrifício SH, em grafita, têm seu formato modificado, por cisalhamento, durante a formação da composição metalúrgica inicial, permitindo que os poros secundários abertos II, formados durante a sinterização do corpo E do elemento abafador
- 35 acústico, apresentem formato alongado e achatado, variável em função do controle do referido cisalhamento, para aumentar o grau de continuidade dos referidos poros

secundários abertos II e, assim, a capacidade abafadora acústica do material poroso. Deve ser entendido que o grau de continuidade dos poros secundários abertos II, obtido pelo grau de deformação, por cisalhamento, das partículas de sacrifício 20, da fase de sacrifício SH, é estabelecido para permitir um equilíbrio entre as características abafadoras e a resistência estrutural exigida para o corpo E do elemento abafador acústico a ser obtido.

Por outro lado, o não cisalhamento das partículas da fase de sacrifício conduz à formação de poros secundários com maior diâmetro médio, menos alongados e menos achatados, tais como aqueles ilustrados nas figuras 1 e 3, que possuem menor eficiência de absorção acústica.

As partículas de pó de material cerâmico 10, utilizadas para a fase matriz MP, devem ser muito finas (da ordem de 0,2 a 15 micrometros) para permitir a formação de finas camadas totalmente contínuas de partículas da matriz entre as partículas da fase sacrifício SH (space holder), permitindo formar um elemento poroso onde tanto a fase sólida matriz (esqueleto metálico resultante) como a fase vazia (fase representada pelos poros comunicantes), sejam contínuas, isto é, duas fases contínuas que se cruzam. Além disso, a utilização deste pó fino original permite que haja uma eficiente sinterização entre as partículas que formam a fase sólida contínua, resultando em uma maior resistência mecânica desta e, em decorrência, do elemento poroso.

Outra razão para que as partículas, utilizadas para a fase matriz MP, sejam muito finas é que a fase sólida ocupa menos da metade do volume, pois entre duas partículas de sacrifício 20 consecutivas, da fase de sacrifício SH, a camada de partículas da fase matriz MP, será relativamente fina; no entanto, devido ao pó fino utilizado, esta camada, mesmo sendo fina, é constituída por um número elevado de partículas contíguas no sentido da espessura (dezenas), permitindo sinterizar um

esqueleto sólido com suficiente resistência.

Como partículas metálicas (pós) de ferro ou de outros metais, apresentando tamanho de partícula muito pequeno (da ordem de 0,2 a 15 micrometros), são muito caros devido ao seu processo particular de fabricação (ex.: processo carbonila quando se trata do metal ferro e o níquel), foi proposta a utilização de pó de material cerâmico, por exemplo, pó de óxido de ferro, ou seja, Fe_2O_3 , abundante e de baixo custo e facilmente cominuído por moagem mecânica, devido à sua fragilidade. No entanto, a utilização de partículas de óxido de ferro, em vez de partículas metálicas de ferro, requer uma etapa de tratamento termoquímico de redução deste para metal. Como fase de sacrifício SH, foi utilizada a grafita, que é um material lamelar que apresenta os átomos de carbono dispostos em uma rede cristalina hexagonal, arranjos de forma a construir uma estrutura tridimensional, como pode ser visto na Figura 2. Os átomos de carbono encontram-se ligados por ligações covalentes com hibridização sp^2 nos planos basais resultando em distância entre os átomos de aproximadamente 1,42 Å nos planos basais da estrutura hexagonal. A distância que separa os planos basais da grafita, que se ligam através de interações do tipo Van der Waals, é de aproximadamente 3,354 Å. Estas ligações são fracas, permitindo que as camadas cisalhem facilmente entre si, pela aplicação de esforço de cisalhamento, que pode ser produzido durante a etapa de misturar, homogeneamente, as partículas de sacrifício 20 da fase de sacrifício SH em grafita, com as partículas da fase matriz MP, definidas por um óxido redutível. A presença de partículas de sacrifício 20 na mistura de partículas (pós) a ser processada, interfere no resultado das etapas de processamento de materiais particulados, devido a sua baixa resistência mecânica ao cisalhamento. Isto ocorre tanto na etapa de homogeneização mecânica das partículas (pós) em um misturador, quanto na etapa de compactação (prensagem) da composição metalúrgica das

partículas da fase matriz MP e das partículas de sacrifício 20, em grafita, para a conformação do corpo E do elemento abafador acústico a ser formado. As partículas de sacrifício 20 em grafita têm seu formato 5 deformado, por cisalhamento, devido às forças mecânicas presentes, não permitindo manter o formato original das partículas adicionadas. Como resultado do cisalhamento, a grafita se espalha, resultando no formato de lamelas entre as partículas da fase matriz MP (pós da fase 10 matriz).

A facilidade de cisalhamento das partículas de sacrifício 20, em grafita, pode ser benéfica em alguns casos ou aplicações. Na área de metalurgia do pó ferrosa, por exemplo, quando se deseja produzir aços sinterizados, 15 contendo carbono na sua composição, este é misturado às partículas (pós) da matriz ferrosa, na forma de partículas de grafita e, durante a etapa de homogeneização mecânica da mistura de partículas, a grafita aumenta gradativamente sua área total de contato 20 com as partículas de pó de ferro por cisalhamento. Em consequência, a dissolução do carbono durante a sinterização do aço é facilitada.

No entanto, em materiais compósitos em que se adiciona grafita como fase lubrificante sólido, o carbono pode ser 25 dissolvido na matriz e, além disso, as partículas devem se manter intactas, ou seja, não devem ter seu formato deformado, por cisalhamento, e assim espalhadas na forma de finos filmes entre as partículas da fase matriz. A redistribuição da fase lubrificante sólido (e mesmo 30 qualquer outra fase insolúvel) por cisalhamento, resultando em lamelas entre as partículas do pó da fase matriz, é estruturalmente indesejável, pois diminui o contato metal-metal entre as partículas da fase matriz MP. A diminuição dos contatos entre as partículas de 35 óxido, da fase matriz MP, dificultaria a formação de uma matriz contínua (estrutura contínua) na sinterização, com prejuízos em termos de resistência mecânica para o

componente sinterizado, pois a fase matriz MP é a fase estrutural que confere resistência mecânica ao referido componente.

No caso da produção de materiais porosos, quando se utiliza partículas de sacrifício 20, como fase de sacrifício SH (space holder) para a geração de poros secundários abertos II, comunicantes, no material, pela sua remoção posterior, a baixa tensão de cisalhamento pode ser considerada uma ameaça quando se deseja a obtenção de poros com formato semelhante ao formato das partículas de sacrifício 20 adicionadas às partículas de material cerâmico 10. No entanto, dependendo da estrutura porosa desejada, pode ser considerada uma oportunidade pois, pelo cisalhamento, é possível gerar estruturas porosas diferenciadas, como por exemplo, poros secundários abertos II, alongados e achatados (figura 4), resultando em maior grau de intercomunicação da estrutura porosa. Este formato particular dos poros secundários abertos II pode ainda ser ajustado finamente pelo controle da intensidade de cisalhamento, em função dos esforços de cisalhamento aplicados sobre a composição metalúrgica e do tempo de processamento utilizado na fase da mistura. Esta vantagem foi utilizada, de forma inédita, no desenvolvimento do presente trabalho, como consequência do fato de a fase sacrifício SH utilizada, ou seja, a grafita, ser um sólido lamelar cisalhável e permitir manipular a distribuição e o formato dos poros secundários II.

No entanto, quando necessário, o cisalhamento da fase de sacrifício SH pode ser evitado ou reduzido por um recobrimento 30 das partículas de grafita com um material polimérico, conforme ilustrado na figura 8. A eficiência do recobrimento 30 sobre a redução do cisalhamento depende do tipo de polímero utilizado e da espessura do filme polimérico depositado. O artifício do uso de recobrimento polimérico 30 para controlar o cisalhamento do material da fase de sacrifício SH (space holder)

também foi utilizado de forma inédita no presente trabalho.

No caso de as partículas de sacrifício 20 serem definidas em carbono amorfo, tal como, por exemplo, negro de fumo
5 ou fuligem, o recobrimento 30 de ditas partículas pode ser também utilizado para reduzir a deformação das partículas da fase de sacrifício SH e o seu espalhamento, durante qualquer uma das etapas de mistura com as partículas de material cerâmico 10 e de compactação para
10 conformação do corpo E a ser sinterizado.

Os polímeros mais indicados são aqueles solúveis em água, como o PVA, sendo que a quantidade a ser adicionada, varia entre 0,5% a 3% em peso, valor este expresso sobre o total de grafita. As partículas de sacrifício 20 podem
15 ser revestidas, por exemplo, com o PVA antes de serem misturadas ao pó de óxido de ferro (ou aos outros óxidos citados no presente invento).

A redução da matriz e a remoção da fase de sacrifício SH (space holder) pode ser feita por duas diferentes
20 metodologias: 1) redução do óxido da fase matriz MP, simultaneamente à remoção da fase de sacrifício SH, ou seja, do carbono das partículas de sacrifício 20; e 2) remoção do carbono das partículas de sacrifício 20 para a atmosfera reinante no ambiente de sinterização e redução
25 posterior do óxido do esqueleto cerâmico da fase matriz MP, já sinterizado e apresentando poros secundários comunicantes II.

A primeira metodologia utiliza é uma auto-redução segundo a qual as partículas (pós) de material cerâmico 10, do
30 corpo poroso compactado e conformado, são transformadas em metal pela própria reação do carbono das partículas de sacrifício 20 (ou seja, o space holder) com o oxigênio das partículas de óxido que compõem a fase matriz MP. Assim, nessa primeira metodologia, a redução do óxido da
35 fase matriz MP é feita simultaneamente à formação dos poros secundários comunicantes II, durante a etapa de sinterização do corpo poroso formado pela compactação e

conformação da composição metalúrgica definida pela mistura das partículas de material cerâmico 10 e de sacrifício 20.

Com a redução do óxido da fase matriz MP, por exemplo, o
5 óxido de ferro, esse último é transformado em metal ou ferro puro, através de reações químicas envolvendo o estado sólido (carbono - redução direta).

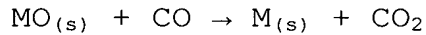
A segunda metodologia trata de produzir, primeiramente, os poros secundários comunicantes II, por meio da reação
10 do carbono da fase de sacrifício SH, ou seja, da grafita e/ou do carbono amorfo, com um agente descarbonetante no estado gasoso como, por exemplo, oxigênio ou vapor de água, presente na atmosfera do ambiente de sinterização do corpo poroso compactado (conformado). Nesse caso, a
15 sinterização do corpo E compactado (peça verde) é realizada em fluxo de ar atmosférico em temperaturas de 600°C a 900°C.

Após a formação dos poros secundários abertos II, comunicantes entre si e com o exterior, durante a
20 sinterização, o esqueleto cerâmico tem sua fase matriz MP de óxido reduzida por gases redutores, por exemplo, hidrogênio, definindo a atmosfera no ambiente no qual o corpo E de formação do elemento abafador acústico, já sinterizado, é submetido a essa redução.

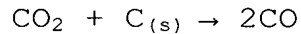
25 Nesta metodologia, as amostras são sinterizadas em uma atmosfera gasosa específica, para que ocorra a oxidação do carbono, resultando na geração de poros secundários abertos II, comunicantes entre si e com o exterior, e na formação de pequenos contatos entre as partículas de
30 óxido da fase matriz MP, criando um elemento poroso cerâmico que, em uma segunda etapa, é reduzido, formando uma estrutura metálica, por meio de agentes redutores gasosos (redução indireta (H_2)).

Na sinterização pela auto-redução, muitos mecanismos
35 foram propostos com o objetivo de explicar a interação de dois sólidos (o óxido e o carbono) em temperaturas entre 800°C e 1000°C com a formação de uma estrutura metálica.

O mais antigo e freqüente mecanismo de redução de um óxido, segundo L'VOV, é através da formação de gases como CO e CO₂, de acordo com as seguintes reações:



5 (1)



(2)

A reação ocorre preferencialmente via intermediários gasosos (CO e CO₂), o oxigênio do óxido de ferro sendo
10 removido pelo monóxido de carbono (CO que, por sua vez, foi gerado através da reação direta do óxido com o carbono), formando dióxido de carbono (CO₂), que oxida o carbono, formando novas quantidades de monóxido de carbono, permitindo o prosseguimento da redução dos
15 óxidos a materiais metálicos. A reação de L'VOV - Boudouard (2) constitui uma etapa fundamental no processo de redução do óxido de ferro. A concentração de CO e CO₂, determinada pelo equilíbrio de Boudouard, é dependente da temperatura, como pode ser visto na tabela 1.

20 Tabela 1 - Equilíbrio de Boudouard

	450°C	600°C	800°C	1000°C	1100°C
CO ₂ (% vol)	98	77	6	0,7	0,2
CO (% vol)	2	23	94	99,3	99,8

A dependência da reação (2) com a temperatura pode ser também representada na Figura 6. Em altas temperaturas, o equilíbrio da reação é mais favorável à emissão de CO, enquanto, em baixas temperaturas, é predominante a
25 formação do CO₂.

A energia de ativação das reações pode ser calculada pela equação de Arrhenius:

$$K_r = K_0 e^{-E_a/R_g T}$$

onde K_r é a taxa constante, K₀ é o fator de freqüência, R_g
30 a constante dos gases e T é a temperatura absoluta. O valor da energia de ativação (E_a), para os estágios

iniciais da redução, é de aproximadamente 69 KJ/mol e aumenta para 112 KJ/mol nos estágios finais. O que significa que os estágios iniciais são controlados pelo mecanismo de reação química interfacial, e que os

5 estágios finais são controlados pelo mecanismo de difusão no estado sólido. As reações acontecem, gradualmente, em duas etapas, onde a reação de L'VOV - Boudouard ($C + CO_2 \rightarrow 2CO$) é a etapa de maior controle, particularmente em baixas temperaturas, enquanto que a maior contribuição da

10 reação de estado sólido ocorre em altas temperaturas. A termodinâmica de redução dos óxidos (válida para qualquer um dos óxidos citados no presente relatório) pelo carbono e pelo hidrogênio, pode ser melhor compreendida utilizando o diagrama de Ellingham,

15 ilustrado na Figura 6. Pode-se ver no diagrama que a energia livre padrão da oxidação de carbono, para formar monóxido de carbono CO (g) e para formar dióxido de carbono CO₂ (g) estão à mesma temperatura, aproximadamente 710°C, ou seja, as

20 duas linhas de formação dos dois óxidos de carbono se cortam nessa temperatura. Abaixo desta temperatura o CO₂(g) é o agente redutor mais ativo, o componente predominante da fase gasosa em equilíbrio com o carbono sólido e, em altas temperaturas, o CO torna-se o

25 componente gasoso predominante. Em baixas temperaturas, a redução do óxido por H₂ (redução indireta) e a redução carbotérmica (auto redução) ocorrem simultaneamente, porém, a energia livre de formação de H₂O é mais negativa do que para formação de CO₂. Ou seja, a baixas temperaturas, o H₂O é mais estável do que CO₂, como pode ser visto no diagrama de Ellingham, Figura 6. A redução pela reação de Boudouard torna-se favorecida por volta de 700°C.

30 A segunda metodologia proposta e utilizada para remoção térmica da fase de sacrifício SH (Space Holder) utiliza, como agente redutor, a atmosfera ambiente para oxidação do carbono. A remoção do carbono por oxidação começa em

35

aproximadamente 600°C e termina em aproximadamente 900°C, como pode ser visto na Figura 7, que mostra a perda de massa em função da temperatura determinada em um ensaio termogravimétrico (o carbono é o elemento químico que é oxidado - a grafita é o material sólido formado com o carbono devido à ligação tipo sp^2).

Como o óxido de ferro é estável nas temperaturas onde ocorre a oxidação do carbono (ver figura 6, Diagrama de Ellingham), durante a etapa de remoção térmica do space holder não ocorre mudança na estrutura do óxido de ferro; ocorre apenas a formação de contatos de sinterização entre as partículas, resultando em um material poroso com matriz de óxido de ferro.

Para a aplicação pretendida da peça porosa, há a necessidade de uma resistência mecânica considerável para o corpo E do elemento abafador acústico. Por isso, não é aconselhável o uso de um material poroso com matriz cerâmica, ou seja, com matriz ainda na forma de um óxido, por exemplo, óxido de ferro, sendo necessário reduzir o material da fase matriz MP da peça em formação, para obter o material no estado metálico que, no exemplo dado, é ferro puro.

A Figura 8 ilustra uma amostra da composição metalúrgica da invenção ou de uma porção da peça a ser formada, já compactada e conformada e tendo as partículas de sacrifício 20, da fase de sacrifício SH, providas do recobrimento 30 e homogeneamente distribuídas, sem cisalhamento, nas partículas de material cerâmico 10, constitutivas da fase matriz MP, antes da etapa de sinterização.

A Figura 9 ilustra a mesma amostra após a sinterização e tendo as partículas da fase de sacrifício já reagidas com o gás da atmosfera ambiente, para a formação dos poros secundários abertos II, ou seja, do tipo comunicante.

Deve ser entendido que a figura 9 representa, igualmente, uma amostra após a sinterização, na qual as partículas da fase de sacrifício foram reagidas com o oxigênio

disponível na composição da fase matriz (auto-redução).
 Considerando a fase matriz MP aqui exemplificada como
 sendo em óxido de ferro, a obtenção de ferro metálico a
 partir da fase hematita, utilizando o hidrogênio como
 5 agente redutor gasoso, ocorre em dois ou três estágios
 que dependem da temperatura. Em temperaturas abaixo de
 570°C, a redução ocorre em dois estágios e, acima de
 570°C, ela ocorre em três estágios.

A redução do ferro pelo H₂ começa pelo maior estado de
 10 oxidação do ferro, a fase hematita, com as seguintes
 reações:

- 1) $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$
- 3) $(1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4 + (1-4x)\text{H}_2 \rightarrow 3\text{Fe}_{(1-x)}\text{O} + (1-4x)\text{H}_2\text{O}$
- 15 4) $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow (1-x)\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$

O hidrogênio é um ótimo redutor para óxidos de Fe, Ni,
 Cu, Mo, Sn, Zn, W e Co, uma vez que estes formam óxidos
 pouco estáveis, como pode ser visto no diagrama de
 Ellingham, Figura 6, onde são exemplificados alguns
 20 compostos. Em temperaturas elevadas, como as temperaturas
 de sinterização, a atmosfera passa a ser redutora em
 função da menor estabilidade do óxido, ocorrendo a
 redução do material. Esse último período é aplicável às
 duas metodologias, pois, mesmo que a maior parte dos
 25 óxidos seja reduzida pelo carbono da grafita, utilizado
 como "space holder", um tratamento posterior em
 hidrogênio é necessário para eliminar restos de grafita e
 restos de óxidos, não eliminados completamente na etapa
 de auto-redução.

30 O diagrama da Figura 10, conhecido como Diagrama de
 Chaudron, apresenta informações sobre as fronteiras de
 ocorrência dos óxidos de ferro e do ferro puro, em função
 da temperatura.

Conforme pode ser observado na Figura 11, após a
 35 eliminação da fase de sacrifício SH (space holder) e
 redução do óxido utilizado para formação da fase matriz
 MP, a estrutura porosa gerada é composta por dois tipos

distintos de poros, de acordo com sua origem, conforme segue:

- a- Poros primários I, que são os poros remanescentes entre as partículas de material cerâmico 10 (óxido) da fase matriz MP, por exemplo, o Fe_2O_3 . O tamanho dos poros primários I depende do tamanho e distribuição de tamanho das partículas de material cerâmico 10 utilizadas, bem como dos parâmetros de processamento (pressão de compactação, tempo e temperatura de sinterização); e
- 10 b- Poros secundários abertos II, comunicantes e produzidos como consequência da remoção da fase de sacrifício SH, definida pelo carbono das partículas de sacrifício 20. O tamanho e o formato dos poros secundários II dependem do tamanho e do formato das
- 15 partículas de sacrifício 20 da fase de sacrifício SH.

REIVINDICAÇÕES

1- Processo de fabricação de um corpo poroso, por metalurgia do pó, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

- 5 - misturar, de modo homogêneo e em quantidades predeterminadas, uma carga de partículas de um material cerâmico (10) óxido, redutível por um agente redutor selecionado dentre carbono e hidrogênio, com uma carga de partículas de sacrifício (20), definidas por grafita e/ou
- 10 carbono amorfo;
- compactar a referida mistura de partículas de material cerâmico (10) e de sacrifício (20), de modo a formar um corpo (E) compactado (peça verde) a ser sinterizado; e
- sinterizar o referido corpo (E) compactado, de modo que
- 15 as partículas de material cerâmico (10) formem contatos de sinterização entre si, enquanto o carbono das partículas de sacrifício (20) é removido pela reação com oxigênio disponível no ambiente de sinterização, para formar poros secundários abertos (II) pela eliminação das
- 20 partículas de sacrifício (20).

2- Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a sinterização do corpo (E) compactado (peça verde) ser realizada em temperaturas de 750°C a 1100°C, provocando a reação das partículas de

25 sacrifício (20) com o oxigênio das partículas de material cerâmico (10), produzindo, simultaneamente, a redução das partículas de material cerâmico (10) óxido para metal e a eliminação das partículas de sacrifício (20) do corpo (E) do elemento poroso sendo sinterizado, com a formação dos

30 poros secundários abertos (II).

3- Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a sinterização do corpo (E) compactado (peça verde) ser realizada em fluxo de ar atmosférico em temperaturas de 600°C a 900°C, provocando

35 a reação do carbono das partículas de sacrifício (20) com o oxigênio disponível na atmosfera reinante no ambiente de sinterização, produzindo a eliminação das partículas

de sacrifício (20) do corpo (E) compactado (peça verde) sendo sinterizado, com a formação dos poros secundários abertos (II), dito processo incluindo ainda a etapa subsequente de submeter o corpo (E) sinterizado a uma

5 oxi-redução em ambiente que contém um agente gasoso redutor e que é mantido a uma temperatura definida entre 570°C e 1100°C, de modo a produzir a redução das partículas de material cerâmico (10) óxido para metal.

4- Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de a oxi-redução do corpo (E) sinterizado ser realizada com um agente gasoso redutor selecionado dentre carbono e hidrogênio.

10

5- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2, 3 ou 4, caracterizado pelo fato de as partículas de sacrifício (20) serem revestidas com um recobrimento (30) de polímero, antes de serem misturadas às partículas de material cerâmico (10), de modo a promover a redução da deformação e do espalhamento de referidas partículas de sacrifício (20) durante qualquer

15 uma das etapas de mistura com as partículas de material cerâmico (10) e de compactação para formação do corpo (E) poroso a ser sinterizado.

20

6- Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de as partículas de sacrifício (20) serem de grafita e revestidas com o recobrimento (30) de polímero, para redução da deformação, por cisalhamento, de referidas partículas de sacrifício (20).

25

7- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de as partículas de material cerâmico (10) serem obtidas a partir de qualquer um dos óxidos de Fe, Ni, Cu, Sn, Zn, Mo, W e misturas destes.

30

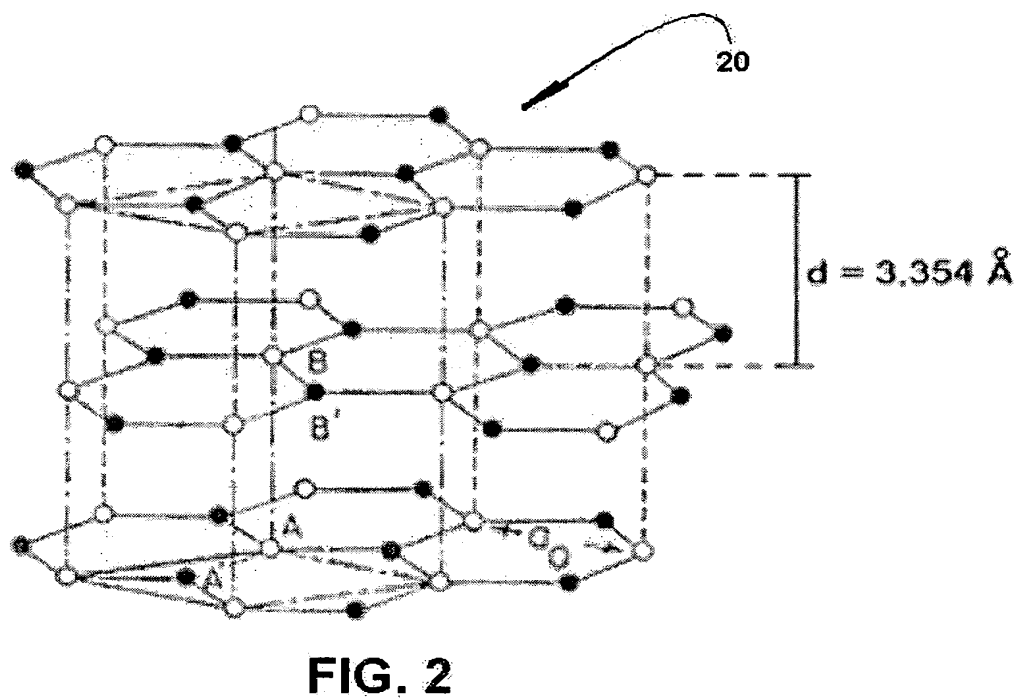
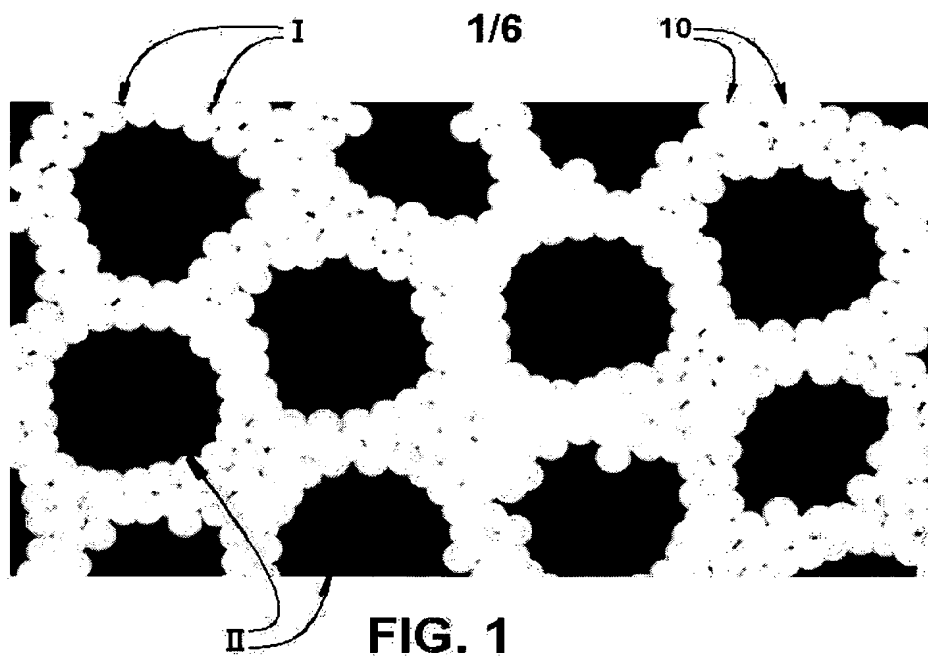
8- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de as partículas de material cerâmico (10) apresentarem uma dimensão entre 0,01 e 15µm (micrometros) e as partículas de sacrifício (20) apresentarem uma dimensão de 15 a 150

35

µm (micrometros).

9- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de o corpo (E) poroso definir um elemento abafador acústico.

- 5 10- Composição metalúrgica de materiais particulados, para formar, por metalurgia do pó, um corpo (E) poroso, compactado e sinterizado, caracterizada pelo fato de compreender uma mistura de partículas de um material cerâmico (10), óxido, redutível por um agente redutor
- 10 selecionado dentre carbono e hidrogênio, com partículas de sacrifício (20), ditas partículas de material cerâmico (10) apresentando dimensões entre 0,01µm e 15µm e capazes de formar uma fase matriz (MP) do corpo (E) compactado a ser sinterizado, ditas partículas de sacrifício (20)
- 15 apresentando dimensões entre 15µm e 150µm e sendo cada uma delas capaz de definir uma porção de fase de sacrifício (SH) a ser eliminada do corpo (E) durante a sinterização desse último.
- 20 11- Composição, de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de as partículas de material cerâmico (10) serem obtidas a partir de qualquer um dos óxidos de Fe, Ni, Cu, Sn, Zn, Mo, W e misturas destes.



2/6

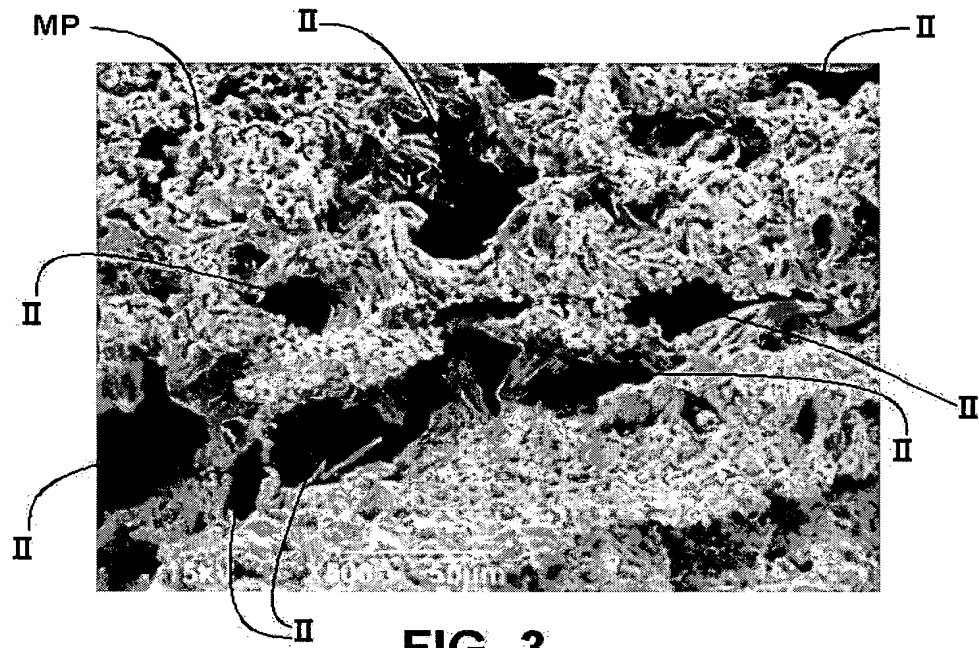


FIG. 3

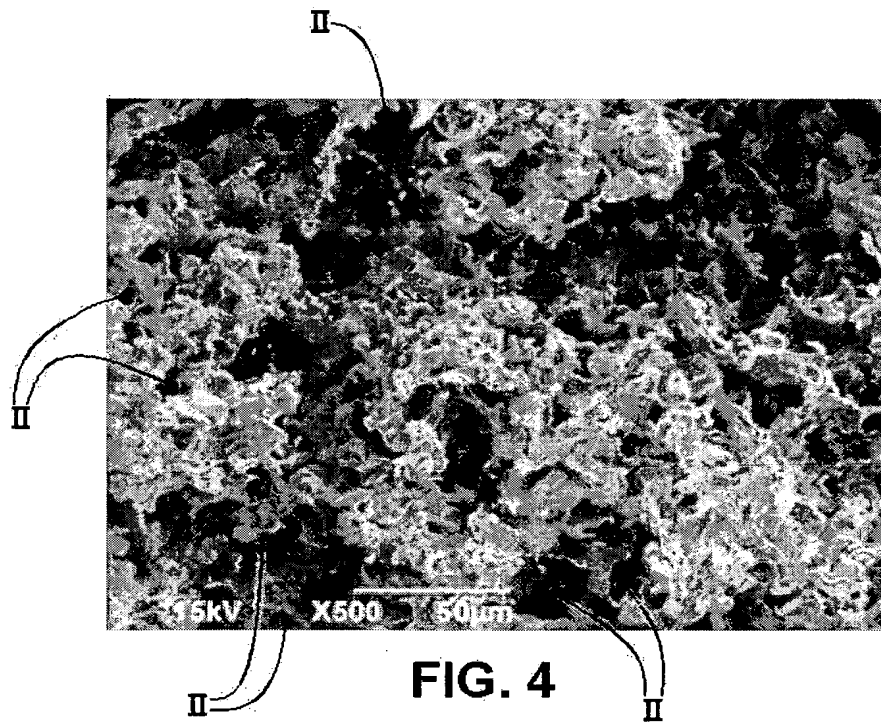


FIG. 4

3/6

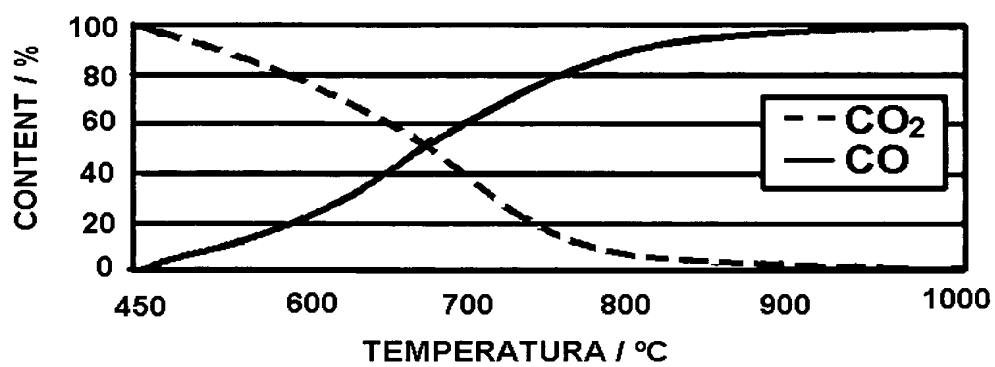


FIG. 5

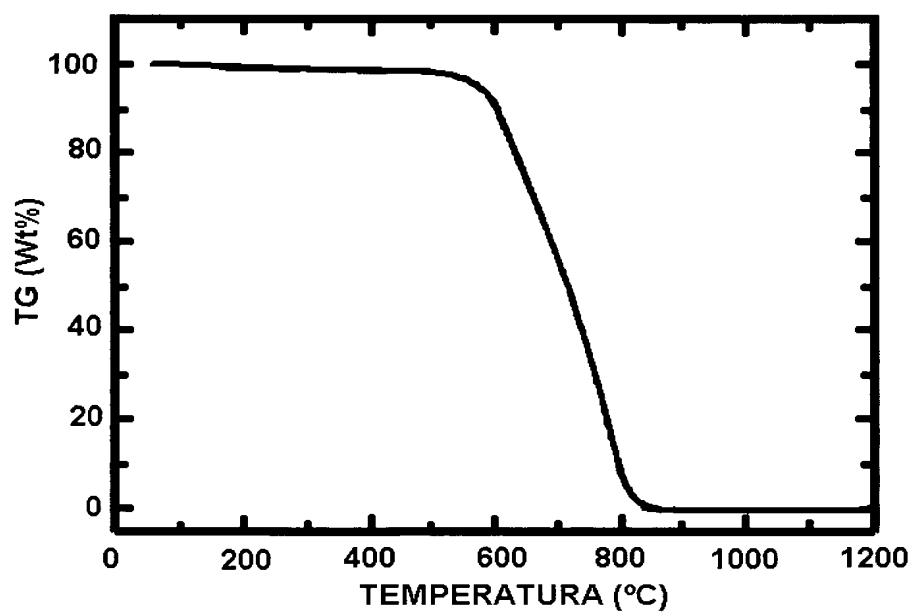


FIG. 7

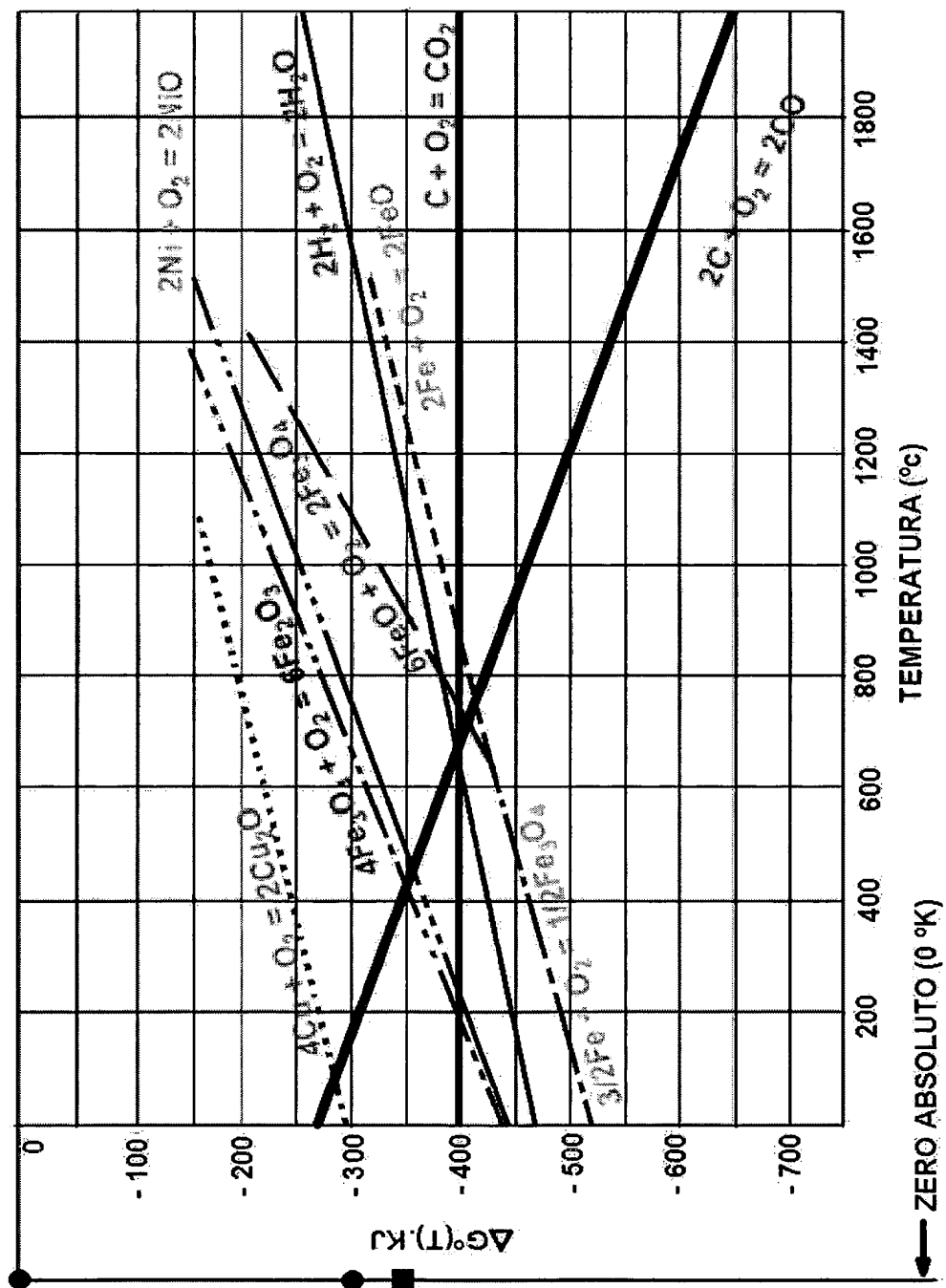
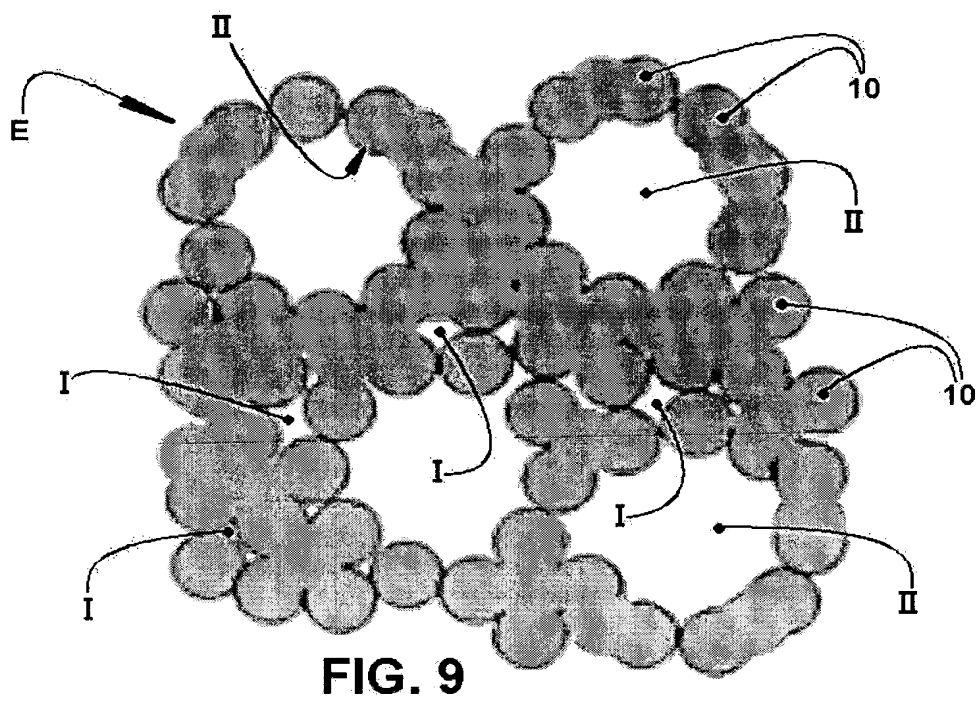
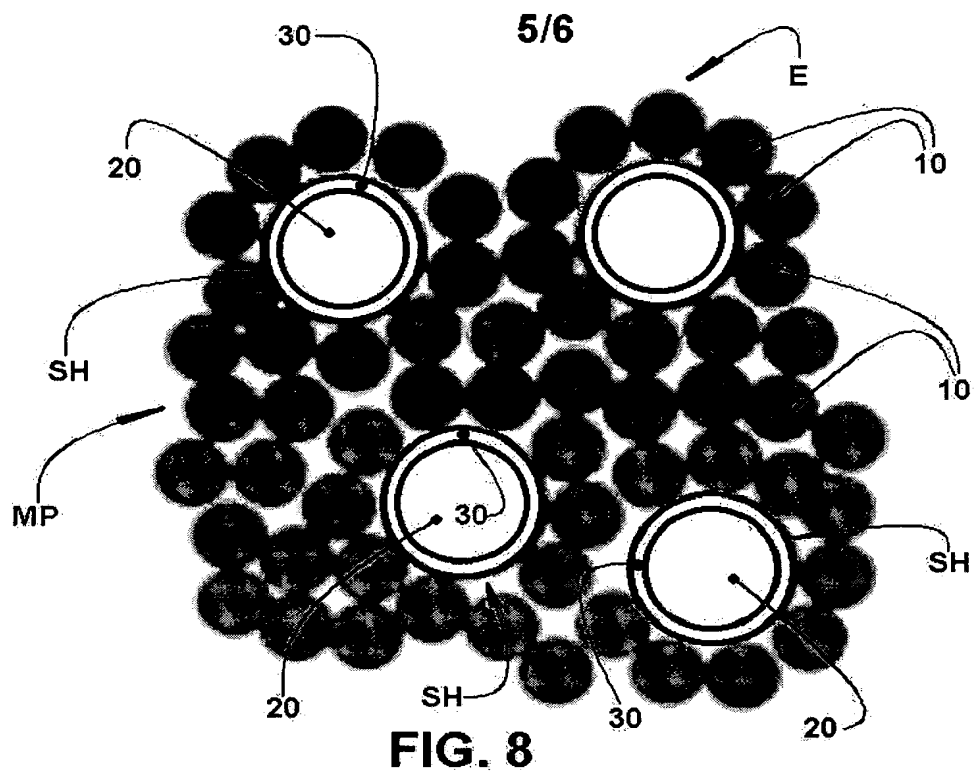


FIG. 6



6/6

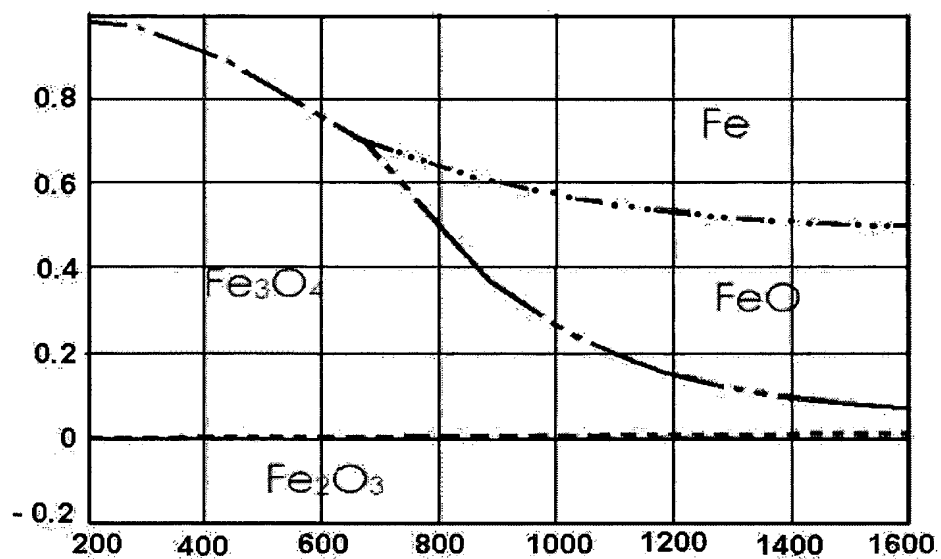


FIG. 10

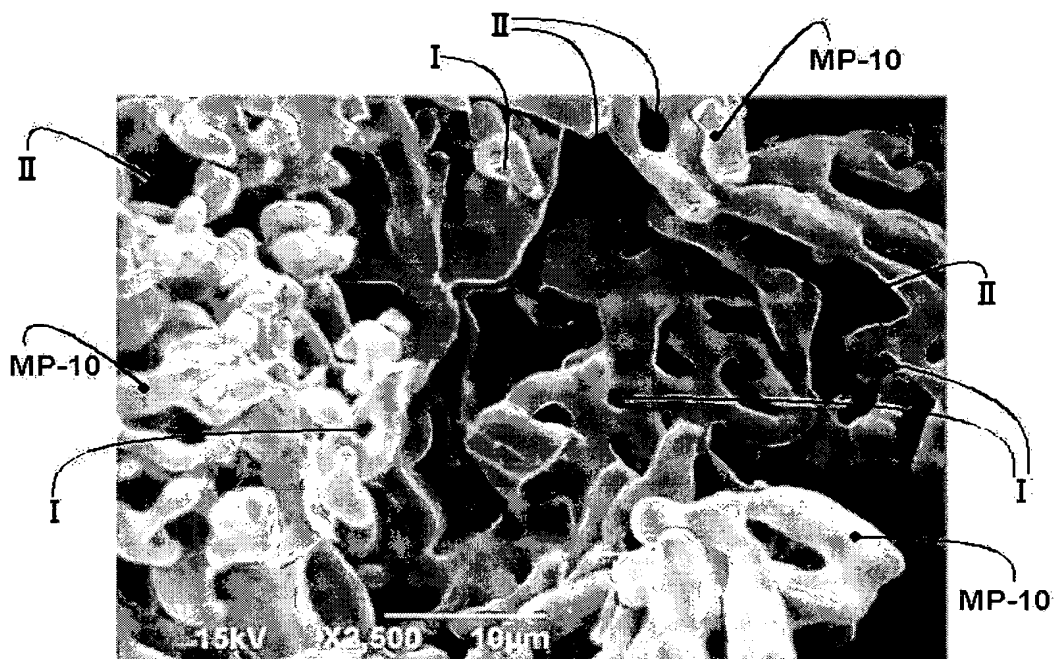


FIG. 11

RESUMO

"PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UM CORPO POROSO, POR METALURGIA DO PÓ E COMPOSIÇÃO METALÚRGICA DE MATERIAIS PARTICULADOS"

- 5 O processo compreende as etapas de: misturar uma carga de partículas de um material cerâmico (10), óxido, com uma carga de partículas de sacrifício (20), definidas por grafita e/ou carbono amorfo; compactar a mistura de partículas de material cerâmico (10) e de sacrifício
- 10 (20), para formar um corpo (E) compactado; e sinterizar o referido corpo (E) compactado, de modo que as partículas de material cerâmico (10) formem contatos de sinterização entre si, enquanto o carbono das partículas de sacrifício (20) é removido pela reação com oxigênio do ambiente de
- 15 sinterização, para formar poros secundários abertos (II) pela eliminação das partículas de sacrifício (20). A composição metalúrgica compreende a mistura das partículas de material cerâmico (10), com as partículas de sacrifício (20).