

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILTROS POROSOS DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L

ENRIQUE JOSÉ GALÉ POLA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

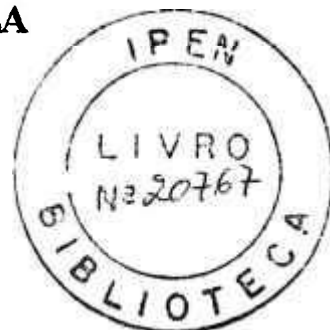
Orientador:
Prof. Dr. Francisco Ambrózio Filho

São Paulo
1994

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILTROS
POROSOS DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L**

ENRIQUE JOSÉ GALÉ POLA



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Ambrozio Filho

São Paulo
1994

*Aos meus saudosos pais
(Carmen e Enrique)*

Nada serve para tudo
Mafalda

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta Dissertação.

ÍNDICE

	PÁG.
1. INTRODUÇÃO	01
1.1. Metalurgia do Pó	01
1.2. Atomização	01
1.3. Conformação do Pó	01
1.3.1. Conceituação	03
1.3.2. Técnicas de Conformação	04
1.3.2.1. Compactação Uniaxial	04
1.3.2.2. Compactação Isotática	07
1.3.2.3. Conformação por gravidade	08
1.3.2.4. Conformação por Vibração	08
1.3.2.5. Conformação por colagem de barbotina	08
1.4. Sinterização	09
1.4.1. Conceituação	09
1.4.2. Mecanismos de Sinterização em Fase Sólida	10
1.4.3. Estágio inicial de sinterização	14
1.4.4. Estágios intermediário e final de sinterização	15
1.5. O Aço Inoxidável AISI 316L	16
1.6. Tópicos de Metalurgia do Pó Aplicados aos Aços Inoxidáveis	18
1.6.1. Lubrificante do Pó	18
1.6.2. Compactação	18
1.6.3. Atmosferas de Sinterização	19
1.7. Filtros de Aço Inoxidável	20
1.8. Filtros de Aços Inoxidáveis na Separação e Purificação do Molibdênio-99	22
1.9. Fluxo em Meios Porosos	24
1.9.1. Meio Poroso	24
1.9.2. Escoamento de um Fluido Através de um Meio Poroso. Permeabilidade	25
1.10. Objetivo do Trabalho	29
2. MATERIAL E MÉTODOS	29
2.1. Material Utilizado	29
2.2. Caracterização do Pó	29
2.2.1. Amostragem do Pó	29
2.2.2. Análise Química	29
2.2.3. Determinação de Microconstituintes	30
2.2.4. Classificação Granulométrica	30
2.2.5. Densidade Aparente (Solta e Limite)	31

2.2.6.	Escoabilidade	32
2.2.7.	Picnometria de Hélio	32
2.3.	Obtenção do Filtro	35
2.4.	Caracterização dos Filtros	36
2.4.1.	Densidade Geométrica	36
2.4.2.	Densidade Hidrostática	36
2.4.3.	Permeabilidade	38
2.4.4.	Metalografia	40
2.4.5.	Porosimetria de Mercúrio	41
3.	RESULTADOS	41
3.1.	Características do Pó de Aço Inoxidável	41
3.2.	Preparação dos Filtros	45
3.3.	Características dos Filtros	51
4.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	57
4.1.	Características do Pó	57
4.2.	Fabricação e Características dos Filtros	58
5.	CONCLUSÕES	61
6.	REFERÊNCIAS	62

LEGENDA E NÚMERO DAS FIGURAS

- FIGURA 1 - Esquema do aparato para otimização e as variáveis que influem no processo.
- FIGURA 2 - Esquema da unidade de atomização.
- FIGURA 3 - Estágios da movimentação das partículas na cavidade de uma matriz durante o processo de compactação⁽⁵⁾.
- FIGURA 4 - Jogo de matriz com punção convencional na compactação de pós⁽⁵⁾.
- FIGURA 5 - Sequência do processo de compactação, prensagem e expulsão⁽⁵⁾.
- FIGURA 6 - Desenvolvimento da ligação interpartículas durante os estágios de sinterização.
- FIGURA 7 - Tensões no mecanismo de sinterização por escoamento plástico e/ou viscoso.
- FIGURA 8 - Trajetória do transporte de material durante a formação de pescoço entre duas partículas na sinterização⁽¹¹⁾.
- FIGURA 9 - Modificações de composição a partir do aço inoxidável 304.
- FIGURA 10 - Compactabilidade do pó de aço inoxidável.
- FIGURA 11 - Oxidação e redução do Cr_2O_3 com hidrogênio.
- FIGURA 12 - Dissolvedor projetado pelo IPEN, para dissolver as amostras numa solução de hidróxido de sódio quente.
- FIGURA 13 - Pastilha de aço inoxidável para filtrar uma solução de NaOH.
- FIGURA 14 - Desenho esquemático de um permeâmetro.
- FIGURA 15 - Desenho esquemático do aparelho construído para a determinação de perdas de cargas de um fluxo de ar, através dos sinterizados, para diversas vazões.
- FIGURA 16 - Diagrama de localização da composição do aço empregado em relação ao estabelecido pela norma AISI 316L através do Cr_{eq} x Ni_{eq} .
- FIGURA 17 - Tamanho e forma do pó (A) de aço inoxidável AISI 316L, -200 + 325 mesh - MEV.
- FIGURA 18 - Tamanho e forma do pó (B) de aço inoxidável AISI 316L, -150 + 250 mesh.
- FIGURA 19 - Tamanho e forma do pó (C) de aço inoxidável AISI 316L, -65 + 150 mesh.

FIGURA 20 - Micrografia ótica. Aumento 800x; Ataque químico: 5ml de Hcl; 1g de ácido pícrico e 100ml de etanol.

FIGURA 21 - Densidade a verde versus carga aplicada para cada pó.

FIGURA 22 - Densidades após sinterização em função da carga aplicada para cada granulometria utilizada.

FIGURA 23 - Micrografia ótica do filtro C9 sem ataque. Aumento: 20x

FIGURA 24 - Micrografia ótica do filtro C9 sem ataque. Aumento: 100x

FIGURA 25 - Micrografia ótica do filtro C1, onde se observa porosidade, pescoço de difusão (Neck) entre as partículas e grão austeníticos. Aumento: 200x. Ataque químico: 5ml de Hcl; 1g de ácido pícrico; 100ml de etanol.

FIGURA 26 - MEV do filtro sinterizado.

FIGURA 27 - Diagrama de Schaeffer/De Long com a composição correspondente ao aço inoxidável estudado.

LEGENDA E NÚMERO DAS TABELAS

- TABELA I - Faixas granulométricas utilizadas.
- TABELA II - Composição química (% em peso) do aço AISI 316L.
- TABELA III - Tipos de pós, tamanho de partículas em mesh, densidades aparente solta e limites (d_s e d_l), densidade picnométrica (d_p), escoabilidade (T) e o volume percentual da porosidade fechada (V_{vp})
- TABELA IV - Tipos de pós com suas respectivas pressões de compactação (Q), suas massas (m), suas espessuras (e), seus diâmetros (d), seus volumes (V) e as densidades geométricas a verde (ρ_v) para as 27 amostras.
- TABELA V - Tipos de pós com suas respectivas pressões de compactação (Q) e a média das 3 densidades a verde para cada carga (ρ_v), com desvio padrão.
- TABELA VI - Tipos de pós com suas respectivas pressões de compactação (Q), suas massas (m), suas espessuras (e), seus diâmetros (d), seus volumes (V) e suas densidades após sinterização ρ_s .
- TABELA VII - Tipos de pós com suas respectivas pressões de compactação (Q), densidade média do sinterizado (ρ_s) e desvios padrões e o valor da densificação(\emptyset).
- TABELA VIII - Tipos de pós com suas respectivas pressões de compactação (Q), de massa durante a sinterização ($\Delta m/m_m$); diminuição da espessura durante a sinterização ($\Delta e/e_v$); diminuição do diâmetro durante a sinterização ($\Delta d/d_v$); diminuição do volume durante a sinterização $\Delta V/V_v$; diminuição da densidade durante a sinterização $\Delta \rho/\rho_v$.
- TABELA IX - Tipos de pós com suas respectivas pressões de compactação (Q), média de três medidas de massa seca (M_s), massa imersa em água (M_i) e massa úmida (M_u) de cada amostras selecionada; Densidade geométrica, ρ_g e hidrostática ρ_h .
- TABELA X - Tipos de pós com suas respectivas pressões de compactação, coeficiente de permeabilidade viscosa (α); coeficiente de resistência inercial (β).
- TABELA XI - Tipos de pós com suas respectivas pressões de compactação, diâmetro médio de poro, $D(v)$, densidade geométrica (d_1), densidade hidrostática (d_2).
- TABELA XI - Tipos de pós com suas respectivas pressões de compactação, (Q); porcentagem da densidade teórica (% DT); porosidade aberta (PA); porosidade fechada (%PF); porosidade total (% PA + % PF); fração de porosidade que é interconectada (Fi).

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF AISI 316L STAINLESS STEEL POROUS FILTERS

Enrique José Galé Pola

ABSTRACT

This dissertation presents a technology development for the fabrication of AISI 316L stainless steel porous filters.

Emphasis is given to fabrication and characterization process. The powder forming was carried out at pressures of 200, 280 and 350 MPa.

The sintering conditions corresponded to 1 hour at 1200 °C in a H₂ reducing atmosphere.

The filters produced were characterized by measuring its density, porosity, permeability and filtering capacity.

A correlation between process variables (forming and sintering) including the raw material powder used and the characteristics of filter produced was obtained.

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho aborda uma sequência para desenvolver e fabricar filtros de aço inoxidável austenítico - AISI 316L. Inicialmente, discutem-se neste capítulo as técnicas de metalurgia do pó utilizadas neste desenvolvimento. A seguir destacam-se as principais características e propriedades pertinentes ao material utilizado. Finalmente, abordam-se as propriedades fundamentais e desejáveis para os elementos filtrantes e os objetivos deste trabalho.

1.1. Metalurgia do Pó

Um dos processos mais utilizados na fabricação de elementos porosos é a metalurgia do pó. A vantagem principal desta técnica é obter produtos com porosidade, permeabilidade e tamanho máximo de poro nas condições necessárias e compatíveis com a utilização⁽¹⁾. Este processo ainda propicia alta reprodutibilidade, portanto automatizações, baixo custo energético e possibilidade de empregar materiais de elevado custo sem perdas significativas durante o processo. Portanto, a metalurgia do pó é uma técnica que alia conceitos de alta produtividade, baixo consumo energético, economia de matéria prima sendo praticamente uma das únicas técnicas com possibilidade de produção de materiais porosos.

As principais aplicações dos elementos porosos estão no campo da filtração, controle de fluxo de líquidos e abafadores sonoros. Eles devem ter capacidade de remover partículas de um fluido, apresentar pequena resistência ao fluxo do fluido, portanto permeabilidade e conservar sua integridade mecânica e física no meio que está sendo utilizado.

A fabricação dos filtros realizada através de técnicas de metalurgia do pó inicia-se pela obtenção dos pós metálicos, sendo atomização a técnica mais usual e difundida para sua confecção⁽²⁾.

1.2. Atomização

O processo de atomização consiste em vaziar o metal líquido através de um orifício cerâmico, formando um filete contínuo, que é pulverizado pela incidência do fluido de atomização, água ou gás. O fluido incidente possui pressão e velocidade suficiente para desintegrar o filete. Originam-se pequenas gotas de metal que solidificam-se rapidamente, adquirindo diversos tamanhos granulométricos e geometrias. O metal atomizado fica confinado em uma câmara e é coletado após o resfriamento total. As figuras 1 e 2 mostram esquematicamente um sistema de atomização⁽²⁾.

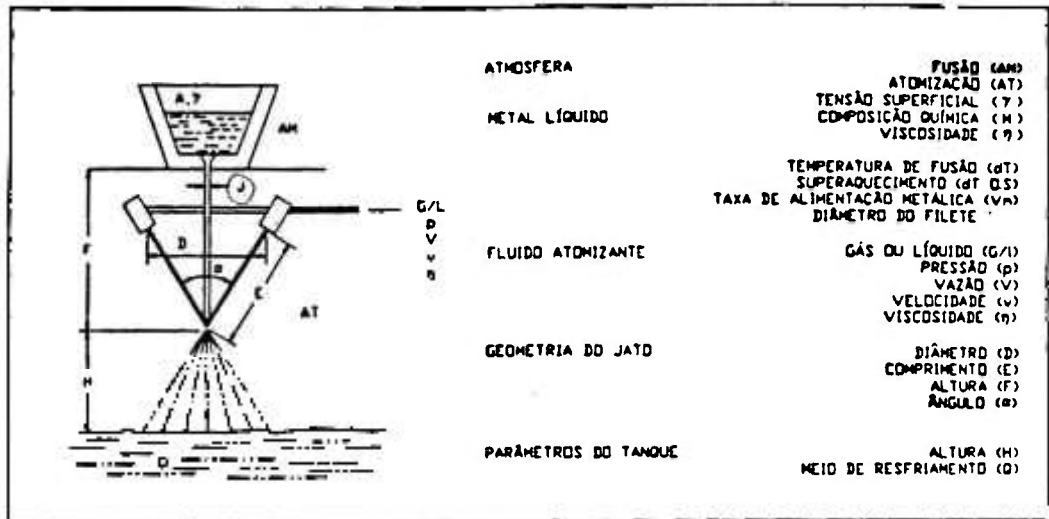


FIGURA 1 - Esquema do aparato para atomização e as variáveis que influem no processo.

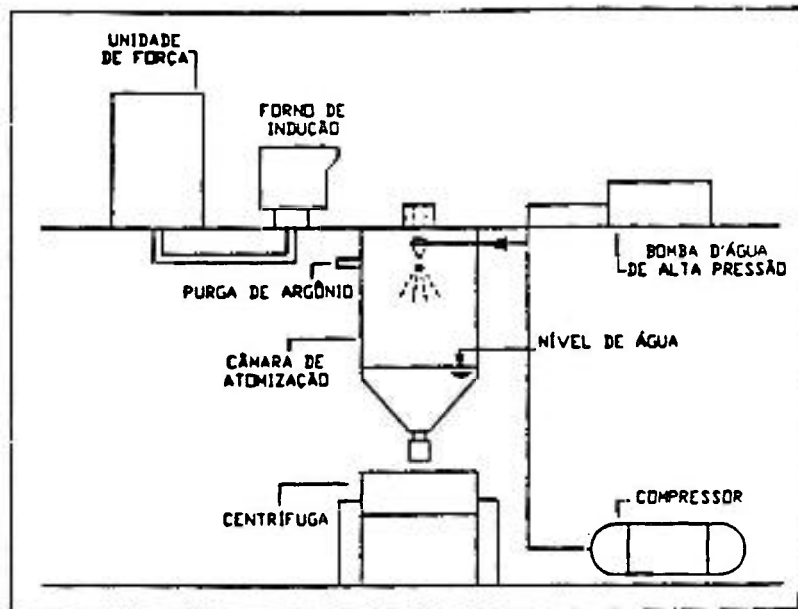


FIGURA 2 - Esquema da unidade de atomização.

As características do pó atomizado, tamanho e geometria, dependem das variáveis de processamento durante a atomização, entre elas podem ser destacadas: as propriedades do metal líquido (composição química, tensão superficial, viscosidade e superaquecimento), condições do fluxo do metal líquido (velocidade, diâmetro e comprimento do filete), parâmetros do fluido de atomização (pressão, velocidade, viscosidade e densidade) e geometria do bocal (ângulo de incidência, posição e número de jatos).

Os fluidos de atomização mais utilizados são água, ar e gás inerte. A viscosidade, densidade e capacidade de extração de calor da água são mais altas do que as dos gases e tendem a produzir partículas com formatos mais irregulares. Já a atomização a gás tende a fornecer partículas com formatos menos irregulares (esféricos). O gás inerte é utilizado quando se deseja obter partículas com reduzida oxidação superficial.

A utilização da atomização na produção de pós metálicos propicia o controle da composição química, oxidação, microestrutura, distribuição de fases e microconstituintes. O controle destas características possibilita a obtenção de pós em condições para as etapas posteriores de processamento.

1.3. Conformação do Pó

1.3.1. Conceituação

Pode-se considerar a etapa de conformação como a primeira das operações básicas da metalurgia do pó⁽³⁾.

As principais funções desta operação são:

- a) conformação do pó no formato desejado;
- b) conferir dimensões previamente especificadas, levando-se em conta as possíveis variações nas etapas seguintes de sinterização ou operações posteriores;
- c) atingir o nível e o tipo de porosidade desejados;
- d) conferir resistência mecânica suficiente para permitir manuseio posterior;
- e) proporcionar o contato necessário entre as partículas para que a operação de sinterização seja efetuada de modo adequado.

Para que se possa atender as funções acima citadas a conformação pode ser feita através de duas maneiras⁽⁴⁾:

- a) com compactação;
- b) sem compactação.

Dentro destes sistemas, temos usualmente para filtro os seguintes métodos:

Com compactação:

- a) Compactação uniaxial (unidirecional)
- b) Compactação isostática a frio.

Sem compactação:

- a) Conformação por gravidade (ou pó solto em moldes)
- b) Conformação por vibração
- c) Conformação por aglomeração com ligante por colagem de barbotina (slip casting).

1.3.2 - Técnicas de Conformação

1.3.2.1. Compactação Uniaxial

Esta técnica de consolidação é uma das mais empregadas, sendo considerada como método convencional.

Caracteriza-se por ser empregada desde baixas pressões (0.1 a 1.0 MPa) até altas pressões (dezenas de MPa), permitindo que a pressão seja aplicada em uma ou nas duas extremidades de massa de pó.

Os componentes básicos das prensas necessárias para a compactação em matriz são:

- uma fonte de energia ou pressão, geralmente mecanismos hidráulicos, mecânico ou combinação destes mecanismos pneumáticos.
- uma matriz com resistência apropriada, com uma ou mais cavidades de dimensões e formatos desejados.
- punções inferior e superior de resistência e forma apropriadas para transmitir pressão ao pó e realizar ejeção da peça após a compactação.
- machos para obtenção de furos no interior da peça compactada.
- controle e instrumentação apropriados para manipular a magnitude e velocidade da aplicação de pressão, a extensão de movimentos e velocidade por punções, machos e possivelmente a matriz, o preenchimento da matriz com pó e a ejeção da peça compactada.

A compressão de ação simples tem uma única ação dinâmica de compactação, isto é, o punção superior movimenta-se entrando na matriz executando a compressão da massa do pó contra o punção inferior estacionário, contra a superfície interna da matriz e externa do macho se estiver presente. A remoção é feita pela movimentação do punção inferior e pela ação da sapata de enchimento, ou pelo abaixamento da matriz e ação da sapata de enchimento.

Por outro lado na compactação de dupla ação os dois punções se movimentam exercendo pressão no pó. No estágio inicial com a introdução de força mecânica, ocorre um rearranjo das partículas soltas para um denso empacotamento. Subsequentemente, os pontos de contatos se deformam com o aumento da força mecânica. Finalmente, as partículas sofrem ampla deformação plástica, como esquematizado na figura 3.

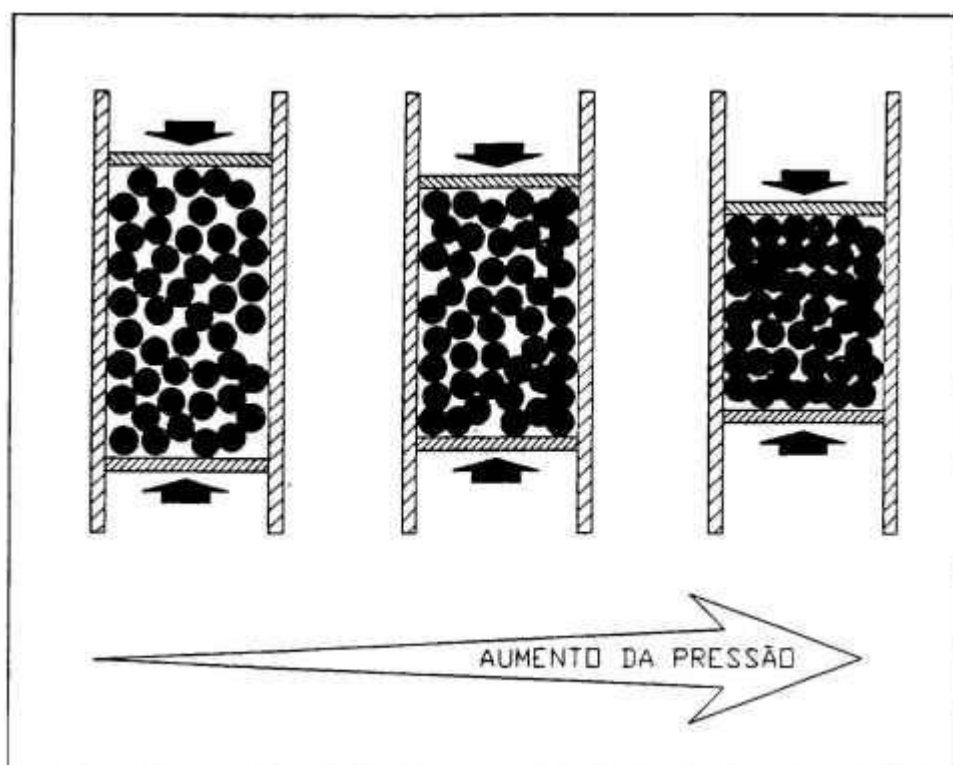


FIGURA 3 - Estágios da movimentação das partículas na cavidade de uma matriz durante o processo de compactação⁽⁵⁾.

No início de um ciclo de compactação, os pós apresentam densidade próxima da densidade aparente e vazios entre as partículas. Com a aplicação da força, o efeito inicial é a reorganização das partículas, coordenação e empacotamento; sendo que a reorganização da compactação é auxiliada pela superfície das partículas, tal como os óxidos.

Com o aumento da força há um maior empacotamento, decréscimo da porosidade⁽⁶⁾, aumento linear no número de contatos das partículas, e esse aumento tende assintoticamente a um valor máximo. Assim, a força causa deformação localizada nos contatos, permitindo novas zonas de contatos que ganham uma

aparência achatada. Durante a deformação ocorre um entrelaçamento entre as partículas dando uma resistência mecânica e, antes da sinterização, é denominada resistência a verde.

A força de atração entre as partículas no material a verde é fraca, por isso faz-se necessário a sinterização para dar uma resistência substancial ao material.

A prensagem tradicional é realizada em matrizes como mostra o esquema da figura 4; este é o método mais usado de conformar o pó na matriz, mostrado também na figura 3.

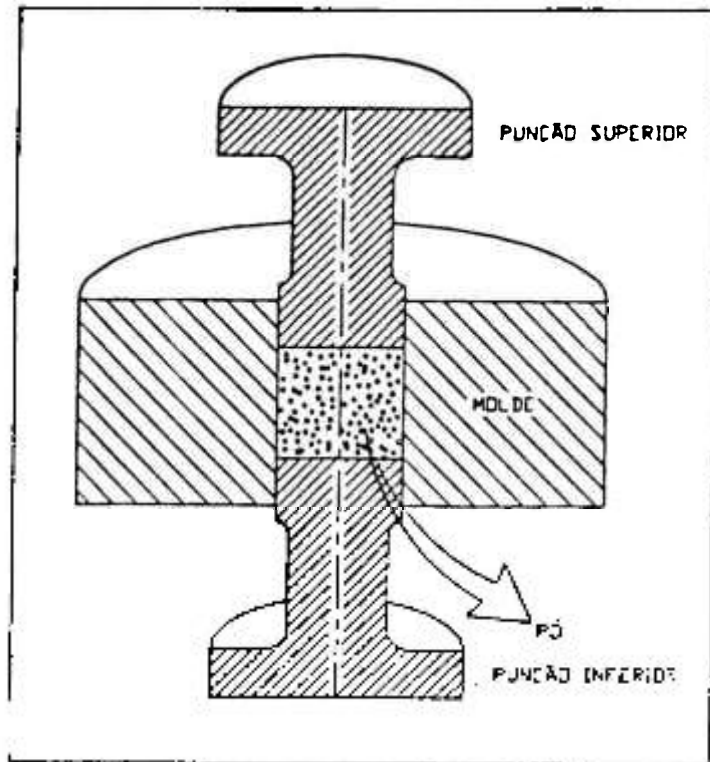


FIGURA 4 - Jogo de matriz com punção convencional na compactação de pós⁽⁵⁾.

Quando a compactação ocorre em processo contínuo há a alimentação do pó através de sapata que promove além de alta produtividade, uma maior homogeneidade de densidade ao longo da peça compactada. Em processo descontínuo, ou seja, na compactação uniaxial, o enchimento da cavidade deve ser

realizado cuidadosamente, caso contrário a densidade não será uniforme ao longo da compactação. Este processo geralmente é usado quando se trabalha em escala laboratorial.

Uma força se faz necessária para que os pós de qualquer formato, isto é, regular ou irregular, promovam um empacotamento com alta densidade. O esquema da compactação do pó é apresentado na figura 5 proporcionando uma visualização melhor na definição dos estágios de compactação⁽⁵⁾.

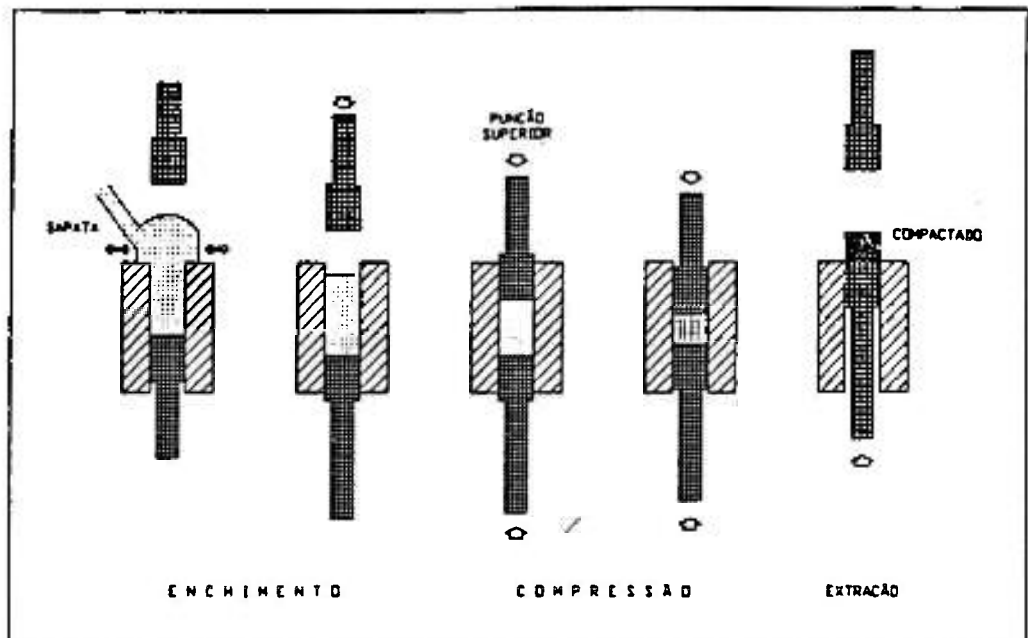


FIGURA 5 - Sequência do processo de compactação, prensagem e expulsão⁽⁵⁾.

1.3.2.2 - Compactação Isostática

Este é o método em que a força é aplicada simultânea e igualmente. É um processo descontínuo e emprega geralmente pressões relativamente elevadas e não permite altas velocidades de produção.

O pó é colocado em um molde flexível de borracha com ou sem remoção do ar inicialmente no seu interior. A compactação se dá em um vaso de pressão, onde o molde lacrado é imerso em fluido que exercerá pressão hidrostática sobre o pó.

Devido a pressão ser aplicada em todas as direções sobre a massa de pó é possível obter-se densidade a verde muito uniforme e alto grau de uniformidade das propriedades mecânicas da peça acabada. Os pós mais difíceis de serem compactados

pelo processo unidirecional são facilmente compactados pelo isostático. Formatos complexos e elevadas relações altura/diâmetro são obtidos com facilidade na compactação isostática. Os fluidos empregados para transmitir pressão são a água ou o óleo a temperatura ambiente e gás a temperaturas elevadas.

1.3.2.3. Conformação por Gravidade

Essa técnica não utiliza aplicação de pressão sobre o pó, consistindo no simples preenchimento do molde ou matriz e sinterização subsequente do pó dentro da matriz. O molde deve ser de material não reativo com o pó durante a sinterização e resistente às temperaturas de sinterização.

São utilizados na fabricação destes moldes materiais tais como: cerâmica, grafite e aço inoxidável.

Alguns aspectos importantes devem ser levados em conta na aplicação da compactação por gravidade:

- a) dificuldade de remoção da peça do molde ou matriz;
- b) preenchimento adequado da matriz no caso de perfis complexos;
- c) elevada contração durante a sinterização;
- d) necessidade de grande número de moldes para altas velocidades de produção;
- e) sensibilidade do pó a vibrações.

1.3.2.4 - Conformação por Vibração

Esta técnica visa eliminar o problema de uniformidade de enchimento observado frequentemente no sistema anterior por gravidade. Os parâmetros de amplitude e frequência de vibrações são definidos para cada caso particular de tipo de pó e matriz.

Nestas técnicas, ou seja, compactação por gravidade ou por vibração, a densidade aparente do pó tem grande influência na densidade final do material, pois há pouca densificação na sinterização. Entretanto, a forma da partícula e a distribuição granulométrica determinam a distribuição final da porosidade da peça.

1.3.2.5 - Conformação por Colagem por Barbotina

Esta técnica não utiliza aplicação de pressão sobre o pó. Consiste essencialmente no vazamento da barbotina em molde de gesso seco, que absorve o

líquido da barbotina. A barbotina é formada basicamente pelo sistema particulado (pó), líquido (veículo) e aditivos (defloculante e ligantes).

As características do pó, isto é, forma e distribuição de partículas, e as condições de preparação da barbotina, ou seja, veículo, defloculante, ligante, velocidade e tempo de agitação, viscosidade e potencial de hidrogênio (pH), exercem influência no produto a verde (conformado) e sinterizado.

A densidade aparente, a forma e a granulometria do pó têm forte influência nas propriedades finais da peça nas técnicas de compactações através da gravidade, da vibração e da colagem por barbotina.

1.4. Sinterização

1.4.1. Conceituação

A sinterização é um processo que tem por finalidade aglomerar partículas soltas ou compactadas, através de um transporte de matéria por ativação térmica, o qual tem como resultado um fortalecimento dos contatos entre partículas, alteração da geometria dos poros e uniformização microestrutural.

Esta variação geralmente se realiza a temperatura abaixo do ponto de fusão do material considerado. Este processo ocorre eminentemente em estado sólido, todavia a presença de uma fase líquida pode acelerar o processo⁽⁷⁾.

A sinterização é um fenômeno cuja força motora é a diminuição da energia livre do sistema através da diminuição da superfície específica e da energia livre acumulada nas partículas sob a forma de defeitos na rede cristalina durante a compactação ou no processo de obtenção dessas partículas. A reação espontânea de sinterização se encerra quando o sistema tende ao monocristal em equilíbrio com seus defeitos cristalinos. Este encerramento teórico não é atingido em temperatura e tempo viáveis.

Na prática os tempos e temperaturas de sinterização são escolhidos visando obter-se um corpo com porosidade, tamanho de grão, resistência mecânica, rigidez ou qualquer outra propriedade definida.

O termo sinterização em fase sólida refere-se ao processo no qual ocorre a formação de um agregado de partículas cristalinas, soltas ou compactadas. Este agregado de partículas é submetido a um rearranjo de matéria termicamente induzido, na ausência de fase líquida. A figura 6 apresenta esquematicamente as características dos estágios durante a sinterização. As mudanças durante a sinterização, embora contínuas, podem ser divididas analiticamente em três estágios⁽⁸⁾.

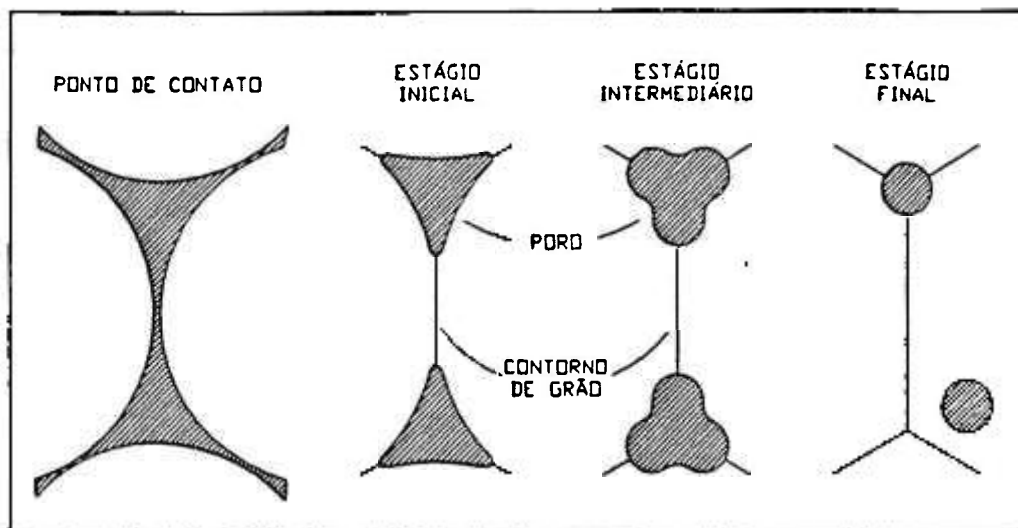


FIGURA 6 - Desenvolvimento da ligação interpartículas durante os estágios de sinterização.

1.4.2 - Mecanismos de Sinterização em Fase sólida

Os possíveis mecanismos de sinterização em fase sólida são:

- a) difusão superficial
- b) difusão no reticulado
- c) transporte de vapor
- d) difusão no contorno de grão
- e) escoamento plástico ou viscoso

Em materiais amorfos orgânicos e inorgânicos a tensão surgida através deste mecanismo seria suficiente para produzir um escoamento viscoso, todavia nos materiais cristalinos este mecanismo contribuiria muito pouco para a sinterização.

A seguir faz-se um detalhamento de alguns destes mecanismos.

- Mecanismo de sinterização por escoamento plástico e/ou viscoso.

A possibilidade da ocorrência da sinterização através de escoamento plástico ou viscoso que surge da equação de Laplace e da baixa tensão de escoamento do material à temperatura de sinterização..

A equação de Laplace já modificada diz que uma superfície com raio de curvatura tem uma tensão que tende a eliminar esta curvatura.

$$\sigma = (1/r_1 + 1/r_2) \quad (1)$$

σ - tensão superficial do material

r_1 - raio de curvatura menor da superfície

r_2 - raio de curvatura maior da superfície

Desta equação conclui-se que numa superfície côncava o raio de curvatura é negativo e ela está sob tração.

Para uma superfície convexa o raio de curvatura é positivo e ela estará sob compressão.

Para o caso de duas partículas que estão em contato durante a sinterização, tem-se uma tensão de compressão na parte convexa e uma tensão de tração na parte côncava, isto é, no ponto de contato entre partículas, conforme ilustrado na figura 7.

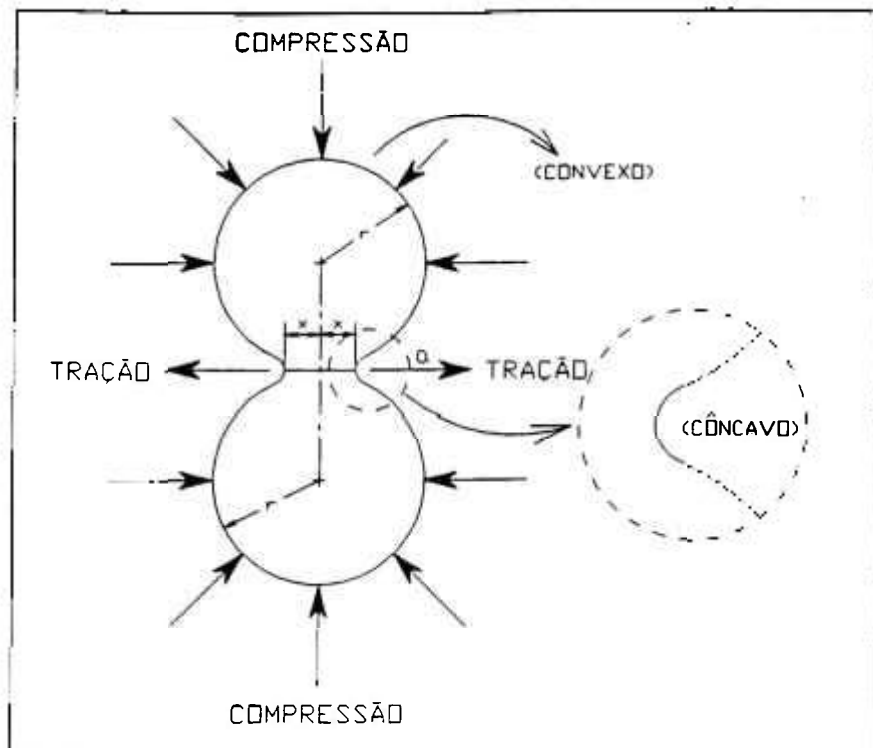


FIGURA 7 - Tensões no mecanismo de sinterização por escoamento plástico e/ou viscoso.

- Mecanismo de sinterização por evaporação e condensação

A presença de uma curvatura, também tem como consequência segundo a equação de Kelvin Thomson uma variação da pressão de vapor entre o ponto de contato e o resto das superfícies das partículas sob sinterização.

Na equação de Kelvin Thomson a pressão de vaporização de uma superfície curva é diferente da pressão de vapor de equilíbrio de uma superfície plana:

$$P_{vc} = P_{vo} \{ 1 + [2\gamma V_o / (kTa)] \} \quad (2)$$

onde:

P_{vc} - pressão de vapor da superfície curva

P_{vo} - pressão de vapor da superfície plana

V_o - volume do átomo

a - raio de curvatura

k - constante de Boltzmann

T - temperatura absoluta

γ - tensão superficial

Na superfície convexa há uma maior pressão de vapor ou seja $\Delta P > 0$, enquanto que numa superfície côncava a pressão de vapor será menor que a de equilíbrio.

Deste modo, é possível ocorrer transporte de material através da evaporação de átomos das regiões convexas e condensação destes nas regiões côncavas, ou seja, nos pontos de contato. Este mecanismo é mais efetivo nos materiais com pressão de vapor mais elevada.

- Mecanismo de sinterização por difusão

Nos mecanismos anteriores não se fez nenhuma referência de massa, mas apenas ao volume do átomo. Entretanto, segundo P.J.Pines, a equação de Kelvin Thomson pode ser aplicada a materiais sólidos (vazios). Assim, a variação de concentração de vazios em uma superfície curva é dada pela equação:

$$\Delta C = (2\gamma V_0)/(aKTC_0) \quad (3)$$

Como o V_0 é negativo (volume vazio) temos uma maior concentração de vazios numa região côncava e uma menor nas convexas, em relação a uma concentração de vazios em equilíbrio numa superfície plana.

Deste modo ocorrerá um fluxo direcionado de vazios das regiões côncavas para as convexas o que implica um fluxo de átomos no sentido contrário (difusão). Esse mecanismo, difusão, é o mecanismo de transporte mais importante na sinterização de materiais cristalinos, como os metais e os cerâmicos.

A difusão superficial e a difusão nos contornos de grão tem uma importância maior no estágio inicial da sinterização uma vez que tanto a superfície específica quanto a quantidade de contornos de grão diminuem durante a sinterização.

Deste modo ocorrerá um fluxo direcionado de vazios das regiões côncavas para as convexas o que implica num fluxo de átomos no sentido contrário (difusão). Esse mecanismo, difusão, é o mecanismo de transporte mais importante na sinterização de materiais cristalinos, como os metais e os cerâmicos.

Ashby⁽⁹⁾, propôs diagramas de sinterização nos quais são correlacionados os mecanismos dominantes da sinterização do material em diferentes estágios com parâmetros tais como temperatura, tempo e tamanho de pescoço. Ele considera neste trabalho, seis os mecanismos de operação na sinterização. Os diagramas podem ser construídos de maneira que identifiquem a uma dada temperatura o tamanho de partícula, o tamanho de pescoço e ainda apresentam uma taxa de sinterização quando todos esses mecanismos agem juntos.

1.4.3. Estágio inicial da sinterização

Este estágio caracteriza-se pela a formação e crescimento do pescoço.

O tamanho de partícula é importante sob o ponto de vista de rapidez de sinterização. Em geral, partículas finas sofrem uma sinterização mais rápida⁽¹⁰⁾.

Outros fatores influenciam na sinterização: a temperatura e o tempo. A temperatura influi exponencialmente em todos os casos de sinterização. Em consequência disso o tamanho de partícula e o tempo exercem efeitos menores quando comparados à temperatura. Para que haja maior controle na sinterização é conveniente que a temperatura seja constante, ou pelo menos grande parte do tempo de sinterização, e a variável seja o tempo para ajustar os resultados que se deseja obter.

A variação geométrica dos pós durante o estágio inicial da sinterização foi considerada como dependente de cinco mecanismos de transporte de matéria, não considerando o escoamento plástico⁽¹¹⁾. Esses mecanismos atuam simultaneamente em crescimento de pescoço, retração, redução da área superficial, agregados de pós na forma solta e na forma compactada. Os efeitos da taxa de aquecimento no compactado a verde baseados na sinterização do cobre mostrou que a taxa de aquecimento lenta pode proporcionar maior retração que em alta taxa de aquecimento, com o mesmo tempo de sinterização total dos pós de cobre. Além disso, foi verificado que quanto maior a pressão de compactação, menor é a retração.

Os modelos de sinterização estão sendo propostos desde 1940, tendo sido aprimorado, principalmente para levar em conta as variações morfológicas dos pós. Inicialmente, tomou-se a morfologia esférica e foi proposta a equação:

$$(X/A)^n = Bt/A^m \quad (4)$$

onde:

- X - raio do pescoço;
- A - raio da partícula;
- B - constante;
- t - tempo;
- n ; m - constantes dependentes dos mecanismos da sinterização.

Esta equação fornece o crescimento do pescoço em função do tempo. Os valores de n e m dependem dos mecanismos que estão atuando na sinterização. A figura 8 apresenta esquematicamente os mecanismos de sinterização⁽¹¹⁾.

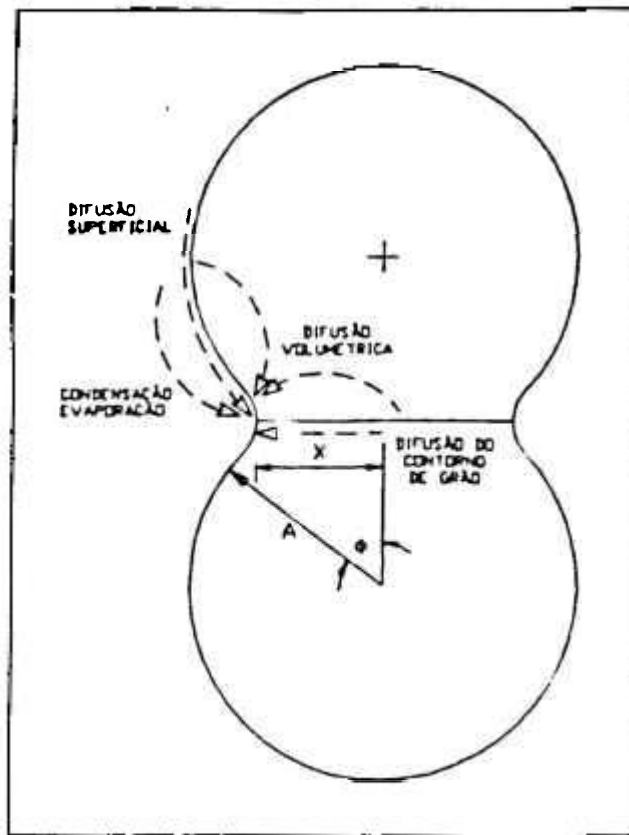


FIGURA 8 - Trajetória do transporte de material durante a formação de pescoço entre duas partículas na sinterização⁽¹¹⁾.

1.4.4. Estágios intermediário e final de sinterização

Após o estágio inicial onde se dá a formação e o crescimento dos pescoços, tem-se um sistema formado por material maciço e poros. Os poros (fase vazia) diminuem gradativamente com o tempo de sinterização, mas a sua eliminação total necessita de um tempo muito grande de sinterização o que não ocorre na prática, principalmente em tempos de sinterização industriais.

Os poros são na realidade um grande reservatório de vazios, que sob o efeito da pressão difundem para dentro da matriz metálica e são aniquilados nos sumidouros, como superfície externa, discordância e contorno de grão, sendo que os contornos de grão são os sumidouros mais efetivos..

No estágio intermediário, no qual os poros ainda são maiores e ao mesmo tempo ainda tem bastante contornos de grão, o encolhimento, isto é, diminuição da porosidade, apresenta uma velocidade maior do que no estágio final onde as distâncias entre os poros e os sumidouros de vazios (contornos de grão) já são maiores devido ao crescimento de grão e diminuição dos poros. Assim sendo, o processo diminui gradativamente de velocidade, pois os defeitos cristalinos diminuem.

O estágio intermediário é o mais importante na determinação das propriedades do sinterizado. Caracteriza-se pela alta densificação e crescimento de grãos. A densificação é alcançada pela difusão volumétrica e do contorno de grão. No início do estágio intermediário a estrutura do poro é aberta e interconectada e o crescimento de pescoço é contínuo durante todo esse estágio, resultando em alta densificação.

No estágio final os poros são fechados (não interconectados) e estão posicionados nas junções entre grãos.

A posição relativa entre os contornos de grãos e porosidade controla a taxa de sinterização. Nos instantes iniciais desse estágio contornos de grãos detém os poros; o transporte de massa é facilitado pela união de contorno de grãos e poros através da difusão pelos contornos. Em muitos casos, a microestrutura apresenta poros separados dos contornos de grãos, devido a menor mobilidade dos poros em relação aos contornos de grão. O isolamento de poros no interior dos grãos resulta em uma diminuição considerável na taxa da densificação.

1.5. O aço inoxidável AISI 316L*

Os aços inoxidáveis austeníticos (série AISI 300) representam de 65 a 70% da quantidade dos aços inoxidáveis utilizados⁽¹²⁾. Estes aços dominam a produção devido a sua fácil fabricabilidade e a combinação de boas propriedades como resistência à corrosão relacionada com a resistência mecânica. A figura 9 nos dá as modificações e variações dos aços da família 300.

Alguns aços inoxidáveis tais como AISI 304, 316, 321 apresentam à temperatura ambiente diferenças microestruturais, em relação aos outros aços austeníticos da série AISI 300.

Usualmente, na temperatura ambiente as ligas trabalhadas são inteiramente austeníticas, enquanto as ligas soldadas e pós atomizados contém uma certa quantidade de ferrita, que fica retida em função do resfriamento rápido até a temperatura ambiente.

A relação entre os elementos formadores da austenita e ferrita determinam como o aço inoxidável austenítico se solidificará.

Para uma avaliação global destes elementos existem expressões que agrupam os elementos alfa-gênicos, estabilizantes da ferrita, numa equação de "cromo equivalente" e uma expressão que agrupam os elementos gama-gênicos, estabilizantes da austenita, na equação "níquel equivalente" ou seja:

$$Cr_{eq} = \% Cr + \% Mo + 1,5\% Si + 0,5\% Nb$$

$$Ni_{eq} = \% Ni + 30\% C + 0,5\% Mn$$

Estas expressões permitem uma primeira previsão da microestrutura que será obtida na solidificação, através da utilização do diagrama de Schaeffler⁽¹³⁾.

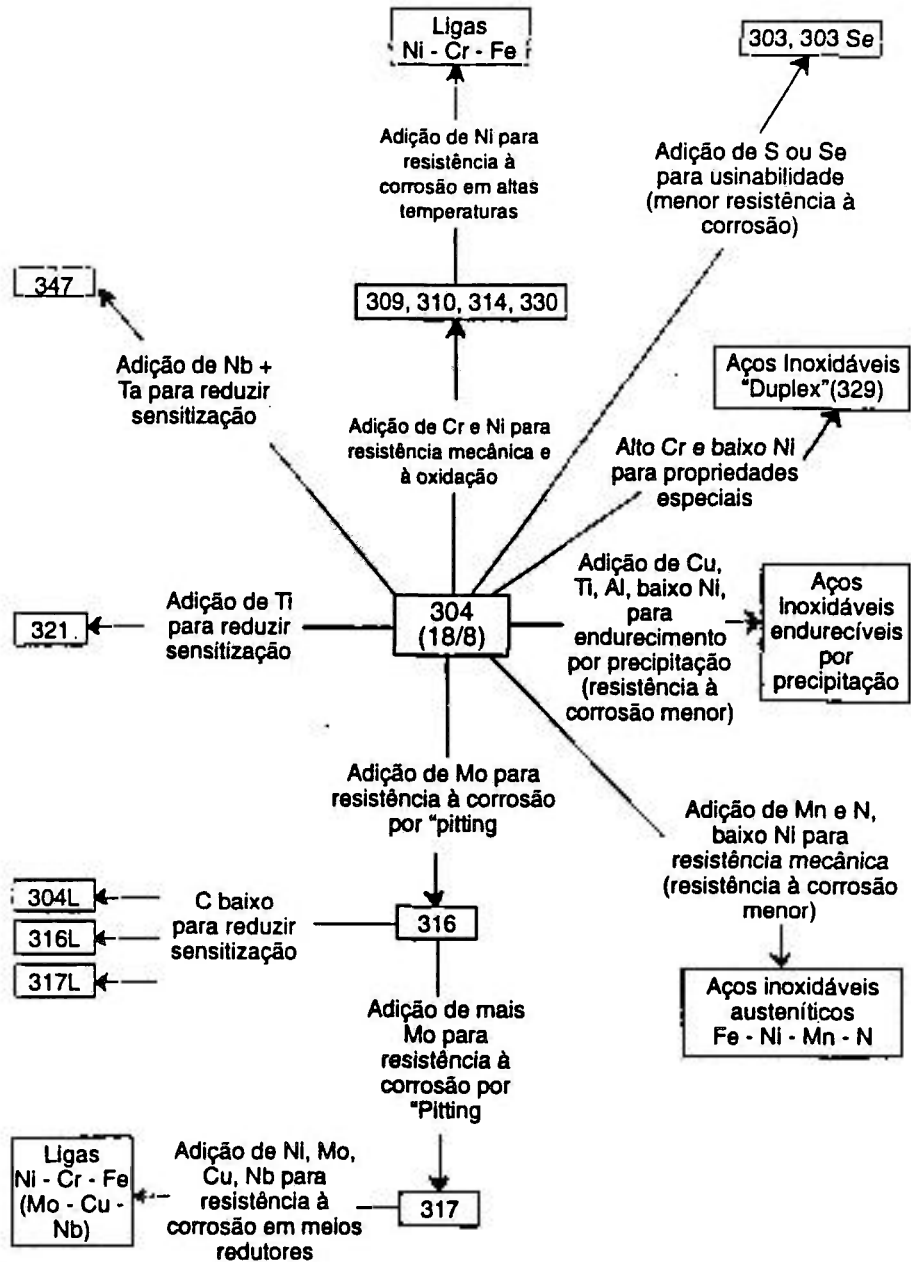


FIGURA 9 - Modificações de composição a partir do aço inoxidável 304⁽¹²⁾.

A microestrutura de solidificação prevista para os pós de aço AISI 316L apresentam uma matriz austenítica com morfologia dendrítica e uma certa quantidade de ferrita interdendrítica. Esta microestrutura se altera na sinterização, com ferrita se dissolvendo numa matriz austenítica de grão homogêneo.

* AISI - American Iron and Steel Institute

1.6. Tópicos de Metalurgia do Pó Aplicados aos Aços Inoxidáveis^(14,15)

1.6.1. Lubrificante do pó

Consiste na adição de um lubrificante que atua no material permitindo alta densificação na compactação e na extração da matriz de compactação.

Podemos escolher para misturas com pó de aço inoxidável, cada um com a sua característica e composição química, sendo os principais:

- Estearato de Zn
- Estearato de Li
- Cera sintética

1.6.2. Compactação

O pó de aço inox é normalmente compactado com pressão que varia de 400 a 800 MPa produzindo densidades de 6,2 a 6,9 g/cm³, para densidades maiores que 7,0 g/cm³ requer múltiplos processos em densificação através de sinterização a alta temperatura.

Algumas propriedades do aço inoxidável sinterizado melhoram com a alta densidade, sendo a densidade o resultado direto da pressão de compactação (vide figura 10).

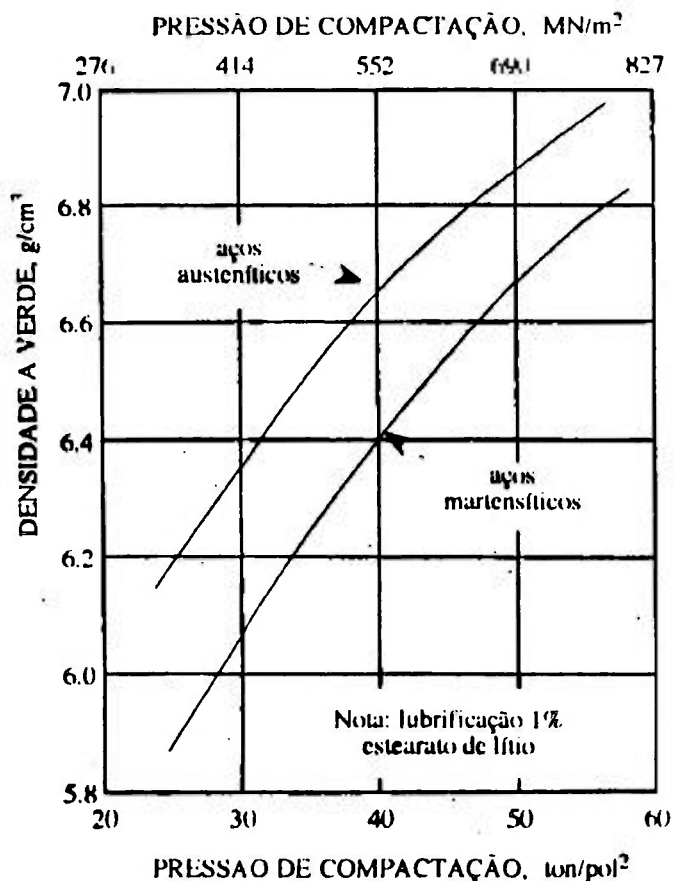


FIGURA 10 - Compactabilidade do pó de aço inoxidável.

1.6.3 Atmosferas de Sinterização

Amônia dissociada

É a atmosfera comercial mais utilizada para sinterizar o aço inoxidável, é composto por 75% de H_2 e 25% de N_2 .

Vácuo

Sinterização em vácuo produzirá propriedades similares às obtidas em hidrogênio, ou seja; alta ductilidade com relativo baixo escoamento e tensão à tração.

O processo de sinterização a vácuo implica na dissolução prévia do óxido das superfícies das partículas.

Hidrogênio:

É necessário remover o ar residual e purificar com a passagem do gás através de um catalisador, que faz com que o oxigênio reaja com o hidrogênio; a água resultante é removida por alumina ou peneiras moleculares. Recentemente foi desenvolvido um filtro de prata-paládio que produz um hidrogênio extremamente puro. A relação de hidrogênio para a água determina se a superfície de óxido de cromo será reduzido ou não durante a sinterização e durante o resfriamento. O ponto de orvalho que controla a redução-oxidação depende da temperatura (vide figura 11).

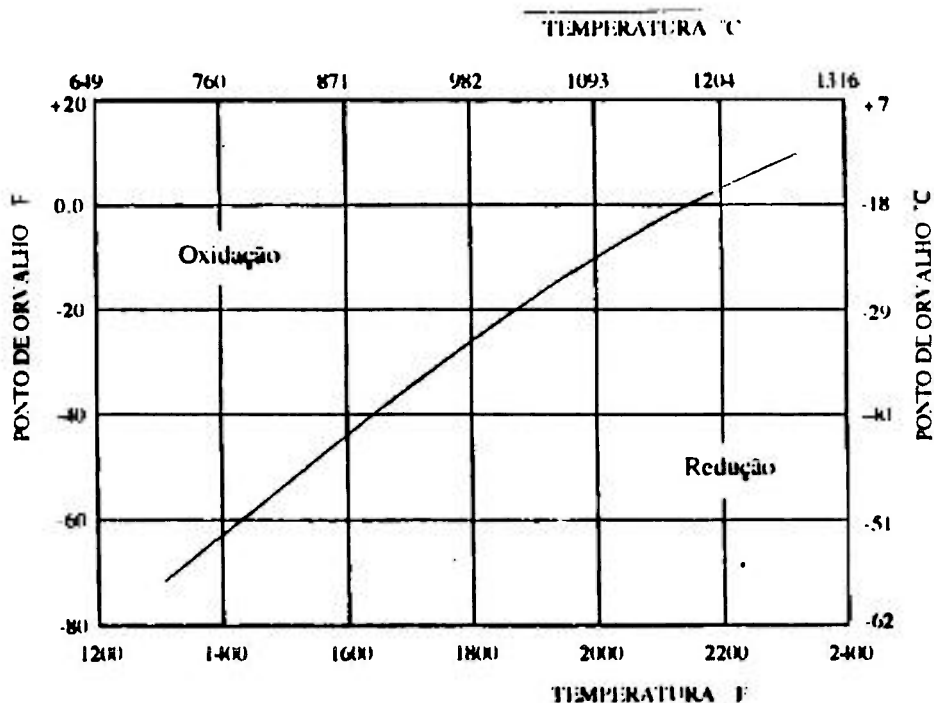


FIGURA 11 - Oxidação e redução do Cr_2O_3 com hidrogênio.

1.7. Filtros de Aço Inoxidável

O filtro de aço inoxidável é comumente usado para separar sólido de líquido ou gases, líquido de gases, líquido de líquido e controle de fluxo em meios corrosivos ou altas temperaturas. Muitos filtros porosos são feitos de aços inoxidáveis AISI 316L.

A seguir tem-se os métodos de produção usados para a manufatura desses produtos.

Sinterização do pó solto

A maioria dos filtros de alta qualidade feitas por esse processo usa partículas de forma irregular. Dependendo do tamanho de partícula utilizado tem-se a permeabilidade desejada para o componente. Filtros de forma variada são produzidos por moldes de cerâmica que são vibrados para adensar o pó. O pó e o molde cerâmico vão juntos para o forno de sinterização com a atmosfera desejada. A temperatura de sinterização é menor que o ponto de fusão da liga até obter-se forte união entre as partículas. Os filtros podem ser reprensados ou laminados depois da sinterização para auferir propriedades mecânicas, acabamento superficial e modificar a permeabilidade. As chapas podem ser cortadas em formas de tubos ou discos, podendo também ser soldadas.

Alguns filtros são feitos usando partículas esféricas do pó. Esses filtros possuem características de boa filtração mas é difícil para formar chapas devido a baixa resistência mecânica e ductilidade limitada.

Prensagem e sinterizado

O procedimento aqui adotado é similar ao usado normalmente em metalurgia do pó exceto que a densidade é mínima. Partículas irregulares são muito usadas, porque elas possuem a resistência a verde para o manuseio necessário. Esta técnica produz geralmente filtros mais densos e maiores permeabilidades.

Agentes formadores de poros, como o bicarbonato de amônio, são acrescentados ao pó para obter alta porosidade, podendo ser retirados antes da sinterização. A capacidade do forno é aumentada porque o molde não é utilizado e os compactados de baixa densidade podem ser manuseados facilmente.

Operações secundárias de compactação podem ser usadas para modificar as características mecânicas e físicas do filtro sinterizado. Uma grande vantagem de filtros prensados e sinterizados é que a porosidade pode ser modificada em função da pressão de compactação.

Uma modificação do processo prensado e sinterizado é a laminação contínua do pó sendo usada para fazer tiras e chapas de material de filtro a uma alta taxa de produção.

Técnica de colagem por barbotina

Alguns filtros são feitos pela técnica de colagem de barbotina.

O processo de extrusão da barbotina pode ser usado para formas contínuas, com secagem e sinterização em sequência.

1.8. Filtros de Aços Inoxidáveis na Separação e Purificação - Molibdênio-99⁽¹⁶⁾

Amostras irradiadas são dissolvidas com uma solução à quente de hidróxido de Na em um dissolvedor especialmente projetado para esse fim. (vide figura 12). Gases de fissão e hidrogênio produzidos na dissolução são carregados com um fluxo contínuo de nitrogênio através de um leito de óxido cúprico e hidrogênio para água, e então os gases de fissão e nitrogênio vão para o sistema de tratamento de gases residuais.

Quando a dissolução é completada, a solução é resfriada e filtrada por uma placa de aço inoxidável, como ilustra a figura 13. A composição do resíduo insolúvel é um composto de urânio como diuranato e dióxido de urânio, e produtos de fissão insolúveis como: rutênio; zircônio; nióbio e lantanídeos além dos compostos de urânio.

O filtrado contém molibdênio juntamente com aluminatos e isótopos de Iodo; Telúrio e cátions alcalinos. O filtrado passa através de um leito de prata poroso depositado numa coluna, onde o iodeto é retido. A solução passa por uma primeira coluna de resina de troca iônica para reter o Mo.

Após lavagens, o Mo é dissolvido em um meio amoniacal e coletado em uma segunda célula quente, onde o Mo é complexado com tiocianato em meio ácido formando $(\text{MoO}(\text{SCN})_4)^-$, este complexo é carregado numa coluna de resina quelante, onde o Mo é retido e após lavagem é eluído com solução hidróxido de sódio a 50 °C.

A próxima etapa de purificação é para formar o complexo Mo-SCN novamente e uma nova passagem através da resina quelante com as mesmas condições de lavagem e eluição para garantir a qualidade do produto final.

Com a eluição do Mo desta coluna a purificação na célula número II é completada, passando a solução para a terceira célula quente onde o pH é ajustado para 3,5 para carregar o Mo numa coluna de alumina. Após muitas lavagens com ácido nítrico diluído e água, o produto final é eluído com NH_3 e N_2 num volume de 30 ml de molibdato de amônio.

Todo o processo é realizado em condições de pressão de gás para evitar a liberação dos gases de fissão, e a circulação líquida é realizada com a ajuda de bombas pulsantes ou por diferença de pressão.

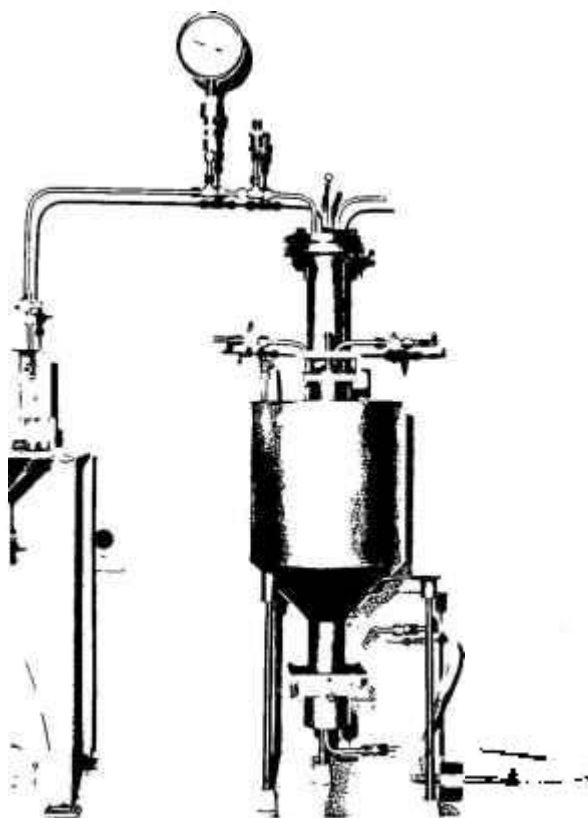


FIGURA 12. Dissolvedor projetado pelo IPEN, para dissolver as amostras numa solução de hidróxido de sódio quente.

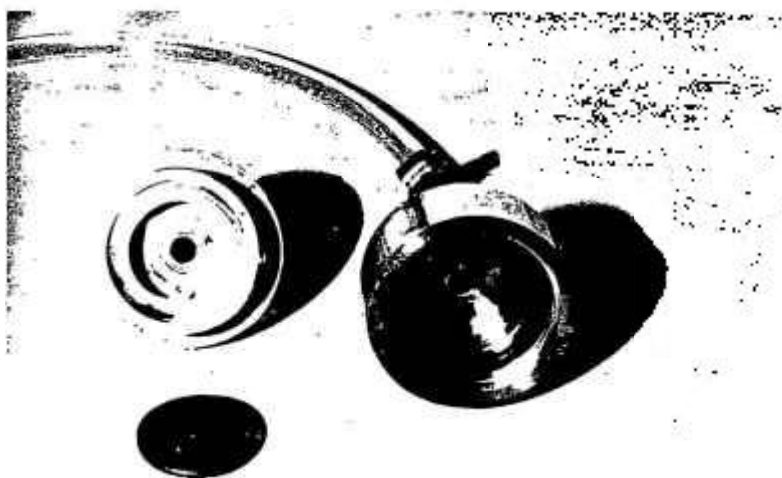


FIGURA 13. Pastilha de aço inoxidável para filtrar uma solução de NaOH.

1.9. Fluxo em meios porosos

1.9.1. Meio poroso

Os poros em um sistema poroso podem ser interconectados ou não interconectados, isto é, abertos e fechados respectivamente⁽¹⁷⁾. Os poros interconectados são os que permitem a passagem do fluido. O fluxo de um fluido é possível somente se parte dos espaços forem interconectados. Pode-se chamar de espaço de porosidade efetivo à porosidade interconectada. Assim, o meio poroso é caracterizado por diferentes parâmetros geométricos.

O primeiro parâmetro a ser considerado é a fração de vazios em relação ao volume de porosidade (ϵ) sendo expressa em fração de 1 (um) ou em porcentagem⁽¹⁸⁾.

Vários são os métodos para medida de porosidade, sendo que o mais simples é o método da densidade que utiliza a densidade teórica do material e a densidade do material sinterizado, que estão relacionados com a porosidade pela expressão (5):

$$\epsilon = 1 - (\rho_s / \rho_t) \quad (5)$$

onde:

- ϵ - fração volumétrica total da porosidade
- ρ_s - densidade geométrica do sinterizado
- ρ_t - densidade teórica da liga

A densidade do sinterizado (ρ_s) pode ser calculada pela medida das dimensões externas e determinação da massa do material, ou então por um método de variação volumétrica utilizando um fluido que não penetre nos poros, como o mercúrio. A densidade geométrica é obtida pela determinação do volume do corpo incluindo toda a porosidade.

Como em materiais porosos é de interesse a fração volumétrica da porosidade interconectada (ϵ_i), esta pode ser determinada através das seguintes equações:

$$\epsilon_i = (\epsilon) (F_i) \quad (6)$$

$$F_i = \left(\frac{\rho_h - \rho_s}{\rho_T - \rho_s} \right) \left(\frac{\rho_T}{\rho_h} \right) \quad (7)$$

onde:

- ϵ_i - fração volumétrica de porosidade interconectada;
- F_i - fração da porosidade total que é interconectada;
- ρ_h - densidade hidrostática do sinterizado.

Na determinação da densidade hidrostática usa-se para o cálculo do volume um líquido que penetre nos poros interconectados, por exemplo água. Assim na densidade hidrostática não inclui os poros interconectados no volume do corpo.

Os poros interconectados contém uma superfície e o fluido, ao passar pelo meio poroso, deve entrar em contato com esta superfície. A área de superfície específica interna (S) define uma quantidade geométrica que caracteriza a porosidade do meio poroso.

Os poros interconectados são canais, cujas secções transversais podem ter diferentes formatos e tamanhos. Considerando a geometria mais simples (secção circular), há uma variação significativa da dimensão. A esta variação da dimensão da secção transversal da porosidade está associada uma distribuição de tamanho de poros. Normalmente os métodos de determinação de distribuição de tamanho de poros considera poros circulares, por exemplo a porosimetria de mercúrio..

Finalmente pode-se considerar os canais de passagem de um meio poroso em relação à direção do fluxo do fluido. Os canais podem não estar dispostos paralelamente à direção do fluxo e o caminho percorrido pelo fluido é maior do que a espessura do meio poroso. A relação entre o caminho percorrido pelo fluido através do meio poroso e o caminho mais curto é denominado de tortuosidade, ou seja, a relação entre o comportamento médio dos canais e a espessura do meio poroso.

1.9.2. Escoamento de um fluido através de um meio poroso. Permeabilidade^(19,20,21)

Considere-se escoamento de um gás ou de uma mistura de gases como o ar, por exemplo, através de um filtro metálico poroso sinterizado, como mostra a figura 14.

Para baixas diferenças $\Delta P = P_1 - P_2$ e baixos valores de vazão Q de gás, verifica-se que a vazão e a diferença de pressão correlacionam-se segundo a Lei de Darcy:

$$Q = (p/\mu) A (\Delta P/e) \quad (8)$$

onde:

Q - vazão do gás na mistura gasosa;

p - coeficiente de permeabilidade do fluxo viscoso;

A - secção reta do filtro;

ΔP - diferença de pressão responsável pelo escoamento;

μ - viscosidade da mistura gasosa;

e - espessura do filtro.

Dividindo-se a vazão Q pela secção reta A chega-se à expressão da velocidade superficial V_o do fluido.

$$V_o = Q/A \quad (9)$$

Outra maneira de se apresentar a Lei de Darcy é a seguinte:

$$\Delta P/e = \mu V_o/p \quad (10)$$

Pela equação 10, verifica-se que o escoamento da mistura gasosa através do meio poroso sofre uma perda de carga (P/e) devido às resistências viscosas oferecidas à passagem da mesma através do meio poroso.

Tal perda de carga será tanto maior quanto maior for a velocidade do escoamento para uma dada mistura gasosa. Aumentando-se a permeabilidade específica tem-se uma diminuição da perda de carga P/e ; p é também chamado de coeficiente de permeabilidade viscosa :

$$\alpha = p \quad (11)$$

Assim a equação 10 pode ser escrita:

$$\Delta P/e = (\mu V_o)/\alpha \quad (12)$$

O filtro metálico poroso pode ser considerado como um leito empacotado de partículas sólidas através do qual escoam uma mistura gasosa. Assim, poder-se-a aplicar a equação de Ergun⁽²²⁾ para caracterizar o escoamento mesmo quando as vazões forem suficientemente elevadas de tal forma que a Lei de Darcy não se aplique.

A Lei de Ergun leva em consideração além da perda de carga devido a resistência viscosa ao escoamento, a perda devida à energia inercial. Tem-se pois:

$$\Delta P = (Qe)/A[(\mu/\alpha) + (\rho Q/\beta A)] \quad (13)$$

onde:

$$\Delta P = P_1 - P_2 ; P_1 > P_2;$$

- P_1 - pressão de entrada;
 P_2 - pressão de saída;
 ρ - densidade da mistura gasosa;
 e - espessura da amostra porosa;
 Q - vazão do gás na mistura gasosa;
 μ - viscosidade do gás;
 α - coeficiente de permeabilidade do fluxo viscoso;
 β - coeficiente de resistência inercial;
 A - área do filtro.

A Lei de Darcy se aplica para escoamentos laminares. Define-se o número de Reynolds para o leito associado ao filtro por:

$$R_e = (\rho V_o) / \mu (1-\epsilon) S_o \quad (14)$$

onde:

- ϵ - fração de vazios ou porosidade total;
 S_o - superfície específica das partículas por unidade de volume das partículas.

A Lei da Darcy vale até valores $R_e \cong 2$. Para valores $R_e \geq 2$ deve-se aplicar a equação geral descrita pela equação 9.

No caso de escoamento laminar vale a equação conhecida por equação de Blake-Kozeny para relacionar velocidade superficial com superfície específica e fração de vazios ou porosidade tem-se:

$$V_o = (1/4,2) (\Delta P/e\mu) (\epsilon^3 / S_v^2) \quad (15)$$

sendo:

$$S_v = S_o (1 - \epsilon) \quad (16)$$

onde:

- S_v - área da superfície total por unidade de volume do leito (ou corpo poroso).

Relacionando-se as equações 15 e 12 chega-se a:

$$\alpha = (1/4,2) (\epsilon^3 / S_v^2) \quad (17)$$

Pela equação 13 verifica-se que o coeficiente de permeabilidade viscoso (α) depende do sólido, a saber da porosidade (ϵ) e da superfície específica (S_v). Outra⁽²³⁾ expressão para α é dada pela equação 18:

$$\alpha = c\epsilon^3 / \tau S_v^2 \quad (18)$$

onde:

- c - constante que depende da forma de poros (geralmente vale 0,8);
- τ - tortuosidade é a relação entre o comprimento do trajeto percorrido pelo fluido e a espessura da parede.

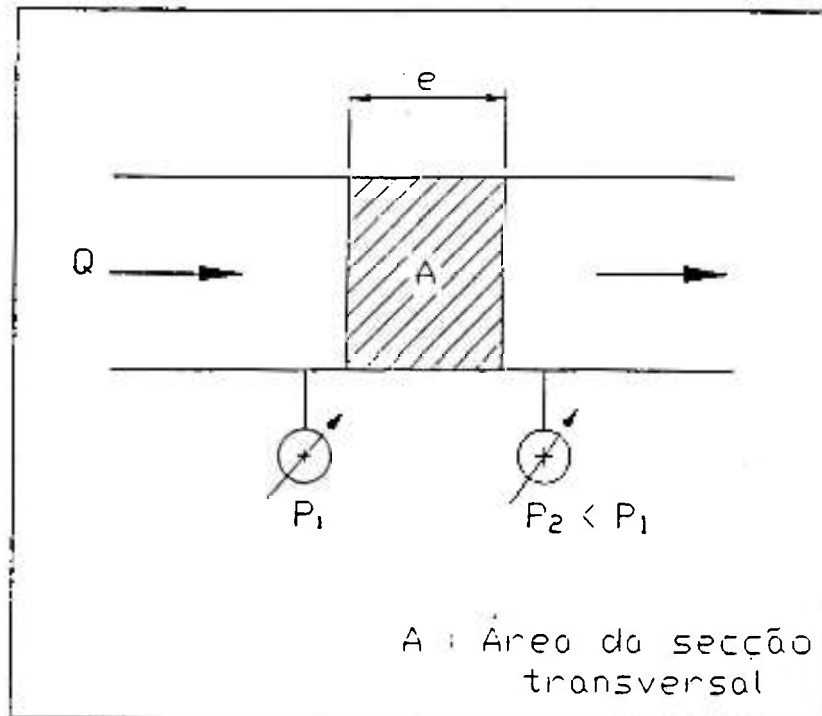


FIGURA 14 - Desenho esquemático de um permeâmetro.

1.10. OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo deste trabalho é desenvolver e dominar técnicas de processamento em metalurgia do pó, para fabricação de filtros de aço inoxidável AISI 316L. Relacionam-se os parâmetros de fabricação (granulometria do pó, pressão de compactação e condições de sinterização) com algumas propriedades físicas do filtro (densidade, porosidade, permeabilidade e capacidade de filtragem).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material Utilizado

Utilizou-se neste trabalho pó de aço inoxidável AISI 316L, obtido por atomização aquosa no Laboratório de Metalurgia do Pó e Materiais Magnéticos da Divisão de Metalurgia do IPT. Este pó foi caracterizado e classificado, de acordo com as técnicas apresentadas na sequência.

2.2. Caracterização do Pó⁽²⁸⁾

2.2.1. Amostragem do Pó

Uma amostragem adequada do lote de pó metálico é um fator de vital importância para a sua caracterização, visto que todos os ensaios realizados dependem da homogeneidade das amostras.

Foi retirada uma amostra representativa do lote. Esta amostra foi homogeneizada manualmente e, em seguida, utilizando-se um quarteador de amostra, foi separada uma porção para análise.

As normas de referência utilizadas foram: ISO-3954, MPIF Standard 01 e ASTM-B-215.

2.2.2. Análise Química

Uma amostra do pó de aço inoxidável AISI 316L foi analisada por meio de fluorescência de raios-X, para avaliação dos seguintes elementos: Si, Mn, Cr, Ni, Mo e P.

A análise de C e S foi realizada por combustão, utilizando-se um analisador "LECO".

2.2.3. Determinação de Microconstituintes

Foram realizadas análises metalográficas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia ótica do pó de aço inoxidável.

As amostras foram atacadas com uma solução de 5 ml de ácido clorídrico, 1 g de ácido pícrico e 100 ml de etanol sendo em seguida observadas por microscopia ótica. As amostras não atacadas foram observadas por MEV.

Para a obsevação microscópica, utilizou-se um microscópio ótico, "Leitz" modelo Metalloplan e para a microscopia de varredura um microscópio eletrônico de varredura "JEOL" modelo JXA-6400 e 30 KV. Com o auxílio do MEV observou-se o tamanho dos pós A, B e C. Com o microscópio ótico, observou-se a microestrutura do pó.

2.2.4. Classificação Granulométrica

A classificação granulométrica foi feita para separar o pó com em tamanhos de partícula desejados.

Os aparatos utilizados para o ensaio foram: um conjunto de peneiras padronizadas pela Norma BR-5374 e um vibrador de peneiras.

Foi selecionado um jogo de peneiras para separar as partículas do pó em faixas pré-estabelecidas, ou seja, (-65+150 mesh); (-150+250 mesh); (-200+325 mesh).

A amostra foi colocada na peneira superior do conjunto e o aparelho foi ligado. Na tabela I estão apresentadas as faixas granulométricas C, B e A, correspondentes a (-65+140), (-150+250) e (-200+325), respectivamente.

As normas utilizadas foram: ISO-165, ASTM B-214 e MPIF Standard 05.

TABELA I - Faixas granulométricas utilizadas.

Pó	Mesh	mm
A	-200+325	0,074-0,044
B	-150+250	0,105-0,063
C	-65+150	0,210-0,105

2.2.5. Densidade Aparente (solta e limite)

A densidade aparente solta de um pó é definida como o peso por unidade de volume escoado livremente, sendo expressa em g/cm³; e a densidade aparente limite, como o peso por unidade de volume do pó vibrado até o volume se tornar constante. Esta característica do pó é função da densidade do sólido, tamanho e forma das partículas, área superficial, topografia e arranjo. O dispositivo padrão utilizado para a medição da densidade é o funil de Hall.

Aparatos de Ensaio

Os aparatos necessários para a determinação das densidades solta e limite consiste em um funil, no caso o orifício foi de 2,5 mm de diâmetro com um volume mínimo de 35 cm³., suporte para o conjunto e uma balança analítica.

Procedimento do Ensaio

Foi selecionada, por pesagem, uma amostra de 300 g do pó metálico, suficiente para que o copo seja totalmente preenchido. O furo do funil deve estar inicialmente tampado com o dedo e, após o escoamento a superfície deve estar nivelada.

O valor da densidade solta é obtido pelo valor médio de 3 medições do material somente depositado.

Para a densidade limite o pó foi vibrado até acomodar-se totalmente na proveta. a equação utilizada para cálculo das densidades foi:

$$\rho = \frac{M}{V} \quad (19)$$

ρ = densidade aparente

M = massa

V = volume

As normas de referência foram: MPIF Standard 04, MPIF Standard 28, ASTM B-282 e ASTM B-417.

2.2.6. Escoabilidade

Define-se escoabilidade como o tempo necessário para escoar 50g de pó através de um funil padrão (Funil de Hall). Esta grandeza depende da forma e do tamanho das partículas. Além disto o coeficiente de atrito também é importante, estando diretamente relacionado com propriedades magnéticas e eletrostáticas, e também com a umidade.

Normalmente, quanto maior a densidade aparente menor é o tempo de escoamento das partículas.

Procedimento Experimental

Após secagem do pó, foram utilizados os seguintes aparatos neste ensaio: funil calibrado; base; cronômetro e balança semi-analítica.

Foram selecionadas 3 amostras de 50g do pó metálico a ser ensaiado. O dispositivo do ensaio (Funil de Hall) foi apreenchido com uma amostra de cada vez, fechando-se o orifício do funil com o dedo. Posteriormente deixou-se o pó escoar livremente pelo funil, e cronometrou-se o tempo total de escoamento do pó através do funil. A experiência foi repetida três vezes para cada tipo de pó e calculou-se a média dos três ensaios.

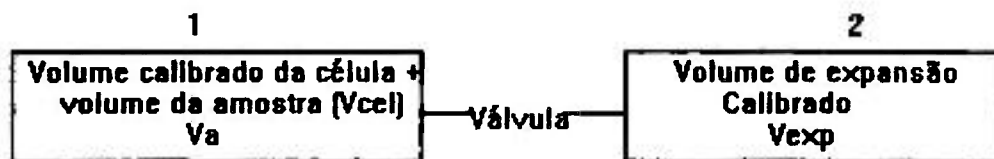
Os ensaios realizados para cada tipo de pó, ou seja, A, B e C.

A unidade da medida de escoabilidade é o tempo de escoamento para 50g de amostra. As normas utilizadas foram: ISO 4490, MPIF Standard 03 e ASTM B-213.

2.2.7. Picnometria de Hélio⁽²⁴⁾

A picnometria é um método usado para calcular a porosidade de um material sólido. Baseia-se no princípio do deslocamento, considerando-se o pó como corpo sólido e hélio ou mercúrio como meio penetrante. Neste ensaio determina-se a densidade verdadeira de pós pela medida do volume específico da amostra. No nosso caso usou-se o gás hélio e o procedimento experimental está descrito a seguir.

O picnômetro consiste de dois recipientes unidos por um conduto onde existe uma válvula (figura abaixo). No recipiente da esquerda (n.º 1) está colocada a amostra e os volumes considerados são: volume da célula (V_{cel}), volume da amostra (V_p), enquanto que o recipiente da direita (n.º 2) tem o volume de expansão (V_{exp}).



Volume da célula = V_{cel}
 Volume de expansão = V_{exp}
 Volume da amostra = V_a

Inicialmente os dois recipientes estão à pressão ambiente, P_a, temperatura ambiente T_a, e a válvula encontra-se fechada. Em seguida, aumenta-se a pressão no recipiente n° 1 até um valor P₁. Fazendo-se um balanço de massa, obtêm-se as seguintes equações.

1) No recipiente n° 1 tem-se:

$$P_1 (V_{cel} - V_a) = n_c RT_a \quad (20)$$

onde n_c é o número de moles do gás na célula.

2) No recipiente n° 2 tem-se inicialmente

$$P_a V_{exp} = n_e RT_a \quad (21)$$

onde n_e é o número de moles do gás n volume de expansão.

Quando a válvula é aberta, a pressão cai para um valor intermediário P₂ e a equação de balanço de massa será:

$$P_2 (V_{cel} - V_a + V_{exp}) = n_c RT_a + n_e RT_a \quad (22)$$

Substituindo-se (20) e (21) em (22) obtêm-se

$$P_2 (V_{cel} + V_{exp}) = P_1 (V_{cel} - V_a) + P_a V_{exp} \quad (23)$$

ou

$$(P_2 - P_1) (V_{cel} - V_a) = (P_a - P_2) V_{exp} \quad (24)$$

então

$$V_{\text{cel}} - V_a = \left(\frac{P_a - P_2}{P_2 - P_1} \right) V_{\text{exp}} \quad (25)$$

Adicionando-se e subtraindo-se P_a do denominador e rearranjando-se a equação 25, tem-se

$$V_a = V_{\text{cel}} - \frac{(P_a - P_2)}{(P_2 - P_a) - (P_1 - P_a)} V_{\text{exp}} \quad (26)$$

Dividindo-se (26) por $(P_a - P_2)$ no numerador e denominador, vem

$$V_a = V_{\text{cel}} - \frac{V_{\text{exp}}}{\frac{P_1 - P_a}{P_a - P_2} - 1}$$

ou

$$V_a = V_{\text{cel}} - \frac{V_{\text{exp}}}{\frac{(P_1 - P_a)}{(P_2 - P_a)} - 1}$$

Considerando-se a pressão inicial igual a zero, $P_a = 0$, obtem-se finalmente

$$V_a = V_{\text{cel}} - \frac{V_{\text{exp}}}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad (27)$$

Determinação da porcentagem de porosidade fechada.

A densidade picnométrica dos pós A, B e C foi determinada utilizando-se um picnômetro Multivolume 1035 da Micromeritics.

O volume da amostra (V_a), determinado experimentalmente (equação 27) é composto de dois termos conforme a equação 28.

$$V_a = V_p + V(m) \quad (28)$$

onde V_p é o volume dos poros e $V(m)$ o volume correspondente à massa da amostra.

A densidade picnométrica é dada por

$$d_p = \frac{m_a}{V_a} \quad (29)$$

e a densidade teórica do aço inoxidável, que é o $8,0 \text{ g/cm}^3$, é dada pela equação (30)

$$DT = \frac{ma}{V_a - V_p} \quad (30)$$

Substituindo-se a equação 29 na equação 30, obtém-se

$$d_p V_a = 8,0 (V_a - V_p) \quad (31)$$

ou seja

$$(8,0 - d_p)V_a = 8,0 V_p$$

e, portanto

$$\left(\frac{V_p}{V_a} \times 100\right)\% = \left(\frac{8,0 - d_p}{8,0}\right)\% \quad (32)$$

2.3. Obtenção do Filtro

Compactação

Adicionou-se ao pó de aço inox AISI 316L um aglomerante (polietileno glicol (3%)) para uma maior aderência a verde na prensagem a seco. A prensagem foi realizada utilizando-se uma prensa uniaxial com as seguintes cargas: 200, 280 e 350 MPa; sendo utilizado um lubrificante, estearato de zinco, para diminuir o atrito entre a matriz e o pó, e entre as partículas do pó.

Sinterização

O aço inoxidável é passível de contaminação com carbono da atmosfera, adulterando-se a análise química estabelecida pela norma. Devido a isso foi utilizado um forno industrial contínuo com atmosfera redutora de H_2 de alta pureza, à temperatura de $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora.

A densidade do sinterizado foi calculada para cada uma das 27 amostras sinterizadas.

2.4 Caracterização dos Filtros

Para a caracterização dos filtros foram selecionados 9(nove) amostras das 27 amostras confeccionadas, sendo uma de cada três grupo de três das mesmas amostras.

Utilizou-se as amostras em dois tipos de ensaios; primeiramente, ensaios não destrutivos e posteriormente, com as mesmas amostras, ensaios destrutivos.

2.4.1. Densidade Geométrica

As densidades geométricas dos filtros compactados, densidade a verde e sinterizados, densidade sinterizada foram determinadas por 3 métodos diferentes de determinação do volume.

No primeiro deles o volume foi determinado por medidas dimensionais com paquímetro e micrometro. No segundo, o volume foi determinado após cálculo das porosidades pela imersão em água como descrito no item 2.4.2. e o último por porosimetria de mercúrio, sem a penetração do mercúrio, como descrito no item 2.4.5.

A partir destes dados e da equação 5 pode-se determinar a fração volumétrica da porosidade total ϵ , considerando-se $\rho_t = 8,00 \text{ g/cm}^3$, a densidade teórica do aço inoxidável AISI 316L.

2.4.2. Densidade Hidrostática

Cada amostra foi pesada após secagem (M_s) em estufa à 110 °C. Em seguida determinou-se a massa das amostras imersas em água (M_i).

Usou-se água devido ao fato de não contaminar e não destruir a amostra para permitir um posterior aproveitamento desta. Acredita-se que uma baixa viscosidade não implica numa alteração significativa dos resultados.

A densidade hidrostática foi então determinada por:

$$\rho = \frac{M_s}{(M_s - M_i)} \rho_{H_2O} \quad (33)$$

onde

M_s - massa da amostra seca

M_i - massa da amostra imersa em H_2O

ρ_{H_2O} - densidade da água 24 °C (0,997 g/cm³)

Cálculos da densidade geométrica; Porosidade aberta (PA); Porosidade fechada (PF); (ϵ) Fração da porosidade interconectada.

Para o cálculo dos itens acima foi necessário a pesagem da amostra úmida (M_u), com água nos poros interconectados..

A densidade geométrica ρ_s é calculada pela equação (34).

$$\rho_s = \frac{M_s}{(M_u - M_i)} \cdot \rho_{H_2O} \quad (34)$$

Cálculo da fração de porosidade aberta segundo:

$$PA = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \quad (35)$$

Calcula-se a fração de porosidade fechada (PF) de acordo com:

$$PF = \frac{\frac{M_s - M_i}{\rho_{H_2O}} - \frac{M_s}{D_T}}{\frac{M_u - M_i}{\rho_{H_2O}}} \quad (36)$$

O cálculo da porosidade total, ϵ pode então ser efetuado:

$$\epsilon = PA + PF \quad (37)$$

A fração volumétrica de porosidade interconectada (ϵ_1) é determinada pelas equações (6) e (7), que são repetidas a seguir:

$$\varepsilon_i = (\varepsilon)(F_i) \quad (6)$$

$$F_i = \left(\frac{\rho_h - \rho_s}{\rho_T - \rho_s} \right) \left(\frac{\rho_T}{\rho_h} \right) \quad (7)$$

onde

F_i - fração da porosidade total que é interconectada.

2.4.3. Permeabilidade

Está associada à passagem de um fluido com uma viscosidade conhecida, através do filtro.

A permeabilidade de um material metálico poroso foi determinada pela norma ISO 4022. A queda de pressão e a vazão são medidas quando o fluido teste de viscosidade e densidade conhecidas é passado através da amostra. A figura 15 nos dá o desenho esquemático do aparelho.

As permeabilidades das várias amostras foram determinadas com fluxo de ar comprimido. Ao se usar o ar, cuja densidade é uma função da pressão é comum usar a lei de Ergun⁽²⁾, dada pela equação 13:

$$\Delta P = (Qe/A) [(\mu/\alpha) + (PQ)/(\beta A)] \quad (13)$$

onde

$$\Delta p = P_1 - P_2$$

Q - vazão do gás (M^3/S)

P_1 - pressão de entrada (N/m^2)

P_2 - pressão de saída (N/m^2)

e - espessura do filtro (m)

P - densidade do gás (kg/m^3)

μ - viscosidade do gás

- α - coeficiente de permeabilidade do fluxo viscoso (m^2)
- β - coeficiente de resistência inercial (m)
- A - área de secção transversal do filtro (m)

Os resultados do coeficiente de permeabilidade do fluxo α (m^2) e o coeficiente inercial β (m) são dados pela tabela (X).

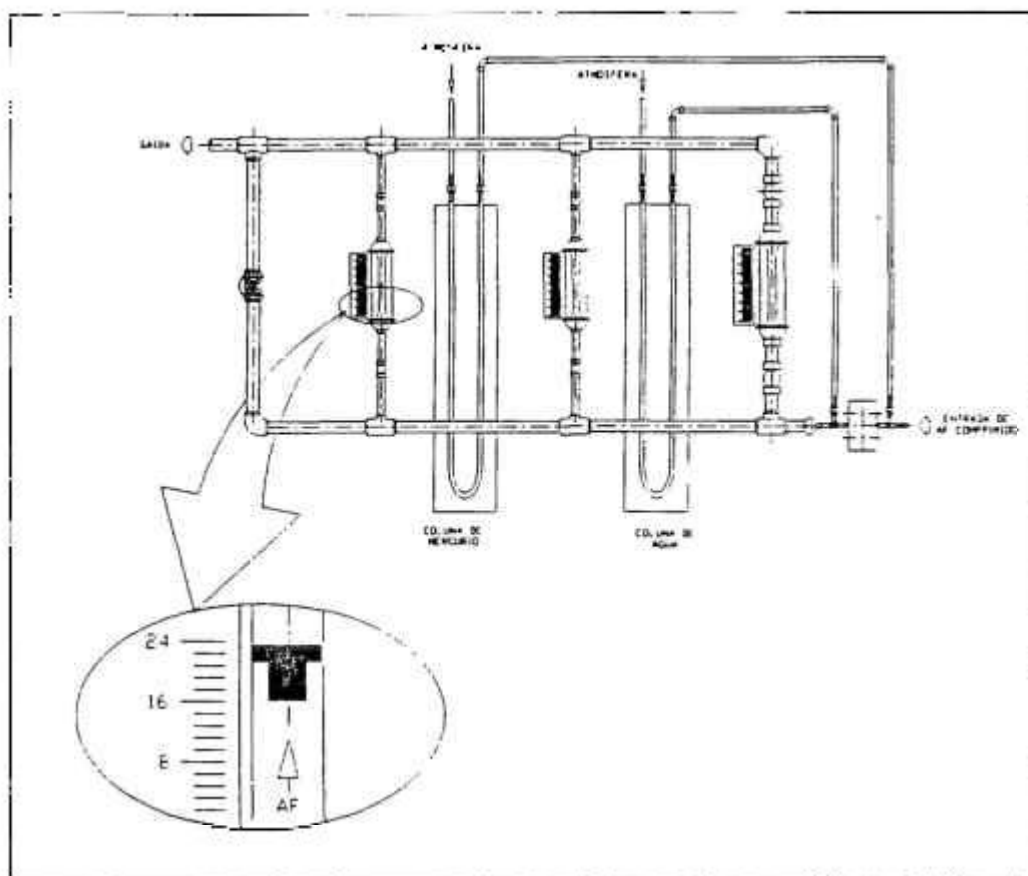


FIGURA 15 - Desenho esquemático do aparelho construído para a determinação de perdas de cargas, através dos sinterizados de um fluxo de ar, para diversas vasões.

2.4.4. Metalografia

As nove amostras selecionadas foram cortadas e suas superfícies foram preparadas metalograficamente segundo a metodologia convencional destinadas a materiais porosos, isto é, impregnação a vácuo com resina a frio para preenchimento da porosidade. Em seguida as amostras foram lixadas em papéis abrasivos de SiC (120; 180; 320; 500 e 600), tomando-se o cuidado para preservar uma única direção em cada lixa; posteriormente foi feito polimento em pasta de diamante (6; 3 e 1 μm).

Para a visualização da porosidade as amostras foram observadas sem ataque onde se ve os pescoços de de sinterização e a porosidade. As amostras sinterizadas também foram observadas com ataque.

2.4.5. Porosimetria de Mercúrio

Penetração nos sólidos porosos pelo mercúrio por pressão é usado para caracterização e a distribuição de tamanho da porosidade interconectada na faixa de 500 a 0,003 μm em diâmetro. O material poroso pode ser analisado através de um porosímetro de mercúrio, onde o volume do mercúrio absorvido pelos poros é medido em função da pressão de mercúrio aplicada.

A técnica tem sido utilizada para avaliar os materiais porosos, como: concreto, tecido, borracha, papel, madeiras, metais porosos e pós.

Teoria

A equação básica para a porosimetria de mercúrio foi obtida por Washbrum em 1921 é dada por:

$$P = \frac{-4\gamma \cos\theta}{D} \quad (38)$$

onde, P é a pressão requerida para forçar o mercúrio penetrar através do poro de diâmetro D (m); θ é o ângulo de contacto entre o mercúrio e o material poroso e γ é a tensão de superfície (N/m) do mercúrio.

Utilizando-se esta técnica, pode-se estimar a distribuição dos poros e o tamanho médio de poro, baseado na pressão requerida de 50 % do volume da porosidade. O ângulo de contacto de 130° é considerado como válido para mercúrio em contacto com uma faixa de substâncias sólidas.

O porosímetro fornece ainda os volumes do corpo em análise, sem aplicação de pressão, o volume para cálculo da densidade geométrica e com aplicação da pressão (poros interconectados preenchidos), o volume para o cálculo da densidade hidrostática.

3. RESULTADOS

3.1. Características do pó de aço inoxidável

A tabela II nos dá a composição química determinada pela norma e comparado com os elementos do aço empregado.

TABELA II. Composição química (% em peso) do aço AISI 316L.

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	S	P
Norma	<0,03	1,00	<2,00	16,00-18,00	10,00-14,00	2,00-3,00	<0,03	<0,045
aço utilizado *	0.0155	0,58	0,74	17,6	11,4	2,00	0.0177	0,016

Os resultados do aço utilizado foram relacionados com os fornecidos pela norma para o aço inoxidável AISI 316L. Os Cr equivalente e Ni equivalentes foram calculados para os limites da norma e para o aço estudado, como a seguir:

$$Cr_{eq} = \%Cr + \% Mo + (1,5\%Si) + (0,5\% Nb)$$

$$Cr_{eqmax} = 1,00 + 2,00 + (1,5 \times 1,0) = 21,5\%$$

$$Cr_{eqmin} = 16,00 + 2,00 + (1,5 \times 1,0) = 19,5\%$$

$$Cr_{eq}^* = 17,6 + 2,00 + 0,87 = 20,5$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30\%Cr + 0,5Mn$$

$$Ni_{eqmax} = 14,00 + 0,90 = 0,5(2,00) = 15,9\%$$

$$Ni_{eqmin} = 10 + 0,9 + 1,0 + 11,9\%$$

$$Ni_{eq}^* = 11,4 + 0,465 + 0,37 = 12,33$$

* aço estudado.

A figura 16 apresenta o diagrama de localização da composição do aço empregado em relação ao estabelecido pela norma AISI 316L; através do cromo equivalente e Ni equivalente da norma e do aço estudado. Notamos que o aço empregado está dentro dos limites de composição determinado pela norma para esse aço.

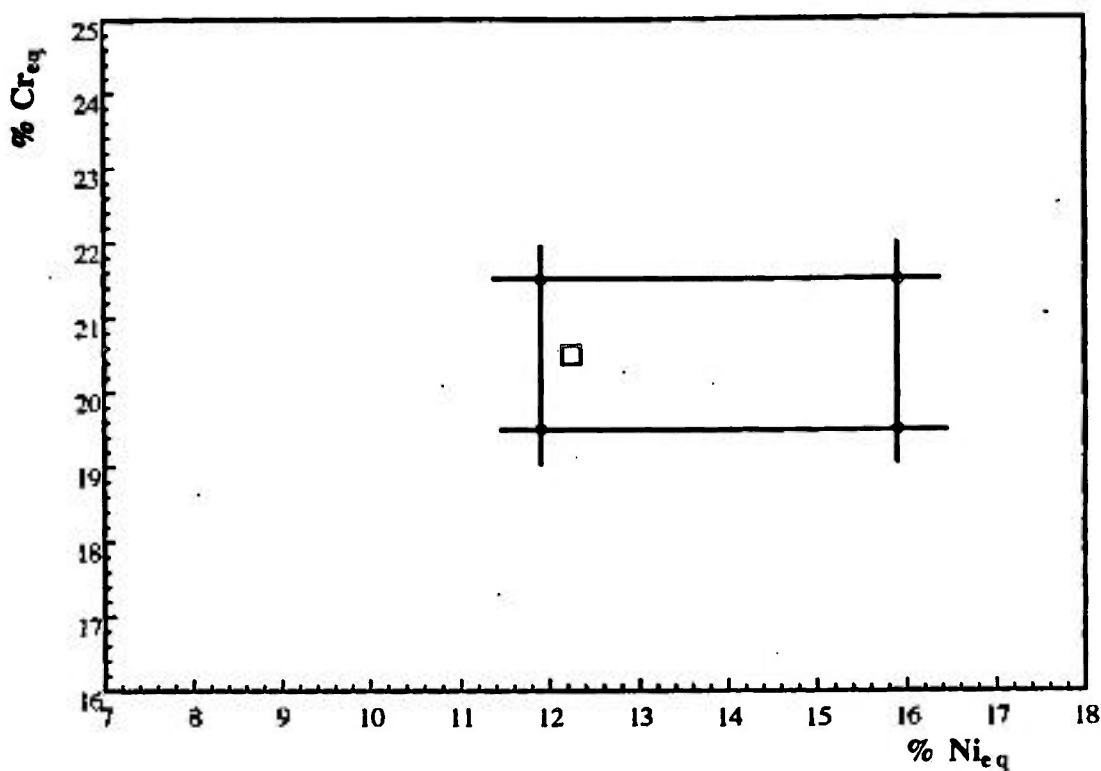


FIGURA 16. Diagrama de localização da composição do aço empregado em relação ao estabelecido pela norma AISI 316L através do Cr_{eq} X Ni_{eq} .

Os resultados de densidades aparente, densidade picnométrica, escoabilidade e porcentagem de porosidade fechada para os três pós A, B e C, são apresentados na tabela III.

TABELA III. Tipos de pós, tamanhos de partículas em mesh; densidades aparente solta e limite (ρ_s e ρ_L); densidade picnométrica (d_p); escoabilidade (T) e o volume porcentual da porosidade fechada (V_{vp}).

Pó	Mesh	ρ_s (g/cm ³)	ρ_L (g/cm ³)	d_p (g/cm ³)	T(#/50g)	Vvp(%)
A	-200+325	3,20	3,65	7,76	34,7	3
B	-150+250	2,58	2,92	7,67	28,5	4
C	-65+150	2,48	2,86	7,65	25,8	4

A seguir mostra-se os resultados de observação metalográfica dos pós. As figuras 17 a 20 apresentam as morfologias dos pós observados no MEV (microscopia eletrônica de varredura) e a figura 21 uma metalografia ótica após ataque químico.

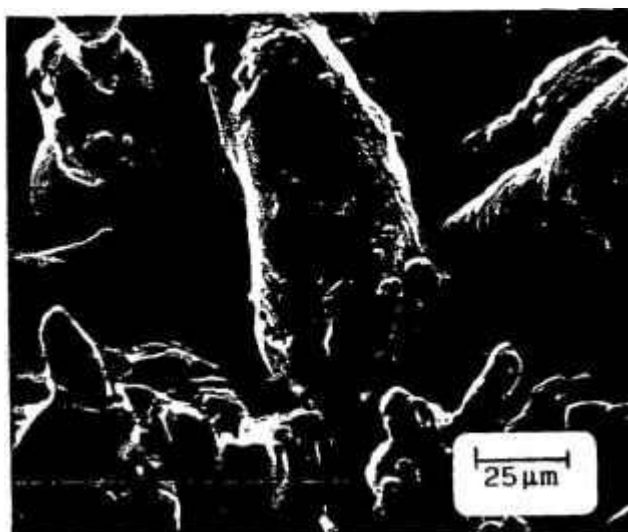


FIGURA 17. Tamanho e forma do pó(A) de aço inoxidável AISI 316L -200+325 mesh - MEV.

As micrografias mostram que a forma de batata nas partículas é predominante.

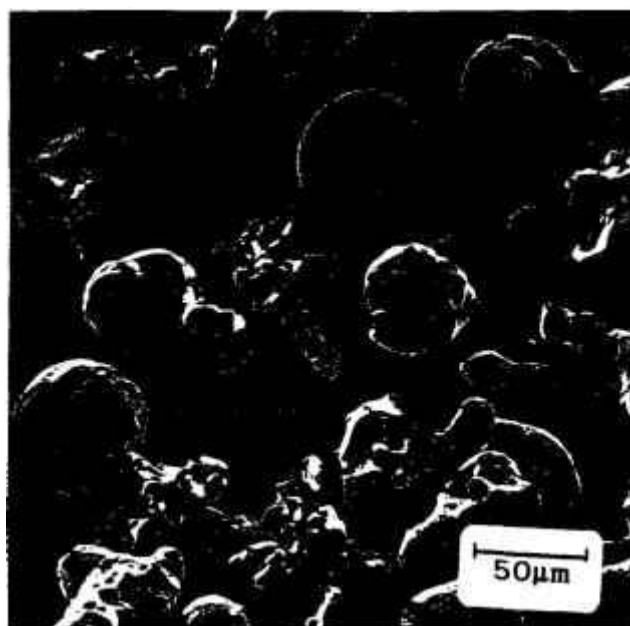


FIGURA 18. Tamanho e forma do pó (B) de aço inoxidável AISI 316L.(-150+250) mesh - MEV.

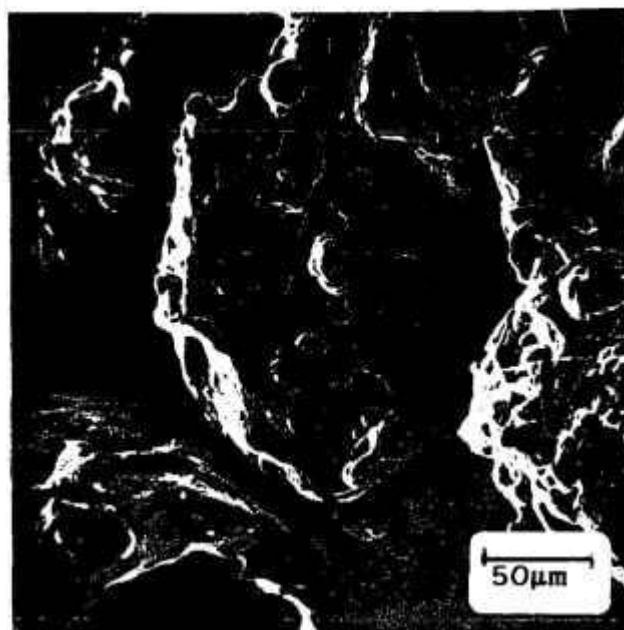


FIGURA 19. Tamanho e forma do pó (C) de aço inoxidável AISI 316L;-65+150 mesh - MEV.

A figura 20 apresenta uma microestrutura de solidificação do pó de aço. Verifica-se uma estrutura dendrítica da fase austenita com dendritas finas, devido a alta velocidade de resfriamento. Existe uma certa quantidade de ferrita, interdendrítica. Esta estrutura deve alterar-se na sinterização, para uma estrutura de grãos homogêneas de fase austenítica.

Além da estrutura bruta de fundição das partículas do pó, observa-se também sua porosidade.

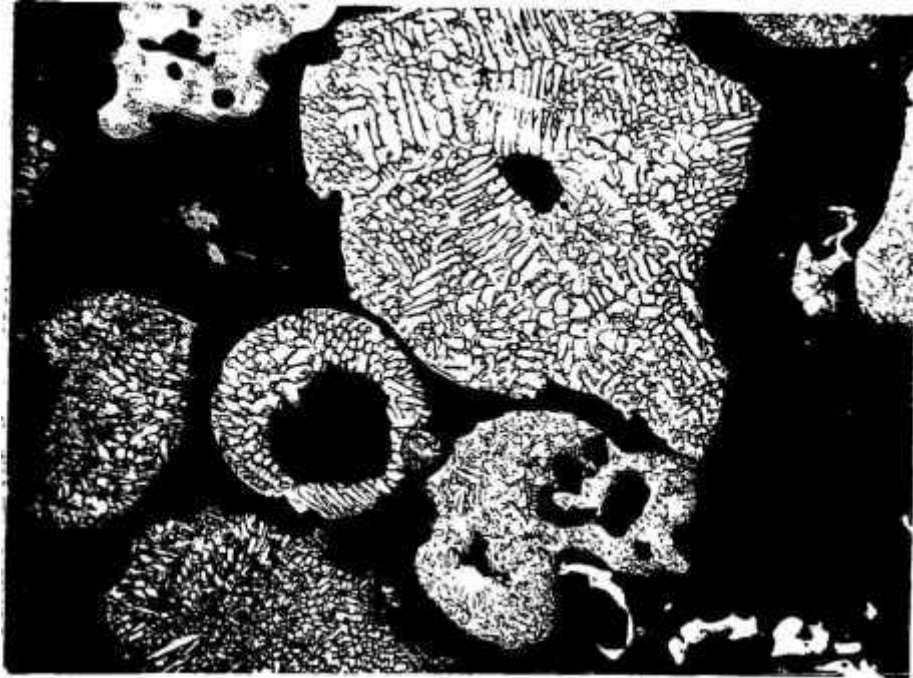


FIGURA 20. Micrografia ótica.
Aumento: 800x; Ataque químico: 5ml de HCl; 1g de ácido pícrico e 100 ml de Etanol.

3.2 - PREPARAÇÃO DOS FILTROS

Foram confeccionadas um total de 27 amostras subdivididas em três grupos de cargas para cada uma das três granulometrias. Calculou-se a densidade geométrica a verde. Vide tabela IV.

TABELA IV - Tipos de pós com suas respectivas pressões de compactação (Q), suas massas (m), suas espessuras (e), seus diâmetros (d) e seus volumes (V), e a densidades geométricas a verde (ρ_V) para as 27 amostras.

FILTRO	MESH	Q (MPa)	m (g)	e (mm)	d (mm)	V (cm ³)	ρ_V (g/cm ³)
A1	-200+325	200	15,24	2,25	40,3	2,87	5,31
A2	-200+315	200	15,46	2,27	40,3	2,87	5,39
A3	-200+325	200	15,51	2,27	40,3	2,90	5,35
A4	-200+325	280	15,34	2,16	40,3	2,76	5,56
A5	-200+325	280	16,28	2,25	40,3	2,87	5,67
A6	-200+325	280	15,18	2,15	40,3	2,14	5,54
A7	-200+325	350	15,30	2,06	40,3	2,63	5,82
A8	-200+325	350	15,33	2,05	40,2	2,62	5,85
A9	-200+325	350	15,91	2,08	40,3	2,65	6,00
B1	-150+250	200	14,97	2,21	40,3	2,82	5,31
B2	-150+250	200	15,11	2,21	40,3	2,82	5,36
B3	-150+250	200	15,11	2,23	40,3	2,85	5,30
B4	-150+250	280	15,13	2,15	40,3	2,74	5,52
B5	-150+250	280	15,07	2,11	40,3	2,69	5,58
B6	-150+250	280	14,85	2,05	40,3	2,62	5,67
B7	-150+250	350	15,29	2,03	40,3	2,59	5,90
B8	-150+250	350	15,39	2,05	40,3	2,62	5,87
B9	-150+250	350	15,20	2,03	40,3	2,59	5,87
C1	-65+150	200	15,43	2,28	40,3	2,91	5,30
C2	-65+150	200	15,51	2,32	40,3	2,95	5,26
C3	-65+150	200	15,41	2,27	40,3	2,90	5,31
C4	-65+150	280	15,44	2,19	40,3	2,79	5,53
C5	-65+150	280	15,54	2,22	40,3	2,83	5,49
C6	-65+150	280	15,47	2,17	40,3	2,77	5,58
C7	-65+150	350	15,24	2,02	40,3	2,58	5,91
C8	-65+150	350	15,39	2,06	40,3	2,63	5,85
C9	-65+150	350	15,36	2,07	40,3	2,64	5,82

Medida a densidade geométrica a verde calculou-se a média da densidade a verde para cada grupo de mesma pressão de compactação. (Vide tabela V).

TABELA V - Tipos de pós com suas respectivas pressões de compactação (Q) e a média das 3 densidades a verde para cada carga (ρ_V), com desvio padrão.

FILTRO	MESH	Q (MPa)	ρ_V (g/cm ³)
AI	-200+325	200	5,35±0,04
AII	-200+325	280	5,59±0,07
AIII	-200+325	350	5,89±0,10
BI	-150+250	200	5,32±0,03
BII	-150+250	280	5,59±0,08
BIII	-150+250	350	5,88±0,07
CI	-65+150	200	5,29±0,03
CII	-65+150	280	5,53±0,05
CIII	-65+150	350	5,86±0,05

A seguir apresenta-se a tabela VI que fornece as características dos 27 filtros obtidos por sinterização.

TABELA VI - Tipos de pós com suas respectivas pressões de compactação (Q), suas massas (m), suas espessuras (e), seus diâmetros (d), seus volumes (V), e suas densidades após sinterização (ρ_s).

FILTRO	MESH	Q (MPa)	m (g)	e (mm)	V (cm ³)	ρ_s (g/cm ³)
A1	-200+325	200	14,71	2,24	2,83	5,20
A2	-200+325	200	14,93	2,25	2,84	5,26
A3	-200+325	200	14,91	2,21	2,79	5,34
A4	-200+325	280	14,80	2,09	2,64	5,61
A5	-200+325	280	15,75	2,23	2,82	5,59
A6	-200+325	280	14,75	2,11	2,82	5,23
A7	-200+325	350	14,82	2,03	2,56	5,79
A8	-200+325	350	14,79	2,04	2,58	5,73
A9	-200+325	350	15,36	2,08	2,63	5,84
B1	-150+250	200	14,35	2,18	2,74	5,24
B2	-150+250	200	14,49	2,18	2,74	5,29
B3	-150+250	200	14,48	2,19	2,75	5,27
B4	-150+250	280	14,72	2,12	2,66	5,53
B5	-150+250	280	14,70	2,10	2,64	5,57
B6	-150+250	280	14,50	2,04	2,56	5,66
B7	-150+250	350	14,84	2,03	2,55	5,82
B8	-150+250	350	14,80	2,02	2,54	5,83
B9	-150+250	350	14,82	2,04	2,56	5,79
C1	-65+150	200	14,75	2,27	2,88	5,12
C2	-65+150	200	14,82	2,29	2,91	5,09
C3	-65+150	200	14,84	2,26	2,87	5,17
C4	-65+150	280	14,85	2,18	2,77	5,36
C5	-65+150	280	14,94	2,16	2,74	5,45
C6	-65+150	280	14,86	2,14	2,72	5,46
C7	-65+150	350	14,68	2,15	2,73	5,39
C8	-65+150	350	14,84	2,06	2,61	5,69
C9	-65+150	350	14,83	2,06	2,61	5,68

Calculando-se a densidade média dos grupos de mesma pressão de compactação. Os resultados estão na tabela VII. As densidades a verde e geométrica foram determinadas pela medida das dimensões do filtro.

TABELA VII - Tipos de pós com suas respectivas pressões de compactação (Q); densidade média do sinterizado (ρ_s); e desvios padrões e o valor da densificação (\emptyset).

FILTRO	MESH	Q (MPa)	ρ_s (g/cm ³)	% \emptyset
AI	-200+325	200	5,27±0,07	- 3
AII	-200+325	280	5,60±0,01	-
AIII	-200+325	350	5,79±0,06	- 5
BI	-150+250	200	5,27±0,03	- 2
BII	-150+250	280	5,59±0,07	-
BIII	-150+250	350	5,81±0,02	- 4
CI	-65+150	200	5,13±0,04	- 6
CII	-65+150	280	5,42±0,06	- 4
CIII	-65+150	350	5,68±0,02	- 8

Na tabela VII apresenta-se ainda a densificação, dada em porcentagem por:

$$\emptyset = \frac{\rho_s - \rho_v}{\rho_T - \rho_v} \times 100 \quad (39)$$

ρ_T - densidade teórica do pó = 8,00g/cm³

ρ_v - densidade a verde (Vide tabela V).

ρ_s - densidade do sinterizado.

\emptyset - densificação ocorrida na sinterização.

As figuras 21 e 22 apresentam as densidades a verde do sinterizado em função da pressão de compactação.

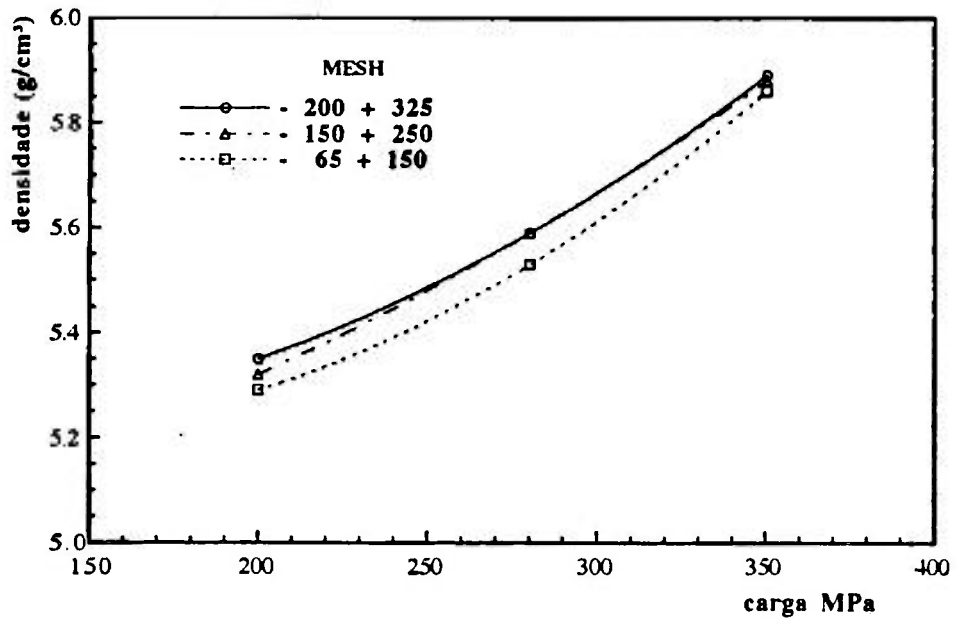


FIGURA 21 - Densidade a verde versus carga aplicada para cada pó.

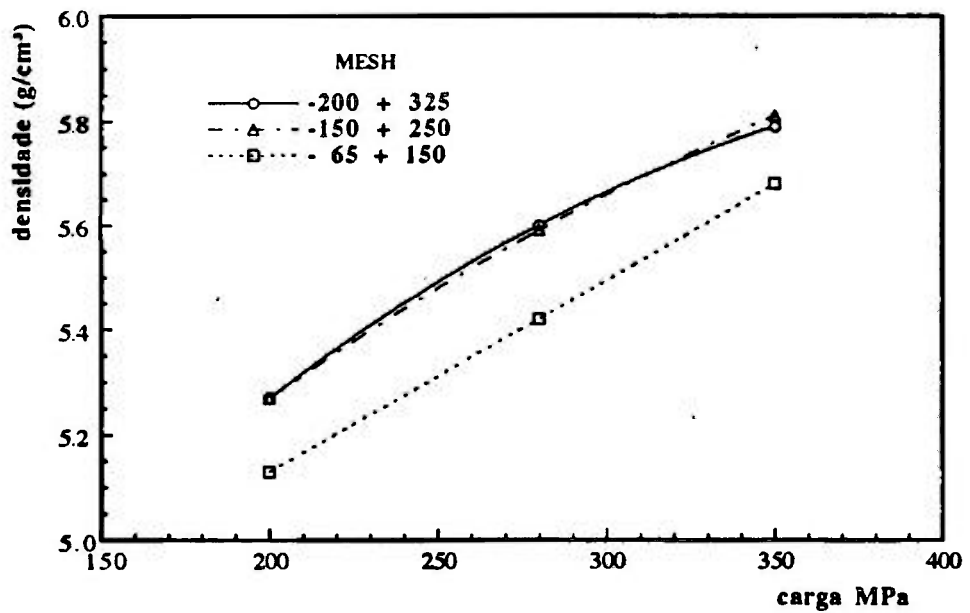


FIGURA 22 - Densidades após a sinterização em função da carga aplicada para cada granulometria utilizada.

A partir dos dados de densidade hidrostática da tabela IX e da densidade de granulométrica da mesma tabela, pode-se determinar ϵ , F_i e ϵ_i pelas equações 5, 6 e 7.

Houve variação de massa e de dimensão durante o processo de sinterização. A tabela VII apresenta estas variações em porcentagem.

TABELA VIII - Tipos de pós com suas respectivas pressões de compactação (Q); perda de massa durante a sinterização ($\Delta m/m_v$); diminuição da espessura durante a sinterização ($\Delta e/e_v$); diminuição do diâmetro durante a sinterização ($\Delta d/d_v$); diminuição do volume durante a sinterização ($\Delta V/V_v$); e diminuição da densidade durante a sinterização ($\Delta \rho/\rho_v$).

FILTRO	MESH	Q (MPa)	$\Delta m/m_v$ (%)	$\Delta e/e_v$ (%)	$\Delta d/d_v$ (%)	$\Delta V/V_v$ (%)	$\Delta \rho/\rho_v$ (%)
AI	-200+325	200	-3,59	-1,03	-0,50	-2,07	1,50
AII	-200+325	280	-3,20	-1,54	-0,50	-1,06	0,18
AIII	-200+325	350	-3,37	-0,65	-0,50	-1,65	1,70
BI	-200+325	200	-4,14	-1,50	-0,74	-3,06	0,94
BII	-200+325	280	-2,40	-0,62	-0,74	-2,36	0,00
BIII	-200+325	350	-3,09	-0,48	-0,74	-1,92	1,19
CI	-200+325	200	-4,19	-0,87	-0,25	-1,14	3,02
CII	-200+325	280	-3,87	-0,70	-0,25	-1,90	1,99
CIII	-200+325	350	-3,56	-2,30	-0,25	-1,30	3,07

3.3. Características dos Filtros

Apresenta-se neste item os resultados obtidos pelos outros métodos utilizados na análise dos filtros. Selecionou-se uma amostra de cada condição. Observa-se na tabela IX a seguir as massas secas, imersas e úmidas das amostras selecionadas e densidade hidrostática ρ_h e geométrica ρ_g em cada condição, calculada pelas equações dadas no item 2.4.2.

TABELA IX - Tipos de pós com suas respectivas pressões de compactação (Q); média de três medidas para a massa seca (M_s), massa imersa (M_i); massa úmida (M_u) de cada amostra selecionada. Densidade geométrica ρ_g e hidrostática ρ_h .

FILTRO	MESH	Q (MPa)	M_s (g)	M_i (g)	M_u (g)	ρ_g (g/cm ³)	ρ_h (g/cm ³)
A2	-200+325	200	14,99125	13,02304	15,74928	5,47	7,59
A5	-200+325	280	15,88990	13,61841	16,37453	5,74	6,98
A7	-200+325	350	14,87648	12,86097	15,34905	5,96	7,34
B3	-150+250	200	14,56802	12,60825	15,26010	5,48	7,41
B5	-150+250	280	14,79764	12,77118	15,33148	5,76	7,27
B7	-150+250	350	14,93964	12,94608	15,41685	6,03	7,48
C1	-65+150	200	14,82818	12,84140	15,64577	5,28	7,43
C5	-65+150	280	14,97439	12,99677	15,6220	5,68	7,54
C9	-65+150	325	14,88537	12,86773	15,42661	5,80	7,35

A tabela X fornece os valores dos coeficientes de perabilidade α e β , determinados pelo método descrito em materiais e métodos, para permeabilidade.

TABELA X - Tipos de pós com suas respectivas pressões de compactação
coeficiente de permeabilidade viscosa (α); coeficiente de
resistência inercial (β).

FILTRO	MESH	Q (MPa)	$\alpha(m^2)$	$\beta(m)$
A2	-200+325	200	$6,28 \times 10^{-14}$	$1,30 \times 10^{-9}$
A5	-200+325	280	$6,65 \times 10^{-14}$	$6,32 \times 10^{-9}$
A7	-200+325	350	$2,20 \times 10^{-14}$	$0,21 \times 10^{-9}$
B3	-150+250	200	$5,10 \times 10^{-14}$	$2,09 \times 10^{-9}$
B5	-150+250	280	$1,77 \times 10^{-14}$	$0,13 \times 10^{-9}$
B7	-150+250	350	$0,45 \times 10^{-14}$	$0,009 \times 10^{-9}$
C1	-65+150	200	$4,90 \times 10^{-14}$	$111,8 \times 10^{-9}$
C5	-65+150	280	$18,1 \times 10^{-14}$	$48,7 \times 10^{-9}$
C9	-65+150	350	$7,53 \times 10^{-14}$	$5,56 \times 10^{-9}$

A tabela XI apresenta os resultados de porosimetria de mercúrio, com diâmetro médio de poro em volume $D(V)$, densidades geométrica do filtro sem penetração de mercúrio d_1 e densidade hidrostática do filtro (d_2) após penetração do mercúrio.

TABELA XI -Tipos de pós com suas respectivas pressões de compactação,diâmetro médio de poro (volume) (D(v);densidade geométrica (d₁).e densidade hidrostática (d₂).

FILTRO	MESH	Q (MPa)	D(v) μm	d1 g/cm^3	d2 g/cm^3
A2	-200+325	200	8,41	5,62	7,31
A5	-200+325	280	8,86	5,35	7,08
A7	-200+325	350	7,31	4,45	5,32
B3	-150+250	200	8,74	5,18	7,45
B5	-150+250	280	7,17	5,47	6,83
B7	-150+250	350	7,05	5,66	6,92
C1	-65+150	200	13,37	5,19	6,82
C5	-65+150	280	14,37	4,89	6,07
C9	-65+150	350	9,27	5,33	6,54

Apresenta-se a seguir os resultados metalográficos.

Observou-se a porosidade, tamanho e forma de poro e o pescoço de difusão (Neck) entre as partículas em duas micrografias com aumentos diferentes C-9, ou seja 20x e 100x (Figuras 23 e 24).

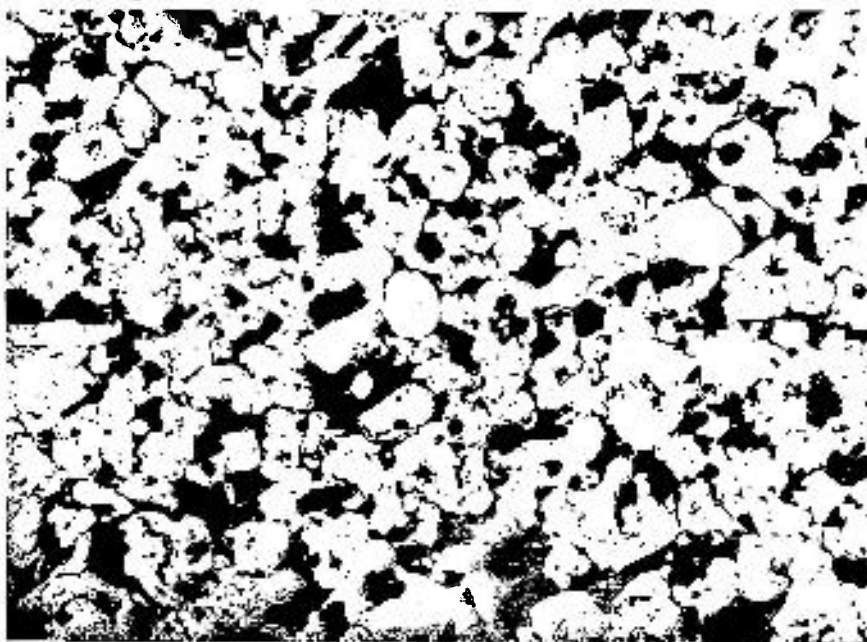
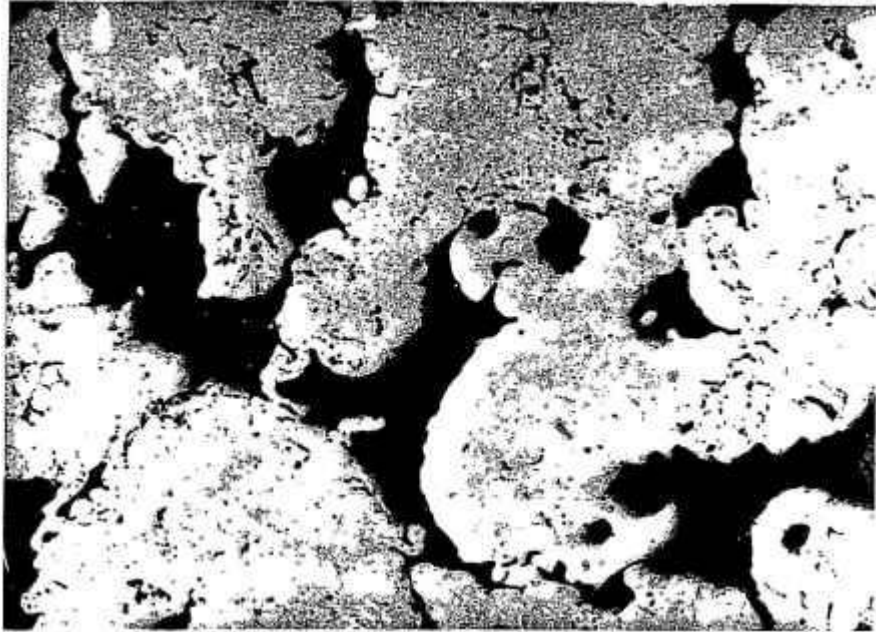


FIGURA 23 - Micrografia ótica do filtro C-9.Sem ataque
Aumento: 20x.



**FIGURA 24 - Micrografia ótica do filtro C-9. Sem ataque
Aumento: 100x**

- Microscopia Ótica com ataque

A figura (25) nos dá a visão de uma microestrutura do filtro após um ataque químico da amostra C1; ou seja, -65+150 mesh: a uma pressão de 200 MPa. Pode-se observar os grãos austeníticos revelados pelo ataque químico.

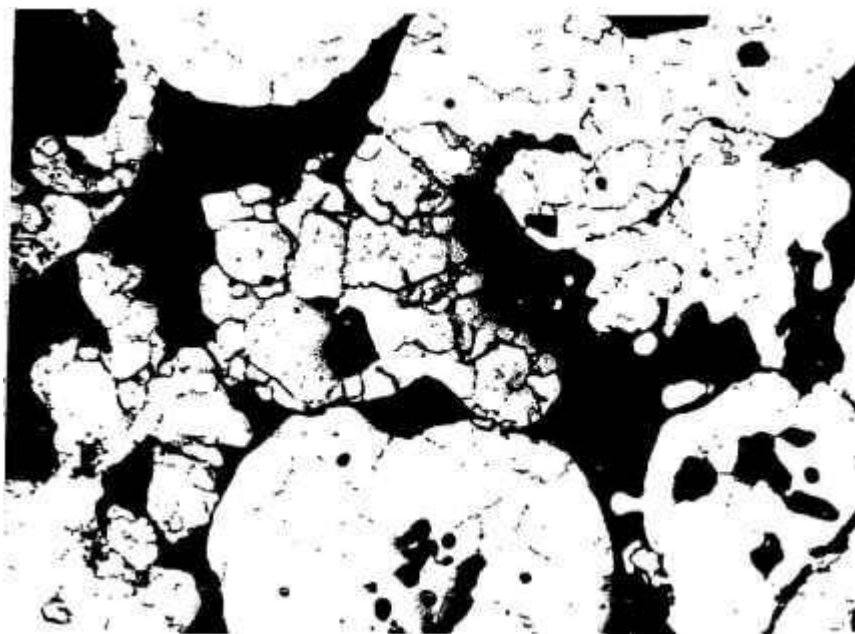


FIGURA 25 - Micrografia ótica do filro C1 onde observa-se porosidade, pescoço de difusão (Neck) entre as partículas e grãos austeníticos. (Aumento: 200x).

Ataque químico: 5 ml de HCl; 1g de ácido pícrico; 100 ml de etanol

- Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A micrografia por MEV (figura 26) nos dá a visão da superfície polida da amostra, onde observamos as partículas ligadas entre si pelo "Neck", porosidade superficial, o tamanho e a forma das partículas.

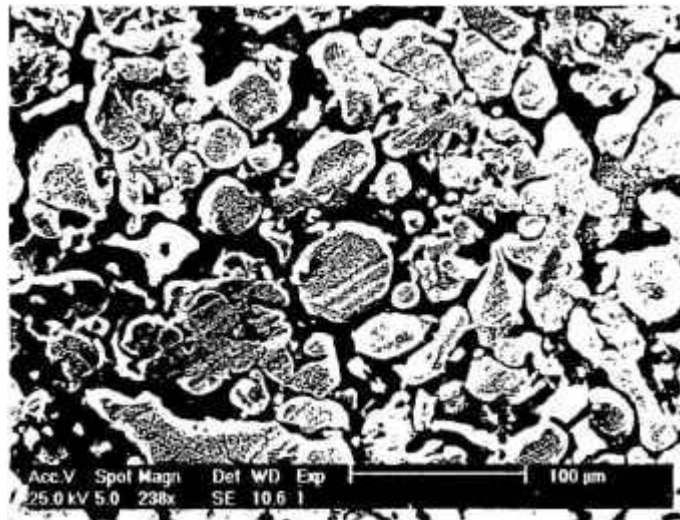


FIGURA 26 - MEV do filtro sinterizado.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Características do Pó

A composição do aço 316L utilizada está dentro dos limites estabelecidos pela norma para este aço.

Pelo cálculo do Cr_{eq} e Ni_{eq} , pode-se utilizar o diagrama Schaeffer/De Long⁽¹³⁾ para se verificar a microestrutura de fundição. O cálculo destes valores colocados no diagrama é apresentado na Figura 27. Assim numa estrutura fundida deste aço deverá apresentar entre 5 e 10% de ferrita formando o material ligeiramente ferromagnético⁽²⁶⁾. Na microestrutura da Figura 20 verifica-se que o pó do aço inox 316L apresenta duas fases, o que era esperado pela análise do diagrama de Schaeffer⁽¹³⁾. Após sinterização no entanto a fase ferrita deve desaparecer, tornando a liga totalmente austenítica, o que pode ser notado na figura 25.

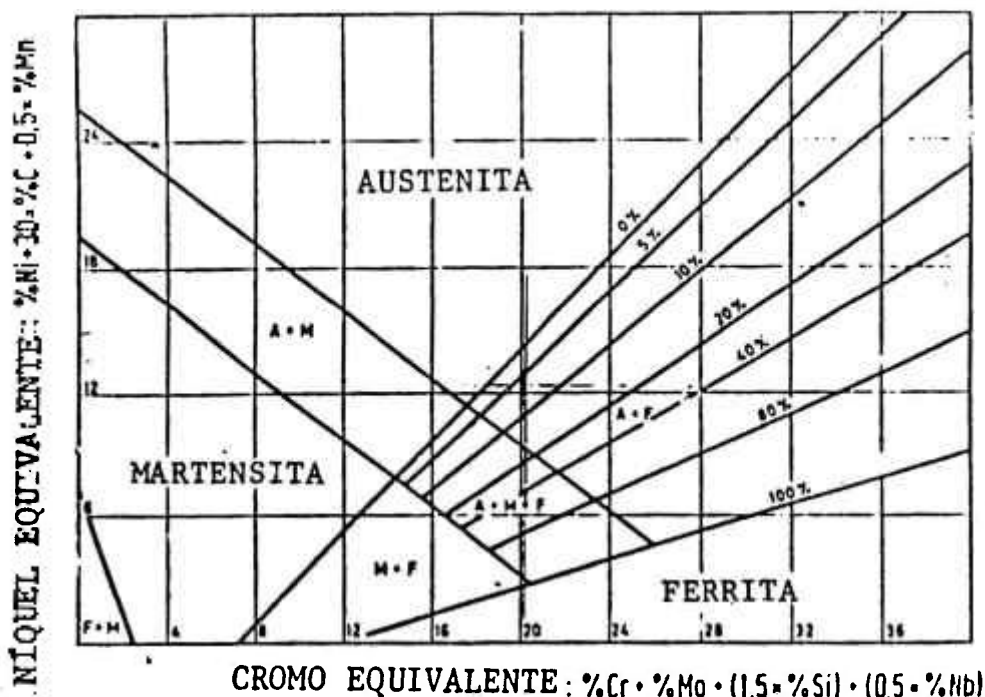


FIGURA 27 - Diagrama de Schaeffer/De Long com a composição correspondente ao aço inoxidável estudado.

Os pós mais finos tem densidades aparentes maiores e escoamento maiores, demonstrando maior área de superfície específica (Tabela III). Estes resultados estão de acordo com o observado nas micrografias, mostrando as partículas morfologias semelhantes para as diferentes (3) faixas granulométricas. A porosidade fechada dos pós é pequena (3 a 4%), devendo exercer pouca influência na preparação do filtro.

4.2. Fabricação e características do filtro

Pós de granulometrias diferentes não apresentam variação significativa da densidade a verde e sinterizado, para mesma pressão de compactação. O aumento da pressão de compactação aumenta a densidade para todas as granulometrias, mostrando um maior acomodamento dos pós e redução de porosidade (Tabelas V, VII e figuras 21 e 22).

Os resultados mostram que houve uma retração durante a sinterização (Tabelas IV e VI), mas a perda de massa devido a volatilização do aglomerante forneceu densidades sinterizadas menores do que a verde, mas ainda bastante próximas. Este é um fenômeno que ocorre normalmente, havendo pouca ou nenhuma densificação na sinterização de metais com estas faixas granulométricas.

A tabela XII apresenta os dados de porosidade dos filtros, calculados a partir dos resultados das densidades geométricas e hidrostáticas. Esta tabela mostra que a porosidade interconectada representa a maior parte da porosidade, o que é desejável para filtros, pois é a porosidade por onde deverá passar o fluido. A porosidade fechada determinada é pouco maior que a porosidade do pó, mostrando que as

pressões de compactação utilizadas praticamente não produzem poros fechados. A compactação tende a aumentar a porosidade fechada, mas mantém ainda um alto nível de porosidade aberta, o que é desejável para os filtros.

TABELA XII- Tipos de pós com suas respectivas pressões de compactação (Q); Percentagem da densidade teórica (%DT); porosidade aberta (%PA); porosidade fechada (%PF) e a porosidade total (%PA + %PF), fração da porosidade que é interconectada (Fi).

FILTRO	MESH	Q (MPa)	% DT	% PA	% PF	% ϵ	% Fi
A2	-200+325	200	69	28	4	32	88,80
A5	-200+325	280	72	17	11	28	62,90
A7	-200+325	350	75	19	6	25	73,75
B3	-150+250	200	69	26	5	31	82,70
B5	-150+250	280	72	21	7	28	74,20
B7	-150+250	350	76	19	5	24	78,70
C1	-65+150	200	66	29	4	33	85,11
C5	-65+150	280	71	25	4	29	85,08
C9	-65+150	350	73	21	6	27	74,74

Cabe aqui algumas observações sobre os valores obtidos para as densidades geométricas e hidrostáticas.

As densidades geométricas da tabela VII obtidas por medidas das dimensões e da tabela IX, obtidas por medidas hidrostáticas, são bastante próximas, sendo as últimas sistematicamente maiores. Este fato mostra que os volumes medidos para determinação de ρ na tabela IX foram menores. Alguns fatores podem contribuir para esta diferença, por exemplo, irregularidades nas amostras podem fornecer um volume maior na determinação por medidas dimensionais, na retirada do excesso de água para determinação da massa úmida na medida hidrostática, pode retirar água dos poros abertos. Ao se comparar estes valores com o d_1 da tabela IX, determinado no porosímetro de mercúrio, a maioria dos valores são próximos havendo algumas discrepâncias, principalmente na amostra A7 e C5. Desta forma, os resultados obtidos nas tabelas VII e IX são mais confiáveis e foram utilizados nos cálculos.

Comparando-se p_h da tabela IX com d_2 da tabela XI nota-se que os resultados da última tabela são bem menores, provavelmente porque o mercúrio não penetrou totalmente na porosidade aberta. Os dados utilizados foram os da tabela IX.

Outras características importantes do comportamento do filtro são sua permeabilidade e tamanho de porosidade. Os dados da permeabilidade mostram que

a permeabilidade diminui com a pressão de compactação e com a diminuição do tamanho de partículas. Assim maiores permeabilidades são normalmente conseguidas com maiores tamanhos de partículas e menores pressões de compactação (tabela X).

O tamanho médio de poro também depende do tamanho de partícula e pressão de compactação utilizada. Maiores pressões de compactação diminuem o tamanho de poro. Menores tamanho de partículas diminuem o tamanho de poros (tabela XI). Este diâmetro médio de poro D_v , pode ser utilizado para indicar o desempenho na filtração. Ele pode ser usado na avaliação da capacidade de retenção de partículas do filtro.

As micrografias dos sinterizados (Figuras 23 a 26) mostram que houve a formação de pescoços entre as partículas do pó; tornando o material contínuo e certamente com resistência mecânica superior. As porosidades obtidas foram elevadas, sendo uma indicação que a sinterização não ultrapassou o primeiro estágio. Como a retração durante a sinterização foi pequena, o mecanismo de difusão superficial, que não provoca variação dimensional, deve ter sido o principal mecanismo de operação.

A micrografia ótica da figura 25 com ataque mostra que a estrutura do aço é monofásica austenítica. Houve dissolução da ferrita e homogeneização da estrutura na temperatura de sinterização (1200 °C), que se manteve durante o resfriamento. Este resfriamento não é tão rápido comparado aos tratamentos de recozimento, utilizados para estes aços, mas não se nota precipitação de carbonetos, características de baixa velocidade de resfriamento. O aço AISI 316L tem baixo teor de carbono, para reduzir esta precipitação.

Foi possível neste trabalho estabelecer as influências dos parâmetros de processamento sobre as características tecnológicas do filtro. Assim ao se estabelecer os parâmetros de processamento para se obter uma determinada característica do filtro os que exercem maior influência são: faixa granulométrica do pó utilizado e pressão de compactação utilizada na conformação. A sinterização (temperatura e tempo) não exerce influência significativa sobre as propriedades de filtração. No entanto, os tempos e temperaturas de sinterização tem que ser suficientes para haver sinterização e promoção de formação dos pescoços que conferem a resistência mecânica do filtro.

Os resultados mostraram as características tecnológicas que são importantes na filtração, ou seja, sua capacidade de retenção, dado pelo diâmetro médio de poro $D(v)$ (Tabela XI) e sua permeabilidade α e β (Tabela X). Pode-se obter filtros com características similares utilizando-se diferentes condições de processamento e

tamanhos de partículas, mostrando que pode haver diferentes opções para o processamento.

Como exemplo da aplicação dos resultados deste trabalho, pode-se preparar filtros de aço inoxidável 316L para serem utilizados na separação e purificação do molibdênio 99. Especifica-se normalmente no filtro a sua capacidade de retenção, ou seja, qual o tamanho de partícula mínimo que se pode reter: O diâmetro médio de poro $D_{(v)}$ pode ser utilizado como equivalente ao do tamanho de partícula que se deseja reter, isto praticamente definindo, qual faixa granulométrica de pó e pressão de compactação utilizar. Os resultados deste trabalho mostram que pode-se obter filtros com D_v entre 7,31 e 14,37 (tabela XI). Para outros $D_{(v)}$ devem ser utilizados outros parâmetros de preparação. Assim tecnologicamente tem-se que complementar a tabela XI para abranger outros diâmetros.

Os resultados mostram ainda que a porosidade aberta (interconectada) é alta e fornece suficiente permeabilidade para o filtro (tabelas X e XII).

5. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho permitem concluir:

1. Sinterização a 1200 °C por 1 hora e pressões de compactação entre 200 e 350 MPa permitem a preparação de filtros de aço inoxidável AISI 316L com alta porosidade interconectada.
2. As características do filtro obtido dependem basicamente das faixas granulométricas do pó e da pressão de compactação utilizadas.
3. A capacidade de filtração em termos de tamanho de partícula retida, é tanto menor quanto menor o tamanho de partícula do pó e maior a pressão de compactação.
4. A permeabilidade do filtro é menor para menores tamanhos de partículas do pó e maiores pressões de compactação.
5. Diferentes condições de processamento, em termos de faixa granulométrica do pó e pressão de compactação, podem ser utilizados para se obter a mesma característica do filtro.

REFERÊNCIAS

1. SNYDER, J.J. "P/M porous parts in Metals Handbook - V.7 (powder Metallurgy) 9ª edição ASTM, 1984, P. 696-700.
2. SALGADO, L.; AMBROZIO FILHO, F.; NEVES, M.D.M.; POLA, E.J.G. and RIBEIRO, O.C.S. Characterization of nickel - copper alloy powder produced by atomization process. Mat. Sc. and Eng. A133, 1991, p. 692-697.
3. LONE, F.V. Mechanical fundamentals of consolidation. In: American Society for Metals. Metals Handbook 9ª ed. Metals Park, OH, 1984, V. 7, p. 296-400.
4. HIRSCHORN, J.S. Powder compaction. In: Hirsch, J.S. Introduction to powder metallurgy, New York. American Powder Metallurgy Institute, 1969, p. 96-152.
5. GERMAN, R.M. Powder Metallurgy Science, Princeton, N.J., Metal Powder Industries Federation, 1984, p.113-144.
6. FISHMEISTER, H.F.; ARZT, E.; OLSSON, L.R. Particle deformation and sliding during compaction of spherical powder - a study by quantitative metallography, Powder Met. 1978, p. 175-87.
7. Production sintering practices for P/M materials. in: American Society for Metals Handbook 9ª ed., Metals Park, Ohio, 1984, p. 113-144.
8. GERMAN, R.M. Powder Metallurgy Science, Princeton, N.J., Metal Powder Industries Federation, 1984, p. 145-200.
9. ASHBY, M.F. A First Report Sintering Diagrams. Acta Metall., 22:275-89, 1974.
10. ASM Committee on Physical Fundamentals of Consolidation. In: American Society for Metals. Metals Handbook 9ª ed., Metals Park OH, 1984, V.7, p. 308-17.
11. HWANG, W. S.; GERMAN, R. M.; LENE, F. V. Analysis of initial stage sintering through computers simulation. Powder Metall. Int. 23(2)86-91, 1991.
12. PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. "Aços inoxidáveis austeníticos - microestruturas e propriedades", Ed. Hemus, 1994, p. 15.

13. DeLONG, W.T. "Ferrite in stainless steel weld metal". Weld J. 54(7) 273s-86s, 1974.
14. AMBS, D.H. and STOSUY, A. The powder metallurgy of stainless steel". Handbook of stainless steel chapter 29, pag. 29-2, 29-31.
15. HOFFMAN, G. and KAPOOR. Properties of stainless steel P/M filters. The Int. J. of Powder Metall., Vol. 12, n. 4, October, 1976, p. 281-295.
16. SAMEH, A. ALI and HANS J. ACHE - Production techniques of fission molybdenum 99. Radiochimica Acta 41; 65-72 (1987).
17. ALBANO-MULLER, L. "Filter elements of high porous sintered metals powder. Metall. Int., 14(2): 73-9, 1982.
18. SCHEIDEGGER, E.A. Porous media. In: Scheidegger, E.A. The Physics of flow through porous media 3 ed. Toronto, Univ. of Toronto Press, 1973, p.5-29.
19. GEIGER, G.H. and POIRIER, G.H. Transport phenomeno process in metalurgy reading, Massachusetts, Addison-Wesley, 1972, p.91-100.
20. GERMAN, R.M. - Gas flow physics in porous metals. Int. J. Powder Metall. Powder Techn. 15:23-30, 1979.
21. MORGAN, V.T. Filter elements. In: The Iron and Steel Institute Powder Metallurgy Symposium. London, 1956, p.81-89.
22. ERGUN, S. Fluid Flow the Packed Coal Chemical. Eng. Prog. 48(2):89-54, 1952.
23. CARMAN, P.C. Fluid Flow Through Granular Beds. Trans. Inst. Chem. Eng. 15:150-166, 1937.
24. A. ASHUST and ERHARD KLAR. "Mercury porosimetry". "Metals Handbook", V.7, "Powder Metallurgy", p.266-270.
25. WASHBURN, E.W. "Note on a method of determining the distribution of pore size in porous material". Proc. Nat. Acad. Sci., Vol.7 (1921), p. 115-116.
26. LENEL, F.V. Powder metallurgy principles and aplication. Princeton, N. J. Metal Powder Industries Federation, 1980, p. 567.

27. KHAN, M.H. Calculation of porosity in sintered P/M materials. The International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology, Vol. 15, n.4, 1975.
28. SALGADO, L. Preparação de pós de aço inoxidável AISI 316L e liga Fe-3%Si por atomização à água. Dissertação de Mestrado apresentada a EPUSP para obtenção do título de mestre em engenharia, 1994.
29. LAVOS, I.C. Preparação e caracterização do filtro metálico monel (70% Ni - 30% Cu). Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do grau de mestre em Ciência na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear, 1993.
30. NEVES, M.D.M., AMBROZIO FILHO, F. Preparação de filtros de aço inoxidável. II Seminário de Aço Inoxidável, São Paulo, 27 e 28 de novembro, 1990.