

Universidade Federal de Santa Catarina
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Irene Cristina Magnabosco Mocellin

**UMA CONTRIBUIÇÃO PARA O DESENVOLVIMENTO DE
ESTRUTURAS POROSAS METÁLICAS VIA METALURGIA DO
PÓ**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-
Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais da
Universidade Federal de
Santa Catarina para
obtenção do título de
Mestre em Ciência e
Engenharia de Materiais.

Florianópolis
Fevereiro, 2012

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária da
Universidade Federal de Santa Catarina

M688c Mocellin, Irene Cristina Magnabosco

Uma contribuição para o desenvolvimento de estruturas porosas metálicas via metalurgia do pó [dissertação] / Irene Cristina Magnabosco Mocellin ; orientador, Aloisio Nelmo Klein. - Florianópolis, SC, 2012.

120 p.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Engenharia de materiais. 2. Materiais porosos. 3. Grafita. 4. Metalurgia do pó. I. Klein, Aloisio Nelmo. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

CDU 620.1

Irene Cristina Magnabosco Mocellin

**UMA CONTRIBUIÇÃO PARA O DESENVOLVIMENTO DE
ESTRUTURAS POROSAS METÁLICAS VIA METALURGIA DO
PÓ**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Área de Concentração Metais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Dr.-Ing. Aloisio N. Klein
Orientador

Prof. Dr. Sc. Carlos Augusto Silva de Oliveira
Coordenador – PGMAT/UFSC

Banca examinadora:

Prof. Dr.Sc. Valdevez Drago
(UFSC – Dep. de Física)

Prof. Dr. João B. R. Neto
(UFSC – Campus Araranguá)

Prof. Dr. Henrique C. Pavanati
(IFSC)

A minha mãe Cleide Magnabosco,
E ao meu namorado Bernardo Heller
Pelo apoio e amor

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente ao meu orientador professor Aloisio N. Klein, pelo seu constante entusiasmo e dedicação no desenvolvimento do trabalho e também pela sua amizade e confiança.

Aos meus pais Jair Mocellin e Cleide Magnabosco por estarem sempre me apoiando em todas as decisões da minha vida. Ao meu namorado Bernardo, por todo o carinho e compreensão.

Aos colegas do LabMat e do PGMat pela amizade, pelo apoio nas atividades e pelos momentos divertidos que passamos juntos: Celso, Tatiana, Vagner, Felipe, Renan, Cristiano, Gisele, Nilda, Mateus, Pedro, Priscila, Rodrigo, Henrique, Vinicius, Juliana, Elise, Paulo, Fred, Julivan, Gustavo, Marcos, Kaline, Carlos.

À empresa Embraco S.A pelo financiamento do projeto, que proporcionou a realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina, e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, coordenadores, professores e colaboradores. Ao Rogério A. Campos, sempre muito prestativo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro da bolsa de mestrado.

RESUMO

Materiais porosos são aqueles que possuem espaços vazios funcionais, chamados de poros, distribuídos regularmente no interior da matriz. Em relação ao tipo de poros, podem ser divididos em materiais com poros fechados, uso como suporte estrutural, ou poros abertos, que encontram aplicação principalmente onde o transporte de fluidos é necessário, como na filtração, suporte de catalisadores, isolamento térmico e acústico, depósito de lubrificante, 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. O presente trabalho descreve uma rota de processamento desenvolvida especificamente para a fabricação de um material poroso de baixo custo, projetado para a absorção acústica. O material é produzido via processo de compactação a partir de uma mistura de pó de óxido de ferro (Fe_2O_3) com pó de grafita. A grafita (*space holder*) misturada ao pó de óxido tem como função a geração de poros secundários. Na fase inicial do trabalho foram estudadas duas formas distintas de remoção térmica da grafita, a primeira, pela reação com o oxigênio do ar atmosférico, e a outra pela sua reação com oxigênio contido nas partículas de óxido. Quando da utilização da sinterização em ar atmosférico, há a total remoção da grafita a temperatura de 850 °C, resultando em um esqueleto poroso formado pela sinterização das partículas de óxido de ferro. O esqueleto poroso foi subsequentemente reduzido para ferro metálico por tratamento termoquímico em hidrogênio, em diferentes temperaturas, resultando em microestruturas distintas e porosidade podendo variar de 34 a 54 %, para a mesma quantidade de *space holder* adicionado (42 vol%), devido à retração do material durante a sinterização/redução e poros remanescente do processo de compactação (poros primários). A distribuição de tamanho e o formato dos poros podem ser ajustados pelo controle do cisalhamento das partículas de grafita, ou reduzido pelo recobrimento das partículas com material polimérico, gerando estruturas porosas diferenciadas. Esse método mostra-se eficiente na produção de estruturas porosas específicas para a aplicação de engenharia pretendida, com alta porosidade e conectividade dos poros.

Palavras chave: Material poroso, *space holder*, metalurgia do pó

ABSTRACT

Porous material is a class of material that has functional voids, called porous, homogeneously distributed in the matrix phase. The porous material can be divided in closed-cell, mostly used for structural applications, or open-cell, used for functional applications where fluid transport in the microstructure is required, for example, filters, catalyst supports, thermal and acoustic insulator, lubricant reservoir, among others. There are several manufacturing methods for producing porous materials that define their properties and microstructure. A processing route developed specifically aiming the manufacture of low cost porous material designed for sound absorption is presented. The technique consist of the preparation of a mixture of iron oxide (Fe_2O_3) and graphite powder (sacrificial phase). The graphite has the function to produce the secondary porous when subsequently is extracted. In the first stage of the work was study the thermal extracting of the graphite in two possibilities. The first one is to remove the graphite by reaction with the oxygen being in the atmospheric air, and the second one, is to burn out in the reaction with the oxygen contained in the oxide. When sintering in the atmospheric air at $850\text{ }^\circ\text{C}$ the graphite is entirely burned out, resulting in a scaffold porous structure formed by sintering of oxide iron particles. The scaffold porous structure was reduced to metallic iron by hydrogen in different temperatures, resulting in distinct microstructures and presenting porosities ranging from 34 to 54 %, for the same quantities of space holder phase (42 %vol), due to material shrinkage during the sintering/reduction (consolidation of the oxide powder) and residual porous by the compacting processes (primarily porous). The porous size distribution and shape of the porous can be controlled by the graphite shear particles (space holder particles), or reduced by tailoring the particles with polymeric coating, creating different foam structures. This process can be efficient to generate structures for special applications with high porosity and exhibiting interconnected porous.

Keywords: Porous material, space holder, powder metallurgy

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Micrografia de um material produzido pelo método de injeção de gás, (densidade de $0,3 \text{ g/cm}^3$), estrutura heterogênea e anisotrópica [4].....	26
Figura 2.2 – Influência do tempo de agitação na viscosidade do alumínio fundido depois de adicionado cálcio ao metal [5].....	27
Figura 2.3 - Gaseificação de precursores compactados [5].....	28
Figura 2.4 – Produto final obtido [5].....	29
Figura 2.5 - Metal celular obtido por réplica.(Fraunhofer IKTS). (a) Strut do polímero, (b) Estrutura de poros abertos e (c) Strut vazio devido à remoção do polímero.....	30
Figura 2.6 – Etapas do processo de espumação direta (Instituto Ceramics – Universidade de Bremen).....	30
Figura 2.7 – Membrana porosa de zinco, obtida pelo método da espumação direta. (Instituto Ceramics – Universidade de Bremen).....	31
Figura 2.8 – Modelo de sacrifício para produção de materiais metálicos porosos [5].....	32
Figura 3.1 – Simulações GTVA.....	36
Figura 3.2 - Simulações GTVA.....	37
Figura 3.3 - Representação esquemática da estrutura porosa buscada. .	38
Figura 3.4 – Representação da estrutura cristalina da grafita [17]	39
Figura 3.5 – Curva de TG do grafite aquecido ao ar [21]	42
Figura 3.6 – Representação esquemática da evolução da estrutura no processamento	43
Figura 3.7 - Diagrama de Ellingham [22]	44
Figura 3.8 – Diagrama de Chaudron - Diagrama de estabilidade do sistema Fe-O- H_2 em função da temperatura e da constante de equilíbrio K.....	45
Figura 3.9 – Equilíbrio de Boudouard em função da temperatura [26].	46
Figura 3.10 – Diagrama de Ellingham [22].....	48
Figura 4.1 - Distribuição de tamanho de partícula do pó de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	51
Figura 4.2 - Imagem obtida por MEV do pó de óxido de ferro utilizado	52
Figura 4.3 - Imagem obtida por MEV do pó de ferro: (a) pó com tamanho entre 45 e 63 μm ; (b) pó com tamanho entre 63 e 150 μm	52
Figura 4.4 - Imagem dos diferentes pós de grafita utilizados: (a) $d_{50} = 5 \mu\text{m}$; (b) $d_{50} = 32 \mu\text{m}$; (c) $d_{50} = 125 \mu\text{m}$	53
Figura 4.5 - Modelo esquemático da adequação das partículas de grafita para serem utilizadas como <i>space holder</i> : (a) grafita granulada com	

aglutinante orgânico; (b) partículas de grafita recoberta com aglutinante orgânico	54
Figura 4.6 - Imagem de MEV dos pós de grafita: (a) pó de grafita com $d_{50} = 5 \mu\text{m}$ granulado com 1 % em peso de PVA; (b) pó de grafita com $d_{50} = 125 \mu\text{m}$ recoberta com 1,5 % em peso de PVA	56
Figura 4.7 - Misturador em Y	56
Figura 4.8 - Imagem de MEV da mistura de pó de Fe_2O_3 com carbono ($d_{50} = 125 \mu\text{m}$, recoberto com 1,5% de PVA), granulada com 1 % em peso de parafina	58
Figura 4.9 - Fluxograma de processo da etapa de preparação das misturas	59
Figura 4.10 - Diagrama Fe-C [30]	61
Figura 4.11 - Fluxograma do processo para obtenção de um material metálico poroso	62
4.12 – Modelo esquemático das medidas de tamanho de poro, área e perímetro	64
Figura 4.13 - Ensaio de ruptura (corpo de prova com geometria cilíndrica) [31]	66
Figura 5.1 - Perda de massa em função da temperatura	68
Figura 5.2 - Imagens da superfície de fratura de amostras tratadas ao ar atmosférico na temperatura de 750 °C por 2 horas: (a e b) borda externa da amostra; (c e d) centro da amostra	69
Figura 5.3 - Imagens da superfície de fratura de amostras tratadas ao ar atmosférico na temperatura de 850 °C por 2 horas: (a e b) borda externa da amostra; (c e d) centro da amostra	70
Figura 5.4 - Microestrutura do esqueleto poroso formado após processamento térmico ao ar atmosférico. (a) Visualização da estrutura porosa e (b) detalhe com maior aumento mostrando a microestrutura no interior da fase sólida	70
Figura 5.5 - Difrátogramas das amostras preparadas com distintos percentuais volumétricos de grafita como fase <i>space holder</i> , submetida a tratamento térmico a 850 °C por 2 horas	71
Figura 5.6 - Imagens da superfície de fratura de amostras evidenciando a porosidade secundária obtida com a remoção total ao ar dos distintos percentuais volumétricos de grafita; (a) 26 vol%; (b) 34 vol%; (c) 42 vol%; (d) 50 vol%	72
Figura 5.7 - Perda de massa das amostras em função da temperatura ..	73
Figura 5.8 - Microestrutura das amostras reduzidas em 700 °C, evidenciando a presença de óxido residual	74

Figura 5.9 - Microestrutura obtida na redução em 850 °C após 1 hora de tratamento isotérmico em atmosfera de H ₂ , evidenciando a presença dos poros secundários.....	75
Figura 5.10 - Retração volumétrica nas distintas temperaturas de redução.....	76
Figura 5.11 - Imagens de superfícies de fratura de amostras reduzidas em distintas temperaturas em H ₂ ; (a) esqueleto poroso óxido anterior a redução resultante da remoção da grafita ao ar em 850 °C; (b) redução em 850 °C; (c) redução em 900 °C; (d) redução em 950 °C; (e) redução em 1050 °C; (f) redução em 1100 °C.....	78
Figura 5.12 - Crescimento da fase sólida por coalescimento de partículas e sinterização em função da temperatura de tratamento térmico de redução.....	79
Figura 5.13 - Perda de massa em função do tempo e da temperatura de tratamento térmico.....	81
Figura 5.14 - Perda de massa em função do tempo e da temperatura de tratamento térmico.....	82
Figura 5.15 - Retração volumétrica em função do tempo de tratamento térmico.....	83
Figura 5.16 - Evolução da redução e sinterização em 850 °C. a) Modelo esquemático; (b) Imagem obtida por MEV mostrando resíduos do óxido.....	84
Figura 5.17 - Modelo esquemático do processo de redução da partícula de óxido de ferro.....	84
Figura 5.18 - Estrutura porosa formada quando da redução do óxido de ferro simultaneamente à remoção da grafita (auto-redução): (a) 850 °C; (c) 1030 °C.....	85
Figura 5.19 - Imagens das superfícies de fratura de amostras sinterizadas em 850 °C e 1030 °C com fluxo de 5% H ₂ /95% Ar, tempo de 180 minutos de patamar; (a) 850 °C e (b) 1030 °C.....	85
Figura 5.20 - Variação na composição do gás (CO e CO ₂) em função do tempo [34].....	86
Figura 5.21 - Amostra preparada por metalografia. Ataque com nital 2% - 1030 °C.....	87
Figura 5.22 - Microestrutura da amostra porosa contendo 34% em volume da space holder (fase escura são os poros).....	88
Figura 5.23 - Distribuição de tamanho dos poros. a) comprimento; b) largura.....	88
Figura 5.24 - Trincas originadas no volume do material sinterizado quando do uso de grânulos preparados pela mistura de pó de grafita com polímero aglutinante.....	89

Figura 5.25 - Distribuição de tamanho dos poros gerados pela adição de grânulos como <i>space holder</i> : a) comprimento; b) largura	90
Figura 5.26 – Imagem do corpo de prova antes da sinterização, evidenciando a presença de trincas.	90
Figura 5.27 - Microestrutura e porosidade obtidas nas amostras produzidas com grânulos contendo menores teores de polímero: (a) 2 % em peso; (b) 1,5 % em peso; (c) 1 % em peso (fase escura são os poros)	91
Figura 5.28 - Distribuição de tamanho dos poros gerados pela adição de grânulos como <i>space holder</i> ; 2% PVA: (a) comprimento e (b) largura; 1,5% PVA: (c) comprimento e (d) largura; 1% PVA: (e) comprimento e (f) largura	92
Figura 5.29 - Efeito da quantidade de polímero na granulação das partículas de grafita sobre o fator de forma e fator de alongamento dos poros.....	93
Figura 5.30 - Microestrutura obtida quando da utilização de distintos percentuais volumétricos de grânulos de grafita. (a) 26 vol%; (b) 42 vol% (fase escura são os poros)	94
Figura 5.31 - Microestrutura e porosidade obtidas nas amostras produzidas com grânulos de grafita granulados com: (a) PVA; (b) MHEC (fase escura são os poros)	95
Figura 5.32 - Porosidade secundária obtida na amostra utilizando como fase de sacrifício a grafita ($d_{50} = 125 \mu\text{m}$) recoberta com um filme polimérico contendo: (a) 0,5 % em peso; (b) 1 % em peso; (c) 1,5 % em peso (fase escura são os poros)	96
Figura 5.33 - Efeito do teor de polímero sobre o fator de forma e fator de alongamento das amostras.....	97
Figura 5.34 - Distribuição de tamanho dos poros gerados pela adição de partículas recobertas com polímero como <i>space holder</i> ; 0,5% PVA: (a) comprimento e (b) largura; 1% PVA: (c) comprimento e (d) largura; 1,5% PVA: (e) comprimento e (f) largura	98
Figura 5.35 - Imagens mostrando a microestrutura formada em função da temperatura de redução: (a) 850 °C; (b) 900 °C; (c) 950 °C; (d) 1050 °C; (e) 1100 °C	100
Figura 5.36 - Influência da temperatura de redução sobre o fator de forma dos poros secundários.....	101
Figura 5.37 - Efeito da temperatura de redução sobre a porosidade das amostras	102
Figura 5.38 - Efeito da quantidade de ligante orgânico adicionado a mistura de pós na tensão de ruptura das amostras no estado verde.....	103

Figura 5.39 - Resistência a ruptura por compressão radial dos componentes porosos em função da temperatura de redução..... 104

Figura 6.1 - Micrografia do material poroso obtido via eliminação da fase de sacrifício ao ar (42% de grafita recoberta com um filme de PVA), seguido de redução em hidrogênio por 1 hora na temperatura de 1050 °C..... 107

LISTA DE QUADROS

Tabela 1 - Equilíbrio de Boudouard [25]	46
Tabela 2 – Matriz de experimentos	55
Tabela 3 - Coeficientes de autodifusão do ferro nas diferentes temperaturas estudadas [33].....	76
Tabela 4 - Coeficientes de difusão nas diferentes temperaturas estudadas [33].....	83
Tabela 5 - Coeficientes de difusão nas diferentes temperaturas estudadas [32].....	86

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	23
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1 TÉCNICAS PARA PRODUÇÃO DE MATERIAIS POROSOS.....	25
2.1.1 Obtenção de materiais porosos via fase líquida.....	26
2.1.2 Gaseificação de precursores compactados.....	27
2.1.3 Método da réplica.....	29
2.1.4 Espumação direta (Direct Foaming).....	30
2.1.5 <i>Space holder</i>	31
3. METODOLOGIA DE DESENVOLVIMENTO E JUSTIFICATIVAS.....	35
3.1 DEFINIÇÃO DA ESTRUTURA POROSA NECESSÁRIA À APLICAÇÃO.....	35
3.2 SELEÇÃO DE PROCESSO DE FABRICAÇÃO SERIADA DOS COMPONENTES POROSOS.....	37
3.3 METODOLOGIA PARA A OBTENÇÃO E O CONTROLE DA ESTRUTURA POROSA.....	38
3.4 METODOLOGIA PARA O PROCESSO DE REDUÇÃO DA MATRIZ E REMOÇÃO DA FASE DE SACRIFÍCIO E REAÇÕES ENVOLVIDAS.....	41
3.4.1 Metodologia de redução e remoção utilizada.....	41
3.4.2 Reações envolvidas no processo.....	42
4. MATERIAIS E TÉCNICAS DE ANÁLISE UTILIZADAS ..	51
4.1 MATÉRIAS-PRIMAS.....	51
4.2 ADEQUAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE GRAFITA PARA DAR FORMA AO PORO.....	53
4.3 PREPARAÇÃO DA MISTURA.....	56
4.4 COMPACTAÇÃO.....	59
4.5 REDUÇÃO/ SINTERIZAÇÃO.....	60
4.6 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	63
4.6.1 Medidas de densidade.....	63

4.6.2	Varição dimensional.....	63
4.6.3	Análise da remoção do carbono (Raio X e medidas de perda de massa).....	63
4.7	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	64
4.7.1	Preparação das amostras.....	64
4.7.2	Caracterização morfológica dos poros - MEV.....	64
4.7.3	Determinação da porosidade.....	65
4.7.4	Resistência a ruptura por compressão radial	65
5.	RESULTADOS	67
5.1	PROCESSAMENTO TÉRMICO EM DUAS ETAPAS DISTINTAS	67
5.1.1	Eliminação do <i>space holder</i> e sinterização ao ar.....	67
5.1.2	Redução das amostras em fluxo de hidrogênio.....	73
5.2	PROCESSAMENTO TÉRMICO DE REMOÇÃO E REDUÇÃO SIMULTÂNEA (AUTO-REDUÇÃO).....	80
5.3	FLEXIBILIDADE DE MANIPULAÇÃO DA POROSIDADE SECUNDÁRIA NA ESTRUTURA VIA UTILIZAÇÃO DE GRAFITA COMO FASE DE SACRIFÍCIO	87
5.3.1	Utilização de partículas de grafita sem tratamento adicional.....	88
5.3.2	Utilização de grânulos de grafita preparados pela aglutinação com polímero.	89
5.3.3	Utilização de partículas de grafita revestidas por um filme de polímero	95
5.3.4	Influência da temperatura de redução sobre a microestrutura do corpo poroso resultante	99
5.4	RESISTÊNCIA DOS COMPONENTES A RUPTURA POR COMPRESSÃO RADIAL	102
6.	SÍNTESE E DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES.....	105
7.	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	111

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Atualmente, o estágio avançado do desenvolvimento tecnológico requer materiais com propriedades específicas para cada aplicação particular. Além disso, impõe exigências funcionais cada vez maiores aos materiais para o cumprimento da sua função de engenharia. Novas funções de engenharia vêm sendo criadas constantemente, onde se requer um conjunto particular de propriedades do material, demandando um projeto microestrutural específico. Além do material com microestrutura particularizada, freqüentemente é necessário fabricar o componente acabado com geometrias intrincadas e com estreitas tolerâncias dimensionais para atender a especificação técnica do produto. Em ambos os aspectos mencionados, a metalurgia do pó apresenta-se como um processo particularmente vantajoso devido ao fato de possuir ampla flexibilidade para o design da microestrutura, bem como, pela sua capacidade de produção seriada de peças acabadas com geometria complexa e estreitas tolerância dimensionais a baixo custo.

Um grupo funcional de materiais cuja demanda vem crescendo constantemente são os materiais porosos. São chamados de materiais porosos aqueles cuja função de engenharia é viabilizada pela presença de poros no seu volume. Os materiais porosos são aplicados em um número elevado de distintas aplicações de engenharia, como: filtragem, absorção acústica, bombeamento de fluidos em tubos de calor, promovedores de perda de carga, depósitos de lubrificante (buchas autolubrificantes impregnadas com óleo), aumentar isolamento térmico, entre outras.

Uma das aplicações mais recentes é a utilização de materiais porosos para absorção acústica. A preocupação com a amenização de ruído em eletrodomésticos, equipamentos e máquinas industriais, automóveis e aviões, vem crescendo não só devido a necessidade de se aumentar o conforto do consumidor/operador, mas também devido ao estabelecimento de normas e portarias pelos órgãos de regulamentação que definem limites mais severos aos níveis admissíveis para cada tipo de ambiente específico. Isto leva a necessidade do desenvolvimento de novos materiais e/ou componentes com a função específica de absorver ruído.

A absorção de ruído pode ser alcançada pela interação das ondas sonoras com materiais visco-elásticos e com materiais porosos, convertendo a energia sonora em calor. Assim, para o cumprimento adequado desta nova função de engenharia é necessário desenvolver materiais visco-elásticos ou materiais porosos com um conjunto

particular de propriedades. A escolha pela aplicação de um material visco-elástico ou de um material poroso depende do ambiente de trabalho específico onde será aplicado, sendo importante não só a capacidade de absorção de ruído do material, mas também a estabilidade térmica e química do mesmo no ambiente.

Assim, no presente trabalho experimental busca-se o desenvolvimento de um componente poroso de baixo custo com uma estrutura porosa projetada especificamente para a maximização da absorção acústica, o qual seja possível de ser fabricado via técnicas da metalurgia do pó.

Objetivos

O objetivo geral do presente trabalho é o desenvolvimento de uma rota de processamento particularizada, de baixo custo, via técnicas da metalurgia do pó, para a fabricação de corpos porosos metálicos cuja função de engenharia seja a absorção acústica.

São objetivos específicos os seguintes:

- a) Identificar, através de estudo experimental, as matérias primas (pós da matriz e pó da fase de sacrifício) mais indicadas para a obtenção do corpo poroso via compactação de pós.
- b) Identificar, através de estudo experimental, o processo mais adequado para a eliminação da fase de sacrifício.
- c) Estudar a influência dos parâmetros de processamento sobre estrutura porosa obtida.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Materiais porosos são materiais cuja função de engenharia é viabilizada pela presença de poros no volume do material. São materiais heterogêneos formados por uma matriz metálica ou cerâmica 3D formando o esqueleto e com uma fase fluídica (poros) ocupando, na maioria dos casos, entre 20 e 97 % do volume. Segundo a nomenclatura *IUPAC* materiais porosos podem ser classificados como:

- a) microporosos (poros com abertura interna menor que 2 nm);
- b) mesoporosos (poros com abertura interna entre 2 e 50 nm) e
- c) macroporosos (poros com abertura maior que 50 nm) [1].

Os materiais porosos podem ser classificados, também, de acordo com os seguintes critérios [2]:

- Condições da fase sólida durante a produção da porosidade: líquido, emulsão ou sólido;
- Método de formação dos poros: incorporação de substratos ociosos (ex: micro esferas de vidro), substratos removíveis ou gás (diretamente dissolvido no banho ou pela dissociação de um agente formador de poros).

O processo utilizado para produzir os materiais porosos define as características dos poros, tais como: tipo de poros (abertos ou fechados), percentual volumétrico, tamanho, uniformidade e conectividade dos poros.

2.1 TÉCNICAS PARA PRODUÇÃO DE MATERIAIS POROSOS

Estruturas com porosidade aberta podem ser formadas 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 com uma fase sacrifício (*space holders*) dispersas homogêneas ou ainda pela técnica de prototipagem rápida. Materiais com poros fechados podem ser produzidos pela combinação de uma matriz metálica com elementos ociosos (*syntactic foams*), compactação de misturas de pó da liga com agentes espumantes, simples derramamento de pó ou com material no estado líquido (injeção de gás diretamente no banho ou adição de um agente formador de poros).

A seguir serão comparadas as características de cada rota de processamento no que diz respeito à facilidade de fabricação, a versatilidade de materiais possíveis de utilizar, além de sua influência sobre a estrutura porosa final, como: percentual volumétrico e tamanho dos poros, e tipo de poros (abertos ou fechados), interconectividade, e formato.

2.1.1 Obtenção de materiais porosos via fase líquida

Um dos métodos de obtenção de materiais metálicos porosos, é o processo no qual um material composto formado por um fase metálica e partículas de cerâmica (SiC ou Al_2O_3) é fundido e injetado gás, produzindo o gás como uma fase separada no interior do metal. As partículas cerâmicas (10- 30% em volume), insolúveis, são adicionadas para aumentar a viscosidade do fundido impedindo que ocorra drenagem na membrana da bolha, estabilizando assim a espuma [3]. Essas partículas aderem na interface metal/gás durante formação da espuma e previnem o coalescimento dos poros.

Os materiais produzidos por este método apresentam uma estrutura com poros fechados, heterogênea e anisotrópica, com grandes poros (2,5 – 30 mm), como pode ser visto na Figura 2.1, e podendo alcançar densidades de 0,05 até 0,55 g/cm^3 . A densidade relativa pode ser controlada pelos parâmetros de processo, como a velocidade do rotor utilizado para homogeneizar o banho, fluxo de gás, a quantidade de partículas cerâmicas e as condições de solidificação [4].

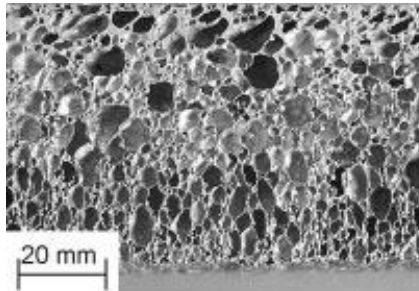


Figura 2.1 - Micrografia de um material produzido pelo método de injeção de gás, (densidade de 0,3 g/cm^3), estrutura heterogênea e anisotrópica [4]

Um método alternativo para a obtenção de materiais metálicos porosos é a adição de um agente formador de bolhas, por exemplo, um hidreto metálico, a um metal fundido. A decomposição do hidreto

origina a formação e liberação de gás. Com a expansão do gás é formada uma estrutura porosa, a qual é solidificada por resfriamento.

Nesta técnica cálcio é adicionado ao metal fundido, o banho é agitado por alguns minutos, aumentando continuamente a viscosidade por um fator de até cinco, devido a formação de óxido de cálcio (CaO) e/ou aluminato de cálcio (CaAl_2O_4). A Figura 2.2 mostra o efeito da agitação sobre a viscosidade de alumínio fundido com adições de diferentes teores de Ca [5].

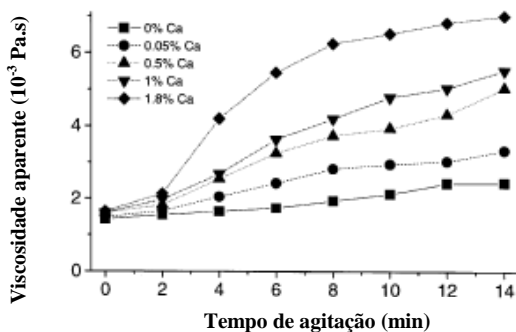


Figura 2.2 – Influência do tempo de agitação na viscosidade do alumínio fundido depois de adicionado cálcio ao metal [5]

Para a produção de espumas, geralmente são adicionados 1,5 a 3% em peso de Ca [5]. Depois que é atingido um valor desejado de viscosidade, é adicionado então o hidreto de titânio (TiH_2) que serve como agente de expansão através da liberação de gás no líquido fundido.

Com este processo também se obtém uma estrutura celular fechada.

2.1.2 Gaseificação de precursores compactados

Dentre os processos de fabricação de materiais metálicos celulares, os mais conhecidos envolvem a compactação de misturas de pós da liga e de agentes espumantes, em geral hidreto de titânio, TiH_2 . Entre as técnicas destaca-se a desenvolvida no instituto Fraunhofer – IFAM em Bremen, Figura 2.3. Ela é particularmente importante, pois permite a gaseificação de uma grande variedade de metais e ligas [6].

Neste método, a produção é iniciada pela mistura dos pós metálicos – pós ligados ou mistura dos pós elementares – juntamente com um agente gaseificante, sendo a mistura então compactada criando um produto denso, semi-acabado. A compactação pode ser realizada usando as seguintes técnicas: compactação uniaxial e isostática, extrusão ou laminação de pós.

Após essa etapa é utilizado um processo denominado de *thixofoaming*, que compreende aspectos de fundição e metalurgia do pó. As misturas que foram compactadas em cilindros são então aquecidas até o estado semi-sólido e injetadas sob pressão. Esta técnica possibilita uma grande variação de formas. O passo seguinte é o aquecimento a temperaturas próximas do ponto de fusão da matriz metálica, onde o agente gaseificante começa sua decomposição liberando um gás in situ que força a matriz metálica a expandir, formando uma estrutura porosa [7].

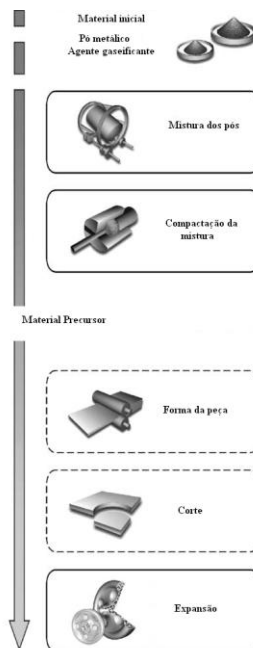


Figura 2.3 - Gaseificação de precursores compactados [5]

O uso dessa técnica resulta em componentes com a forma final da matriz utilizada durante a expansão, com densidades abaixo de $0,8 \text{ g/cm}^3$. A estrutura porosa é constituída por células fechadas e com diâmetros de 1 a 5 mm [8], como mostrado na Figura 2.4.

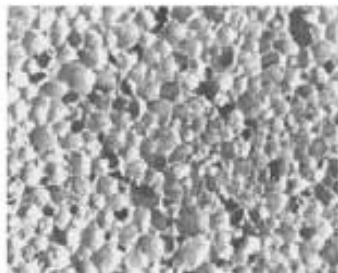


Figura 2.4 – Produto final obtido [5]

Até o momento, o TiH_2 é considerado o agente gaseificante mais apropriado para a fabricação de espumas de alumínio e suas ligas. Mas com o uso desse material tem-se o aumento do custo final do produto [9]. Novas pesquisas estão sendo desenvolvidas no sentido de substituir o hidreto de titânio por uma alternativa mais viável economicamente, como o uso de carbonato de cálcio (CaCO_3) [10]. Outra estratégia para redução de custos é o uso de material reciclado, como utilização de cavacos como matéria-prima, desenvolvendo uma alternativa mais econômica para a produção de materiais porosos através dessa técnica [9].

2.1.3 Método da réplica

Esse método consiste em impregnar uma esponja polimérica flexível, sendo comum o uso de esponjas de poliuretano, tendo seus filamentos recobertos por uma suspensão metálica e aditivos apropriados que garantem um eficiente revestimento da esponja. É feito então a retirada do excesso para que fique apenas uma fina camada metálica mantida sobre os *struts* da esponja. Após a remoção do excesso e secagem da suspensão é feito um tratamento térmico para retirada do material orgânico e a sinterização da espuma metálica resultando em uma estrutura de poros abertos como pode ser visto na Figura 2.5.

Esse método é o mais conhecido e utilizado na produção de cerâmicas macroporosas. A otimização das etapas de processamento

permite o desenvolvimento de materiais com características desejáveis para aplicações específicas [11].

A densidade e morfologia da estrutura metálica porosa final são determinadas pela escolha do polímero precursor utilizado, conseguindo porosidades de 80 a 97%.

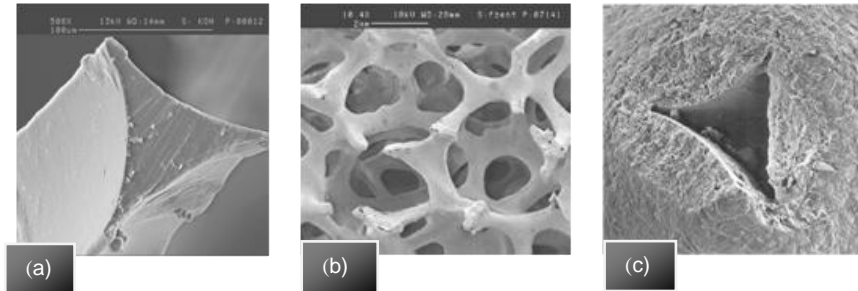


Figura 2.5 - Metal celular obtido por réplica.(Fraunhofer IKTS). (a) Strut do polímero, (b) Estrutura de poros abertos e (c) Strut vazio devido à remoção do polímero

2.1.4 Espumação direta (Direct Foaming)

O método de espumação direta consiste na dispersão de um gás ou uma fase líquida formando uma suspensão, gerando um material poroso que subsequenteemente precisa ser consolidado e sinterizado (Figura 2.6) de modo a manter sua porosidade e morfologia. A porosidade total da espuma é função da quantidade de gás ou fase líquida incorporada durante o processo de espumação; já o tamanho de poros é determinado pela taxa de cisalhamento usada durante a emulsificação da suspensão [12].

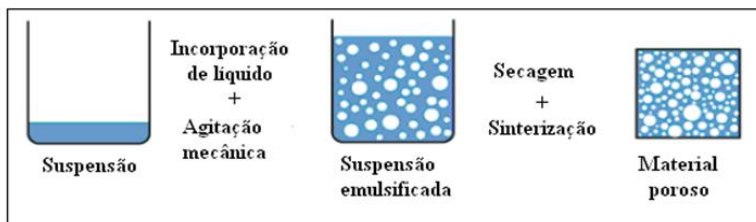


Figura 2.6 – Etapas do processo de espumação direta (Instituto Ceramics – Universidade de Bremen)

O agente formador de poros pode ser um líquido volátil, tal como alcano, heptano ou decano, são solventes com baixo ponto de ebulição, ou sólido, como pó de CaCO_3 que se decompõe em altas temperaturas. Neste caso, o gás é desenvolvido *in-situ* por reação química.

Os principais aspectos desse método são os mecanismos de estabilização e consolidação. As emulsões são instáveis termodinamicamente devido a sua elevada área interfacial (óleo/água) e, portanto apresentam alta energia livre. Assim, agentes tensoativos, como por exemplo, surfactantes (moléculas anfifílicas de cadeia longa com uma cauda hidrofóbica (não polar), e uma cabeça hidrofílica) e proteínas são utilizados para reduzir a energia livre do sistema [13].

Com essa técnica é possível obter materiais celulares com alta porosidade, acima de 97%, Figura 2.7. Esse método possui a vantagem de flexibilidade em termos de composição química e é possível o ajuste e controle da estrutura final.

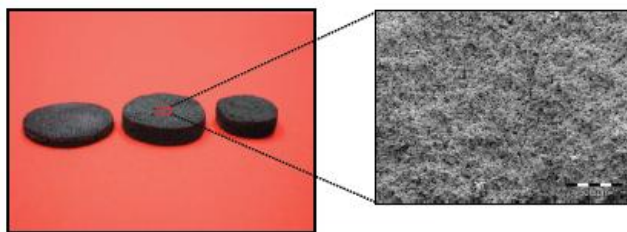


Figura 2.7 – Membrana porosa de zinco, obtida pelo método da espumação direta. (Instituto Ceramics – Universidade de Bremen)

2.1.5 *Space holder*

O uso de material de sacrifício na metalurgia do pó é uma técnica conhecida para criar diferentes tamanhos de poros e alcançar densidades relativas abaixo de 40% da densidade teórica do material. A técnica consiste na preparação de um composto bifásico constituído de uma matriz contínua de partículas metálicas ou cerâmicas com uma fase sacrifício dispersa homogeneamente (Figura 2.8). Alguns métodos podem ser usados para dar a forma final à mistura de pós: simples compactação, extrusão ou laminação. Os precursores dos poros são

posteriormente extraídos, gerando vazios com a mesma forma quando a fase sacrifício é removida.

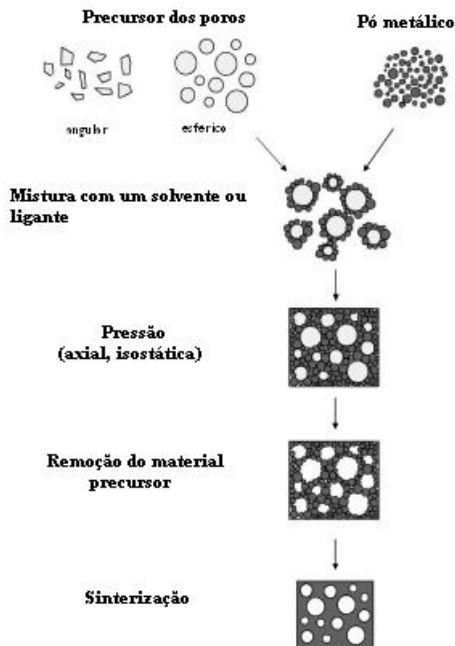


Figura 2.8 – Modelo de sacrifício para produção de materiais metálicos porosos [5].

Uma das dificuldades dessa técnica é a retirada de grande quantidade de material orgânico ou inorgânico da fase sacrifício. Bons resultados podem ser alcançados com o uso de carbamida (uréia), a qual pode ser removida termicamente com temperaturas abaixo de 200 °C. Estruturas porosas de aço inoxidável 316L, ligas de níquel e titânio são produzidas por esta técnica com grande facilidade [4].

O agente formador de poros pode ser tanto um material orgânico combustível que queima durante o aquecimento ou um aditivo solúvel que resulta em poros por dissolução. Há uma grande quantidade de materiais precursores os quais podem ser utilizados como formador de poros, incluindo, sais, esferas poliméricas, fibras, óleos e sementes, bem como amido, cera e carbono [14].

A forma e o tamanho dos poros são controlados pelas características do material de sacrifício, e esse possível controle das características estruturais do componente metálico final através da seleção do material precursor adequado é uma das principais características dessa técnica. Podem ser obtidas também estruturas com gradientes, usando materiais precursores com várias dimensões [14].

A desvantagem desta técnica é que quando se deseja elevada porosidade, um grande volume de material de sacrifício é necessário, isso leva ao desenvolvimento de uma grande quantidade de gás durante a sinterização quando usado uma fase orgânica, resultando na formação de rachaduras no corpo metálico.

3. METODOLOGIA DE DESENVOLVIMENTO E JUSTIFICATIVAS

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

Sabe-se que os níveis de ruído podem ser amenizados pela sua absorção em materiais porosos e/ou em materiais visco-elásticos. No entanto, trata de uma área nova que ainda se encontra em desenvolvimento. Há a necessidade de evoluir no conhecimento tanto dos processos de fabricação de materiais porosos específicos para esta função de engenharia, quanto no conhecimento relacionado a interação do material/estrutura porosa com o som. Assim, o presente trabalho visa o desenvolvimento de uma técnica alternativa para a obtenção de um corpo poroso de baixo custo com a função de engenharia de absorver ruído.

3.1 DEFINIÇÃO DA ESTRUTURA POROSA NECESSÁRIA À APLICAÇÃO

Na fase inicial do trabalho, foram obtidas informações iniciais a cerca do comportamento da absorção acústica em função da estrutura porosa por pesquisadores do GTVA/UFSC através de simulações utilizando modelos analíticos de propagação acústica. Estas informações serviram como ponto de partida para a realização do presente desenvolvimento, buscando-se produzir materiais ferrosos com a estrutura porosa definida através dos estudos realizados no GTVA/UFSC. Utilizando o modelo de propagação acústica em materiais porosos de estrutura rígida de Zwicker/Wilson, e inserindo alguns parâmetros que controlam o comportamento acústico, como por exemplo, a porosidade e o tamanho médio de poros relacionado com a resistividade ao fluxo, foi possível prever o efeito da porosidade na aplicação pretendida. Para a aplicação do componente com a função de absorção acústica, as simulações indicam que o maior coeficiente de absorção acústica em corpos porosos metálicos ocorre para um percentual volumétrico de poros comunicantes entre 45 a 60 % quando

os poros apresentam um tamanho entre 50 e 60 μm . Conforme pode ser visto nas Figuras 3.1 e 3.2, com esta estrutura porosa obtém-se uma curva mais ampla e suave para uma maior faixa de frequências. De acordo com este modelo analítico simplificado, pode-se prever a estrutura porosa do material a ser fabricado e, posteriormente, é possível otimizar esta especificação técnica inicial a partir de resultados de medidas experimentais em corpos porosos fabricados com a estrutura porosa prevista na simulação anterior.

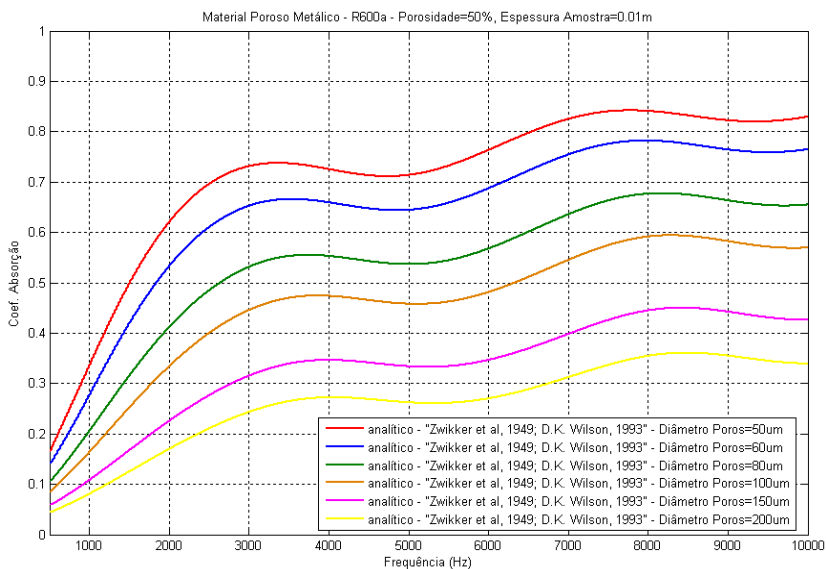


Figura 3.1 – Simulações GTVA

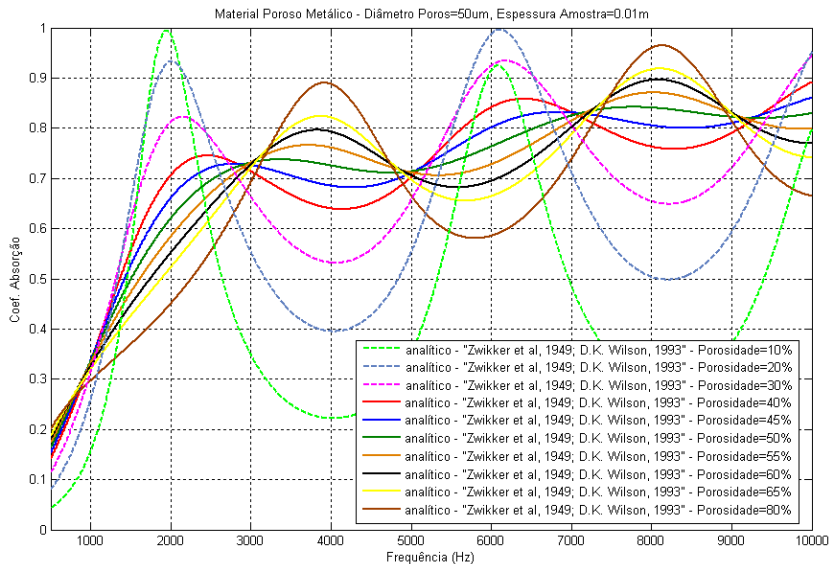


Figura 3.2 - Simulações GTVA

3.2 SELEÇÃO DE PROCESSO DE FABRICAÇÃO SERIADA DOS COMPONENTES POROSOS

Para a aplicação particular pretendida, dentre todas as técnicas de fabricação de materiais porosos citadas na revisão bibliográfica, a que mostra maior potencial para produzir em escala e de forma econômica os componentes com a estrutura porosa especificada, é a técnica da metalurgia do pó.

Dentro da área de materiais particulados, a metalurgia do pó apresenta uma grande variedade de técnicas de consolidação de pós: compactação uniaxial em matrizes, compactação isostática, laminação, extrusão e injeção de pós, colagem de barbotina e outros. No desenvolvimento do material poroso, para conformação/moldagem dos componentes porosos foi utilizada a técnica de compactação via prensagem uniaxial em matriz. Esta técnica tem como principais características a viabilidade da produção seriada de componentes (peças) com a geometria e as dimensões finais de forma econômica devido ao fácil controle do processo e fácil automação. A metalurgia do pó foi selecionada não só pelas vantagens econômicas acima citadas, mas também, pela facilidade desta técnica de permitir produzir a

microestrutura porosa pretendida. No presente caso, o elevado percentual volumétrico de poros comunicantes, entre 45 e 60%, (poros abertos) necessários para que as ondas sonoras penetrem pelas pequenas cavidades e entrem em ressonância dissipando sua energia, não é possível de ser alcançada apenas pelo ajuste da pressão de compactação, tempo e temperatura de sinterização; é necessário adicionar um agente formador dos poros, isto é, uma fase de sacrifício, ou seja, um *space holder* [15-16].

3.3 METODOLOGIA PARA A OBTENÇÃO E O CONTROLE DA ESTRUTURA POROSA

No presente trabalho propõem-se obter o corpo poroso a partir de uma mistura bifásica, constituída de uma matriz metálica ferrosa e uma fase de sacrifício (*space holder*), a qual será removida posteriormente. A Figura 3.3 mostra esquematicamente a estrutura porosa desejada.

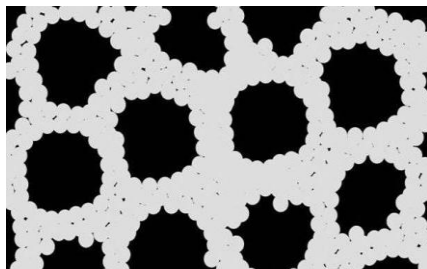


Figura 3.3 - Representação esquemática da estrutura porosa buscada.

Um componente poroso que possua ao mesmo tempo resistência mecânica suficiente para a aplicação pretendida e elevado percentual volumétrico de poros comunicantes que garantem eficiente absorção de ruído, deve apresentar duas fases completamente contínuas, isto é, a fase sólida, formada pela matriz e a fase “vazia”, formada pela porosidade comunicante. Os poros devem apresentar formato alongado de forma a aumentar ao máximo o grau de continuidade. As partículas de pó utilizadas para a fase matriz devem ser muito finas para permitir a formação de uma estrutura sólida (fase sólida) completamente contínua e ocorrer uma eficiente sinterização entre as partículas já que entre duas partículas consecutivas da fase *space holder*, a camada de pó da fase

matriz será relativamente fina por que mais da metade do volume da peça será ocupado pela fase “vazia”, ou seja, os poros. Como pós de ferro com tamanho de partícula muito pequeno são muito caros devido ao seu processo particular de fabricação (processo carbonila), foi proposta a utilização de pó de óxido de ferro, abundante e de baixo custo, facilmente cominuído mecanicamente por moagem, devido à sua fragilidade. No entanto, a utilização de pó de óxido de ferro em vez de pó metálico de ferro implica na necessidade de redução deste para metal durante o processamento.

Como fase de sacrifício foi proposto o uso de grafita. A grafita é um material lamelar que apresenta os átomos de carbono dispostos em uma rede cristalina hexagonal planar, arranjados de forma a construir uma estrutura tridimensional, como pode ser visto na Figura 3.4. Os átomos de carbono encontram-se ligados por ligações covalentes, com distância entre os átomos de aproximadamente 1,42 Å e hibridização sp^2 . A distância que separa as camadas de grafite que se ligam através de interações do tipo Van der Waals é de $\sim 3,354$ Å. Estas ligações são fracas permitindo que as camadas cisalhem facilmente entre si pela aplicação de esforço mecânico [17].

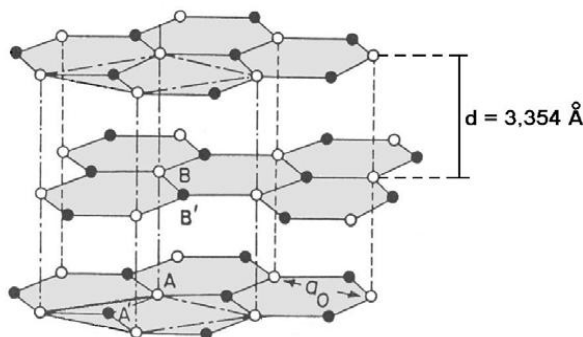


Figura 3.4 – Representação da estrutura cristalina da grafita [17]

A facilidade da grafita de cisalhar é importante para aplicações na área de lubrificação sólida, onde a grafita pode ser utilizada na forma de partículas não solúveis dispersas no volume do material, gerando um material autolubrificante a seco.

A presença de partículas de grafita no volume da mistura de pós a ser processada por metalurgia do pó interfere no resultado das etapas de processamento dos componentes devido à sua baixa resistência

mecânica ao cisalhamento. Isto ocorre tanto na etapa de homogeneização mecânica dos pós no misturador quanto na etapa de prensagem da mistura de pós na compactação. A grafita se espalha por cisalhamento devido às forças mecânicas presentes, não permitindo manter o formato original das partículas adicionadas. Como resultado do cisalhamento a grafita se espalha por entre as partículas dos demais componentes da composição do pó, resultando no formato de lamelas entre as partículas metálicas ou cerâmicas da matriz (pós da fase matriz). Este fato ou resultado pode ser benéfico em alguns casos ou aplicações, mas em outras não. Na área de metalurgia do pó ferrosa, por exemplo, quando se deseja produzir aços sinterizados contendo carbono na sua composição, este é adicionado ao pó da matriz ferrosa na forma de partículas de grafita e, durante a etapa de homogeneização mecânica deste conjunto de partículas, a grafita aumenta gradativamente sua área total de contato 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, esta deve permanecer no formato desejado, ou seja, na forma de partículas discretas insolúveis dispersas no volume do material. A redistribuição da fase lubrificante sólido (e mesmo qualquer outra fase insolúvel) por cisalhamento resultando em lamelas entre as partículas do pó da fase matriz é indesejável, pois diminui o contato metal-metal entre as partículas da matriz metálica (ou contato cerâmica-cerâmica quando a matriz é de cerâmica). A diminuição dos contatos entre as partículas da matriz dificultam a formação de uma matriz contínua (fase contínua) na sinterização, com prejuízos em termos de resistência mecânica para o compósito, pois a matriz é a fase estrutural que confere a resistência mecânica ao compósito.

No caso da produção de materiais porosos, quando se utiliza a grafita como fase de sacrifício (*space holder*) para a geração de poros secundários no material pela sua remoção posterior, a baixa resistência ao cisalhamento da estrutura da grafita pode ser considerada uma ameaça quando se deseja a obtenção de poros com formato semelhante ao formato das partículas de grafita adicionadas. 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 alongados e achatados, resultando em maior grau de intercomunicação da estrutura porosa. Este formato particular dos poros pode ainda ser ajustado finamente pelo controle da intensidade de cisalhamento, em função dos esforços de

cisalhamento aplicados e do tempo de processamento utilizado. Esta vantagem, advinda do fato de a fase sacrifício utilizada, ou seja, a grafita, ser um sólido lamelar e permitir manipular, a distribuição e o formato dos poros resultantes por cisalhamento desta fase, foi utilizada de forma inédita no desenvolvimento do presente trabalho.

No entanto, quando necessário, o cisalhamento pode ser evitado ou reduzido por um recobrimento das partículas de grafita com um material polimérico. A eficiência do recobrimento sobre a redução do cisalhamento depende do tipo de polímero utilizado e a espessura do filme depositado. O artifício do uso de recobrimento polimérico para controlar o cisalhamento do material de sacrifício (*space holder*) também foi utilizado de forma inédita no presente trabalho.

3.4 METODOLOGIA PARA O PROCESSO DE REDUÇÃO DA MATRIZ E REMOÇÃO DA FASE DE SACRIFÍCIO E REAÇÕES ENVOLVIDAS

Considerando a necessidade do desenvolvimento de um processo de baixo custo para a produção dos componentes porosos, distintas técnicas de processamento foram estudadas para fazer a remoção da fase *space holder* e reduzir o óxido, utilizado como matéria-prima de baixo custo na mistura de pós. Estes processos e os fenômenos envolvidos serão descritos a seguir.

3.4.1 Metodologia de redução e remoção utilizada

A redução da matriz e a remoção da fase *space holder* é possível por duas diferentes metodologias: 1) Remoção do carbono ao ar e redução posterior do esqueleto cerâmico (processamento em duas etapas), e 2) Sinterização com remoção da fase sacrifício e redução simultânea (processamento em uma etapa). A primeira forma é o tratamento térmico das amostras ao ar para que ocorra a oxidação do carbono, gerando os poros [18-19]. Durante este tratamento térmico ocorre concomitantemente a sinterização entre as partículas de pó de óxido de ferro, resultando um corpo poroso cerâmico, que em uma etapa posterior é reduzido por agentes redutores gasosos (redução indireta (H_2)), resultando uma estrutura porosa metálica. A segunda metodologia é pela auto-redução onde a matriz formada pelo óxido de ferro é reduzida para ferro metálico pelo próprio carbono que constitui a fase sacrifício, concomitantemente a sua remoção, através de reações químicas envolvendo o estado sólido (carbono – redução direta) ou com

o auxílio de uma fase gasosa (gases redutores (H_2) – redução indireta) [20].

3.4.2 Reações envolvidas no processo

A primeira metodologia proposta e estudada para remoção térmica do *space holder* utilizou como reagente o ar atmosférico para oxidação do carbono. Em ensaio termogravimétrico, a oxidação da grafita tem início em aproximadamente 600 °C e termina em aproximadamente 900 °C na taxa de aquecimento utilizada de 5 °C/min, como pode ser visto na Figura 3.5. Como o óxido de ferro é estável nas temperaturas onde ocorre a oxidação do carbono (ver Figura 3.7, Diagrama de Ellingham), supõe-se que durante a etapa de remoção térmica do *space holder* não ocorre mudança na estrutura do óxido de ferro; ocorre apenas a formação de contatos entre as partículas, resultando em um material poroso com matriz de óxido de ferro.

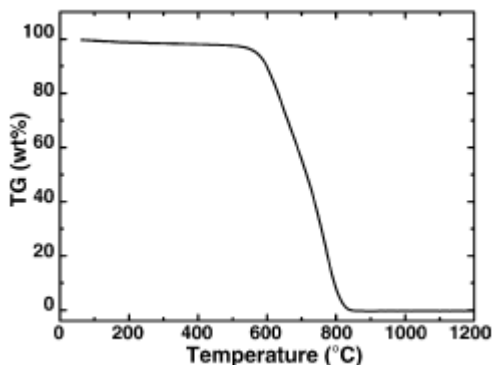


Figura 3.5 – Curva de TG do grafite aquecido ao ar [21]

Para a aplicação pretendida da peça porosa, há a necessidade de uma resistência mecânica considerável para o componente, por isso, o uso de um material poroso com matriz de óxido de ferro não é muito aconselhável, sendo necessário reduzir a peça para obter uma matriz de Fe puro.

A Figura 3.6 mostra esquematicamente o processo para obtenção de uma peça porosa com matriz metálica.

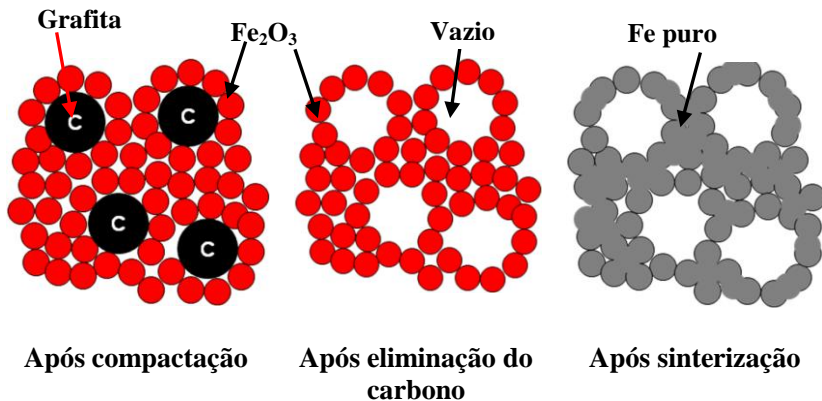
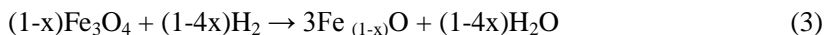


Figura 3.6 – Representação esquemática da evolução da estrutura no processamento

A obtenção de ferro metálico a partir da fase hematita (Fe₂O₃), utilizando como agente redutor gasoso o hidrogênio, ocorre em dois ou três estágios que irá depender da temperatura. Em temperaturas abaixo de 570 °C ocorre em dois estágios e acima de 570 °C ocorre em três estágios.

A redução do ferro pelo H₂ começa pelo maior estado de oxidação do ferro, a fase hematita, ocorrendo às seguintes reações:



O hidrogênio é um ótimo redutor para óxidos de Fe, Ni, Cu, Mo, W e Co, uma vez que estes formam óxidos poucos estáveis como podem ser visto no diagrama de Ellingham, Figura 3.7, exemplo de alguns 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.

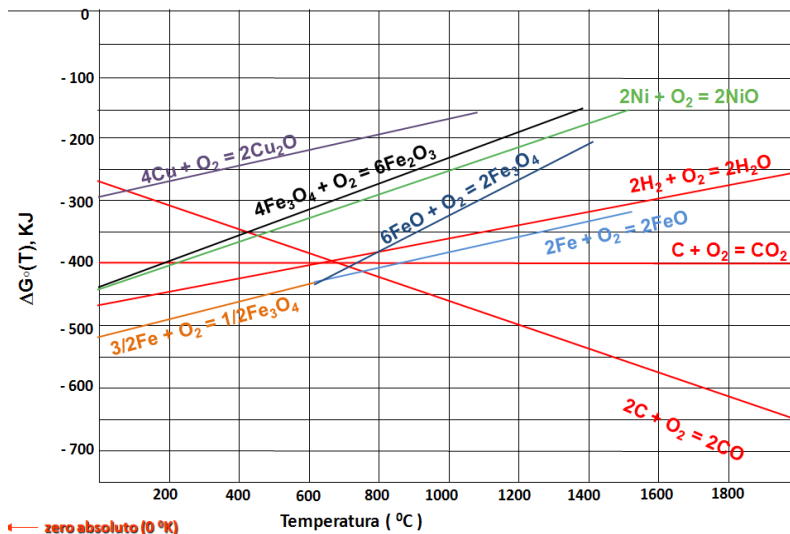


Figura 3.7 - Diagrama de Ellingham [22]

O diagrama da Figura 3.8, conhecido como Diagrama de Chaudron, mostra informações sobre as faixas de temperatura de estabilidade dos óxidos de ferro e do ferro puro em função do valor da constante de equilíbrio K .

$$K = p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$$

equação 3-1

Onde:

$p(\text{H}_2\text{O})$ – pressão parcial do vapor d'água;

$p(\text{H}_2)$ – pressão parcial do hidrogênio

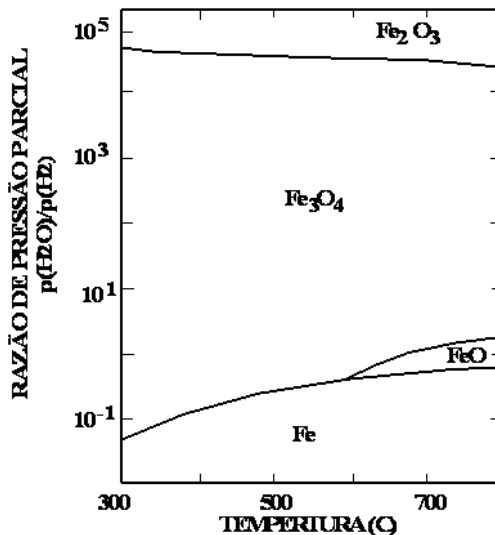


Figura 3.8 – Diagrama de Chaudron - Diagrama de estabilidade do sistema Fe-O- H₂ em função da temperatura e da constante de equilíbrio K

A segunda metodologia proposta e estudada é a auto-redução onde a matriz formada pelo óxido de ferro é reduzida para ferro metálico pelo próprio carbono que constitui a fase sacrifício, que é concomitantemente removido. Muitos mecanismos foram propostos com o objetivo de explicar a interação de dois sólidos (o óxido e o carbono) em temperaturas entre 800 e 1000 °C com a formação do metal sólido. O mais freqüente mecanismo de redução de um óxido através da formação de gases como CO e CO₂ é de acordo com as seguintes reações [23]:



A reação ocorre preferencialmente via intermediários gasosos (CO e CO₂). O oxigênio do óxido de ferro é removido pelo monóxido de carbono (CO - esse CO por sua vez foi gerado através da reação direta do óxido com o carbono), formando dióxido de carbono (CO₂), o qual novamente oxida o carbono formando novas quantidades de monóxido

de carbono, permitindo o prosseguimento da redução dos óxidos a ferro. A reação de Boudouard (2) constitui uma etapa fundamental no processo de redução do óxido de ferro [24]. A concentração de CO e CO₂, determinada pelo equilíbrio de Boudouard é dependente da temperatura, como pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1 - Equilíbrio de Boudouard [25]

	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 3.9. Em altas temperaturas, o equilíbrio da reação é mais favorável a emissão de CO, enquanto que em baixas temperaturas predomina a formação do CO₂.

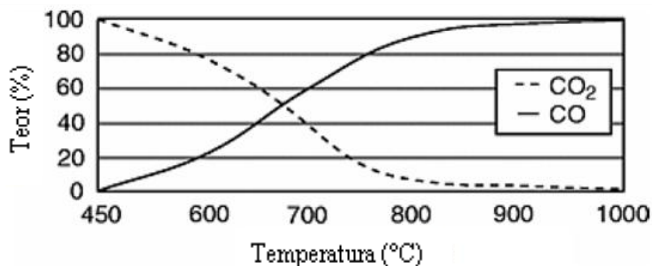


Figura 3.9 – Equilíbrio de Boudouard em função da temperatura [26]

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

$$K_f = K_0 e^{\frac{-E_0}{RT}} \quad \text{Equação 3-2}$$

onde K_r é a taxa de reação, K_0 é o fator de frequência, R_g 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 estágios finais são controlados pelo mecanismo de difusão no estado sólido [27]. As reações acontecem gradualmente em duas etapas, onde a reação de Boudouard ($C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$) é a etapa de maior controle particularmente em baixas temperaturas, enquanto que, a maior contribuição da reação de estado sólido ocorre em altas temperaturas.

A termodinâmica de redução dos óxidos de ferro pelo carbono e pelo hidrogênio pode ser melhor compreendida utilizando o diagrama de Ellingham, Figura 3.10.

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 $CO_2(g)$ estão à mesma temperatura, aproximadamente $710^\circ C$, ou seja, as duas linhas de formação dos dois óxidos de carbono se cortam nessa temperatura. Abaixo desta temperatura o $CO_2(g)$ é o composto gasoso mais estável, ou seja, o componente predominante da fase gasosa em equilíbrio com o carbono sólido, e em altas temperaturas o CO torna-se o componente gasoso predominante.

Em baixas temperaturas a redução por H_2 e carbotérmica ocorre simultaneamente, porém, a energia livre de formação de H_2O é mais negativo do que para formação de CO_2 . Ou seja, a baixas temperaturas o H_2O é mais estável do que CO_2 , como pode ser visto no diagrama de Ellingham, Figura 3.10. A redução pela reação de Boudouard torna-se favorecida por volta de $700^\circ C$.

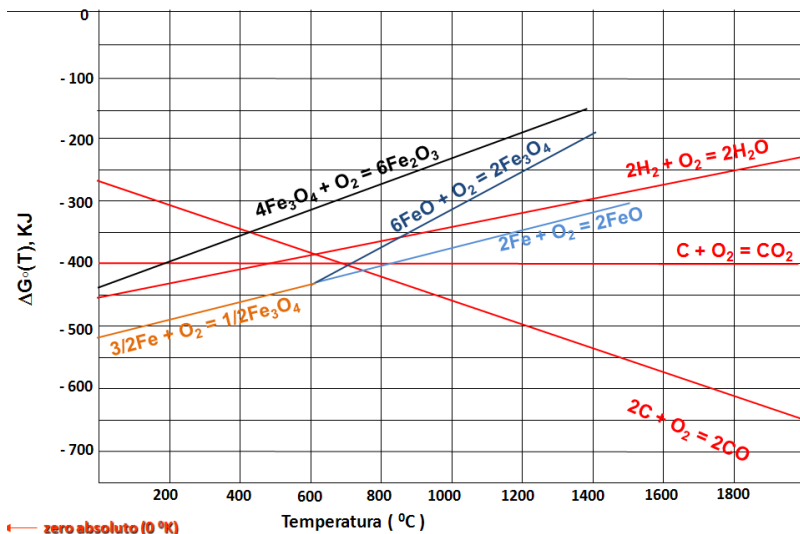


Figura 3.10 – Diagrama de Ellingham [22]

As mudanças estruturais que ocorrem durante a redução de óxidos de ferro têm sido investigadas nos últimos anos. O ferro forma com o oxigênio três compostos sólidos; a hematita (Fe_2O_3), a magnetita (Fe_3O_4) e a wustita (FeO). A redução da hematita- α (estrutura HC) resulta na magnetita (estrutura CFC, espinélio invertido). Durante a transformação de fase ocorrem fissuras intragranulares nos grãos de hematita original, em decorrência da mudança da estrutura cristalina. As transformações que ocorrem durante o processo de redução de Fe_2O_3 a Fe metálico, passando pelas fases intermediárias Fe_3O_4 e FeO , são responsáveis por fenômenos de significativa importância, mudança na estrutura, microfissuras e as propriedades desenvolvidas durante a redução, como variações de volume e formação de poros [28].

Quando da eliminação do *space holder* e redução a partir de óxido, a estrutura porosa gerada é composta por 2 tipos distintos de poros, de acordo com sua origem, conforme segue:

- a) Poros primários, que são os poros remanescentes entre as partículas primárias do pó de Fe_2O_3 . O tamanho destes poros depende do tamanho e distribuição de tamanho de partícula do pó utilizado, bem como, dos parâmetros de

processamento (pressão de compactação, tempo e temperatura de sinterização);

- b) Poros secundários produzidos como consequência da remoção da fase carbono. O tamanho e o formato destes poros dependem do tamanho de partícula e do formato da fase geradora de poros utilizada (no presente caso grafita);
- c) Poros terciários, derivados do processo de redução do óxido, formando um ferro esponjoso

4. MATERIAIS E TÉCNICAS DE ANÁLISE UTILIZADAS

4.1 MATÉRIAS-PRIMAS

A seleção dos pós, tanto da matriz do material quanto da fase *space holder* (no caso a grafita) é uma etapa muito importante, pois o formato, o tamanho e distribuição de tamanho das partículas dos pós influenciam diretamente no processamento, sendo fator decisivo para a seleção dos parâmetros de processamento mais apropriados para a obtenção da microestrutura porosa final do componente.

A matéria-prima utilizada para a matriz foi o óxido de ferro puro na fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com tamanho médio de partícula (d_{50}) de 500 nm (conforme Figura 4.1 e 4.2). O tamanho de partícula do pó selecionado interfere nas etapas de processamento, pois pó mais fino implica menores distâncias para a difusão, tanto para a redução do pó da fase óxido para metal, quanto para a sinterização dos componentes. Além disso, o tamanho tem grande influência no grau de continuidade da fase matriz (esqueleto estrutural do corpo poroso), sendo necessário um pó com tamanho de partícula pequeno para gerar maior continuidade de matéria entre os vazios (poros). Outra influência do tamanho de partícula da matriz do compósito é na resistência do compactado à verde, pois durante a granulação forma um filme mais efetivo de ligante orgânico (parafina) entre as partículas menores do que entre partículas de pó com tamanhos grosseiros.

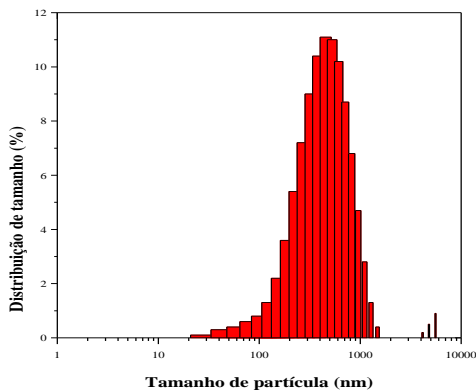


Figura 4.1 - Distribuição de tamanho de partícula do pó de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

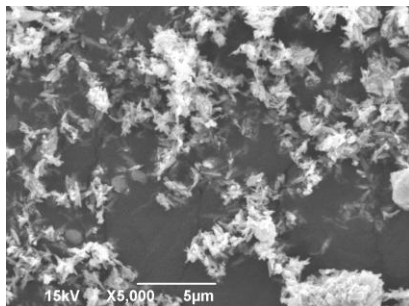


Figura 4.2 - Imagem obtida por MEV do pó de óxido de ferro utilizado

Na fase inicial foram realizados testes preliminares visando resultados balizadores para a escolha da matéria prima. Inicialmente, na preparação de algumas amostras para o estudo da eliminação do carbono e geração dos poros, foi utilizado como matriz, o pó de ferro puro ASC 100.29 atomizado em água (fornecido pela Höganäs do Brasil LTDA), com distribuição de tamanho de partícula de 45 a 150 μm e separado por peneiramento em duas frações de 45 a 63 μm e de 63 a 150 μm , Figura 4.3.

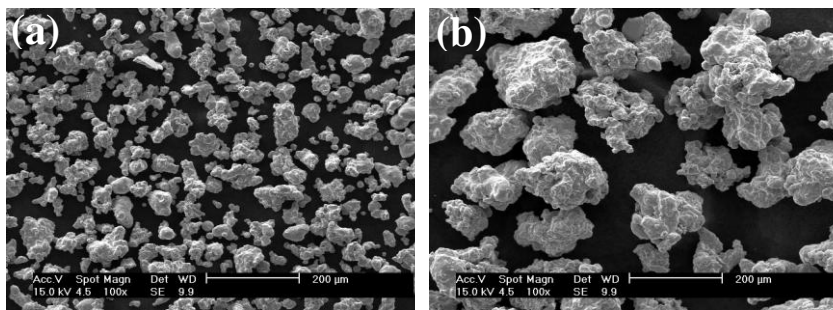


Figura 4.3 - Imagem obtida por MEV do pó de ferro: (a) pó com tamanho entre 45 e 63 μm ; (b) pó com tamanho entre 63 e 150 μm

Para a fase *space holder* foi escolhido o carbono na forma alotrópica grafita. O pó de grafita utilizado foi fabricado pela empresa Nacional de Grafite, utilizado com 3 granulometrias diferentes, nos tamanhos de partícula médio (d_{50}) de 5, 32 e 125 μm , o último na forma

de flocos finos (flakes). Na Figura 4.4 são apresentadas imagens de MEV dos diferentes pós de grafita utilizados.

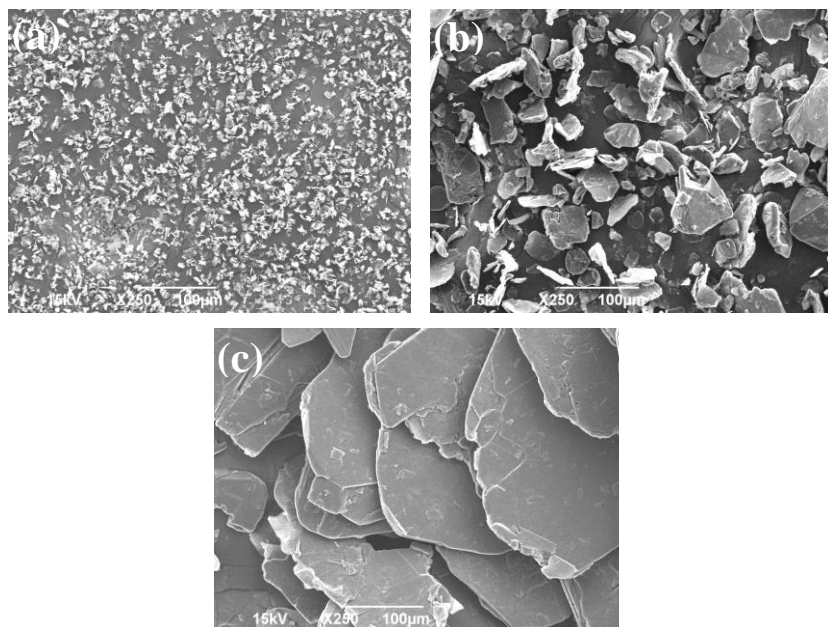


Figura 4.4 - Imagem dos diferentes pós de grafita utilizados: (a) $d_{50} = 5 \mu\text{m}$; (b) $d_{50} = 32 \mu\text{m}$; (c) $d_{50} = 125 \mu\text{m}$

4.2 ADEQUAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE GRAFITA PARA DAR FORMA AO PORO

Como fase *space holder* para a fabricação do material poroso foi utilizado a grafita que é um sólido lamelar e apresenta estrutura cristalina hexagonal, conforme descrito no item 3.3. Os átomos de carbono na mesma camada estão fortemente ligados por força de caráter covalente entre eles, por outro lado, a ligação entre átomos de camadas paralelas estão fracamente ligadas por forças secundárias de Van der Waals. Devido à baixa resistência ao cisalhamento do composto lamelar grafita este, durante as etapas de mistura e compactação, se espalha por cisalhamento entre as partículas da matriz estrutural perdendo a forma original das partículas adicionadas a mistura de pós. Isto permite, conforme já comentado no Capítulo 3, gerar canais porosos mais

alongados e mais achatados, dependendo da intensidade dos esforços de cisalhamento atuantes na grafita durante a etapa de mistura dos pós. No entanto, isto diminui sensivelmente o grau de continuidade do esqueleto originado pela sinterização das partículas de pó da matriz, enquanto a grafita, ou seja, a fase de sacrifício não for removida

Uma forma de adequar as partículas de grafita para serem utilizadas como fase *space holder* evitando a alteração de seu formato por cisalhamento é revestir estas com um polímero. A camada (ou filme) de polímero irá conferir maior resistência ao cisalhamento durante as etapas de processamento. Isto pode ser feito de duas maneiras:

1. Aglomerando pó de grafita muito fino com a adição de um aglutinante orgânico, formando grânulos do tamanho do poro desejado;
2. Recobrimento do pó de grafita de tamanho grosseiro com aglutinante orgânico, tamanho do poro desejado.

Ambas as possibilidades de adequar as partículas de grafita foram testadas. Também, foram testados dois tipos de aglutinante orgânico, o álcool polivinílico (PVA) e o hidroximetil celulose (MHEC). A Figura 4.5 mostra esquematicamente as duas possibilidades citadas.

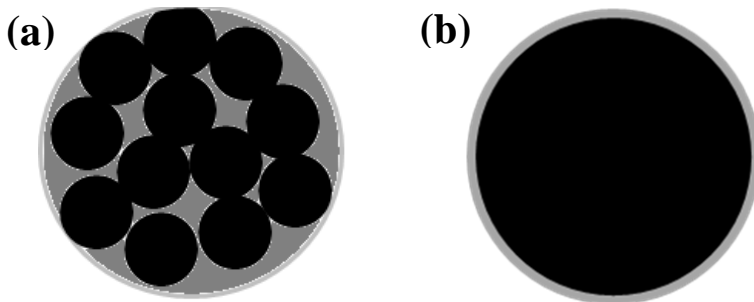


Figura 4.5 - Modelo esquemático da adequação das partículas de grafita para serem utilizadas como *space holder*: (a) grafita granulada com aglutinante orgânico; (b) partículas de grafita recobertas com aglutinante orgânico

Os polímeros PVA e MHEC são solúveis em água e insolúveis em outros solventes orgânicos, o que garante que na etapa de granulação do compósito as partículas de grafita recobertas ou granuladas com

esses polímeros não se dissolvam no hexano, utilizado como solvente da parafina misturada ao pó da matriz para conferir resistência à verde aos compactados.

A primeira técnica testada foi a formação de grânulos utilizando grafita com $d_{50} = 5 \mu\text{m}$. Foram preparadas soluções poliméricas com concentrações de 1; 1,5; 2 e 3 % em peso de polímero dissolvido em água destilada. O carbono foi disperso na solução polimérica formando uma suspensão de grafita, que foi seca em 60°C para evaporar a água. Após o tratamento de secagem restaram grânulos de grafita com tamanho desejado.

Na segunda técnica testada o diferencial é o tamanho das partículas de carbono e a concentração de polímero. Foi utilizada grafita com $d_{50} = 125 \mu\text{m}$ e concentrações de polímero variando de 0,5; 1 e 1,5 % em peso dissolvido em água destilada. Como na etapa anterior o carbono foi disperso na solução polimérica e então seco a 60°C .

Também foi avaliado o efeito da concentração de partículas de grafita modificadas, o *space holder*, na microestrutura final do material. Foram variados os teores de 26 % e 42 % em volume. Na Tabela 2 são apresentadas as variáveis estudadas na adequação das partículas de grafita para ser utilizada como um *space holder*.

Tabela 2 – Matriz de experimentos

	Variável 1	Variável 2	Variável 3	Variável 4
Código da liga	D₅₀ da grafita inicial (μm)	Concentração de polímero (% em peso)	Tipo de polímero	Quantidade de Space holder (vol %)
MP1	5	3	PVA	42
MP2	5	3	PVA	26
MP3	5	2	PVA	42
MP4	5	2	MHEC	42
MP5	5	1,5	PVA	42
MP6	5	1	PVA	42
MP7	125	0,5	PVA	42
MP8	125	1	PVA	42
MP9	125	1,5	PVA	42

Nas imagens da Figura 4.6 podemos ver os pós de grafita após as etapas de granulação e de recobrimento.

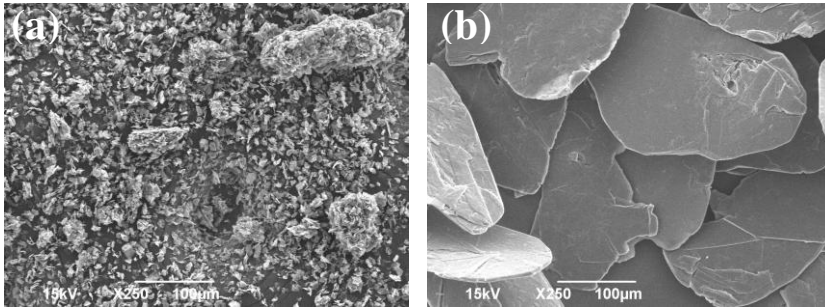


Figura 4.6 - Imagem de MEV dos pós de grafita: (a) pó de grafita com $d_{50} = 5$ μm granulado com 1 % em peso de PVA; (b) pó de grafita com $d_{50} = 125$ μm recoberta com 1,5 % em peso de PVA

4.3 PREPARAÇÃO DA MISTURA

A mistura dos pós é uma etapa importante, pois deve assegurar uma boa distribuição dos componentes da mistura (pós a serem misturados), de modo a obter uma distribuição uniforme.

Os pós foram misturados utilizando um misturador em Y (conforme Figura 4.7), por 20 e 45 minutos com esferas de aço na proporção 1/5. Foram testados dois tempos de mistura para avaliar a influência da variável tempo de mistura no cisalhamento da fase *space holder* e para definir um tempo que proporcionasse a obtenção de mistura mais homogênea. A quantidade de fase *space holder* foi variada de 26, 34, 42 e 50 % em volume.

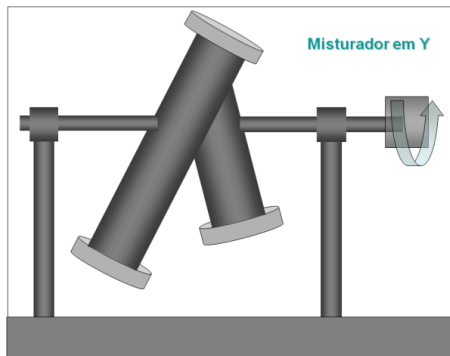


Figura 4.7 - Misturador em Y

Como o pó de Fe_2O_3 é um pó muito fino e sua escoabilidade é muito baixa, foi necessário granular o pó. Uma boa escoabilidade é um parâmetro fundamental, garantindo um preenchimento uniforme da matriz de compactação, sem gradientes de massa e em tempos curtos, o que implica em maior produtividade na etapa de compactação. Quando a escoabilidade é muito baixa, podem ocorrer falhas de enchimento da matriz de compactação. Estas falhas levam a gradientes de densidade na peça e não são eliminadas (não se corrigem) nas etapas posteriores do processo.

Existem vários processos de granulação de pós. Para a granulação de quantidades pequenas em laboratórios de pesquisa utiliza-se fazer a granulação em tambor giratório. Adicionando ao pó metálico ou cerâmico um ligante orgânico dissolvido em um solvente volátil. O tambor ou cilindro ao girar ocasiona a colisão e conseqüente junção entre as partículas, através do ligante, resultando em grânulos, cujo tamanho depende do tempo de granulação, entre outros fatores.

O ligante orgânico adicionado para a granulação, também confere resistência à verde suficiente aos compactados verdes, visando à extração e manuseio das peças ainda a verde.

Na granulação dos pós ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + grafita) foi utilizado parafina como ligante orgânico, com concentração variando de 1; 1,5; 2; 2,5 e 3 % em peso em relação à mistura; como solvente orgânico foi utilizado hexano. Para analisar a efeito da variação do percentual de ligante orgânico na resistência do material depois de compactado, foi utilizado ensaio de compressão radial denominado *Brazilian Test*, que será descrito no item 4.7.4. A Figura 4.8 mostra a morfologia do pó após granulação.

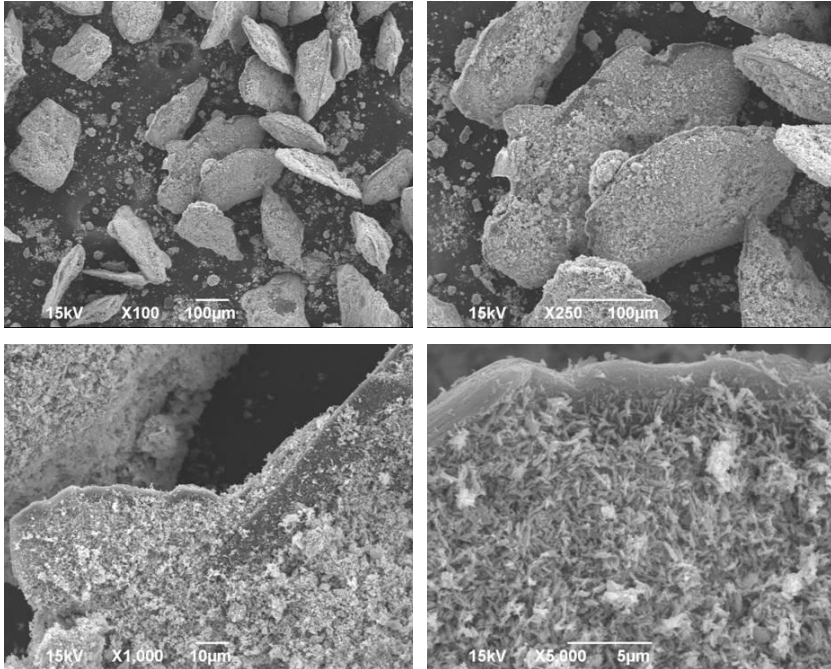


Figura 4.8 - Imagem de MEV da mistura de pó de Fe_2O_3 com carbono ($d_{50} = 125 \mu\text{m}$, recoberto com 1,5% de PVA), granulada com 1 % em peso de parafina

Para a determinação da escoabilidade dos pós foi seguida a norma MPIF 03 ou ASTM B 213.

Na Figura 4.9 é apresentada a seqüência das etapas de preparação da mistura do material que foi desenvolvida para atender os objetivos desta etapa do trabalho.

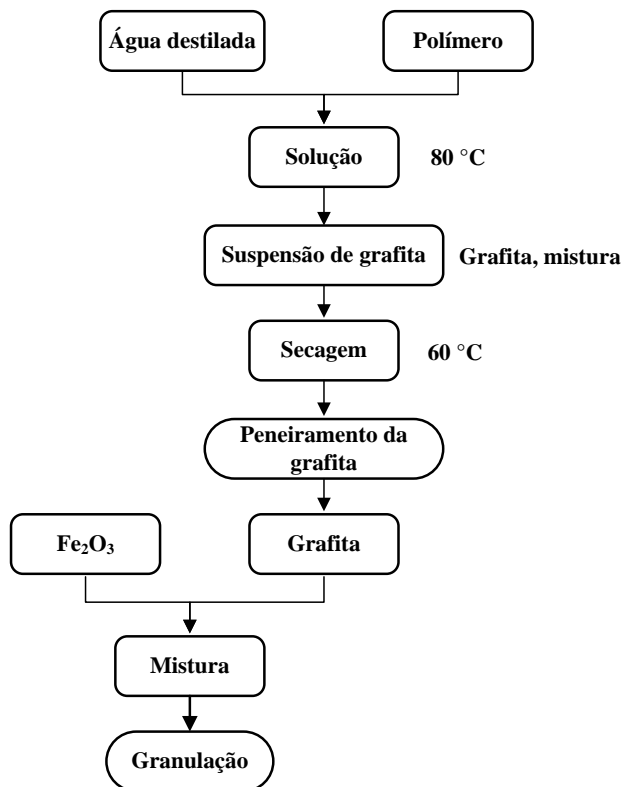


Figura 4.9 - Fluxograma de processo da etapa de preparação das misturas

4.4 COMPACTAÇÃO

As amostras foram compactadas em uma prensa manual, com matriz de compactação de duplo efeito, aplicando uma pressão de 80 MPa. Foi escolhida uma baixa pressão de compactação visando preservar ao máximo a estrutura porosa, que será gerada pelo *space holder*, apenas conferindo resistência a verde suficiente para o manuseio.

Para as análises de remoção do material formador de poros, redução do esqueleto poroso e análises microestruturais da peças, foram compactados corpos de prova com geometria cilíndrica de diâmetro aproximado de 9,5 mm e altura em torno de 10 mm. Já para os ensaios de compressão radial foram compactados corpos de prova com

geometria cilíndrica com diâmetro de 21 mm e altura de 7 mm, mantendo a proporção especificada por norma, ou seja, altura de 5 a 7 mm e diâmetro de 2 a 4 vezes maior que a altura [29].

4.5 REDUÇÃO/ SINTERIZAÇÃO

A sinterização é uma das principais etapas do processo, pois é nesta etapa que o carbono será consumido parcialmente ou totalmente na redução do óxido de ferro, para formação de poros secundários no local onde se encontra a grafita. Duas distintas possibilidades de remoção do carbono durante a etapa de sinterização foram estudadas:

1) Remoção do carbono e sinterização ao ar, seguida de redução do esqueleto cerâmico em fase gasosa (processamento em duas etapas):

Neste caso, foi realizado tratamento térmico das amostras ao ar para a redução do carbono pela formação de CO e CO₂ nas temperaturas de 750, 775, 825, 850 e 950 °C, pois a oxidação da grafita começa em aproximadamente 600 °C e termina em aproximadamente 900 °C (Figura 3.7 – curva de TG da grafita). O tempo de tratamento no patamar isotérmico em todos os ciclos foi de 2 horas, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min; uma taxa de aquecimento lenta para evitar que uma elevada liberação de CO₂ ocorra durante a queima da grafita resultando em defeitos nos corpos de prova. A atmosfera para essa etapa de eliminação do carbono foi ao ar. Como resultado, após a eliminação do carbono, obteve-se um corpo poroso cerâmico (a base de óxido de ferro). A temperatura de tratamento térmico ao ar com a concomitante eliminação do carbono, foi otimizada considerando dois aspectos ao mesmo tempo: a eliminação completa do carbono e a resistência mecânica obtida no esqueleto poroso, a qual deve ser pelo menos suficiente para o manuseio, ou seja, manter a integridade física do componente.

Nessa etapa também foi estudado o processamento do material poroso com misturas produzidas utilizando pó metálico de ferro + carbono. Na sinterização ao ar, neste caso, além da eliminação do carbono (gerando os poros), ocorre concomitantemente uma parcial oxidação do pó de ferro. O objetivo do uso desta mistura foi o de verificar se no tratamento termoquímico posterior de redução, como ferro estaria apenas parcialmente oxidado, seria mais eficiente ou levasse a melhores resultados do que quando se parte de uma matriz formada totalmente por óxido de ferro.

Após o tratamento de eliminação do carbono ao ar, as amostras foram novamente aquecidas, em fluxo de argônio (pureza 4.8) até a temperatura desejada e então foi feita a troca de gás para hidrogênio (pureza 5.0) visando a redução do esqueleto óxido para metal. Este tratamento foi realizado nas temperaturas de 700, 800, 850, 900, 925, 950, 1000, 1050 e 1100 °C, o tempo de tratamento de redução não foi variado, sendo mantido fixo em 1 hora sob atmosfera de hidrogênio.

2) Sinterização com remoção da fase sacrifício e redução simultânea do óxido de ferro (processamento em uma etapa):

Foi estudada a cinética de redução nas seguintes temperaturas: 850 e 1030 °C. Em cada temperatura foram realizados ensaios variando o tempo de patamar em 0, 5, 20, 60, 180 minutos. As amostras foram sinterizadas com uma mistura contendo 95 % de argônio (pureza 5.0) e 5 % de hidrogênio (pureza 4.5).

Não foram estudadas temperaturas superiores a 1030 °C, pois acima dessa temperatura, como podemos ver no diagrama Fe-C (Figura 4.10), a concentração de carbono (fase *space holder*) pode exceder a 2.14 % gerando uma liga de ferro fundido, o que não é recomendado para a aplicação desejada por ser um material frágil.

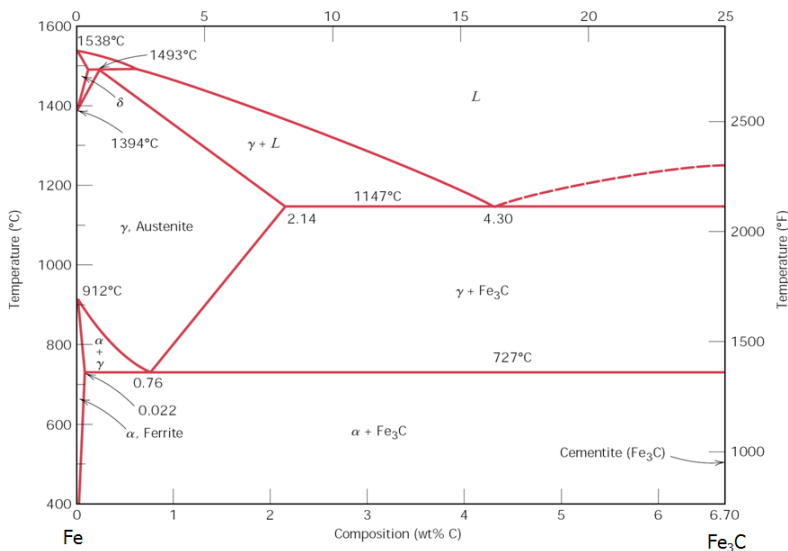


Figura 4.10 - Diagrama Fe-C [30]

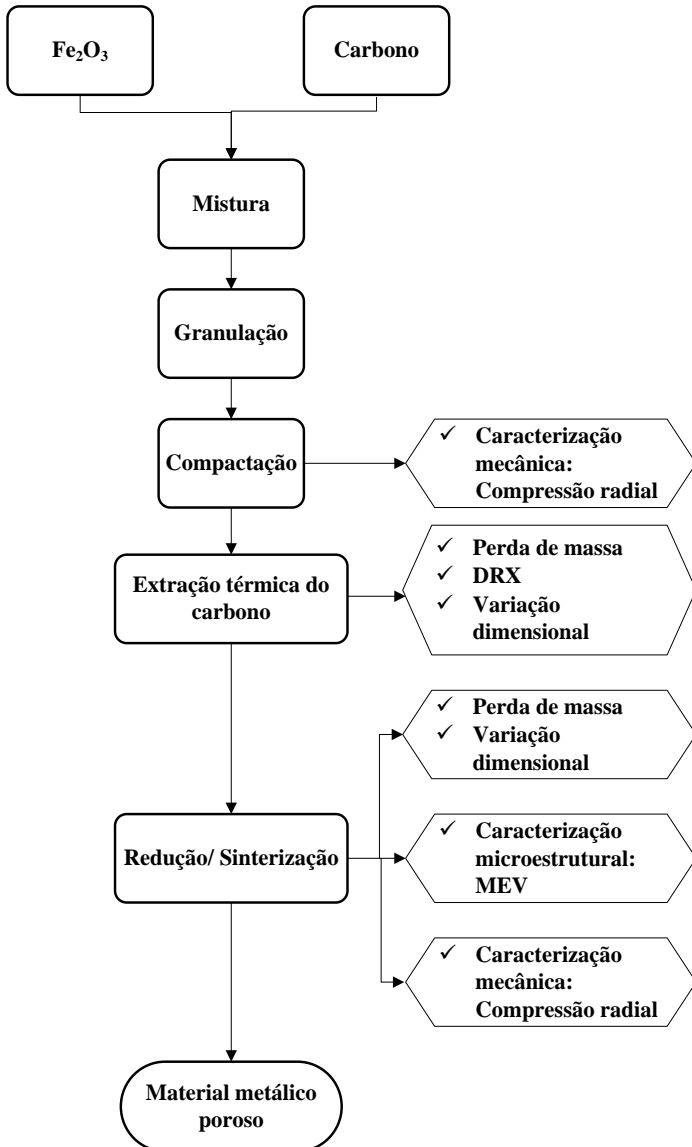


Figura 4.11 - Fluxograma do processo para obtenção de um material metálico poroso

Todas essas etapas foram realizadas em um forno tubular com aquecimento resistivo. A temperatura foi controlada com um termopar

do tipo K, posicionado próximo às amostras. Para a remoção dos ligantes orgânicos, as amostras foram aquecidas com taxa de aquecimento de 5 °C/minutos até 500 °C e mantida a temperatura neste patamar por 60 minutos.

Na Figura 4.11 é apresentada a seqüência das etapas da preparação do material e sua caracterização.

4.6 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.6.1 Medidas de densidade

A densidade aparente dos componentes foi determinada pelo método geométrico, pela medida direta da massa e do volume das amostras. Foram efetuadas três medidas em cada uma das dimensões da amostra utilizando-se de um micrometro com resolução de 0,001 mm e uma balança de 0,0001g de resolução.

4.6.2 Variação dimensional

A variação dimensional foi efetuada para avaliar a diferença nas dimensões dos corpos de prova a verde e após sinterizado. As dimensões medidas foram o diâmetro e a espessura da amostra, efetuando-se três medidas em cada. Para as medidas foi utilizado um micrometro com resolução de 0,001 mm.

4.6.3 Análise da remoção do carbono (Raio X e medidas de perda de massa)

O estudo da remoção do carbono foi realizado pela medição da perda de massa das amostras. As medidas foram efetuadas com o uso de uma balança com 0,0001g de resolução.

Para complementar foram feitas análises de difratometria de Raios X para caracterizar as fases presentes no material. Utilizando o equipamento de Difratometria de Raios X, modelo X'Pert, da marca Philips, com anodo de cobre, radiação $K\alpha$ 1,54056, gerada a 30 mA. Os parâmetros do ensaio foram: tempo de passo igual a 1 segundo e tamanho de passo de 0,05°. Para fazer a análise das fases foi utilizado o programa Philips – PC Identify 2.0 com banco de dados 01-084-0306.

4.7 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.7.1 Preparação das amostras

Para análise microestrutural, tanto na fase cerâmica quanto metálica, as amostras foram impregnadas a vácuo com resina epóxi para embutimento a frio, com a finalidade de evitar deformação na estrutura porosa durante as etapas de preparação da amostra, pois dessa forma, todos os poros ficam preenchidos com resina. As amostras foram então lixadas e polidas.

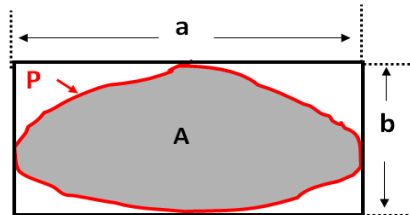
Algumas amostras foram fraturadas para analisar a morfologia de fratura do material.

4.7.2 Caracterização morfológica dos poros - MEV

A caracterização da microestrutura formada, da morfologia dos poros em relação a tamanho, distribuição e forma dos poros foram efetuadas por microscopia eletrônica de varredura. As imagens foram obtidas em diferentes aumentos, tanto com detector de elétrons secundários quanto de elétrons retroespalhados.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura foram analisadas em relação a tamanho e distribuição de tamanho de poros, bem como o fator de alongamento com auxílio do software analisador de imagens Image Analysis, LECO.

As medidas de tamanho do poro, área e perímetro foram realizadas manualmente, utilizando ferramentas de medida do software Image Analysis. As medidas foram feitas conforme modelo esquemático da Figura 4.12. Sendo **a** o lado maior, **b** o lado menor, **P** perímetro e **A** a área do poro.



4.12 – Modelo esquemático das medidas de tamanho de poro, área e perímetro

4.7.3 Determinação da porosidade

A porosidade foi determinada pelo método de embebição de água, saturando a amostra. As amostras foram colocadas em um recipiente hermético e evacuadas, ficando nessa condição por 30 minutos. Após essa etapa colocou-se água destilada através de uma conexão, deixando-se as amostras o tempo necessário para a total saturação. Foram realizadas medidas de massa nas amostras secas e a massa das amostras depois de saturadas, podendo assim determinar a porosidade aberta (comunicante).

4.7.4 Resistência a ruptura por compressão radial

Com o objetivo de determinar a resistência a verde dos compactados e dos componentes após sinterização, foi utilizado o teste de resistência a ruptura por compressão radial, *Brazilian Test*, de modo a medir a resistência mecânica adequada ao manuseio, sem que haja problemas de quebra das peças e a possível automação do processo.

Os ensaios de compressão radial foram realizados em uma máquina universal de ensaios MTS, utilizando 6 corpos de prova para cada variável estudada, concentração de ligante orgânico e temperatura de sinterização/ redução. As amostras foram comprimidas até ruptura com uma velocidade de 0,8 mm/min.

A resistência a verde dos compactados foi calculada de acordo com a equação 4.1 [35]:

$$\sigma_{\text{Brazilian}} = \frac{2F}{\pi d t} \quad \text{Equação 4-1}$$

onde, F é a carga máxima registrada, d e t são o diâmetro e a espessura das amostras respectivamente.

A Figura 4.13 mostra esquematicamente o ensaio de compressão radial.

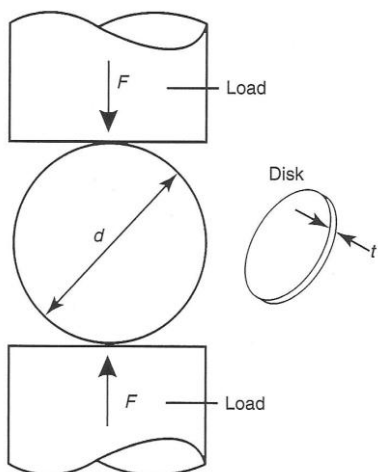


Figura 4.13 - Ensaio de ruptura (corpo de prova com geometria cilíndrica) [31]

5. RESULTADOS

Conforme descrito na metodologia experimental, para a remoção da fase *space holder*, a redução do óxido e a sinterização do componente poroso foram utilizadas duas formas distintas: 1) remoção do carbono e sinterização ao ar, seguida de redução do esqueleto cerâmico em fase gasosa (processamento em duas etapas) e, 2) sinterização com remoção da fase sacrifício e redução simultânea (processamento em uma etapa). Depois disto, foi feito um estudo de otimização do formato dos poros e da estrutura porosa via controle do formato da fase *space holder*. Assim, para efeito didático, os resultados também são apresentados nesta ordem.

5.1 PROCESSAMENTO TÉRMICO EM DUAS ETAPAS DISTINTAS

Neste item serão apresentados os resultados dos ensaios de sinterização com simultânea eliminação da fase *space holder* (grafita) realizado ao ar atmosférico. Após este tratamento, seguiu-se o tratamento termoquímico de redução em hidrogênio do esqueleto poroso óxido obtido na primeira etapa.

5.1.1 Eliminação do *space holder* e sinterização ao ar

No processamento térmico ao ar a remoção do *space holder* (carbono) ocorre pela sua reação com o oxigênio presente no ar atmosférico durante a sinterização do material, gerando como produtos CO e CO₂.

A Figura 5.1 apresenta o percentual de perda de massa das amostras em função das temperaturas utilizadas nos ensaios, que variam entre 750 e 950 °C. O percentual foi calculado sobre o total de grafita adicionado a mistura, ou seja, o valor de perda de 100% representa a eliminação completa da grafita. Tempo de tratamento no patamar isotérmico em todos os ciclos foi de 2 horas, sendo mantidos constantes os demais parâmetros.

As amostras sinterizadas na temperatura de 750 °C apresentaram uma perda de massa de aproximadamente 75 % (ver Figura 5.1) e mostram a presença de grafita residual tanto no centro como nas bordas da amostra, como pode ser observado na Figura 5.2. Já nas temperaturas acima de 775 °C, a perda de massa foi total, deixando

poros secundários onde havia a grafita, como mostra a Figura 5.3, resultando em uma matriz sólida contínua (esqueleto cerâmico) formado pela eficiente sinterização das partículas de óxido de ferro entre si, como pode ser visto na Figura 5.4.

A perda de massa superior a 100 % nas temperaturas de tratamento térmico de 775, 800, 825, 850 e 950 °C (Figura 5.1) pode ser atribuída a perda de átomos de oxigênio em decorrência de redução de óxido de ferro pelo carbono, ou seja, não necessariamente todo o carbono foi removido por reação com o oxigênio do ar, sendo que parte pode ter sido consumido pela reação com o oxigênio do óxido de ferro.

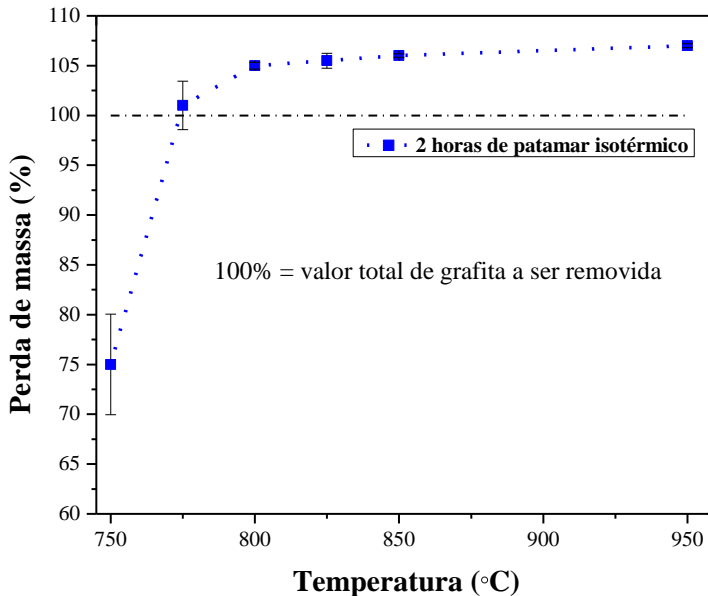


Figura 5.1 - Perda de massa em função da temperatura

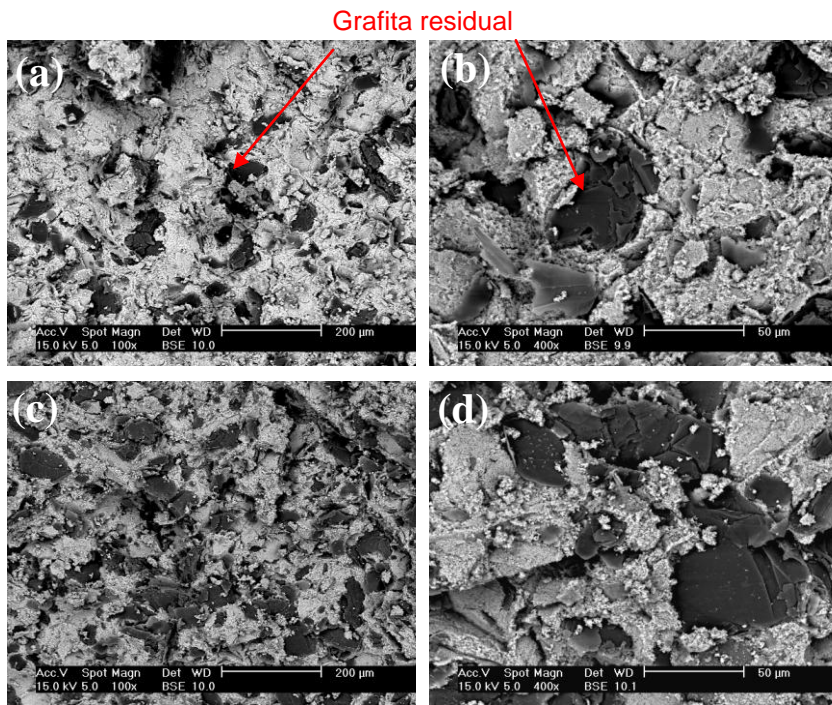


Figura 5.2 - Imagens da superfície de fratura de amostras tratadas ao ar atmosférico na temperatura de 750 °C por 2 horas: (a e b) borda externa da amostra; (c e d) centro da amostra

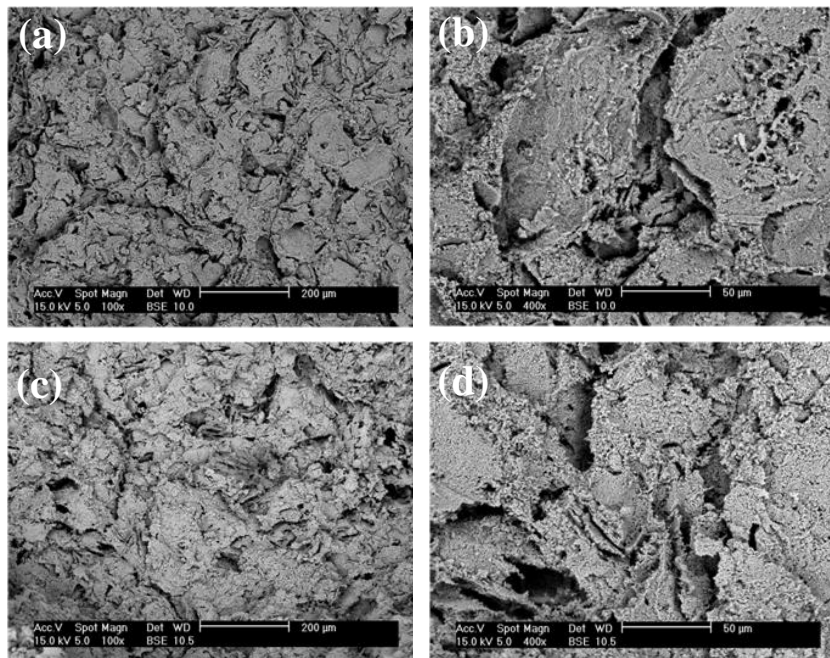


Figura 5.3 - Imagens da superfície de fratura de amostras tratadas ao ar atmosférico na temperatura de 850 °C por 2 horas: (a e b) borda externa da amostra; (c e d) centro da amostra

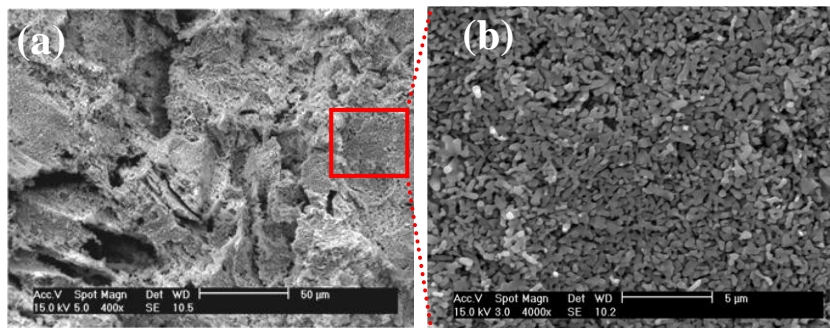


Figura 5.4 - Microestrutura do esqueleto poroso formado após processamento térmico ao ar atmosférico. (a) Visualização da estrutura porosa e (b) detalhe com maior aumento mostrando a microestrutura no interior da fase sólida.

A sinterização das amostras em ar atmosférico causa a oxidação da grafita, formando compostos gasosos, essencialmente CO e CO₂, decorrendo uma perda de massa no sólido. Segundo a literatura, a reação começa a apresentar taxa significativa em ~ 600 °C e tende a terminar em ~ 900 °C, quando os tempos de tratamento forem suficientemente longos. Nas temperaturas de sinterização mais elevadas (850 °C e 900 °C) o CO₂ pode reagir adicionalmente com o carbono formando CO. Como a reação de gaseificação do carbono é endotérmica, esta é favorecida pelas temperaturas mais elevadas, sendo em torno de 900 °C a taxa máxima de reação [21].

O processamento térmico para a remoção do *space holder* ao ar gera, simultaneamente, a formação de contatos de sinterização entre as partículas de Fe₂O₃ (Figura 5.4). Para identificação das fases presentes nas amostras foram realizadas análises por difração de Raios X após o processamento térmico de remoção da grafita. A difração de Raios X foi realizada em todas as amostras (teores de grafita de 26, 34, 42 e 50 % em volume) estudadas, visando verificar a eficiência do processo de remoção do carbono mesmo para as amostras com maiores teores de grafita. Os difratogramas obtidos encontram-se reproduzidos na Figura 5.5 e comprovam que não ocorreram mudanças na estrutura do óxido de ferro durante o processamento térmico de remoção e que, dentro da precisão permitida pela técnica, é possível concluir que houve a remoção completa do *space holder* (grafita).

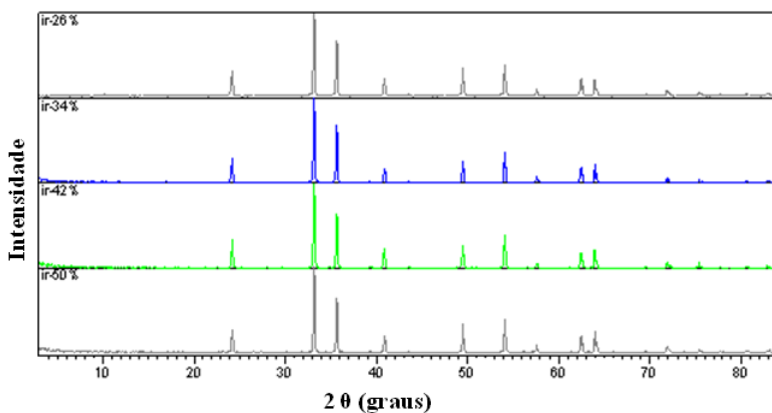


Figura 5.5 - Difratogramas das amostras preparadas com distintos percentuais volumétricos de grafita como fase *space holder*, submetida a tratamento térmico a 850 °C por 2 horas

As micrografias das estruturas porosas produzidas nas amostras com os distintos teores de grafita (26, 34, 42 e 50 vol%) e sinterizadas ao ar atmosférico a 850 °C são apresentadas na Figura 5.6. Não se observa a presença da fase grafita, o que permite concluir que no mínimo a maior parte foi consumida pela oxidação com o oxigênio do ar, formando poros secundários no espaço anteriormente ocupado pela grafita. Os poros resultantes apresentam formato alongado/achatado, o que decorreu do cisalhamento das partículas de grafita durante as etapas de homogeneização mecânica da mistura e a compactação das amostras, devido a baixa tensão de cisalhamento da grafita (composto lamelar).

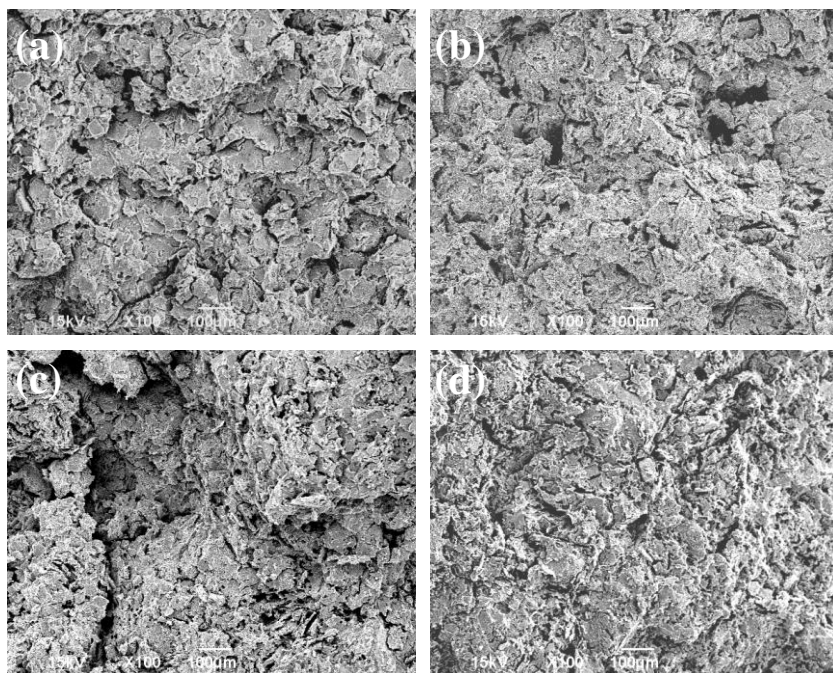


Figura 5.6 - Imagens da superfície de fratura de amostras evidenciando a porosidade secundária obtida com a remoção total ao ar dos distintos percentuais volumétricos de grafita; (a) 26 vol%; (b) 34 vol%; (c) 42 vol%; (d) 50 vol%

5.1.2 Redução das amostras em fluxo de hidrogênio

Após a etapa de eliminação da grafita por tratamento térmico ao ar, obteve-se como resultado um corpo poroso cerâmico a base de óxido de ferro. Na seqüência, as amostras foram submetidas a um tratamento termoquímico com atmosfera de hidrogênio visando a redução do óxido para obter um material poroso metálico. Conforme descrito no procedimento experimental, foram realizados ensaios de redução nas temperaturas de 700, 800, 850, 900, 925, 950, 1000, 1050 e 1100 °C. Para todas estas temperaturas as amostras foram aquecidas em fluxo de gás inerte (argônio) até a temperatura do patamar isotérmico pretendido e, então, o gás foi trocado para hidrogênio e mantida a temperatura durante 1 hora. Este procedimento foi selecionado visando evitar que parte do material fosse reduzido durante a etapa de aquecimento, mascarando a influência da temperatura isotérmica utilizada no ensaio. Após os ensaios, foi determinada a perda de massa e a variação dimensional das amostras, conforme pode ser verificado nas Figuras 5.7 e 5.10.

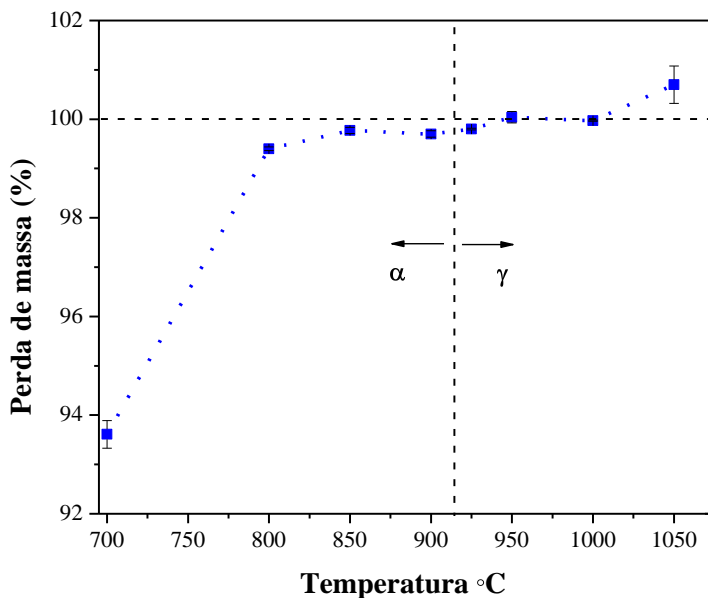


Figura 5.7 - Perda de massa das amostras em função da temperatura

A fase hematita é o estado de maior oxidação do ferro e teor de oxigênio desta é de 30,06 % em peso. Assim, será necessária uma perda de massa de 30,06% para se obter um corpo poroso metálico isento de óxidos residuais. Para expressar os resultados em termos de percentual de perda de massa foi, então, considerado como 100% de perda, quando o valor de perda de massa da amostra atingia o valor de 30,06% (em peso). Na temperatura de 700 °C, por exemplo, a redução do Fe_2O_3 não foi completada em 1 hora, pois o valor da perda de massa foi 93,6 %. Por conseguinte, resultou em um material poroso com resíduos de óxido, como pode ser visto na Figura 5.8. As amostras reduzidas nesta temperatura (700 °C) apresentaram resistência mecânica tão baixa que esta não foi suficiente para o manuseio no estado sinterizado. Como pode ser visto na Figura 5.7, a perda de massa se completa nas temperaturas estudadas de 800, 850 e 900 °C (1 hora de patamar isotérmico), todas ainda na fase α do ferro. No entanto, em temperaturas logo acima da temperatura de transformação $\alpha \rightarrow \gamma$, como por exemplo, em 950 °C a perda de massa não foi completa, mas tende a ser novamente completa a medida que aumenta a temperatura na fase γ .

Óxido de ferro residual

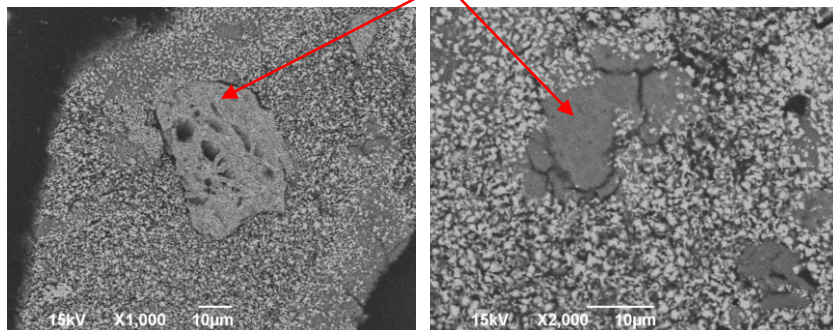


Figura 5.8 - Microestrutura das amostras reduzidas em 700 °C, evidenciando a presença de óxido residual.

Após a redução do esqueleto poroso de óxido de ferro para ferro metálico via tratamento termoquímico em hidrogênio, obtém-se uma estrutura porosa formada por poros residuais primários, resultantes da sinterização das partículas entre si, poros secundários resultantes da remoção do *space holder* (grafita) e de poros pequenos terciários

derivados do processo de redução do óxido para metal (diferença de densidade entre o óxido e o correspondente metal). A Figura 5.9 mostra a estrutura porosa formada, evidenciando os poros primários e secundários. Os poros terciários não são evidenciados nesta imagem. Estes deveriam apresentar tamanho muito pequeno (com dimensões na escala nanométrica) porque o pó de óxido de ferro utilizado no presente trabalho possui tamanho médio de partícula de apenas $0,5 \mu\text{m}$.

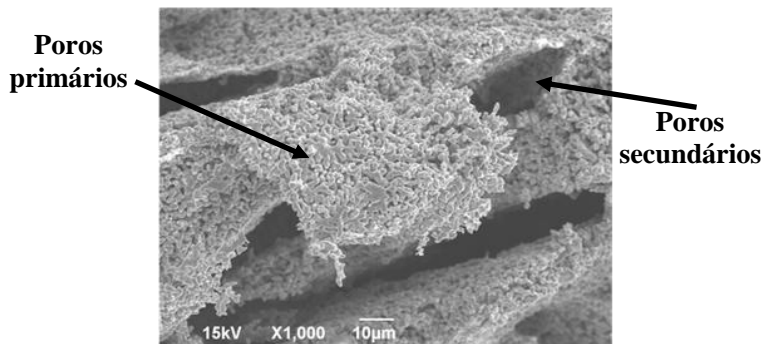


Figura 5.9 - Microestrutura obtida na redução em $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ após 1 hora de tratamento isotérmico em atmosfera de H_2 , evidenciando a presença dos poros secundários.

A Figura 5.10 mostra a retração volumétrica das amostras por sinterização nas diferentes temperaturas de tratamento de redução estudadas. Os valores da retração volumétrica das amostras reduzidas nas temperaturas de 1050 e $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ não foram incluídos neste gráfico, pois estas apresentaram um inchamento no sentido do diâmetro e, por isso, não foi possível medir adequadamente sua variação dimensional após sinterização.

Conforme esperado, nas faixas de temperaturas abaixo da temperatura de transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ do ferro, a retração é maior do que nas temperaturas de tratamento acima desta temperatura. Em ambas as faixas, a retração cresce com a temperatura, conforme esperado, devido ao aumento do coeficiente de autodifusão com a temperatura, de $9,58 \times 10^{-18}$ em $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para $1,89 \times 10^{-15}$ em $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (ver Tabela 3). No entanto, este crescimento é menos acentuado na fase γ do que na fase α ferro, pois o coeficiente de difusão, se considerarmos uma mesma temperatura, é maior quando for na fase cúbica de corpo centrado do que na fase cúbica de faces centradas do ferro. Por exemplo, em 1000

°C, o coeficiente de difusão do ferro na fase α é duas ordens de grandeza maior que na fase gama [32].

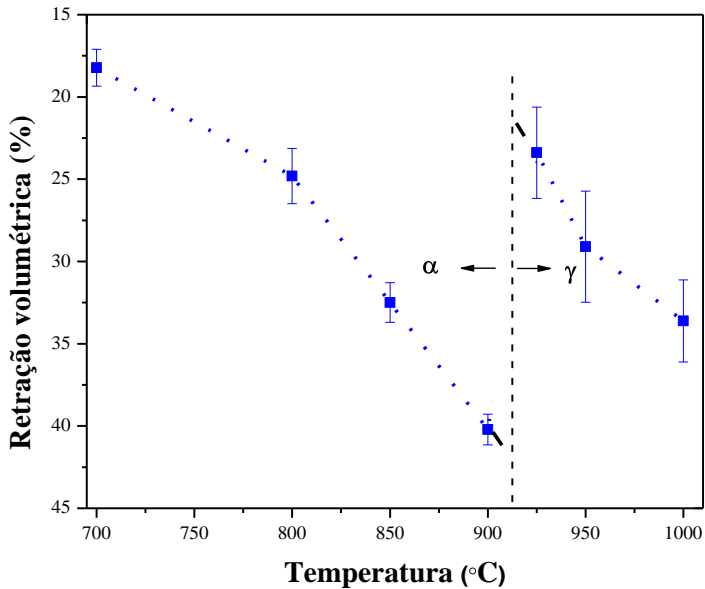


Figura 5.10 - Retração volumétrica nas distintas temperaturas de redução

Tabela 3 - Coeficientes de autodifusão do ferro nas diferentes temperaturas estudadas [33]

Sistema	Temperatura (°C)	Coeficiente de difusão (m ² /s)
Fe – Fe α	700	$9,58 \times 10^{-18}$
Fe – Fe α	800	$1,72 \times 10^{-16}$
Fe – Fe α	850	$6,02 \times 10^{-16}$
Fe – Fe α	900	$1,89 \times 10^{-15}$
Fe – Fe γ	925	$1,98 \times 10^{-17}$
Fe – Fe γ	950	$3,54 \times 10^{-17}$
Fe – Fe γ	1000	$1,06 \times 10^{-16}$
Fe – Fe γ	1050	$2,93 \times 10^{-16}$
Fe – Fe γ	1100	$7,51 \times 10^{-16}$

Concomitantemente a redução do óxido de ferro ocorre a sinterização entre as partículas metálicas já reduzidas. Conforme pode ser observado na Figura 5.11, ocorre uma gradativa mudança no tamanho e na morfologia dos poros a medida que a temperatura de redução isotérmica aumenta. Nas faixas de temperatura abaixo da temperatura de transformação $\alpha \rightarrow \gamma$, a retração cresce com a temperatura devido ao aumento do coeficiente de difusão, fato observado na Figura 5.10. Como resultado disto, verifica-se o crescimento dos contatos entre as partículas, gerando uma microestrutura mais densa com poros menores (Figs. 5.11(b) e 11(c)). Nas temperaturas de sinterização acima da transformação $\alpha \rightarrow \gamma$, a autodifusividade dos átomos de ferro é menor (Tabela 3), sendo a densificação das amostras menos acentuada (Fig. 5.11(d)). No entanto, mesmo na fase γ , com o contínuo aumento da temperatura o coeficiente de autodifusão do ferro torna-se suficientemente elevado, resultando em acentuado transporte de massa e elevada densidade. Além disso, ocorre o coalescimento dos poros, ou seja, há um crescimento do tamanho médio dos poros em função da transferência de vacâncias dos pequenos para os maiores. Paralelamente, ocorre também o coalescimento das partículas já reduzidas, sendo que várias partículas se unem por sinterização, de tal forma que as partículas originárias perdem sua identidade/individualidade, resultando em uma massa contínua. Este “engrossamento microestrutural” é típico da sinterização, sendo mais fortemente evidenciado quando da sinterização de compactados resultantes de pó muito fino, como o pó utilizado no presente estudo (Fig. 5.11 (e) e (f)).

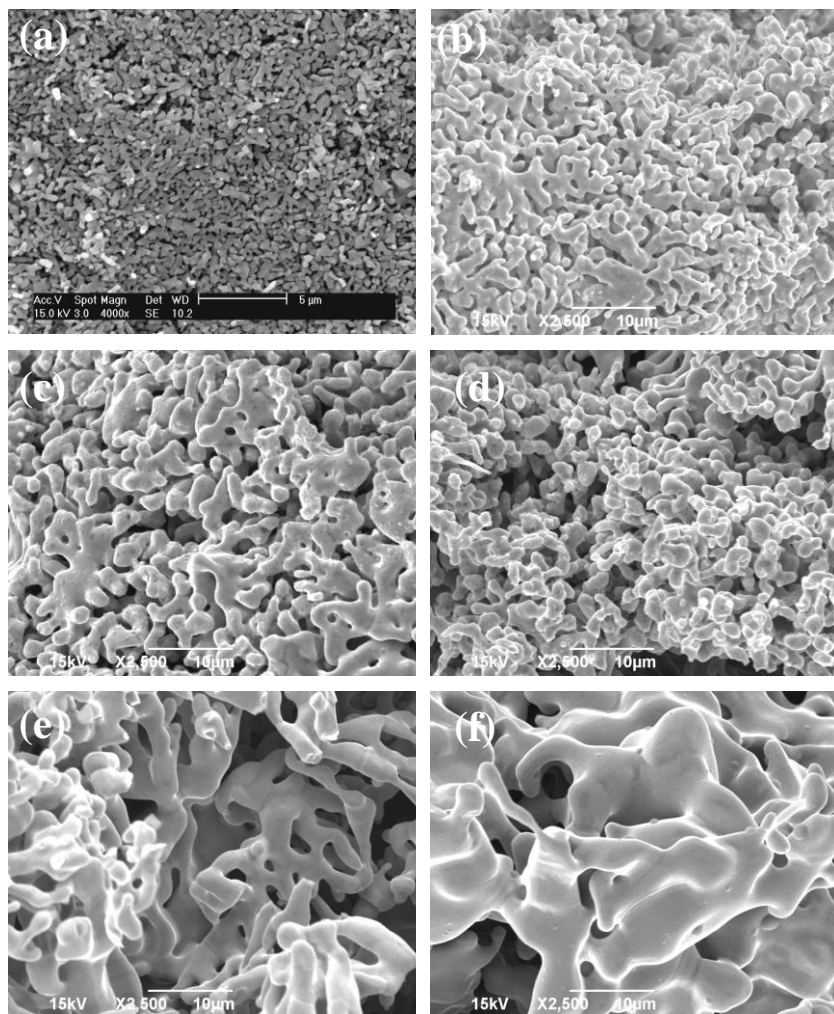


Figura 5.11 - Imagens de superfícies de fratura de amostras reduzidas em distintas temperaturas em H_2 ; (a) esqueleto poroso óxido anterior a redução resultante da remoção da grafita ao ar em $850\text{ }^\circ\text{C}$; (b) redução em $850\text{ }^\circ\text{C}$; (c) redução em $900\text{ }^\circ\text{C}$; (d) redução em $950\text{ }^\circ\text{C}$; (e) redução em $1050\text{ }^\circ\text{C}$; (f) redução em $1100\text{ }^\circ\text{C}$

Uma análise quantitativa do aumento dos microconstituintes nas diversas temperaturas de redução estudadas foi realizada em amostras preparadas por metalografia (lixamento, seguido de polimento). Os “segmentos de continuidade de matéria” definidos no presente trabalho,

foram medidos de forma análoga ao método de Martin com o auxílio de um sistema de análise de imagens (Image Analysis). Para tanto, foram traçadas linhas paralelas sobre a imagem e medidos os comprimentos da parte da linha que intercepta os aglomerados de partículas unidas por sinterização (aqui definidos como sendo segmentos de continuidade de matéria) na direção horizontal e calculados os tamanhos médios. Os resultados são apresentados na Figura 5.12. O tamanho inicial dos segmentos no esqueleto óxido foi $0,5 \mu\text{m}$.

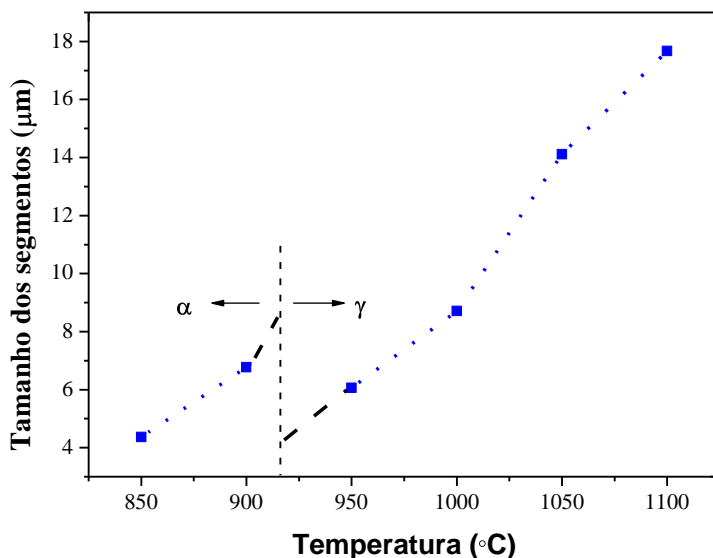


Figura 5.12 - Crescimento da fase sólida por coalescimento de partículas e sinterização em função da temperatura de tratamento térmico de redução.

O crescimento dos micro-constituintes ocorre gradativamente com a elevação da temperatura em ambas as faixas, fase α e fase γ . Estes resultados estão em conformidade com o previsto teoricamente na ciência da sinterização (mecanismos de transporte de massa e sua cinética e as leis da termodinâmica). A $900 \text{ }^\circ\text{C}$, o “engrossamento microestrutural” é maior do que em $950 \text{ }^\circ\text{C}$, pois o coeficiente de autodifusão do ferro nesta temperatura, ainda na fase α , é maior do que em $950 \text{ }^\circ\text{C}$, quando já estabilizada a fase γ .

5.2 PROCESSAMENTO TÉRMICO DE REMOÇÃO E REDUÇÃO SIMULTÂNEA (AUTO-REDUÇÃO).

Visando diminuir o tempo de tratamento, estudou-se a possibilidade da redução do óxido simultaneamente à remoção da grafita. Esta pode ser eliminada pela reação do carbono com o oxigênio presente no óxido de ferro utilizado como matriz do material. Para este estudo, a mistura dos componentes na forma de pós foi preparada com uma proporção entre carbono e óxido que permitisse a sua auto-redução. No entanto, para facilitar a redução e garantir que não houvesse resíduos, tanto na forma de óxido como na forma de carbono, foi utilizada uma atmosfera argônio contendo 5% de hidrogênio. Como o hidrogênio pode tanto reagir com carbono quanto com o oxigênio, a chance de permanência de resíduos torna-se menor.

A Figura 5.13 apresenta os resultados da perda de massa das amostras nas temperaturas de 850 e 1030 °C, em função do tempo de patamar de sinterização (0, 5, 20, 60 e 180 minutos) utilizado. Nestes experimentos, os demais parâmetros foram mantidos constantes. Conforme descrito no item 4.6.3, a quantidade de perda de massa é calculada utilizando como referencial a quantidade total de grafita e de oxigênio presente no material (carbono + oxigênio presente na misturas de pós); portanto, para uma eliminação completa do carbono adicionado à mistura e do oxigênio presente no óxido de ferro utilizado como matriz, é necessária uma perda de massa de aproximadamente 43% em relação a massa total da amostra, sendo o restante (57% da massa da amostra) representada pelo elemento químico ferro. Assim, para expressar os resultados de perda de massa, foi tomada esta parcela referente ao somatório de carbono + oxigênio, como total de massa a ser removida, ou seja, 100% de remoção significa que a amostra perdeu 43% da sua massa total e, em decorrência, resta apenas o ferro.

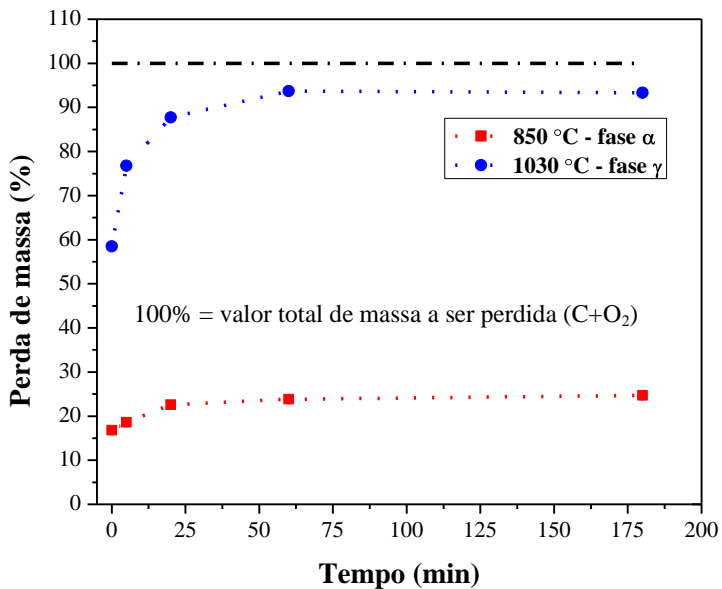


Figura 5.13 - Perda de massa em função do tempo e da temperatura de tratamento térmico

Os resultados mostram que a perda de massa é muito afetada pela temperatura de tratamento térmico. Na temperatura mais baixa estudada (850 °C), a taxa de remoção se mantém baixa, obtendo-se uma remoção de massa de apenas 24,65% após 180 minutos de tratamento nesta temperatura, restando uma quantidade residual de grafita elevada. Conforme esperado, na temperatura maior (1030 °C), a taxa de remoção é mais elevada.

Na temperatura de tratamento térmico de 850 °C esperava-se um comportamento de acordo com a curva pontilhada traçada Figura 5.14, ou seja, uma perda de massa crescente com o aumento do tempo de tratamento.

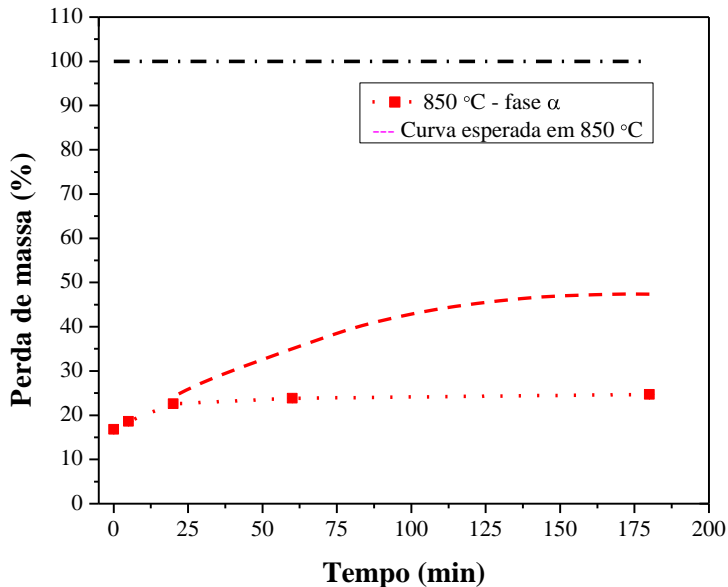


Figura 5.14 - Perda de massa em função do tempo e da temperatura de tratamento térmico

A maior perda de massa na temperatura de 1030 °C, se comparado com 850 °C se deve aos seguintes motivos: a) a energia térmica disponível para ativar a redução é muito maior em 1030 °C do que em 850 °C; b) a medida que ocorre eliminação do carbono (*space holder*), gera-se a porosidade secundária resultante da remoção desta fase, facilitando a percolação no corpo poroso dos gases (entrada de hidrogênio e saída de produtos de reação), intensificando as reações que removem o carbono e o oxigênio; c) o coalescimento das partículas, gerando um “engrossamento da estrutura porosa”, facilitando ainda mais a percolação do corpo poroso pelas fases gasosas envolvidas como reagentes e como produtos da reação.

Considerando que a redução do óxido de ferro na temperatura mais baixa (850 °C) resulta na estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC, ferro α) onde o coeficiente de autodifusão do ferro é maior (ver dados na Tabela 4) a sinterização entre as partículas, gerando contatos de sinterização ferro-ferro, deveria ser maior e deveria levar a maior retração da amostra em sinterização. No entanto, isto não se verifica, ou seja, a retração é menor do que em 1030 °C, como pode ser

visto na Figura 5.15. A substancialmente menor perda de massa nesta temperatura tem como consequência uma menor sinterização porque a presença da fase *space holder* em grande quantidade atrapalha a retração da amostra em sinterização. Além disso, a baixa cinética de perda de massa nesta temperatura mostra que a redução não é efetiva, ou seja, o percentual do óxido ainda é muito elevado. Assim, como a quantidade de ferro resultante da redução ainda é pequena, o resultado do transporte de massa por autodifusão nesta fase também não é expressivo.

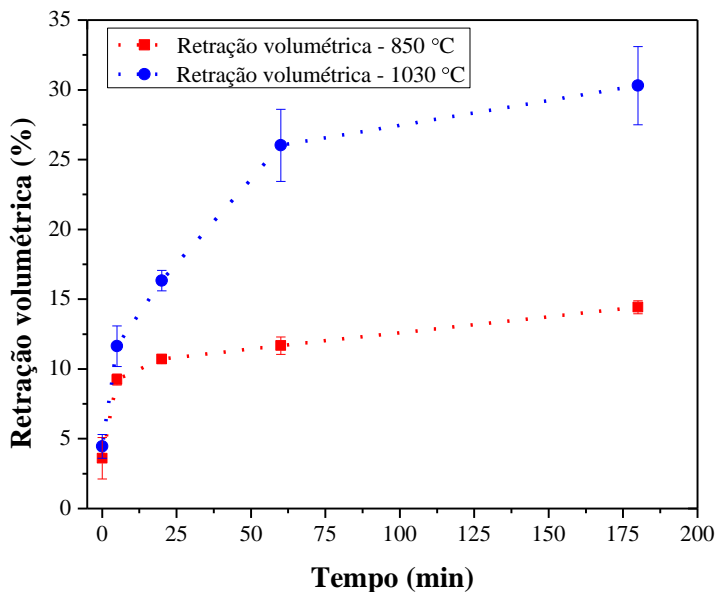


Figura 5.15 - Retração volumétrica em função do tempo de tratamento térmico

Tabela 4 - Coeficientes de difusão nas diferentes temperaturas estudadas [33]

Sistema	Temperatura (° C)	Coefficiente de difusão (m ² /s)
Fe – Fe α	850	$6,02 \times 10^{-16}$
Fe – Fe γ	1030	$1,97 \times 10^{-16}$
Fe α - O	850	$1,02 \times 10^{-10}$
Fe γ - O	1030	$0,94 \times 10^{-10}$

A Figura 5.16(a) mostra esquematicamente a evolução da redução e a formação de contatos de sinterização (*necks*) ferro-ferro e a Figura 5.16(b) mostra a sinterização ocorrida nas camadas metálica resultantes do processo de redução, bem como, resíduos de óxidos no interior de partículas em redução (partículas de óxido de ferro utilizadas como matéria prima na mistura).

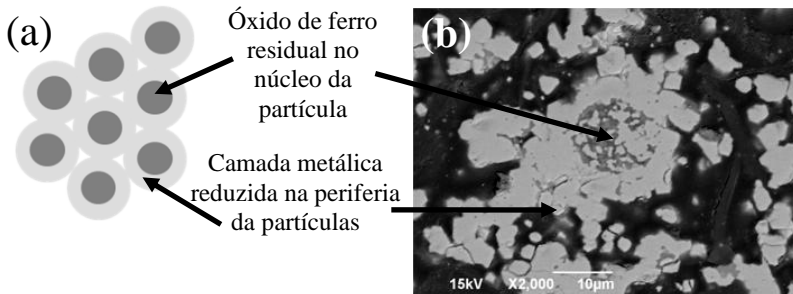


Figura 5.16 - Evolução da redução e sinterização em 850 °C. a) Modelo esquemático; (b) Imagem obtida por MEV mostrando resíduos do óxido.

O coeficiente de difusão do oxigênio dentro da camada metálica já reduzida também interfere na cinética de redução, pois este necessita difundir até a superfície da partícula em redução para reagir com o agente redutor. A Figura 5.17 mostra, esquematicamente, o caminho de difusão do oxigênio e a Tabela 4 apresenta os valores dos coeficientes de difusão do oxigênio na rede cristalina do ferro nas temperaturas utilizadas nos ensaios.

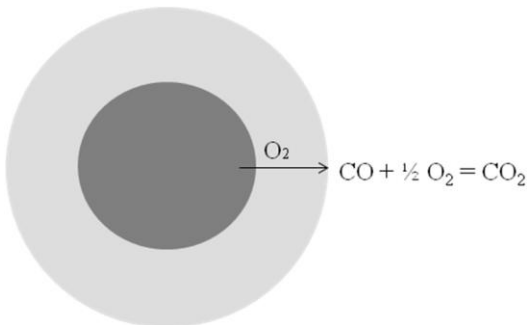


Figura 5.17 - Modelo esquemático do processo de redução da partícula de óxido de ferro

A Figura 5.18 apresenta a estrutura resultante da matriz após redução em duas temperaturas distintas: 850 °C (Fig. 5.18(a)) e 1030 °C (Fig. 5.18(b)). Quando reduzido em 850 °C (Fig. 5.18(a)) a matriz apresenta uma estrutura mais refinada do que em 1030 °C (Fig. 5.18(b)). Em ambas as temperaturas de tratamento estudadas, ainda é possível verificar a presença de grafita residual, conforme evidenciado nas Figuras 5.19 (a) e (b).

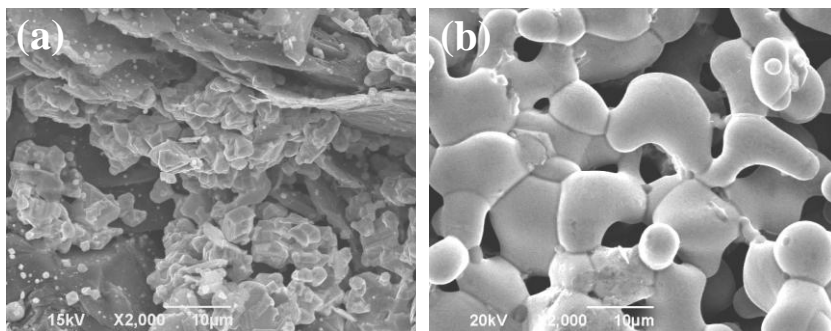


Figura 5.18 - Estrutura porosa formada quando da redução do óxido de ferro simultaneamente à remoção da grafita (auto-redução): (a) 850 °C; (c) 1030 °C

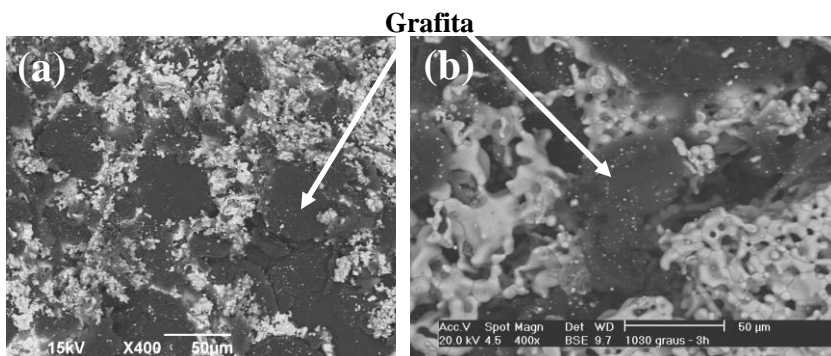


Figura 5.19 - Imagens das superfícies de fratura de amostras sinterizadas em 850 °C e 1030 °C com fluxo de 5% H₂/95% Ar, tempo de 180 minutos de patamar; (a) 850 °C e (b) 1030 °C

A presença de grafita residual na microestrutura pode ser explicada pelos mecanismos de reação de Boudouard. Como o óxido e o carbono estão em contato, forma-se CO através da reação direta, e o CO passa a reagir com novamente com o óxido de ferro formando o dióxido

de carbono (CO_2). O CO_2 difunde de volta oxidando o carbono e gerando mais emissões de CO , de acordo com a reação de Boudouard. A Figura 5.20 mostra que a taxa de formação de CO_2 é maior do que de CO em especial no início da reação e em seguida desacelera. Em função disso, a oxidação do carbono é consideravelmente mais lenta do que a redução do óxido de ferro [34].

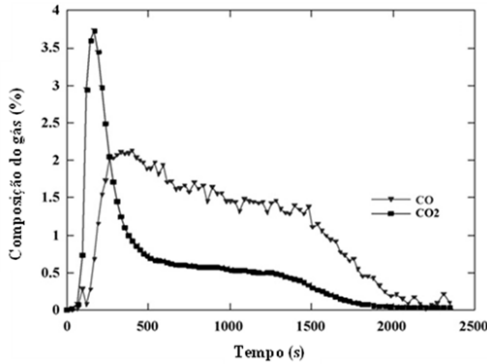


Figura 5.20 - Variação na composição do gás (CO e CO_2) em função do tempo [34]

Como já citado anteriormente, outro fenômeno que interfere no processo de oxidação da grafita é a sinterização das partículas na camada externa metálica já reduzida, dificultando assim a troca/renovação das fases gasosas. Deve-se observar ainda, que a presença de partículas de grafita (fase *space holder*) residual tem como resultado um menor grau de intercomunicação da estrutura porosa (fase “vazia”). Além disso, a presença da grafita atrapalha a evolução da sinterização do material, conforme já observado na Figura 5.15.

Durante a sinterização das amostras, átomos de carbono também são dissolvidos na matriz ferrosa como pode ser visualizado na Figura 5.21, formando uma estrutura predominantemente perlítica, com lamelas de cementita muito finas na perlita.

Tabela 5 - Coeficientes de difusão nas diferentes temperaturas estudadas [32]

Sistema	Temperatura (° C)	Coefficiente de difusão (m^2/s)
C – Fe α	850	$1,17 \times 10^{-10}$
C – Fe γ	1030	$2,66 \times 10^{-11}$

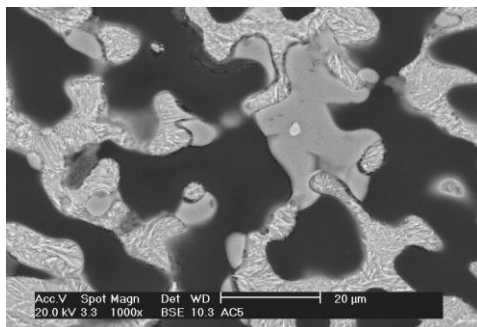


Figura 5.21 - Amostra preparada por metalografia. Ataque com nital 2% - 1030 °C

5.3 FLEXIBILIDADE DE MANIPULAÇÃO DA POROSIDADE SECUNDÁRIA NA ESTRUTURA VIA UTILIZAÇÃO DE GRAFITA COMO FASE DE SACRIFÍCIO

O tamanho e a forma dos poros secundários são controláveis pelas características da fase *space holder*. Como apresentado anteriormente no Capítulo 3 (seção 3.3), o uso de grafita como fase formadora dos poros secundários no material permite a manipulação da estrutura porosa não só pelas características iniciais das partículas ou fibras de grafita adicionadas, mas também pela sua elevada facilidade de modificação do formato por cisalhamento devido ao fato de possuir tensão de cisalhamento muito baixa (sólido lamelar). Assim sendo, foi realizado um estudo experimental específico visando explorar esta propriedade para a obtenção de estruturas porosas particulares. O estudo envolveu 3 situações distintas no que diz respeito à grafita adicionada à mistura de pós: 1) adição de partículas de grafita grosseira sem tratamento adicional, permitindo amplo cisalhamento durante o processamento; 2) adição de grânulos obtidos pela granulação de pó fino de grafita misturado com polímero aglutinante e, 3) adição de partículas de grafita recobertas por um filme de polímero para evitar o cisalhamento. Os resultados são apresentados a seguir, nesta mesma ordem.

5.3.1 Utilização de partículas de grafita sem tratamento adicional

Na Figura 5.22 observa-se a forma e o tamanho dos poros secundários resultantes quando permitido o cisalhamento da grafita em função da homogeneização mecânica dos pós no misturador. Como pode ser observado, os poros são irregulares e se caracterizam pelo formato alongados e achatado, apresentando um d_{50} de 29 μm no sentido do comprimento e 6 μm de largura (Figura 5.23). Este formato dos poros secundários é consequência do acentuado espalhamento na forma de lamelas, da fase *space holder* em função do cisalhamento durante o processamento, conforme já comentado anteriormente.

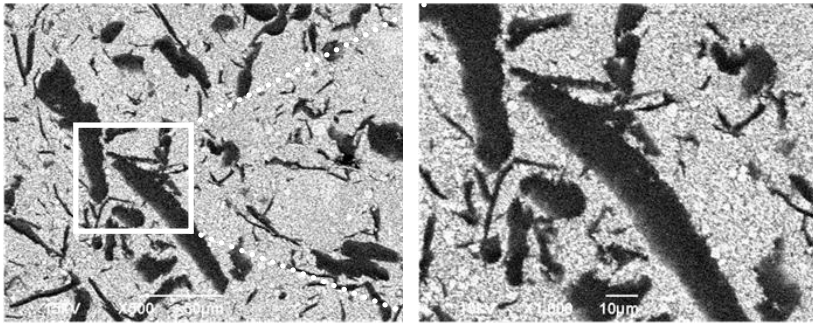


Figura 5.22 - Microestrutura da amostra porosa contendo 34% em volume da space holder (fase escura são os poros)

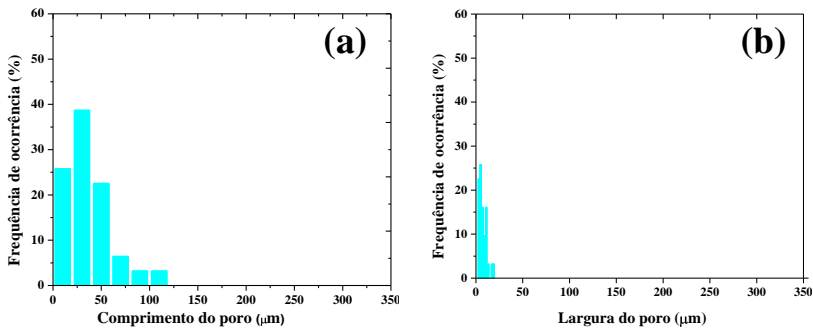


Figura 5.23 - Distribuição de tamanho dos poros. a) comprimento; b) largura

5.3.2 Utilização de grânulos de grafita preparados pela aglutinação com polímero.

No presente item são apresentados resultados obtidos quando da adição de grânulos de grafita como *space holder*. Os grânulos foram preparados pela granulação de uma mistura de pó fino de grafita (tamanho médio de 5 μm) com polímero aglutinante. A Figura 5.24 mostra a estrutura porosa obtida após a eliminação da fase *space holder* misturada ao pó de óxido de ferro na forma de grânulos de grafita preparados pela mistura de pó de grafita + 3 % em peso de álcool polivinílico (PVA). A quantidade de grânulos adicionados ao pó de óxido de ferro foi de 42 % (% volumétrico) e homogeneizado durante 20 minutos no misturador. A amostra apresenta poros ovalados, com $d_{50} = 144 \mu\text{m}$ no sentido comprimento e $d_{50} = 76 \mu\text{m}$ quando medido no sentido da largura. Estes valores são substancialmente maiores do que aqueles encontrados nos experimentos descritos no item 5.3.1. Na curva de distribuição de tamanho de poros (Fig. 5.25), observa-se que a distribuição se torna mais larga com a adição do polímero.

A técnica de adição de grânulos provou ser eficaz quanto a manter a forma do poro, pois evita o cisalhamento da grafita devido a presença do polímero no grânulo, mas provocou o aparecimento de trincas ao redor dos grânulos conforme pode ser observado na Figura 5.24.

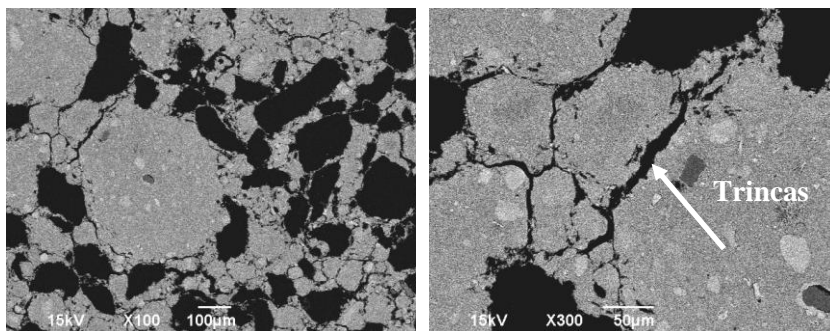


Figura 5.24 - Trincas originadas no volume do material sinterizado quando do uso de grânulos preparados pela mistura de pó de grafita com polímero aglutinante.

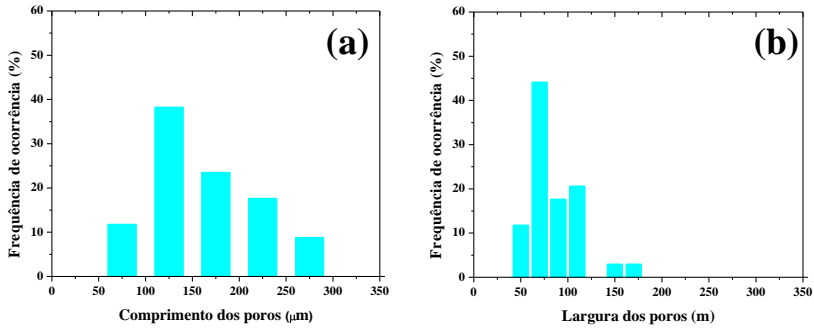


Figura 5.25 - Distribuição de tamanho dos poros gerados pela adição de grânulos como *space holder*: a) comprimento; b) largura

A Figura 5.26 mostra que já existem trincas mesmo antes da sinterização das amostras, ou seja, no compactado verde. Este fato evidencia que as trincas ocorrem durante a compactação das amostras aparecem devido à diferença no módulo de elasticidade dos distintos materiais que fazem parte do conjunto, com destaque para a fase polimérica utilizada, que possui módulo de elasticidade substancialmente menor. Durante a etapa de compactação, como o polímero apresenta valor do módulo de elasticidade menor que a fase cerâmica (óxido de ferro), maior será sua deformação elástica e maior sua relaxação elástica quando a carga é liberada. Isso acarreta a formação de trincas ao redor dos grânulos. Estas trincas são aumentadas durante a sinterização devido ao crescimento dos contatos entre as partículas, e retração decorrente.

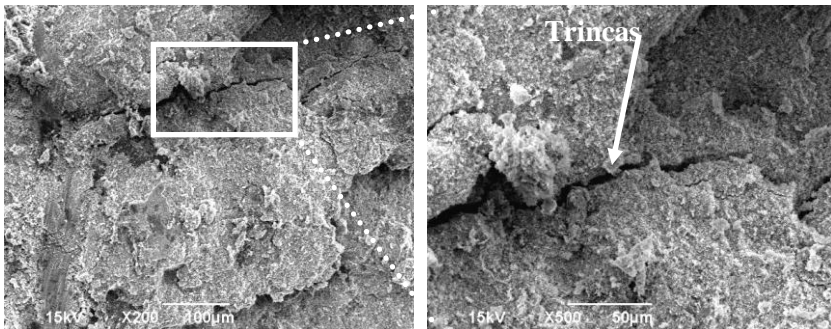


Figura 5.26 – Imagem do corpo de prova antes da sinterização, evidenciando a presença de trincas.

Considerando os resultados apresentados nas Figuras 5.24 e 5.26, parece adequado reduzir o percentual de polímero utilizado na preparação dos grânulos, visando diminuir a formação de trincas. Assim, foram preparados grânulos com teores menores de polímero. Foi utilizado o PVA e os teores utilizados foram: 1, 1,5 e 2%. Novas amostras foram produzidas adicionando 42 % em volume destes grânulos. As Figuras 5.27(a), 5.27(b) e 5.27(c) mostram a microestrutura dos materiais porosos obtidos após a sinterização. Percebe-se que o problema da formação de trincas não foi solucionado, embora a quantidade e o tamanho das trincas tenha diminuído.

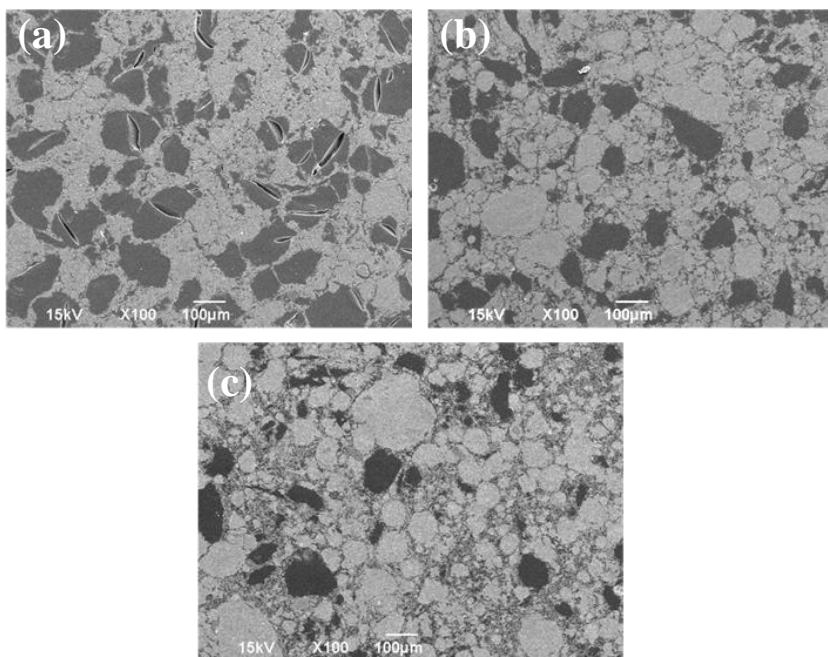


Figura 5.27 - Microestrutura e porosidade obtidas nas amostras produzidas com grânulos contendo menores teores de polímero: (a) 2 % em peso; (b) 1,5 % em peso; (c) 1 % em peso (fase escura são os poros)

Conforme pode ser observado na Figura 5.27 nas amostras contendo partículas de grafita granuladas com 2 % em peso de PVA, o polímero ainda foi suficiente para evitar o cisalhamento dos grânulos, mantendo o formato dos poros. Já com concentrações mais baixas como

1 e 1,5 % em peso o formato dos poros secundários resultantes não coincide com o formato original dos grânulos adicionados, evidenciando que o cisalhamento não foi evitado (Figura 5.28)

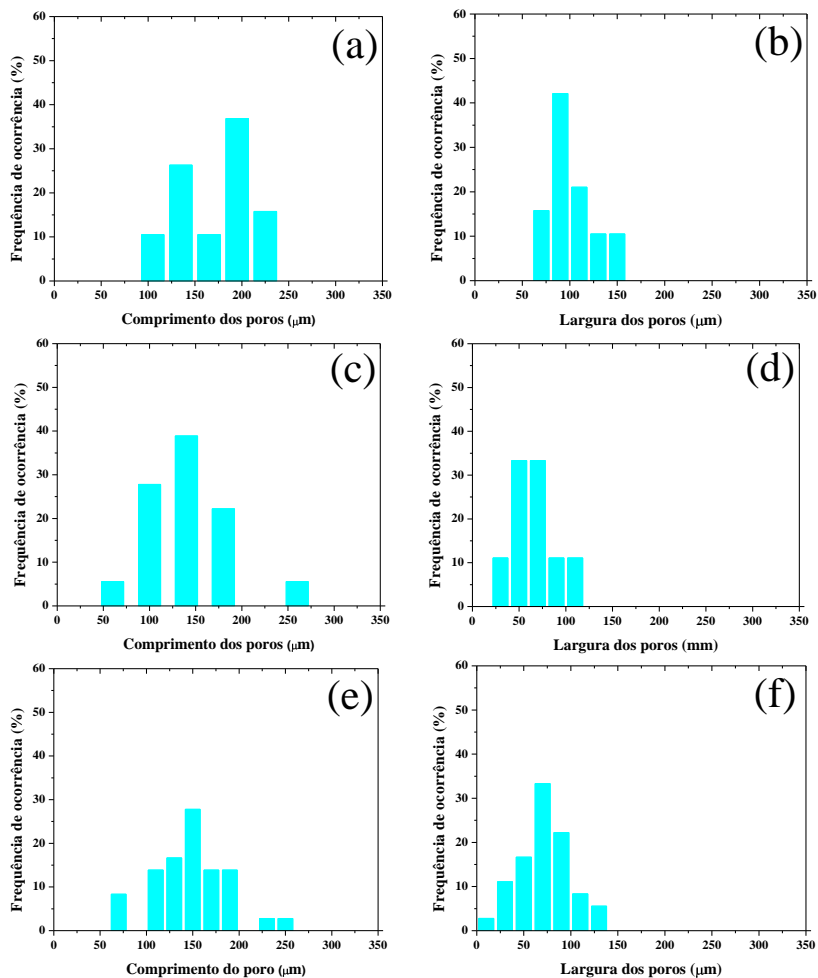


Figura 5.28 - Distribuição de tamanho dos poros gerados pela adição de grânulos como *space holder*; 2% PVA: (a) comprimento e (b) largura; 1,5% PVA: (c) comprimento e (d) largura; 1% PVA: (e) comprimento e (f) largura

Na Figura 5.29, é apresentado o efeito da adição de polímero na granulação das partículas de grafita (*space holder*) sobre o fator de

forma e o fator de alongamento dos poros. O fator de forma (quanto maior o fator de forma do poro mais arredondado ele será, sendo 1 para uma esfera perfeita) aumenta com a elevação do teor de polímero adicionado. No entanto, com o percentual de 3 % em peso de polímero, o resultado não está conforme esperado, considerando que o fator de forma deveria aumentar com o aumento da quantidade de PVA.

O fator de alongamento dos poros também aumenta com a elevação do teor de polímero, sendo que com 3 % pode-se verificar o mesmo comportamento apresentando na curva de fator de forma, conforme Figura 5.29. A concentração de 2 % em peso apresenta a menor razão entre o comprimento a largura sendo, portanto, a microestrutura que exhibe poros menos alongados.

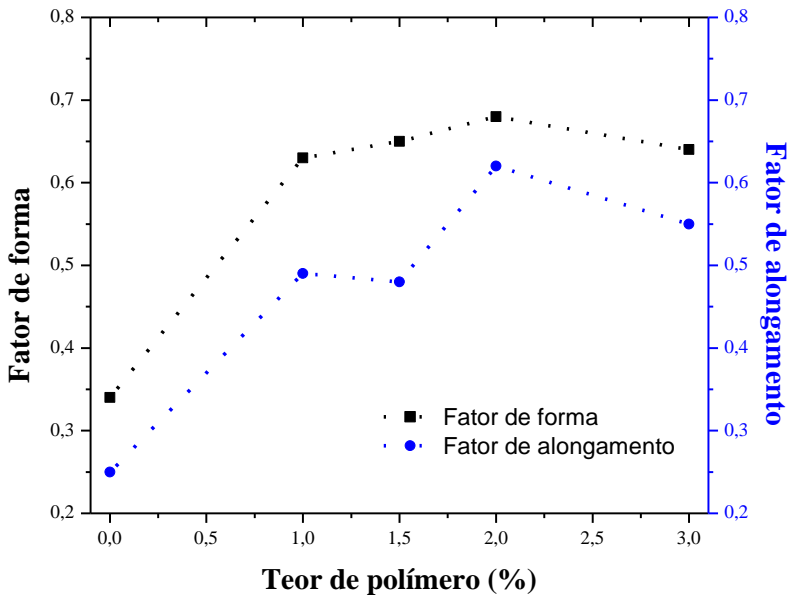


Figura 5.29 - Efeito da quantidade de polímero na granulação das partículas de grafita sobre o fator de forma e fator de alongamento dos poros

A quantidade de fase *space holder* adicionada para formação dos poros secundários também influencia na microestrutura das amostras. Na Figura 5.30 são apresentadas as microestruturas das amostras preparadas com distintos teores de grânulos de grafita, 26

vol% e 42 % vol. Os grânulos foram preparados pela granulação do pó de grafita com 3 % em peso de PVA.

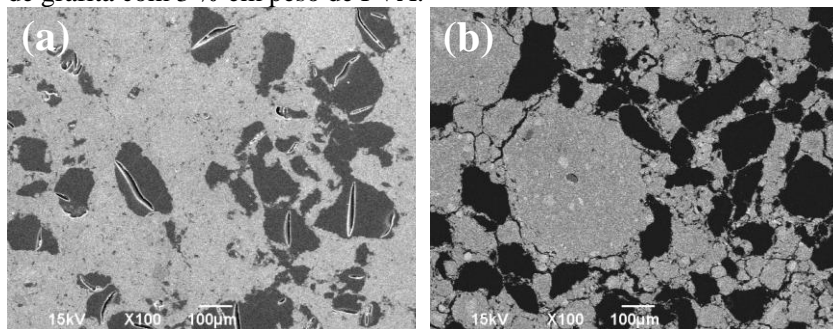


Figura 5.30 - Microestrutura obtida quando da utilização de distintos percentuais volumétricos de grânulos de grafita. (a) 26 vol%; (b) 42 vol% (fase escura são os poros)

Verifica-se que a amostra que contém apenas 26 vol% de grânulos não apresentou as trincas típicas decorrentes da etapa de compactação, em função do menor quantidade de polímero presente no volume da amostra.

A eficiência na modificação das partículas de grafita sobre a redução do cisalhamento depende entre outros fatores do tipo de polímero utilizado. Como descrito no item 4.2 foram testados dois tipos de polímero, o álcool polivinílico (PVA) e o hidroximetil celulose (MHEC), com concentração de 2 % em peso Os resultados são apresentados na Figura 5.31. As amostras preparadas com o polímero MHEC apresentam uma maior quantidade de trincas decorrentes do processo de compactação que as preparadas com o PVA. Isso pode estar ocorrendo devido a baixa recuperação elástica do MHEC, pois esse polímero forma um filme mais rígido que o PVA, devido entre outros fatores, a sua estrutura química mais complexa.

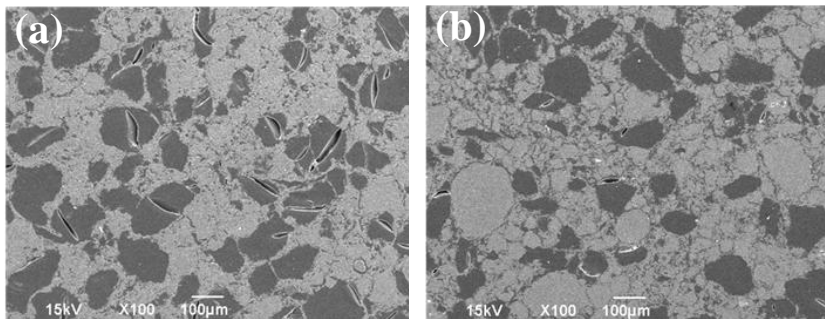


Figura 5.31 - Microestrutura e porosidade obtidas nas amostras produzidas com grânulos de grafita granulados com: (a) PVA; (b) MHEC (fase escura são os poros)

5.3.3 Utilização de partículas de grafita revestidas por um filme de polímero

Outra forma de diminuir a tendência das partículas de grafita ao espalhamento através de cisalhamento durante o processamento da mistura de pós é revestir as mesmas com um polímero. Isto permite obter poros secundários no espaço ocupado pela grafita, quando esta é removida, com formato regular, de acordo com o formato original das partículas de grafita revestidas adicionadas a mistura.

Para estudar a eficiência deste artifício na estrutura porosa obtida no material após sinterização, foram utilizadas partículas de grafita com $d_{50} = 125 \mu\text{m}$ e estas foram recobertas por um filme de PVA, utilizando teores de 0,5; 1 e 1,5 % em peso do polímero. A grafita revestida foi adicionada em um teor de 42% em volume com o pó de óxido de ferro utilizado como matriz no presente trabalho experimental. A Figura 5.32 mostra os resultados obtidos após a sinterização das amostras produzidas por compactação da mistura. Conforme pode ser visto, as amostras produzidas com partículas de grafita recobertas com PVA não apresentaram trincas na microestrutura após a sua compactação e sinterização (Fig. 5.32) com nenhuma das quantidades relativas de PVA utilizadas na cobertura das partículas de grafita. Assim, esta forma de proteção das partículas de grafita por um filme de polímero mostrou-se efetiva em evitar a formação de trincas. No entanto, dentro da faixa utilizado, apenas com o teor de 1,5% de PVA foi possível reduzir efetivamente o cisalhamento da grafita durante as etapas de processamento das amostras, fato que se torna visível ao

analisar o formato dos poros secundários resultantes no material nas imagens apresentadas na Figura 5.32.

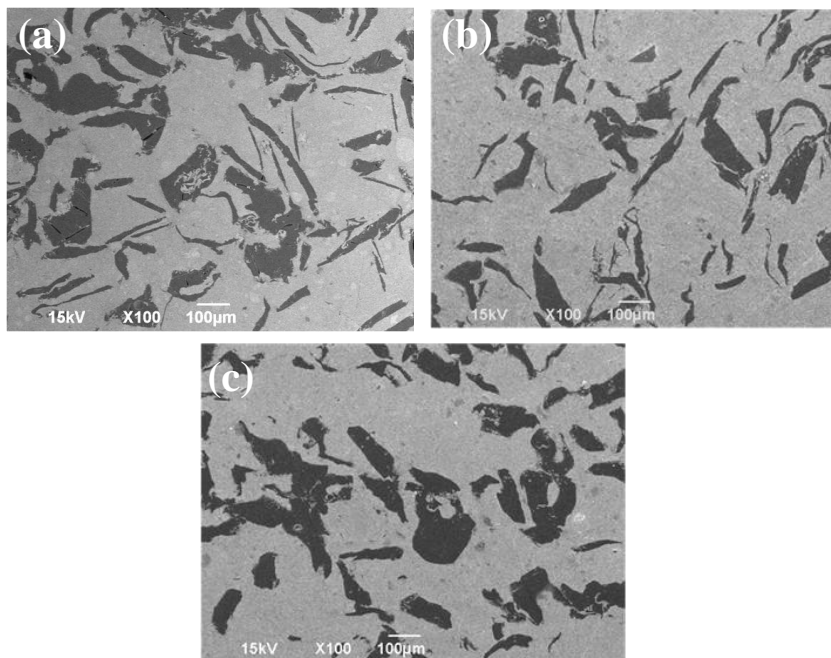


Figura 5.32 - Porosidade secundária obtida na amostra utilizando como fase de sacrifício a grafita ($d_{50} = 125 \mu\text{m}$) recoberta com um filme polimérico contendo: (a) 0,5 % em peso; (b) 1 % em peso; (c) 1,5 % em peso (fase escura são os poros)

Valores numéricos de medidas relacionadas ao tamanho e formato dos poros são apresentados nas Figuras de 5.33 e 5.34.

A Figura 5.33 mostra os valores medidos quando se toma como critério para a determinação da eficiência do filme de polímero na proteção contra o cisalhamento o fator de forma dos poros secundários resultantes no material. Conforme pode ser visto na Figura 5.33, o fator de forma após a remoção da fase de sacrifício (grafita revestida com polímero) melhora a medida que é aumentado o teor de PVA, ou seja, a medida que é aumentada a espessura do filme de PVA resultante nas partículas de grafita. O mesmo ocorre com o fator de alongamento. Considerando o caso particular do presente trabalho, onde a fase de sacrifício que forma os poros secundários é um sólido lamelar (no caso a

grafita) que tende a mudar seu formato por cisalhamento durante o processamento da mistura e a compactação das amostras, o fator de forma e o fator de alongamento fornecem informações complementares entre si. Enquanto a diminuição do fator de alongamento é desejável, pois significa que houve crescimento do comprimento dos canais porosos, a diminuição do fator de forma é indesejável, pois significa que houve maior cisalhamento resultando em um achatamento dos poros e a conseqüente formação de lamelas entre as partículas da matriz. Este efeito diminui o grau de continuidade da matriz e em decorrência prejudica a resistência mecânica do corpo poroso que já é baixa ao natural em função do elevado percentual volumétrico de poros (% volumétrico de espaço vazio presente no material).

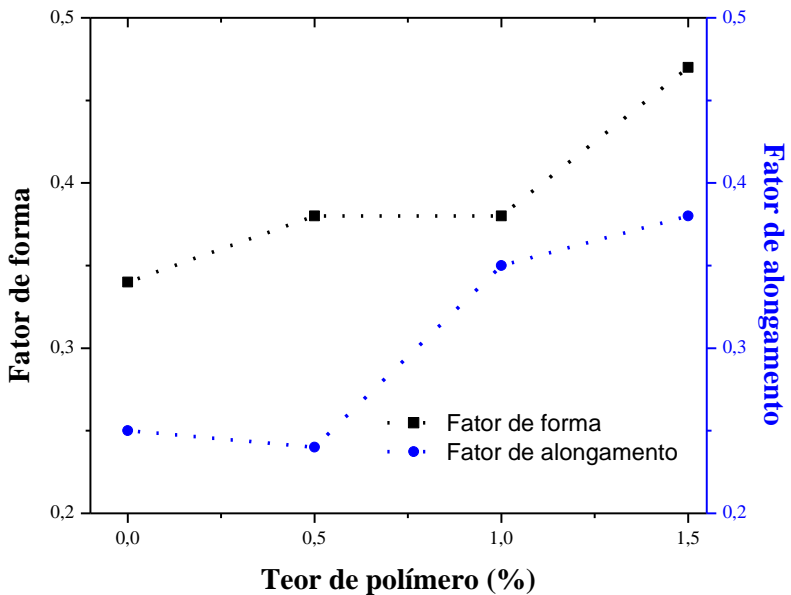


Figura 5.33 - Efeito do teor de polímero sobre o fator de forma e fator de alongamento das amostras

Na Figura 5.34 são apresentados os valores quantitativos da distribuição de tamanho dos poros secundários das amostras produzidas com distintos teores de polímero recobrimo as partículas de grafita. As amostras produzidas com 1,5 % apresentam uma distribuição de tamanho da dimensão definida como largura média mais ampla do que

as amostras com 0,5 e 1% de polímero, no caso variando entre 25 e 140 μm . Isto significa que o cisalhamento foi restringido, sendo que muitas partículas parecem ter mantido seu formato original, enquanto que outras tiveram um cisalhamento, mas, menos pronunciado do que na ausência do filme ou na presença de filme mais fino, como é o caso de quando se utilizou um percentual menor (0,5 e 1,0 %).

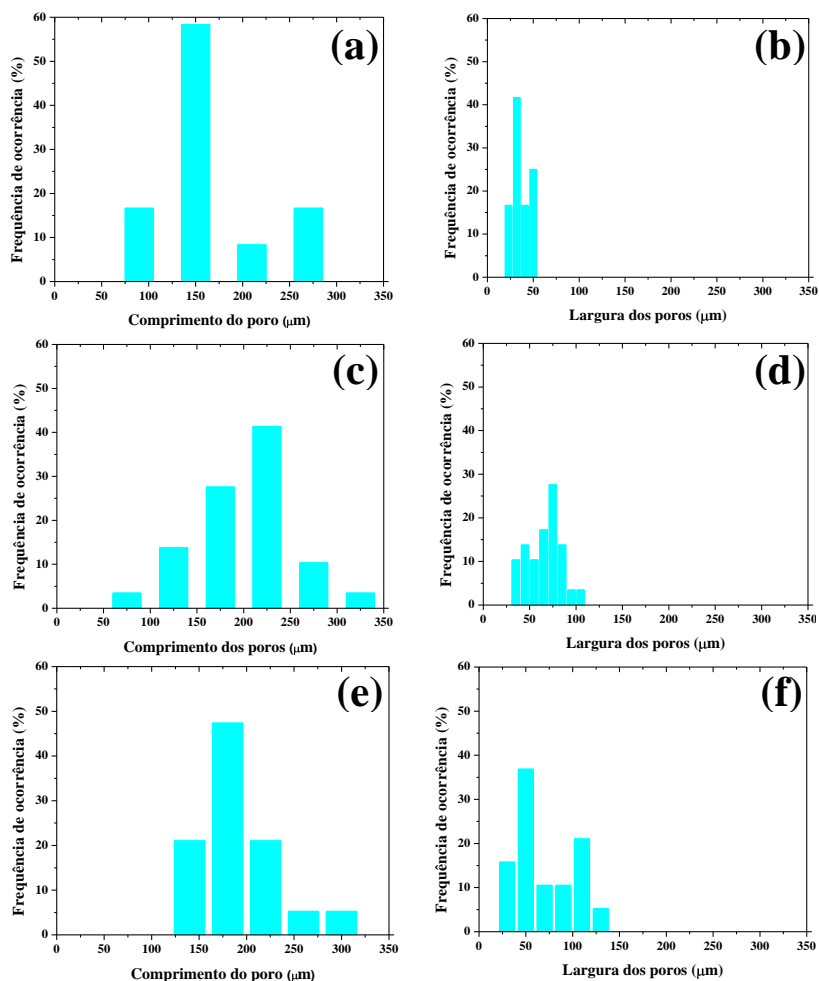
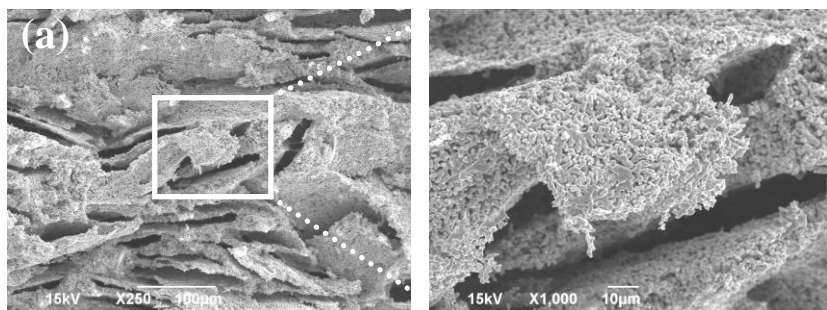


Figura 5.34 - Distribuição de tamanho dos poros gerados pela adição de partículas recobertas com polímero como *space holder*; 0,5% PVA: (a) comprimento e (b) largura; 1% PVA: (c) comprimento e (d) largura; 1,5% PVA: (e) comprimento e (f) largura

As amostras produzidas com menor quantidade de polímero apresentam distribuição mais estreita variando entre 25 e 50 μm para concentração de 0,5 % e de 25 a 110 μm para concentração de 1% de PVA. Estes resultados mostram nitidamente que quanto maior a quantidade de polímero utilizado para produzir o recobrimento, ou seja, quanto maior a espessura do filme, maior a restrição ao cisalhamento imposto as partículas de grafita, de acordo com o esperado quando da proposição do uso de recobrimento da grafita com um filme polimérico.

5.3.4 Influência da temperatura de redução sobre a microestrutura do corpo poroso resultante

Para avaliar a influência da temperatura utilizada para a redução do esqueleto óxido formado no tratamento térmico de remoção do material de sacrifício sobre a porosidade secundária (tamanho e fator de forma dos poros) foram utilizadas amostras contendo 42 vol% de grafita recoberta com 1,5 % em peso de PVA. Para este estudo foram reduzidas amostras nas temperaturas de 850, 900, 950, 1050 e 1100 $^{\circ}\text{C}$. O tempo de tratamento de redução isotérmica foi de 60 minutos e o gás de redução foi o hidrogênio. O aquecimento das amostras (esqueleto poroso cerâmico formado por Fe_2O_3) foi realizado sob fluxo de gás neutro (argônio) e ao atingir a temperatura desejada, o fluxo de gás foi alterado para hidrogênio. As imagens da Figura 5.35 mostram a microestrutura dos corpos porosos obtidos em função da temperatura de redução. Conforme esperado, as amostras apresentam microestruturas diferenciadas em relação ao tamanho e formato dos poros.



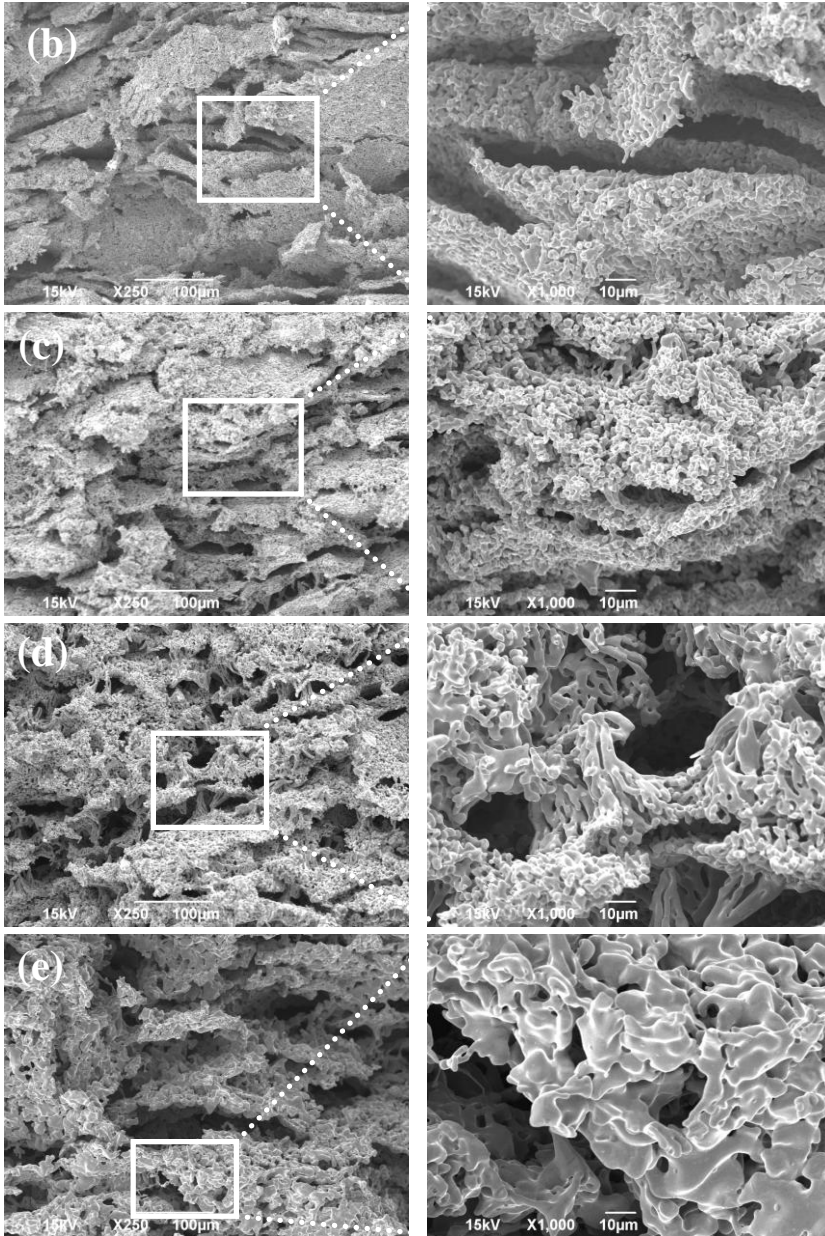


Figura 5.35 - Imagens mostrando a microestrutura formada em função da temperatura de redução: (a) 850 °C; (b) 900 °C; (c) 950 °C; (d) 1050 °C; (e) 1100 °C

Assim sendo, foi medido o fator de forma dos poros das amostras obtidas em cada temperatura de redução. Os resultados são apresentados na Figura 5.36.

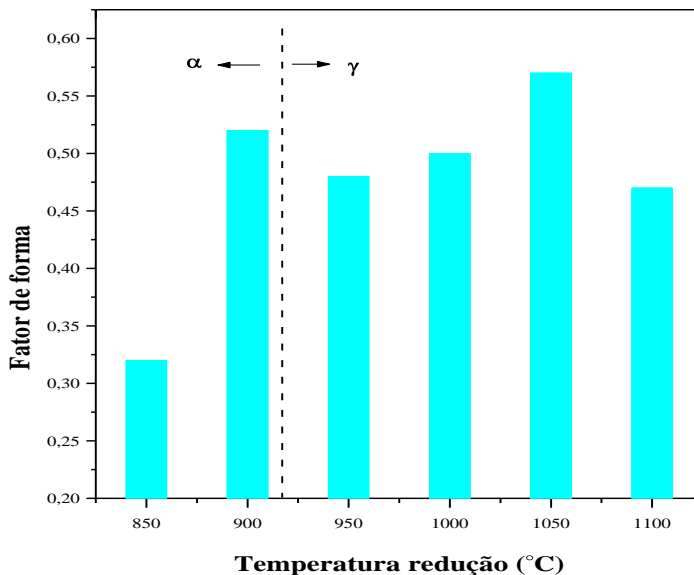


Figura 5.36 - Influência da temperatura de redução sobre o fator de forma dos poros secundários

Durante o tratamento de redução, conforme esperado, ocorre uma diminuição do volume poroso em função da retração por sinterização e esta cresce a medida que a temperatura de redução é aumentada. Além da redução do volume poroso total (% volumétrico ocupado pelos poros), ocorre o crescimento do tamanho dos poros por coalescimento e o crescimento dos contatos de sinterização, com decorrente aumento do tamanho dos segmentos de continuidade de matéria e redução da porosidade no interior da fase sólida (diminuição da porosidade primária entre as partículas da matriz). A Figura 5.37 mostra a variação da porosidade em função da temperatura de redução. Observa-se que a porosidade diminui a medida que aumenta a temperatura de redução, pois aumenta cinética de transporte de matéria para o crescimento dos contatos por sinterização. No entanto, logo acima da temperatura de transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ do ferro, a cinética de retração sofre uma brusca diminuição, voltando a crescer

gradativamente na fase γ a medida que a temperatura de redução continua crescendo. No entanto, a redução em temperatura de 1000 °C ou superior resultou em amostras defeituosas devido à formação de bolhas no seu interior, possivelmente resultantes da formação em taxa muito elevada de produtos gasosos decorrentes da redução, gerando tensões no interior da amostra, resultando em instabilidade dimensional.

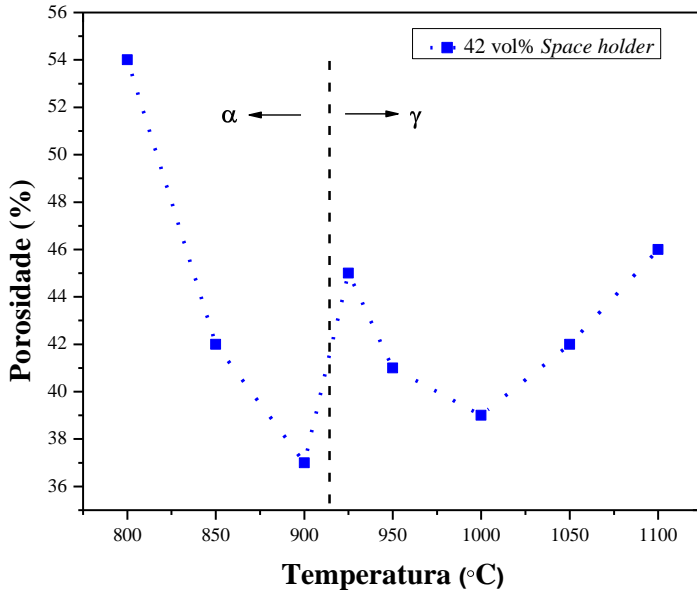


Figura 5.37 - Efeito da temperatura de redução sobre a porosidade das amostras

5.4 RESISTÊNCIA DOS COMPONENTES A RUPTURA POR COMPRESSÃO RADIAL

Com as informações obtidas no estudo da influência dos parâmetros de processamento relevantes para a obtenção da estrutura porosa funcional e da microestrutura da fase sólida (esqueleto) do material poroso é possível controlar, dentro de certos limites, as características dos poros como o seu tamanho e formato. Materiais porosos com elevada porosidade secundária, apresentando elevada parcela de poros interconectados, podem ser obtidos por este esse método, ou seja, utilizando uma fase de sacrifício (*space holder*). No entanto, na prática é necessário produzir componentes isentos de

defeitos e com resistência mecânica suficiente para aplicação na engenharia. Assim, esta foi avaliada tanto em amostras no estado verde quanto no estado sinterizado em corpos de prova preparados especificamente para este fim, utilizando o teste de resistência a ruptura por compressão radial, ou seja, o ensaio chamado de *Brazilian Test* [35].

A Figura 5.38 apresenta os valores de resistência a ruptura por compressão radial de amostras no estado verde, ou seja, após a sua extração da matriz de compactação, em função do teor de ligante orgânico adicionado a mistura de pós (pó do óxido + grafita). No presente estudo, como o pó de Fe_2O_3 utilizado para compor a matriz possui tamanho de partícula muito pequeno (tamanho médio de $0,5 \mu\text{m}$) foi necessário granular a mistura. Desta forma, o ligante orgânico foi adicionado a mistura de pós antes do processo de granulação. A compactação das amostras foi realizada em matriz uniaxial de duplo efeito, com uma pressão de compactação de 80 MPa.

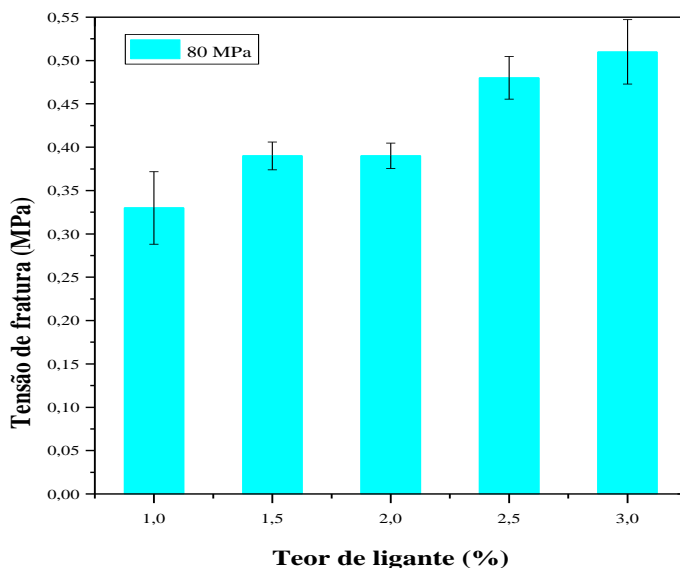


Figura 5.38 - Efeito da quantidade de ligante orgânico adicionado a mistura de pós na tensão de ruptura das amostras no estado verde.

A função do ligante orgânico é conferir resistência a verde suficiente ao componente para a sua extração da matriz de compactação e para o seu manuseio até a sinterização. Conforme pode ser observado

nos resultados apresentados na Figura 5.38, a resistência à ruptura por compressão radial cresce a medida que o percentual de ligante orgânico é aumentado.

A Figura 5.39 apresenta resultados de medidas de resistência à ruptura por compressão radial em amostras produzidas pela remoção da fase de sacrifício ao ar, seguindo-se um tratamento termoquímico de redução do esqueleto poroso cerâmico em atmosfera de hidrogênio. Os valores foram plotados em função da temperatura de redução utilizada, pois esta exerce grande influência na microestrutura formada no corpo poroso, conforme descrito no item 5.1.2.

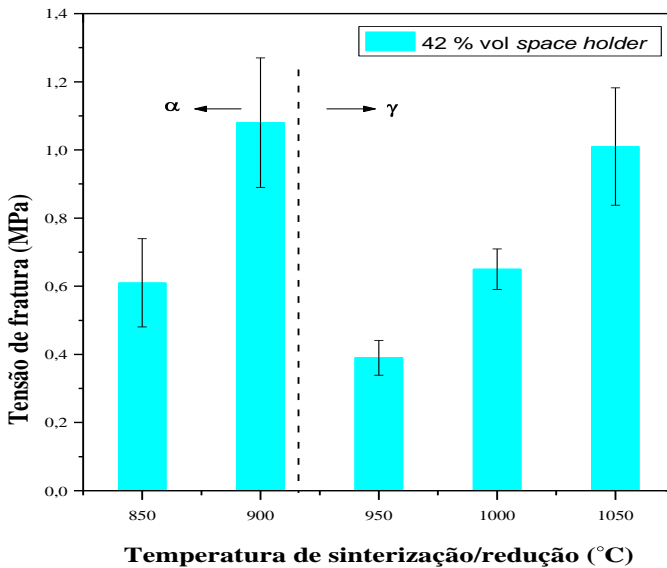


Figura 5.39 - Resistência a ruptura por compressão radial dos componentes porosos em função da temperatura de redução

Na Figura 5.39 pode ser observado que a resistência a ruptura por compressão radial cresce com a temperatura de redução do material. No entanto, devido ao maior coeficiente de autodifusão do ferro na fase α do que na fase γ , os valores de resistência são maiores logo abaixo da temperatura de transformação do que logo acima desta, ou seja, na fase γ do ferro. Isto demonstra que a resistência é consequência da formação de contatos de sinterização entre as partículas na fase metálica a medida que esta surge por redução do óxido de ferro que lhe dá origem.

6. SÍNTESE E DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de uma rota de processamento específica para a fabricação de um corpo poroso de baixo custo, projetado para a absorção acústica. O material poroso em desenvolvimento tem como função de engenharia reduzir o nível de ruído pela absorção do som nos canais porosos do material, convertendo a energia da onda sonora em calor pela destruição da onda via processo de interferência destrutiva.

Vários métodos alternativos de processamento para a produção de materiais porosos têm sido propostos ao longo dos anos. No entanto, para a maioria das aplicações, os componentes porosos devem ter baixo custo e produzidos em grandes séries. Isto demanda um processo econômico e de alta produtividade e a utilização de matéria prima também de 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 no material não é possível de ser alcançada apenas por ajuste dos parâmetros do processo de fabricação a partir do pó, como pressão de compactação, tempo e temperatura de sinterização. Para obter o elevado percentual de porosidade secundária interconectada e aberta é necessário adicionar uma fase sacrifício. Assim, no presente trabalho de desenvolvimento partiu-se de uma mistura de pó de óxido de ferro + pó de grafita (fase de sacrifício). O óxido de ferro possui função de formar a matriz do material poroso após sua redução para o metal e, a grafita (fase de sacrifício) possui a função de *space holder*, ou seja, deve formar os poros secundários após sua remoção. Essa fase de sacrifício é removida gradativamente durante o tratamento térmico de sinterização, resultando em poros secundários onde havia a fase sacrifício (o carbono), enquanto a fase matriz forma o esqueleto do corpo poroso.

O controle dos parâmetros de processamento como a quantidade de partículas da fase removível (*space holder*), seu tamanho e seu formato, a pressão de compactação, a temperatura e o tempo de sinterização são de fundamental importância para se obter componentes ferrosos com a estrutura porosa adequada para a função de engenharia (no caso absorção de ruído). Além disso, o componente necessita de resistência mecânica suficiente para a sua aplicação específica e esta decorre da combinação adequada dos parâmetros de processamento e da composição do material.

A grafita utilizada como fase sacrifício para formar os poros secundários é um sólido lamelar que cisalha facilmente durante o processamento, principalmente na etapa de homogeneização mecânica da mistura dos pós e na conformação das peças (compactação), resultando em lamelas de grafita entre as partículas do pó. Esta vantagem, advinda do fato de a fase sacrifício utilizada, ou seja, a grafita, ser um sólido lamelar e permitir manipular, a distribuição e o formato dos poros resultantes por cisalhamento desta fase, foi utilizada de forma inédita no desenvolvimento do presente trabalho. Assim como, estudos mostraram que o recobrimento das partículas com um polímero que possui propriedade de formar filme, ajuda na redução do cisalhamento, também foi usado de forma inédita no trabalho.

Para a redução da matriz e remoção da fase *space holder* foram estudadas duas metodologias:

- 1) Remoção da grafita e sinterização ao ar, seguida de redução do esqueleto cerâmico em fase gasosa
- 2) Sinterização com remoção da fase sacrifício e concomitante à redução, ou seja, processamento térmico em uma única etapa

O tratamento térmico de sinterização ao ar mostrou-se mais eficiente na remoção das partículas de grafita, removendo 100 % do total adicionado, e deixando “vazios”, ou seja, os poros secundários e uma matriz sólida contínua (esqueleto poroso cerâmico). No processamento térmico ao ar é possível remover toda a fase *space holder* mesmo quando esta está presente em elevados percentuais volumétricos, o que permite uma maior flexibilidade para ajustar a porosidade final do material.

O uso dessa técnica leva a necessidade de uma etapa posterior de redução do esqueleto poroso cerâmico formado, convertendo o material em metal o que demanda tempo mais longo de tratamento.

Na segunda metodologia estudada utilizou-se misturas com composição auto-redutora em termos do teor de oxigênio presente no óxido e do teor de carbono presente na forma de grafita. Objetivou-se a remoção da grafita pelo consumo do carbono na redução simultânea do óxido. No entanto, neste método, foram necessários tempos maiores do que no anterior para remoção da grafita e simultânea redução do óxido + sinterização entre as partículas de ferro resultantes. Além disso, não foi possível a remoção completa da grafita, isto é, observou-se a presença de grafita residual nas amostras após o tratamento. Como resultado há um menor grau de intercomunicação da estrutura porosa. Já o óxido foi praticamente todo reduzido. Outro desafio dessa técnica é a limitação

quando se deseja elevada porosidade, pois um grande volume de material *space holder* é necessário e a eliminação dessa fase torna-se dificultada, pois irá necessitar de tempos maiores e temperatura mais elevada do que o processo ao ar.

Assim, no presente trabalho ficou evidenciada a maior eficiência do processamento em duas etapas: remoção da grafita ao ar e posterior redução do esqueleto poroso cerâmico em hidrogênio. Uma micrografia típica do material poroso obtido pode ser observada, a título de exemplo, na Figura 6.1.

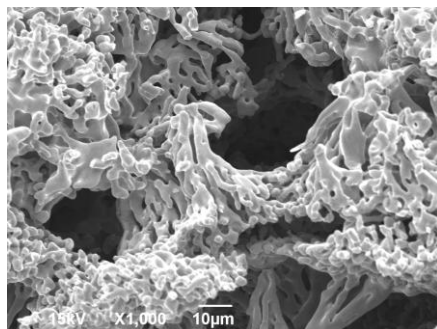


Figura 6.1 - Micrografia do material poroso obtido via eliminação da fase de sacrifício ao ar (42% de grafita recoberta com um filme de PVA), seguido de redução em hidrogênio por 1 hora na temperatura de 1050 °C.

A temperatura de redução e a sinterização paralela da fase metálica gerada no tratamento de redução permitem a obtenção de componentes porosos com a microestrutura final desejada e o controle desta, assim como, das propriedades mecânicas do componente poroso.

O uso da grafita como fase *space holder* para a geração de poros secundários no material pela sua remoção térmica posterior, devido sua baixa resistência ao cisalhamento, pode formar estruturas porosas diferenciadas. Como consequência do cisalhamento da grafita é possível gerar poros alongados-achatados, resultando em uma microestrutura com maior grau de intercomunicação, sendo a intensidade do cisalhamento ocorrido uma função dos esforços de cisalhamento aplicados e do tempo de processamento mecânico utilizado. O grau de cisalhamento é ainda possível de ser controlado pelo recobrimento das partículas de grafita com um filme de polímero e a espessura deste filme.

Baseado nos resultados experimentais obtidos pode-se fazer as seguintes afirmações, sendo a maioria destas já esperadas, ou seja, estão em conformidade com a expectativa, baseado em conhecimentos teóricos anteriores:

- 1) As partículas de grafita adicionadas como fase de sacrifício para a geração de poros secundários, devido ao fato da grafita ser um sólido lamelar, sofrem variação do seu formato durante o processamento mecânico em consequência de cisalhamento.
- 2) A intensidade do cisalhamento da fase sacrifício grafita pode ser controlada pela intensidade das tensões presentes no processamento mecânico.
- 3) O cisalhamento da fase de sacrifício grafita pode ser suprimido parcialmente ou totalmente pelo recobrimento das partículas de grafita com um filme polimérico, dependendo da espessura deste filme.
- 4) O percentual volumétrico de poros (fase vazia) do material resultante é proporcional ao percentual volumétrico da fase de sacrifício grafita adicionado.
- 5) A evolução da sinterização da matriz ocorrida durante a etapa do processamento térmico de redução afeta o tamanho dos poros resultantes e o percentual volumétrico de poros (fase vazia).
- 6) A evolução da sinterização da matriz (fase sólida) depende da temperatura do tratamento termoquímico de redução e da cristalinidade da matriz ferrosa presente durante o tratamento, sendo a cinética de sinterização maior na fase α do que na fase γ do ferro.
- 7) O teor de ligante orgânico adicionado à mistura de pós influencia positivamente a resistência mecânica a verde dos componentes.
- 8) A temperatura de redução influencia a resistência mecânica do componente poroso, pelo fato de que ocorrer a sinterização simultânea da fase metálica gerada na redução.

Sugestão de trabalhos futuros:

- 1) Estudar a influência do tamanho de partícula do pó de óxido de ferro
- 2) Melhorar a resistência mecânica dos componentes otimizando parâmetros como pressão de compactação, tempo e temperatura de sinterização.
- 3) Estudo da utilização de novos precursores dos poros secundários.
- 4) Estudo da utilização de outros óxidos na preparação do composto bifásico (óxido + *space holder*), tais como, óxido de Ni, Mo, Cu e W (óxidos facilmente redutíveis devido sua baixa energia livre de formação).
- 5) Estudar as propriedades acústicas do material poroso, variando percentual volumétrico de poros, assim como, o tamanho do poros secundários (permitindo ou não o cisalhamento da grafita).

7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] LOWELL, S. et al. Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density.: 2004. 11 p.
- [2] DEGISCHER, H. P. et al. Handbook of cellular metals:production, processing and applications.: Wiley-VCH, 2002. 6 p.
- [3] ASHIBY, M. F. et al. Metal foams: A design guide.: Butterworth-Heinemann, 2000. 8 p.
- [4] DEGISCHER, H. P. et al. Handbook of cellular metals:production, processing and applications: Wiley-VCH, 2002. 9-10 p.
- [5] BANHART, J. Manufacture, Characterization and Applications of cellular metals and metal foams, Progress in Materials Science, Bremen, v. 46, p. 559-632. Jan. 2000.
- [6]BAUMGÄRTNER, F.; DUARTE, I.; BANHART, J. Industrialization of powder compact foaming process. Advanced Engineering Materials, Bremen, n. 4, p.168-174, 2000.
- [7] BANHART, J. Metallic Foams, Europhysics News, 1999.
- [8] ASHIBY, M. F. et al. Metal foams: A design guide.: Butterworth-Heinemann, 2000. 11 p.
- [9] LEFEBVRE, L. P.; BANHART, J.; DUNAND, D. C. Porous metals and metallic foams: current status and recent developments. Advanced Engineering Materials, p. 775-787. 2008.
- [10] HAESCHE, M.; LEHMHUS, D.; WEISE, J.; WICHMANN, M.; MOCELLIN, I. C. M. Carbonates as foaming agent in chip-based aluminium foam precursor, Journal of Materials Sciences and technology, 2010.
- [11] SILVEIRA, C. B. et al. Decomposição térmica de espumas de poliuretano para fabricação de vitrocerâmica celular de $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA). Química Nova, p. 1104-1107. 2007.

- [12] SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications: Wiley-VCH, 2005. 42 p.
- [13] BARG, S.; SOLTMANN, C.; ANDRADE, M.; KOCH, D.; GRATHWOHL, G. Cellular ceramics by direct foaming of emulsified ceramic powder suspensions, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008.
- [14] COLOMBO, P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. Royal Society, p. 109-124. 30 nov. 2005.
- [15] BAFTI, H.; HABIBOLAHZADEH, A. Production of aluminum foam by spherical carbamide space holder technique. *Materials And Design*, p. 4122-4129. out. 2010.
- [16] SURACE, R. et al. Influence of processing parameters on aluminium foam produced by space holder technique. *Materials and Design*, p. 1878-1885. 2009
- [17] PIERSON, H. O., *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes – properties, processing and applications*, 1993.
- [18] MACA, K.; DOBSAK, P.; BOCCACCINI, A. R. Fabrication of graded porous ceramics using alumina-carbon powder mixtures. *Ceramics International*, p. 577-584. 2001.
- [19] DING, S. et al. Fabrication of mullite-bonded porous silicon carbide ceramics by in situ reaction bonding. *Journal of the European Ceramic Society*, p. 2095-2102. 2007.
- [20] ABDEL-HALIM, K S et al. Carbothermic reduction kinetics of nanocrystallite Fe₂O₃/NiO composites for the production of Fe/Ni alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, p. 585-590. 8 set. 2008.
- [21] DING, S. et al. Effect of Y₂O₃ addition on the properties of reaction-bonded porous SiC ceramics. *Ceramics International*, p. 461-466. 2006.

- [22] GASKELL, D R. Introduction to metallurgical thermodynamics. 2. ed. 287 p.
- [23] L'VOV, B V. Mechanism of carbothermal reduction of iron, cobalt, nickel and copper oxides reduction of iron, cobalt, nickel and. Thermochimica Acta, p. 109-120. set. 2000.
- [24] BUZIN, P. J. W. K. Desenvolvimento de briquetes auto-redutores a partir de carepas de processamento siderúrgico para utilização em forno elétrico a arco. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
- [25] THÜMMLER, F., OBERACKER, R. Introduction to powder metallurgy. 1993.
- [26] JANISCH, D. S. Can We Influence Hardmetal Properties by Sintering in Carbon Monoxide. Euro PM, 2008.
- [27] ABDEL-HALIM, K S et al. Carbothermic reduction kinetics of nanocrystallite Fe₂O₃/NiO composites for the production of Fe/Ni alloy. Journal Of Alloys And Compounds, p. 585-590. 8 set. 2008.
- [28] MARTINS, K M. Morfologia do Ferro Metálico em briquetes auto-redutores. Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica, 2002.
- [29] GERMAN, R. Powder Metallurgy and Particulate Materials Processing. 2005. 377 p.
- [30] CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, LTC, 2002.

- [31] GERMAN, R. M.; PARK, S. J. Handbook of mathematical relations in particulate materials processing: Ceramics, powder metals, cermets, carbides, hard materials and minerals. John Willey And Sons, 2008.
- [32] CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. LTC, 2002, 70 p.
- [33] GALE, W. F.; TOTEMEIER, T. C. Smithells Metals Reference Book, 2004.
- [34] ABDEL-HALIM, K. S. et al. Carbothermic reduction kinetics of nanocrystallite Fe₂O₃/NiO composites for the production of Fe/Ni alloy. Journal Of Alloys And Compounds, p. 585-590. 8 set. 2008.
- [35] DEGNAN, C. C.; SHIPWAY, P. H.; KENNEDY, A. R. Comparison of the green strength of warm compacted Astaloy CrM and Distaloy AE Densmix powder compacts. Materials Science And Technology, p. 731-738. jun. 2004.