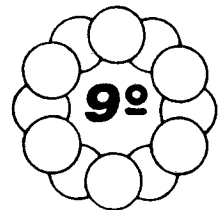




DESENVOLVIMENTO DE ZIRCÔNIO METÁLICO COM POROSIDADE CONTROLADA



cbecimat



O.C.de S. RIBEIRO; A.RAINERI; F.AMBRÓZIO Fº e L.F.C.P.de LIMA  
 IPEN-CNEN/SP  
 Caixa Postal 11049 - Pinheiros - São Paulo - Brasil

*Descreve-se o desenvolvimento do processo de obtenção de peça porosa, por metalurgia do pó, com distribuição especificada de poros, visando a sua utilização como absorvedor de gases. Apresenta-se a evolução dos procedimentos de compactação e sinterização. As características particulares da distribuição de porosidades foram obtidas pelo controle das variáveis do processamento e pela adição de substâncias formadoras de poros.*

INTRODUÇÃO

Materiais absorvedores de gases têm como característica fundamental uma alta área de superfície específica, que propicia alta eficiência e durabilidade. Devem ser utilizados materiais com alta reatividade com os gases a serem retirados do meio.

Normalmente, para absorver oxigênio, são utilizados metais como Ti, Zr, U e outros que formam óxidos bastante estáveis [1]. Para melhorar a efetividade do absorvedor costuma-se aquece-lo. Um tipo de absorvedor frequentemente usado é o metal adequado em forma de raspas que aquecidas, diminuem a quantidade de oxigênio do gás.

Muitas vezes, é necessário que o absorvedor tenha uma geometria específica, bem como uma certa resistência mecânica. Neste caso, a única maneira de se obter tal geometria com alta área de superfície específica, é pela técnica de metalurgia do pó. Esta técnica permite a preparação de materiais com alta porosidade interligada [2].

O processo de obtenção do absorvedor consiste na conformação de um pó metálico na forma desejada e sinterização em temperaturas elevadas [3]. Desta forma, obtém-se uma peça com resistência mecânica razoável e alta porosidade.

A condição necessária para se utilizar uma peça de zircônio como absorvedor, é conhecer a área de superfície específica, ou seja, a distribuição de porosidades. Não se dispunha de literatura que apresentasse dados sobre as características finais desejáveis para o absorvedor de gases de zircônio. Optou-se então pela caracterização de um absorvedor de gases de zircônio existente e, após isto, pela tentativa de obtenção de tais características pela técnica de metalurgia do pó.

Assim, este trabalho tem por objetivo apresentar as características de um absorvedor de gases de zircônio, e o desenvolvimento do processamento para se conseguir tais características.

PARTE EXPERIMENTAL

Caracterização de uma peça absorvedora

de gases de zircônio. Foram realizados os seguintes ensaios numa amostra de absorvedor de zircônio: análise química, densidade geométrica, porosimetria de mercúrio, microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura.

O resultado de análise química revelou baixos níveis de impurezas no material utilizado do constituinte de zircônio metálico.

A densidade geométrica obtida foi de 3,3 g/cm<sup>3</sup>, representando 50% da densidade teórica do zircônio, cujo valor é 6,505 g/cm<sup>3</sup> [4].

Os resultados da análise microscópica e de porosimetria de mercúrio foram complementares. Este último ensaio evidenciou a presença de porosidade com tamanhos concentrados nas faixas de 2 a 3µm e de 100 a 200µm, confirmados por microscopia ótica, por meio da qual se observaram poros grosseiros e finos, conforme micrografia da Fig.1. Uma avaliação por metalografia quantitativa [5], revelou cerca de 35% de porosidade grosseira, com tamanho médio com cerca de 110µm. Portanto, como o total de porosidade é cerca de 50%, 15% corresponde a porosidade mais fina.

Na Fig.2 está apresentada uma micrografia eletrônica de varredura. Observa-se nesta figura a presença de pescoços (necks) de sinterização unindo as partículas de pó. Pode-se também verificar, que as partículas de pó utilizadas apresentam tamanho homogêneo de aproximadamente 4µm.

Um resumo das características do absorvedor de zircônio está apresentada na tabela 1.

Tabela 1. Características da amostra de absorvedor de zircônio.

Material	densidade g/cm <sup>3</sup>	distribuição de porosidade
zircônio	3,3	35% com 100 a 200µm
		15% com 2,0 a 3,0µm

O uso de partículas com pequenos tamanhos, para fabricação do absorvedor, resulta em porosidade bastante fina com alta área de superfície específica. A existência de poros grosseiros sugere que seja para uma maior faci-

lidade de penetração do gás em toda a amostra.

Desenvolvimento do processo de fabricação do absorvedor de gases. Inicialmente procurou-se obter um pó de zircônio com tamanho de partícula próximo ao valor estimado na caracte rização (item anterior). Neste sentido, foi ad quirido pó de zircônio da firma Fluka (pureza 97%), especificado como sendo para absorvedor de gases.

As densidades aparentes, solta e limite, encontradas para este pó foram 2,20 g/cm<sup>3</sup> e 3,21 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente. A Fig.3 apresenta uma fotografia deste pó obtida no microscópio eletrônico de varredura. Utilizando-se um apar elho Fischer, obteve-se um tamanho médio de partícula de 4,4µm. Observa-se que as partícula s não têm tamanho tão uniforme quanto o de terminado para a amostra absorvedora de gases, contendo também partículas grosseiras.

As próximas etapas foram o estabelecimen to das condições de preparação do pó, compacta ção e sinterização.

Utilizou-se na compactação, uma matriz cilíndrica com diâmetro de 4mm. Verificou-se que, com a pressão de compactação de 350 MPa, não era necessário o uso de aglomerante, pois o compactado possuía resistência suficiente pa ra ser manuseado.

Foram realizadas algumas experiências de sinterização em vácuo e a varias temperaturas entre 900 a 1200°C. Verificou-se que as pastil has de zircônio já sinterizavam a baixas tem peraturas (~900°C), mostrando que o pó possuía uma boa sinterabilidade. Isto seria de se espe rar, devido ao seu pequeno tamanho de partícula e consequente alta área de superfície espe cífica.

Após estas experiências, escolheu-se co mo parâmetros de sinterização a vácuo (10<sup>-4</sup>mmHg) a temperatura de 950°C, fácil de ser consegui da em fornos comuns e o tempo de 1 hora. Apre senta-se na tabela 2, os resultados obtidos nas condições utilizadas.

Tabela 2. Resultados de compactação e sinteri zação a vácuo de pastilhas de zircô nio. Pressão de compactação: 350 MPa Temperatura: 950°C, Tempo: 1 hora.

Pastilha	densidade compactado g/cm <sup>3</sup>	densidade sinterizado g/cm <sup>3</sup>	contração na sin- terização %	porosida de sin terizado %
1	4,19	5,17	28	18
2	4,18	4,76	14	27
3	4,14	5,30	28	19
4	4,10	5,18	26	21
5	4,15	5,38	30	17

A Fig.4 apresenta micrografia ótica das pastilhas sinterizadas. Observa-se nesta figura somente porosidade fina entre as partículas de zircônio.

As densidades das pastilhas sinterizadas eram muito elevadas e a porosidade obtida pró xima da porosidade fina desejada, inclusive em termos de quantidade. Faltava, portanto encon trar-se uma solução para conseguir-se a porosi dade grosseira. Para tanto utilizou-se um mate rial formador de poros, que se dissocia duran te o aquecimento. O material utilizado foi o bicarbonato de amônio [6], adicionado em forma de pó na faixa granulométrica 104 a 124µm.

A quantidade de formador de poros a ser adicionada foi calculada em função da média das densidades sinterizadas obtidas na tabela 2, da densidade final desejada (50% da densidade teó rica) e da densidade do bicarbonato de amônio, 1,58g/cm<sup>3</sup> [7]. Considerou-se neste cálculo, que o formador de poros não influi na compactação e o poro correspondente se mantém durante a sin terização.

Utilizou-se no cálculo, as seguintes equa ções:

$$\%G = 100 (1 - df/dfg) \quad (1)$$

e

$$mfp = \frac{dfp \cdot m \%G}{100 \cdot df} \quad (2)$$

onde:

%G = porcentagem de poros grosseiros

df = densidade final desejada = 3,3 g/cm<sup>3</sup>

dfg = densidade da pastilha sinterizada sem for mador de poros = média das densidades ob tidas na tabela 2 = 5,2g/cm<sup>3</sup>

mfp = massa de formador de poros a ser adiciona da ao zircônio

dfp = densidade do bicarbonato de amônio = 1,58 g/cm<sup>3</sup>

m = massa de zircônio.

Compactou-se e sinterizou-se pastilhas, contendo a quantidade de bicarbonato de amônio dada pela equação (2), nas mesmas condições an teriores. Os resultados estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3. Resultados de compactação e sinteri zação a vácuo de zircônio com adição de bicarbonato de amônio. Pressão de compactação: 350MPa, T = 950°C, t = 1 hora

Pastilha	densidade compactado g/cm <sup>3</sup>	densidade sinterizado g/cm <sup>3</sup>	contração na sinte- rização %	Porosida de resi- dual %
1	3,27	3,67	12	44
2	3,42	3,74	9	43
3	3,31	3,45	4	47
4	3,29	3,49	6	46

Os resultados da tabela 3 indicam que as densidades finais ficaram um pouco acima da densidade desejada.

Os resultados de caracterização microes trutural de uma destas amostras estão mostra dos nas Figs.5 e 6. Estas micrografias mostram a existência de poros finos e grosseiros. Com parando-se estas micrografias com as do absor vedor analisado, verifica-se a sua semelhança em termos de porosidade, embora a nossa amos tra possua uma menor quantidade de poros gros seiros. Como as densidades obtidas foram maio res do que 3,3g/cm<sup>3</sup> (tabela 3) e a densidade de poros grosseiros menor do que a desejada, a adição de uma maior quantidade de formador de poros poderá fornecer os valores esperados.

Os resultados finais apresentados mos tram que o processamento efetuado pode ser uti lizado para se obter as características deseja das para o absorvedor de gases.

#### COMENTÁRIOS FINAIS

A fixação de variáveis de processamento e a adição de substância formadora de poros permitiu a obtenção das características parti culares da distribuição de porosidades próxi mas às do absorvedor de gases de zircônio.

A obtenção destas características é uma forte indicação de um bom desempenho em operação, no entanto, somente um ensaio confirmará definitivamente sua efetividade.

A fabricação de um peça com geometria especificada, pode ser efetuada, utilizando-se o mesmo procedimento descrito. Para tanto será necessário o projeto da matriz de compactação com tal geometria, prevendo-se uma contração na sinterização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Cavallante, F.L. e Lucio, A. Físico Química Metalúrgica - ABM, 1980, pp.216-228.
- [2] Snyder, J.J. "P/M Porous Parts" in Metals Handbook v. 7, Powder Metallurgy, 9 edition, ASM, 1984, pp. 696-700.
- [3] German, R.M. - Powder Metallurgy Science-MPIF, 1984.
- [4] Metals Handbook, V.2, Properties and Selection: Non Ferrous Alloys and Pure Metals, 1979, p.828.
- [5] Padilha, A.F. e Ambrozio, F.F. - Técnicas de Análise Microestrutural - Hemus editora 1987.
- [6] Hoffman, G. e Kapoor, D. - Properties of Stainless Steel P/M Filters - The Int. J. of Powder Metallurgy & Powder Technology - v.12, nº 4, october 1976, pp.281-296.
- [7] Handbook of Chemistry and Physics-Edicted by R.C. Weast, 63<sup>th</sup> edition, 1982-1983, pp. B75.



Fig.3 - Micrografia eletrônica de varredura do pó de zircônio.

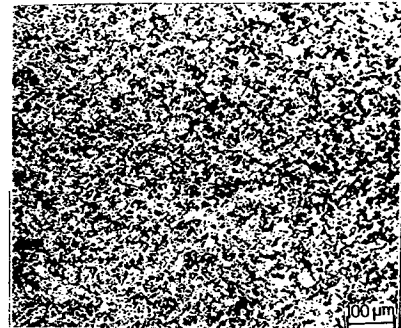


Fig.4 - Micrografia ótica de sinterizado do pó de zircônio mostrado na figura 3.

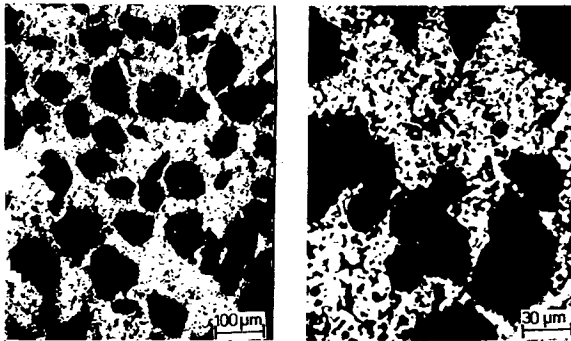


Fig.1 - Micrografias óticas de amostra de absorvedor de gases de zircônio. Presença de poros grosseiros e finos.

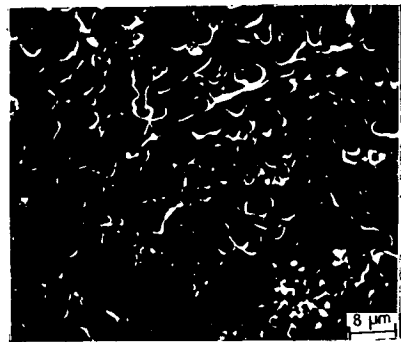


Fig.5 - Micrografia eletrônica de varredura de sinterizado de zircônio.

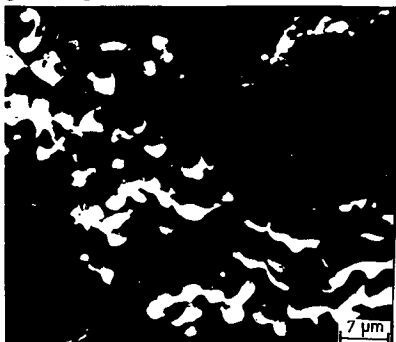


Fig.2 - Micrografia eletrônica de varredura da amostra de absorvedor de zircônio.



Fig.6 - Micrografias óticas de sinterizado de zircônio com formador de poros.

#### SUMMARY

*In this paper the development of the process to obtain porous pieces with specific pore size distribution by powder metallurgy has been described with reference to gas absorbers (getters). The evolution of the pressing and sintering procedures have been described. Specific characteristics of porosity distribution have been obtained by controlling the process variables and by the addition of pore forming substances.*