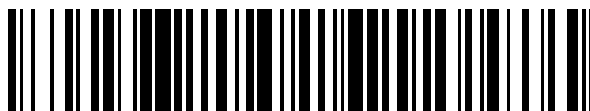


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 296**

51 Int. Cl.:

**B22F 3/11** (2006.01)

**C04B 38/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2012 PCT/BR2012/000531**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO13091055**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2012 E 12821166 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 2794154**

54 Título: **Proceso para fabricar un cuerpo poroso por pulvimetalurgia**

30 Prioridad:

**20.12.2011 BR PI1105355**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**31.10.2018**

73 Titular/es:

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA (UFSC) (100.0%)**

**Autarquia Federal de Regime Especial Campus  
Universitário Reitor João David Ferreira Lima  
Bairro Trindade  
88040-900 Florianópolis-SC, BR**

72 Inventor/es:

**BINDER, ROBERTO;  
KLEIN, ALOISIO NELMO;  
LENZI, ARCANJO;  
BINDER, CHRISTIANO;  
MOCELLIN, IRENE CRISTINA MAGNABOSCO;  
BECKER, RODRIGO PEREIRA y  
MAREZE, PAULO HENRIQUE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 688 296 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Proceso para fabricar un cuerpo poroso por pulvimetalurgia

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso desarrollado para permitir la fabricación, a un coste relativamente bajo, de un cuerpo poroso metálico o eventualmente cerámico para ser utilizado, por ejemplo, en la formación de un elemento amortiguador acústico, diseñado para proporcionar absorción acústica en diferentes aplicaciones como, por ejemplo, en compresores de refrigeración herméticos. El cuerpo poroso, para la formación del elemento amortiguador acústico, se desarrolló para reducir el nivel de ruido en compresores y otros sistemas mecánicos, absorbiendo las ondas sonoras en la estructura porosa del elemento amortiguador acústico, convirtiendo la energía de la onda acústica en calor. El cuerpo poroso, para la formación, por ejemplo, del elemento amortiguador acústico, se fabrica mediante las técnicas de pulvimetalurgia, utilizando una composición metalúrgica de materiales particulados, definida por una mezcla de polvo de grafito (carbono) con el polvo de un material cerámico del tipo fácilmente reducible por hidrógeno o carbono, como los óxidos de Ni, Cu, Sn, Zn Mo y W, y mezclas de los mismos, permitiendo, si es necesario, la reducción de dichos óxidos a metal durante el proceso de sinterización.

## 20 Antecedentes de la invención

En la actualidad, ha aumentado la preocupación por la atenuación del ruido en electrodomésticos, automóviles, aeronaves, equipos y máquinas en general. Dicha preocupación resulta no solo de la necesidad de aumentar la comodidad del consumidor, sino también debido a las normas y regulaciones establecidas por las agencias reguladoras que definen límites más severos a los niveles de ruido admisibles para cada tipo de medio específico.

25 Las ondas sonoras pueden absorberse en materiales porosos y en materiales viscoelásticos, atenuando los niveles de ruido al absorber dichas ondas sonoras.

30 El uso de elementos porosos para la absorción acústica, fabricados en materiales metálicos (o eventualmente cerámicos), tiende a ser más efectivo cuando se someten a mayores cargas y temperaturas de trabajo, ya que dichos materiales tienen mayor resistencia mecánica y térmica que los elementos usados comúnmente formados por polímeros. Además, los elementos amortiguadores acústicos en material metálico y/o cerámico son más fáciles de incorporar a los sistemas mecánicos tradicionales.

35 En ingeniería, el término "materiales porosos" se utiliza para designar los materiales cuya función de ingeniería es posible gracias a la presencia de poros. Los poros pueden ser del tipo primario y secundario. Se consideran poros primarios los que son residuales, que quedan de sinterizar las partículas de polvo entre sí. El tamaño y el porcentaje volumétrico de los poros primarios se obtienen directamente del tamaño de las partículas de polvo utilizadas para fabricar el material y de los parámetros de procesamiento utilizados (presión de compactación, tiempo de sinterización y temperatura, entre otros). Los poros secundarios mencionados se generan dentro del volumen del material, eliminando los soportes espaciales mezclados con el polvo de la matriz durante la etapa de preparación del material. En materiales porosos, los poros también se pueden clasificar en poros del tipo cerrado (aislados del exterior del material) y poros del tipo abierto (que se comunican entre sí y con el exterior).

45 Los materiales que contienen solo poros cerrados se aplican como soporte estructural, y los materiales con poros abiertos se aplican principalmente cuando es necesario el paso del fluido, como en la filtración, soportes de catalizadores, aislamiento térmico y acústico, deposición de lubricante (en bujes auto-lubricantes) y similares. El proceso particular, utilizado para producir los materiales porosos, define las propiedades y la estructura porosa de dichos materiales, como el tipo de porosidad (abierta o cerrada), el porcentaje volumétrico de los poros, la dimensión y la forma de los poros, la uniformidad y la conectividad de los poros. Los materiales porosos, con porosidad abierta, pueden fabricarse mediante las rutas de procesamiento, como la réplica, la deposición de material (INCOFOAM) o mezclando un material compuesto de dos fases, constituido por una matriz continua de partículas metálicas o cerámicas dispersadas homogéneamente, con un espaciador, o también mediante la técnica de prototipado rápido. Los materiales con poros cerrados pueden producirse combinando una matriz metálica o cerámica con esferas huecas ("espumas sintéticas"), compactando las mezclas de aleaciones en polvo con agentes espumantes, sinterizando el polvo suelto (no compactado) dentro de un troquel, o con un material en estado líquido, inyectando gas directamente en el metal en estado líquido o añadiendo un agente formador de poros.

60 A lo largo de los años se han propuesto varios métodos de procesamiento alternativos para la producción de materiales porosos. Sin embargo, para la aplicación particular prevista en la presente invención, es decir, la absorción acústica en equipos o máquinas tales como, por ejemplo, compresores herméticos, los componentes porosos acabados deben tener un bajo coste, deben poderse producir a gran escala y por un proceso rentable y de alta productividad. Además, la materia prima utilizada debería tener un coste bajo. Por lo tanto, la pulvimetalurgia se presenta como un proceso para fabricar componentes acabados con gran potencial. Sin embargo, la alta porosidad abierta, que se requiere para el cuerpo poroso del elemento amortiguador acústico, no se puede lograr solamente ajustando los parámetros del proceso de fabricación del polvo, como la presión de compactación, el tiempo de

sinterización y la temperatura, cuyos parámetros están relacionados solo para obtener los poros primarios. Para lograr un alto porcentaje de porosidad, que comprende poros abiertos secundarios, además de los poros primarios eventualmente abiertos (que se comunican entre sí y con el exterior), es necesario añadir un espaciador a la composición de material particulado a sinterizar.

5 Para el desarrollo de cuerpos porosos con una absorción acústica eficiente, se debe considerar su comportamiento con respecto al grado de absorción acústica resultante de las características morfológicas de la estructura porosa del elemento amortiguador, cuyo comportamiento puede predecirse a través de simulaciones utilizando modelos analíticos de la propagación acústica como, por ejemplo, el modelo de Zwikker/Wilson para la propagación acústica en materiales porosos que presentan una estructura rígida. Para la aplicación ejemplar en la descarga de un compresor de refrigeración hermético, las simulaciones indican que se produce el mayor coeficiente de absorción acústica en cuerpos porosos metálicos, para un porcentaje volumétrico de poros comunicantes (abiertos) entre el 45 % y el 60 %, cuando los poros interconectados presentan un diámetro entre 20  $\mu\text{m}$  y 60  $\mu\text{m}$ . Dicha información era relevante como punto de partida para llevar a cabo el desarrollo experimental del material de la presente invención, con el objetivo de obtener una estructura porosa teóricamente más apropiada para la absorción acústica.

20 Como se ha mencionado anteriormente, para la aplicación ejemplar en compresores herméticos, entre todas las técnicas para la fabricación de materiales porosos, la que muestra un alto potencial para una producción rentable a escala de los elementos porosos, que tienen la estructura porosa especificada, se encuentra la técnica de pulvimetalurgia. La pulvimetalurgia presenta una amplia variedad de diferentes técnicas para la formación o consolidación de la "materia prima" en un componente acabado o semiacabado: compactación uniaxial en matrices, compactación isostática, laminado, extrusión e inyección de polvos, encolado de barbotina y otros. El proceso de compactación, mediante prensado uniaxial en matriz, se considera el más apropiado, para presentar, como característica principal, la viabilidad de una producción en serie rentable de elementos (piezas) con dimensiones y geometría finales, ya que el proceso puede ser fácilmente controlado y automatizado, permitiendo además que se produzca fácilmente la estructura microporosa deseada, mezclando el espaciador, en forma de polvo, con el polvo de matriz metálica o cerámica.

30 La fabricación de elementos metálicos porosos, formados por pulvimetalurgia y que presenta poros primarios abiertos y poros secundarios abiertos, usa materia prima en forma de polvos metálicos como fase matriz, en lugar de polvos cerámicos, que se usa en la presente invención, como se describe más adelante. Sin embargo, los polvos metálicos, especialmente cuando se requiere que sean muy finos, como en el presente caso, son costosos, haciendo económicamente inviable obtener los componentes porosos de bajo coste para su aplicación en productos.

35 Considerando la necesidad, en casi todas las aplicaciones, de formar un elemento poroso metálico rígido, el material comúnmente utilizado en las técnicas conocidas de la técnica anterior se define por un polvo de material metálico fino como, por ejemplo, un polvo de hierro, cobre, níquel, molibdeno, wolframio, cobalto y mezclas de los mismos, que tienen un coste conocido muy alto y, por lo tanto, generalmente no son económicamente interesantes.

40 El documento US 2.065.618 A describe un método para formar un hierro sustancialmente puro de estructura porosa abierta que comprende dividir un óxido de hierro en partículas relativamente finas, añadir una pequeña cantidad de carbono, mezclar con un aglutinante, empaquetar la mezcla en una forma briquetada mediante una serie de golpes de percusión y disparar la forma en presencia de un agente reductor para reducir el óxido.

45 El documento CA 2 469 244 A1 describe un método para fabricar un cuerpo poroso, que comprende las etapas de a) proporcionar una mezcla de polvo fluido seco que comprende el 10-90 % en peso de partículas inorgánicas sinterizables, el 10-90 % en peso de aglutinante y el 0,25-5 % en peso de agente espumante; b) dar forma a la mezcla fluida, c) calentar el producto resultante para fundir dicho aglutinante mientras se induce la formación de espuma en la mezcla; d) calentar la mezcla solidificada para descomponer limpiamente dicho aglutinante; y e) sinterizar el producto obtenido para formar una espuma sólida de celda abierta de baja densidad.

55 En el documento WO 03/015963 A1 se describe un método para fabricar un cuerpo poroso, que comprende las etapas de a) proporcionar una mezcla de polvo fluido seco que comprende el 10-90 % en peso de partículas inorgánicas sinterizables, el 10-90 % en peso de aglutinante y el 0,25-5 % en peso de agente espumante; b) dar forma a la mezcla fluida en una forma predeterminada; c) calentar el producto resultante para fundir dicho aglutinante mientras se induce la formación de espuma en la mezcla; d) calentar la mezcla solidificada para pirolizar dicho aglutinante; y e) sinterizar el producto obtenido para formar una espuma sólida de celda abierta de baja densidad.

60 El documento CA 2 355 790 C describe un método para fabricar un cuerpo poroso, que comprende las etapas de a) proporcionar una mezcla de polvo fluido seco que comprende el 10-el 90 % en peso de partículas inorgánicas sinterizables, el 10-90 % en peso de aglutinante orgánico con características de quemado limpio, y el 0,25-5 % en peso de agente espumante; b) dar forma a la mezcla de polvo fluido, c) calentar el producto de la etapa b para fundir dicho aglutinante mientras se induce la formación de espuma en la mezcla; d) calentar el producto de la etapa c para quemar dicho aglutinante orgánico sin dejar productos de descomposición; y e) sinterizar posteriormente el producto de la etapa d para formar una espuma sólida de celda abierta de baja densidad.

En el documento US 2.917.384 A un método para fabricar material de espuma que comprende las etapas de mezclar polvo de níquel puro al 99 % de tamaño de malla 325 con una resina de metil fenil silano sólida al 100 %, calentar la mezcla resultante a 400 °F (205 °C) durante una o dos horas para causar la espumación, colocar el material de retorta en una atmósfera de hidrógeno a 800 °F (426 °C) y calentando lentamente durante un período de dos a cinco horas a 1200 °F (649 °C), manteniendo a 1200 °F (649 °C) durante una hora y media a dos horas, aumentando la temperatura de la retorta lentamente entre 1800 y 2400 °F (982-1316 °C) y manteniéndola a esta última temperatura entre una y ocho horas.

El documento US 5.930.580 A1 describe un método que comprende las etapas de a) mezclar un material particulado y perlas que se pueden descomponer térmicamente en un gas para formar una mezcla; b) compactar suficientemente la mezcla para formar un cuerpo verde que contiene perlas no descompuestas; y c) compactar y calentar el cuerpo verde a una presión y temperatura inferior al punto de fusión del material pero por encima de la temperatura a la que las perlas se descomponen en un gas y las partículas de material se fusionan para producir un material poroso que tiene poros de un tamaño proporcional al tamaño de las perlas, cierta distribución de poro, fracción de volumen de poro y, por lo tanto, la distancia media más próxima al vecino.

El documento US 3.796.565 A1 describe un proceso para fabricar una placa de níquel poroso que incluye las etapas de: proporcionar un material de partida compuesto de polvo de níquel de un tamaño de tamiz Tyler convencional de malla de menos de 270; ajustar el contenido de óxido de níquel en dicho material de partida de aproximadamente el 0,7 a aproximadamente el 1,4 por ciento en peso; dispersar a material de partida ajustado en un líquido volátil para formar una suspensión espesa; calentar la suspensión a una temperatura por debajo de la temperatura de sinterización pero suficiente para evaporar la fracción líquida volátil de la misma; y sinterizar dicha suspensión espesa calentada en una atmósfera reductora a una placa sinterizada acabada.

#### Sumario de la invención

En vista de las dificultades mencionadas anteriormente y relacionadas con el estado actual de la técnica, la presente invención tiene el objetivo de producir, por sinterización y a un coste aceptable, elementos porosos que presentan poros primarios y poros secundarios, a partir de una composición metalúrgica que comprende: polvos cerámicos capaces de formar, en la sinterización, una matriz metálica; y un espaciador distribuido homogéneamente en el volumen de la mezcla de polvo cerámico y que es capaz de formar, en la sinterización, una estructura de poros secundarios que se comunican entre sí en el volumen de la matriz metálica.

La invención también tiene el objetivo de proporcionar una composición metalúrgica como se define anteriormente.

Estos y otros objetos se logran a través de un proceso para fabricar un cuerpo poroso, mediante pulvimetalurgia, que comprende las etapas de: mezclar, homogéneamente y en cantidades predeterminadas, una carga de partículas de un material cerámico óxido, reducible por un agente reductor seleccionado entre carbono e hidrógeno, con una carga de partículas, como un espaciador, y seleccionado entre grafito; compactar dicha mezcla formada por material cerámico y partículas de grafito, para formar un cuerpo compacto (pieza verde) a sinterizar que tiene poros primarios (I); y sinterizar dicho cuerpo compacto, de modo que las partículas de material cerámico formen contactos de sinterización entre sí, en el que la sinterización del cuerpo compacto (E) se lleva a cabo en un flujo de aire atmosférico a temperaturas de 600 °C a 900 °C, provocando la reacción del carbono de las partículas espaciadoras (20) con el oxígeno disponible en la atmósfera que reina en el medio de sinterización, produciendo la eliminación de las partículas espaciadoras (20) del cuerpo compacto (E) que se sinteriza, con el formación de poros secundarios abiertos (II), dicho proceso que además incluye la etapa posterior de someter el cuerpo sinterizado (E) a una oxidación en un medio que contiene un agente reductor gaseoso y que se mantiene a una temperatura definida entre 570 °C y 1100 °C, para reducir las partículas de óxido de material cerámico (10) al metal.

El espaciador se mezcla con el polvo cerámico para generar poros secundarios, desempeñando el papel de espaciador en el compacto verde. El espaciador se puede retirar del material, dejando los poros secundarios en su lugar: a) por su reacción con el oxígeno del aire atmosférico, durante la sinterización del material, cuando esta última se lleva a cabo en el aire; b) mediante la reacción con hidrógeno, cuando se usa una atmósfera de sinterización que contiene hidrógeno; y c) mediante la reacción con vapor cuando se trata en atmósfera con un alto contenido de humedad.

Cuando la sinterización se lleva a cabo en el aire atmosférico, después de que el grafito se elimine por completo por su reacción con el oxígeno del aire, el material da como resultado un esqueleto poroso, formado por las partículas de óxido que se sinterizan entre sí. El esqueleto poroso basado en óxido se reduce entonces a metal, mediante un tratamiento termoquímico en hidrógeno, manteniendo intacta su estructura porosa. Los óxidos con baja energía de formación libre (fácilmente reducibles), que se usan en la presente invención, son los óxidos de Fe, Ni, Cu, Sn, Zn, Mo, W y mezclas de los mismos.

Además, se proporciona una composición metalúrgica de materiales particulados para formar, mediante pulvimetalurgia, un cuerpo poroso compacto y sinterizado de un elemento amortiguador acústico, dicha composición que comprende una mezcla de partículas de un material cerámico óxido, reducible por un agente reductor

seleccionado entre carbono e hidrógeno, con partículas espaciadoras definidas por grafito y/o carbono amorfo, dichas partículas de material cerámico que presentan dimensiones entre 0,01  $\mu\text{m}$  y 15  $\mu\text{m}$  que son capaces de formar una fase de matriz del cuerpo compacto a sinterizar, dichas partículas espaciadoras, de grafito y/o de carbono amorfo, que presentan dimensiones entre 15  $\mu\text{m}$  y 150  $\mu\text{m}$  y cada una que es capaz de definir una porción de espaciador a eliminarse del cuerpo, durante la sinterización de este último.

Breve descripción de los dibujos

Estos y otros objetos y ventajas de la presente invención se comprenderán más claramente, con referencia a los dibujos adjuntos, dados a modo de ejemplo de la invención y en los que:

La Figura 1 es una representación esquemática de la estructura porosa de un cuerpo metálico o eventualmente cerámico a utilizar, por ejemplo, en la formación de un elemento amortiguador acústico que presenta pequeños poros primarios entre las partículas de polvo sinterizadas entre sí y grandes poros secundarios, generados por el uso de un espaciador.

La Figura 2 es una representación esquemática de la estructura cristalina del grafito que define el espaciador;

La Figura 3 representa una micrografía de la estructura porosa obtenida en el cuerpo para la formación de un elemento amortiguador, utilizando el grafito como espaciador y que presenta poros secundarios abiertos y comunicantes, formados por la eliminación del carbono (en forma de grafito);

La Figura 4 representa una micrografía de la estructura porosa de otro cuerpo para la formación de un elemento amortiguador, utilizando el grafito como espaciador y que presenta una estructura porosa diferente de la anterior, con poros secundarios planos abiertos resultantes del corte del grafito, durante la etapa de formación de la composición metalúrgica;

La Figura 5 representa un gráfico del equilibrio de Boudouard, en función de la temperatura;

La Figura 6 representa el diagrama de Ellingham, que muestra la estabilidad de los óxidos de tres (cobre, hierro y níquel) de los elementos principales de la invención;

La Figura 7 representa un gráfico de la curva TG de una muestra que contiene grafito cuando se calienta en el aire, que muestra la eliminación del grafito por reacción con el oxígeno;

Las Figuras 8 y 9 son representaciones esquemáticas de una porción estructural de un cuerpo para la formación de un elemento amortiguador acústico, que ilustra la condición en la que el espaciador se dispersa en la fase de matriz, antes de la sinterización, y una condición en la que se eliminó el espaciador, dando como resultado la comunicación (apertura) de poros secundarios en la estructura sinterizada;

La Figura 10 representa el diagrama de Chaudron, es decir, la estabilidad del sistema Fe-O-H<sub>2</sub> en función de la temperatura; y

La Figura 11 representa una micrografía por microscopía electrónica de barrido de la composición metalúrgica compactada de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C, después del tratamiento térmico de la misma en el aire atmosférico a 850 °C, para la eliminación del carbono, seguido de un tratamiento termoquímico para reducir el esqueleto poroso cerámico a un esqueleto poroso metálico a 1050 °C.

Descripción de la invención

Como ya se ha mencionado anteriormente, el proceso de la presente invención comprende la preparación de una composición de dos fases, a partir de una fase de matriz MP, definida por una carga de partículas de material cerámico 10 obtenidas de un óxido con baja energía de formación libre y que es fácilmente reducible por un agente reductor seleccionado entre hidrógeno o carbono, y de un espaciador SH, en forma de una carga de partículas espaciadoras 20 seleccionadas entre grafito, a eliminar térmicamente durante el proceso de formación, por pulvimetalurgia, de un compacto y cuerpo poroso sinterizado E de un elemento amortiguador acústico (no ilustrado). Las partículas espaciadoras 20 del espaciador SH se dispersan homogéneamente en la carga de partículas de material cerámico 10 que define la fase de matriz MP.

De acuerdo con el proceso de la invención, una carga de partículas de óxido de material cerámico 10, fácilmente reducible por un agente reductor seleccionado entre carbono e hidrógeno, se mezcla, homogéneamente y en cantidades predeterminadas, con una carga de partículas espaciadoras 20.

Posteriormente, el proceso incluye una etapa para compactar dicha mezcla formada por partículas de material cerámico 10 y partículas espaciadoras 20, para formar un cuerpo E de partículas compactas, que tiene la forma del elemento de amortiguación acústico poroso a sinterizar.

Cuando el carbono del espaciador SH se elimina durante el tratamiento térmico de sinterización, forma, en su lugar, solo poros secundarios abiertos (comunicantes) II, ya que el porcentaje de carbono generalmente es muy alto y los poros se comunican entre sí, lo que resulta en una estructura porosa con poros abiertos que se comunican entre sí y con el exterior del elemento poroso.

El control de los parámetros de procesamiento, tales como el porcentaje volumétrico de las partículas espaciadoras 20 del espaciador SH, dichas partículas que están definidas por grafito, el tamaño y la forma de dichas partículas, la presión de compactación en la etapa de conformación del cuerpo E para la formación del elemento amortiguador

acústico a producir, el tiempo y temperatura de sinterización, son de importancia fundamental para obtener los elementos metálicos con la estructura porosa adecuada para la función de ingeniería (en este caso, absorción de ruido). Además, el elemento amortiguador acústico requiere una resistencia mecánica, suficiente para su aplicación específica y que resulta de la combinación apropiada de los parámetros de procesamiento y la composición metalúrgica utilizada.

Un elemento amortiguador acústico que tiene un cuerpo poroso E que tiene, al mismo tiempo, resistencia mecánica suficiente para la aplicación prevista y alto porcentaje volumétrico de poros secundarios abiertos (comunicantes) II para una absorción acústica eficiente, debe presentar una estructura sólida continua, formada mediante la fase de matriz MP que resulta de la sinterización, entre sí, de las partículas 10 de material cerámico, y que presentan poros secundarios abiertos II (Figuras 1, 3 y 4).

En la realización ilustrada en la Figura 4, las partículas espaciadoras 20, que definen el espaciador SH, en grafito, tienen su forma modificada, por cizallamiento, durante la formación de la composición metalúrgica inicial, permitiendo que los poros secundarios abiertos II, que se forman al sinterizar el cuerpo E del elemento amortiguador acústico, presenten una forma alargada y plana, que varía en función del control de dicho cizallamiento, para aumentar el grado de continuidad de dichos poros secundarios abiertos II y, por lo tanto, la capacidad amortiguadora acústica del material poroso. Debe entenderse que se establece el grado de continuidad de los poros secundarios abiertos II, obtenido por el grado de deformación, por cizallamiento, de las partículas espaciadoras 20 del espaciador SH, para permitir un equilibrio entre las características de amortiguación y la resistencia estructural requerida para que se obtenga el cuerpo E del elemento amortiguador acústico.

Por otro lado, no cizallar las partículas espaciadoras da lugar a la formación de poros secundarios, que tienen un diámetro promedio más grande y que son menos alargados y menos aplanados, como los ilustrados en las Figuras 1 y 3, que tienen una menor eficiencia de absorción acústica.

El polvo de las partículas de material cerámico 10, utilizado para la fase de matriz MP, debe ser muy fino (de aproximadamente 0,2 a 15 micrómetros) para permitir la formación de capas de partículas finas totalmente continuas de la matriz entre las partículas espaciadoras SH, permitiendo formar un elemento poroso, en el que tanto la fase sólida de la matriz (el esqueleto metálico resultante) como la fase hueca (la fase representada por los poros comunicantes) son continuas, es decir, dos fases continuas que se cruzan. Además, el uso de este polvo fino original permite una sinterización eficiente entre las partículas que forman la fase sólida continua, dando como resultado una mayor resistencia mecánica de esta última y, como consecuencia, del elemento poroso.

Otra razón para que las partículas, que se usan para la fase de matriz MP, sean muy finas es que la fase sólida ocupa menos de la mitad del volumen, ya que, entre dos partículas espaciadoras consecutivas 20 del espaciador SH, la capa de partículas de la fase de matriz MP será relativamente delgada. Sin embargo, debido al polvo fino utilizado, esta capa, aunque es delgada, está constituida por un alto número de partículas contiguas en la dirección del espesor (docenas), lo que permite sinterizar un esqueleto sólido con suficiente resistencia.

Dado que las partículas metálicas (polvos) de hierro u otros metales, que presentan un tamaño de partícula muy pequeño (de aproximadamente 0,2 a 15 micrómetros), son muy costosos, debido a su proceso de fabricación particular (por ejemplo: proceso de carbonilo cuando se usan hierro y níquel) se propuso el uso de polvo de material cerámico, por ejemplo, polvo de óxido de hierro, es decir,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que es abundante, de bajo coste y se tritura fácilmente mediante molienda mecánica, debido a su fragilidad. Sin embargo, el uso de partículas de óxido de hierro, en lugar de partículas metálicas de hierro, requiere una etapa de tratamiento termoquímico para reducir dichas partículas de óxido de hierro a metal.

Como espaciador SH, se utilizó el grafito, que es un material laminar que presenta los átomos de carbono dispuestos en una red cristalina hexagonal, dispuestos para construir una estructura tridimensional, como se puede ver en la Figura 2. Los átomos de carbono están unidos por enlaces covalentes con hibridación  $sp^2$  en los planos basales, lo que da como resultado una distancia entre los átomos de aproximadamente 1,42 Å en los planos basales de la estructura hexagonal. La distancia que separa los planos basales de grafito, que se unen entre sí mediante interacciones del tipo Van der Waals, es de aproximadamente 3,354 Å. Estos enlaces son débiles, permitiendo que las capas se cizallen fácilmente entre sí, mediante la aplicación de una fuerza de cizallamiento, que se puede producir durante la etapa de mezcla, homogéneamente, de las partículas espaciadoras del espaciador SH en grafito con las partículas de la fase de matriz MP, definida por un óxido reducible.

La presencia de partículas espaciadoras 20 en la mezcla de partículas (polvos) a procesar interfiere en el resultado de las etapas de procesamiento de materiales particulados, debido a su baja resistencia mecánica al cizallamiento. Esto ocurre tanto en la etapa de homogenización mecánica de las partículas (polvos) en un mezclador, como en la etapa de compactación (prensado) de la composición metalúrgica de las partículas de la fase de matriz MP, y de las partículas espaciadoras 20, en grafito, para dar forma al cuerpo E del elemento amortiguador acústico a formar. Las partículas espaciadoras 20 en grafito tienen su forma deformada, por cizallamiento, debido a las fuerzas mecánicas presentes, que no permiten mantener la forma original de las partículas añadidas. Como resultado del cizallamiento,

el grafito se extiende, adoptando la forma de laminillas entre las partículas de la fase de matriz MP (polvos de la fase de matriz).

5 El fácil cizallamiento de las partículas espaciadoras 20, en grafito, puede ser beneficioso en algunos casos o aplicaciones. En el campo de la metalurgia de polvo ferroso, por ejemplo, cuando se desea producir acero sinterizado que contenga carbono en su composición, este último se mezcla con las partículas (polvos) de la matriz ferrosa, en forma de partículas de grafito y, durante la etapa de homogeneización mecánica de la mezcla de partículas, el grafito aumenta gradualmente su área total de contacto con las partículas de polvo de hierro por cizallamiento. Como consecuencia, se facilita la disolución del carbono durante la sinterización del acero.

10 Sin embargo, en los materiales compuestos en los que se añade grafito como fase lubricante sólida, el carbono puede disolverse en la matriz y, además, las partículas deben permanecer intactas, es decir, no deben deformar su forma, por cizallamiento, y por lo tanto se extienden en forma de películas delgadas entre las partículas de la fase de la matriz. La redistribución de la fase lubricante sólida (e incluso cualquier otra fase insoluble) por cizallamiento, que produce laminillas entre las partículas de polvo de la fase de matriz, es estructuralmente indeseable, ya que reduce el contacto metal-metal entre las partículas de la fase de matriz MP. La reducción de los contactos entre las partículas de óxido de la fase de matriz MP perjudicaría la formación de una matriz continua (estructura continua) en la sinterización, con pérdidas en términos de resistencia mecánica para el componente sinterizado, ya que la fase de matriz MP es la fase estructural que confiere resistencia mecánica a dicho componente.

15 Con respecto a la producción de materiales porosos, cuando se usan partículas espaciadoras 20 como espaciador SH para generar poros secundarios abiertos comunicantes II en el material, mediante su posterior retirada, el bajo esfuerzo de cizallamiento puede considerarse una amenaza cuando se desea obtener poros que tengan una forma similar a la forma de las partículas espaciadoras 20 añadidas a las partículas de material cerámico 10. Sin embargo, dependiendo de la estructura porosa deseada, dicha amenaza puede considerarse una oportunidad, ya que, por cizallamiento, es posible generar diferentes estructuras porosas, como por ejemplo, poros secundarios abiertos alargados y planos II (Figura 4), lo que resulta en un mayor grado de intercomunicación de la estructura porosa. Esta forma particular de los poros secundarios abiertos II también se puede ajustar finamente controlando la intensidad de cizallamiento, en función de las fuerzas de cizallamiento aplicadas a la composición metalúrgica, y del tiempo de procesamiento utilizado en la fase de mezcla. Esta ventaja se utilizó, de una manera sin precedentes, en el desarrollo del presente trabajo, como consecuencia del hecho de que el espaciador SH utilizado, es decir, el grafito, es un sólido laminar cizallable que permite manipular la distribución y la forma de los poros secundarios II.

20 Sin embargo, cuando sea necesario, se puede evitar o reducir el cizallamiento del espaciador SH aplicando un revestimiento 30 sobre las partículas de grafito con un material polimérico, como se ilustra en la Figura 8. La eficacia del revestimiento 30 para reducir el cizallamiento depende del tipo de polímero utilizado y del espesor de la película polimérica depositada. El artificio de usar el revestimiento de polímero 30 para controlar el cizallamiento del material del espaciador SH también se usó sin precedentes en el presente trabajo.

25 Los polímeros más indicados son aquellos solubles en agua, como el PVA, y la cantidad a añadir varía del 0,5 % al 3 % en peso, valor que se expresa en el grafito total. Las partículas espaciadoras 20 pueden recubrirse, por ejemplo, con PVA, antes de mezclarse con el polvo de óxido de hierro (o con los otros óxidos mencionados en la presente invención).

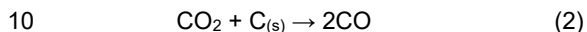
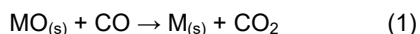
30 La reducción de la matriz y la eliminación del espaciador SH se pueden realizar retirando el carbono de las partículas espaciadoras 20 a la atmósfera que reina en el medio de sinterización y reduciendo, posteriormente, el óxido del esqueleto cerámico de la fase de matriz MP, ya sinterizado y que presenta poros secundarios comunicantes abiertos II.

35 El método se refiere a producir, primero, los poros secundarios comunicantes II, por reacción del carbono del espaciador SH, que es el grafito, con un agente descarbonizante en estado gaseoso, como por ejemplo, oxígeno o vapor, presente en el atmósfera del medio de sinterización del cuerpo poroso compacto (conformado). En este caso, la sinterización del cuerpo compacto E (pieza verde) se lleva a cabo en un flujo de aire atmosférico a temperaturas de 750 °C a 1100 °C.

40 Después de la formación de los poros secundarios abiertos II, comunicados entre sí y con el exterior, durante la sinterización, el esqueleto cerámico tiene su fase de matriz de óxido MP reducida por gases reductores, por ejemplo, hidrógeno, que define la atmósfera en el medio en el que el cuerpo E para la formación del elemento amortiguador acústico ya sinterizado se somete a esta reducción. En este método, las muestras se sinterizan en una atmósfera gaseosa específica, para promover la oxidación del carbono, lo que resulta en la generación de poros secundarios abiertos II, comunicados entre sí y con el exterior, y en la formación de pequeños contactos entre las partículas de óxido de la fase de matriz MP, que crean un elemento cerámico poroso que, en una segunda etapa, se reduce, formando una estructura metálica, mediante agentes reductores gaseosos (reducción indirecta (H<sub>2</sub>)).

En la sinterización por auto-reducción, se propusieron muchos mecanismos o formas con el fin de explicar la interacción de dos sólidos (óxido y carbono), a temperaturas entre 800 °C y 1000 °C, con la formación de una estructura metálica.

- 5 La forma más antigua y más frecuente para reducir un óxido, según L'VOV, es a través de la formación de gases, como CO y CO<sub>2</sub>, de acuerdo con las siguientes reacciones:



15 La reacción tiene lugar, preferiblemente, a través de productos intermedios gaseosos (CO y CO<sub>2</sub>), el oxígeno del óxido de hierro se elimina por el monóxido de carbono (CO que, a su vez, se ha generado a través de la reacción directa del óxido con carbono), formando dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), que oxida el carbono, formando nuevas cantidades de monóxido de carbono, permitiendo proceder con la reducción de los óxidos a materiales metálicos. La reacción de L'VOV-Boudouard (2) es una etapa importante en el proceso de reducción del óxido de hierro. La concentración de CO y CO<sub>2</sub>, determinada por el equilibrio de Boudouard, es dependiente de la temperatura, como puede verse en la tabla 1.

20 Tabla 1 - Equilibrio de Boudouard

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

La dependencia de la reacción (2) sobre la temperatura puede representarse adicionalmente en la Figura 6. A altas temperaturas, el equilibrio de la reacción es más favorable a la emisión de CO, mientras que, a bajas temperaturas, predomina la formación de CO<sub>2</sub>.

25 La energía de activación de las reacciones se puede calcular mediante la ecuación de Arrhenius:

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

30 en la que K<sub>r</sub> es la tasa constante, K<sub>o</sub> es el factor de frecuencia, R<sub>g</sub> es la constante del gas y T es la temperatura absoluta. El valor de la energía de activación (E<sub>a</sub>), para las etapas de reducción inicial, es de aproximadamente 69 KJ/mol y aumenta a 112 KJ/mol en las etapas finales. Esto significa que las etapas iniciales se controlan por medio de la reacción química interfacial, y que las etapas finales se controlan por medio de difusión de estado sólido. Las reacciones ocurren gradualmente en dos pasos, en los cuales la reacción de L'VOV-Boudouard (C + CO<sub>2</sub> → 2CO) es la etapa que requiere un mayor control, particularmente a bajas temperaturas, mientras que la mayor parte de la efectividad de la reacción en estado sólido ocurre a altas temperaturas.

40 La termodinámica de la reducción de óxido (válida para cualquiera de los óxidos mencionados en la presente memoria) por el carbono y por el hidrógeno, puede entenderse mejor utilizando el diagrama de Ellingham, ilustrado en la Figura 6.

45 Se puede ver en el diagrama que la energía libre estándar de la oxidación de carbono, para formar monóxido de carbono CO (g) y para formar dióxido de carbono CO<sub>2</sub> (g), se encuentran a la misma temperatura, aproximadamente 710 °C, es decir, las dos líneas de formación de los dos óxidos de carbono se cruzan a esta temperatura. Por debajo de esta temperatura, el CO<sub>2</sub> (g) es el agente reductor más activo, el componente predominante de la fase gaseosa en equilibrio con el carbono sólido y, a altas temperaturas, el CO se convierte en el componente gaseoso predominante.

50 A bajas temperaturas, la reducción de óxido por H<sub>2</sub> (reducción indirecta) y la reducción carbotérmica (auto-reducción) ocurren simultáneamente, pero la energía libre para formar H<sub>2</sub>O es más negativa que para formar CO<sub>2</sub>. Es decir, a bajas temperaturas, el H<sub>2</sub>O es más estable que el CO<sub>2</sub>, como se puede ver en el diagrama de Ellingham, en la Figura 6. La reducción por la reacción de Boudouard se favorece a aproximadamente 700 °C.

55 El segundo método propuesto y utilizado para la eliminación térmica del espaciador SH utiliza, como agente reductor, la atmósfera ambiental para la oxidación del carbono. La eliminación del carbono por oxidación comienza a aproximadamente 600 °C y termina a aproximadamente 900 °C, como se puede observar en la Figura 7, que muestra la pérdida de masa en función de la temperatura determinada en un ensayo termogravimétrico (el carbono es el elemento químico que se oxida; el grafito es el material sólido formado con el carbono debido al enlace sp<sup>2</sup>).

60 Dado que el óxido de hierro es estable a temperaturas en las que se produce la oxidación del carbono (ver Figura 6, diagrama de Ellingham), durante la etapa de retirar térmicamente el espaciador no se produce ningún cambio en la



estructura del óxido de hierro; solo se produce la formación de contactos de sinterización entre las partículas, dando como resultado un material poroso con una matriz de óxido de hierro.

5 Para la aplicación prevista de la pieza porosa, existe la necesidad de una resistencia mecánica considerable para el cuerpo E del elemento amortiguador acústico. Es por eso que no se recomienda el uso de un material poroso con una matriz cerámica, es decir, con una matriz todavía en forma de un óxido, por ejemplo, óxido de hierro, siendo necesario reducir el material de la fase de matriz MP de la pieza que se está formando, para obtener el material en el estado metálico que, en el ejemplo dado, es hierro puro.

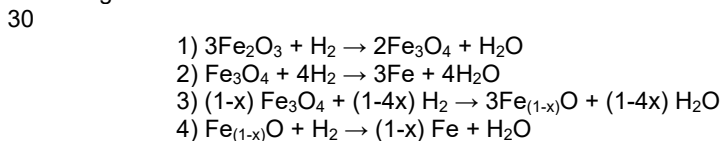
10 La Figura 8 ilustra una muestra de la composición metalúrgica de la invención o de una porción de la pieza que se va a formar, ya compactada y conformada y que tiene las partículas espaciadoras 20, del espaciador SH, provistas del revestimiento 30 y distribuido homogéneamente, sin cizallamiento, en las partículas de material cerámico 10 constitutivas de la fase de matriz MP, antes de la etapa de sinterización.

15 La Figura 9 ilustra la misma muestra después de la sinterización y con las partículas espaciadoras ya reaccionadas con el gas de la atmósfera ambiente, para la formación de los poros secundarios abiertos II, es decir, de tipo comunicante.

20 Debe entenderse que la Figura 9 representa igualmente una muestra después de la sinterización, en la que las partículas espaciadoras reaccionaron con el oxígeno disponible en la composición de la fase de matriz (auto-reducción).

25 Considerando la fase de matriz MP ejemplificada en el presente documento como óxido de hierro, la obtención de hierro metálico a partir de la fase de hematita, usando hidrógeno como agente reductor gaseoso, se produce en dos o tres etapas que dependen de la temperatura. A temperaturas inferiores a 570 °C, la reducción se produce en dos etapas y, por encima de 570 °C, en tres etapas.

La reducción de hierro por H<sub>2</sub> empieza por el estado de oxidación de hierro más alta, la fase de hematita, con las siguientes reacciones:



El hidrógeno es un buen agente reductor para los óxidos de Fe, Ni, Cu, Mo, Sn, Zn, W y Co, ya que forman óxidos no muy estables, como se puede ver en el diagrama de Ellingham, en la Figura 6, en el que se ejemplifican algunos compuestos. A altas temperaturas, tales como las temperaturas de sinterización, la atmósfera se convierte en una atmósfera reductora, como una función de la menor estabilidad del óxido, lo que promueve la reducción del material. Este último período es aplicable a los dos métodos, ya que, incluso si la mayoría de los óxidos se reducen por el carbono del grafito, utilizado como "espaciador", se requiere un tratamiento posterior con hidrógeno para eliminar los restos de grafito y los restos de óxido, que no fueron completamente eliminados en la etapa de auto-reducción.

40

El diagrama de la Figura 10, conocido como diagrama de Chaudron, presenta información sobre los límites de aparición de los óxidos de hierro y del hierro puro, en función de la temperatura.

45

Como se puede observar en la Figura 11, después de eliminar el espaciador SH y reducir el óxido utilizado para la formación de la fase de matriz MP, la estructura porosa generada está compuesta por dos tipos de poro diferentes, de acuerdo con su origen, de la siguiente manera:

50

- a- Poros primarios I, que son los poros restantes entre las partículas de material cerámico 10 (óxido) de la fase de matriz MP, por ejemplo, el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El tamaño de los poros primarios depende del tamaño y de la distribución del tamaño de las partículas de material cerámico 10 utilizadas, y de los parámetros de procesamiento (presión de compactación, tiempo de sinterización y temperatura); y
- 55 b- Poros secundarios abiertos II, comunicantes y producidos como consecuencia de la eliminación del espaciador SH definido por el carbono de las partículas espaciadoras 20. El tamaño y la forma de los poros secundarios II dependen tanto del tamaño como de la forma de las partículas espaciadoras 20 del espaciador SH.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un proceso para fabricar un cuerpo poroso metálico, por pulvimetalurgia, caracterizado por que comprende las etapas de: mezclar, homogéneamente y en cantidades predeterminadas, una carga de partículas de óxido de material cerámico (10), reducible por un agente reductor seleccionado entre carbono e hidrógeno, con una carga de partículas espaciadoras (20), definidas por grafito; compactar dicha mezcla formada por partículas de material cerámico (10) y partículas espaciadoras (20), para formar un cuerpo compacto (E) (pieza verde) a sinterizar que tiene poros primarios (I); y sinterizar dicho cuerpo compacto (E), de modo que las partículas de material cerámico (10) formen contactos de sinterización entre sí, en el que la sinterización del cuerpo compacto (E) se lleva a cabo en un flujo de aire atmosférico a temperaturas de 600 °C a 900 °C, provocando la reacción del carbono de las partículas espaciadoras (20) con el oxígeno disponible en la atmósfera que reina en el medio de sinterización, produciendo la eliminación de las partículas espaciadoras (20) del cuerpo compacto (E) que se sinteriza, con el formación de poros secundarios abiertos (II), dicho proceso que además incluye la etapa posterior de someter el cuerpo sinterizado (E) a una oxi-reducción en un medio que contiene un agente reductor gaseoso y que se mantiene a una temperatura definida entre 570 °C y 1100 °C, para reducir las partículas de óxido de material cerámico (10) al metal.
- 20 2. El proceso, según la reivindicación 1, caracterizado por que la oxi-reducción del cuerpo sinterizado (E) se lleva a cabo con un agente reductor gaseoso seleccionado entre carbono e hidrógeno.
- 25 3. El proceso, según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que las partículas espaciadoras (20) están recubiertas con un revestimiento (30) de polímero, antes de mezclarse con las partículas de material cerámico (10), para provocar la reducción de la deformación y la extensión de dichas partículas espaciadoras (20), durante cualquiera de las etapas de mezcla con las partículas de material cerámico (10) y de compactación para la formación del cuerpo poroso (E) a sinterizar.
- 30 4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que las partículas de material cerámico (10) se obtienen a partir de cualquiera de los óxidos de Fe, Ni, Cu, Sn, Zn, Mo, W y mezclas de los mismos.
- 35 5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que las partículas de material cerámico (10) presentan unas dimensiones entre 0,01 µm y 15 µm (micrómetros) y porque las partículas espaciadoras (20) presentan unas dimensiones entre 15 µm y 150 µm (micrómetros).
6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el cuerpo poroso (E) define un elemento amortiguador acústico.

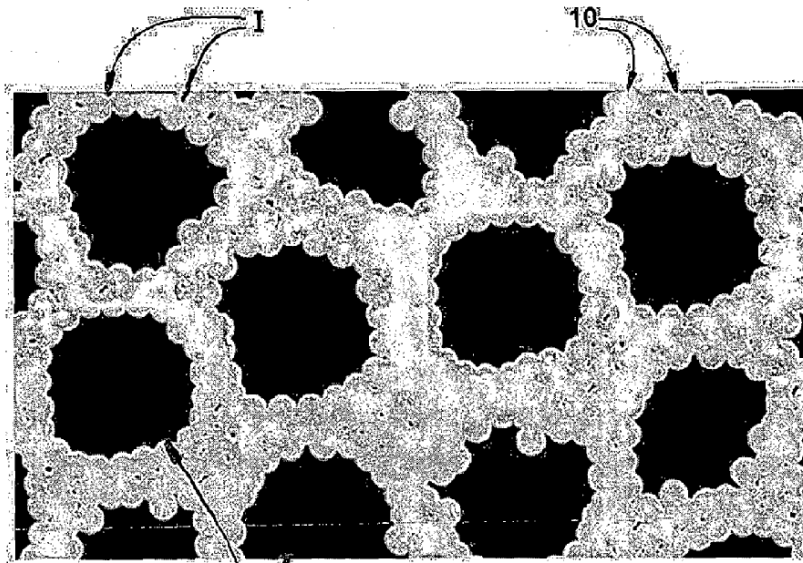


FIG. 1

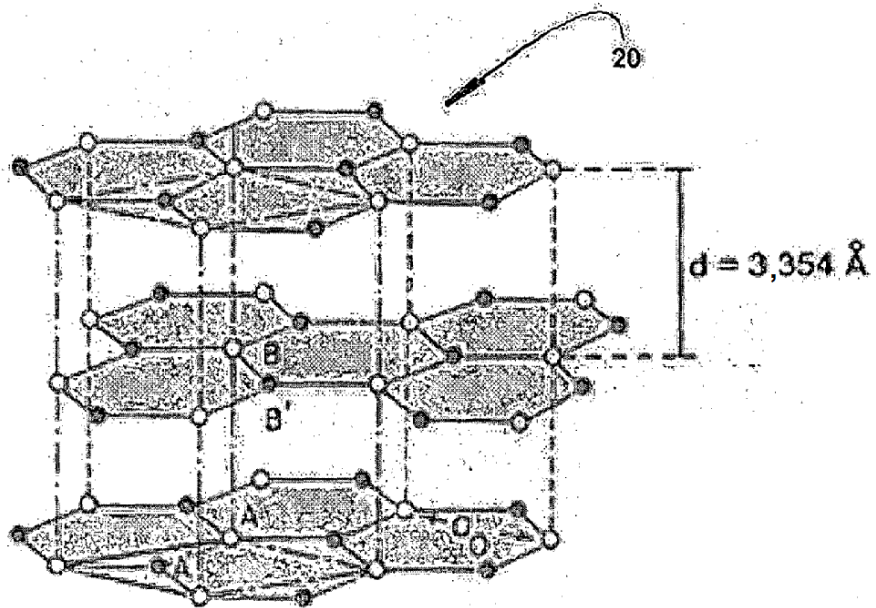
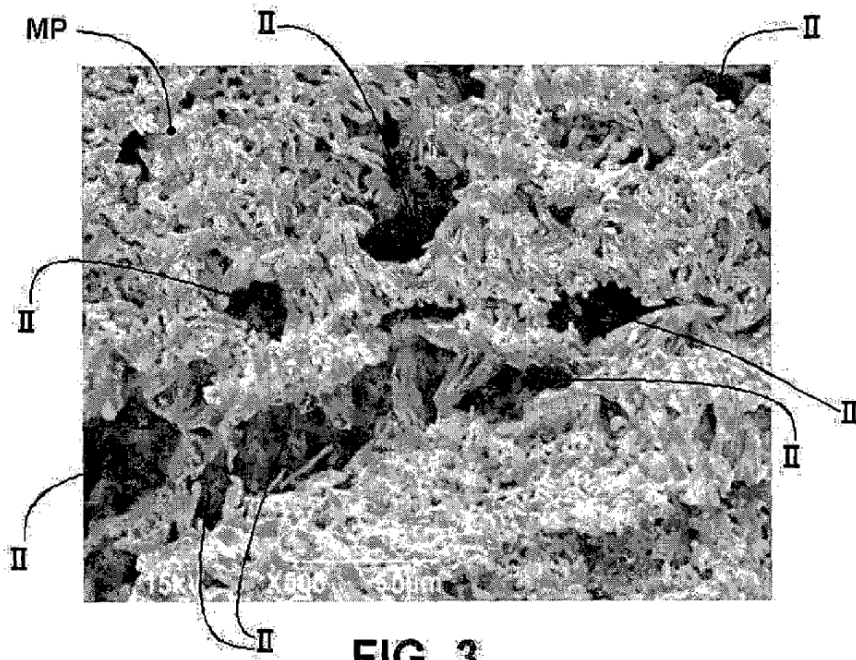
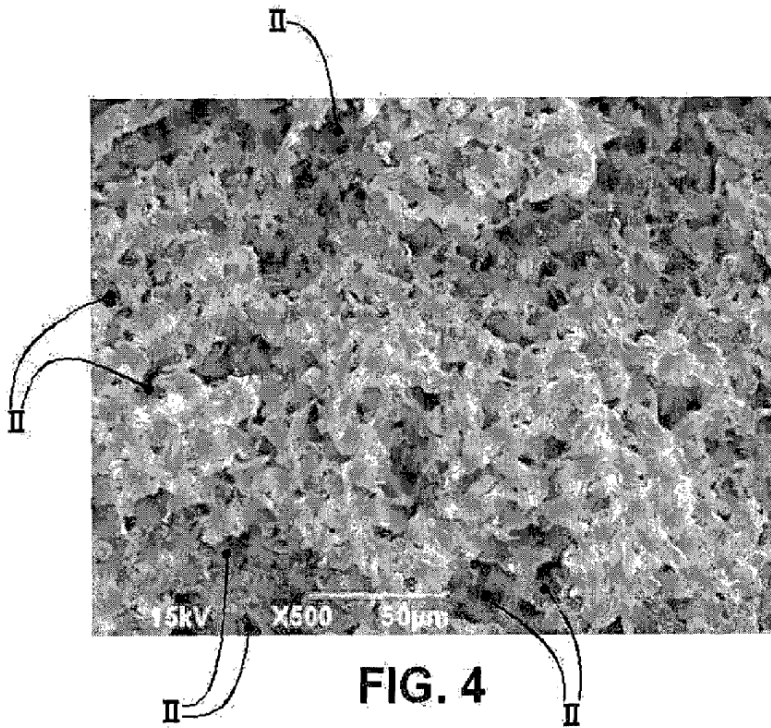


FIG. 2



**FIG. 3**



**FIG. 4**

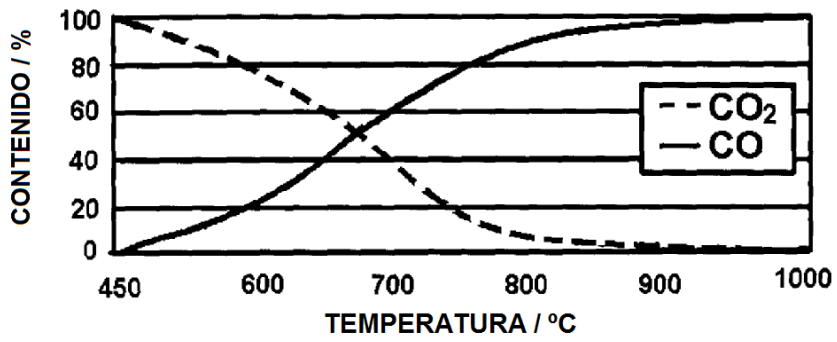


FIG. 5

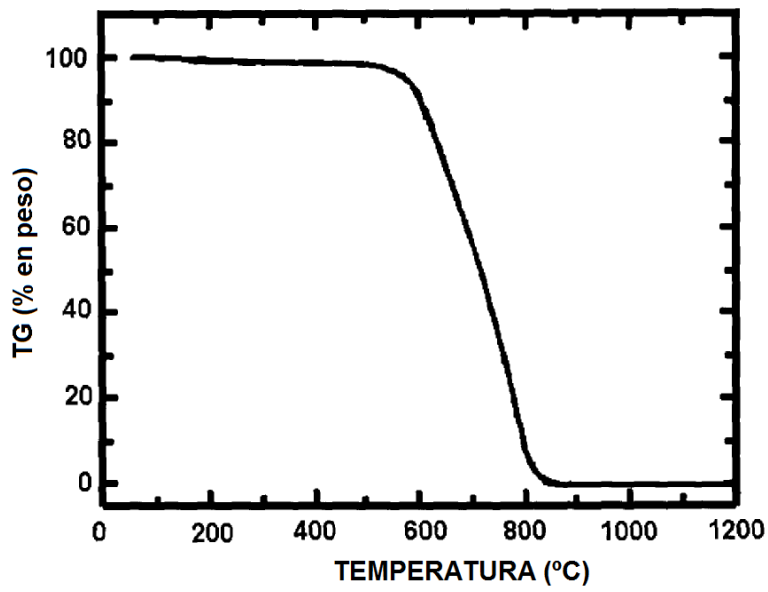


FIG. 7

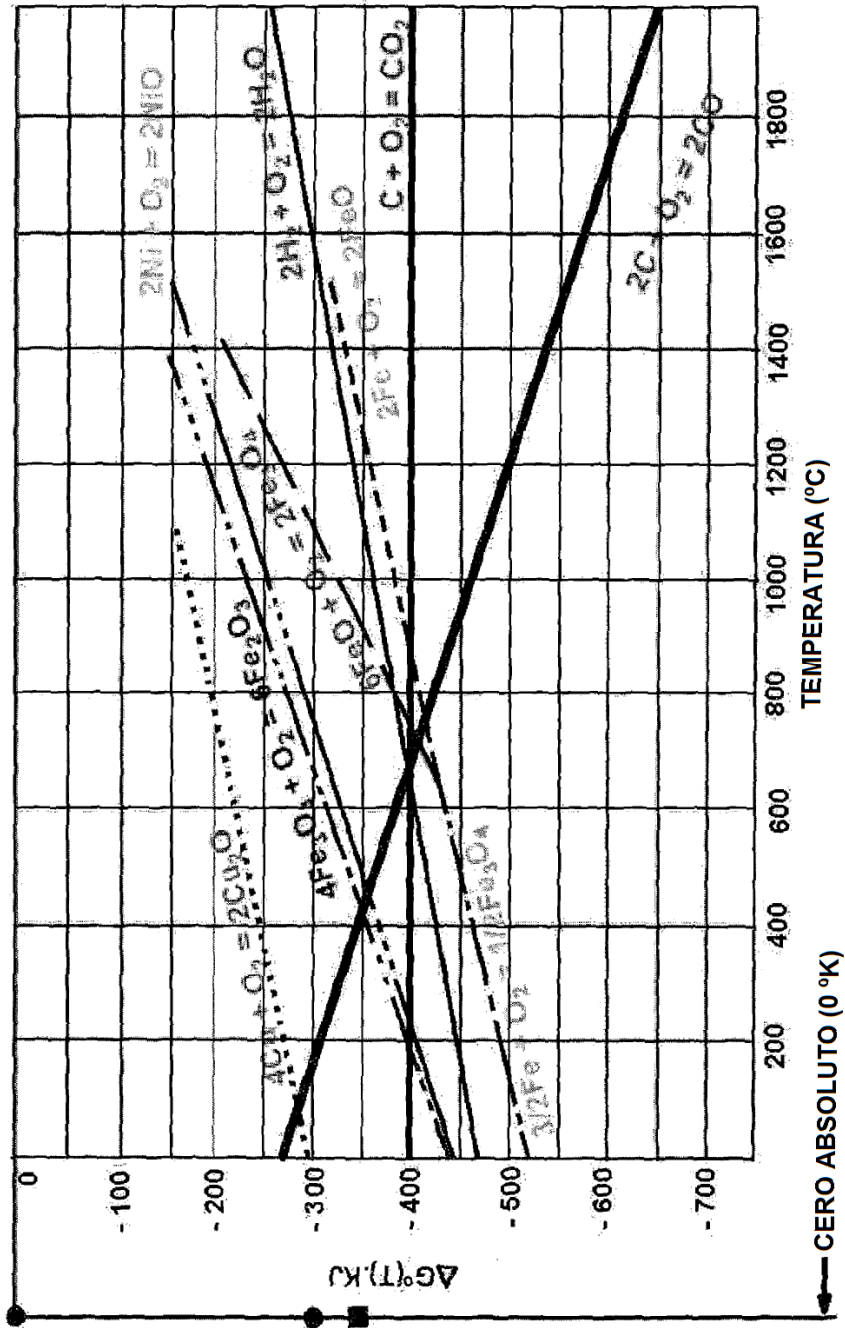


FIG. 6

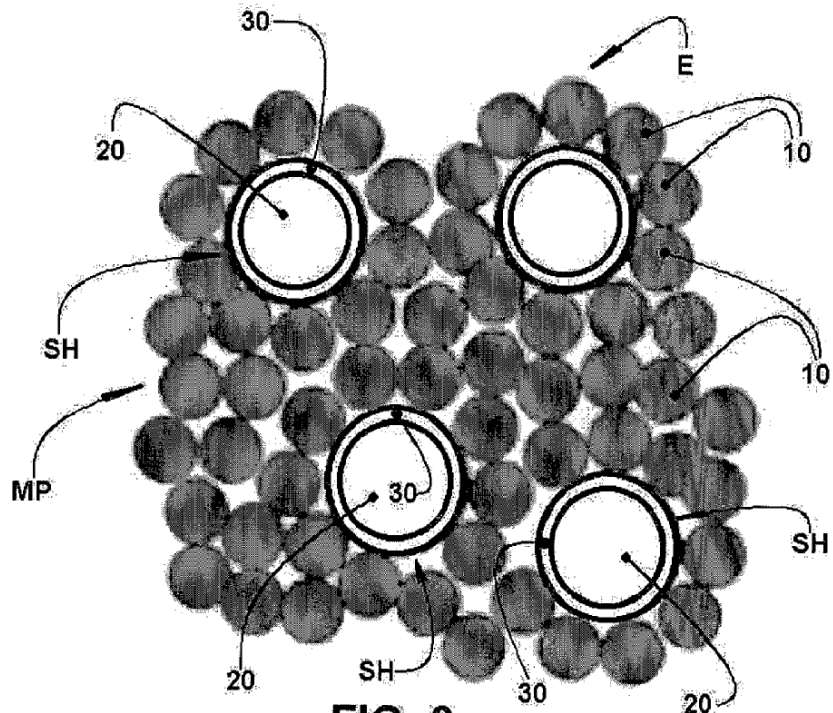


FIG. 8

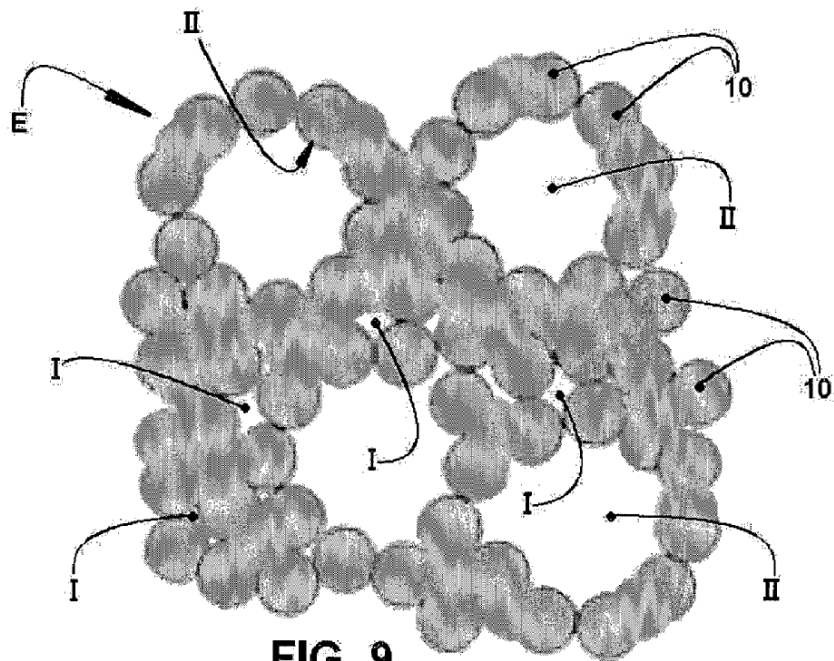


FIG. 9

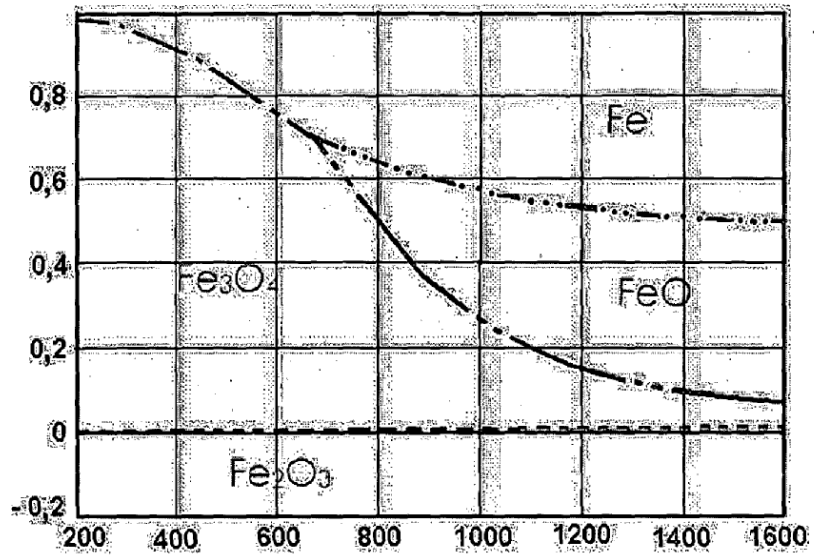


FIG. 10

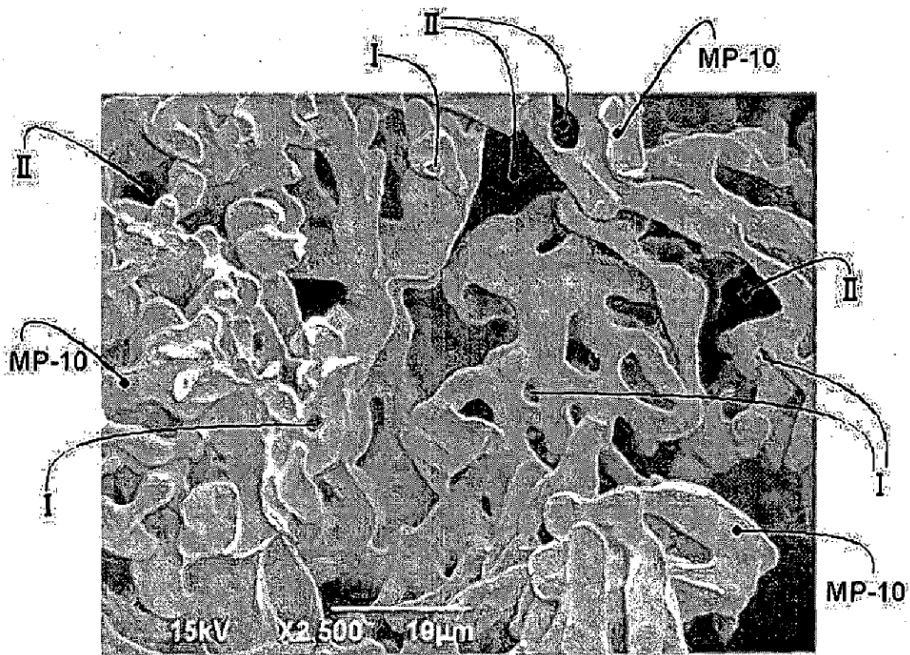


FIG. 11