

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

(43) Date of publication:
23.07.2003 Bulletin 2003/30

(51) Int Cl.7: **C04B 35/634**, C04B 38/00,
B22F 1/00

(21) Application number: **03447010.4**

(22) Date of filing: **14.01.2003**

(84) Designated Contracting States:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR**
Designated Extension States:
AL LT LV MK RO

(30) Priority: **26.04.2002 EP 02447076**
14.01.2002 EP 02447006

(71) Applicant: **"VLAAMSE INSTELLING VOOR
TECHNOLOGISCH ONDERZOEK",
afgekort "V.I.T.O."**
2400 Mol (BE)

(72) Inventors:
• **Coymans, Jozef**
2400 Mol (BE)

- **De Wilde, Anne-Marie**
2400 Mol (BE)
- **Thijs, Ivo**
2400 Mol (BE)
- **Mullens, Steven**
3740 Bilzen (BE)
- **Snijkers, Frans**
3930 Hamont-Achel (BE)
- **Luyten, Jan**
3294 Diest (BE)

(74) Representative: **Van Malderen, Joelle et al**
Office Van Malderen,
Place Reine Fabiola 6/1
1083 Bruxelles (BE)

(54) **Method for producing metallic and ceramic foams**

(57) The present invention is related to a method for producing metallic or ceramic products, comprising the steps of:

- Providing a suitable ceramic or metallic slurry,

- Casting said slurry into a predefined form,
- Drying, optionally calcining and sintering said form,

characterised in that said suitable ceramic or metallic slurry comprises a biogel former and the ceramic or metallic product is shaped as a foam structure.

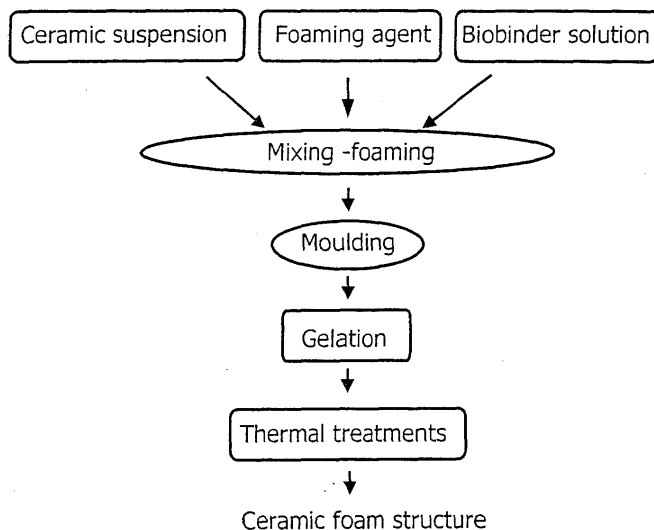


Fig 1

Description

Field of the invention

[0001] The present invention is related to a method for producing metallic and ceramic products. More particularly, the present invention is related to the use of natural gel forming compounds in a method for producing metallic or ceramic products, advantageously for the production of foams.

State of the art

[0002] Ceramic products can be manufactured by conventional (dry) techniques on one hand, like pressing (uni-axial or hot or cold isostatical) or, on the other hand, by more advanced (wet) techniques. Such techniques that use a suspension are tape casting and slurry coating. The latter processing route requires that the ceramic powder is part of a suspension in an intermediate stage of the process. Further processing usually consists of drying, calcining and sintering. In addition, machining of the 'green' or the sintered product is possible.

[0003] Various production routes for ceramic and metallic foam structures exist. The main characteristics like pore size distribution, relative density, cell morphology and strut density determine the ultimate properties of the foam and thus the field of application. Due to the wide range of application for such materials, several manufacturing routes have been proposed. The major fabrication route is the polyurethane replica technique, where reticulated polyurethane foam is coated with ceramic slurry.

[0004] However, the major difficulty with the above mentioned technique exists in a strict control of both the macro- and microstructure of the foam, accompanied with sufficient mechanical strength. For example, the polyurethane replica technique provides foam structures with a well-controlled pore size distribution and strut thickness (owing to a strict process control for the basic material, namely the polyurethane foam). However, as the polymeric foam is calcinated, the strut becomes hollow, giving rise to poor mechanical strength. Other techniques lead to dense struts and strong porous material, but the control over the macro- and microstructure is much more difficult.

[0005] As the simultaneous existence of both requirements is essential for the bulk of the applications for ceramic or metallic porous materials, the developments are focussing on new and improved manufacturing routes.

[0006] Metallic and ceramic foams are porous materials with very low density (5 to 30% of theoretical density) which are deployed in diverse applications such as filters for molten metals, oven or furnace walls, soot filters, carriers for catalysts, biomedical implants, electroceramics, Useful implementations of metallic or ceramic foams requires foams with sufficient strength,

which have a controlled structure on both micro and macro level.

[0007] Several methods for making such metallic or ceramic foams have been described, however none of these methods provide the superior properties needed for some applications.

Aims of the invention

[0008] The present invention aims to provide a new method for producing metallic and ceramic products and in particular for providing a new method for producing metallic and ceramic foams. A further aim of the invention is to provide a method for producing strong, closed and/or open metallic and ceramic foams. The new method should provide a precise control on the main characteristics of the product, together with good mechanical strength. Further, the present invention aims at avoiding toxicity and pollution issues as present in the current state of the art methods.

General Description of the invention

[0009] The present invention concerns a method for producing metallic or ceramic products, comprising the steps of:

- Providing a suitable ceramic or metallic slurry,
- Casting said slurry into a predefined form,
- Drying, optionally calcining and sintering said form,

characterised in that said suitable ceramic or metallic slurry comprises a biogel former, particularly for slurry coating of organic polymer foams.

[0010] Said biogel former is preferably selected from the group consisting of gelatine, ovalbumin, agar, carageenan, inulin, pectine, starch, potato dextrin, guar, caseinate, gellan, alginate, locust bean gum, xanthan and carboxy-methyl-cellulose. Said casting step is preferably foam casting.

[0011] The ceramic or metallic product is shaped as a foam structure. The step of providing a suitable ceramic or metallic slurry preferably comprises the steps of:

- Preparation of a stable ceramic or metallic suspension with a suitable dispersant;
- Preparation of a solution of biogel former; and
- mixing the ceramic or metallic suspension with the solution of biogel former.

[0012] Preferably, the biogel former is agar. The solid loading of the suspension lies advantageously between 50 and 90 weight%, more advantageously between 60 and 80 weight%.

[0013] The method according to this embodiment of the present invention preferably further comprises after the step of casting a gelation step. In a preferred em-

bodiment, the gelation step comprises a temperature change of the slurry to a temperature suitable for gelation of the biogel former.

[0014] Another aspect of the present invention is a green ceramic or metallic product obtainable by any of the methods of the present invention and comprising a biogel former. A green ceramic or metallic product is an intermediate product (before calcination and sintering).

Short description of the figures

[0015] Figure 1 shows a flowchart of the method for making ceramic foams with the aid of biogel formers according to the present invention.

[0016] Figure 2 shows the influence of (a) the concentration of agar and (b) the concentration of Al_2O_3 on the viscosity of the mixture.

[0017] Figure 3 shows the evolution of the viscosity of a solution of agar and a mixture ceramic suspension-agar solution during cooling. The gelation of agar can be observed by the sharp increase of the storage modulus around 40 °C.

[0018] Figure 4 depicts the distribution of the cell diameter of a Al_2O_3 porous structure as determined by image analysis (fig. 4 a), together with an optical microscope picture of a 2D slice of the same foam (fig. 4 b).

Detailed description of the invention

[0019] The present invention concerns the use of natural compounds such as biogel formers (also called hydrocolloid or biobinder) as a binder. Preferably, water-based suspensions are used for this, as the natural compounds can readily dissolve in water. Typical examples of such biogel forming compounds are gelatin, ovalbumin, agar, carrageenan, ...

[0020] In the present invention, a manufacturing method for making ceramic foams with the aid of biogel formers is described.

[0021] In the present invention, a manufacturing method for making ceramic foams with the aid of biogel formers is described.

[0022] As important properties of ceramic porous structures like pore size distribution, strut thickness and pore morphology can vary substantially according to the different fabrication routes, these materials are applicable in a wide field. They are used as filters, dust collectors, membranes, catalyst carriers, thermal barriers, lightweight components, bone replacements... As ceramic foams which are produced with the proposed gel casting procedure using environmentally friendly biogel formers, have greater mechanical strength compared to e.g. the reticulated foam structures with comparable porosity, the applications can even be expanded to situations in which the mechanical strength of the material plays an important role. More specifically, these porous structures could be optimised for their use in the filtration of molten aluminium or other molten metals, as strength

and thermal shock resistance are in this application of great importance.

[0023] In diesel particulate traps, the characteristics of the ceramic foam must lead to low pressure drop in the filter and at the same time a high trapping efficiency. Accumulated soot can be oxidised using an oxidation catalyst. The ceramic porous structure is in that case used as catalyst support. Mechanical strength is also in this application of great importance.

[0024] Several porous structures are already used for bone replacements. A strict control of pore size distribution, porosity and mechanical strength of the foam are essential to guarantee a safe and osteoinductive implant that can either temporarily or life lasting substitute the original bone.

[0025] The flow chart of this production method is designed for the production of porous structures with the aid of biogel formers (see fig.1). This manufacturing route makes it feasible to produce ceramic and metallic foams in an environmentally and economically beneficial manner.

[0026] Various biogel former systems can be employed in the fabrication of foam structure by gel casting. As naturally occurring gel formers are used as an alternative for the chemical gel formers, major alterations to the conventional gel casting procedure are requisite/in-avoidable.

[0027] The general method can be described as follows:

[0028] 1. preparation of a stable ceramic suspension, with a suitable dispersant. The solid loading of this suspension can be varied, depending on the desired properties of the foam structure. Preferably, the solid loading is between 60 and 80 weight percentage.

[0029] 2. preparation of a solution of biogel former. The concentration of this solution can be varied within a specific range (typically preferably between 3 and 7 weight percentage). The experimental conditions are related to the specific biogel former system that will be applied. For example, the use of agar implies heating the mixture above 90 °C. Only in this way, complete dissolution of the agar molecules can be guaranteed. As the gelation takes place at temperatures below 45 °C, this solution must be kept a higher temperature, preventing gelation outside the mould. Alternative systems (based on carrageenan, locust bean gum, xanthan gum, ... or blends of this kind of substances) require other temperatures for handling (dissolution, gelation,...).

[0030] 3. mixing the ceramic suspension and the biogel former solution. The experimental conditions (like e. g. temperature, other additives) are imposed by the biogel former system used. At this moment, the organic foam agent is added to the mixture. As a result of continuously mixing, a foam structure of ceramic particles in a three dimensional network of biogel former is obtained. The mixing time, the kind of foam agent and the concentration of the foam agent are important experimental parameters as well and contribute to the ultimate

foam properties. The mixing time varies preferably between 5 and 10 minutes. During that time, the mixture should be continuously heated. In this way, premature gelation of the biogel former is prevented.

[0031] The viscosity of the mixture is determined by both the concentration of ceramic powder and the concentration of biogel former. The mixture ceramic suspension/biogel former solution is characterized by a pseudoplastic behaviour with a viscosity between roughly 10 and 0.1 Pas at $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$. The influence of both the solid loading and the concentration of agar on the viscosity of the mixture is presented in the figure 2. It can be expected that the viscosity of the mixture plays an important role for the ultimate properties of the foam (cell morphology, stability, homogeneity, ...).

[0032] Porosity (or foam) in this mixture of ceramic suspension and biobinder solution can be introduced by several methods, amongst which adding foam agents, followed by mixing and blending in such a way that a homogeneous foam structure is obtained. Another method to create porous structure is the introduction of gas or other substances that release gas at these conditions in the mixture.

[0033] The created foam is poured into a mould. The concentration of both ceramic suspension and biogel former solution can be varied and will determine in part some characteristics of the foam.

[0034] 4. The experimental conditions are changed in such a way gelation of the biogel former occurs. Depending on the type of biogel former, the action to allow gelation may vary. For example, when using agar as a biogel former, the foam structure is allowed to cool in the mould in order to achieve gelation of agar (below 40 °C). The cooling step can proceed at normal speed (at room temperature) or can be accelerated by placing the mould in the refrigerator (at about 4 °C) or by freeze-drying.

[0035] 5. the foam is dried, calcinated (at 500-600 °C) and subsequently sintered. The exact temperatures depend on the kind of biogel former and of the metallic or ceramic powders used.

[0036] The result of this procedure consists of a ceramic foam structure, of which the properties like density (5 to 30 %), pore size distribution and strut thickness are fully controlled. These properties can be changed within certain limits, depending on the interaction between several experimental conditions. Moreover, the mechanical strength of such porous structures is high. Unlike foam structures manufactured by the polyurethane replica technique, the struts of gelcasted ceramic foams are dense. The procedure involves environmentally friendly and relatively cheap starting products. The figure 1 gives a schematic overview of the procedure.

Examples

Example 1: mechanical strength of the ceramic foam

[0037] A 7 wt% aqueous agar solution is heated to 100 °C in order to assure complete dissolution of the agar molecules. The ceramic suspension consists of 66 wt% Al_2O_3 with Darvan C as a dispersant (1.4 ml/100 g ceramic powder). Before mixing the solutions, the ceramic suspension is ball milled for 30 min. During mixing, the gelation of the agar is prevented by continuously heating the mixture. This mixture consists of 48.7 wt% Al_2O_3 and only 1.7 wt% agar. A foaming agent is added (Tergitol TMN10, Fluka Chemika) and the mixture is stirred for 5 min. The resulting foam structure is allowed to cool in a mould. After drying, calcination and sintering, the ceramic foam structure is cut into shapes. The porosity of this structure has been determined as 85 %. The mechanical strength has been tested by 3-point bending tests. The mean bending strength for this particular foam structure is 3.8 MPa. For comparison, foam structures with comparable porosity and which are manufactured by the replica technique are characterised by bending strength not exceeding 2 MPa.

Example 2: Cell diameter

[0038] Depending on the different experimental parameters like solids loading, nature and concentration of the foaming agent, mixing time and agar concentration, a variety of foam structures can be obtained each with their characteristic distribution of cell diameters. As an example, a typical cell diameter distribution is presented in figure 4 a, together with a optical microscope picture of an imbedded slice of the foam (figure 4 b).

[0039] For the production of this structure, a 50 wt% Al_2O_3 -suspension (with Darvan C as dispersant) was heated to 60 °C and mixed with a 4 wt% agar solution that had been heated at 90 °C to assure complete dissolution. After adding a foaming agent (Tergitol TMN10, Fluka Chemika), the mixture is mixed using a conventional mixer for 2 min. The composition of the final mixture consists of 44 wt% Al_2O_3 , 1.8 wt% agar and 0.9 vol% foaming agent. The gelation of the biobinder is accelerated by cooling in the refrigerator for 1 h. Afterwards, the ceramic structure is allowed to dry at room temperature, is calcinated (600 °C) and sintered at 1700 °C.

Example 3: Metallic foam as scaffold for bone replacement

[0040] For the production of metallic foam structures, a solution of a gel former, a metallic suspension and a foam agent are mixed. A 5 wt% aqueous agar solution is heated to 90 °C in order to assure complete dissolution of the agar molecules. The metallic suspension consists of 70-90 wt% stainless steel (or other metals like

Ti, Ni-Ti, Ta,...) and 0.1-2 wt % (on water basis) thickener (ammonium- or natrium alginate, methylcellulose, gelatine,...).

[0041] During mixing, the mixture is heated above 50 °C in order to prevent the gelation of the agar. This final mixture consists of ~60 wt% stainless steel powder and only 1-1.5 wt% agar. A foaming agent is added (tergitol TMN10, Fluka Chemika) and the mixture is stirred for 15 min using a conventional mixing system. The resulting foam structure is poured in a mould and allowed to cool. Drying can occur at room temperature and under controlled humidity. The thermal treatments consists of a calcination between 500 °C and 600°C and the sintering at ~1280 °C under vacuum in order to prevent oxidation of the metallic structure. This procedure results in a metallic foam structure with a density of 5-40 %. The average cell size can be varied depending on different processing parameters between 100 and 500 µm, making these structures ideal porous scaffolds for bone replacement.

the biogel former is agar.

6. The method as in claim 4, wherein the solid loading of the suspension lies between 50 and 90 weight%.
7. The method as in any of the claims 1 to 6, further comprising, after the step of casting, a gelation step.
8. The method as in claim 7 wherein the gelation step comprises a temperature change of the slurry to a temperature suitable for gelation of the biogel former.
9. Green ceramic or metallic product obtainable by the method as in any of the claims 1 to 8 and comprising a biogel former.

Claims

1. A method for producing metallic or ceramic products, comprising the steps of:

- Providing a suitable ceramic or metallic slurry,
- Casting said slurry into a predefined form,
- Drying, optionally calcining and sintering said form,

characterised in that said suitable ceramic or metallic slurry comprises a biogel former and the ceramic or metallic product is shaped as a foam structure.

2. Method as in claim 1, **characterised in that** said biogel former is selected from the group consisting of gelatine, ovalbumin, agar, carageenan, inulin, pectine, starch, potato dextrin, guar, caseinate, gellan, alginate, locust bean gum, xanthan, carboxymethyl-cellulose.

3. Method as in claim 1 or 2, **characterised in that** said casting is foam casting.

4. The method as in claim 1, wherein the step of providing a suitable ceramic or metallic slurry comprises the steps of:

- Preparation of a stable ceramic or metallic suspension with a suitable dispersant;
- Preparation of a solution of biogel former; and
- mixing the ceramic or metallic suspension with the solution of biogel former.

5. The method as in any of the claims 1 to 4, wherein

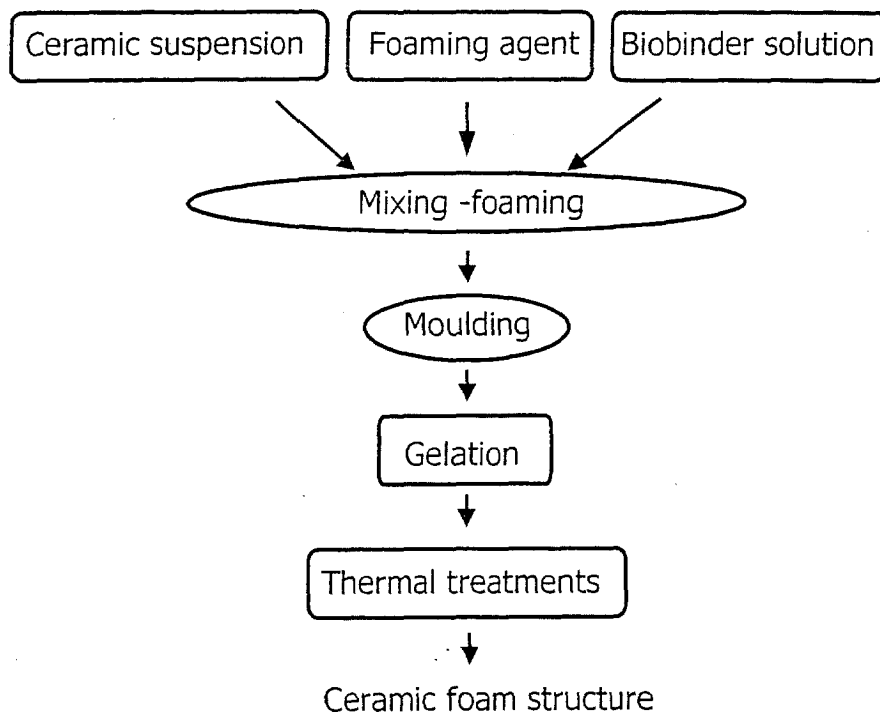


Fig 1

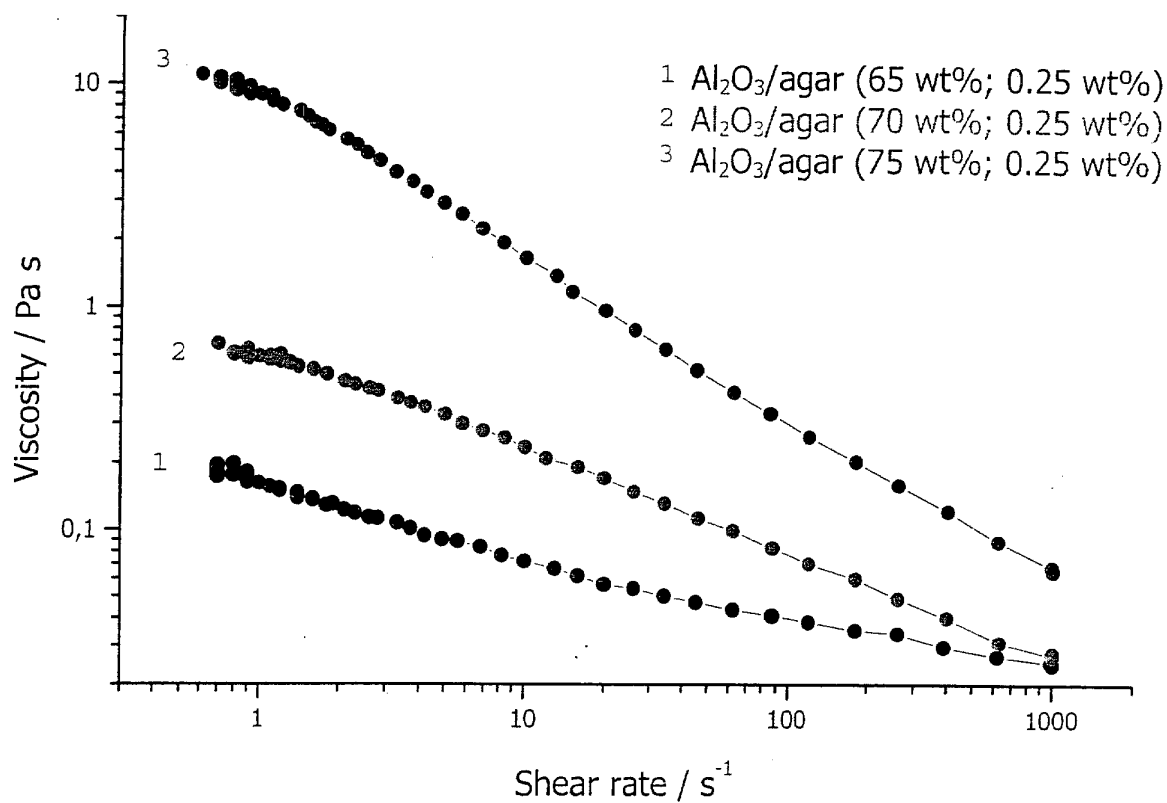


Fig. 2a

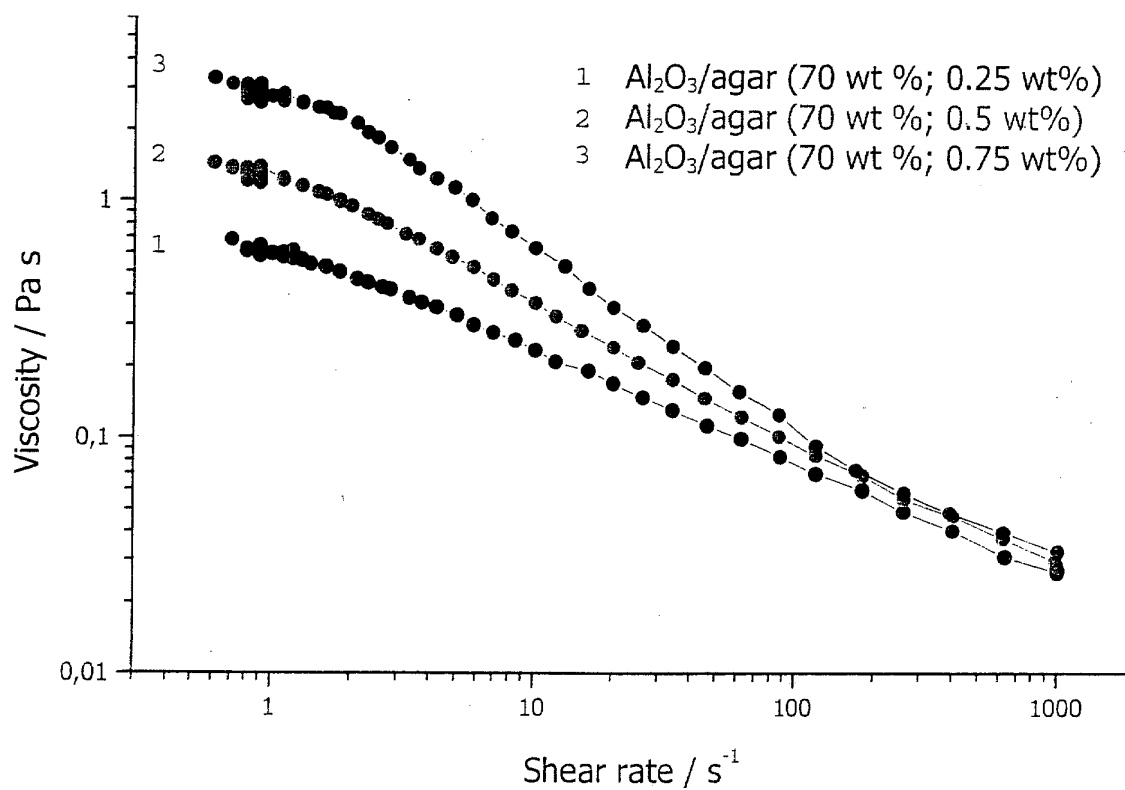


Fig. 2b

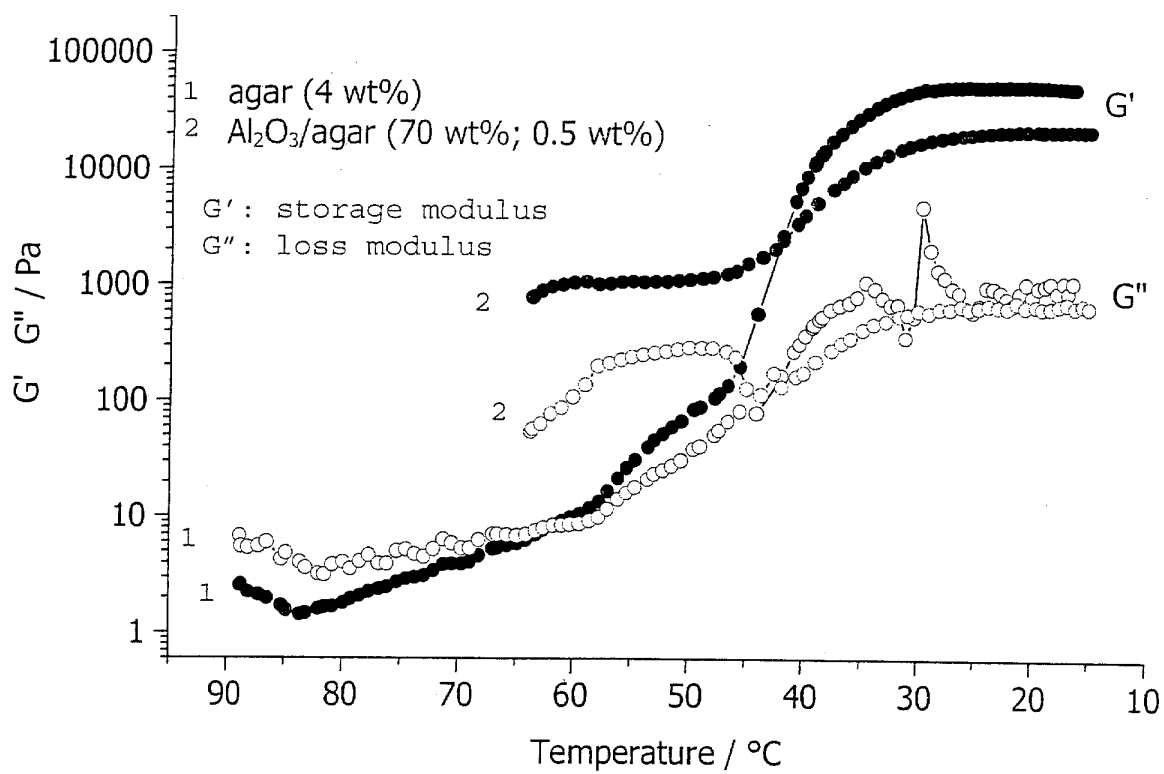


Fig. 3

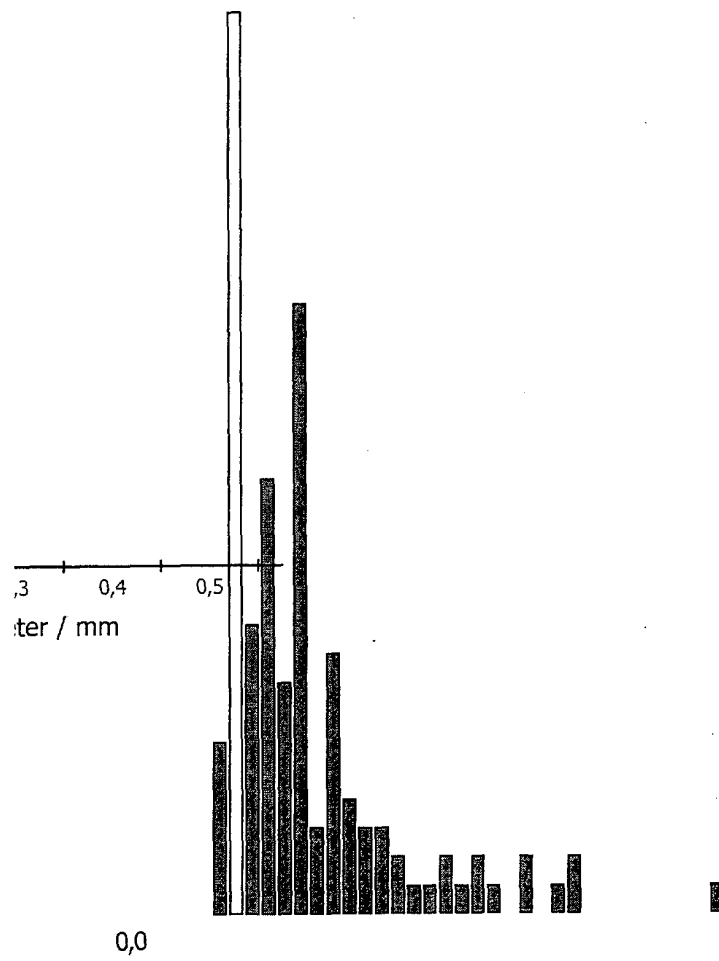


Fig. 4 a

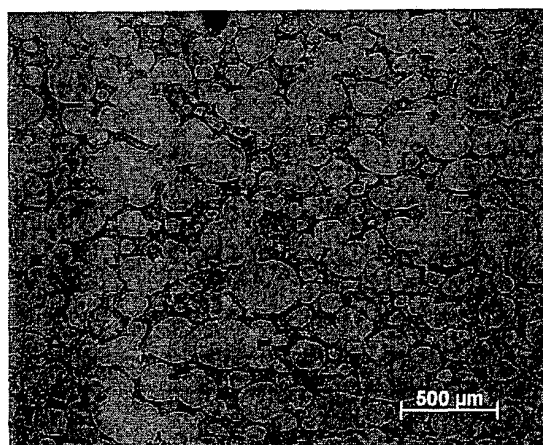


Fig 4b



European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 03 44 7010

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 533 (C-1002), 4 November 1992 (1992-11-04) & JP 04 202069 A (TOSHIBA CERAMICS CO LTD), 22 July 1992 (1992-07-22) * abstract *	1-9	C04B35/634 C04B38/00 B22F1/00
X	EP 1 018 495 A (RENNEBECK KLAUS) 12 July 2000 (2000-07-12) * page 2, line 27 - page 3, line 11 * * page 3, line 44 - page 4, line 48 * * claims *	1-9	
X	US 5 665 440 A (MENCHHOFFER PAUL) 9 September 1997 (1997-09-09) * column 1, line 30 - line 45 * * column 2, line 47 - column 3, line 22 * * column 5, line 56 - column 6, line 65 * * column 7, line 9 - line 35 *	1-9	
X	WO 02 16285 A (KOZICH MARTIN ;GRUELL DIETMAR (AT); WASTYN MARNIK MICHEL (AT); SUE) 28 February 2002 (2002-02-28) * page 4, line 39 - page 5, line 20 * * page 14, line 6 - page 17, line 1 * * example 8 *	1-9	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7) C04B B22F
X	US 5 697 043 A (BASKARAN SURESH ET AL) 9 December 1997 (1997-12-09) * column 3, line 45 - column 4, line 12 * * column 4, line 23 - column 5, line 44 * * examples 1,2 *	1-3	
A	DE 196 51 721 A (SUETTERLIN HANSDIETER ;KELLER HANS JOACHIM DR (DE)) 18 June 1998 (1998-06-18) * column 4, line 61 - column 5, line 45 * * column 5, line 66 - column 7, line 66 *	1-9	
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search MUNICH		Date of completion of the search 10 April 2003	Examiner Zimpfer, E
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C01)



European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 03 44 7010

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
A	US 5 279 994 A (KERKAR AWDHOOT V) 18 January 1994 (1994-01-18) * column 1, line 44 - column 3, line 2 * * column 3, line 35 - column 4, line 15 * ---	1-9	
A	EP 0 488 060 A (HOECHST AG) 3 June 1992 (1992-06-03) * column 2, line 41 - column 3, line 6 * * column 5, line 27 - line 34 * * column 7, line 45 - column 8, line 41 * ---	1-9	
A	US 4 874 030 A (KUPHAL JEFFREY A ET AL) 17 October 1989 (1989-10-17) * column 3, line 44 - column 4, line 36 * * column 6, line 29 - line 64 * -----	1-9	
The present search report has been drawn up for all claims			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)
Place of search MUNICH		Date of completion of the search 10 April 2003	Examiner Zimpfer, E
<p>CATEGORY OF CITED DOCUMENTS</p> <p>X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document</p> <p>T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons</p> <p>& : member of the same patent family, corresponding document</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C01)

**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 03 44 7010

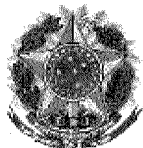
This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

10-04-2003

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 04202069	A	22-07-1992	JP 2506503 B2	12-06-1996
EP 1018495	A	12-07-2000	AT 216356 T	15-05-2002
			AU 717033 B2	16-03-2000
			AU 1543597 A	11-08-1997
			BR 9707014 A	04-01-2000
			CA 2243520 A1	24-07-1997
			CN 1211966 A	24-03-1999
			DE 19701751 A1	24-07-1997
			DE 59707053 D1	23-05-2002
			WO 9726225 A1	24-07-1997
			EP 1018495 A2	12-07-2000
			EP 0874788 A1	04-11-1998
			JP 3061866 B2	10-07-2000
			JP 11502906 T	09-03-1999
			NO 983342 A	31-08-1998
			PL 327974 A1	04-01-1999
US 5665440	A	09-09-1997	US 5419860 A	30-05-1995
WO 0216285	A	28-02-2002	AT 408439 B	26-11-2001
			WO 0216285 A1	28-02-2002
			AT 14352000 A	15-04-2001
			AU 7829901 A	04-03-2002
US 5697043	A	09-12-1997	JP 2000510805 T	22-08-2000
			WO 9744291 A1	27-11-1997
DE 19651721	A	18-06-1998	DE 19651721 A1	18-06-1998
US 5279994	A	18-01-1994	NONE	
EP 0488060	A	03-06-1992	AU 8811891 A	28-05-1992
			CA 2056100 A1	28-05-1992
			EP 0488060 A2	03-06-1992
			JP 6016870 A	25-01-1994
US 4874030	A	17-10-1989	US 4946884 A	07-08-1990

EPO FORM P0459

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) (21) **PI 0513830-2 A**



(22) Data de Depósito: 26/07/2005
(43) Data de Publicação: **20/05/2008**
(RPI 1950)

(51) *Int. Cl.:*
C04B 35/624 (2008.04)

(54) Título: **PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UMA PEÇA CERÂMICA POROSA, ESPUMA CERÂMICA POROSA E UTILIZAÇÃO DE UMA ESPUMA CERÂMICA**

(30) Prioridade Unionista: 28/07/2004 FR 0408330

(71) Depositante(s): Saint-Gobain Centre de Recherches Et D'Etudes Europeen (FR)

(72) Inventor(es): Caroline Tardivat, Emmanuel Mercier, Christian His, Franceline Villermux

(74) Procurador: Momsen, Leonardos & Cia.

(86) Pedido Internacional: PCT FR2005/001941 de 26/07/2005

(87) Publicação Internacional: WO 2006/018537 de 23/02/2006

(57) Resumo: PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UMA PEÇA CERÂMICA POROSA, ESPUMA CERÂMICA POROSA E UTILIZAÇÃO DE UMA ESPUMA CERÂMICA Processo de fabricação de uma peça cerâmica porosa compreendendo as seguintes etapas sucessivas: a) preparação de uma mistura M contendo um pó cerâmico em suspensão, pelo menos um agente gelificante e pelo menos um agente espumante, a uma temperatura de mistura superior à temperatura de gelificação do dito agente gelificante, b) cisalhamento da dita mistura M a uma temperatura de esfumação superior à dita temperatura de gelificação, até a obtenção de uma espuma, c) gelificação da dita espuma por resfriamento da dita mistura M a uma temperatura inferior a temperatura de gelificação do dito agente gelificante, d) secagem da dita espuma gelificada de modo a obter uma pré-forma. De acordo com a invenção, adiciona-se à dita mistura M um agente estabilizante cuja viscosidade instantânea, em Pa. s, aumenta pelo menos um fator dez quando uma velocidade de cisalhamento do dito agente estabilizante diminui de 100s⁻¹ para 0s⁻¹.

“PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UMA PEÇA CERÂMICA POROSA, ESPUMA CERÂMICA POROSA E UTILIZAÇÃO DE UMA ESPUMA CERÂMICA”

A invenção se refere a um processo de obtenção de cerâmicas porosas e às cerâmicas porosas assim obtidas.

As cerâmicas porosas são produtos conhecidos e caracterizados por uma baixa densidade (5 a 50% da densidade teórica). Elas podem ser constituídas a partir da grande maioria dos pós cerâmicos, em particular a alumina, o carboneto de silício....

Existem vários processos de fabricação que permitem obter cerâmicas porosas.

O mais simples destes processos compreende a adição de um agente porógeno em pasta cerâmica ou uma mistura a pressionar. O todo é conformado e depois sofre um ciclo de cozimento que permite queimar o agente porógeno. Queimando, o agente porógeno dá lugar a uma porosidade. Este processo é descrito por exemplo na patente EP 1 140 731 B1. Ele apresenta o inconveniente de conduzir a uma liberação gasosa (eventualmente tóxica) devida à pirólise do agente porógeno. Além disso, é difícil fabricar peças espessas, porque a liberação gasosa é então difícil de efetuar (é necessário poder evacuar o gás de maneira homogênea).

Uma outra técnica é a replicação de uma espuma de polímero, poliuretano por exemplo. Esta espuma é recoberta de uma pasta cerâmica. O todo sofre em seguida um ciclo de cozimento que permite queimar a espuma de poliuretano e sinterizar a espuma cerâmica cuja estrutura é induzida pela espuma de poliuretano de partida. Este processo é descrito, por exemplo, na patente US 4.024.212. Encontra-se os inconvenientes ligados à liberação gasosa (queimando, o poliuretano libera gases com ligação C-N que são perigosos). Além disso, é difícil obter peças com poros de dimensões inferiores a 200 μm .

Uma técnica alternativa é a criação de porosidades pela formação de gases por reação química entre diferentes aditivos de uma pasta de cerâmica. Este processo é descrito, por exemplo, nas patentes US 5.643.512 ou US 5.705.448. Aqui também, encontram-se os inconvenientes ligados à liberação de gases. Além disso, é necessário associar a este processo uma técnica de consolidação da espuma.

Uma técnica consiste em introduzir mecanicamente um gás em uma pasta por agitação. Aqui também, é necessário combinar este processo com uma técnica de consolidação da espuma obtida.

Entre as técnicas de consolidação de espuma que podem ser utilizadas para a implementação das duas últimas técnicas mencionadas acima, existem também várias possibilidades.

Uma primeira solução consiste em misturar monômeros polimerizáveis à pasta cerâmica. Em condições particulares, a polimerização dos monômeros acarreta a consolidação da espuma. Este processo é descrito, por exemplo, na patente EP 759 020 B1. Em contrapartida, o custo elevado dos monômeros utilizáveis bem como a dificuldade para monitorar as condições de polimerização impediram esta técnica de se desenvolver de maneira industrial.

Uma segunda solução consiste em reticular polímeros em pasta cerâmica. Como para a técnica precedente, esta reticulação acarreta a consolidação da espuma. Este processo é descrito, por exemplo, na patente EP 330 963. Em contrapartida, o custo elevado dos agentes de reticulação utilizáveis bem como a dificuldade para monitorar as condições de reticulação impediram esta técnica de se desenvolver de maneira industrial.

Um processo de fabricação de cerâmicas porosas mais recente é descrito no pedido de patente EP 1 329 439 A1. Este processo comporta as etapas seguintes:

1) Preparação de uma suspensão de um pó cerâmico em um

dispersante,

2) Preparação de uma solução que contem um biogel, ainda chamado «hidrocolóide», e manutenção a uma temperatura superior à temperatura de gelificação da solução,

5 3) Mistura da dita suspensão e da dita solução, com adição de um agente espumante, até a obtenção de uma espuma, a temperatura sendo mantida suficientemente elevada para evitar a gelificação do biogel,

4) Vazamento da espuma em um molde,

5) Resfriamento até a gelificação do biogel,

10 6) Secagem, calcinação e sinterização da espuma obtida.

A utilização de um biogel para consolidar a espuma permite evitar os problemas de toxicidade evocados previamente. Contudo, mostra-se que se a espuma vazada no molde tem uma espessura superior a 60 mm, a espuma não tem uma estrutura homogênea. Além disso, de acordo com este
15 processo, a quantidade de água na mistura final é grande (45 a 50% em peso) o que acarreta dificuldades de secagem, em particular para as peças de grandes dimensões. Não é então possível fabricar peças cerâmicas porosas de estrutura homogênea e apresentando tais dimensões.

Existe então uma necessidade para um processo que permite
20 fabricar peças de espuma cerâmica porosa, de densidade homogênea, tendo dimensões superiores ou iguais a 60 mm.

Para esse efeito, a invenção propõe um processo de fabricação de uma peça cerâmica porosa que compreende as etapas sucessivas seguintes:

a) preparação de uma mistura M que contém um pó cerâmico
25 em suspensão, pelo menos um agente gelificante e pelo menos um agente espumante, a uma temperatura de mistura superior à temperatura de gelificação do agente gelificante,

b) cisalhamento da dita mistura M a uma temperatura de espumação superior à dita temperatura de gelificação, até a obtenção de uma

espuma,

c) gelificação da dita espuma por resfriamento da dita mistura M a uma temperatura inferior à temperatura de gelificação do agente gelificante,

5 d) secagem da dita espuma gelificada de maneira a obter uma pré-forma.

De acordo com a invenção, adiciona-se à dita mistura M um agente estabilizante cuja viscosidade instantânea, em Pa.s, aumenta de pelo menos um fator dez quando uma velocidade cisalhamento do agente estabilizante diminui de 100 s^{-1} para 0 s^{-1} .

Os inventores observaram que o afundamento da espuma durante a execução do processo de acordo com EP 1 329 439 A1 se produz durante um período crítico que se estende entre o fim da etapa cisalhamento e o início da gelificação. Durante este período, o agente gelificante não contribui sensivelmente para a estabilização estrutural da espuma que, para espessuras de mais de 60 mm, se afunda sob o seu próprio peso. Chegando a identificar a causa do afundamento, eles propuseram, de acordo com a invenção, acrescentar um agente estabilizante na mistura. O agente estabilizante é escolhido por sua capacidade em aumentar consideravelmente a viscosidade da mistura desde que o cisalhamento da mistura cesse, o que permite enrijecer suficientemente a espuma para evitar o seu afundamento até que o agente gelificante se gelifique e possa exercer sua função de estabilização. Torna-se assim possível fabricar peças em espuma cerâmica porosa, de densidade homogênea, tendo dimensões superiores ou iguais a 60 mm e/ou tendo formas complexas (cone ou cilindro oco, semi-esfera...).

O processo de acordo com a invenção pode comportar, após a etapa d), uma etapa adicional e) sinterização da dita pré-forma de maneira a obter uma espuma cerâmica porosa. Preferivelmente, a temperatura de sinterização e todos os componentes orgânicos utilizados são determinados de

modo que todos os ditos componentes orgânicos sejam queimados ao longo da sinterização.

Preferivelmente, o processo de acordo com a invenção apresenta ainda um ou várias características opcionais seguintes:

5 - A viscosidade instantânea do agente estabilizante, em Pa.s, aumenta de pelo menos um fator cem quando uma velocidade de cisalhamento do agente estabilizante diminui de 100 s^{-1} para 0 s^{-1} . Vantajosamente, o efeito sobre a estabilização da espuma é reforçado, o que permite fabricar peças porosas de espessuras superiores a 90 mm.

10 - A evolução da viscosidade do agente estabilizante em função da velocidade cisalhamento do agente estabilizante é sensivelmente reversível. Assim, logo que a velocidade de cisalhamento da mistura M aumenta, a influência do agente estabilizante sobre a viscosidade da mistura diminui, e pode mesmo se tornar negligenciável. Vantajosamente, a presença
15 do agente estabilizante não conduz então a um aumento importante da necessidade energética.

 - À etapa a), prepara-se a dita mistura M a partir de uma pasta cerâmica A, de uma pré-mistura B contendo pelo menos um agente gelificante e um agente estabilizante e de uma pré-mistura C que contém pelo menos um
20 agente espumante.

 - Escolhe-se o dito agente estabilizante de modo que, em fim de etapa c), a viscosidade da dita espuma seja superior à 1000 Pa.s a 20°C . Preferivelmente, o dito agente estabilizante é um hidrocolóide, preferivelmente de origem vegetal, preferivelmente ainda escolhido no grupo
25 formado pelo xantano e carragenano ou uma mistura destes. O agente estabilizante preferido é o xantano. Vantajosamente, os hidrocolóides de origem vegetal são eliminados durante a etapa da sinterização da pré-forma, o que permite obter uma peça sinterizada de uma grande pureza.

 - O teor do agente estabilizante na dita mistura M é

compreendido entre 0,05 e 5% em peso, preferivelmente compreendido entre 0,1 e 1%, em peso.

- A dita mistura M apresenta um teor de água inferior a 40%, preferivelmente inferior a 30 %, em porcentagem em peso.

5 - O dito agente gelificante é hidrocolóide de origem animal ou vegetal apto a coagular de maneira termorreversível a dita composição após
esfumação. Preferivelmente, o dito agente gelificante é a gelatina.
Vantajosamente, o agente gelificante é eliminado durante a etapa de
sinterização da pré-forma, o que permite obter uma peça sinterizada de uma
10 grande pureza. Preferivelmente ainda, o teor em agente que coagula na
mistura M é compreendido entre 1 e 10%, preferivelmente entre 1 e 6%, em
peso.

À etapa a), acrescenta-se preferivelmente à dita mistura M um
agente plastificante em uma quantidade em peso compreendida entre 0,25 e 1
15 vez esta do agente gelificante. Preferivelmente ainda, o agente plastificante é
escolhido para queimar a uma temperatura superior à temperatura de
evaporação do líquido que serve, à etapa a), para colocar em suspensão o pó
cerâmico, geralmente na água.

A invenção refere-se igualmente a uma cerâmica porosa obtida
20 pelo processo de acordo com a invenção. Esta cerâmica apresenta uma
densidade após sinterização compreendida entre 8 e 50% da densidade teórica
do material constituinte da dita espuma, ou seja uma porosidade total
compreendida entre 50 e 92%.

Preferivelmente, esta cerâmica porosa apresenta ainda uma ou
25 várias das seguintes características:

- O tamanho dos poros celulares desta espuma varia entre 10 e
2000 μm .

- Mais de 15% em número dos poros celulares têm um
tamanho superior a 300 μm .

- Menos de 10% poros celulares têm um tamanho inferior a 10 μm , 20 a 85% dos poros celulares têm um tamanho inferior a 300 μm e 4 a 40% dos poros celulares têm um tamanho superior a 450 μm , as porcentagens sendo porcentagens em número.

5 - Esta cerâmica porosa apresenta em superfície menos de 1500, preferivelmente menos de 1000, de preferência ainda menos 700 poros celulares por dm^2 .

- Esta cerâmica porosa apresente uma espessura superior a 60 mm.

10 A invenção refere-se enfim à utilização de uma cerâmica porosa fabricada por meio de um processo de acordo com a invenção para a isolamento térmico, notadamente nos fornos (em particular quando as espumas são de alumina ou zircônia, preferivelmente zircônia conhecida por ter uma baixa radiação térmica), para suportes de catálise, para a filtragem de
15 líquidos ou de gases quentes (em particular quando as espumas estão cordierita ou carbonato de silício), como difusor (peça aquecida que deixa passar a mistura ar/gás necessária para a combustão) em um queimador a gás, ou ainda como pára-chama (peça de segurança que permite parar a chama graças à porosidade de pequeno tamanho, em um receptor volumétrico, em
20 inglês “solar volumetric receiver”, nos produtos sanduíches (em particular para o isolamento acústico) ou como junta flexível.

Outras características e vantagens da presente invenção aparecerão à leitura da descrição que segue e ao exame do desenho anexo no qual:

25 - as figuras 1 a 4 mostram, à diferentes ampliações, imagens obtidas ao Microscópio Eletrônico de Varredura sobre amostras tomadas a 10 a 20 mm da superfície de peças sinterizadas fabricadas de acordo com um processo de acordo com a invenção;

- as figuras 5 e 6 são gráficos que destacam comportamentos

reológicos de diferentes pré-misturas B.

Nas diferentes figuras, referências idênticas são utilizadas para designar objetos idênticos ou análogos.

Denomina-se “dimensão de um poro” sua dimensão máxima.

- 5 Nos produtos da invenção, poros têm uma forma quase-esférica e o tamanho é neste caso o diâmetro. O tamanho dos poros se mede por análise de imagens da superfície das espumas sinterizadas.

- 10 Na primeira etapa a) do processo de fabricação de acordo com a invenção, prepara-se uma mistura que contém um pó cerâmico em suspensão, de preferência na água, pelo menos um agente gelificante, pelo menos um agente espumante, e, de acordo com a invenção, pelo menos um agente estabilizante.

Para esse efeito, procede-se preferivelmente da seguinte maneira.

- 15 Prepara-se primeiramente,
- uma pasta A por dispersão do pó cerâmico e de um dispersante na água, de acordo com uma técnica clássica,
 - uma pré-mistura B por dissolução dos agentes gelificante e estabilizante na água, a uma temperatura superior à temperatura de gelificação
- 20 do agente gelificante,
- uma pré-mistura C por solubilização de um agente espumante na água.

- 25 A quantidade de pó cerâmico em pasta A está de preferência compreendida entre 50 e 90% em peso, preferivelmente entre 70 e 85% em peso, pasta A. De preferência, a mistura M contém de 50 para 80%, preferivelmente de 60 para 70%, em peso de partículas cerâmicas.

O dispersante, por exemplo um tensoativo de tipo poliacrilato, é escolhido de maneira ser eficaz à temperatura de mistura.

O agente gelificante é preferivelmente um hidrocolóide de

origem animal ou vegetal apto a coagular de maneira termorreversível a dita composição após esfumação, por exemplo, a gelatina, carragenano, ou uma mistura destes últimos.

O agente estabilizante pode ser qualquer um, desde que ele apresente a propriedade de apresentar uma viscosidade que aumenta de pelo menos um fator dez quando o gradiente da velocidade de seu cisalhamento diminui de 100 s^{-1} para 0 s^{-1} . Preferivelmente, o agente estabilizante é escolhido de modo que a viscosidade da mistura M durante cisalhamento, seja pouco aumentada devido à sua incorporação nesta mistura.

Vantajosamente, é assim possível utilizar os misturadores utilizados de acordo com a técnica anterior sem ter necessidade de aumentar o teor de água da mistura. O aumento do teor de água acarretaria com efeito problemas durante secagem posterior.

De preferência, o agente estabilizante é escolhido para ser reversível. Preferivelmente ainda, escolhe-se o agente estabilizante e o agente gelificante de modo que

- a viscosidade da espuma coagulada seja superior ou igual àquela de uma espuma gelificada obtida a partir de uma mistura idêntica à mistura M mas que não conteria um agente estabilizante, e

- a viscosidade da espuma obtida entre as etapas b) e c) (antes de gelificação e após o fim da operação espumante) seja superior ou igual àquela de uma espuma gelificada obtida a partir de uma mistura idêntica à mistura M mas que não conteria um agente gelificante.

De preferência escolhe-se o agente estabilizante e o agente gelificante de modo que eles não se interajam sensivelmente um sobre o outro. As associações de gelatina por um lado e xantano e/ou carragenano, preferivelmente de xantano sozinho, são preferidas entre todas.

O xantano e carragenano são géis físicos, ou seja que apresentam uma estrutura reversível em rede na qual as ligações são formadas

por interação física (cristalização, formação de hélice, vitrificação...). Por exemplo, a molécula de xantano se conforma sob a forma simples, dupla ou tripla hélice que interage com outras moléculas para formar uma rede complexa. Em solução na água, agregados com ligações fracas se formam.

5 Estes agregados podem ser dissociados pela ação do cisalhamento.

De preferência, pelo menos um agente plastificante, de preferência que apresenta-se sob forma líquida à temperatura de preparação da mistura M, de preferência poliol, de preferência ainda o glicerol, é acrescentado à pré-mistura B. O agente plastificante é escolhido para
10 apresentar uma boa compatibilidade com o agente gelificante, ou seja uma capacidade de permanecer no interior da mistura M e de resistir assim à migração e aos solventes, sem, no entanto, provocar separação de fases. De preferência o teor em agente plastificante está compreendido entre 0,25 e 1 vez aquela do agente gelificante.

15 O agente espumante, preferivelmente um sabão, é de preferência adicionado na pré-mistura C em uma proporção compreendida entre 55 e 75% em peso da dita pré mistura. Preferivelmente ainda, a quantidade de agente espumante é determinada de modo que seu teor na mistura M esteja compreendido entre 1 e 3% em peso.

20 A mistura M pode além disso conter uma ou várias ligantes termoplásticos geralmente utilizados em cerâmica.

A pasta A e a pré-mistura C são em seguida adicionadas à pré-mistura B sob agitação mecânica, a temperatura, dita “temperatura de mistura” sendo mantida superior à temperatura de gelificação do agente
25 gelificante. Preferivelmente, as pré-misturas A, B e C são misturadas imediatamente após sua preparação para formar a mistura M. O agente estabilizante conduz à soluções aquosas que apresentam uma viscosidade estável na gama de temperatura utilizada.

O pH da pré-mistura B pode ser ácido, básico ou neutro e

preferivelmente é escolhido de maneira a permitir uma boa dispersão com a pré-mistura A.

À etapa b), a mistura M é cisalhada de maneira a espumar. O cisalhamento pode resultar de uma agitação mecânica, de uma insuflação de gás, ou ainda por qualquer combinação destas duas técnicas. No caso da insuflação de gás, prefere-se utilizar uma membrana munida de buracos calibrados.

Durante esta etapa b), se a viscosidade do agente estabilizante é reversível sob o efeito do cisalhamento, o cisalhamento reduz a viscosidade da mistura.

A etapa b) se efetua à uma temperatura superior à temperatura de gelificação do agente gelificante, por exemplo, à temperatura de mistura.

Após obtenção da espuma cerâmica, pára-se o cisalhamento, e depois, eventualmente, colhe-se a espuma em um molde.

A presença do estabilizador de acordo com a invenção aumenta imediatamente a viscosidade da mistura pelo fato do fim do cisalhamento. O agente estabilizante enrijece então a estrutura de espuma ao mesmo tempo em que a temperatura continua superior à temperatura de gelificação. Qualquer afundamento da espuma sobre ela própria antes da etapa de gelificação é assim evitado e torna-se possível fabricar espumas estáveis que têm uma espessura de mais de 60 mm, e mesmo mais de 80 mm.

À etapa c) resfria-se ou deixa-se resfriar-se a espuma até à uma temperatura inferior à temperatura de gelificação do agente gelificante, preferivelmente até a temperatura ambiental (10-25°C). A gelificação permite vantajosamente obter uma espuma gelificada suficientemente rígida para ser manipulada sem se degradar. O processo se presta então ainda a um emprego industrial.

A espuma gelificada é então secada à temperatura ambiente, e depois de preferência colocada em estufa a uma temperatura de 100 a 120°C

de maneira a obter uma pré-forma susceptível de ser sinterizada. A pré-forma, ou “crua”, pode vantajosamente ter uma espessura que pode ir até a 80 mm, e mesmo 150 mm. A pré-forma é calcinada em seguida a 1300-1700°C. Mais precisamente, a pré-forma é calcinada em seguida sob ar, à sua temperatura de sinterização, 1200-1500°C para cordierita e 1400-1800 (2300 se possível)°C para a alumina, a mulita ou a zircônia ou o carbonato de silício.

Após colocação em estufa e antes da sinterização ou após sinterização, a espuma pode ser opinada para obter uma peça com dimensões desejadas.

A cerâmica porosa obtida por sinterização da pré-forma é uma espuma com estrutura aberta e interconectada. Ela apresenta vantajosamente uma densidade após cozimento compreendida entre 8 e 50% da densidade teórica do material (igual a 4 gramas por centímetros cúbicos para a alumina por exemplo), ou seja 50 a 92% de porosidade. O tamanho dos poros celulares varia entre 10 e 2000 µm, como é visível nas figuras 1 a 4.

A espuma apresenta uma pluralidade de células conectadas a outras células adjacentes pelas janelas. Uma célula à superfície da espuma cerâmica porosa apresenta ainda uma ou várias aberturas para o exterior. Chama “porosidade de interconexão” a porosidade criada pelas janelas de interconexão entre as células e as aberturas das células superficiais.

Reporta-se agora às figuras 5 e 6.

A figura 5 representa a evolução da viscosidade de três pré-misturas B1, B2 e B3, fornecidas a título de exemplos.

- B1 contém 87% de água, 7,4% de glicerina, 4,8% de álcool polivinílico e 0,8% de xantano.

- B2 contém 77,3% de água, 6,5% de glicerina, 4,2% de álcool polivinílico e 12% de gelatina.

- B3 contém 76,7% de água, 6,5% de glicerina, 4,2% de álcool

polivinílico, 11,9% de gelatina e 0,7% de xantano.

Estas pré-misturas são preparadas a 80°C e depois mantidos 3 horas a 40°C. Mede-se em seguida a viscosidade destas misturas, mantidas em repouso, em função da sua temperatura abaixando-se a temperatura de 1°C por minuto, desde 45°C (próximo da temperatura de elaboração da mistura M) até a 10°C. A medida é efetuada com viscosímetro Bohlin® CVO 120 em cone plano (diâmetro 40mm, ângulo 4°) em oscilação a 1 hertz com uma deformação de 0,01. Os resultados do teste A são apresentados na figura 5.

A figura 5 mostra que o xantano sozinho (curva B1) não permite fazer variar a viscosidade da mistura em função da temperatura. O xantano não é então um gel termorreversível, à diferença da gelatina (figura B2). O xantano não aparece então apropriado para fazer variar a viscosidade de uma mistura cerâmica em função da temperatura. Parece então em particular pouco adequado para gelificar uma espuma cerâmica durante seu resfriamento.

Parece igualmente na figura 5 que o xantano não permite, à ele somente, atingir uma viscosidade importante susceptível de coagular uma espuma cerâmica. Pelo contrário, a gelatina permite atingir, a temperatura ambiente (10-25°C), viscosidades satisfatórias, entre 200 e 500 vezes superiores às atingidas com o xantano sozinho.

Parece por fim na figura 5 que a presença de xantano não obstrui a ação gelificante da gelatina, o efeito do xantano sendo negligenciável a temperaturas inferiores a 25°C. A associação de xantano e gelatina não tem sensivelmente aparentemente nenhum efeito técnico à temperaturas inferiores a 25°C e parece então poder conduzir apenas a um aumento dos custos de fabricação.

Na figura 6, as viscosidades instantâneas de B1, B2 e B3 a 45°C foram representados em função deste gradiente de velocidade (ou “velocidade de cisalhamento”). Para obter os resultados representados na

figura 6, se faz evoluir o gradiente de velocidade de maneira crescente, e depois espera-se 1 minuto, e depois faz-se evoluir a inclinação de velocidade de maneira decrescente. Durante toda a duração do ensaio, efetuado a uma temperatura de 45°C (próximo da temperatura de elaboração da mistura M), mede-se a evolução da viscosidade. As medidas são efetuadas com viscosímetro Bohlin® CVO 120 em cone plano (diâmetro 40mm, ângulo 4°) em rotação.

Observa-se que na ausência de xantano, a viscosidade da gelatina não evolui ou muito pouco em função do gradiente de velocidade.

Em contrapartida, a viscosidade instantânea da mistura de gelatina e xantano, como esta do xantano sozinho, diminui muito fortemente quando o cisalhamento aumenta e reencontra grandes valores quando cisalhamento diminui, e mesmo a teores baixos de xantano.

Os inventores constataram igualmente que um aumento ou uma diminuição da viscosidade de um produto (gelatina, xantano ou mistura de xantano e gelatina), seguida a uma evolução da temperatura ou da velocidade de cisalhamento conduz, nas mesmas condições de temperatura e cisalhamento, a uma melhoria ou uma deterioração, respectivamente, da resistência estrutural da espuma obtida por cisalhamento de uma composição refratária que incorpora este produto.

No fim da etapa cisalhamento b), a mistura de gelatina e de xantano incorporada na mistura M conduz assim, de acordo com o ensinamento da figura 6, a uma melhoria imediata da resistência estrutural da espuma em proporções muito largamente superiores àquela que poderia conferir a gelatina somente. A espuma é então suficientemente rígida para não se afundar sobre ela mesma. Ela é de uma manipulação mais fácil. Por fim a ação da mistura de xantano e de gelatina evita uma modificação da estrutura (coalescência das bolhas de ar, segregação do pó cerâmico...) que poderia conduzir a uma heterogeneidade do produto e uma fragilização.

A temperatura da espuma abaixa então progressivamente, o que permite, de acordo com o ensinamento da figura 5, aumentar ainda o comportamento estrutural da espuma em proporções muito largamente superiores àquela que poderia conferir o xantano sozinho. A espuma é então
5 suficientemente rígida para poder ser manipulada nas condições industriais sem se deteriorar.

As ações da gelatina e do xantano se completam então perfeitamente para o emprego do processo de acordo com a invenção, em particular para a fabricação de peças grandes dimensões.

10 - os exemplo não limitativos seguintes são dados com o objetivo de ilustrar invenção.

Nos exemplos que seguem, as matérias primas empregadas foram escolhidas dentre:

- a alumina Al_2O_3 reativa, ou uma mistura de aluminas
15 reativas, contendo mais de 99% de Al_2O_3 , o diâmetro médio podendo variar de 0,1 μm a 200 μm ;

- zircônia que contém mais de 99% de ZrO_2 , o diâmetro médio podendo variar de 0,1 μm a 200 μm ;

- Prox® BO_3 dispersante a base de poliacrilato de amônia,
20 comercializado por Synthron;

- gelatina GPA A0, comercializada por Wesardt Internacional;

- satiaxano™ CX90T, goma de xantano produzida e comercializada por SKW Biosystems;

- RHODOVIOL® 4/125, álcool polivinílico com taxa baixa de
25 hidrólise (88 mol%) comercializada por Rhodia PPMC;

- glicerina, comercializada por Moulet Peinture (Avignon - France);

- Schäumungsmittel W53FL, dispersante a base de poliacrilato de amônio, comercializado por Zschimmer & Schwarz GmbH.;

- cordierita cujo diâmetro médio está situado em torno de 4 μm e contendo 54% de SiO_2 , 29% de Al_2O_3 , 13% de MgO e menos 2,5% de Fe_2O_3 TiO_2 ;

5 - mulita cujo diâmetro médio está situado em torno de 9 μm e contendo 26% de SiO_2 , 73% de Al_2O_3 , 13% de MgO e menos 2,5% de Fe_2O_3 TiO_2 .

Em todos os exemplos seguintes, o dispersante é sempre o Prox® BO3, o agente espumante sempre o W53FL, o plastificante é a glicerina e endurecedor é o RHODOVIOL® 4/125.

10 A pasta A é realizada por dispersão do pó cerâmico e dispersante na água. O pó cerâmico é a alumina (Al_2O_3) para os exemplos 1 a 16 e 19, a mulita (Al_2O_3 - SiO_2) para o exemplo 17, uma mistura de 80% de cordierita e 20% de mulita para o exemplo 18, e uma mistura de 80% de alumina e 20% zircônia para o exemplo 20.

15 A pré-mistura B é realizada, em um banho-maria à 55°C, por dissolução de gelatina GPA A0 e eventualmente xantano, glicerina e endurecedor na água.

A pré-mistura C é realizada por solubilização de dois terços (em peso) de agente espumante solubilizado em um terço de água.

20 A e C são adicionados a B em um banho-maria a 55°C sob agitação mecânica constante durante 20 minutos. As proporções dos constituintes de A, de B e de C na mistura final M, fora pó cerâmico, são dadas no tabela 1. A espuma obtida é vazada em um molde à temperatura ambiente, inferior a 25°C. O molde tem dimensões de
25 300mmx300mmx45mm salvo para o exemplo 19 pelo qual o molde tem uma altura de 80mm (seção idêntica: 300mmx300mm). Ela é secada 24 horas a temperatura ambiente e depois 24 horas a 35°C sob ventilação forçada para obter a pré-forma.

Esta pré-forma é em seguida sinterizada sob ar durante 4 horas a 1600°C salvo para os exemplos 1 e 2 pelos quais a pré-forma obtida seria bastante confiável para sofrer o ciclo de sinterização.

5 Pode-se observar que, durante sinterização, a retração dimensional, da ordem de 15 a 20%, é sensivelmente a mesma em todas as direções.

Certas características das espumas cerâmicas assim obtidas foram trazidas nas tabelas 1 e 2.

TABELA 1

	Agente dispersante	Gelatina	Xantano	Agente espumante	Água	Glicerina	Endurecedor	Densidade	Coagulação após vazamento	Fissuras após secagem	Resistência mecânica
	% em peso na mistura M (1)							g/cm ³			MPa
1	0,6	5,3	/	2,2	27,9	/	/		N		
2	0,6	5,2	/	2,1	29,9	/	/		N		
3	0,6	3,1	0,1	2,2	28,6	/	/	0,57	Y	Y	2,3
4	0,7	1,8	0,2	2,2	28,9	/	/	0,48	Y	Y	
5	0,7	1,0	0,2	2,2	29,2	/	/	0,47	Y	Y	
6	0,7	1,8	0,1	2,2	28,7	1,0	/	0,50	Y	N	
7	0,6	3,1	0,1	2,2	28,3	1,0	/	0,50	Y	N	
8	0,6	2,4	0,1	2,2	28,5	1,0	/	0,52	Y	N	
9	0,7	1,8	0,1	2,2	28,7	1,0	/	0,50	Y	N	
10	0,6	2,4	0,1	2,2	28,4	1,0	0,3	0,53	Y	N	
11	0,6	2,4	0,1	2,2	28,4	1,0	0,1	0,54	Y	N	
12	0,6	1,8	0,1	2,2	29,0	1,0	0,6	0,50	Y	N	
13	0,6	1,8	0,1	2,2	28,5	1,0	0,6	0,47	Y	N	
14	0,6	1,8	0,1	2,2	28,3	1,0	0,6	0,94	Y	N	
15	0,6	1,8	0,1	2,2	28,5	1,0	0,6	0,69	Y	N	4,2
16	0,6	1,8	0,1	2,2	28,3	1,0	0,6	1,08	Y	N	9,3
17	0,6	1,8	0,1	1,6	28,5	1,0	0,6	0,50	Y	N	
18	0,6	1,7	0,1	1,5	33,1	0,9	0,6	0,44	Y	N	2,2
19	0,6	1,8	0,1	1,6	28,3	1,0	0,6	1,00	Y	N	6,5
20	0,6	1,8	0,05	2,2	28,5	1,0	0,6	0,55	Y	N	

10 (1) O complemento é constituído pelo pó cerâmico

Após a colheita, pode-se às vezes constatar uma coagulação imediata logo que a agitação e/ou a manipulação (colheita em um molde) cessar. Por “coagulação”, entende-se que a altura da peça vazada não diminui e/ou não varia de acordo com as zonas da peça vazada. Na tabela, “O”
 15 significa que a coagulação foi observada e “N” significa que a estrutura da espuma vazada evoluiu após colheita (ausência de coagulação).

Por fim, para certas espumas observa-se a presença de algumas fissuras sobre as peças secadas. A presença de fissuras é indicada por “O” na tabela 1, “N” significando que não há fissura observada. Estas fissuras estão principalmente situadas sobre as arestas das peças e têm um comprimento de alguns de mm à alguns cm. Estas fissuras não são críticas e poderiam ser eliminadas por usinagem. Elas são entretanto embaraçosas.

A densidade é medida de acordo com um processo geométrico e expressa em gramas por centímetros cúbicos.

Os resultados do tabela 1 destacam a necessidade de adicionar um agente estabilizante apto a coagular a estrutura obtida por espumação mecânica. Obtêm-se assim peças homogêneas e em dimensões desejadas.

O agente plastificante permite obter peças mais flexíveis e para as quais a secagem não induz a formação de fissuras. Além disso, de preferência, como é o caso aqui, o agente plastificante utilizado queima a uma temperatura muito superior à temperatura de evaporação da água. Este composto vai então desempenhar seu papel mesmo sobre a peça seca e, durante sinterização, vai permitir guardar uma certa umidade na peça e evitar assim um cozimento demasiado rápida e um efeito de “crosta” sobre o produto final. Este efeito favorável é particularmente útil para a fabricação de peças grandes dimensões.

TABELA 2

	12	14	15	18
Densidade (g/cm ³)	0,5	0,94	0,69	0,44
Porosidade (%)	87,5	76,5	82,7	81,9
Número de poros celulares por dm ²	598	1397	607	917
Número de poros celulares de tamanho superior a 300 µm (%)	30	18	30	42
Número de poros celulares de tamanho superior a 450 µm (%)	20	5	17	25
Número de poros celulares de tamanho superior a 750 µm (%)	6	0	5	6
Número de poros celulares de tamanho inferior a 100 µm (%)	47	49	46	23
Perda de carga para uma vazão de ar de 22 m ³ /h (mbar)	0,93	13,5		0,91

A porosidade dos produtos, tal como observada, por exemplo, nas figuras 1- 4 e caracterizado na tabela 2, mostra poros celulares cujo tamanho varia 10 e 2000 μm . Como descrito acima, trata-se de uma estrutura formada de células imbricadas, delimitadas pelas paredes cerâmicas e conectadas entre si por janelas.

De maneira surpreendente, os inventores constataram que o processo de acordo com a invenção confere à espuma uma microestrutura particular.

Primeiramente, o tamanho dos poros celulares é repartido de maneira relativamente homogênea entre 10 e 2000 μm ; menos de 10% dos poros celulares têm uma dimensão inferior a 10 μm , 20 a 85% dos poros celulares têm um tamanho inferior a 300 μm e 4 a 40% dos poros celulares têm um tamanho superior a 450 μm .

Em relação às espumas cerâmicas conhecidas anteriormente, as espumas da invenção se distinguem igualmente por uma gama de tamanhos de poros celulares muito vasta, a ausência de um tamanho de poros celulares dominante e um mais baixo número de poros celulares por unidade de superfície. Pode-se com efeito levar em conta em geral menos de 1500 poros celulares por dm^2 .

Além disso, observa-se que, quando a densidade diminui, o aumento de porosidade se faz por aumento do tamanho de poros celulares enquanto que o seu número diminui. Mais de 15% dos poros celulares, e às vezes mesmo pelo menos 30% de poros celulares, têm um tamanho superior a 300 μm .

Pelo contrário, as espumas cerâmicas conhecidas anteriormente apresentam um tamanho de poros que varia pouco em função da densidade e geralmente inferior a 300 μm para 90% dos pores; a diminuição de densidade se acompanha então de um aumento do número de poros.

O novo processo de fabricação de acordo com a invenção permite assim fabricar espumas cerâmicas cuja estrutura é nova e confere várias vantagens.

5 A presença grossos poros celulares permite assim obter produtos que apresentam uma perda de carga muito baixa o que é particularmente vantajoso em certas aplicações, por exemplo para a filtragem de gás.

10 As espumas de acordo com a invenção são igualmente notáveis pelo fato de que elas apresentam uma pureza química bastante elevada. Esta pureza é ligada à pureza das matérias primas cerâmicas utilizadas pois todos os componentes orgânicos utilizados são queimados ao longo da sinterização.

15 Os produtos dos exemplos 12 e 14 foram caracterizados para avaliar o interesse de os utilizar como agente isolante. Estes produtos foram comparados a tijolos refratários isolantes RI34 comercializados por Saint-Gobain Ceramics e a painéis de fibras refratárias ALTRA®KVS comercializados por Rath Desempenho Fibers.

20 Os resultados são dados na tabela 3. A temperatura de afundamento corresponde à temperatura na qual uma amostra é baixada 2% de sua altura inicial quando ela é submetida a uma pressão de 2 bars.

TABELA 3

		12	14	R134	KVS
Análise química: Al ₂ O ₃ (%)		99,8	99,9	99,0	85,0
Densidade (g/cm ³)		0,5	0,94	1,6	0,7
Porosidade (%)		87,5	76,5	60	-
Tamanho médio dos poros celulares (µm)		10 - 1000	2 - 500		-
Módulo na ruptura a 20°C, em flexão 3 pontos (MPa)		2 - 2,5	12 - 15	10,5	1
Resistência ao esmagamento a 20°C (MPa)		3 - 5	20 - 30	34	0,8
Temperatura de vazada		1540°C	> 1730°C	>1730°C	1175°C
Condutividade térmica~ (W/m,K)	a 20°C	0,60	3,7	-	-
	a 400°C	0,45	2,0	1,7	0,28
	a 800°C	0,47	1,4	1,3	0,31
	a 1000°C	0,53	1,2	1,25	0,33
	a 1200°C	-	1,1	-	0,38

Constata-se que os produtos da invenção, em particular esses de densidade próxima de 1, apresentam uma resistência mecânica suficiente para constituir peças de estrutura tais como os tijolos refratários tradicionais utilizados para os muros de isolamento.

Constata-se que os produtos da invenção apresentam um poder isolante superior, em particular à elevadas temperaturas, aos tijolos refratários tradicionais e da mesma ordem que os painéis de fibras.

Vantajosamente, os produtos da invenção não apresentam os problemas de higiene evocados para certos painéis de fibras.

Naturalmente, a presente invenção não é limitada aos modos de realização descritos e representados fornecidos a título de exemplos ilustrativos e não limitativos.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de fabricação de uma peça cerâmica porosa compreendendo as seguintes etapas sucessivas: a) preparação de uma mistura M contendo um pó cerâmico em suspensão, pelo menos um agente gelificante e pelo menos um agente espumante, a uma temperatura de mistura superior à temperatura de gelificação do dito agente gelificante, b) cisalhamento da dita mistura M a uma temperatura de esfumação superior à dita temperatura de gelificação, até a obtenção de uma espuma, c) gelificação da dita espuma por resfriamento da dita mistura M a uma temperatura inferior a temperatura de gelificação do dito agente gelificante, d) secagem da dita espuma gelificada de modo a obter uma pré-forma, caracterizado pelo fato de que se adiciona à dita mistura M um agente estabilizante cuja viscosidade instantânea, em Pa. s, aumenta de pelo menos um fator dez quando uma velocidade de cisalhamento do dito agente estabilizante diminui de 100 s^{-1} para 0 s^{-1} .

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a viscosidade instantânea do dito agente estabilizante, em Pa.s, aumenta de pelo menos um fator cem quando uma velocidade de cisalhamento do dito agente estabilizante diminui de 100 s^{-1} para 0 s^{-1} .

3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo fato de que a evolução da viscosidade do dito agente estabilizante em função da velocidade de cisalhamento do dito agente estabilizante é sensivelmente reversível.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que, na etapa a), prepara-se a dita mistura M a partir de uma polpa cerâmica A, de uma pré-mistura B contendo pelo menos um agente gelificante e um agente estabilizante, e de uma pré-mistura C contendo pelo menos um agente espumante.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o dito agente estabilizante é

escolhido no grupo formado pelo xantano e pelo carragenano ou uma mistura destes últimos.

5 6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o teor do dito agente estabilizante na dita mistura M está compreendido entre 0,05 e 5% em peso.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o teor do dito agente estabilizante na dita mistura M está compreendido entre 0,1 e 1%, em peso.

10 8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a dita mistura M apresenta um teor de água inferior a 40%, em porcentagem em peso.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a dita mistura M apresenta um teor de água inferior a 30%, em porcentagem em peso.

15 10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o dito agente gelificante é um hidrocolóide de origem animal ou vegetal apto a gelificar de modo termorreversível a dita composição após esfumação.

20 11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o dito agente gelificante é a gelatina.

25 12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o teor em agente gelificante na mistura M está compreendido entre 1 e 10%, de preferência entre 1 e 6%, em peso.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que na etapa a), adiciona-se à dita mistura M um agente plastificante em uma quantidade em peso compreendida entre 0,25 e 1 vez aquela do dito agente gelificante.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que ele comporta uma etapa adicional e) de sinterização da dita pré-forma.

5 15. Espuma cerâmica porosa obtida por um processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que apresenta uma densidade após cozimento compreendida entre 8 e 50% da densidade teórica do material que constitui a dita espuma.

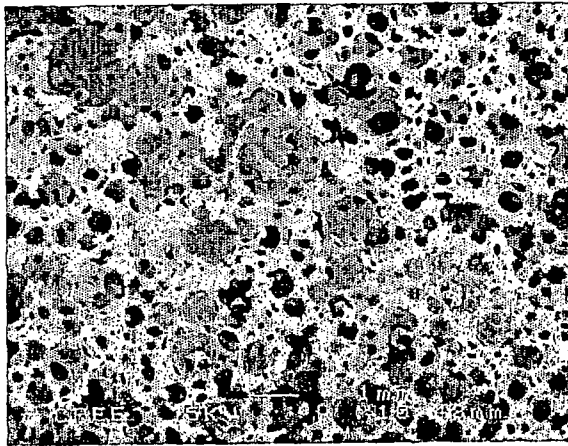
10 16. Espuma cerâmica porosa de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de que o tamanho dos poros celulares varia entre 10 e 2000 μm .

17. Espuma cerâmica porosa de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 e 16 caracterizada pelo fato de que mais de 15% em número dos poros celulares têm um diâmetro superior a 300 μm .

15 18. Espuma cerâmica porosa de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 a 17, caracterizada pelo fato de que menos de 10% dos poros celulares têm um tamanho inferior a 10 μm , 20 a 85% dos poros celulares têm um tamanho inferior a 300 μm e 4 a 40% dos poros celulares têm um tamanho superior a 450 μm , as porcentagens sendo porcentagens em número.

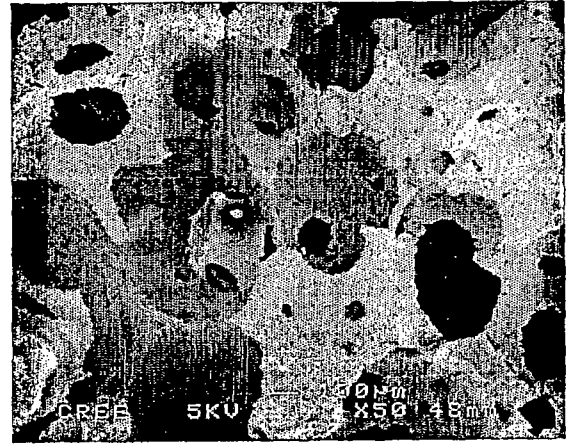
20 19. Espuma cerâmica porosa de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 a 18 caracterizada pelo fato de que apresenta em superfície menos de 1500 poros celulares por dm^2 .

25 20. Utilização de uma espuma cerâmica porosa de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 a 19, caracterizada pelo fato de que é para o isolamento térmico, notadamente em fornos, para suportes de catálise, para a filtragem de líquidos ou de gases quentes, como difusor em um queimador a gás, ou ainda como detentor de chama, em um receptor volumétrico solar, nos produtos em sanduíche ou como junta flexível.



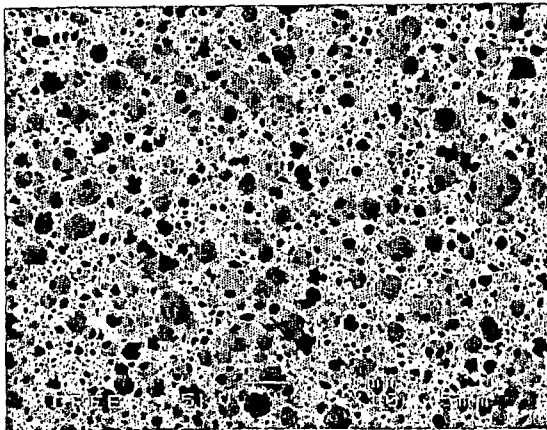
1 mm

FIG.1



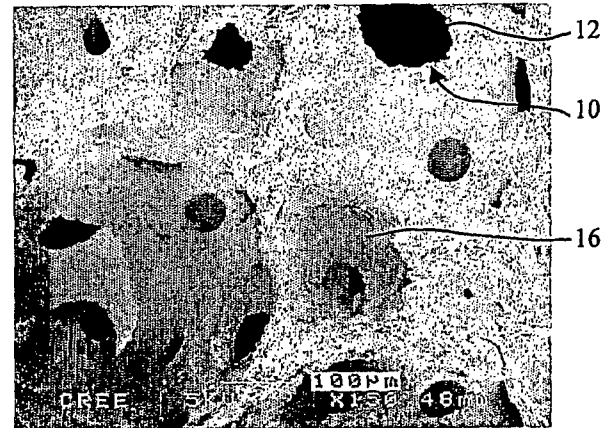
100 μm

FIG.2



1 mm

FIG.3



100 μm

FIG.4

FIG.5

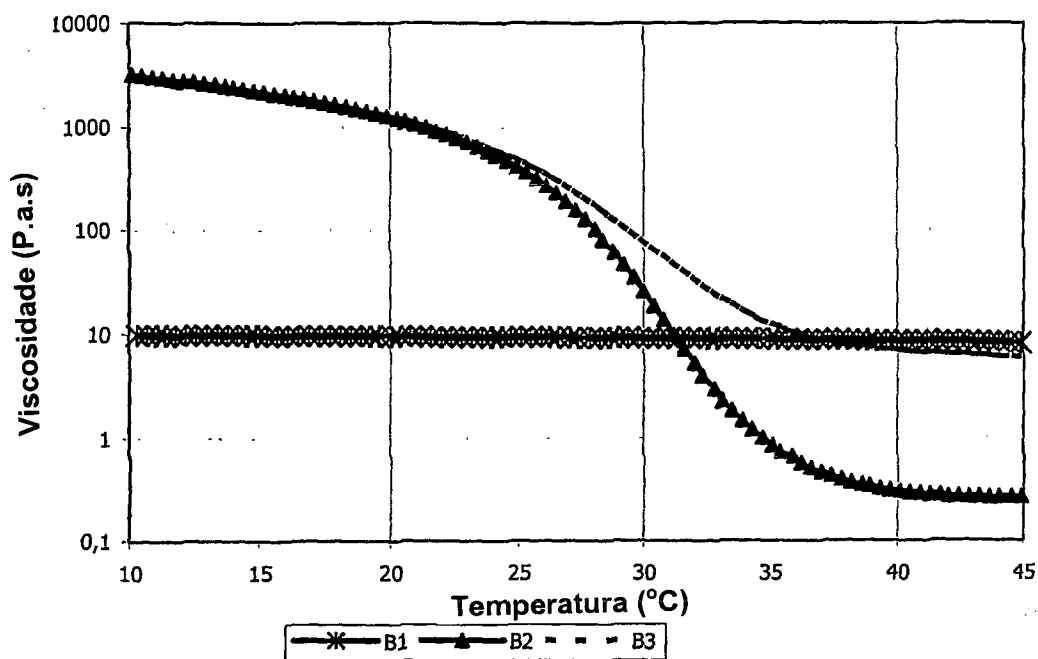
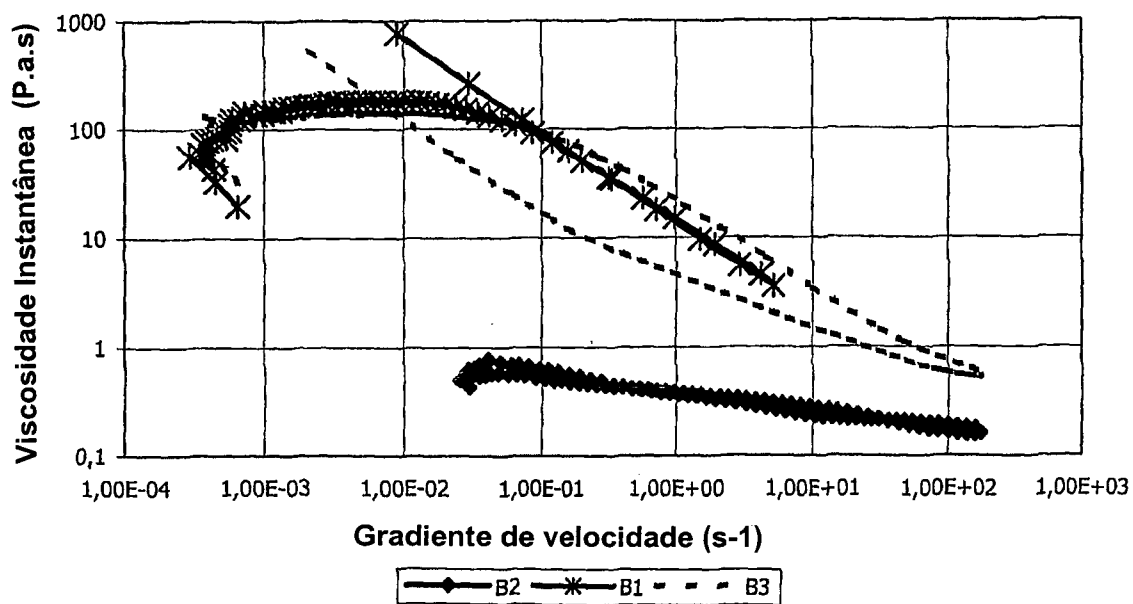


FIG.6



RESUMO

“PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UMA PEÇA CERÂMICA POROSA, ESPUMA CERÂMICA POROSA E UTILIZAÇÃO DE UMA ESPUMA CERÂMICA”

5 Processo de fabricação de uma peça cerâmica porosa compreendendo as seguintes etapas sucessivas: a) preparação de uma mistura M contendo um pó cerâmico em suspensão, pelo menos um agente gelificante e pelo menos um agente espumante, a uma temperatura de mistura superior à temperatura de gelificação do dito agente gelificante, b) cisalhamento da dita
10 mistura M a uma temperatura de esfumação superior à dita temperatura de gelificação, até a obtenção de uma espuma, c) gelificação da dita espuma por resfriamento da dita mistura M a uma temperatura inferior a temperatura de gelificação do dito agente gelificante, d) secagem da dita espuma gelificada de modo a obter uma pré-forma. De acordo com a invenção, adiciona-se à dita
15 mistura M um agente estabilizante cuja viscosidade instantânea, em Pa. s, aumenta pelo menos um fator dez quando uma velocidade de cisalhamento do dito agente estabilizante diminui de 100 s^{-1} para 0 s^{-1} .