

Produção de pós

Produção de pós

- Pós cerâmicos
 - síntese pelo “método cerâmico”
 - Precipitação
 - Moagem
- Pós metálicos
 - Atomização
 - mecanosíntese
 - Métodos químicos
 - Deposição eletrolítica

pós cerâmicos

- Síntese cerâmica (queima)
- Precipitação
- moagem

SÍNTESE DE PÓS CERÂMICOS

✓ Reação em estado sólido: Método Cerâmico

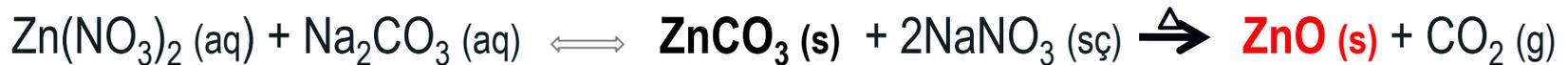
• Decomposição química



• Reação química



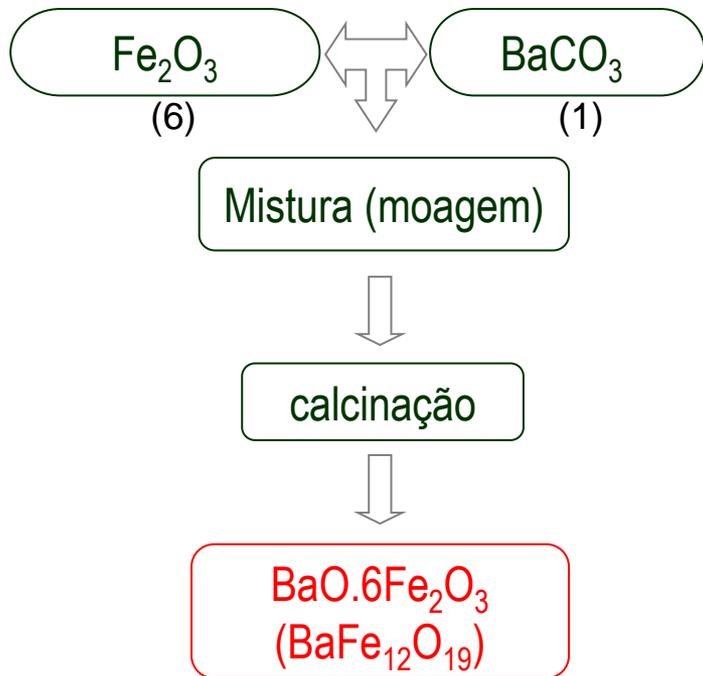
✓ Reação química em solução: Precipitação (Coprecipitação, sol-gel)



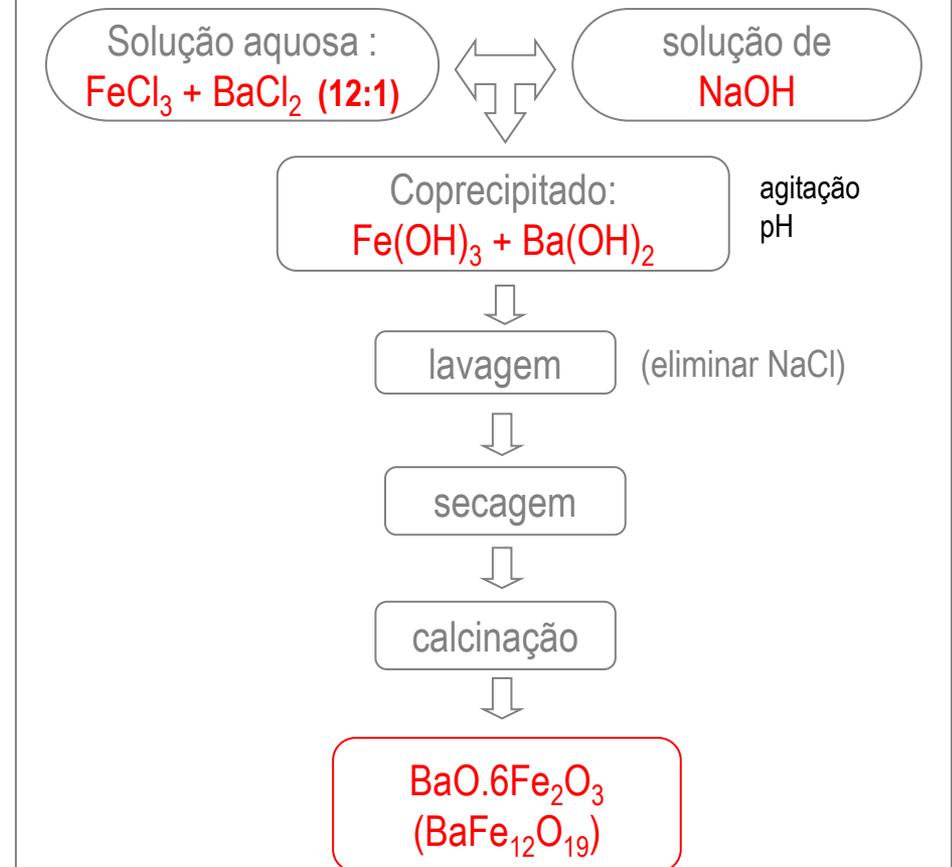
SÍNTESE DE PÓS CERÂMICOS

Ferrita de Bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)

Método Cerâmico



Coprecipitação



SÍNTESE DE PÓS CERÂMICOS

➤ **Reação em estado sólido (Método Cerâmico)**

- ✓ Comercialmente utilizado (baixo custo)
- ✓ Homogeneidade e controle estequiométrico limitados
- ✓ partículas relativamente grandes
- ✓ impurezas (moagem)

➤ **Reação em solução**

- ✓ características podem ser controladas
- ✓ homogeneidade química
- ✓ alta pureza
- ✓ partículas mais finas (sem moagens intensas)



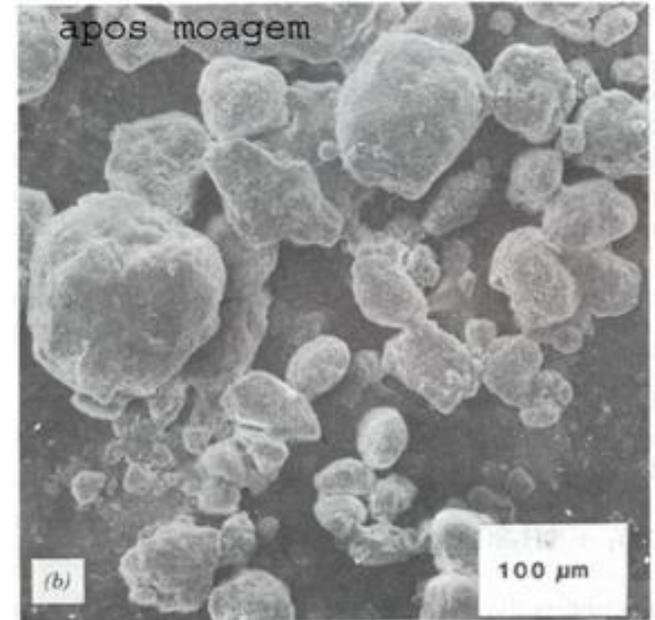
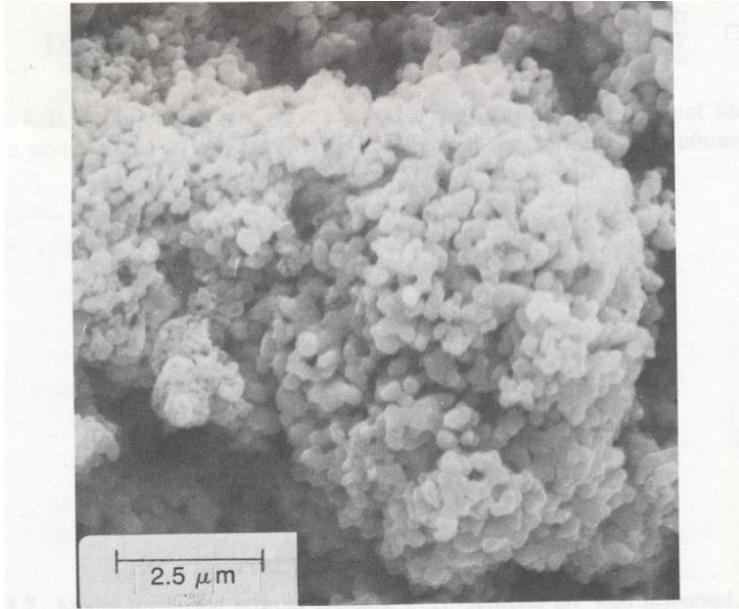
Temperatura calcinação mais baixas
Custo mais alto

SÍNTESE DE PÓS CERÂMICOS

Reação em estado sólido (cerâmico)

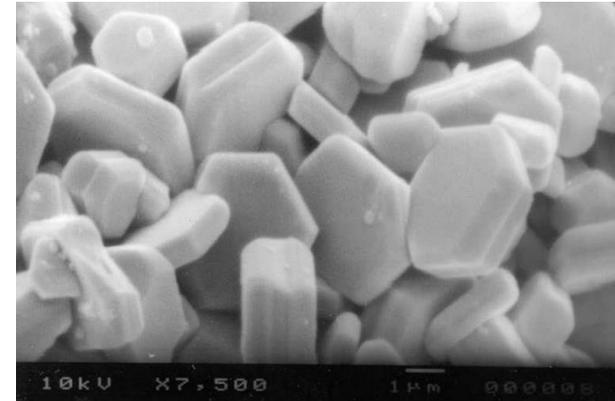
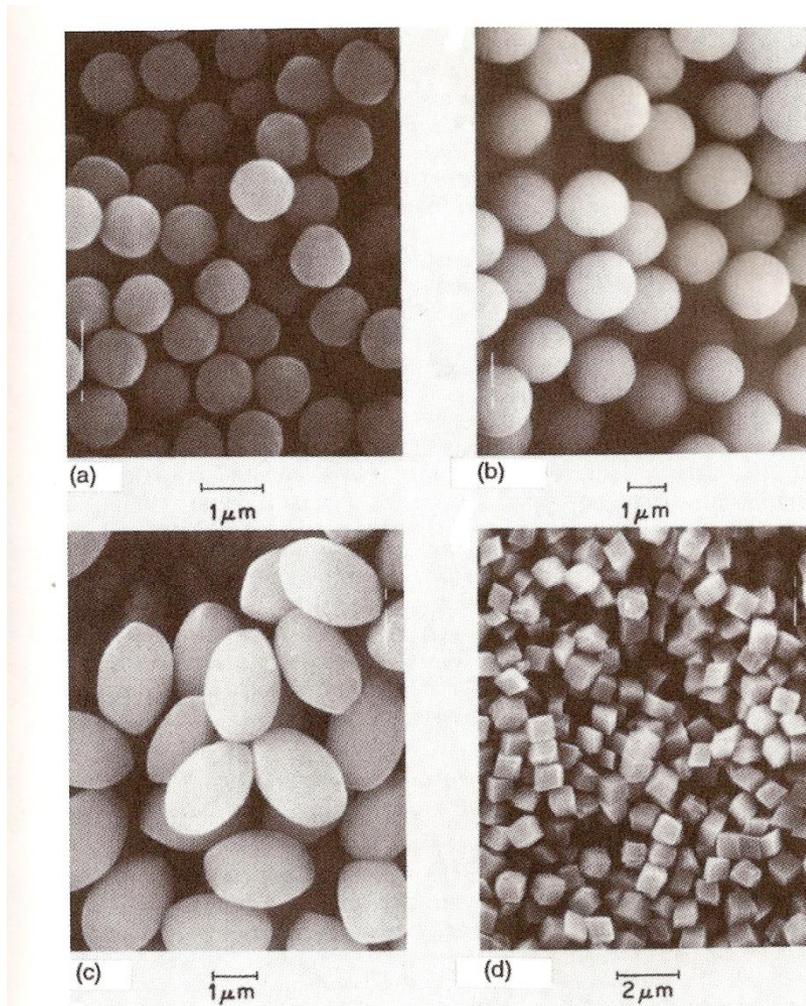
Alumina (Al_2O_3)

Titanato de bário (BaTiO_3)



SÍNTESE DE PÓS CERÂMICOS

Reação em solução (precipitação)

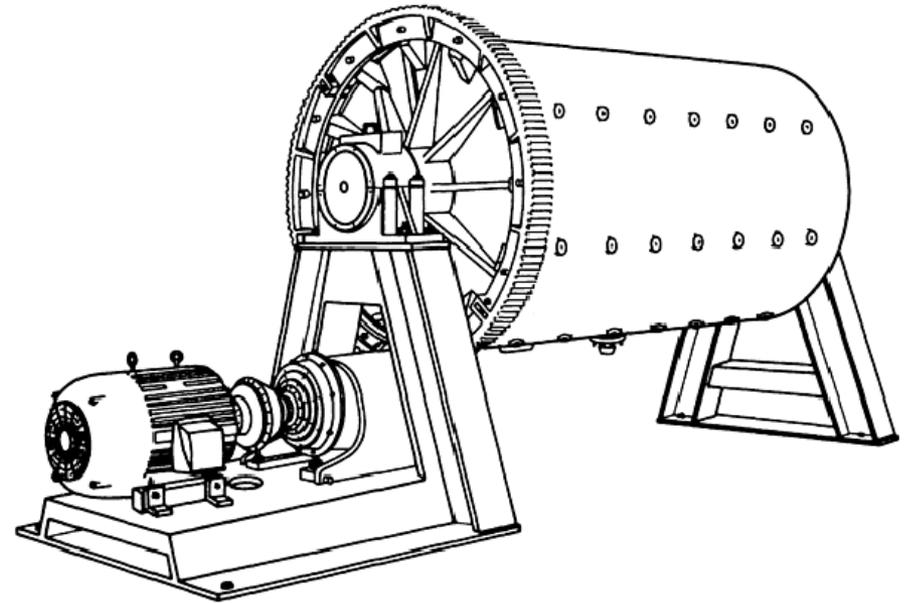


Micrografia obtida por MEV de Ferrita de Bário obtida por coprecipitação.

Figure 2.14 Examples of the sizes, shapes, and chemical compositions of powders prepared by precipitation from metal salt solutions, showing particles of (a) hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), (b) cadmium sulfide, (c) iron(III) oxide, and (d) calcium carbonate. (From Ref. 16, with permission.)

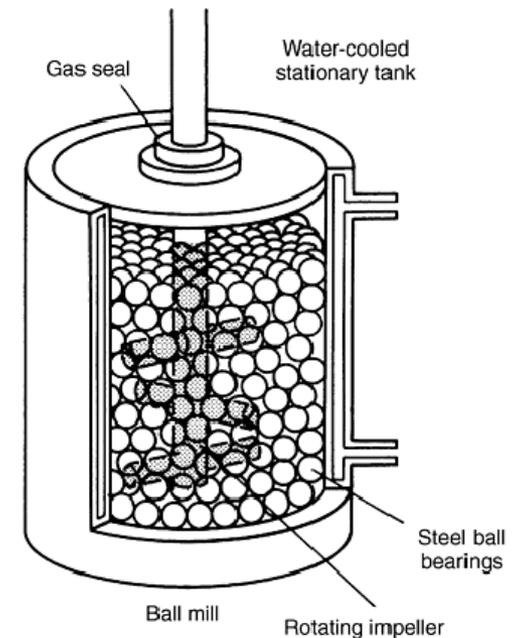
Moagem

- Método adequado para materiais duros e frágeis: cerâmicas, compostos intermetálicos.
- Pode ser usado para produzir compostos: mechanical alloying
- Equipamentos:
 - Moinho de bolas, moinho vibratório, moinho atritor
- Pode ser a seco ou a úmido.

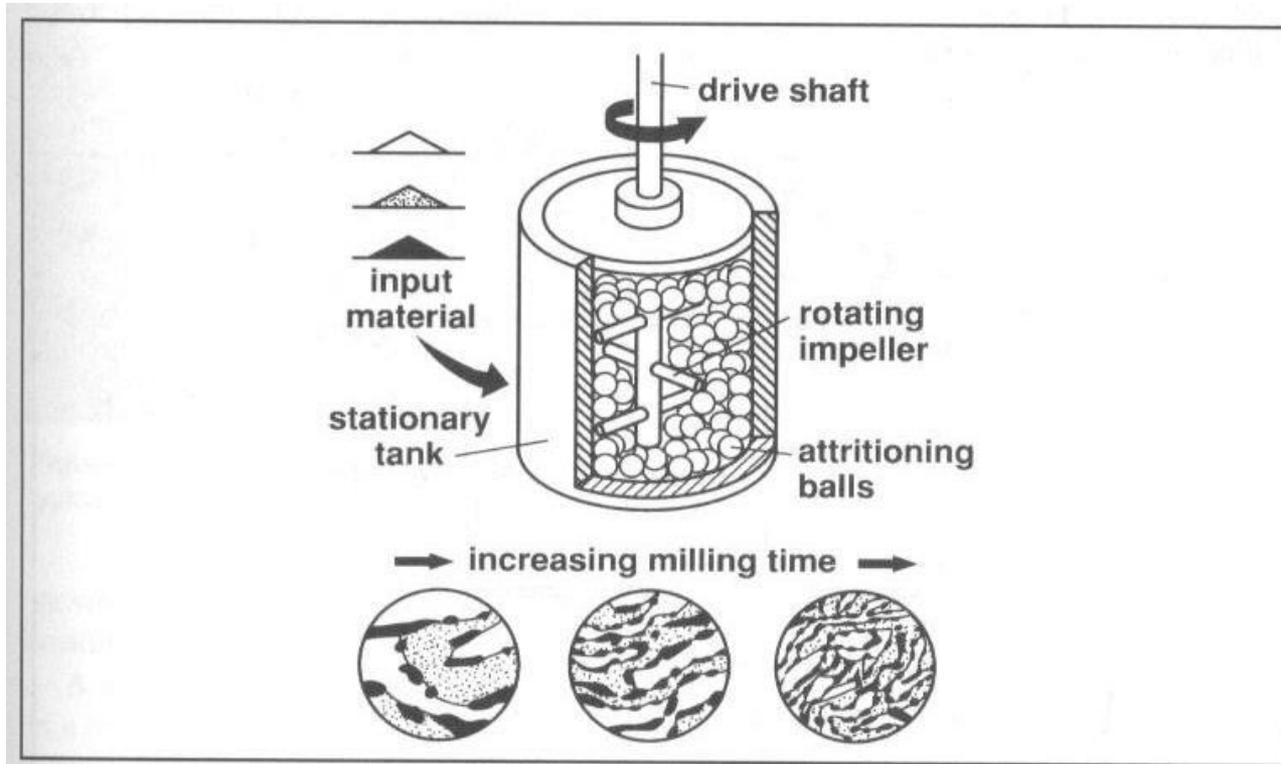


Moinho de bolas

Moinho atritor

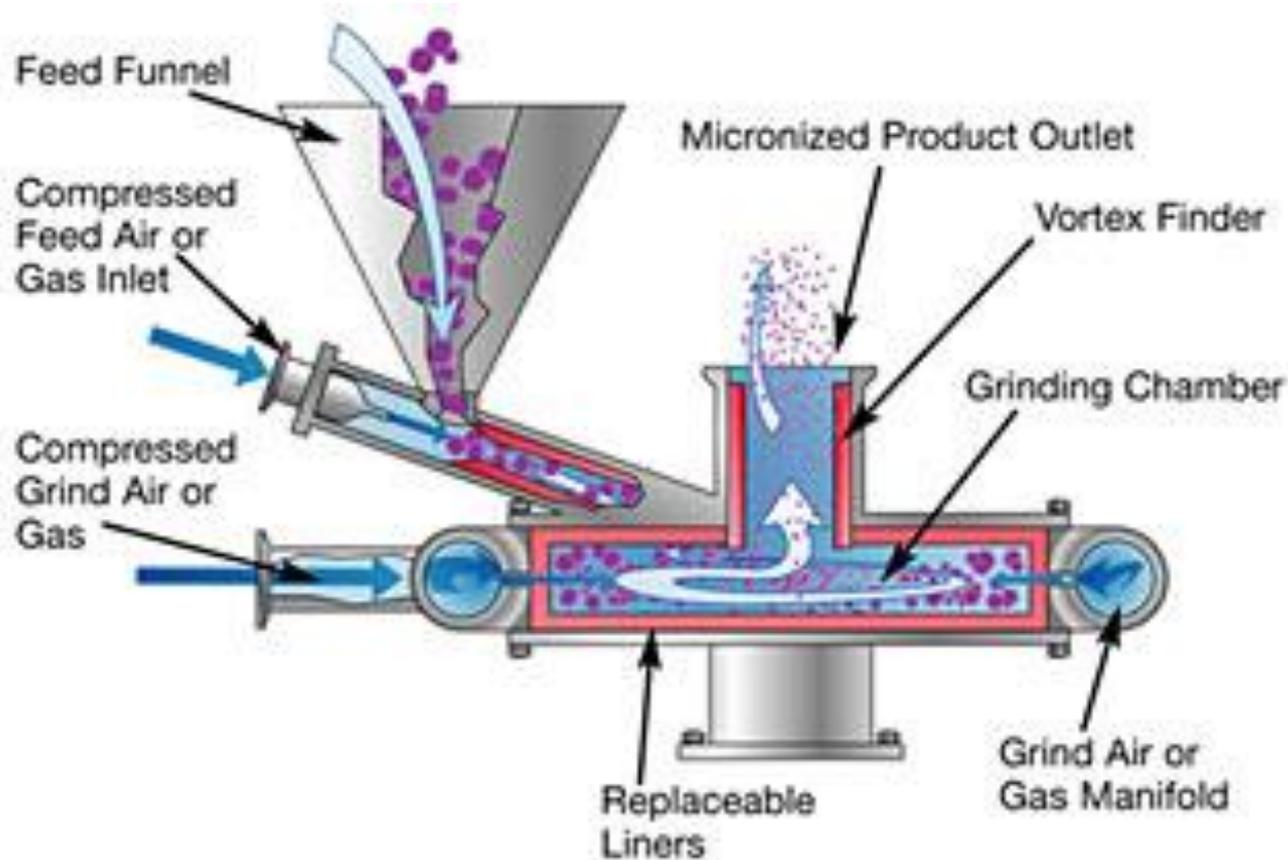


MOINHO ATRITOR

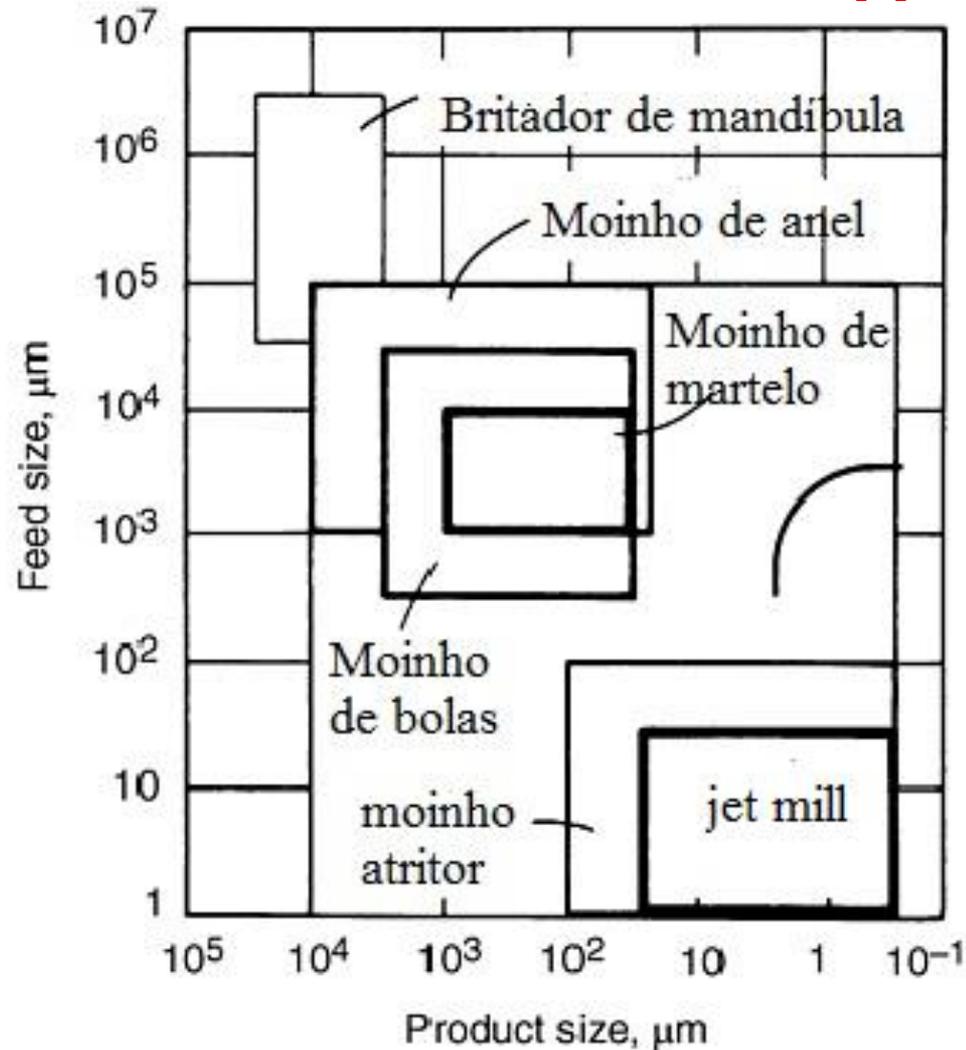


É possível misturar materiais diferentes, chega a amorfizá-los e/ou produzir solução sólida por moagem

Jet Milling



Moagem



Faixa de aplicação de diferentes moinhos
Em termos de tamanho de entrada e saída.

Tabela de energia de superfície

materiais	Energia de superfície mJ/m ²
Refratários: silicato de alumina	
Biocerâmicas: hidroxiapatita	60
Titanatos de bário	
Isolantes elétricos (Al ₂ O ₃)	2600
ZrO ₂	
Ferritas: Ba _{0.6} Fe ₂ O ₃	
cobre	
Carbetos W	3400
aluminio	
Ferro	2400

Work index: energia necessária para moagem

TABELA 1: Índice de trabalho para redução de tamanho a seco* ou a úmido

MATERIAL	Densidade (g/cm ³)	W _i (kWh/ton)
Bauxita	2,20	8,7
Cimento clínquer	3,15	13,45
Cimento bruto	2,67	10,51
Argila	2,51	6,30
Carvão	1,4	13,00
Coque	1,31	15,13
Granito	2,66	15,13
Minério de gesso	2,69	6,73
Cascalho	2,66	16,06
Min. de ferro (hematita)	3,53	12,84
Mineral de fosfato	2,74	9,92
Quartzo	2,65	13,57
Basalto	2,87	19,32

OBS: * Para moagem a seco, deve-se multiplicar por 1,33.

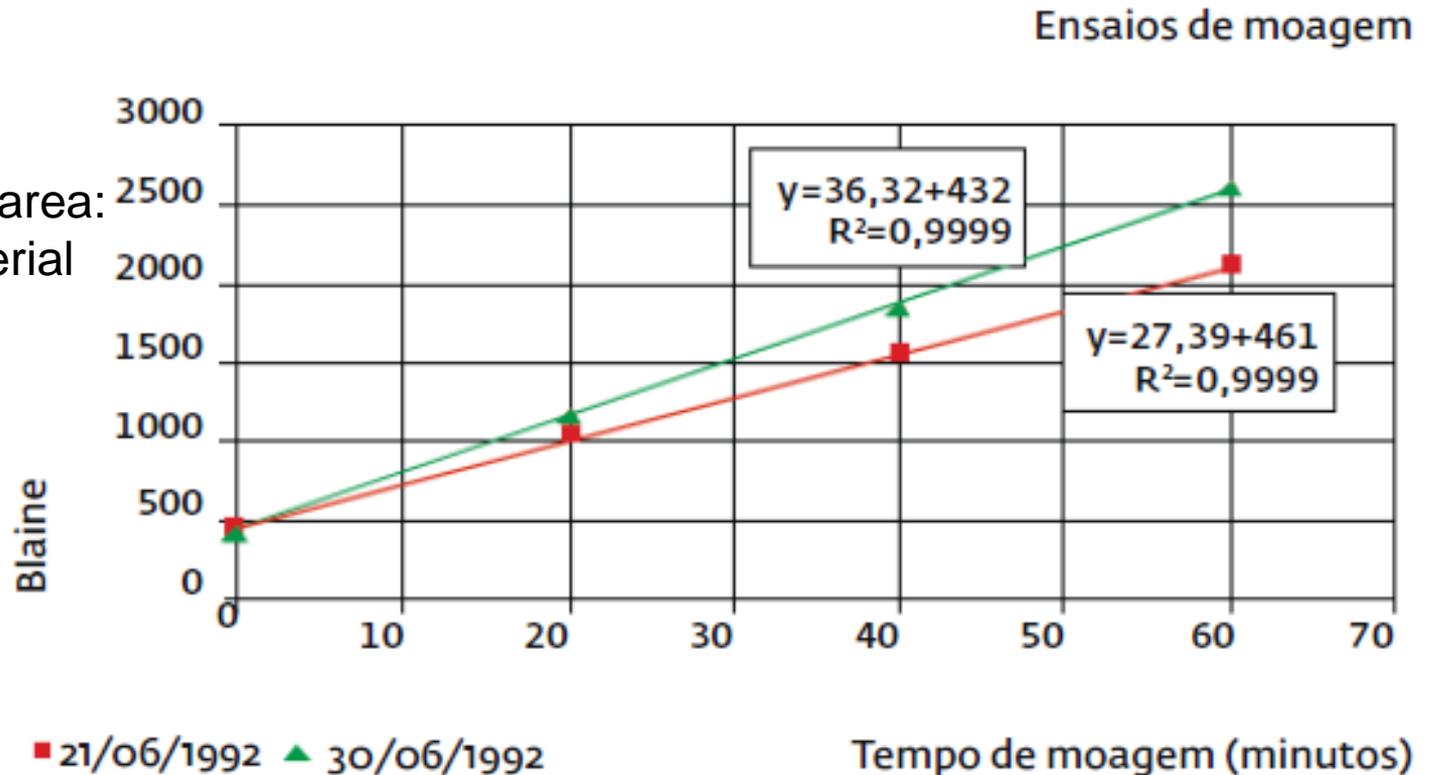
$$-W = 0,134.C.w_2 \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{D_2}} - \frac{1}{\sqrt{D_1}} \right)$$

Se W for dado em HP, C em ton/h , D em cm e W_i em kWh/ton; então k = 0,134

Efeito do tempo de moagem no tamanho de partícula

FIGURA 1 | EVIDÊNCIA DO COMPORTAMENTO LINEAR

BSA:
Blaine surface area:
cm²/g de material



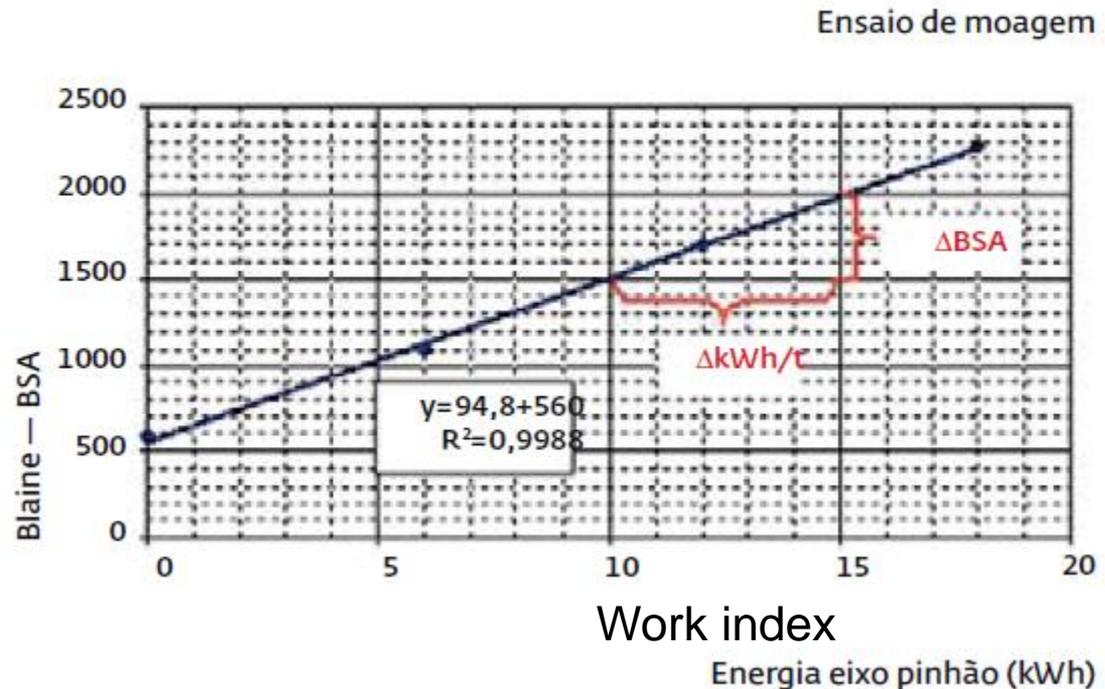
Moagem de minério de ferro

Energia necessária para reduzir tamanho de partícula

FIGURA 2 | RESULTADO DE ENSAIO PADRONIZADO EM MOINHO 0,25 X 0,25M

Aplicado a moagem de hematita

Artigo de Chaves, Perez e outros conclui que a moagem de hematita produz Superfície na base de 95 cm²/g / (kWh/t)



exercício

- Comparar o workindex do slide anterior com a energia de superfície da hematita

- $95 \text{ cm}^2/\text{g} / (\text{kWh}/\text{t})$; $1 \text{ kWh}/\text{t} = 1000 \cdot 3600 \text{ J}/\text{ton} = 3,6 \text{ J}/\text{g}$ então $95 \text{ cm}^2/3,6 \text{ J} = 0,0095 \text{ m}^2/3,6 \text{ J}$ ou o inverso disso = $379 \text{ J}/\text{m}^2$
-

- The Fe-terminated {0001} surface is the natural plane of hematite
- and has been studied by a number of researchers (Wasserman et al., 1997; Wasserman et al., 1999; Parker et al., 1999; Rustad et al., 1999; Jones et al., 2000; Lado-Touriño & Tsobnang, 2000; de Leeuw & Cooper, 2007). Table 4.1
- shows that the Fe-termination has a lower surface energy of 1.78 Jm^{-2} than the oxygen-terminated and all other surfaces of hematite considered here.
- As a result, the {0001}Ox
- surface is not flat, as displayed in Figure 4.1(b) and has the largest surface energy of all the surfaces considered (2.63 Jm^{-2}) where, some of the oxygen surface ions are two-coordinated and accessible to adsorbing species, while the cations (Fe^{+3}) in the second layer of the surface are three- to five-coordinated .

MOAGEM

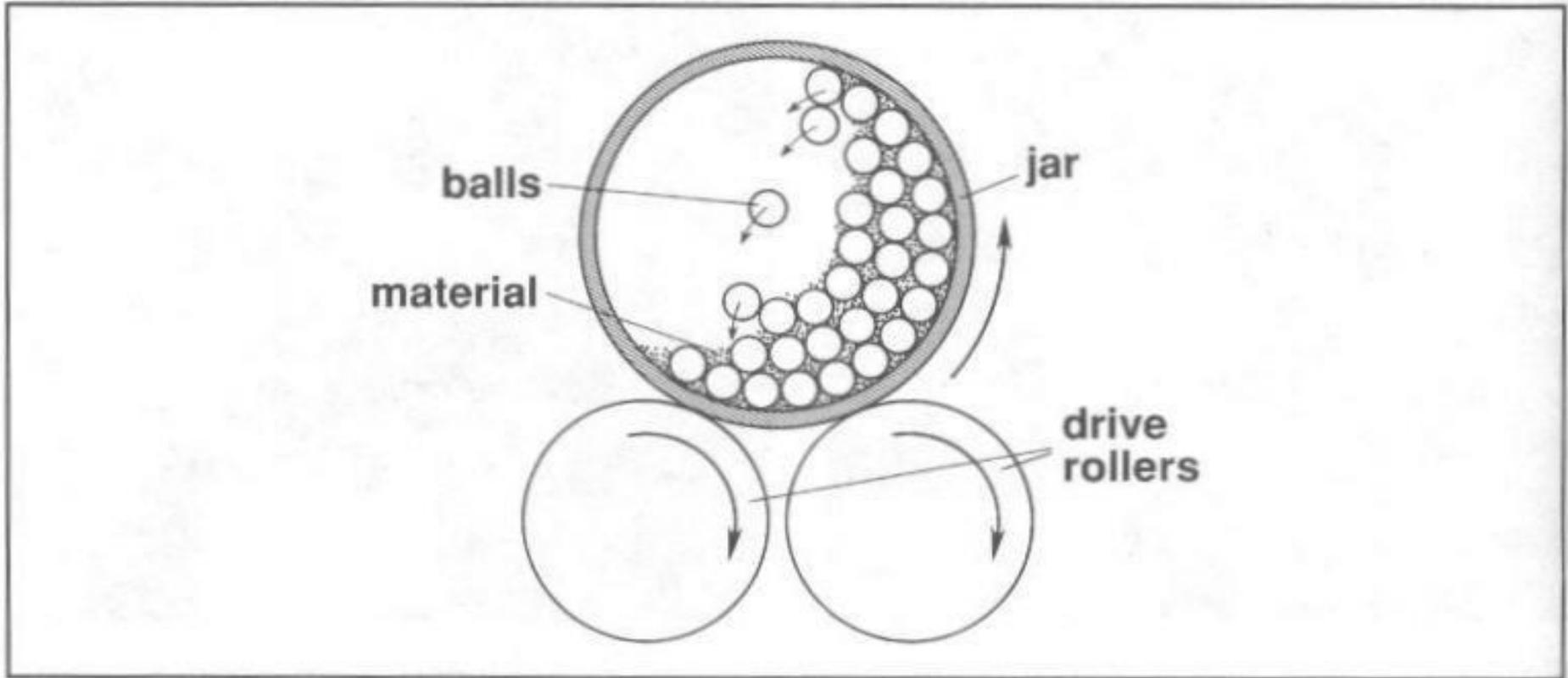
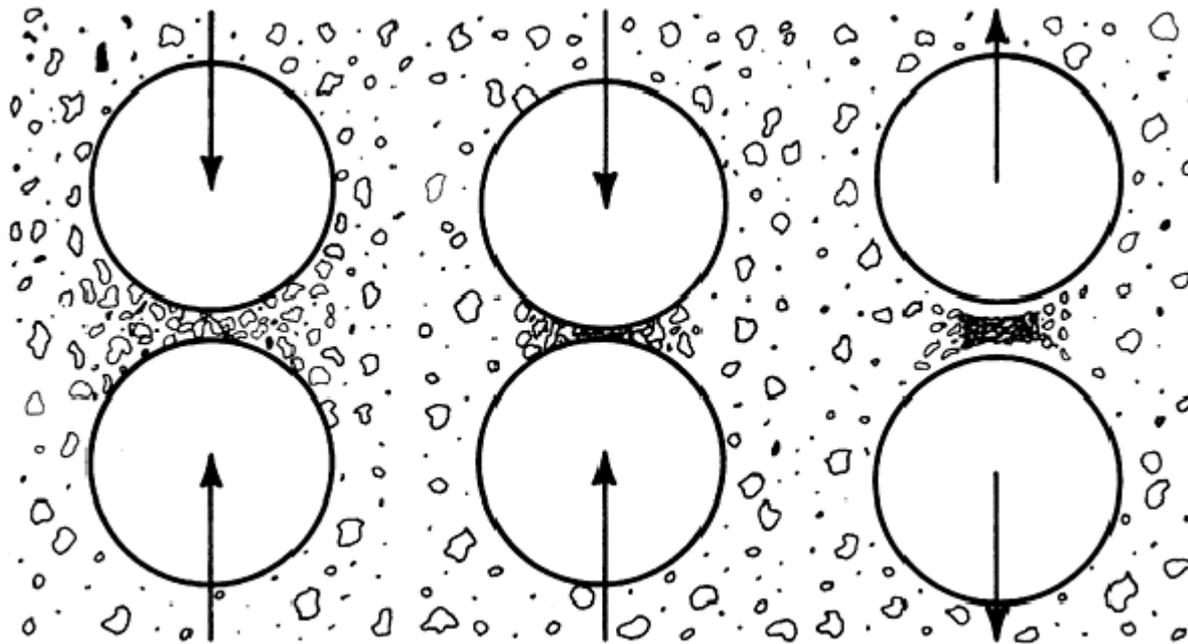


Figure 3.2. A view of the action in a jar mill. The jar is rotated on its side and the impact of the falling balls grinds the material into a powder.

Moagem



Fratura por
impacto, corte
e atrito

aglomeração

Liberação do aglomerado

PMT 2412
Processamento de pós

Moagem

- O objetivo da moagem é induzir fratura com o menor gasto de energia possível.
- Uma grande fração da energia é gasta em vários processos que não contribuem com a fratura da partícula.
- Conforme a moagem prossegue, o modo de fratura muda e a importância das variáveis muda, levando a um limite, devido à:
 - Crescente resistência à fratura
 - Aumento da coesão entre as partículas, causando aglomeração.
 - Cobertura das bolas de moagem por partículas finas que amortecem o impacto.
 - Aumento da viscosidade aparente do meio
 - Decréscimo do atrito entre as partículas.

Moagem

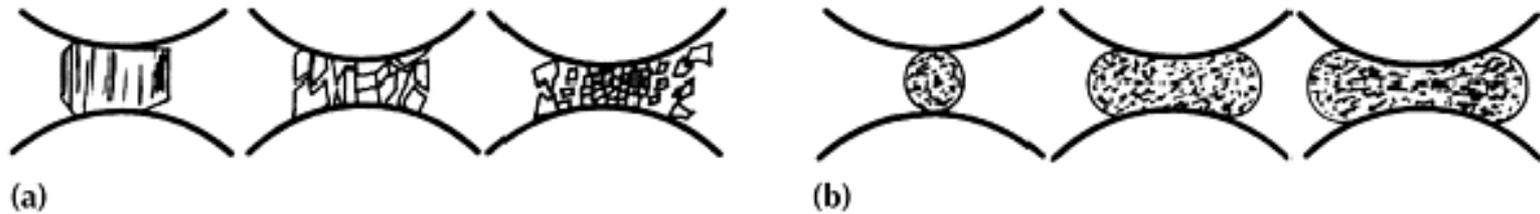


Fig. 6 Effect of impact. (a) Brittle single particle. (b) Ductile single spherical particle

Produção de pós metálicos

Atomização

- mecanosíntese
- Métodos químicos
 - Redução de óxidos
 - Decomposição térmica
 - Condensação de vapor
 - Cristalização
- Deposição eletrolítica

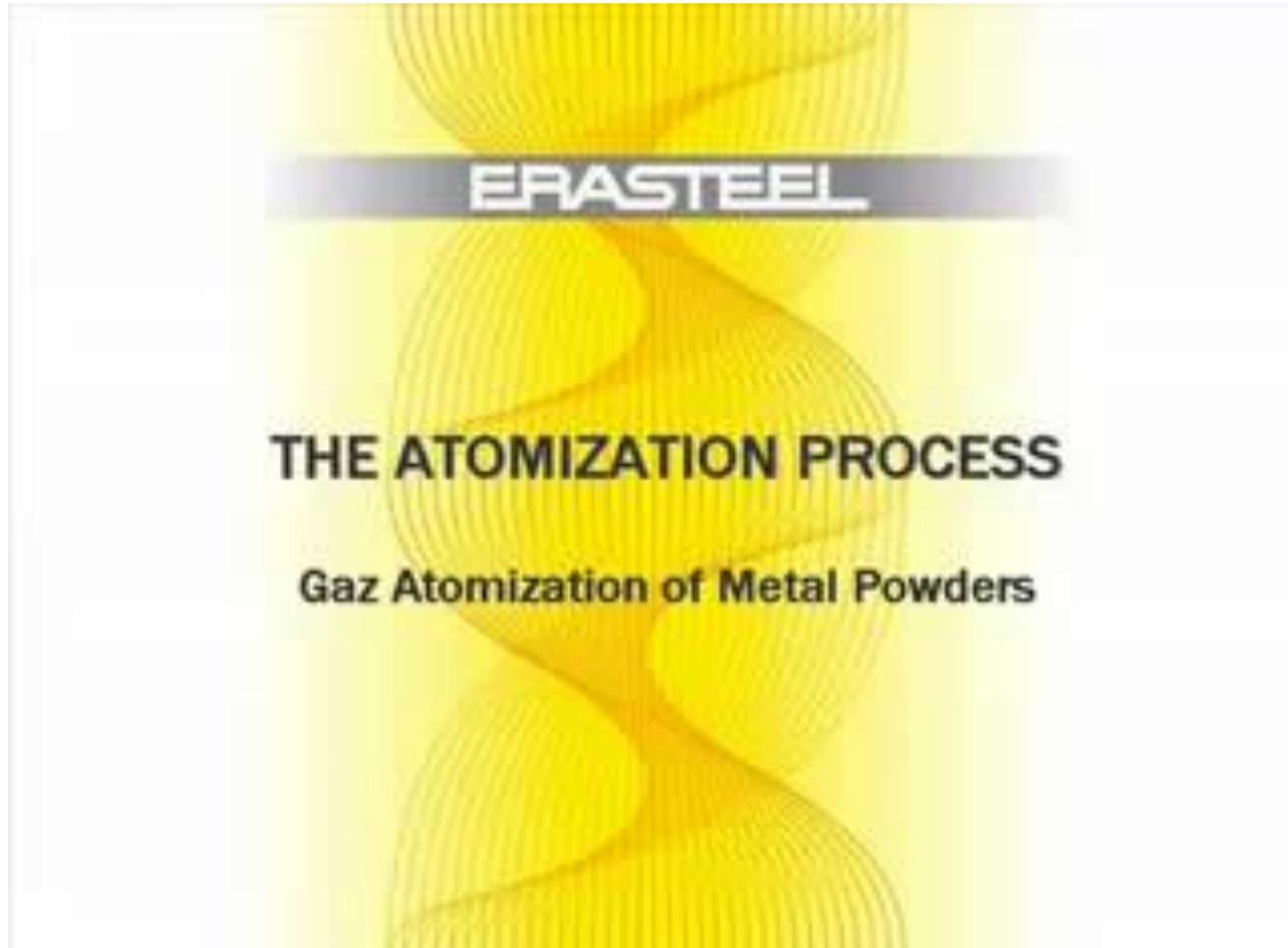
Atomização

- Desintegração de uma corrente de metal líquido em gotículas muito finas ($<150\mu\text{m}$).
- Taxa de resfriamento de 1000°C/s .
- É o processo mais usado para metais.

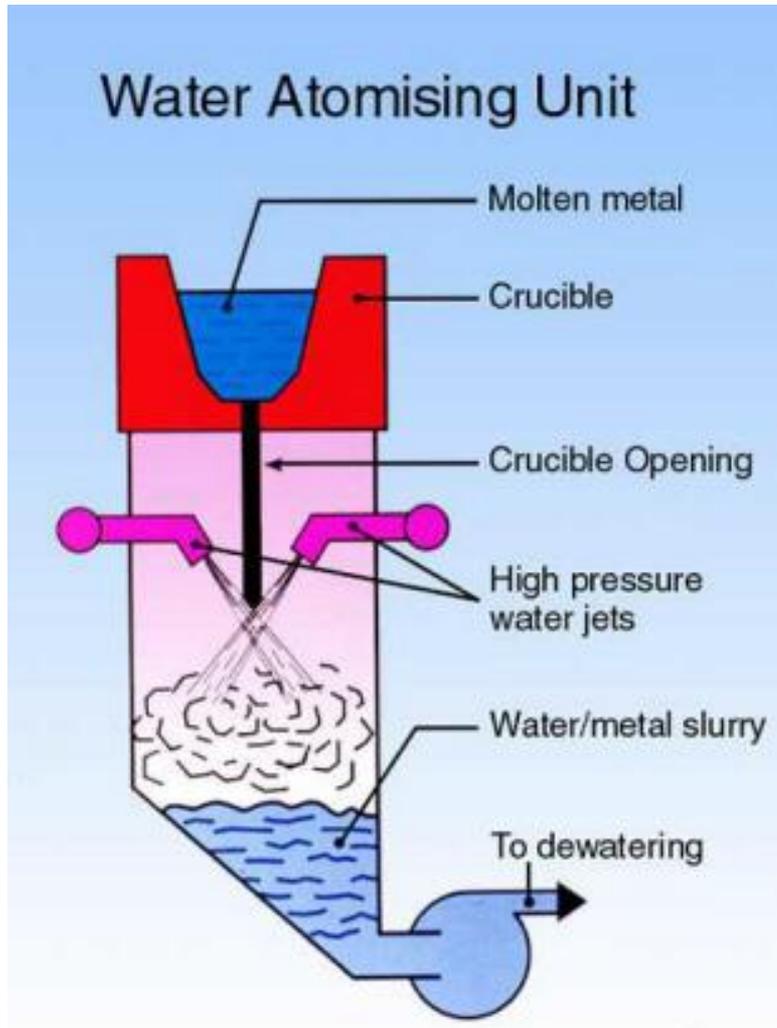
Atomização

- Pode ser usado para produzir pó de ferro ou pó de aço pré-ligado.
 - O inconveniente do pré-ligado é sua menor compressibilidade.

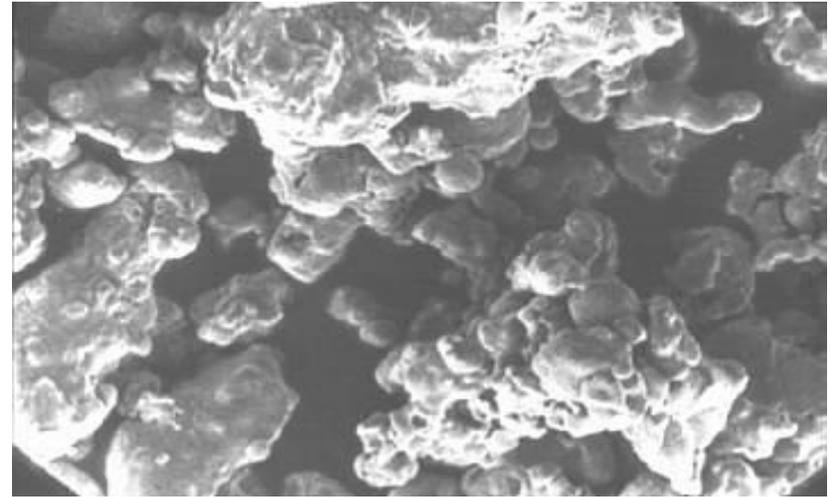
atomização



Atomização a água



Unidade mais comum de atomização a água



Partículas geradas são irregulares e com alta rugosidade superficial

Atomização a água – Características do método

- Método mais popular de produção de pós de ferro e aço. Metade da produção mundial de pó de ferro é gerada por atomização a água.
- Unidades de atomização a água geralmente são verticais.
- Em geral, a atomização a água é o método de mais baixo custo dentre todos os métodos utilizados comercialmente.
- Pós metálicos gerados por atomização têm como maior aplicação a produção de componentes que passam por compressão seguida de sinterização.

Atomização a água – Características do método

- A limitação do método é a pureza do pó obtido, principalmente para metais e ligas muito reativos (oxidação pelo contato da água com o metal líquido). Como critério geral, todo metal ou liga que não possua uma reação violenta com a água pode ser atomizado a água.
- A distribuição e o **tamanho das partículas** obtidas dependem de variáveis como **pressão da água, diâmetro do bico e ângulo do jato de água**.
- O tamanho de partícula obtido é sempre maior que o obtido pela atomização a gás e as **partículas são irregulares** e com alta rugosidade superficial.

Atomização a água – Tamanho da partícula

↓ Pressão da água - ↑ Tamanho da partícula

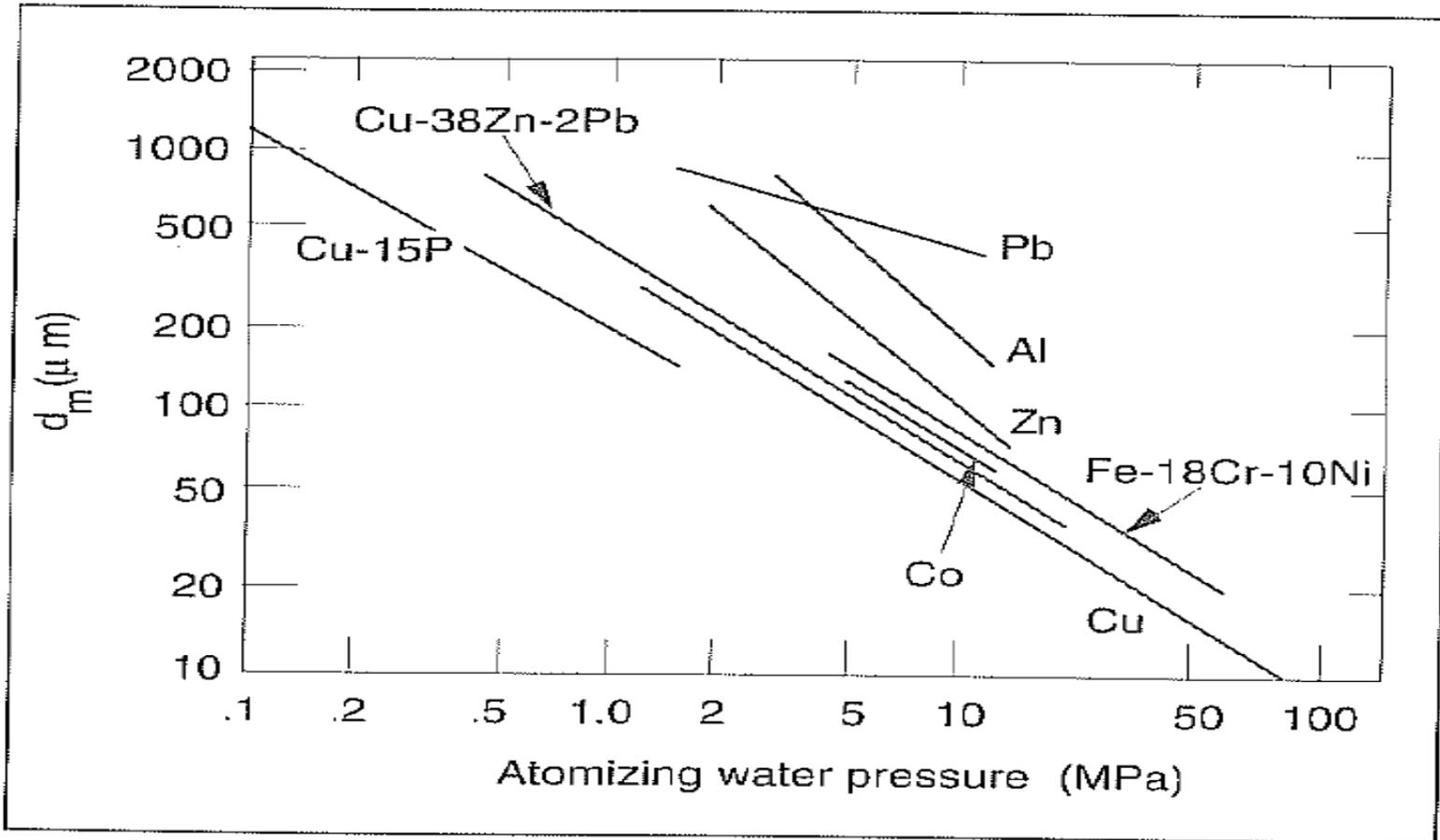


Figure 5.3: Mass median particle size as a function of water pressure (6).

Atomização a água – Tamanho da partícula

↑ Taxa de alimentação do metal líquido - Tamanho da partícula ↓

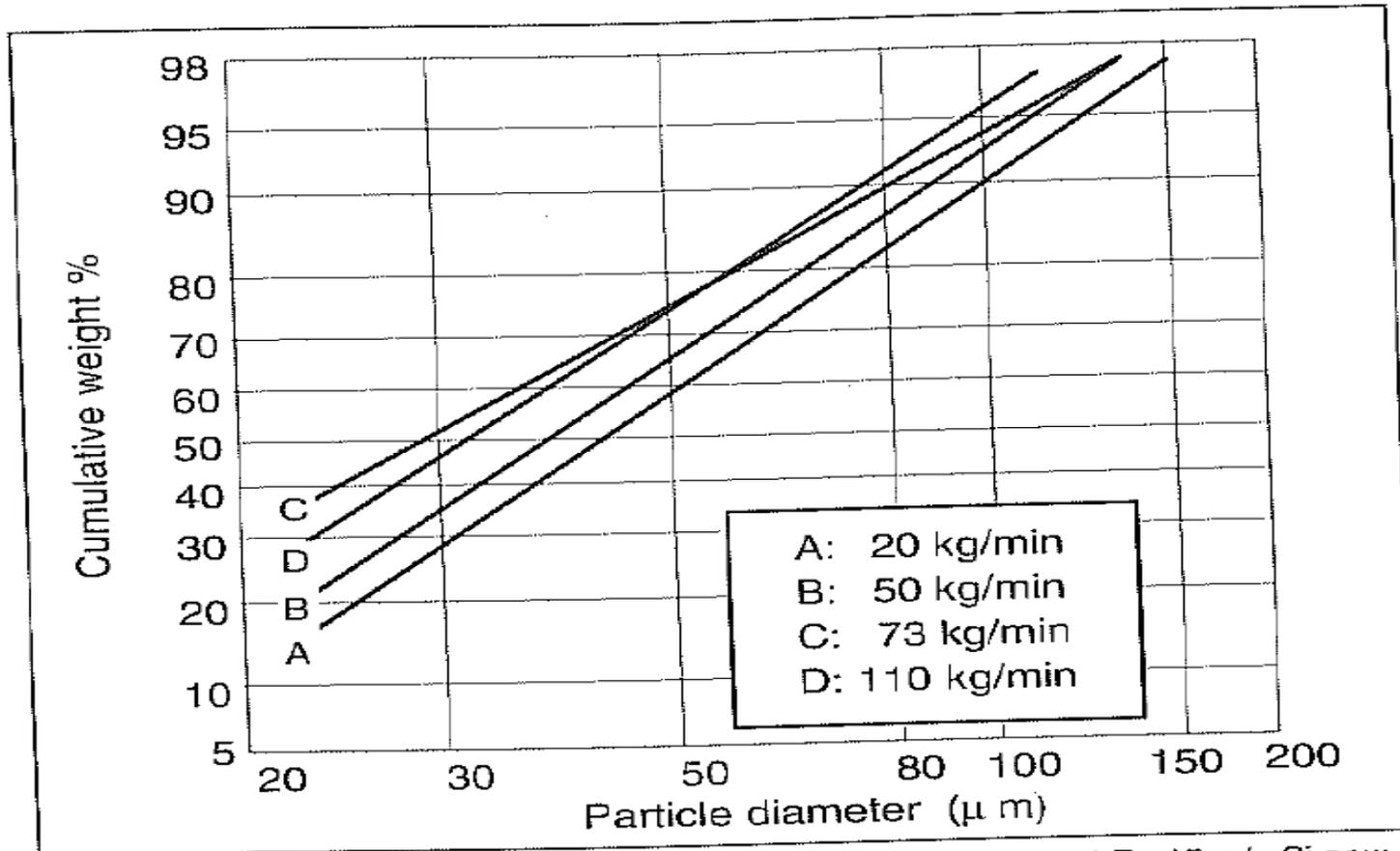


Figure 5.4: Effect of metal flow rate on the size of water atomized Fe-15 w/o Si powder (10).

Atomização a água – Tamanho da partícula

↑ Ângulo do jato de água - ↓ Tamanho da partícula

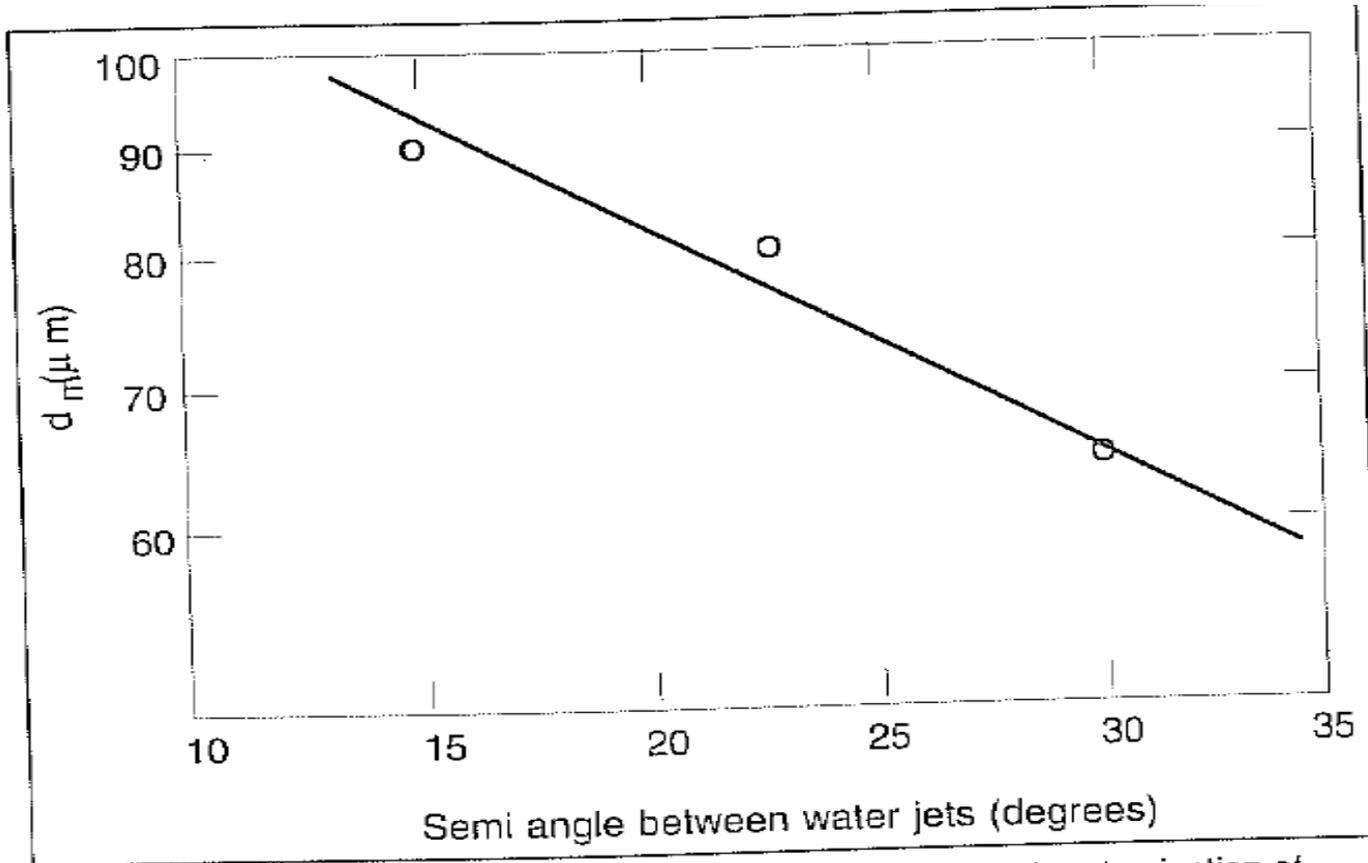


Figure 5.5: The effect of angle between water jets on d_m in water atomization of 4620 steel (15).

Atomização a água – Tamanho da partícula

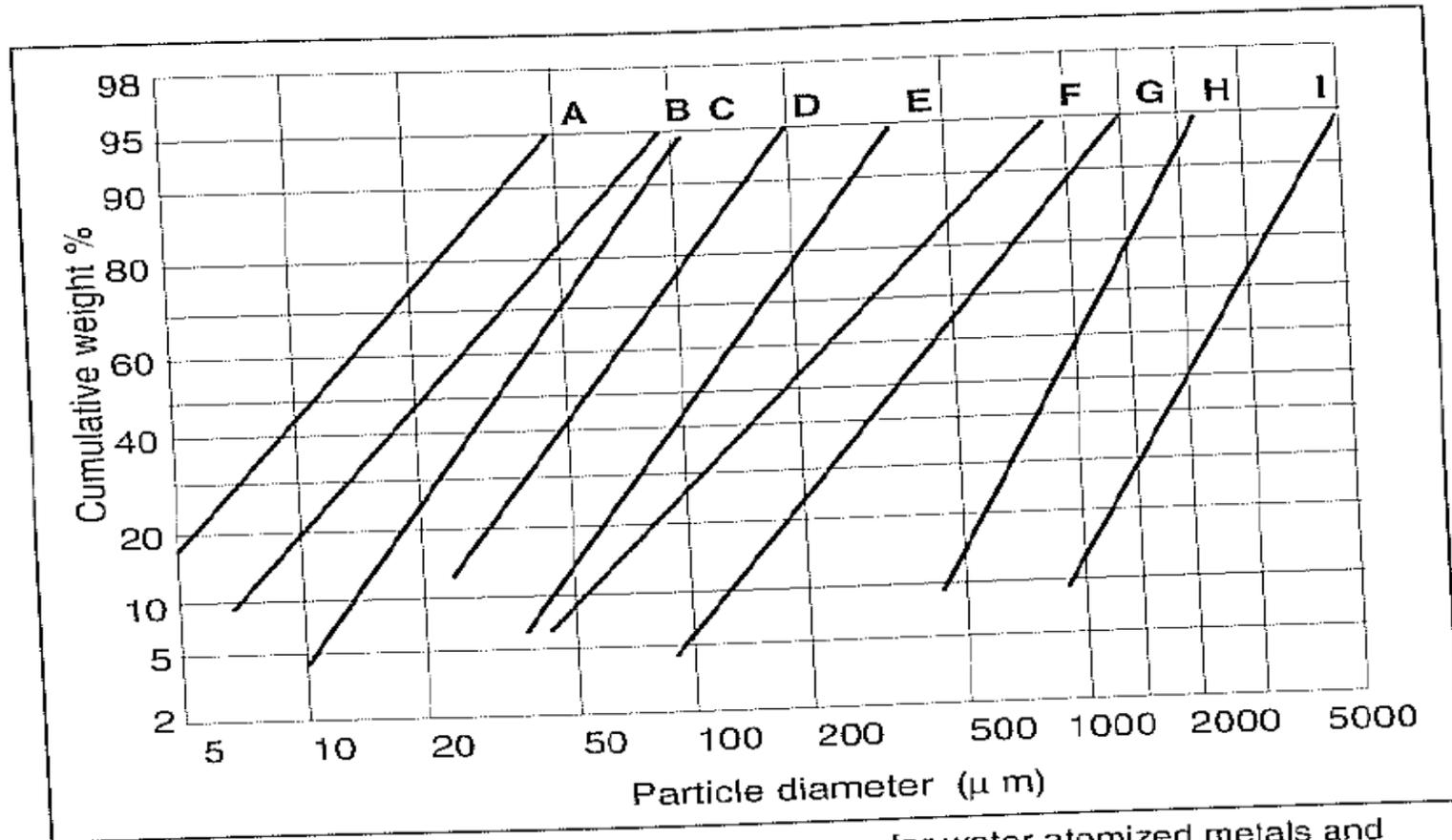


Figure 5.6: Cumulative weight distribution curves for water atomized metals and alloys (11):

- A. Copper
- B. Stainless steel (18 w/o Cr, 10 w/o Ni, 2.5 w/o Mo)
- C. Fe-15 w/o Si
- D. M2 high speed steel

- E. Fe-45 w/o Si
- F. Zn
- G. Copper
- H. and I. Cu-15 w/o P

(Water pressure given in Table 5.1)

HORIZONTAL GAS ATOMIZATION

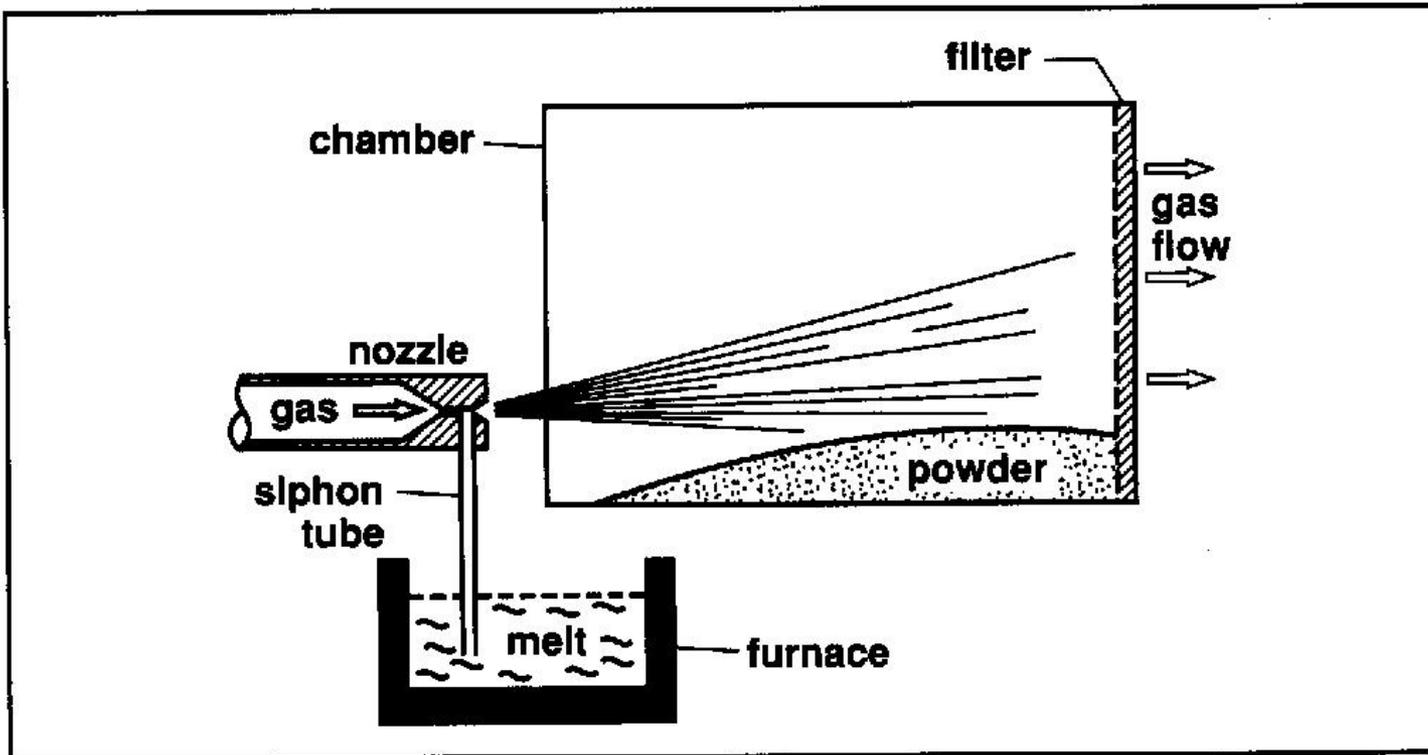
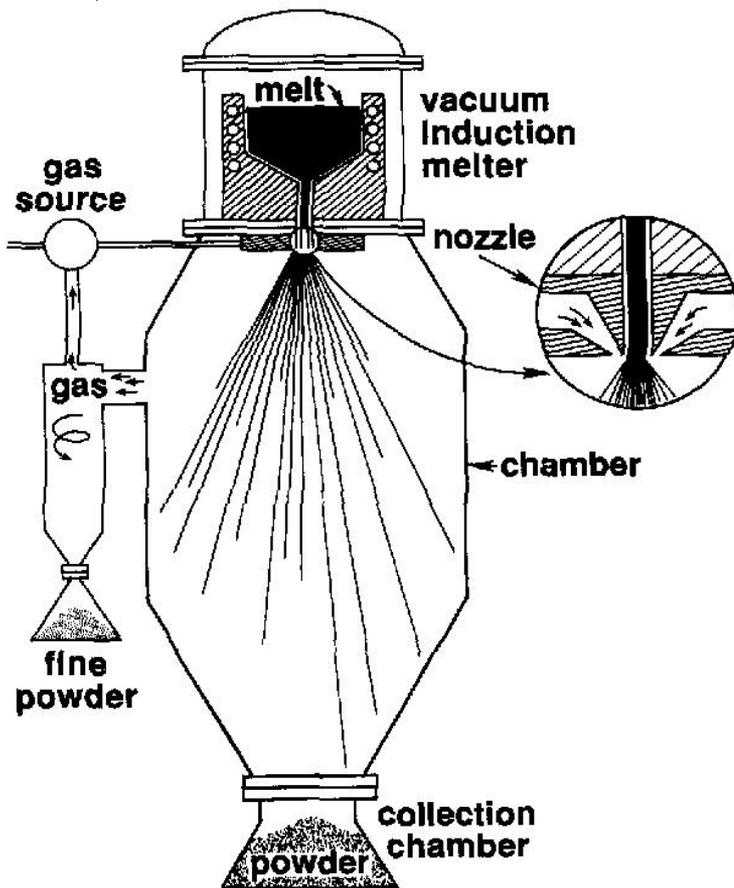


Figure 3.14. A schematic of horizontal gas atomization. The technique is best suited to forming powders from low melting temperature metals. The melt is siphoned into a gas expansion nozzle, sprayed into droplets, solidified, and captured in an adjacent chamber.

Pó de alumínio é assim produzido. CUIDADO, É EXPLOSIVO.

ATOMIZADOR A GÁS VERTICAL



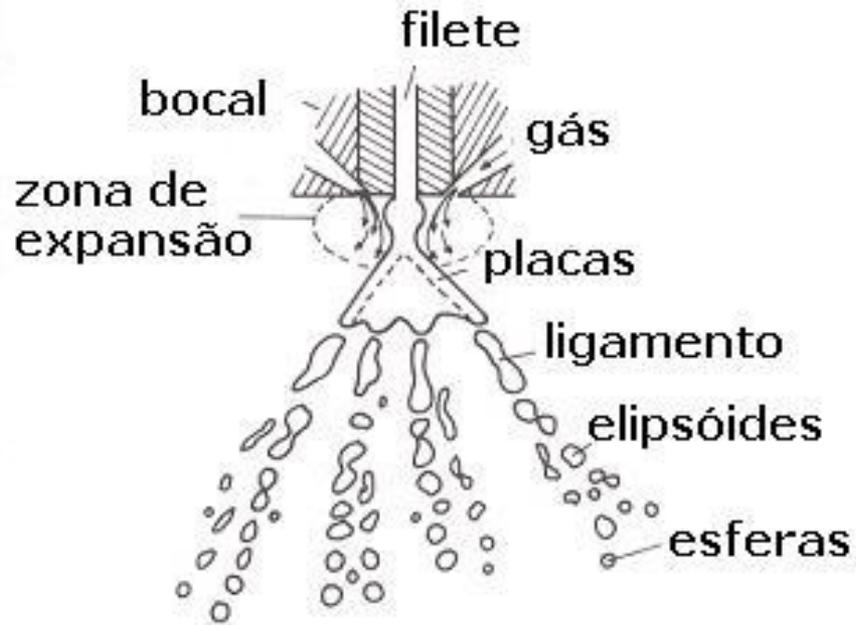
Pode ser a ar, ou a gás inerte.
A ar várias empresas têm.
O bocal é a chave do processo.

Pressão: até 5 MPa
Veloc gás: até 100m/s
Superaq líquido: 150o C
Ângulo de ataque: 40o
Fluxo: 20kg/min
Tamanho médio típico: 120 microns

Figure 3.15. A vertical gas atomizer. The main features are a vacuum induction melter, gas expansion nozzle, gas recirculation and supply system, free-flight chamber, and powder collection chamber. An expanded view of the nozzle region is given to show the close proximity of the gas and melt streams needed for efficient atomization.

ATOMIZAÇÃO A GÁS

O mecanismo de atomização pode ser subdividido em etapas



FORMA DAS PARTÍCULAS ATOMIZADAS A GÁS

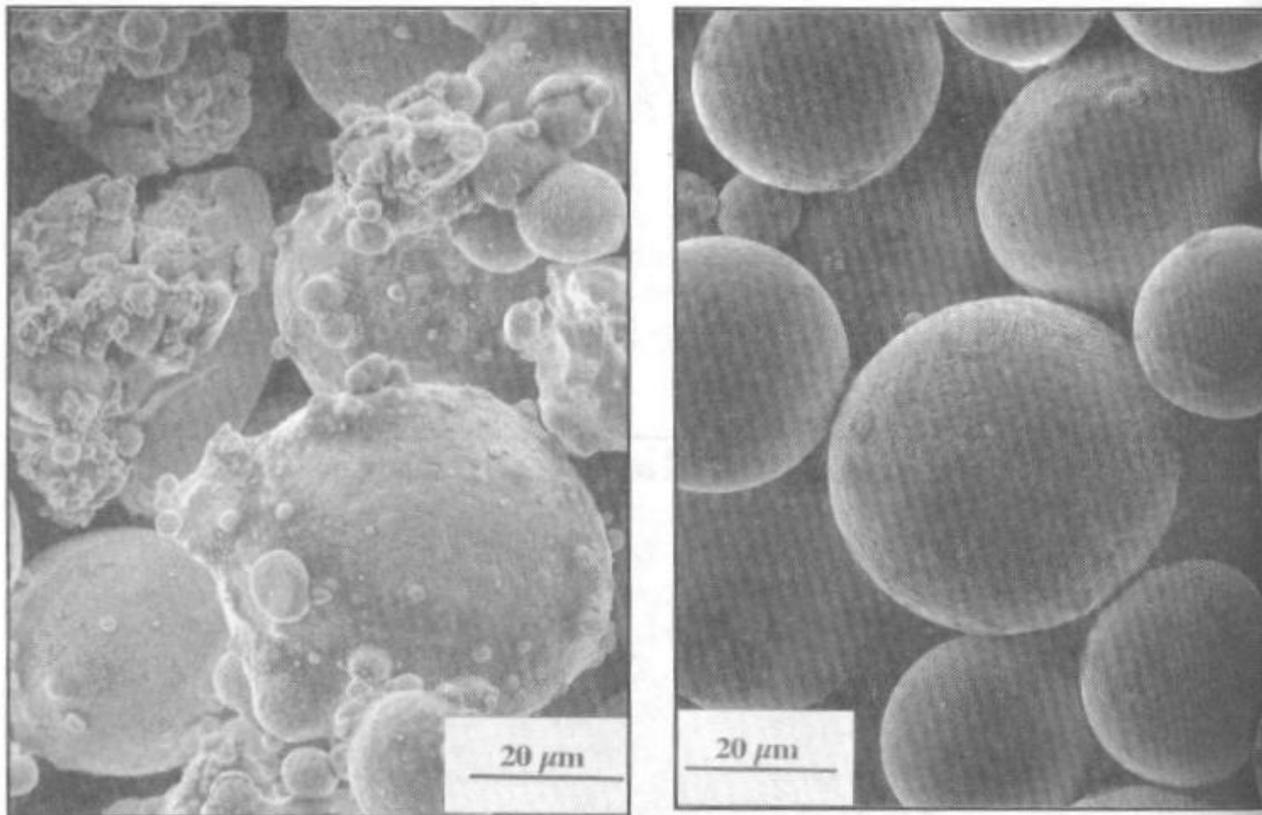
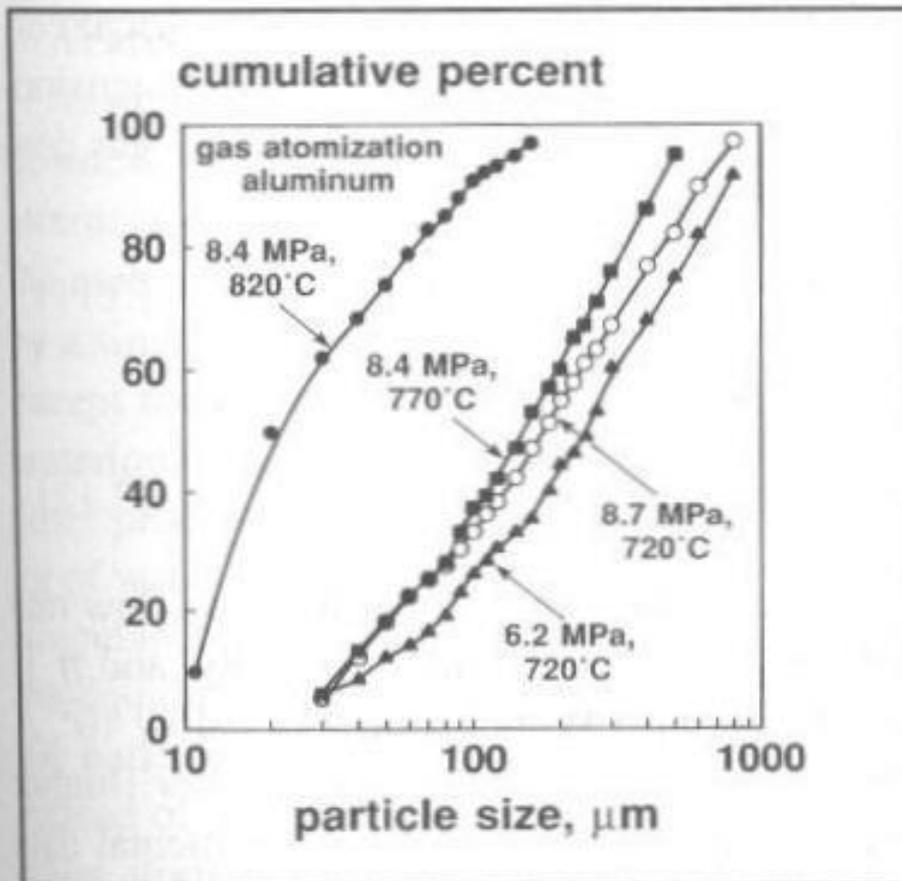


Figure 3.19. Scanning electron micrographs of inert gas atomized powders show the dramatic difference in particle agglomeration and satellite formation associated with control of turbulence and particle reentry into the atomization zone. The powder on the left exhibits poor control and shows splats, agglomerates, and satellites; in contrast, the powder on the right was formed under controlled flow conditions and is free of satellites (cour-

EFEITO DAS VARIÁVEIS DE ATOMIZAÇÃO



Pressão do gás e temperatura do líquido são as duas principais variáveis.

Aumento da pressão reduz tamanho.

Aumento da temperatura tem grande efeito.

Prediction of particle size for water atomised metal powders: parameter study

Authors: Persson, F; Eliasson, A; Jönsson, P

Source: Powder Metallurgy, Volume 55, Number 1, February 2012 , pp. 45-53(9)

Comparação entre atomização a água e a gás

Caracter.	Gas	água
Tamanho, micron	100	150
Forma	esférico	irregular
Aglomeração	alguma	mais
Densidade apar. %	55	35
Taxa resfr K/s	10^4	10^5
Oxidação, ppm	120	3000
Pressão , MPa	3	14

ATOMIZAÇÃO CENTRÍFUGA

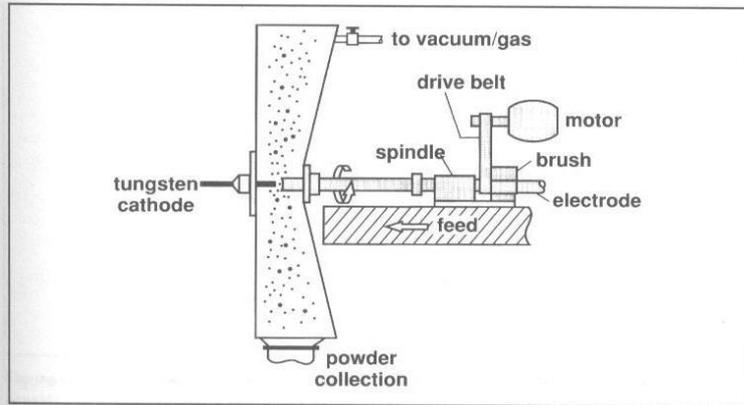


Figure 3.25. Centrifugal atomization by the rotating electrode process is shown in this diagram. A rapidly rotating spindle is melted by an arc using a tungsten cathode or a plasma torch. The powder is formed by the melt thrown from the anode and can be solidified in either a vacuum or inert gas environment.

Outros processos similares:

* Ospray

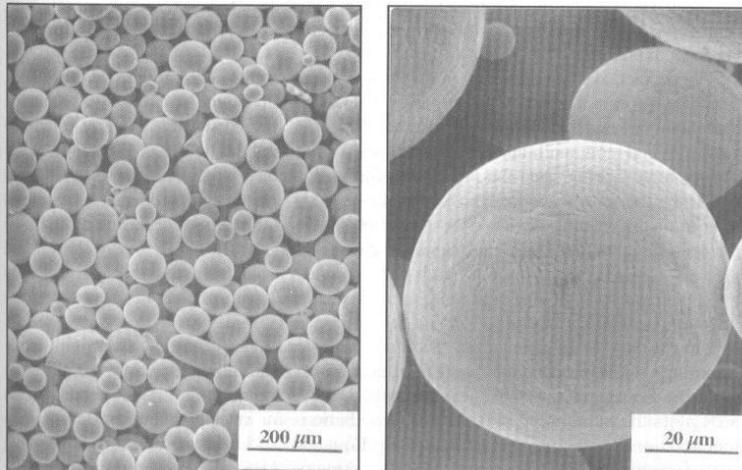


Figure 3.26. Scanning electron micrographs of a spherical steel powder formed by centrifugal atomization.

Γ 2412

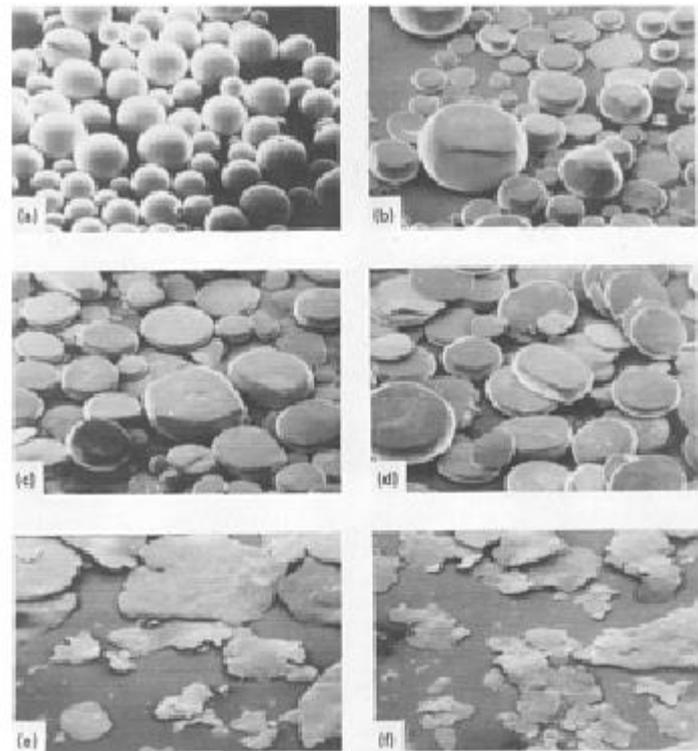
processamento de pós

mecanosíntese

Produção de novas ligas por moagem de alta energia

Moagem de materiais dúteis gera deformação plástica
E possibilidade de mistura de dois ou mais materiais.

Se a energia aplicada for suficientemente grande
Pode ocorrer dissolução dos componentes:
É a mecanosíntese.



Processos químicos para produção de pós metálicos

- Redução de óxidos
- Processo carbonila
- Proc. Eletrolítico
- Fragilização por hidrogênio

REDUÇÃO DE ÓXIDO

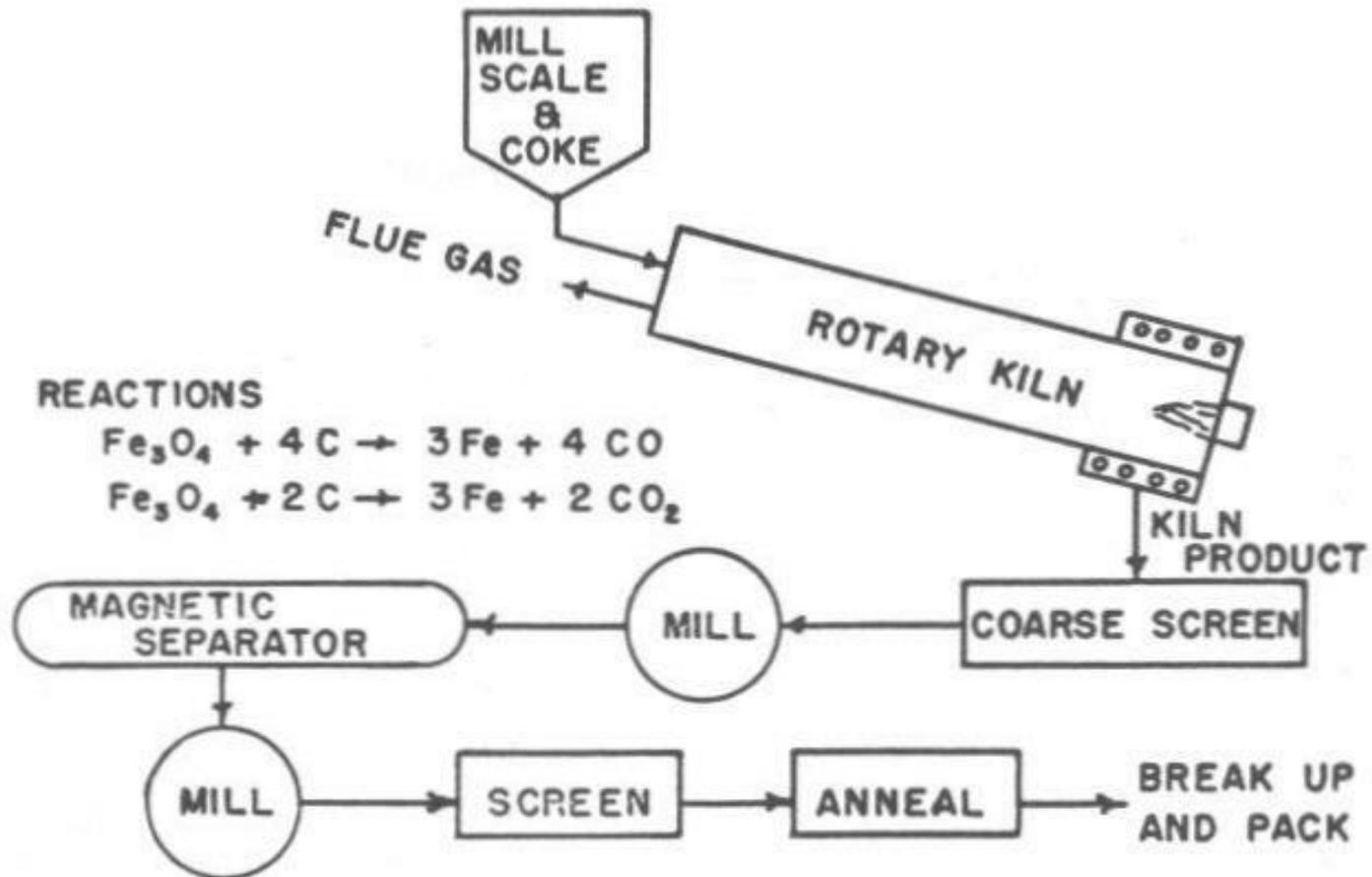
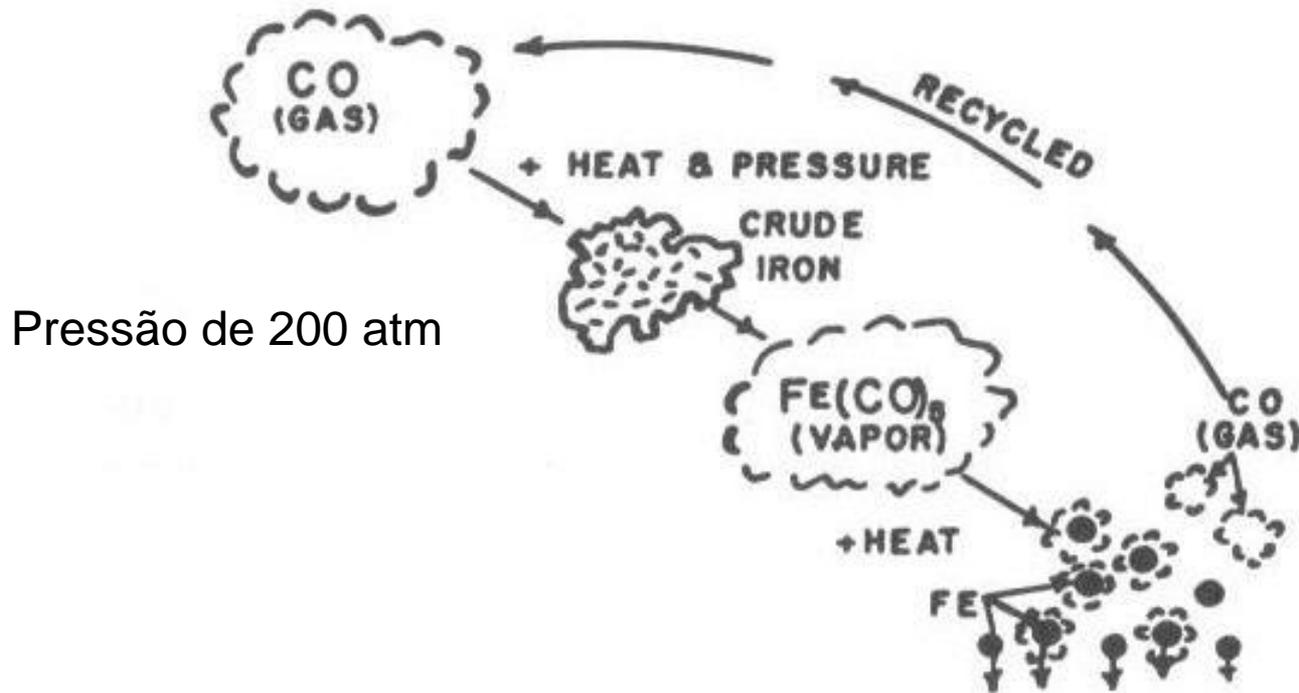


Fig. 2.3. Schematic outline of reduction with carbon in rotary kiln

PROCESSO CARBONILA



REACTIONS

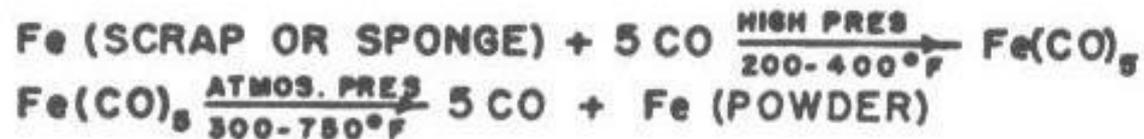


Fig. 2.6. Schematic drawing of decomposition using carbonyl process

FORMA DOS PÓS CARBONYL

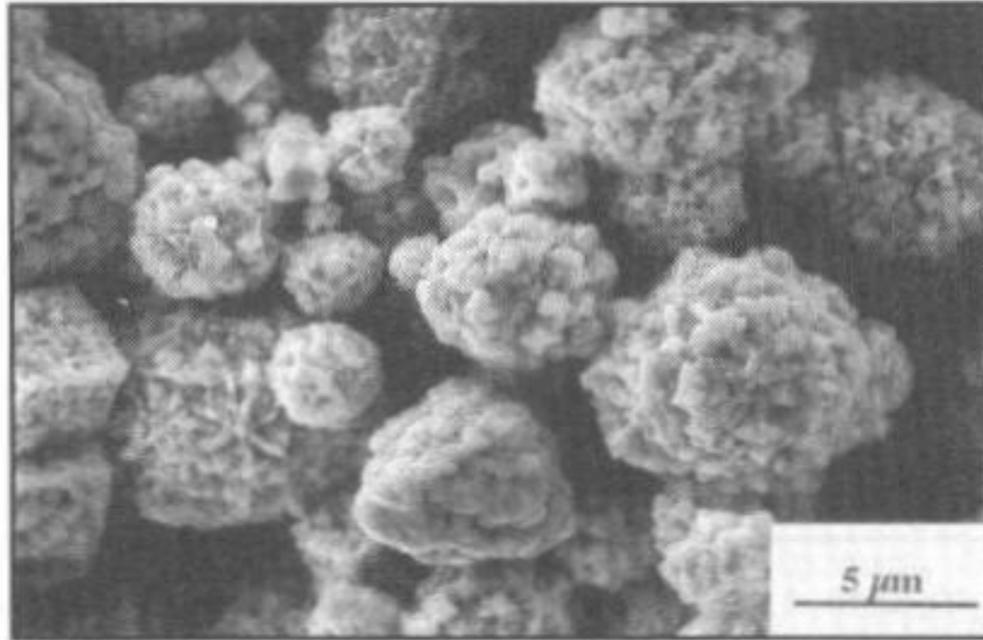
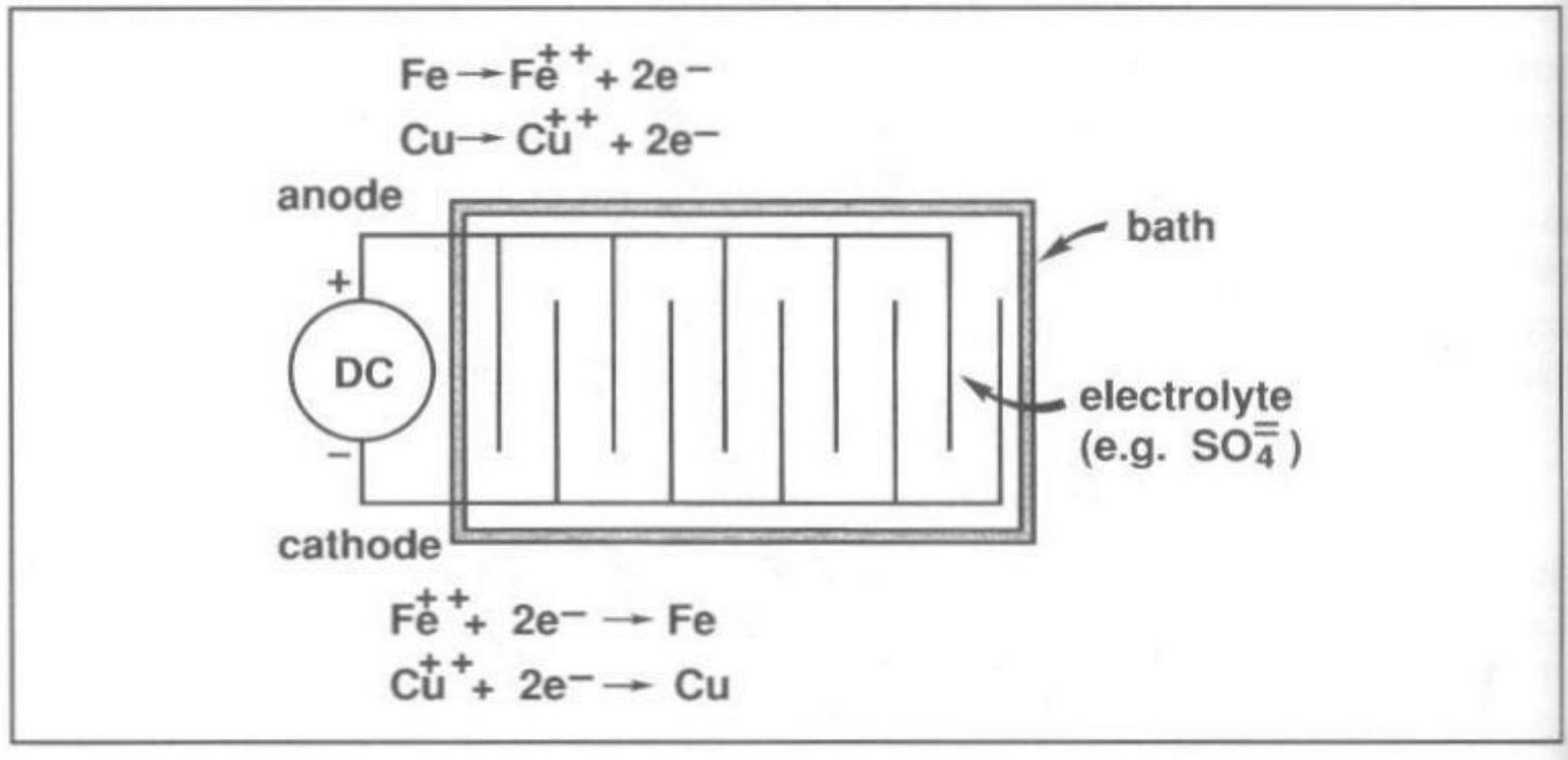


Figure 3.12. Nickel powder formed by carbonyl decomposition as seen in the scanning electron microscope (courtesy of T. S. Wei).

Pureza ~ 99.5%

Processo eletrolítico

Usado frequentemente para produzir ferro ou cobre



Matéria prima é dissolvida do anodo e depositada no catodo.

O catodo é depois lavado, secado, moído, classificado (peneirado) e recozido

Detalhes da produção de pó de cobre eletrolítico

Table 3.1. Typical Electrolytic Operating Conditions for Copper Powder Production

<u>parameter</u>	<u>typical conditions</u>
Cu concentration in electrolyte	30 g/l
H ₂ SO ₄ concentration in electrolyte	150 to 250 g/l
anodic current density	300 to 600 A/m ²
cathodic current density	600 to 4000 A/m ²
bath temperature	40 to 60°C
bath voltage	1 to 2 V
electrode composition	88% Pb - 12% Sb

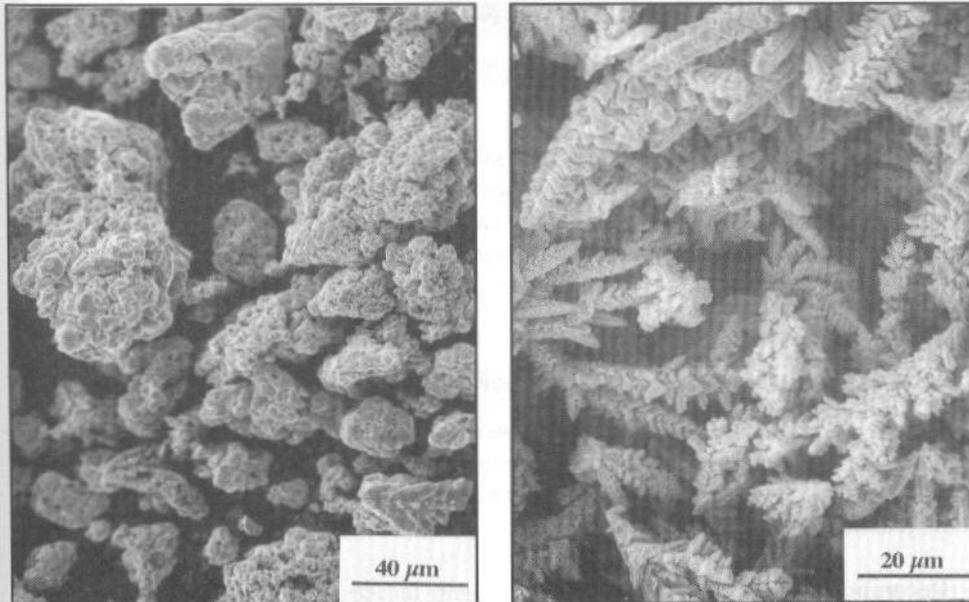


Figure 3.6. Two scanning electron micrographs of electrolytic copper powders show typical sponge and dendritic shapes (courtesy of J. Johnson).

Comparando tamanhos

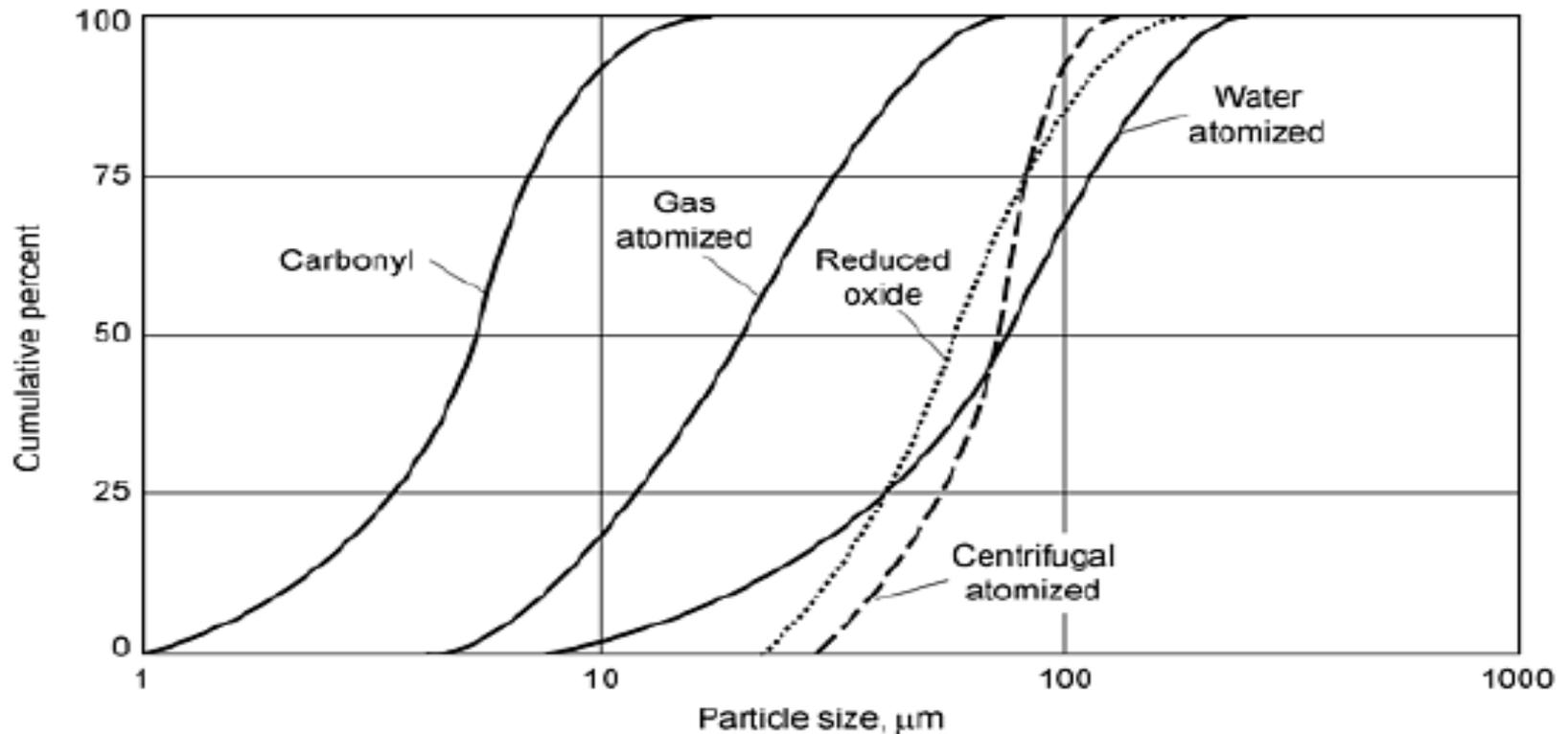


Fig. 4 Cumulative particle size distributions of some common iron powders. Source: Ref 2

Fragilização por hidrogenio

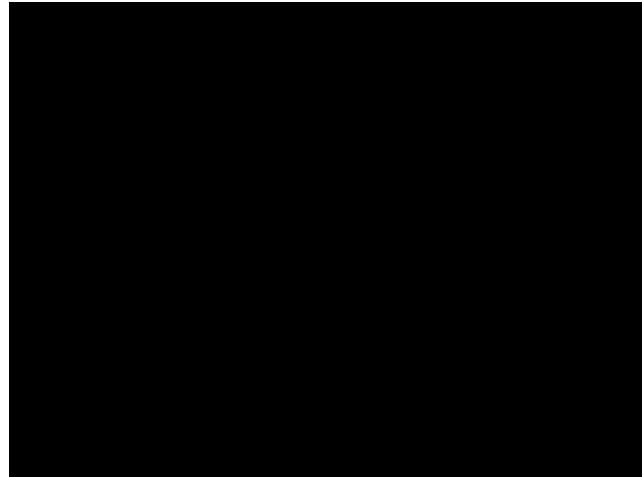
- Também conhecida como tecnologia HDH (hidrogenação-Des-hidrogenação):
- Certos elementos e suas ligas (Ti, Zr, Nb, etc) absorvem grande quantidade de hidrogênio quando expostos ao gás, em temperaturas da ordem de 500oC.
- Nessa condição, a liga fica frágil, pode ser moída com facilidade.
- Um tratamento a vácuo remove o hidrogênio, recuperando sua ductilidade.

Exemplos de materiais que usam o processo HDH

- Fabricantes de ímãs de neodímio-ferro-boro usam essa técnica.
- Titânio e liga Ti6Al4V
- Zr, Nb e Ta

Desintegração de pedaço da liga Nd-Fe-B

<https://www.youtube.com/watch?v=0OivtRfarVQ>



Pó de Titânio por HDH

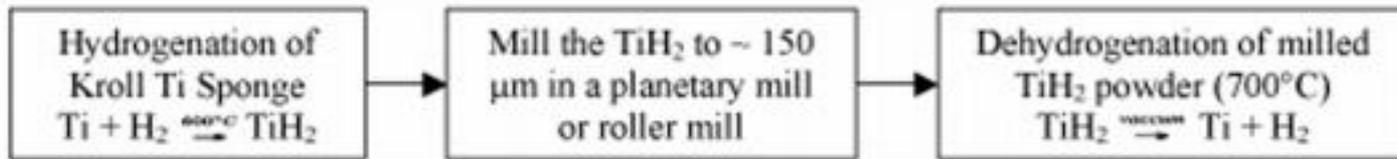


Figure 1—Flow diagram of HDH process for titanium powder production from sponge

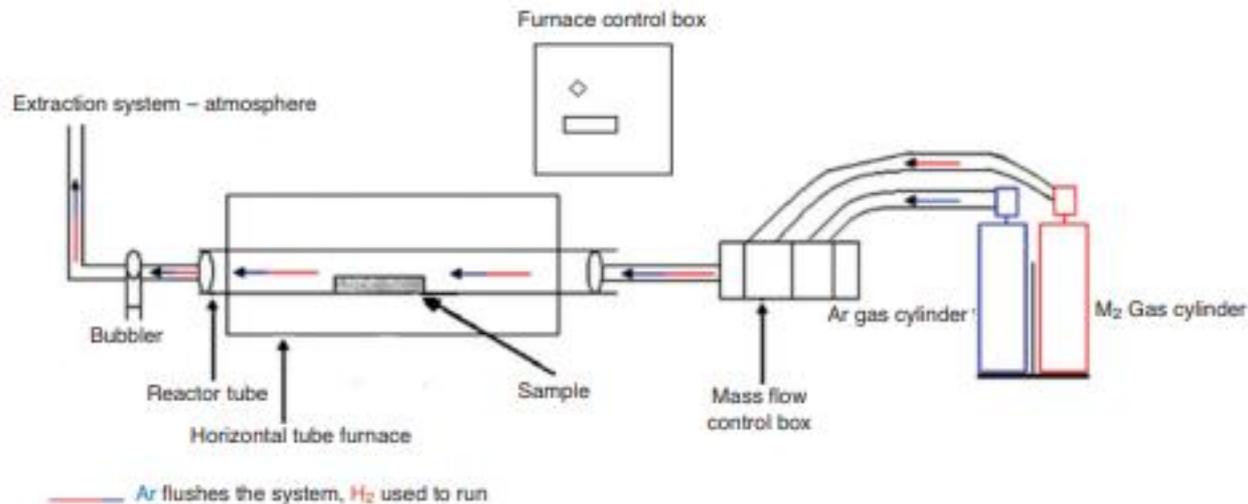


Figure 2—Schematic drawing of a horizontal tube furnace

SÍNTESE DE PÓS CERÂMICOS

M.N RAHAMAN, Ceramic Processing and Sintering

J.S. REED, Principles of Ceramic Processing

Referências

- German
- Carvalho ferreira
- Metals Handbook v. 7
- LAWLEY, Alan. *Atomization – The Production of Metal Powders*. Metal Powders Industries Federation, Princeton, 1992, 166p.
- BOSE, Animesh. *Advances in Particulate Materials*. Butterworth-Heinemann, Newton – MA, 1995, 422p.
- Site da federação das indústrias americanas de pós metálicos – www.mpif.org