

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Sinterização de Ferro Puro com Enriquecimento Superficial
Simultâneo de Cromo em Descarga Elétrica em Regime Anormal

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Henrique Cezar Pavanati

Orientadora: Prof^a Ana Maria Maliska, Dr. Eng.

Co-orientador: Prof^o Joel Louis René Muzart, Dr.

Florianópolis, agosto de 2005

Dedico esta tese
aos meus Pais Salesio e Carmem,
à minha amada esposa Kelly Cristine e
ao professor Joel Louis René Muzart (in memorian).

“A matéria, o tecido do universo, desenvolveu-se tentativamente, tenuemente, por uma lenta e improvável transformação, tornando-se uma forma tão complexa e organizada, que pode compreender sua própria história, e, mesmo que de forma deplorável, planeja seu próprio futuro”.

Brian L. Silver em “A Escalada da Ciência”.

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

A Deus, razão de minha existência.

À minha esposa Kelly, que durante este período sempre me incentivou, me deu carinho, amor e atenção, fazendo com que minha jornada fosse ainda mais prazerosa.

Aos meus pais Salesio Pavanati e Carmem Madeira Pavanati, que me deram a educação básica, fundamental para a formação de um cidadão de bom caráter, aos meus irmãos Fábio e André, que acompanharam o meu desenvolvimento humano e aos meus demais parentes sempre presentes nas etapas de minha vida.

À família Alves: José, Maria de Lourdes, Kátia, Jônathas, Karen e José Antônio, sinônimos de atenção, companheirismo e acima de tudo, bom humor.

Aos amigos Rodrigo Perito Cardoso, Henio Campos Gonçalves, Marcus Tullio B. Bressan, Maurício Centeno Lobão, Bruno e Breno Pockszevincki, Marlus Cezar Orlandi e Vanderlei Luis Dias pela cumplicidade e pelos momentos de descontração.

À minha orientadora, Professora Ana Maria Maliska pela amizade e confiança durante estes 8 anos, sempre me apoiando e me incentivando para o meu aprimoramento no meio acadêmico e a quem devo grande respeito. Ao meu co-orientador Professor Joel Louis René Muzart com quem muito aprendi e a quem devo também, especial gratidão.

Aos professores Giovanni Straffelini e Alberto Molinari pela amizade, e pelo aprendizado, incentivo e confiança no trabalho desenvolvido na Università degli Studi di Trento - Itália.

Aos colegas e amigos do LabMat-PGMat que acompanharam esta minha longa jornada, companheiros de discussões e entretenimento: Cesarino, Davi, Jorge, Cynthia, Roberto, Fabio José, Galiotto, Rubens Maribondo, Collares, Suzy, Jairo, Mafra, Allan, Gisele, Cristiano Binder, Cobos, Armando, Maurício Rezende, Queiroz, Heloisa, Maria Antônia, Eduardo, Elídio, Adelci, Claudia, Ivani, Lisiane, Eiji, Luciano Giassi, Furukawa, Rubens Hesse, Vivian, Cristiano Cancela, Viviana, Agenor, Kleber, Wilson, Mário e Vaneide. Aos colegas do DRX e

MEV: Patrícia, Misleine, Pablo, Álvaro, Juliano, Rafael, Julio, Priscila, Elza, Luciana, Cristina, Marcos, Gustavo e Diego. Aos alunos, Alan Bonetti, Priscila Pinha, Ricardo Machado, Biana, Alexandre Sartor, Luiz Henrique, Juliano Borges, Cristiano Ritter, Diogo, Deise e em especial à aluna Caroline Barcellos Haendchen pela amizade e pelo fundamental apoio aos experimentos realizados.

Aos demais colegas do LabMat: Tatiana, Carol, Ivens e Renata. Ao Rogério, chefe de expediente do PGMAT. Ao técnico Joaquim Dutra pela colaboração e pela competência na confecção das peças necessárias ao desenvolvimento do trabalho de pesquisa.

Aos amigos e colegas da Itália: Andrea Malacarne, Silvio e Renata, Diego e Daniela, Roberto, Pier, Lorena, Vanya, Francesco, Mario, Teodora, Gloria, Denis, Emilio e Lucilla, Massimo, Cinzia, Stefano, Florina, Luca, Mauro, Fabio, Franco, Igor, Maurizia, Dino, Andrea Zandonatti, Alessio, Floriano e Federico que me acolheram com muito zelo e me deram total atenção nos assuntos acadêmicos e não acadêmicos.

Aos professores Aloísio Nelmo Klein, Carlos Vianna Speller, Argemiro Soares da Silva Sobrinho, Ingeborg Kühn, Celso Peres, João Cardoso, Pedro Bernardini, Hazim Al-Quresh, Carlos Augusto, Alexandre Lago e Dachamir Hotza, pela amizade e pela disponibilidade para a discussão de problemas referentes aos trabalhos desenvolvidos no Labmat-UFSC.

Aos membros da banca Professores Paulo Rangel Rios, Antônio Eduardo Martinelli, Antônio Rogério de Sousa, Pedro Amadeo N. Bernardini e Aloísio Nelmo Klein por aceitarem participar da avaliação e revisão deste trabalho.

À Höganäs Brasil Ltda. pela doação do pó de ferro puro para a confecção das amostras e à Plansee pela doação do material de cromo puro (Ducropur).

Ao povo brasileiro, que através da CAPES e CNPq forneceram o incentivo financeiro para a realização da iniciação científica, doutorado e doutorado sanduíche.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, instrumentos da minha formação acadêmica.

Às pessoas que, de alguma forma, me ajudaram e que, por um lapso de memória, cometi a injustiça de não agradecer nominalmente aqui.

A todos, muito obrigado.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	19
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica.....	22
2.1 Fundamentos da metalurgia do pó.....	22
2.1.1 Introdução.....	22
2.1.2 Metalurgia do pó ferrosa	23
2.1.3 Etapas básicas da metalurgia do pó.....	25
2.1.3.1 Produção dos pós.....	26
2.1.3.2 Escolha e mistura dos pós	26
2.1.3.3 Compactação/moldagem dos pós	27
2.1.3.4 Sinterização	27
2.1.4 Técnicas alternativas de sinterização	30
2.1.4.1 Sinterização ativada PAS/SPS.....	31
2.1.4.2 Sinterização em microondas.....	31
2.1.4.3 Sinterização a laser.....	32
2.1.5 Elementos de liga na sinterização de materiais da MPF	33
2.2 Fundamentos de plasma pouco ionizados	37
2.2.1 Introdução.....	38
2.2.2 Descargas elétricas	38
2.2.3 Arquitetura da descarga luminescente anormal.....	39
2.2.4 Reações no plasma	41
2.2.5 Interação plasma-superfície próximo ao cátodo.....	43
2.2.6 Interação plasma-superfície próximo ao ânodo.....	49
2.3 Processamento de materiais em descarga DC	52
2.3.1 Limpeza.....	52
2.3.2 Endurecimento superficial.....	53
2.3.3 Sinterização em descarga luminescente anormal	56
2.4 Deformação e mecanismos de fratura dos produtos da MPF	59
2.5 Resistência ao desgaste de produtos da MPF	63
Capítulo 3 – Procedimento Experimental	69
3.1 Matéria-prima.....	69
3.2 Mistura e compactação dos pós de ferro	70
3.3 Métodos de sinterização	71
3.3.1 Sinterização em reator de plasma.....	71
3.3.2 Sinterização em forno de aquecimento resistivo	75
3.3.3 Metodologia utilizada para a sinterização	75
3.3.3.1 Estudo da variação da energia de bombardeamento iônico.....	77
3.3.3.2 Estudo da variação do tempo de pulso ligado da fonte de tensão	77
3.3.3.3 Estudo da variação da temperatura de patamar de sinterização	78
3.3.3.4 Estudo da variação do tempo de patamar de sinterização	78

3.3.3.5 Estudo da polarização do ânodo	78
3.3.4 Diagnóstico por espectroscopia óptica da descarga	78
3.4 Nitretação, caracterização mecânica e tribológica	79
3.4.1 Nitretação por plasma	79
3.4.2 Caracterização mecânica	80
3.4.3 Caracterização tribológica	81
3.5 Caracterização microestrutural	83
3.5.1 Densidade e variação de massa	83
3.5.2 Preparação metalográfica	83
3.5.3 Microscopia óptica	84
3.5.4 Análise macroscópica com lupa estereoscópica	84
3.5.5 Microscopia eletrônica de varredura	84
3.5.6 Análise das fases cristalinas por difratometria de raios x	86
3.5.7 Medição de Microdureza	86
3.5.8 Caracterização do tamanho e morfologia dos poros	87
3.5.9 Caracterização do tamanho dos grãos	89
Capítulo 4 – Resultados e discussões – Parte I: Sinterização e enriquecimento superficial	92
4.1 Sinterização de ferro puro sem enriquecimento superficial	92
4.1.1 Topografia e porosidade superficial	92
4.1.2 Porosidade interna	93
4.1.3 Análise qualitativa e quantitativa do tamanho dos grãos	98
4.2 Sinterização de ferro puro com enriquecimento superficial de cromo	103
4.2.1 Efeito do tempo de patamar na evolução da sinterização e do enriquecimento superficial com cromo	110
4.2.2 Efeito da energia dos íons bombardeando o cátodo na sinterização com enriquecimento superficial de cromo	115
4.2.3 Efeito do tempo de pulso ligado da fonte no processo de enriquecimento superficial de cromo	122
4.2.4 Efeito da temperatura de sinterização no processo de enriquecimento superficial com cromo	128
4.2.5 Sinterização com enriquecimento superficial de cromo utilizando cátodo de cromo puro	133
4.2.6 Problemas na sinterização com enriquecimento superficial	135
4.2.6.1 Influência da condição de armazenamento do pó	135
4.2.6.2 Influência da remoção ineficiente de lubrificante na sinterização com enriquecimento superficial de Cr	138
4.2.6.3 Sinterização com enriquecimento superficial de Cr em ânodo polarizado	141
Capítulo 5 – Resultados e discussões – Parte II: Propriedades mecânicas e resistência ao desgaste	143
5.1 Caracterização microestrutural das amostras nitretadas	143
5.2 Comportamento à flexão das amostras sinterizadas e nitretadas	150
5.2.1 Ensaio de flexão	151
5.2.2 Caracterização das amostras fraturadas	155
5.3 Resistência ao desgaste das amostras sinterizadas e nitretadas	165
Capítulo 6 - Conclusões e Sugestões	178
6.1 Conclusões	178
6.1.1 Conclusões dos resultados obtidos com o estudo da sinterização	178

6.1.2 Conclusões dos resultados obtidos com o estudo das propriedades mecânicas e resistência ao desgaste.....	179
6.2 Sugestões para trabalhos futuros	181
Referências bibliográficas.....	183

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Evolução da utilização de componentes da MP em automóveis Norte-Americanos (a) [8], [11] e evolução da demanda Norte-Americana de pós de ferro nas últimas décadas (b) [5], [9], [12].	24
Figura 2.2 – Estágios principais do processo de sinterização [15].	28
Figura 2.3 – Tensões de Laplace trativas na interface entre as partículas (a), modos de difusão na região próxima ao “neck” (b) e tensões de Laplace e fluxo de vacâncias entre poros de diferentes dimensões (c), adaptado de German [15].	29
Figura 2.4 – Desenho esquemático do equipamento de sinterização ativada PAS/SPS (adaptado de Fujiki [23]).	31
Figura 2.5 – Esquema do aparato de sinterização de Al_2O_3 utilizando micro-ondas (modificado de Cheng et al [26]).	32
Figura 2.6 – Desenho esquemático de um sistema de sinterização a laser [29].	33
Figura 2.7 – Diagrama binário de fases Fe-Cr [32].	35
Figura 2.8 – Curva característica corrente-tensão dos regimes de descarga elétrica, modificado de [40].	39
Figura 2.9 – Regiões de interesse no plasma e distribuição de potencial entre os eletrodos numa descarga luminescente anormal [39].	40
Figura 2.10 – Curvas da variação do produto “ $p.d$ ” em função da tensão aplicada ao cátodo de ferro para vários gases [38].	45
Figura 2.11 – Desenho esquemático das principais reações que ocorrem próximo ao cátodo.	48
Figura 2.12 – Concentração (N_a) de átomos pulverizados e termalizados em função da distância entre cátodo e ânodo [47].	50
Figura 2.13 – Desenho esquemático das principais reações que ocorrem próximo ao ânodo.	51
Figura 2.14 – Desenho esquemático do sistema de sinterização em descarga luminescente anormal.	56
Figura 2.15 – Desenho esquemático das configurações descritas com enfoque na superfície da amostra e demais eletrodos. (a) configuração cátodo, (b) configuração ânodo-cátodo confinado e (c) configuração ânodo-cátodo confinado com escudo entre a amostra e o cátodo.	58
Figura 2.16 – Representação esquemática do estado de tensões de um elemento infinitesimal (a) e o círculo de Mohr equivalente (b).	60
Figura 2.17 – Esquema qualitativo da evolução das tensões internas dependendo do estado de tensões.	61
Figura 2.18 – Ilustração esquemática do mecanismo microscópico de fratura por coalescência de vazios (adaptado de Brooks e Choudhury [87]).	62
Figura 2.19 – Interações físicas entre partículas abrasivas e a superfície do material [91].	64

Figura 2.20 – Desenho esquemático da evolução do mecanismo de desgaste por delaminação [91].	65
Figura 3.1 – Pó de ferro puro DC177 Höganäs Brasil Ltda. Morfologia (a) e compressibilidade (b).	70
Figura 3.2 – Esquema do sistema de processamento de materiais por plasma.	71
Figura 3.3 – Desenho esquemático da geometria dos eletrodos na configuração ânodo-cátodo confinado. Para as amostras cilíndricas (a) e para as amostras de seção retangular (b).	72
Figura 3.4 – Desenho esquemático da variação da tensão na fonte utilizada para a sinterização e variação da média aritmética da tensão (V_m).	73
Figura 3.5 – Imagem dos cátodos de aço ao carbono (a), aço inoxidável (b) e cromo puro (c).	74
Figura 3.6 – Esquema da metodologia aplicada no estudo de sinterização com deposição de Cr.	76
Figura 3.7 – Desenho esquemático da disposição do cátodo e da fibra óptica adaptada na janela de observação.	79
Figura 3.8 – Imagem frontal do tribômetro Amsler A137 (a) e desenho esquemático do ensaio bloco contra disco.	81
Figura 3.9 – Valores dos diâmetros de ferret máximos e mínimos ($d_{m\acute{a}x}$ e $d_{m\acute{i}n}$) para poro e elipse (a) e desenho esquemático da morfologia dos poros esperadas conforme a combinação dos fatores de forma f_{forma} e f_{achat} (b), adaptado de Marcu Puscas et al. [110].	88
Figura 3.10 – Dados da literatura [111], curva de ajuste e equação de conversão do número ASTM (G) para diâmetro médio dos grãos (d_G) em μm .	90
Figura 4.1 – Micrografia da superfície de amostras sinterizadas no forno (a) e por plasma (b).	92
Figura 4.2 – Micrografia das amostras sinterizadas no forno (a) e em reator de plasma (b), seccionadas e preparadas metalograficamente.	94
Figura 4.3 - Distribuição de frequência e frequência acumulada dos parâmetros d , f_{achat} e f_{formas} , para uma das amostras sinterizadas em forno e por plasma.	95
Figura 4.4 – Fator de forma (a) e fator de achatamento (b) dos poros vs. diâmetro dos poros para amostras sinterizadas em forno.	95
Figura 4.5 – Média aritmética dos valores medianos de diâmetro dos poros (a) e fator de forma e achatamento (b).	96
Figura 4.6 - Fator de achatamento vs. fator de forma para as amostras sinterizadas em forno (a) e em plasma (b).	97
Figura 4.7 – Micrografia da região central das amostras de ferro puro sinterizadas ao forno (a) e em reator de plasma (b) evidenciando o tamanho dos grãos.	99
Figura 4.8 – União de várias micrografias mostrando a morfologia dos grãos de ferro puro sinterizado em descarga luminescente anormal com contornos de grão realçados manualmente. Região central (a) e região próxima à superfície (b).	99
Figura 4.9 – Micrografias da seção das amostras sinterizadas a 1150°C, usando cátodo de aço inoxidável ferrítico ABNT 430 (a) e aço ao carbono ABNT 1020 (b), polarizados a 500V.	104
Figura 4.10 – Perfil de concentração de cromo para nas amostras sinterizadas por plasma com cátodo de aço inoxidável ferrítico ABNT 430.	105

Figura 4.11 – Micrografias da superfície das amostras sinterizadas usando cátodo de aço inoxidável ABNT 430 (a) e cátodo de aço ao carbono ABNT 1020 (b).	106
Figura 4.12 – Diagrama parcial da liga binária Fe-Cr (adaptada de Kubaschewski (1982) [37]). A linha pontilhada identifica a temperatura de sinterização de 1150°C. A concentração máxima de Cr para a fase austenítica e mínima para a ferrítica são identificados pelos índices “a” e “b”, respectivamente.....	107
Figura 4.13 – Espectro de raios X da superfície da amostra sinterizada com cátodo de aço inoxidável ABNT 430 (a) e detalhe do pico correspondente ao plano (310) comparado com um pico de uma amostra não enriquecida (b).	109
Figura 4.14 – Evolução da intensidade de linha de emissão do cromo (520,8 nm) durante a sinterização (a) e evolução da corrente média da descarga durante o tempo de patamar (b).	110
Figura 4.15 – Evolução da variação da massa do cátodo (a) e das amostras (b), submetidas à sinterização com diferentes tempos de patamar a 1150°C.	112
Figura 4.16 – Perfil de concentração de cromo para as amostras sinterizadas com tempo de patamar de 0, 20, 40, 60 e 120 min.	112
Figura 4.17 – Micrografia das amostras sinterizadas a com cátodo de aço inoxidável ABNT 430 com tensão de pico de 500V, ton de 150 μ s a 1150°C com tempos de patamar de 0 min (a), 20 min (b), 40 min (c), 60 min (d) e 120 min (e).....	113
Figura 4.18 – Micrografias da superfície das amostras sinterizadas com tempo de patamar em 1150°C de 0 min (a), 20 min (b), 40 min (c), 60 min (d) e 120 min (e).....	114
Figura 4.19 – Variação do produto “ <i>p.d</i> ” em função da voltagem aplicada à descarga (linha cheia) e os valores de pressão requeridos para manter a sinterização na temperatura de 1150°C.....	116
Figura 4.20 – Esquema do efeito da temperatura na densidade localizada do gás.....	117
Figura 4.21 - Perfil de concentração de cromo para nas amostras sinterizadas por plasma com cátodo de aço inoxidável ferrítico ABNT 430 a 1150°C, com t_{on} de 150 μ s durante 60 min, para tensões aplicadas ao cátodo de 400, 500, 600 e 700 V.	120
Figura 4.22 – Micrografias das amostras seccionadas e preparadas metalograficamente, submetidas a sinterização com enriquecimento superficial de Cr. Tensão aplicada ao cátodo de 400 V (a), 500 V (b), 600 V (c) e 700 V (d).	121
Figura 4.23 – Micrografia da superfície das amostras sinterizadas com enriquecimentos superficial de cromo a 1150°C, 60 min, ton de 150 μ s e tensão de pico de 400 V (a), 500 V (b), 600 V (c) e 700 V (d).....	122
Figura 4.24 – Variação da densidade de corrente em função do tempo de pulso ligado da fonte (ton) para tensões de pico de 500, 600 e 700 V.....	124
Figura 4.25 – Variação de massa do cátodo (a) e da amostra (b) para as diferentes condições de tensão aplicada ao cátodo e tempo de pulso ligado.....	125
Figura 4.26 – Perfil de concentração de cromo das amostras sinterizadas em várias tensões de pico com tempo ligado da fonte (t_{on}) igual a 100 μ s (a) e 200 μ s (b).....	125
Figura 4.27 – Micrografias das amostras sinterizadas a 1150°C com t_{on} de 100 μ s e tensões negativas de pico de 500 V (b), 600 V (c) e 700 V (d). A condição de 400 V (a) não foi alcançada.	126
Figura 4.28 – Micrografias das amostras sinterizadas a 1150°C com t_{on} de 200 μ s e tensões negativas de pico de 400 (a) 500 V (b), 600 V (c) e 700 V (d).....	126

Figura 4.29 – Imagens da superfície das amostras sinterizadas com $V_{cc} = 500$ V, $t_{on} = 100$ μ s (a) e $V_{cc}=700$ V e $t_{on} = 200$ μ s (b).	127
Figura 4.30 – Parâmetros de controle da temperatura da amostra (a) e variação de massa do cátodo para as diferentes temperaturas de patamar de sinterização (b).	128
Figura 4.31 – Evolução temporal da linha de emissão do cromo para os ciclos com diferentes temperaturas de patamar de sinterização (a) e valores médios da emissão do cromo durante o tempo de patamar (b).	129
Figura 4.32 – Variação de massa das amostras sinterizadas com diferentes temperaturas de patamar de sinterização (a) e perfil de concentração de cromo das respectivas amostras (b).	130
Figura 4.33 – Micrografias da seção das amostras sinterizadas com diferentes temperaturas.	131
Figura 4.34 – Imagens da superfície das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas. (a) 1050°C, (b) 1100°C, (c) 1150°C e (d) 1200°C.	132
Figura 4.35 – Perfil de cromo de amostras sinterizadas com cátodo de Cr puro e aço inoxidável ABNT 430 a 1150°C, 60 min, 500 V, 150 μ s.	133
Figura 4.36 – Seção da amostra sinterizada com cátodo de cromo próximo à superfície enriquecida (a) e imagem da superfície da amostra (b).	134
Figura 4.37 – Imagem do topo das amostras submetidas ao ciclo de remoção de lubrificante por plasma com utilização de pó com tempo de armazenamento curto (a) e pó com tempo de armazenamento relativamente longo (b).	136
Figura 4.38 – Micrografia realizada em MEV dos pós armazenados durante 2 meses (a) e 24 meses (b).	136
Figura 4.39 – Espectros de difração de raios X dos compactados ferrosos antes (a) e após (b) do ciclo de remoção do estearato de zinco.	137
Figura 4.40 – Micrografias das amostras sinterizadas com cátodo de aço inoxidável usando pós com tempo de armazenamento de 2 meses (a) e 24 meses (b).	139
Figura 4.41 – Análise composicional da superfície das amostras sinterizadas com cátodo de aço inoxidável ABNT 430 usando pós com tempo de armazenamento de 2 (a) e 24 meses (b).	139
Figura 4.42 – Espectro de difração de raios X da superfície da amostra que apresenta quantidade elevada de Nb.	141
Figura 4.43 – Micrografias da superfície das amostras sinterizadas a 1150°C a 400 Pa, durante 1 hora com ânodo polarizado. (a), (b) e (c) tensão de polarização do ânodo indicada na parte superior direita das figuras e análise química realizada por EDX (d) e (e) nas regiões indicadas na Figura (c).	142
Figura 5.1 – Micrografias das amostras nitretadas por plasma (a) SFN540, (b) SPN540, (c) SPCRN540 e (d) SPCRN450.	145
Figura 5.2 – Micrografias das amostras nitretadas por plasma (a) SFN540, (b) SPN540 e (c) SPCRN540, evidenciando a região com precipitados de nitretos (camada de difusão).	146
Figura 5.3 – Espectro de difração de raios X das amostras sem enriquecimento superficial com cromo, nitretadas a 540°C (SFN540 e SPN540).	147
Figura 5.4 - Espectro de difração de raios X da amostra com enriquecimento superficial com cromo nitretada a 450°C (SPCRN450).	148
Figura 5.5 – Perfil de microdureza Vickers na região modificada pela a nitretação.	148

Figura 5.6 – Espectro de difração de raios X da amostra com enriquecimento de cromo nitretada a 540°C (SPCRN540).	149
Figura 5.7 – Exemplos de curvas carga aplicada versus deslocamento do punção para as amostras somente sinterizadas, sem enriquecimento de cromo (a) e sinterizadas com enriquecimento e nitretadas em diferentes temperaturas (b).....	152
Figura 5.8 – Tensões de escoamento (LE) e ruptura (LR) à flexão das amostras.	152
Figura 5.9 – Variação da capacidade de deformação da amostra como um todo e somente na superfície com base no deslocamento do punção correspondente à fratura da amostra e variação da largura da amostra na superfície submetida à tração.	154
Figura 5.10 – Face submetida à tensão trativa da amostra SFSN (a) e SPSN (b).	155
Figura 5.11 – Foto da superfície da amostra fraturada (a) indicando as regiões onde foram realizadas as imagens em MEV da superfície (b) e do interior (c) da amostra SFSN.....	156
Figura 5.12 – Foto da superfície da amostra fraturada (a) indicando as regiões onde foram realizadas as imagens em MEV da superfície (b) e do interior (c) da amostra SPSN.....	157
Figura 5.13 – Seção transversal das amostras fraturadas evidenciando a região onde a trinca se propagou, para a amostra SFSN e SPSN (a) e região onde uma trinca secundária se propagava pelo contorno de grão (b).....	158
Figura 5.14 – Efeito hipotético da triaxilidade de tensões e fragilização dos contornos de grãos no mecanismo de fratura das amostras SFSN (a) e SPSN (b). Os valores numéricos apresentados são somente em caráter ilustrativo.	159
Figura 5.15 – Detalhe da fratura na camada de compostos (a) morfologia da fratura na superfície, logo abaixo da camada de compostos (b) e morfologia da fratura no centro da amostra (c).	161
Figura 5.16 – Fractografias da amostra sinterizada por plasma com enriquecimento superficial de cromo não nitretada (SPCRSN) evidenciando a região próxima à superfície (a) e no centro (b) da amostra.....	161
Figura 5.17 – Fractografias das amostras sinterizadas por plasma com enriquecimento superficial de cromo e nitretadas em diferentes temperaturas. SPCR450 – (a) Superfície, (b) região logo abaixo da camada de compostos e (c) região central. SPCR540 – (d) Superfície (e) região logo abaixo da camada de compostos e (f) região central.....	163
Figura 5.18 – Perda de massa das amostras somente sinterizadas na configuração bloco contra disco para diferentes cargas aplicadas.	166
Figura 5.19 – Imagem obtida no MEV dos fragmentos de desgaste da amostra SFSN submetida ao ensaio de desgaste com carga normal de 50 N (a) e análise química EDX da superfície das partículas (b).	167
Figura 5.20 – Imagem da cratera de desgaste das amostras que apresentaram, relativamente, desgaste moderado (a) e desgaste severo (b). A imagem (b) é uma montagem de imagens obtidas com detector de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE).....	168
Figura 5.21 – Imagem da superfície do contra-corpo obtida em MEV com detector de (a) elétrons secundários (SE) e (b) elétrons retroespalhados (BSE), evidenciando o material transferido, composto principalmente de partículas oxidadas.	169
Figura 5.22 – Espectros de difração de raios X dos fragmentos da amostra que apresentou elevado (a) e baixo (b) valor de desgaste relativo.....	170

Figura 5.23 – Micrografias evidenciando a região próxima à cratera de desgaste das amostras com elevado (a) e baixo (b) valores da taxa de remoção de material.	171
Figura 5.24 – Perfil de microdureza próximo à cratera de desgaste nas amostras que apresentaram desgaste severo e moderado, com força normal aplicada de 50 N.	171
Figura 5.25 – Volume da cratera de desgaste das amostras sinterizadas e nitretadas (a) e variação de massa das mesmas com força normal aplicada de 25 N(b).	172
Figura 5.26 – Micrografia das amostras seccionadas transversalmente, na direção de deslizamento, da amostra SFN540 (a), SPCRN450 (b) e SPCRN540 (c) testadas com carga normal de 25N.	173
Figura 5.27 – Micrografia das amostras seccionadas transversalmente, na direção de deslizamento, da amostra SFN540 (a) e SPCRN540 (c) testadas com carga normal de 50 N.	174

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Demanda norte-americana de pós metálicos em 2001 [5].	23
Tabela 2.2 – Coeficientes de difusão volumétrica (D) em cm^2s^{-1} nas fases ferrita e austenita a 1150°C para átomos de Cr e Fe numa matriz (Fe-Cr com 10%at de Cr) e coeficientes de autodifusão do Fe. Assumido $R=8,314.10^3 \text{ kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ e $T = 1423,15 \text{ K}$.	36
Tabela 3.1 – Composição química do pó de ferro puro DC177 da Höganäs Brasil Ltda.	69
Tabela 3.2 – Composição química dos materiais dos eletrodos, segundo os fabricantes.	74
Tabela 3.3 – Designação das amostras com e sem tratamento de nitretação.	80
Tabela 3.4 – Condições do ensaio de deslizamento a seco.	82
Tabela 4.1 – Média aritmética das porosidades medidas em 8 imagens para as 6 amostras.	97
Tabela 4.2 – Valores de diâmetro equivalente médio para amostras sinterizadas ao forno e em reator de plasma.	100
Tabela 4.3 – Valor da pressão da mistura dos gases correspondentes às diferentes tensões aplicadas ao cátodo. A amostra foi mantida a 1150°C .	116
Tabela 4.4 – Valor do produto “ $p.d$ ” e do fator de proporcionalidade da energia dos íons correspondentes às diferentes tensões aplicadas ao cátodo. A amostra foi mantida a 1150°C .	117
Tabela 4.5 – Valor da pressão aparente, espessura da bainha catódica e livre caminho médio na mistura dos gases correspondentes às diferentes tensões aplicadas ao cátodo. A amostra foi mantida a 1150°C .	119
Tabela 4.6 – Valores de pressão dos gases no reator de plasma e da proporcionalidade da energia de bombardeamento dos íons para t_{on} iguais a 100 e 200 μs e V_{cc} de 400 a 700 V.	123
Tabela 4.7 – Variação percentual de massa em relação à quantidade de estearato de zinco adicionada aos compactados, utilizando-se pó de ferro com 2 e 24 meses de armazenamento.	138
Tabela 5.1 – Valores medidos de dureza e microdureza Vickers das amostras não nitretadas.	144
Tabela 5.2 – Resumo dos resultados obtidos com os ensaios de flexão.	163
Tabela 5.3 – Resumo dos resultados obtidos com os ensaios de desgaste.	176

RESUMO

A metalurgia do pó (MP) por seu potencial estratégico vem sendo foco de uma série de estudos científicos. Dentre as várias etapas do processamento de materiais a partir do pó, a sinterização é de fundamental importância no desenvolvimento tecnológico deste processo de fabricação. Neste caso, a introdução de elementos de liga nas peças sinterizadas pode produzir uma série de efeitos benéficos à sinterização, bem como às propriedades das peças produzidas. Este trabalho apresenta um estudo do enriquecimento de cromo na superfície da amostra durante a sinterização com descarga luminescente anormal na configuração ânodo-cátodo confinado com cátodo contendo este elemento de liga. Para efeitos comparativos foi também realizada a sinterização em forno e por plasma, nas mesmas condições, mas sem enriquecimento. Com a finalidade de avaliar o efeito das diferentes condições no processo de sinterização com enriquecimento simultâneo de cromo foram variados parâmetros da descarga e do processamento: energia de bombardeamento iônico, tempo de pulso ligado da fonte de tensão, tipo de cátodo, temperatura e tempo no patamar de sinterização. Algumas amostras sinterizadas ao forno, ao plasma com enriquecimento de cromo e ao plasma sem enriquecimento foram posteriormente nitretadas. Foram realizadas análises do efeito deste enriquecimento nas características metalúrgicas e nas propriedades mecânicas das amostras sinterizadas e sinterizadas/nitretadas. Os resultados mostram que o enriquecimento de cromo ativou a sinterização na região superficial da amostra devido à estabilização da fase α do ferro na temperatura de processamento. Ensaio de flexão mostraram que o tratamento de nitretação nas amostras sinterizadas não produziu aumento na resistência ao escoamento nem na resistência à fratura destes materiais. Já os ensaios de desgaste mostraram que amostras nitretadas sofreram remoção de material uma ordem de grandeza menor que aquelas não nitretadas. No caso particular da amostra enriquecida com cromo, nitretada a 540°C e submetida a deslizamento a seco com aplicação de carga normal de 25 N, não foi observado desgaste nem perda da integridade da camada de compostos. Este trabalho mostrou que é possível enriquecer a superfície de compactados ferrosos durante a sinterização usando descarga luminescente anormal na configuração ânodo-cátodo confinado.

ABSTRACT

Due to its strategic potential, powder metallurgy has been the focus of many scientific studies. Among many production stages involved in powder metallurgy, sintering has an essential importance in the technological development of this fabrication process. In this case, the introduction of alloying elements in the sintered parts could produce many beneficial effects to the sintering process, as well as to the component properties. This work presents a study of the chromium enrichment of the sample's surface during the sintering process by applying abnormal glow discharge with confined anode-cathode configuration using chromium-containing material as the cathode of the discharge. For comparison purposes, sintering was also carried out using the same processing conditions, however, without chromium enrichment. In order to evaluate the effect of the different processing conditions on the sintering with simultaneous chromium enrichment, both discharge and processing parameters were varied: ionic bombardment energy, time switched on of the power supply, cathode material, temperature and time at the sintering temperature. A set of samples sintered in furnace, in plasma with chromium enrichment and in plasma without enrichment were subsequently nitrided. Analyses of the effect of this enrichment on the metallurgic characteristics and on the mechanical properties of the samples sintered and sintered/nitrided were carried out. The results show that the chromium enrichment enhanced sintering in the enriched region as a consequence of α -iron phase stabilization at the processing temperature. Results of three-point bending tests showed that the nitriding treatment on the sintered samples did not increase either yield or rupture strength. Wear tests showed that the wear rate of nitrided samples was one order of magnitude lower than that of non-nitrided ones. In the special case of the chromium enriched sample nitrided at 540°C subjected to dry sliding test with applied normal force of 25 N, no wear nor compound layer fragmentation was observed. This work shows that it is possible to enrich the surface of ferrous compacted parts using abnormal glow discharge with confined anode cathode configuration.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A fabricação de componentes por metalurgia do pó é um processo conhecido há centenas de anos. O estudo desta tecnologia vem apresentando um acentuado aumento nas últimas décadas devido ao seu elevado potencial estratégico de fabricação de peças de pequeno porte, tendo a indústria automobilística como responsável por grande parte de sua utilização. Este crescente interesse pela metalurgia do pó é função de sua produção econômica em série e a vantagem de se poder obter peças acabadas muitas vezes sem a necessidade de operações de usinagem posteriores. Neste sentido novas tecnologias estão sendo desenvolvidas e empregadas com o objetivo de melhorar a produtividade e/ou a qualidade dos componentes produzidos por esta técnica [1].

A quantidade de poros presente no material sinterizado e o tamanho dos mesmos possui uma grande influência sobre suas propriedades. Componentes sinterizados são normalmente mais susceptíveis ao desgaste, corrosão e fadiga do que os materiais fabricados por fundição, conformação ou usinagem [1],[2]. Geralmente estes componentes são usados em situações de deslizamento relativo onde a presença de porosidade provoca a redução intrínseca da resistência e, em consequência, da capacidade de carga. Além disso, esta porosidade pode ainda afetar os mecanismos de desgaste atuantes na superfície das peças sinterizadas. Somente em alguns casos certa quantidade de poros no material pode ser benéfica ou ainda requerida, dependendo do tipo de aplicação do componente.

Técnicas alternativas de sinterização vêm sendo estudadas visando obter componentes com desempenho superior. A adição controlada de elementos de liga ao componente principal da mistura é um dos meios mais utilizados para se atingir a qualidade estrutural desejada. No caso dos aços os elementos químicos de adição mais importantes são: C, Cu, Ni, P, Al, Cr, W, Co, Mo, entre outros. Um dos métodos mais utilizados para a adição de cromo aos compactados ocorre através da utilização de pós portadores de liga. Neste caso o cromo é adicionado em todo o volume do componente. Além disso, devido às características intrínsecas ao método, o cromo se encontra em solução distribuído não homogeneamente,

podendo interferir negativamente na resistência à corrosão e formação da camada de nitretos. Tratamentos efetuados após a sinterização vêm obtendo sucesso quanto à melhoria da resistência ao desgaste.

Um processo alternativo para a sinterização de componentes metálicos, desenvolvido recentemente no LabMat-UFSC [3], faz uso de descargas elétricas. Trabalhos já foram desenvolvidos e estão sendo realizados envolvendo a sinterização de ferro puro em diferentes configurações do plasma. O processamento de materiais através destas descargas elétricas apresenta vantagens sobre o método tradicional em fornos de aquecimento resistivo, como: atmosferas mais puras, formação de radicais que auxiliam na redução de eventuais óxidos, quebra de moléculas orgânicas, economia de energia pelo aquecimento localizado, baixa emissão de poluentes na atmosfera, possibilidade da utilização da pulverização catódica para o enriquecimento superficial.

Nesta pesquisa foi utilizada a descarga luminescente anormal, não somente para sinterizar compactados de ferro puro, mas também para, simultaneamente, promover o enriquecimento superficial destes com cromo. O cromo, além de aumentar a resistência à corrosão do sinterizado, é um elemento químico que favorece a formação de nitretos relativamente duros quando submetido ao tratamento de nitretação. Com este processo pode-se ter cromo presente somente na superfície, região onde o componente é solicitado às condições ambientais e de deslizamento relativo. Além disso, o cromo se encontra homogeneamente distribuído na região enriquecida.

De forma geral, este trabalho contribuirá com informações sobre a viabilidade de se promover a sinterização com enriquecimento superficial simultâneo de cromo utilizando a configuração ânodo-cátodo confinado com a descarga elétrica em regime anormal. Dentro deste objetivo faz-se necessário o estudo da influência dos parâmetros de processamento e da descarga elétrica na sinterização e no enriquecimento superficial com cromo. A caracterização microestrutural, tribológica e de propriedades mecânicas se faz necessária para avaliar adequadamente este método de sinterização.

Com base nestes objetivos foram realizados os seguintes estudos:

- Sinterização de ferro puro sem enriquecimento superficial realizado em forno de aquecimento resistivo e em reator de plasma. Este estudo visa principalmente analisar as modificações microestruturais produzidas pela sinterização em descarga luminescente anormal sem, no entanto levar em consideração o efeito da deposição de um elemento de liga na superfície das amostras. Neste caso, foi realizado uma análise cuidadosa da porosidade superficial e interna, bem como

- das dimensões dos grãos;
- Estudo dos aspectos metalúrgicos devido à adição de cromo na superfície das compactados de ferro durante o processo de sinterização em descarga luminescente anormal;
 - Estudo da influência dos parâmetros de processamento e da descarga elétrica no comportamento da região enriquecida com cromo. Os parâmetros estudados foram: tempo no patamar de sinterização, energia de bombardeamento iônico, tempo de pulso ligado da fonte e temperatura de sinterização. Alguns problemas observados referentes ao processo de enriquecimento superficial durante a sinterização também foram abordados.
 - Estudo da influência da nitretação das amostras sinterizadas e enriquecidas com cromo em algumas das propriedades mecânicas e tribológicas.

A apresentação da tese segue a seqüência tradicional, apresentando no Capítulo 2 uma revisão bibliográfica do assunto a ser explorado. Esta revisão aborda sucintamente os principais aspectos da metalurgia do pó, enfocando detalhes importantes da adição e difusão de elementos de liga, especialmente para o caso do cromo. Aspectos de descargas elétricas pouco ionizadas, destacando suas principais características e possíveis aplicações serão estudadas. O comportamento mecânico e tribológico dos materiais sinterizados são também abordados neste capítulo. No Capítulo 3 é apresentada uma descrição dos materiais, procedimento experimental e da metodologia utilizada na pesquisa. A apresentação e discussão dos resultados é realizada em dois capítulos. No Capítulo 4 são apresentados os resultados referentes à sinterização com e sem enriquecimento superficial de cromo. No Capítulo 5 é realizada a caracterização mecânica e tribológica das amostras somente sinterizadas e daquelas sinterizadas/nitretadas. Finalmente, as conclusões, sugestões e referências bibliográficas são enumeradas no fim do trabalho.

CAPITULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FUNDAMENTOS DA METALURGIA DO PÓ

Nesta seção será apresentada uma sucinta fundamentação da metalurgia do pó (MP), enfatizando a importância da metalurgia do pó ferrosa (MPF) no cenário atual da fabricação de componentes de pequeno porte. Dentre as etapas de processamento, a sinterização terá um destaque especial, onde serão discutidos aspectos metalúrgicos desta etapa, incluindo uma breve explanação do efeito da adição de alguns elementos de liga, em especial o cromo, a uma matriz ferrosa. Além disso, serão também apresentadas resumidamente as características principais de algumas técnicas alternativas de sinterização que vêm sendo desenvolvidas nos últimos anos.

2.1.1 INTRODUÇÃO

A Metalurgia do Pó, segundo German [1], é uma técnica conhecida há mais de 5000 anos. Nesta época, tanto os egípcios quanto os incas já produziam utensílios a partir do pó de ferro e ouro, respectivamente. Outro exemplo mais recente da utilização da metalurgia do pó é a Coluna de Delhi na Índia, datada de 300 d.C., confeccionada a partir de, aproximadamente, 6,5 ton de pó de ferro reduzido. A metalurgia do pó se tornou um processamento importante no início do século XVII quando foram produzidos componentes a partir do pó de platina e moedas a partir do pó de cobre, prata e chumbo. O interesse por esta técnica teve uma grande expansão no século XX produzindo-se uma infinidade de componentes como: filamentos de lâmpada de tungstênio, mancais porosos de bronze, contadores elétricos, metais refratários e suas ligas (Nb, W, Mo, Zr, Ti e Re). Esta técnica passou a ser utilizada na indústria com o propósito de minimizar custos, aumentar produtividade, e/ou obter características somente possíveis a partir dela. Este método de processar materiais consiste basicamente no aquecimento de uma massa de pós, compactados

a uma dada pressão e com geometria específica, a uma temperatura abaixo do ponto de fusão do componente principal da liga. Com o uso desta técnica, é possível obter as propriedades físicas, químicas e mecânicas desejadas, tendo-se, desta forma, considerável economia de energia quando comparado a outros processos de fabricação, como por exemplo, a fundição [4].

A vantagem principal da metalurgia do pó é a possibilidade de obtenção do componente na geometria, dimensões e microestrutura já no estado final desejado. Este processamento segue uma rota básica: produção e escolha criteriosa dos pós a serem utilizados, mistura destes com um lubrificante, posterior moldagem na forma desejada e sinterização. Processamentos e variáveis podem ser introduzidas, substituídas ou suprimidas desta rota básica a fim de se obter componentes com melhores performances [1].

2.1.2 METALURGIA DO PÓ FERROSA

A metalurgia do pó ferrosa (MPF) pode ser considerada como um dos mais importantes ramos da metalurgia do pó, pois o ferro e suas ligas são materiais extensamente aplicados na indústria. Este fato é evidenciado com os valores de demanda de pós metálicos nos Estados Unidos durante o ano de 2001 (Tabela 2.1), onde a MPF corresponde a mais de 87% da demanda total de pós metálicos produzidos neste período [5].

O crescimento da MPF nas últimas três décadas foi impulsionado pela possibilidade de redução de custos na obtenção de componentes quando comparada aos processos de usinagem, fundição, forjamento e outros. Avanços no desenvolvimento de novas ligas, fabricação de pós, ligantes, lubrificantes e métodos de produção foram decisivos na condição atual em que se encontra a MPF [6].

Tabela 2.1 – Demanda norte-americana de pós metálicos em 2001 [5].

Material do pó	Demanda (ton)	Demanda relativa (%)
Ferro e aço	350 602	87,8
Aços inoxidáveis	7 262	1,8
Cobre e suas ligas	18 839	4,7
Alumínio	4 539	1,1
Molibdênio	2 043	0,5
Tungstênio	1 589	0,4
Carbeto de tungstênio	5 265	1,3
Níquel	8 306	2,1
Estanho	672	0,2
Total	399 117	100,0

Atualmente os maiores usuários desta técnica vêm sendo a indústria automobilística, abrangendo uma vasta gama de aplicações, principalmente em componentes que constituem o motor, transmissão e chassis [7]. Os automóveis produzidos na América do Norte em 2003 contêm mais de 18 kg [8] de componentes produzidos por MPF enquanto que na Europa e Japão, estima-se que este valor gire em torno de 8 kg [9]. Apesar dos valores apresentados parecerem modestos o número de peças produzidas é consideravelmente grande, pois se tratam de componentes pequenos e relativamente leves.

Segundo Kasouf et al. [10], além da indústria de automóveis, que abrange 70,0% das aplicações da M/P, existem outros campos de aplicação que a utilizam, como por exemplo, para a fabricação de ferramentas e equipamentos esportivos (16,0%), aparelhos domésticos (3,2%), “hardware” (1,3%), equipamentos industriais (3,2%), materiais para escritório (1,3%) e outros (5,0%).

A Figura 2.1a mostra a evolução da quantidade de componentes, em quilogramas, produzidos pela MP nos Estados Unidos aplicados a veículos familiares [8], [11]. Nos últimos anos (entre 1997 e 2003) nota-se um crescimento quase que linear de 3 a 4% ao ano, aproximadamente. Mantendo-se este ritmo de crescimento anual pode-se estimar que em 2010 a quantidade de produtos da MP nos automóveis americanos represente em torno de 23 kg de sua massa total. A Figura 2.1b mostra a evolução da demanda Norte-Americana de pós de ferro nas últimas décadas [5], [9], [12].

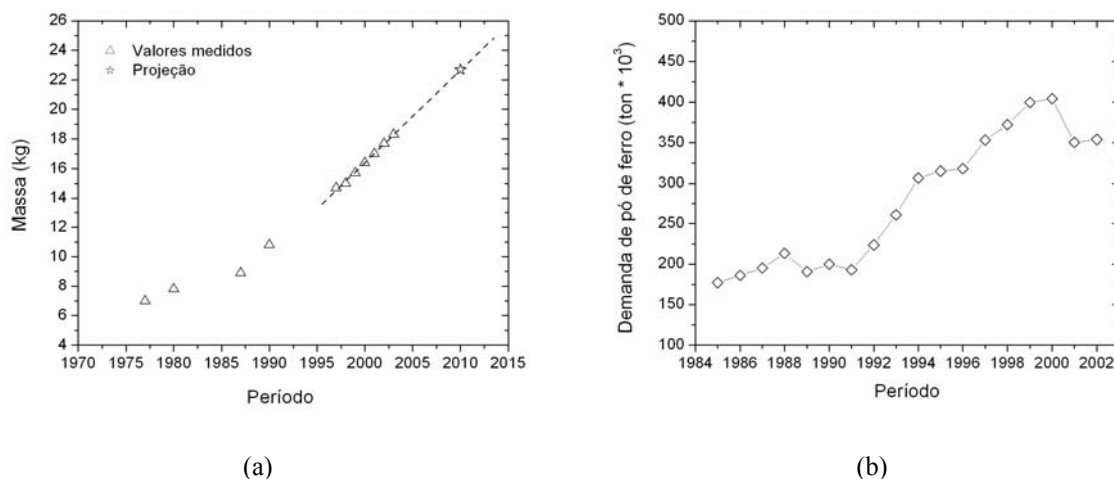


Figura 2.1 – Evolução da utilização de componentes da MP em automóveis Norte-Americanos (a) [8], [11] e evolução da demanda Norte-Americana de pós de ferro nas últimas décadas (b) [5], [9], [12].

É possível notar que nos anos 90 houve um contínuo aumento nas vendas de pós metálicos. Entretanto, em 2001 ocorreu uma significativa retração (13,2%) na demanda deste

produto, quando comparado ao recorde de produção observado em 2000. Esta redução foi resultado do declínio na fabricação de automóveis e da recessão econômica ocorrida nos Estados Unidos, neste período. Contudo, a indústria da MP suportou bem a recessão e no momento se observa um crescimento discreto, porém sustentável [13]. Dentre as aplicações da MP em maior crescimento na atualidade, pode-se citar: bielas de pós forjados e sinterizados, flanges do sistema de exaustão em aço inoxidável sinterizado, sistema de válvulas variáveis do motor (VVT), suporte de engrenagens planetárias da caixa de transmissão automática [13].

Os materiais produzidos pela MP apresentam características microestruturais que podem ser consideradas positivas ou negativas dependendo do tipo de aplicação e condições em que os mesmos estão submetidos. A porosidade, por exemplo, característica intrínseca à maioria dos produtos produzidos por metalurgia do pó, influencia marcadamente as suas propriedades. Em alguns casos a porosidade é desejada, como por exemplo, na confecção de filtros ou mancais auto-lubrificantes [1]. Também, uma certa quantidade de poros com geometria específica pode ser positivo para a resistência à fadiga reduzindo o efeito de propagação de trincas [14]. No entanto, para a maioria das aplicações industriais a porosidade é geralmente classificada como defeito. Neste sentido, os estudos realizados para o desenvolvimento da MPF buscam principalmente atingir um material sinterizado com densidade próxima da teórica [6]. Avanços na utilização e otimização de elementos de liga adicionados ao pó de ferro, bem como a forma com que estes são adicionados, representam uma parte significativa na melhoria das propriedades dos componentes sinterizados. A obtenção de características microestruturais convenientes à aplicação bem como a ativação do processamento de sinterização são exemplos de aperfeiçoamentos bem sucedidos obtidos com a adição de elementos de liga. [1], [6], [7], [12], [15].

2.1.3 ETAPAS BÁSICAS DA METALURGIA DO PÓ

Para a obtenção dos produtos da MP, segundo German [1], as etapas básicas do processamento são:

- produção dos pós;
- escolha e mistura dos pós;
- compactação/moldagem dos pós;
- sinterização do compactado.

Após a sinterização os componentes podem se encontrar já com as características

desejadas para a sua utilização. No entanto, dependendo das propriedades requeridas estes podem ainda ser submetidos a processamentos posteriores à sinterização, como por exemplo, forjamento, calibração ou tratamentos térmicos e/ou termoquímicos como têmpera, ferroxidação, cementação, nitretação e carbonitretação.

2.1.3.1 Produção dos pós

Existem basicamente três categorias básicas de fabricação de pós, sendo elas baseadas em métodos mecânicos (atomização de metal fundido e quebra e moagem) métodos químicos (reações de redução) e métodos eletrolíticos (deposição eletrolítica). O processamento dependerá principalmente da composição química do pó a ser obtido. Além disso, existem outras características importantes que irão definir a rota a ser utilizada. Destas características pode-se citar: a forma do pó, área superficial e demais propriedades a elas relacionadas, como escoabilidade, densidade aparente e compressibilidade. Estas três últimas características são fundamentais, pois se tratam de parâmetros de controle do produto final no processamento de materiais a partir do pó [4], [14], [16].

2.1.3.2 Escolha e mistura dos pós

O interesse em obter pós com variadas características está relacionado ao estado do componente compactado antes da sinterização. Tendo-se pós com distribuição de tamanho de partícula, forma, superfície específica livre e escoabilidade adequadas, pode-se obter um compactado com propriedades otimizadas a fim de se ter o componente final (após sinterização) com as características requeridas, consumindo o mínimo de energia [14].

A mistura dos diversos pós escolhidos deve ser realizada juntamente com um lubrificante sólido em concentrações que variam frequentemente, entre 0,5 a 1,5% em peso. Apesar da lubrificação das paredes da matriz ser mais eficiente, esta não é muito utilizada devido a sua difícil incorporação na indústria. Pós de estearato baseados em Al, Zn, Li, Mg ou Ca são os mais utilizados para fabricação de componentes a partir de pós metálicos. Dentre estes, o lubrificante mais comumente usado é o estearato de zinco, consistindo numa cadeia molecular relativamente curta $(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COO})_2\text{Zn}$, derivada de gordura animal [1].

2.1.3.3 Compactação/moldagem dos pós

A etapa de compactação é responsável por dar forma ao volume de pó. Nesta etapa o componente é obtido nas dimensões próximo as das finais e com resistência mecânica suficiente para que este não perca sua identidade durante o manuseio. A etapa de moldagem, para pós metálicos, é de fundamental importância dentro do processo como um todo, pois nela se obtém praticamente toda a densificação do componente. Esta etapa é realizada com a aplicação de carga mecânica em matrizes rígidas. Os processos usualmente empregados são: compactação unidirecional (de simples ou dupla ação), compactação isostática, laminação de pós, extrusão e moldagem por injeção [16].

A compactação unidirecional em matriz é usada com maior frequência. O emprego de matriz de ação dupla visa minimizar os gradientes de densidade reduzindo assim a heterogeneidade da retração do componente durante a etapa de sinterização. Entretanto, no processo de compactação a frio sempre haverá gradientes de densidades. Este problema pode ser minimizado utilizando-se o processo de moldagem por injeção (MPI). Neste processo os pós metálicos são misturados aos ligantes e lubrificantes obtendo-se uma massa viscosa passível de ser injetada num molde produzindo-se, desta forma, um componente densificado com maior homogeneidade [1].

2.1.3.4 Sinterização

Segundo Thümmeler e Oberacker [16] "...a sinterização é entendida como sendo o transporte de matéria, ativado termicamente, em uma massa de pós ou um compactado poroso, resultando na diminuição da superfície específica livre pelo crescimento de contatos entre as partículas, redução do volume e alteração da geometria dos poros".

A sinterização é, portanto, a etapa onde os pós compactados adquirem resistência mecânica através da formação de contatos entre as partículas, no sentido de se obter a continuidade de matéria [15]. No entanto, antes da sinterização dos pós propriamente dita, é necessário remover o lubrificante (ou ligante) a eles adicionados no estágio anterior ao de compactação. O processamento de remoção utilizado mais frequentemente é por via térmica executado, geralmente, no mesmo ciclo de sinterização, num patamar de temperatura em torno de 500°C durante 30 min, para o caso do estearato de zinco [17].

A força motriz para que ocorra a sinterização é a diminuição da energia livre do sistema ($\Delta G < 0$). Este processo pode ocorrer através da redução dos defeitos cristalinos fora do equilíbrio, diminuição de heterogeneidades em sistemas multicomponentes e de superfície

livre específica proveniente do crescimento dos contatos entre as partículas gerando continuidade de matéria, diminuição do volume e arredondamento dos poros [16].

A sinterização pode ser dividida em três estágios principais, conforme a Figura 2.2 [15],[16],[14]:

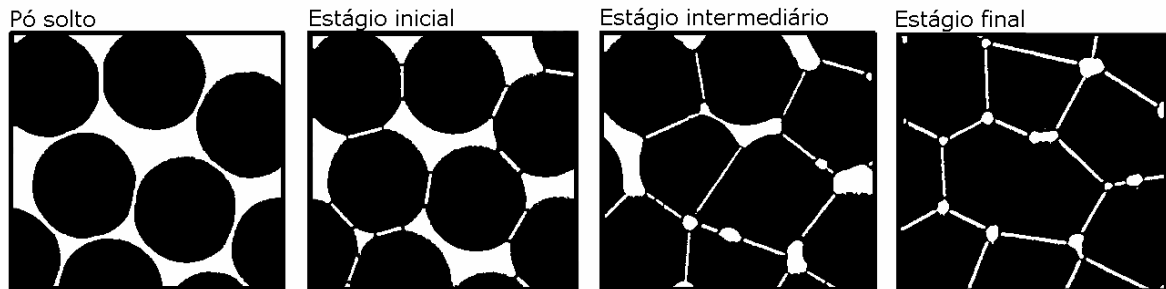


Figura 2.2 – Estágios principais do processo de sinterização [15].

- Estágio Inicial – Os contatos entre as partículas formam ligações, ou seja, a matéria se torna contínua na região dos contatos, mantendo-se a identidade das mesmas. Neste estágio não ocorre significativa movimentação de partículas;
- Estágio Intermediário – Com o crescimento da relação raio do “neck”/ raio da partícula (x/R), estas perdem gradativamente sua identidade. Este estágio é caracterizado pela densificação, e crescimento de grãos, apresentando a ocorrência da maior parte da retração;
- Estágio Final - Ocorre o isolamento e arredondamento dos poros. Se os poros contiverem gases insolúveis no metal de base, não será possível atingir a densificação total, no entanto, se os poros forem vazios ou nestes existir gases solúveis ao metal de base a densificação total poderá ocorrer.

A equação de Laplace descreve a tensão (σ) associada com a curvatura das superfícies (Eq. 2.1). Para o caso particular de duas esferas com raios positivos (partículas) tem-se tensões trativas na região dos contatos entre as partículas (Eq. 2.2) ou no caso das superfícies côncavas dos poros (Eq. 2.3):

$$\sigma = \gamma [(x)^{-1} - (p)^{-1}] \quad \text{Eq. (2.1)}$$

$$\sigma_T = \gamma (p)^{-1} \quad (\text{para } x \gg p) \quad \text{Eq. (2.2)}$$

$$\sigma_C = 2.\gamma (r)^{-1} \quad \text{Eq. (2.3)}$$

Onde σ_T e σ_C são as tensões de Laplace trativas (para partículas) e compressivas (para poros), respectivamente, γ é a energia da superfície, x é o raio do “neck”, p é o raio do perfil circular do “neck” e r o raio do poro.

Superfícies côncavas nos contatos entre as partículas (com raio p) são submetidas a tensões de tração (σ_T) sofrendo escoamento plástico ao atingir a tensão crítica do material, produzindo o crescimento do contato. Os poros são submetidos à compressão (σ_C) tendendo a promover o fechamento dos mesmos. Estes efeitos são sumarizados na Figura 2.3a e 2.3c.

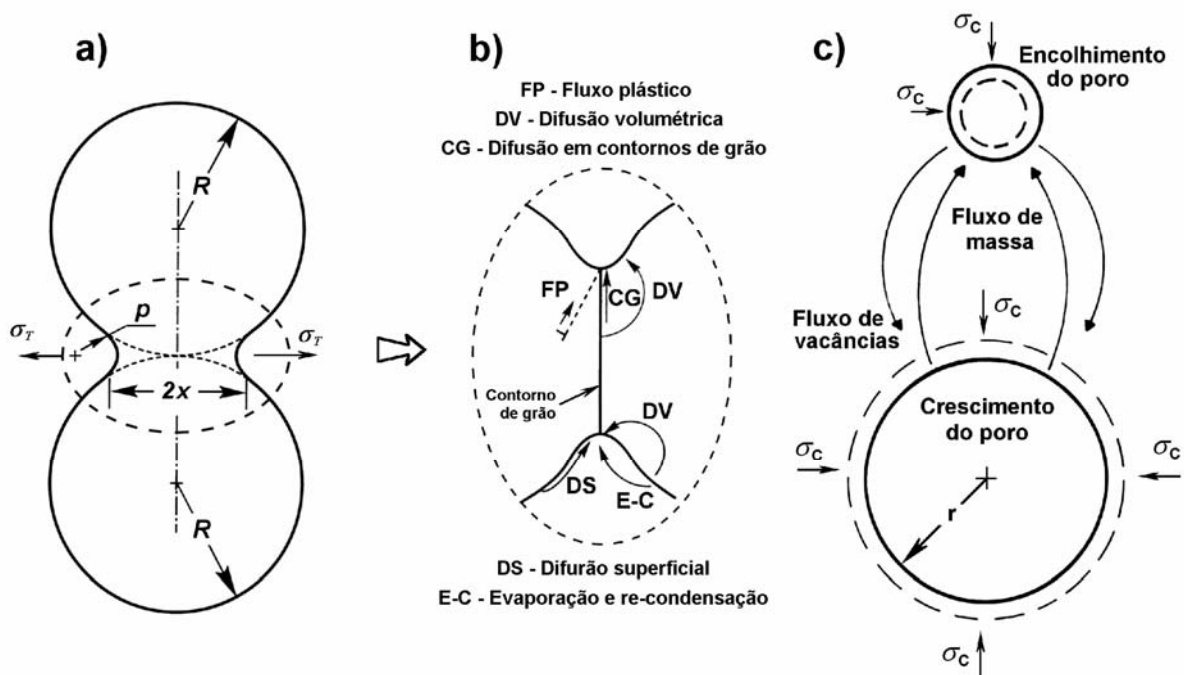


Figura 2.3 – Tensões de Laplace trativas na interface entre as partículas (a), modos de difusão na região próxima ao “neck” (b) e tensões de Laplace e fluxo de vacâncias entre poros de diferentes dimensões (c), adaptado de German [15].

A sinterização ocorre, fundamentalmente, através de transporte de massa. Este mecanismo pode ser dividido em transporte de átomos ou íons individuais (difusão superficial, difusão volumétrica via vacâncias e intersticiais, difusão em contorno de grão, evaporação e recondensação) e em transporte coletivo (fluxo plástico, fluxo viscoso, deslizamento de contorno de grão, rotação de partículas).

A quantidade de vacâncias em equilíbrio próximo às superfícies varia conforme a curvatura da mesma. O material próximo à superfície com maior curvatura possui densidade de vacâncias menor que aquele com menor curvatura. Se, por exemplo, uma mesma superfície apresentar curvatura positiva (convexa) e negativa (côncava) existirá então um gradiente de densidades de vacâncias [16]. Este gradiente faz com que as vacâncias se difundam da região

mais concentrada para a menos concentrada. Como a auto-difusão de átomos ocorre, com maior probabilidade, através da movimentação por vacâncias, os átomos fluem no sentido inverso das mesmas. Desta forma é observada a difusão de átomos da superfície com maior curvatura para aquela com curvatura menor. O mesmo efeito é observado para as pressões de vapor próximo a superfície, sendo esta pressão maior quanto maior a curvatura da mesma. Assim tem-se maior probabilidade de evaporação em curvaturas maiores e de re-condensação para curvaturas menores [15]. Este mecanismo é ilustrado na Figura 2.3b, no processo de crescimento dos contatos entre as partículas e na Figura 2.3c, no coalescimento dos poros maiores (com menor curvatura) em detrimento dos menores (maior curvatura).

Outro fator de primordial importância na sinterização é a atmosfera na qual estão submetidos os componentes durante o processo. As atmosferas comumente utilizadas são: ar atmosférico, gás inerte, hidrogênio, amônia dissociada, nitrogênio, gás natural (metano), e vácuo. Para todas estas atmosferas observa-se um ponto fundamental que é a pressão parcial dos reagentes e os produtos em equilíbrio na temperatura de sinterização [15]. Atenção especial deve ser tomada com relação às pressões parciais dos componentes do sistema na sinterização, pois estas estão diretamente relacionadas com os potenciais químicos destes componentes. Se o potencial químico de um componente sai do equilíbrio este tenderá a se ajustar provocando, desta maneira, alteração nas propriedades químicas dos componentes do sistema, como por exemplo, oxidação, redução, carbonetação ou descarbonetação. Pode-se prever este tipo de comportamento (oxidação-redução / carbonetação-descarbonetação / nitreção-não nitreção) através do diagrama de Ellingham, controlando-se assim a pressão parcial dos componentes em questão, obtendo-se o estado final desejado do sinterizado [18].

2.1.4 TÉCNICAS ALTERNATIVAS DE SINTERIZAÇÃO

Diversas técnicas de sinterização estão sendo desenvolvidas com a finalidade de promover a otimização do processo, ou até mesmo, possibilitar o processamento de materiais de difícil consolidação, como Al, WC, e outros. Dentre as mais importantes podemos citar a sinterização ativada (*plasma activated sintering* - PAS e *spark plasma system* - SPS), sinterização em microondas, sinterização com laser seletivo e sinterização em descarga luminescente anormal. Esta última técnica será utilizada no presente estudo e por este motivo será descrita em detalhes na seção seguinte.

2.1.4.1 Sinterização ativada PAS/SPS

Uma técnica de sinterização bastante utilizada nos EUA e países do oriente é a sinterização ativada (PAS e SPS). Este processo foi desenvolvido no início dos anos 60 e pouco estudado até que sua patente fosse expirada, nos anos 80 [19]. Neste tipo de processamento a massa de pós é compactada numa matriz de grafite a uma determinada pressão, conforme a Figura 2.4.

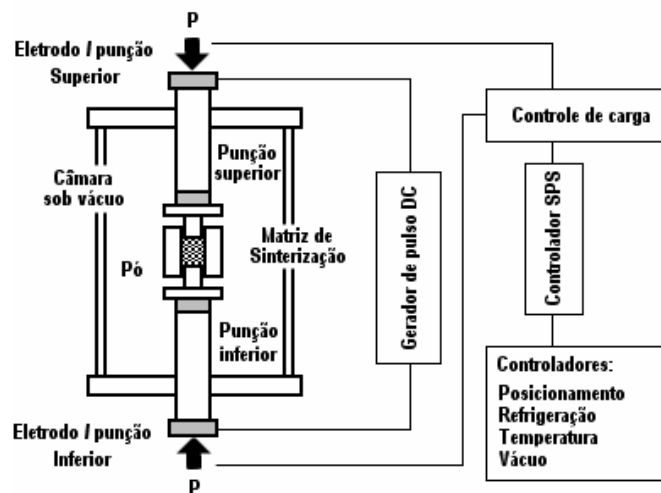


Figura 2.4 – Desenho esquemático do equipamento de sinterização ativada PAS/SPS (adaptado de Fujiki [23]).

A sinterização é então produzida por uma corrente elétrica aplicada às paredes da matriz e também transmitida à peça a ser produzida. O aquecimento da matriz é gerado por efeito joule devido ao fluxo desta corrente. O calor gerado é então transmitido à massa de pós compactados em seu interior. Paralelamente, a corrente elétrica que flui através do pó, produz descargas elétricas nas regiões de contato e nos espaços vazios [20]. Estas descargas, juntamente com o calor proveniente da matriz e a pressão mecânica fazem com que ocorra a rápida consolidação dos pós produzindo a peça acabada. Além disso, a sinterização ativada é extremamente eficiente na quebra de óxidos e impurezas da superfície dos pós [21]. Entretanto, os efetivos mecanismos de sinterização deste processo ainda não estão claros, necessitando de estudos mais aprofundados no intuito de elucidá-los [22].

2.1.4.2 Sinterização em microondas

A utilização da energia proveniente das microondas foi desenvolvida

primeiramente para as comunicações e algumas áreas de processamento tais como preparo de alimentos, descongelamento e cura de produtos derivados da madeira e borracha [24]. Nas últimas duas décadas o aquecimento por micro-ondas tem sido empregado como uma técnica em potencial para a sinterização de uma variedade de materiais cerâmicos e compósitos [25]. Os componentes a serem fabricados são posicionados num campo com microondas, absorvendo energia eletromagnética e convertendo-a em calor promovendo o aquecimento volumétrico, conforme Figura 2.5 [26].

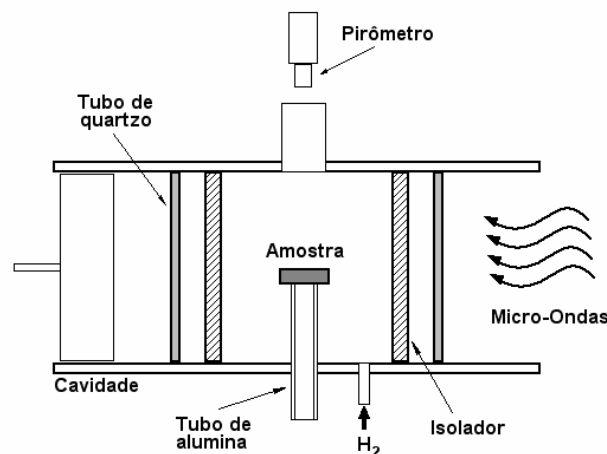


Figura 2.5 – Esquema do aparato de sinterização de Al_2O_3 utilizando micro-ondas (modificado de Cheng et al [26]).

Como resultado, este processamento oferece diversas vantagens: o aquecimento rápido, uniforme e precisamente controlado, tempo de processamento mais curto, utilização da energia com maior eficiência e melhoria das propriedades dos materiais e suas performances [21],[26],[27],[28]. Segundo Cheng et al. [25] a principal limitação deste processo é a dificuldade de implementação na indústria para operação em escala. A utilização de uma cavidade de micro-ondas relativamente grande causaria uma distribuição não homogênea de energia, levando ao aquecimento não uniforme e, conseqüentemente, à prováveis falhas nos componentes sinterizados.

2.1.4.3 Sinterização a laser

Uma outra técnica alternativa de sinterização utiliza laser como fonte de aquecimento e vem sendo implementada desde 1995 na indústria de prototipagem rápida [29]. A sinterização é realizada atingindo-se temperaturas acima do ponto de fusão do material. A peça é produzida diretamente a partir de dados provenientes de um desenho tridimensional,

produzido em CAD (*computer aided design*). A construção da peça é realizada em um tanque contendo o pó sobre uma base móvel onde um feixe de laser varre a superfície do pó conforme o projeto desenvolvido em CAD, conforme a Figura 2.6.

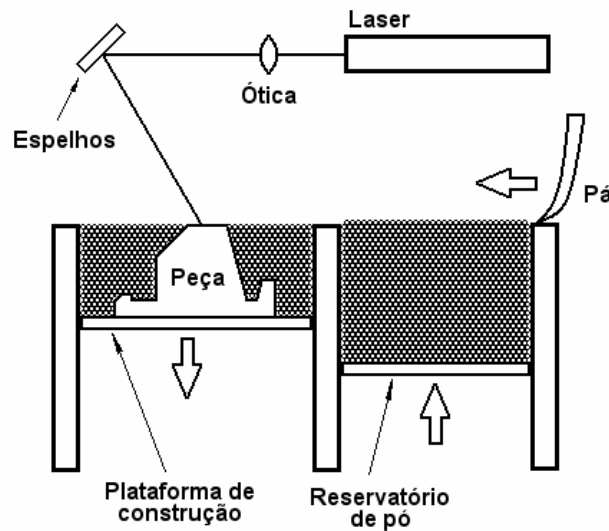


Figura 2.6 – Desenho esquemático de um sistema de sinterização a laser [29].

O aquecimento localizado de um pequeno volume de pó, gerado pela incidência do laser, produz a fusão das partículas promovendo sua união com a região fundida previamente e já solidificada. Após a formação da primeira camada, a plataforma de construção se desloca para baixo e uma nova camada de pó é adicionada sobre a semi-peça sinterizada, com o auxílio de uma pá, permitindo que esta nova camada possa ser processada e assim sucessivamente até que o componente seja sinterizado por completo [30].

2.1.5 ELEMENTOS DE LIGA NA SINTERIZAÇÃO DE MATERIAIS DA MPF

A adição controlada de elementos de liga ao componente principal da mistura é um dos meios mais utilizados para se atingir a qualidade desejada aos componentes da MPF. Os elementos de liga usualmente adicionados ao pó de ferro são: C, Cu, Ni, P, Al, Cr, W, Co, Mo, entre outros [1]. A adição dos elementos de liga é realizada com a utilização de pós elementares, pré-ligados ou portadores. Nem sempre é possível utilizar pós elementares, devido a problemas com estabilidade do elemento químico e formação de fases indesejáveis (sólidas ou líquidas) quando da homogeneização. O emprego de pós pré-ligados é dificultada devido à redução da capacidade de densificação da mistura durante a compactação em

conseqüência da menor ductilidade do pó. Assim sendo, os portadores de liga são usados no intuito de minimizar os problemas citados [4], [14].

A homogeneização dos elementos de liga durante a sinterização é um dos aspectos fundamentais neste processo, pois o controle microestrutural está intimamente relacionado com este fenômeno. A cinética de homogeneização é controlada pela difusão dos elementos de liga na matriz. A difusão de massa no estado sólido pode ocorrer de duas maneiras: difusão intersticial ou substitucional. De um modo geral, pode-se dizer que os átomos se difundem intersticiamente quando apresentam raio atômico com dimensão da ordem de grandeza dos interstícios entre os átomos da matriz. Caso os diferentes átomos tenham dimensões da mesma ordem de grandeza, a difusão ocorrerá substitucionalmente. Os mecanismos de difusão podem ser agrupados, a princípio, em duas classes: difusão individual de átomos (difusão intersticial ou substitucional por lacunas) e difusão que envolve movimento cooperativo de dois ou mais átomos (difusão substitucional com mecanismo de troca direta de átomos ou mecanismo do anel de Zener para difusão) [31].

Um dos efeitos importantes da adição de elementos de liga é o endurecimento da matriz devido à presença destes em solução sólida, formação de precipitados cerâmicos ou intermetálicos, entre outros. Porém, um aspecto não menos relevante da adição de elementos de liga na MPF é o controle da formação das fases alotrópicas do ferro (ferrita- α , austenita- γ e ferrita- δ). A adição de elementos gama-gênios como C, N, Ni e Mn, por exemplo, fazem com que haja o favorecimento da formação da fase austenítica. Para alguns casos a adição destes elementos pode significar a estabilização desta fase para uma extensa faixa de temperaturas. O mesmo pode ocorrer para a fase ferrítica quando da adição de elementos alfa-gênios como, por exemplo, Cr, Si, Mo, Ti e P.

Como neste trabalho, um dos objetivos é o enriquecimento do compactado de ferro com cromo, um enfoque especial será dado ao cromo e as conseqüências da adição deste elemento em matriz de ferro sinterizado.

O cromo é um dos principais elementos de liga dos aços comerciais que são utilizados em diversas aplicações, industriais e não industriais, como por exemplo, na confecção produtos domésticos e até mesmo decorativos. A principal característica do Cr, como elemento de liga nos aços, é a formação de uma camada de passivação superficial quando presente numa proporção adequada ($>12\%at$). Esta camada de óxidos impede a corrosão e oxidação do componente por completo, evidenciando assim sua potencialidade no que se refere à durabilidade das peças fabricadas utilizando tal elemento de liga.

A Figura 2.7 mostra o diagrama de fase binário Fe-Cr, de acordo com Hansen [32].

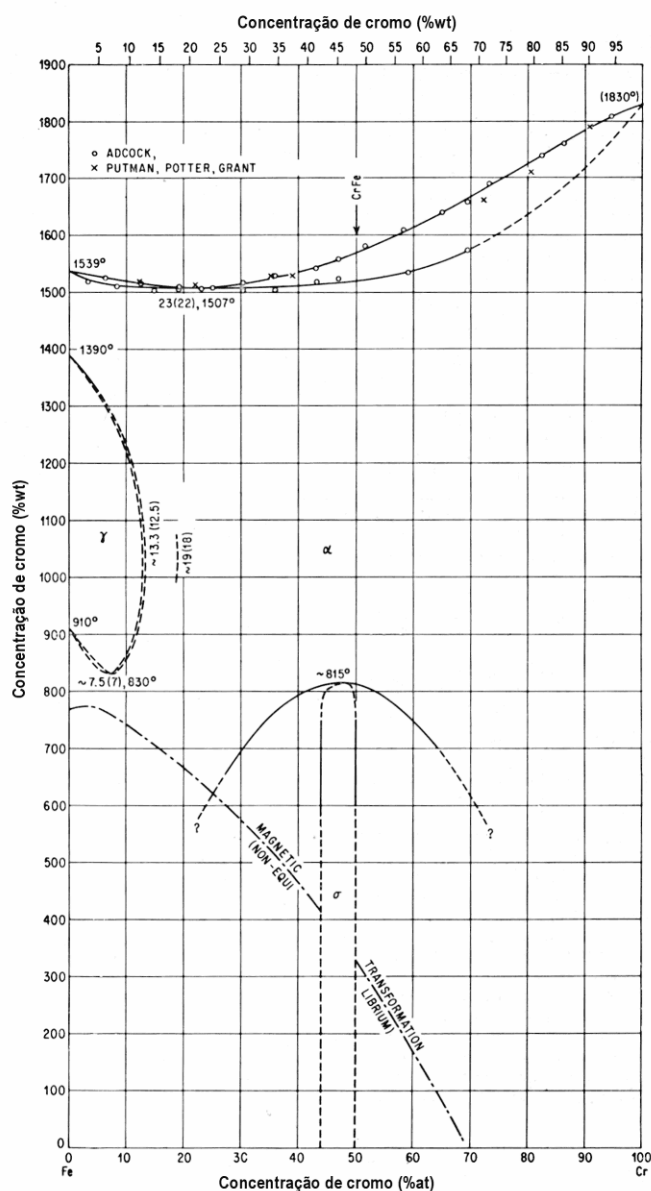


Figura 2.7 – Diagrama binário de fases Fe-Cr [32].

Através deste diagrama é possível verificar a constrição do campo γ (austenita) conforme é acrescido Cr em solução sólida na matriz ferrítica. Observa-se o desaparecimento por completo deste campo a partir de um teor aproximadamente igual a 12% atômico. Isto significa dizer que ligas com teores maiores que 12% de cromo não apresentam transformação α - γ , implicando na impossibilidade de se realizar refino de grão e endurecimento por transformação de fase [33].

Para maiores teores de cromo observa-se a precipitação de uma fase bastante frágil (fase sigma) sobre a matriz ferrítica em temperaturas em torno de 820°C. Esta fase é constituída de, aproximadamente, 45% de Cr com estrutura tetragonal e um arranjo regular de

átomos de Fe e Cr. A rede cristalina formada por este composto químico é caracterizada pelo arranjo alternado de 1 átomo de Fe e 1 átomo de Cr. Com a redução da temperatura, entre 400 e 540°C mantida durante um longo período de tempo, a fase sigma se decompõe formando regiões com ferro e cromo em solução sólida com teores diferentes (α e α') em equilíbrio. Este fenômeno é responsável pela conhecida fragilização a 475°C nos aços inoxidáveis [34].

Os coeficientes de difusão dos elementos de liga na matriz podem ser calculados a partir da equação de Arrhenius (Eq. 2.1).

$$D = A e^{(-Q/RT)} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Os coeficientes de auto-difusão do ferro nas fases α e γ a 1150°C e valores do coeficiente de difusão do Cr também nas fases α e γ a 1150°C, com cromo em solução sólida com teor de 10 %at, foram calculados a partir da equação 2.1 e são mostrados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Coeficientes de difusão volumétrica (D) em cm^2s^{-1} nas fases ferrita e austenita a 1150°C para átomos de Cr e Fe numa matriz (Fe-Cr com 10%at de Cr) e coeficientes de autodifusão do Fe. Assumido $R=8,314.10^3 \text{ kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ e $T = 1423,15 \text{ K}$.

Material	A (cm^2s^{-1})	Q ($\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)	Coef. de difusão D (cm^2s^{-1})
Auto-difusão Fe – Ferrita (1150°C)	6,8	258,3	$2,25.10^{-9}$
Auto-difusão Fe – Austenita (1150°C)	4,085	311	$1,57.10^{-11}$
Cr – Ferrita com 10%at Cr (1150°C)	1,48	229,9	$5,40.10^{-9}$
Cr – Austenita com 10% at Cr(1150°C)	0,0021	218,6	$1,99.10^{-11}$

Os coeficientes pré-exponenciais (A) e os valores de energia de ativação (Q) foram obtidos da coletânea de dados apresentada por Brandes e Brook [35]. É possível perceber que o coeficiente de difusão, tanto do Cr quanto do Fe, são cerca de 2 ordens de grandeza superiores para a fase α quando comparado à fase γ . Durante a difusão dos átomos de Fe e Cr (difusão substitucional) ocorre significativa distorção na rede cristalina, sendo assim, pode-se supor que a estrutura cristalina interfira na velocidade de difusão dos elementos em solução nas respectivas fases. A fase ferrítica (ferro- α) possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) e a fase austenítica (ferro- γ) estrutura cúbica de face centrada (CFC). As estruturas CCC por possuírem fator de empacotamento menor, quando comparado às estruturas CFC, apresentam distorções na rede cristalina em menor magnitude para o deslocamento do átomo na rede, necessitando assim, de menor energia de ativação para que ocorra a movimentação destes átomos substitucionalmente [36].

A adição de elementos químicos em teor relativamente baixo nos aços ao cromo pode produzir uma série de modificações, podendo ser relevantes ou não em seu comportamento. Dentre os vários elementos químicos serão mencionados somente aqueles que podem produzir efetivamente alguma influência nos materiais em estudo, como C, Si, Mn e Nb. Sabe-se que o cromo é um forte formador de carbetos e que o carbono é o principal elemento de liga dos aços convencionais. Assim, os aços ao cromo estão susceptíveis à formação de carbetos de cromo tais como Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 e Cr_3C_2 e carbetos mistos como $(\text{FeCr})_{23}\text{C}_6$ [33]. O carbono, por ser um elemento gama-gênio faz com que ocorra a expansão do campo austenítico (“loop” do campo ferro- γ que se encontra nas temperaturas entre 900 e 1400°C para teores de Cr de até 12%). Em outras palavras pode-se dizer que a adição de carbono faz com que a fase γ seja estável para uma faixa de temperatura e teores de cromo maiores. Além disso, a formação de carbetos mistos também é favorecida pelo aumento do teor de Cr. O silício é muito utilizado como elemento de liga nos aços ao cromo devido às consideráveis melhorias observadas na resistência aos ácidos nítricos e à escamação. Segundo Kubaschewski [37], o silício contrai severamente o campo γ , promovendo assim, a estabilização da fase ferrítica. Além disso, o Si é responsável, nos aços ao Cr, pela expansão da fase sigma e pelo aumento da atividade do carbono. O manganês, como o níquel, é um elemento químico estabilizador da austenita. A transformação α - γ é deslocada para temperaturas menores, podendo até mesmo atingir a temperatura ambiente. O manganês pode formar carbetos mistos, mas com pouca probabilidade de ocorrência devido à relativa fraca afinidade com o carbono. Este elemento é freqüentemente utilizado nos aços inoxidáveis no auxílio à prevenção de trincas a quente e no aumento da solubilidade do nitrogênio [34]. O nióbio, por possuir elevada afinidade com o carbono, é comumente usado nos aços inoxidáveis. Este elemento é responsável pela remoção do carbono em solução sólida do material, precipitando na forma de carbetos de nióbio (NbC) resultando, assim, no aumento da resistência à corrosão intergranular. Da mesma forma que o Si, o Nb contrai severamente o campo austenítico. Na presença de nitrogênio, ao qual também possui elevada afinidade, outras fases também podem precipitar, tais como, Nb(CN), (CrNb)N ou $(\text{FeCr})_3\text{Nb}_3(\text{CN})$ [34].

2.2 FUNDAMENTOS DE PLASMA POUCO IONIZADOS

Nesta seção será apresentada uma fundamentação das principais características das descargas elétricas fracamente ionizadas. Serão tratados, também, aspectos relacionados às

reações que ocorrem na descarga, principalmente, próximo ao cátodo e ânodo. Um enfoque especial será dado à energia de bombardeamento iônico, bem como dos efeitos de sua interação com a superfície sólida. Finalmente, serão apresentados algumas possíveis aplicações das descargas luminescentes no processamento de materiais.

2.2.1 INTRODUÇÃO

Descargas elétricas são fenômenos observados quando um gás torna-se eletricamente condutor. Sob estas condições observa-se a presença de cargas elétricas que podem se mover através do gás, usualmente sob influência de um campo elétrico. Pode-se dizer então que este gás está no estado ionizado [38].

Segundo Chapman [39], a idéia de plasma frio é colocada como sendo a de um gás parcialmente ionizado consistindo de um número igual de cargas positivas e negativas, e um diferente número de átomos ou moléculas neutras não ionizadas. Estes plasmas frios possuem um grau de ionização de 10^{-4} a 10^{-5} , isto é, 1 íon para cerca de 10 a 100 mil átomos ou moléculas neutras.

2.2.2 DESCARGAS ELÉTRICAS

As descargas elétricas podem ser obtidas, dentre outras maneiras, através da aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos num sistema com gás sob baixa pressão, produzindo conseqüente ionização do gás deste sistema. Estas descargas comportam-se distintamente em função dos parâmetros do processo, podendo ser classificadas em diferentes regimes [40], [41], esquematizado na Figura 2.8.

- Descargas de Townsend, Corona e Subnormal: possuem corrente muito baixas, geralmente não aplicadas a processamento de materiais;
- Descarga Luminescente Normal, apresenta aumento de corrente sem variação de tensão. A descarga possui a característica de não envolver totalmente o cátodo. Um aumento de corrente implica num acréscimo de área recoberta pela descarga. Esta característica, na maioria dos casos, inviabiliza processamentos de materiais devido a não uniformidade do plasma;
- Descarga Luminescente Anormal, é a mais indicada para processamento de materiais, pois, neste regime, a tensão e a corrente crescem seguindo certo grau de proporcionalidade, possibilitando o controle da descarga. Além disso,

- o cátodo é completamente envolvido pelo plasma fazendo com que o processamento seja uniforme;
- Descarga de Arco, apresenta baixa tensão e elevada corrente, produzindo grande quantidade de calor. Esta descarga por ter relativa instabilidade é de pouco interesse para os processamentos descritos neste trabalho.

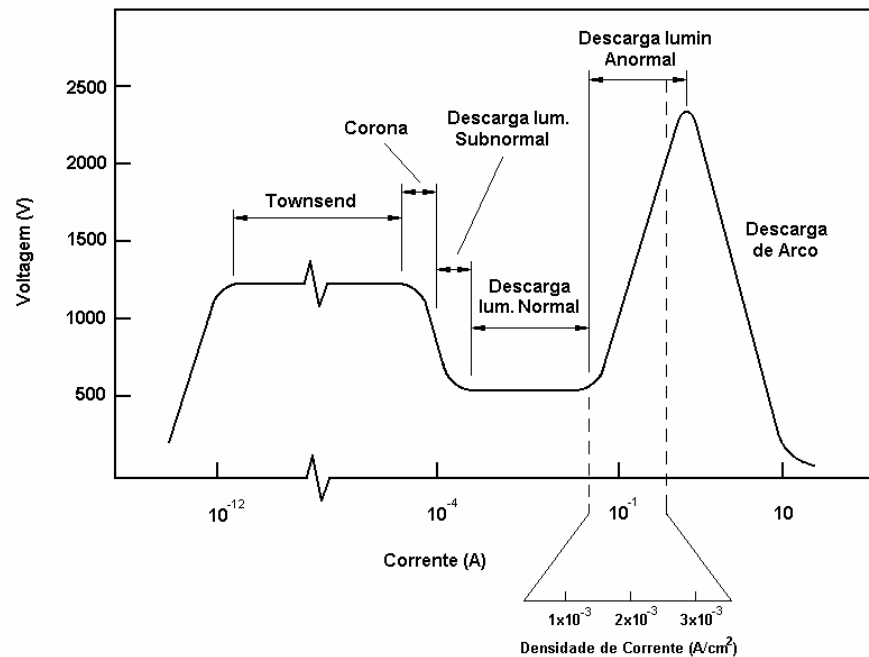


Figura 2.8 – Curva característica corrente-tensão dos regimes de descarga elétrica, modificado de [40].

2.2.3 ARQUITETURA DA DESCARGA LUMINESCENTE ANORMAL

Tratando-se de descarga elétrica em regime anormal, formada entre eletrodos dispostos a distância relativamente pequena, algumas regiões desta descarga podem ser classificadas através da distribuição de potencial apresentado. Ao se aplicar uma diferença de potencial entre os dois eletrodos (cátodo e ânodo) é possível observar a presença de três regiões distintas na descarga (Figura 2.9): bainha catódica, região luminescente e bainha anódica [39]. Neste caso o cátodo é polarizado negativamente enquanto que o ânodo permanece aterrado.

A característica da distribuição de potenciais no plasma está relacionada com a manutenção da descarga. Ao contrário do que se poderia imaginar, o potencial não cai linearmente entre os dois eletrodos, mas, no entanto, apresenta uma forma particular de

distribuição conforme a Figura 2.9. Esta não é a distribuição exata, porém, segundo Chapman [39] pode ser considerada uma boa aproximação para fins de estudos teóricos. Distribuição de potencial muito semelhante foi obtida por Budtz-Jorgensen, Bottiger e Kringhoj [42] a partir de simulação numérica de Monte-Carlo usando uma descarga de argônio com tensão de -400 V, aplicada ao cátodo, com pressão de 50 Pa e distância entre cátodo e ânodo de 5 cm.

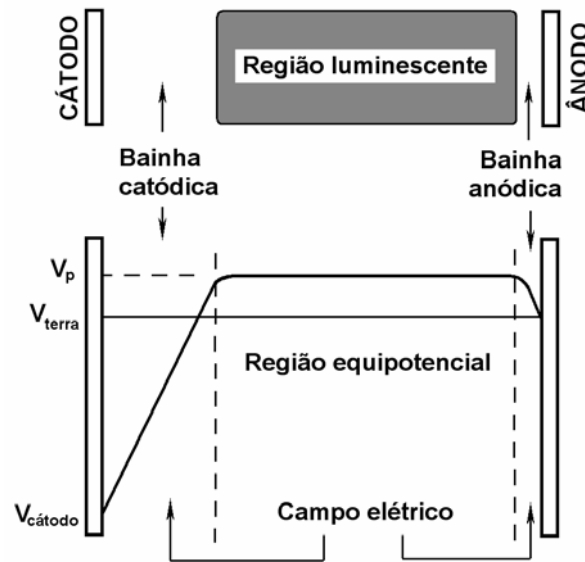


Figura 2.9 – Regiões de interesse no plasma e distribuição de potencial entre os eletrodos numa descarga luminescente anormal [39].

A bainha catódica (ou escura) é responsável pela aceleração de espécies carregadas eletricamente devido ao forte campo elétrico formado próximo ao cátodo. Os íons produzidos na região luminescente que, aleatoriamente, atingem a fronteira da bainha catódica são acelerados em direção ao cátodo, polarizado negativamente, provocando o bombardeamento iônico sobre o mesmo. Íons acelerados podem se chocar contra moléculas ou átomos neutros provocando a troca de carga, simétrica, tendo-se uma molécula ou átomo neutro rápido e um íon lento, que será acelerado deste ponto em diante. Assim, as principais espécies que bombardeiam o cátodo são íons e moléculas e/ou átomos neutros rápidos [39]. Este bombardeamento produz diversos tipos de reações com a superfície, entre elas, a emissão de elétrons secundários. Estes elétrons são então acelerados em direção a região luminescente sofrendo uma série de colisões com os átomos e/ou moléculas do gás.

A região equipotencial (luminescente) conhecida como luz negativa, deve estar presente em todas as descargas em regime anormal. Elétrons secundários provenientes da bainha catódica podem colidir com átomos do gás nesta região. As colisões mais importantes

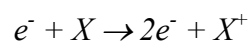
são as inelásticas que produzem ionização e excitação destes átomos. A relaxação de átomos excitados leva à luminescência do plasma enquanto que a ionização cria novos elétrons e íons tendo-se assim a manutenção da descarga. Esta região é caracterizada por possuir potencial positivo, luminescência característica e campo elétrico nulo. O potencial positivo é gerado pelo aumento da população de íons positivos nesta região produzidos por um auto-ajuste do plasma a fim de aprisionar elétrons evitando que a descarga se apague. O fato de não haver campo elétrico nesta região faz com que as espécies carregadas eletricamente não sofram aceleração, comportando-se como espécies neutras do gás [38], [43].

A bainha anódica produz um campo elétrico de baixa intensidade. Este campo elétrico é capaz de aprisionar uma quantidade suficiente de elétrons na região equipotencial e assim possibilitar a existência da descarga. Somente os elétrons de maior energia podem alcançar o ânodo. Além disso, pode-se mencionar a existência de bombardeamento iônico que praticamente não produz interação relevante sobre a superfície do ânodo devido a sua intensidade relativamente baixa. Descargas elétricas geradas por fonte de tensão pulsada podem produzir significativo bombardeamento de íons no ânodo devido ao reajuste espacial dos íons no intervalo de tempo, dentro do período de pulso, em que a corrente é desligada [42].

2.2.4 REAÇÕES NO PLASMA

A maioria das reações no plasma ocorre na região luminescente. Estas reações são responsáveis pela formação de espécies ativas do gás, as quais são de grande importância nos tratamentos por plasma. Dentre as reações podemos citar: ionização, excitação, relaxação, dissociação e recombinação [39].

A ionização é produzida, principalmente, por colisões inelásticas de elétrons energéticos e átomos ou moléculas do gás do reator. Ao colidirem, provocam a remoção de um elétron do átomo, resultando na formação de um íon e dois elétrons, conforme o esquema:

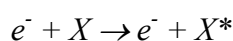


onde, “X” representa um íon ou uma molécula e “e⁻” um elétron.

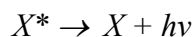
Caso a ionização ocorra na bainha catódica, os dois elétrons produzidos pela ionização podem ser acelerados pelo campo elétrico, podendo produzir ionizações subseqüentes. Existe a possibilidade de um elétron provocar a remoção de um número maior

de elétrons do átomo ou molécula. No caso da remoção de dois elétrons simultaneamente, tem-se a dupla ionização, produzindo três elétrons e um íon com carga igual a duas vezes a carga de um elétron. Porém, a probabilidade de ocorrência da dupla ionização é relativamente baixa. A ionização está relacionada a uma energia de ativação, associada ao *Potencial de Ionização*, sendo que sua intensidade é da ordem de uma dezena de elétron-volt (eV).

A excitação ocorre através da colisão entre elétrons e átomos ou moléculas. Neste caso a energia transferida é inferior àquela necessária à ionização. Devido à absorção de energia o elétron de um átomo do gás pode migrar para um nível de energia superior. Como na ionização a excitação requer uma energia de ativação, associada ao parâmetro *Potencial de Excitação*.

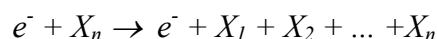


Como o estado de excitação dos átomos ou moléculas (X^*) é instável, este tende a retornar à condição de equilíbrio. Assim, o elétron migra de um nível de energia superior para o nível de energia de equilíbrio fazendo com que o átomo libere a quantidade de energia associada à ΔE entre os níveis energéticos. Esta energia é liberada em forma de emissão de ondas eletromagnética (fótons). Geralmente parte destes fótons se encontram na faixa luz visível, sendo responsáveis pela luminescência da descarga.

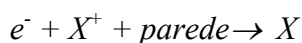


Onde, " $h\nu$ " representa a emissão de um fóton.

O processo de dissociação está relacionado com a quebra da ligação dos átomos de uma molécula devido à colisão elétron-molécula. A energia de ativação associada a esta reação está relacionada com a energia de ligação entre os átomos da molécula.

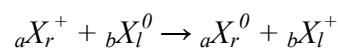


A recombinação é o processo inverso à ionização. Esta reação necessita, geralmente, de um terceiro corpo para ocorrer. A maioria destas reações ocorre nas paredes do reator.



2.2.5 INTERAÇÃO PLASMA-SUPERFÍCIE PRÓXIMO AO CÁTODO

Conforme mencionado anteriormente, o campo elétrico formado entre o cátodo e a região luminescente é suficiente para acelerar os íons em direção ao cátodo. Estudos sobre a distribuição da energia iônica próxima ao cátodo têm motivado vários autores em seus trabalhos científicos. Davis e Vanderslice [44], estudaram experimentalmente a distribuição de energia dos íons para vários gases e propuseram um modelo teórico para a colisão entre íons e neutros na bainha catódica. Os autores assumiram que todos os íons são formados na região luminescente e o mecanismo de perda de energia na bainha catódica é dominado pela troca de carga, principalmente pelas trocas de carga simétrica. Na bainha catódica o íon rápido (${}_aX_r^+$) pode colidir com um átomo ou molécula neutra do gás (${}_bX_l^0$) que não sofre os efeitos do campo elétrico, sendo, provavelmente, lento. Nesta colisão o íon rouba um elétron da partícula neutra (troca de carga simétrica), formando-se então um novo íon (${}_bX_l^+$) pouco energético (lento). Este íon é então acelerado a partir do ponto onde ocorreu a colisão. O íon que perdeu carga (recebeu um elétron) e passou a ser átomo neutro (${}_aX_r^0$) segue como partícula neutra rápida. O esquema abaixo ilustra a troca de carga simétrica.



No modelo proposto, é ainda considerado que a seção de choque para colisão entre íon e partícula neutra é independente da energia iônica e que o campo elétrico presente entre a região luminescente e o cátodo decresça linearmente.

Os resultados obtidos a partir de seus modelos teóricos mostraram uma razoável concordância com os dados experimentais, ratificando a validade das aproximações assumidas. Recentemente, Budtz-Jorgensen, Bottiger e Kringhoj [45], estudaram a distribuição de energia de íons de argônio bombardeando o cátodo para uma faixa de pressão de 10-100 Pa obtendo boa concordância com o modelo proposto por Davis e Vanderslice [44]. A partir destes resultados é possível supor que a distribuição de energia dos íons depende além da tensão aplicada ao cátodo, da razão entre o livre caminho médio (λ) dos átomos/moléculas do gás para transferência de carga simétrica e a espessura da bainha catódica (d). Quando “ λ ” é relativamente grande, a maioria dos íons conseguem atravessar a bainha catódica com poucas ou, no limite, nenhuma colisão, predominando assim os íons de maior energia. Caso “ λ ” for relativamente pequeno, a maioria dos íons sofrerão colisões muito próximas ao cátodo havendo assim pouco espaço disponível para que os mesmos adquiram energia.

Outro efeito observado foi que a pressão (p) influenciaria pouco na distribuição de energia dos íons se a tensão (V) sob o cátodo fosse mantida constante. Isso pode ser explicado com base no produto “ $p \cdot d$ ” (pressão e espessura da bainha catódica, respectivamente) que é conhecida como uma relação relativamente constante para uma determinada tensão (V) [38], [39], [44], [45], [46]. Ao aumentar a pressão do gás, a espessura da bainha catódica diminui e vice-versa, contrabalançando a relação “ $p \cdot d$ ”. Mason e Pichilingi [47], entretanto, sugerem que exista uma tendência de redução da energia dos íons com o aumento da pressão quando o gás se encontra a pressões mais elevadas, onde $d < 1$ mm.

A queda de potencial entre a região luminescente e o cátodo é igual à soma da tensão de polarização do mesmo (V) e do potencial do plasma (V_p), em módulo. No entanto, como $V_p \ll V$ [39] pode-se considerar válida a aproximação de que o valor desta queda de potencial seja igual a V . Conforme discutido, a energia com que os íons bombardeiam o cátodo depende não somente de V , mas também da perda de energia dos íons devido às colisões com partículas neutras do gás ao atravessar a bainha catódica. Assim, é possível escrever que a energia média dos íons (E_i) é diretamente proporcional à tensão aplicada ao cátodo e inversamente proporcional ao número médio de colisões (N) sofridas pelos íons (Eq. 2.2).

$$E_i = C_1 \left(\frac{V}{N} \right) \quad \text{Eq (2.2)}$$

O número de colisões (N) é diretamente proporcional à espessura da bainha catódica (d) e inversamente proporcional ao livre caminho médio (λ). Como “ λ ” é inversamente proporcional à pressão do gás (p) dentro da câmara tem-se que,

$$N = C_2 (p \cdot d) \quad \text{Eq (2.3)}$$

Substituindo a Eq (2.3) na Eq (2.2), tem-se que,

$$E_i = C_3 \left(\frac{V}{p \cdot d} \right) \quad \text{Eq (2.4)}$$

Onde, C_1 , C_2 e C_3 são constantes de proporcionalidade.

Curvas da variação do produto “ $p \cdot d$ ” com a tensão aplicada ao cátodo (V) em uma

descarga luminescente anormal construídas a partir de dados experimentais de Guntherschulze [48] foram apresentadas por von Engel [38] para alguns gases, conforme Figura 2.10.

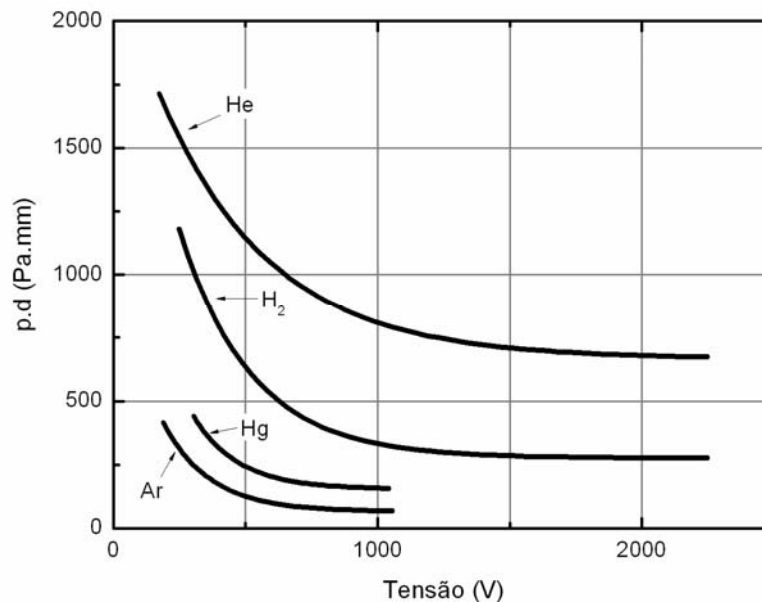


Figura 2.10 – Curvas da variação do produto “ $p.d$ ” em função da tensão aplicada ao cátodo de ferro para vários gases [38].

Abril, Gras-Marti e Valles-Abarca [49] enfatizaram a importância dos neutros* rápidos produzidos pelas colisões com troca de carga entre íon e partículas neutras do gás. Foi verificado que quando a relação “ d/λ ” cresce os neutros se tornam proporcionalmente mais importantes que os íons no que se refere ao bombardeamento de íons e neutros sobre o cátodo. Mason e Allot [50] formularam expressões para o fluxo e a energia dos íons e, nas condições estudadas os autores observaram que um fluxo total de neutros rápidos bombardeando o cátodo é, pelo menos, 2 vezes superior ao fluxo de íons. A energia destes neutros é levemente inferior a dos íons, porém suficientemente grande para produzir as principais reações físicas observadas no cátodo, como emissão de elétrons secundários e pulverização catódica. Como o mecanismo de formação dos neutros rápidos é atribuído à troca de carga simétrica, a energia média das partículas neutras (E_0) que bombardeiam o cátodo pode ser considerada proporcional à energia dos íons, da seguinte forma [50]:

* O termo “neutros” refere-se aos átomos e/ou moléculas neutras do gás.

$$E_0 \approx E_i \left(\frac{q^{TCS}}{q^{esp}} \right) \quad \text{Eq (2.5)}$$

Onde q^{TCS} e q^{esp} são as seções de choque para troca de carga simétrica entre íons e átomos do gás e para o espalhamento colisional entre átomos rápidos, respectivamente.

Budtz-Jorgensen, Kringhoj e Bottiger [51], usando descargas Ar-H₂ mostraram a importância da adição de hidrogênio em descargas elétricas de argônio para a pulverização catódica. O papel dos íons ArH⁺ para o bombardeamento do cátodo foi evidenciado. Estes por não sofrerem troca de carga simétrica devido à ausência da molécula neutra correspondente, no caso ArH, se chocam com o cátodo com energia superior à dos íons Ar⁺, contribuindo com uma maior eficiência da pulverização catódica.

O bombardeamento de espécies rápidas do gás (íons e neutros rápidos) provoca uma série de reações na sua superfície. A emissão de elétrons secundários é um das mais importantes conseqüências deste bombardeamento. A taxa de emissão de elétrons secundários é dependente da natureza e energia dos íons e neutros que bombardeiam o cátodo, da natureza e da orientação cristalográfica do material que o constitui, assim como das impurezas presentes na superfície [38], [39]. A eficiência da emissão de elétrons secundários, de um modo geral, tende a crescer com o aumento da energia dos íons e neutros e diminuir com a redução de impurezas presentes na superfície. A distribuição de energia dos elétrons secundários parece não mudar com o aumento da energia dos íons apresentando então valores na faixa de 5 a 10eV (Hagstrum apud Chapman, [39]). Os elétrons ejetados são acelerados pelo campo elétrico em direção à região luminescente produzindo ionização e excitação dos átomos/moléculas do gás, conforme já mencionado.

O bombardeamento de íons e neutros energéticos produz outra importante reação: a ejeção de átomos da superfície do cátodo conhecido como pulverização catódica. O processo colisional de íons ou neutros rápidos com os átomos do cátodo pode ser tratado como uma série de colisões binárias. A espécie energética ao se chocar com o cátodo transfere momento aos átomos da superfície. O átomo que recebeu a colisão primária transfere momento aos vizinhos e estes por sua vez aos átomos mais próximos, sendo este fenômeno conhecido como *cascata colisional* [39]. Nesta seqüência de colisões um átomo pode ser ejetado (pulverização catódica) ou a energia pode ser transferida gradualmente para o interior sendo então dissipada, produzindo, por exemplo, o aquecimento do cátodo. Sigmund [52] apresentou um modelo teórico para a eficiência da pulverização catódica (Eq. 2.6), para íons monoatômicos com energia inferior a 1000 eV.

$$S = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4m_i m_t}{(m_i + m_t)^2} \frac{E}{U_0} \quad \text{Eq (2.6)}$$

S é a taxa de pulverização catódica em átomos arrancados por íon incidente, E a energia cinética das espécies que bombardeiam o cátodo, m_i e m_t são as massas da espécie incidente e do átomo do cátodo, respectivamente, α é um coeficiente adimensional que depende da relação m_t/m_i e U_0 é a energia de ligação do material a ser pulverizado, geralmente tomado, para metais, como sendo a energia para sublimação [53].

Na equação 2.6 pode-se verificar que a eficiência da pulverização é diretamente proporcional à energia de incidência média da espécie (E). Dados experimentais de vários autores apresentados por Chapman [39] mostram relativa concordância com o modelo, para energias (E) menores que 1000 eV. Para energias superiores a 1 keV a eficiência da pulverização tende a um valor constante, pois o fenômeno da implantação iônica torna-se o mecanismo dominante [39]. O efeito da temperatura do cátodo não é incluído no modelo. Alguns autores estudaram este efeito com relação à eficiência de pulverização catódica. Carlston e colaboradores [54] bombardeando alvos metálicos aquecidos entre 70 e 730°C com íons Ar^+ (2 a 10 keV), observaram que metais policristalinos com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) apresentam uma leve tendência em aumentar a eficiência de pulverização catódica com o aumento da temperatura, característica não observada nos metais com estrutura cúbica de face centrada (CFC). Ingersoll e Sordahl [55] trabalhando com descarga de Ar observaram que a taxa de erosão de cátodos de Au, Pt e Ni, devido ao bombardeamento, crescem exponencialmente com o aumento da temperatura, onde a taxa de crescimento é mais acentuada acima de 900°C. De uma forma geral, se a relação entre a temperatura do cátodo durante o bombardeamento e temperatura de fusão for baixa o fator temperatura do cátodo pode ser desconsiderado [47].

Os autores van Straaten, Bogaers e Gijbels [46] mediram a distribuição de energia de íons do material do cátodo ejetados por pulverização catódica, e observaram que a maioria destes íons atinge o cátodo com a energia máxima possível (equivalente a tensão aplicada ao cátodo). Isto significa dizer que a maioria dos íons metálicos não perde energia quando atravessa a bainha catódica. Este efeito pode ser atribuído à baixa densidade de átomos metálicos presentes na fase gasosa fazendo com que a troca de carga simétrica desempenhe um papel pouco significativo no mecanismo de desaceleração destes íons. O mecanismo de perda de energia mais provável é a troca de carga assimétrica com átomos neutros do gás que,

no entanto, possui seção de choque relativamente baixa. Os íons metálicos energéticos, apesar de estarem presentes em quantidade muito menor quando comparado aos íons e neutros rápidos de Ar possuem energia consideravelmente maior [46]. Desta forma, dependendo das condições de trabalho o fenômeno de auto-pulverização catódica pode ser um mecanismo importante para o processo de pulverização dos átomos do cátodo. Mason e Pichilingi [47] sugerem que a auto-pulverização catódica em descargas elétricas trabalhando com pressões relativamente elevadas (acima de 650 Pa) se torne um mecanismo importante no processo de erosão do cátodo. Na Figura 2.11 são esquematizadas as principais reações que ocorrem próximo ao cátodo.

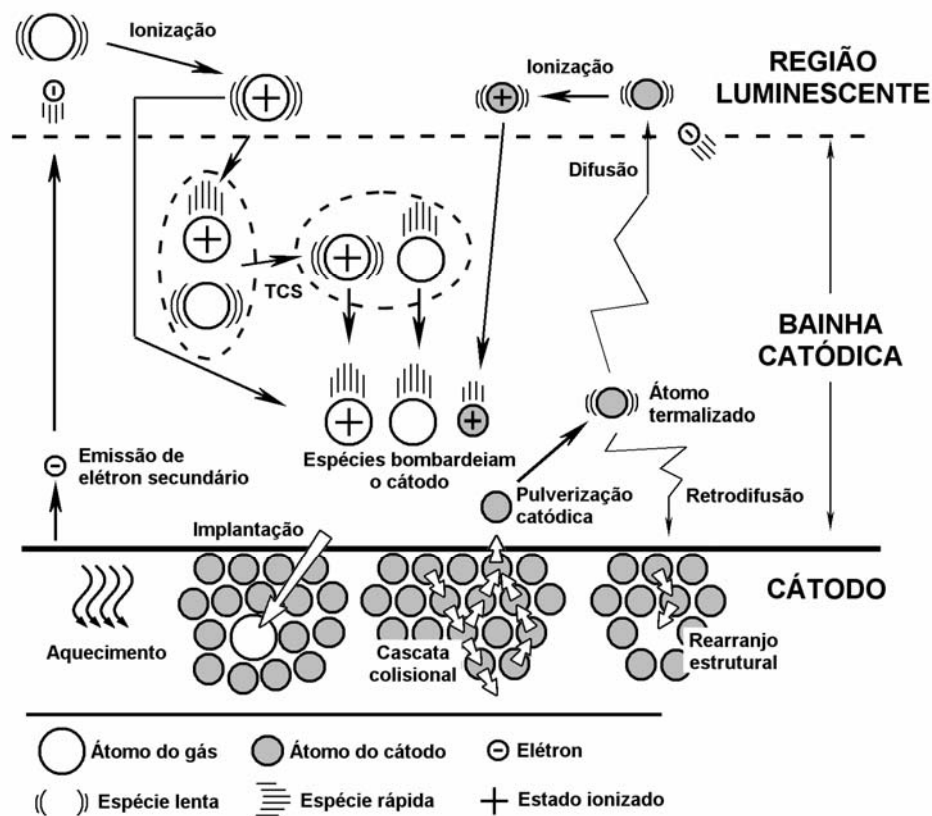


Figura 2.11 – Desenho esquemático das principais reações que ocorrem próximo ao cátodo.

Outras reações, não menos importantes, podem ocorrer devido ao bombardeamento de espécies energéticas. Dentre várias podemos citar o aquecimento, produzido pela transferência de momento aos átomos do cátodo, reflexão ou neutralização de íons, devido, principalmente à combinação com elétrons Auger, implantação da espécie no interior do material e rearranjo estrutural (aumento da densidade de defeitos cristalinos ou alteração na estequiometria do material).

2.2.6 INTERAÇÃO PLASMA-SUPERFÍCIE PRÓXIMO AO ÂNODO

Quando o ânodo é polarizado com o potencial do terra (tensão nula), entre o ânodo e a região luminescente se verifica a formação de um campo elétrico de baixa intensidade (Figura 2.9), referente à queda de tensão equivalente ao potencial do plasma (V_p). Este campo elétrico impede que a maioria dos elétrons alcance o ânodo, onde somente elétrons energéticos conseguem superar o campo e atingir o ânodo. Íons que atingem a fronteira entre bainha anódica e região luminescente podem ser acelerados pelo campo elétrico. No entanto, devido ao campo apresentar baixa intensidade os íons que atingem o ânodo possuem energia relativamente baixa. Desta forma as trocas de carga simétrica com átomos neutros do gás na bainha anódica produzem átomos ou moléculas neutras aceleradas com menor energia (Eq. 2.5). Tanto estes íons quanto estes neutros bombardeando o ânodo não são capazes de produzir a maioria das reações com a superfície observadas no cátodo.

Átomos do cátodo pulverizados devido ao bombardeamento iônico e de neutros rápidos se chocam com átomos do gás reduzindo sua energia àquela equivalente à temperatura média do gás, sendo este fenômeno denominado termalização. Os átomos pulverizados são termalizados a uma determinada distância do cátodo, sendo que a partir deste momento a movimentação dos mesmos é dominada principalmente pela difusão em fase gasosa. A maior parte destes átomos difunde-se em direção ao cátodo (retrodifusão, Figura 2.11). Mason e Pichilingi [47] consideram que cerca de 90% dos átomos pulverizados retornam ao cátodo, tanto por difusão quanto por ionização. A menor fração destes átomos difunde em direção ao ânodo, sendo então depositados na sua superfície. A difusão destes átomos em fase gasosa é controlada, pelo coeficiente de difusão do elemento pulverizado no meio, pela eficiência de pulverização catódica, pelo livre caminho médio para termalização do átomo ejetado (λ_{des}) e pela concentração (N_a) de átomos do cátodo na fase gasosa. Esta concentração varia entre o cátodo e o ânodo, conforme a Figura 2.12 [47]. Este perfil de concentração depende do fluxo de átomos pulverizados do cátodo ($F.Sp$), do coeficiente de difusão do átomo na fase gasosa (D), da distância entre cátodo e ânodo (L) e do livre caminho médio para termalização dos átomos pulverizados (λ_{des}).

O campo elétrico formado entre a região luminescente e o ânodo, ainda que de fraca intensidade, pode atrair íons metálicos que eventualmente atingem a bainha anódica, auxiliando no processo de deposição de átomos pulverizados.

O cátodo sofre aquecimento devido ao bombardeamento de íons e neutros, conforme discutido no item anterior. Se a temperatura do cátodo for maior que a do ânodo (sendo esta a condição mais provável) então existe um fluxo de calor no sentido cátodo-ânodo. O calor é

transmitido ao ânodo por convecção e radiação térmica, sendo este último o mais importante na maioria das condições em que se formam as descargas luminescentes anormais.

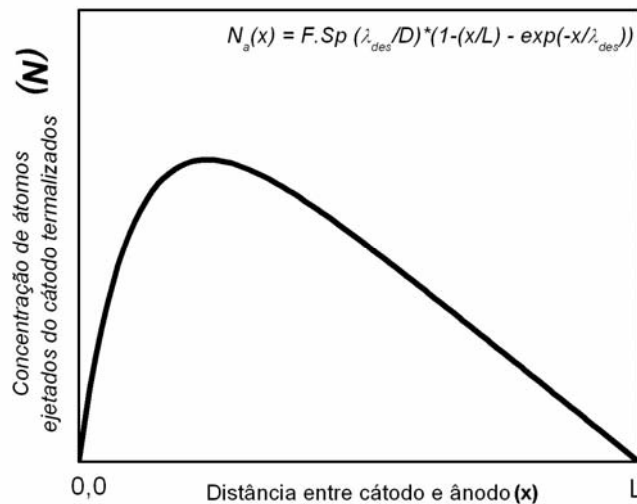


Figura 2.12 – Concentração (N_a) de átomos pulverizados e termalizados em função da distância entre cátodo e ânodo [47].

A maioria dos átomos que chega ao ânodo se encontra termalizado, assim estes se depositam com temperatura equivalente à temperatura do ânodo. Segundo Chapman [39] o átomo depositado possui mobilidade determinada pela sua energia de ligação com os átomos do substrato sendo influenciada pela natureza e temperatura do mesmo. O átomo pode re-evaporar ou migrar sobre a superfície combinando-se a outro átomo da mesma espécie, formando uma “dupla” que possui mobilidade e probabilidade de evaporação muito menor que o mesmo individualmente, porém num estado energético favorável. A “dupla” de átomos se combina com um terceiro, quarto átomo e assim por diante, sendo este fenômeno caracterizado como a nucleação do “filme” depositado. A nucleação conduz a formação de ilhas de átomos (10 a 100 átomos) que por sua vez crescem até que uma ilha entre em contato com a outra atingindo a condição de continuidade do “filme”.

Este mecanismo não considera o fenômeno de interdifusão de átomos do substrato e do “filme” depositado. Em temperaturas elevadas os átomos possuem maior mobilidade fazendo com que ocorra a difusão de átomos do “filme” para o substrato e vice-versa, assim como a interdifusão de átomos de “ilhas” próximas favorecendo a rápida homogeneização do “filme”.

Na Figura 2.13 são esquematizadas as principais reações que ocorrem próximas ao

ânodo, desconsiderando os mecanismos observados quando utilizado fonte de tensão pulsada.

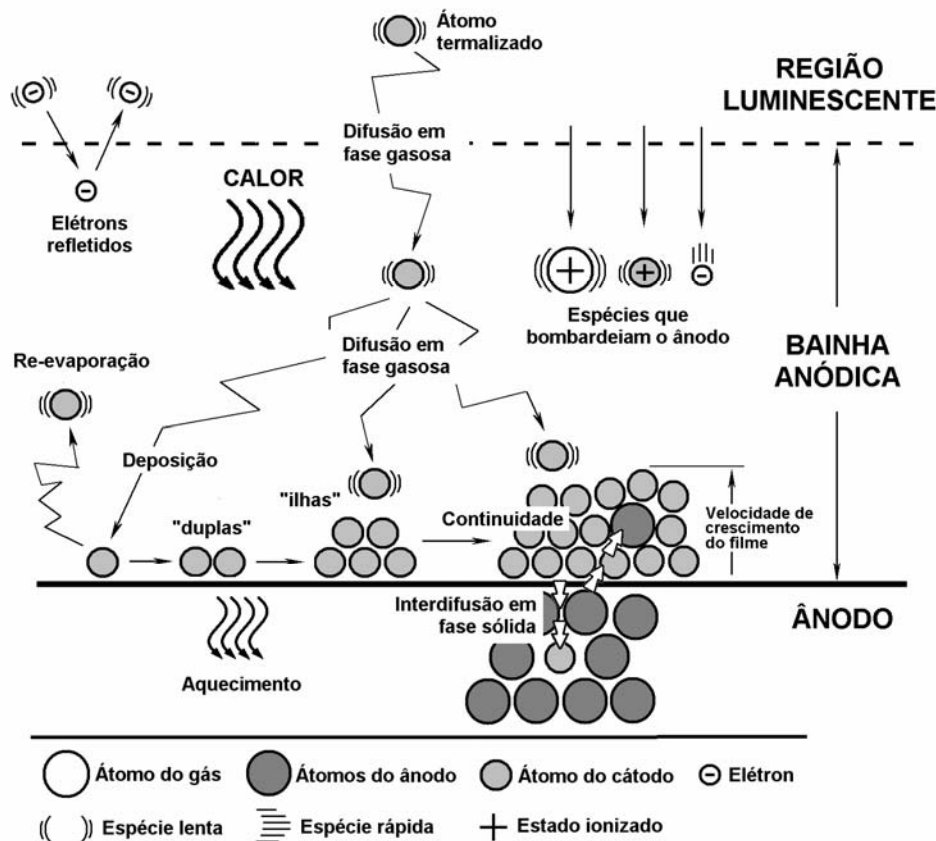


Figura 2.13 – Desenho esquemático das principais reações que ocorrem próximo ao ânodo.

Os fenômenos descritos são válidos para uma condição de regime permanente do potencial do plasma. Porém, quando se faz uso de fontes de tensão pulsadas, empregadas com o intuito de diminuir as instabilidades da descarga, o potencial do plasma pode apresentar uma variação temporal. Budtz-Jorgensen, Bottiger e Kringhoj [42] estudaram a energia dos íons bombardeando o ânodo (com potencial do terra) quando utilizadas tais fontes de tensão pulsada para produzir a descarga elétrica. Durante o pulso ligado da fonte íons de baixa energia foram detectados bombardeando o ânodo (<10 eV) originados pela queda de potencial do plasma próximo ao ânodo. No entanto, durante os primeiros 10 μ s de pulso desligado foi observado que íons com energias da ordem de grandeza do potencial do cátodo bombardeavam o ânodo. A presença destes íons energéticos tem origem no fato de que ao ser desligado o pulso da fonte (polarização do cátodo nula) o potencial do plasma atinge elevados valores positivos devido à mudança abrupta das condições de contorno da descarga e da inércia das partículas carregadas. De fato, no instante onde a descarga elétrica é desligada, o potencial do plasma cai à zero. Assim a maior parte dos elétrons atinge rapidamente os

eletrodos, pois possuem mobilidade muito maior do que a dos íons devido à massa muito menor. Assim a proporção de íons na fase gasosa torna-se maior, elevando o potencial do plasma, gerando conseqüentemente um campo elétrico elevado na direção dos eletrodos. Esta redistribuição de potencial faz com que os íons sejam acelerados contra o cátodo e o ânodo que se encontram no potencial nulo. Quanto maior o potencial aplicado ao cátodo no tempo de pulso ligado maior será a energia média dos íons bombardeando o ânodo no período de tempo desligado da fonte. Nas condições de descarga luminescente anormal, com tensão aplicada ao cátodo variando entre -300 e -450 V, utilização de fonte pulsada e eletrodos de ouro, foi observado que a relação entre pulverização de átomos do ânodo e do cátodo varia entre 0,1 e 1%, sendo que quanto maior a tensão do cátodo maior é esta proporção.

2.3 PROCESSAMENTO DE MATERIAIS EM DESCARGA DC

A utilização de plasma para processamento de materiais vem apresentando um crescimento significativo no campo científico e industrial, além do recente interesse na sua utilização nas ciências da vida relacionadas com aspectos ambientais e aplicações biomédicas. Dentre as inúmeras aplicações podemos citar: deposição de filmes finos, erosão, implantação iônica, ativação superficial e funcionalização de polímeros, polimerização, limpeza, oxidação, endurecimento superficial, sinterização de pós metálicos e cerâmicos, entre outros [57], [58], [60]. A seguir serão apresentados alguns destes processamentos auxiliados por descarga luminescente anormal aplicado aos produtos da metalurgia do pó (MP).

2.3.1 LIMPEZA

A limpeza de superfícies envolve a remoção de possíveis resíduos indesejados, tais como óxidos, produtos metálicos e orgânicos [57]. A limpeza com auxílio de descarga elétrica é geralmente realizada com atmosfera de O₂, H₂, N₂ ou com a mistura destes com um gás inerte [58], [59], [61]. Para a eficiente realização de diversos tipos de processamentos superficiais como pintura, deposição, tratamentos de endurecimento superficial, entre outros, é necessário que a superfície da peça a ser tratada esteja livre de óxidos e contaminantes [59].

As peças produzidas pela técnica da metalurgia do pó (MP) necessitam frequentemente, de ajustes dimensionais (calibração) após o processamento de sinterização. Esta etapa inevitavelmente introduz resíduos orgânicos na superfície, como graxas e/ou óleos,

usados na lubrificação das partes móveis da matriz de calibração. Paralelamente, a maioria das peças produzidas pela MP é armazenada em óleo para evitar a oxidação. Assim sendo, muitas das vezes é necessário promover a remoção dos resíduos superficiais, que são constituídas basicamente de matéria orgânica, como gordura, graxas e óleos. A limpeza das peças é realizada, geralmente, com a utilização de solventes, como hexano, éter de petróleo ou álcool, seguido de um ciclo térmico em forno com atmosfera de hidrogênio [61]. Estas etapas oneram o processo como um todo e, na maioria das vezes, produzem resíduos poluentes. Técnicas de limpeza utilizando descarga luminescente anormal foram desenvolvidas e se mostraram eficientes na remoção destes resíduos [59], [61]. Como principal vantagem estes métodos propiciam um processamento mais rápido e eficiente assim como a redução da emissão de poluentes.

Especialmente na MP a utilização de descargas elétricas se faz interessante na remoção de material orgânico. Dentro da rota da metalurgia do pó convencional é necessário adicionar ao pó algum tipo de lubrificante para reduzir o atrito entre os pós e com as paredes da matriz. Na metalurgia do pó utilizando moldagem de pós por injeção (MPI), são adicionados ao pó, ligantes orgânicos (polímeros, ceras e óleos) com a finalidade de se obter uma massa homogênea passível de ser injetada numa matriz fechada [1], [63]. Numa etapa anterior à sinterização é necessário remover estes produtos adicionados ao pó. Na MP convencional esta etapa é efetuada ao forno, geralmente a 500°C e 30 min [17]. Nos produtos obtidos via MPI os ligantes são removidos num ciclo químico e térmico. Tais ciclos podem durar até 300 horas [63]. A remoção do lubrificante na MP convencional e dos ligantes na MPI pode ser realizada eficientemente na presença de descarga luminescente anormal, com tempos e temperaturas de tratamento inferiores àquelas realizadas convencionalmente. Além disso, a emissão de poluentes é menor e a necessidade de limpeza dos equipamentos, devido à deposição de material orgânico nas partes mais frias, após a extração é desnecessária [78], [62].

2.3.2 ENDURECIMENTO SUPERFICIAL

As características superficiais dos aços possuem influência direta em algumas de suas propriedades como a dureza, fadiga, coeficiente de atrito, resistência ao desgaste, resistência à corrosão e oxidação, e outros. Estas características, tanto geométricas quanto constitucionais, podem ser modificadas no intuito de obter a melhoria das propriedades requeridas para uma determinada aplicação. Tratamentos térmicos superficiais e tratamentos

termoquímicos de cementação, nitretação e carbonitretação podem ser citados como exemplos de processamentos que atingem tais objetivos. Estes tratamentos superficiais buscam, basicamente, promover o endurecimento da superfície através da modificação da composição química e/ou microestrutural do material e a manutenção de um núcleo dúctil. Esta característica é bastante interessante, pois faz com que um mesmo componente apresente propriedades antagônicas: dureza e tenacidade, que são extremamente importantes em diversas aplicações.

Os materiais sinterizados, devido a sua porosidade, estão mais sujeitos ao desgaste e fadiga que os materiais obtidos pela metalurgia convencional. Tratamentos superficiais, como nitretação e nitrocementação, são normalmente usados nestes aços com a finalidade de diminuir o efeito negativo dos poros [64]. Neste caso, a presença de uma camada superficial é importante para o comportamento tribológico destes materiais especiais [65], [66], [67].

A aplicação das técnicas convencionais de tratamentos superficiais é, no entanto, dificultada pela presença dos poros nos aços sinterizados. Os tratamentos por plasma são indicados para evitar problemas tais como exsudação de sais, penetração da camada nitretada para o interior da amostra [2], [68]. Esta técnica tem sido bastante implementada devido às vantagens econômicas, técnicas e ecológicas.

O processo de nitretação por plasma é mais econômico quando comparado aos processos convencionais (nitretação gasosa e líquida). Isto se deve, principalmente ao baixo consumo de energia e a menor quantidade de gás utilizado, além disso, o tempo necessário de tratamento é consideravelmente reduzido. No entanto, o custo inicial é relativamente alto, considerando os equipamentos necessários para tal, como reator, fluxímetros, fonte de alimentação, entre outros. O aquecimento, produzido pelo bombardeamento de íons e átomos e moléculas neutras rápidas, fica restrito somente à peça, não necessitando de aquecimento auxiliar para realizar o tratamento [69], [70].

O controle das variáveis envolvidas na nitretação por plasma é de fácil execução, este processo possibilita um melhor controle dos parâmetros de processamento como temperatura, pressão, corrente, entre outros. Esta técnica também vai de encontro aos propósitos da ISO 14000, pois não existe formação de resíduos poluentes e o ambiente de trabalho é limpo e não tóxico [2], [69], [70].

Os elementos de liga presentes nos aços contribuem consideravelmente na modificação das propriedades obtidas após o tratamento de nitretação. Os elementos que apresentam maior influência na formação da camada nitretada são aqueles fortemente ávidos por nitrogênio, tais como Al, Ti, Cr, Mo, Si, Mn e V.

Estudos realizados por Maliska [71] mostram que a presença de elementos de elevada afinidade com o nitrogênio (Si, Mo, Mn) nos aços sinterizados provoca um aumento significativo no endurecimento da camada composta após o tratamento de nitretação. Os melhores resultados obtidos quanto ao perfil de microdureza foram observados para as ligas com Mo e Mn. Por outro lado, os poros superficiais dos componentes ligados ao Si apresentavam-se fechados devido à presença da camada de compostos, fato não observado para os componentes contendo Mo e Mn.

O elemento Cr é bastante utilizado em aços para nitretação. Sua influência no comportamento da camada nitretada via gasosa em aços convencionais foi bastante estudado nos últimos anos. Segundo Thelning [72] a presença de Cr faz com que a profundidade da camada de difusão (profundidade onde a dureza atinge 400 HV, após nitretação a 520°C durante 8 h), diminua de 350 µm para 200 µm com o aumento do teor de Cr de 1 % para 6 %. Lightfoot e Jack [73] observaram que o teor de Cr na matriz ferrítica influencia o perfil de microdureza dos aços nitretados. Uma interface abrupta de dureza é observada nos aços com teores de Cr acima de 5%. Spalvins [74] estudou algumas características tribológicas nos aços inoxidáveis AISI 304 e 316 (contendo em torno de 18% de Cr) nitretados por plasma e observou que o coeficiente de atrito melhorou significativamente em relação aos aços não nitretados, apresentando, porém, valores similares aos observados para os aços AISI 4140 e 4340 nitretados nas mesmas condições. De uma forma geral aços inoxidáveis apresentam resistência ao desgaste superior aos aços ao carbono quando nitretados por plasma.

Na última década, progressos no processamento de nitretação por plasma foram observados. Um dos mais recentes avanços foi obtido com um sistema que melhora as características da descarga e das propriedades da camada formada. Este processamento consiste na utilização de um cátodo auxiliar composto de um material adequado colocado próximo à amostra. O cátodo auxiliar, constituído do material a ser incorporado à superfície nitretada, é coberto por uma série de orifícios produzidos com diâmetros específicos. Estes orifícios têm por finalidade aumentar a área de contato com o plasma e conseqüentemente aumentar a taxa de pulverização catódica. A distância entre os cátodos (amostra e cátodo auxiliar) é tal que produz descarga de cátodo oco, onde as taxas de ionização e pulverização catódica são maiores. Pode-se, então, adicionar elementos de liga à amostra durante o processo de nitretação fazendo com que se tenham melhores propriedades nos componentes nitretados [75]. Entretanto, esta técnica apresenta os mesmos problemas observados por Brunatto [76], ao sinterizar materiais em descarga de cátodo oco, onde a estabilização da descarga e o controle do fluxo de átomos entre os cátodos são de difícil controle.

2.3.3 SINTERIZAÇÃO EM DESCARGA LUMINESCENTE ANORMAL

A sinterização em descarga luminescente anormal mostra-se como uma técnica eficiente para sinterizar materiais metálicos e compósitos. Os primeiros estudos foram realizados no fim dos anos 90, fazendo-se a sinterização de ferro puro utilizando a configuração cátodo [60]. Neste caso, conforme a Figura 2.14, a amostra funciona como cátodo da descarga (eletrodo A), polarizado negativamente, enquanto as paredes do reator e/ou um eletrodo envolvente (eletrodo B) atuam como ânodo aterrado.

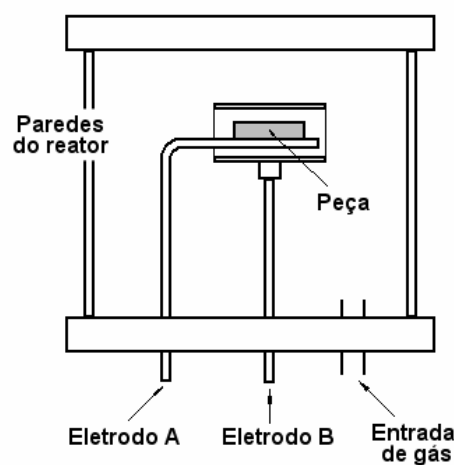


Figura 2.14 – Desenho esquemático do sistema de sinterização em descarga luminescente anormal.

Devido ao forte campo elétrico formado entre o cátodo e a região luminescente a amostra sofre o bombardeamento de íons e átomos neutros rápidos, provocando uma série de reações, dentre elas o aquecimento da amostra a temperaturas usuais de sinterização (1150°C). Neste caso algumas características do produto sinterizado se apresentam de modo distinto quando comparadas àquelas produzidas por aquecimento em forno resistivo. O selamento parcial da porosidade superficial pode ser citado como uma destas características principais. Este fenômeno pode ser atribuído ao bombardeamento íons e neutros rápidos, produzindo ativação dos mecanismos de evaporação, recondensação, assim como na produção de defeitos cristalinos (densidade de vacâncias) e conseqüente ativação da difusão volumétrica localizada próximo à superfície [60], [79], [80].

No caso da amostra ser não-condutora ou de não se desejar que esta sofra o bombardeamento de íons e neutros rápidos, utiliza-se uma configuração de eletrodos polarizada de maneira inversa à anterior, sendo esta conhecida como ânodo-cátodo confinado. Nesta configuração a amostra é colocada como ânodo aterrado (eletrodo A da Figura 2.14). A

amostra é envolvida por um cátodo de material conveniente (eletrodo B da Figura 2.14), que sofre bombardeamento das espécies energéticas produzindo o calor, que é transmitido à amostra principalmente por radiação térmica. A pulverização catódica torna-se interessante quando se deseja adicionar elementos de liga à amostra durante a sinterização [77],[78]. É possível ainda, adaptar esta última configuração inserindo um escudo (grade ou placa) entre o cátodo e o ânodo. Recentemente Lourenço [79] utilizou algumas destas configurações para sinterizar ferro puro e estudar a evolução microestrutural dos mesmos. Com as configurações cátodo e ânodo-cátodo confinado trabalhando com fonte de tensão pulsada foi observado que a porosidade superficial se apresenta com características distintas. Esta observação havia sido realizada previamente por autores do mesmo grupo de pesquisa, no entanto utilizando fonte com tensão contínua retificada [80]. Variando a energia de bombardeamento do cátodo foi verificado um fechamento parcial da porosidade aberta da superfície quando a amostra de ferro era posicionada sobre o cátodo. Quanto maior a energia dos íons aplicada ao cátodo maior é a proporção deste selamento. Este fechamento dos poros foi então atribuído aos íons e neutros rápidos bombardeando a superfície da amostra produzindo os efeitos citados no início desta seção [60], [79], [80]. Quando a amostra foi posicionada no ânodo somente uma pequena variação na porosidade superficial foi observada. Conforme discutido na seção 2.2.6, devido ao campo elétrico de baixa intensidade, os íons e eventualmente neutros rápidos produzidos por colisões na bainha anódica não possuem energia suficiente para produzir os efeitos observados no cátodo. Este pequeno selamento foi atribuído à deposição de átomos pulverizados provenientes do cátodo [79], [80]. A Figura 2.15 mostra um esquema evidenciando o processo de aquecimento e deposição das configurações mencionadas.

Lourenço [79] percebeu, assim como outros autores anteriormente, [76], [77], que os grãos apresentam dimensões exageradamente grandes quando comparadas às amostras sinterizadas em forno resistivo. Esta característica foi verificada nas configurações cátodo e ânodo-cátodo confinado em amostras de ferro puro. Este efeito não foi observado nas amostras de Fe-Ni, Fe-P, Fe-Mo e Fe-C [79], [81]. Para tentar eliminar o efeito do bombardeamento tanto de espécies muito energéticas (íons e neutros rápidos no cátodo) quanto de pouco energéticas (íons, neutros pouco energéticos e elétrons energéticos no ânodo) foi utilizada uma placa polarizada com potencial do terra entre a amostra e o cátodo (Figura 2.15c). Nesta configuração, a amostra recebe somente radiação térmica enquanto que a placa intermediária (ânodo) recebe o bombardeamento de elétrons energéticos e íons e neutros pouco energéticos, assim como a deposição de átomos pulverizados do cátodo. Mesmo sob estas condições os grãos se apresentaram igualmente grandes, sendo possível concluir que o

bombardeamento das espécies do plasma na superfície da amostra não é o responsável pelo crescimento dos mesmos. O autor propôs como hipótese que o campo magnético presente no plasma levaria ao crescimento dos grãos. A difusão volumétrica dos átomos que estão em grãos na mesma direção do campo magnético assume um comportamento semelhante ao transporte coletivo de átomos.

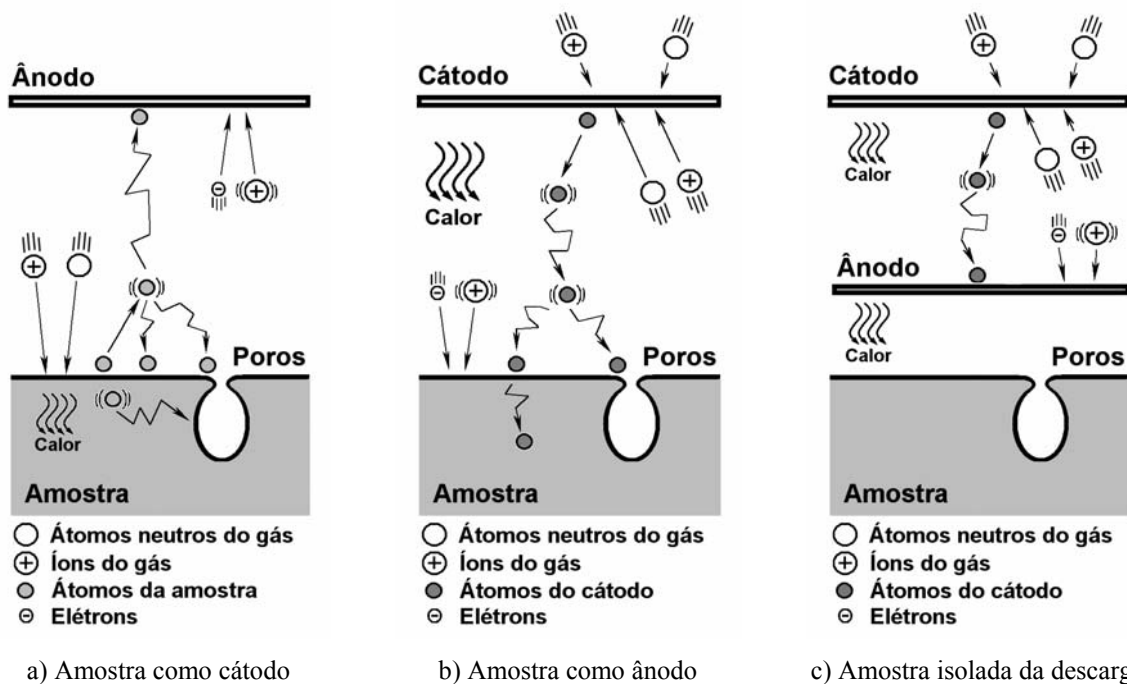


Figura 2.15 – Desenho esquemático das configurações descritas com enfoque na superfície da amostra e demais eletrodos. (a) configuração cátodo, (b) configuração ânodo-cátodo confinado e (c) configuração ânodo-cátodo confinado com escudo entre a amostra e o cátodo.

No entanto, não foram realizados estudos pertinentes quanto à intensidade e forma do campo magnético. Seria esperado, ainda, que um aumento na difusão dos átomos levasse a uma significativa modificação no tamanho e morfologia dos poros nos materiais sinterizados. Além disso, a observação dos grãos foi realizada somente através de caracterização metalográfica. Existe a possibilidade destes grãos se apresentarem mascaradamente maiores do que de fato eram em decorrência de algum problema no ataque químico. Entretanto, nenhum destes fatos foi ainda claramente evidenciado.

Descargas luminescentes em cátodo oco foram igualmente utilizadas com relativo sucesso na sinterização de bronze [82] e de ferro puro com adição de elementos de liga Ti, Cr e Ni. Neste caso a amostra funciona como cátodo sendo também envolvida por um cátodo externo, ambos polarizados identicamente (eletrodos A e B da Figura 2.14). Neste caso devido ao confinamento dos elétrons entre os eletrodos obtêm-se elevadas taxas de ionização

e, por conseguinte, elevadas taxas de aquecimento e pulverização catódica. Porém, foram observadas algumas dificuldades no processo de deposição, pois tanto a amostra quanto o cátodo sofrem pulverização catódica e conseqüente troca de átomos [76]. Desta forma o controle composicional da amostra fica comprometido, pois o cátodo externo apresenta variação na proporção dos elementos de liga.

2.4 DEFORMAÇÃO E MECANISMOS DE FRATURA DOS PRODUTOS DA MPF

Todos os materiais sólidos podem sofrer deformações quando submetidos a um carregamento externo. Se ao remover o carregamento o material retornar às dimensões originais pode-se dizer que este sofreu uma deformação elástica devido à força aplicada. Caso contrário, além da elástica o material sofreu deformação plástica e, num caso extremo, fratura. Nos materiais cristalinos, as deformações plásticas são caracterizadas, principalmente pela movimentação de discordâncias. As discordâncias podem ser classificadas como: discordâncias de cunha, em hélice, mistas ou parciais. A sua movimentação pode ocorrer por escorregamento simples (movimentação em um único plano), escorregamento com desvio (mudança de plano de escorregamento), e por ascensão (escalada da discordância de plano mediante a difusão dos átomos) [83].

O aumento da resistência à deformação de um material é passível de ser realizado dificultando a movimentação de discordâncias, ou seja, introduzindo barreiras à sua movimentação [31]. Nos materiais policristalinos os contornos de grão podem ser considerados como uma barreira à mobilidade das mesmas. Hall e Petch apud Dieter [83] mostraram que a resistência ao escoamento (movimentação de discordâncias) é função do tamanho dos grãos, seguindo a uma relação conhecida como equação de Hall-Petch (Eq. 2.7):

$$\sigma_0 = \sigma_i + k(D_G)^{-1/2} \quad \text{Eq (2.7)}$$

Onde σ_0 é a tensão limite de escoamento, σ_i representa a resistência global da rede cristalina ao movimento da discordância, k é um parâmetro (de “travamento”) que indica a contribuição relativa ao endurecimento pelos contornos de grãos e D_G , o tamanho médio dos grãos.

Desta relação pode-se dizer que quanto maior o tamanho médio dos grãos, menor será a tensão limite de escoamento. Materiais com grãos de maiores dimensões possuem, conseqüentemente, menor área total de contornos, ou em outras palavras, menor quantidade

de barreiras para a movimentação de discordâncias.

Quando um material é solicitado externamente, à tração, por exemplo, internamente o material estará sujeito a tensões trativas e cisalhantes. Isto ocorre, pois planos não perpendiculares à força externa aplicada possuem componentes normais e tangenciais da força que geram, em tais planos, componentes de tensões normais e cisalhantes, respectivamente. Os materiais cristalinos possuem diferentes respostas para diferentes solicitações internas. Assim, o plano perpendicular ao esforço externo possui apenas tensão trativa enquanto os infinitos planos inclinados possuem tensões trativa e cisalhante [83], [84].

A descrição das tensões internas de um corpo pode ser representada graficamente pelo círculo de Mohr, conforme a Figura 2.16.

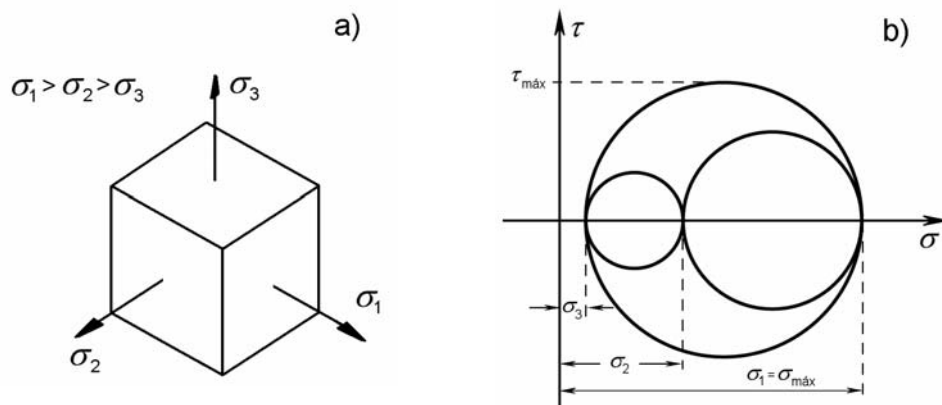


Figura 2.16 – Representação esquemática do estado de tensões de um elemento infinitesimal (a) e o círculo de Mohr equivalente (b).

O material sob carregamento crescente com o tempo apresenta evolução das tensões máximas internas de tração ($\sigma_{\text{máx}}$) e de cisalhamento ($\tau_{\text{máx}}$) influenciado pelo estado de tensões internas. Segundo o modelo de Tresca, o estado biaxial de tensões (ambas trativas) a evolução de $\tau_{\text{máx}}$ em relação a $\sigma_{\text{máx}}$ ocorre numa proporção de 0,5. No caso de estado triaxial (todas as tensões trativas) esta relação será menor, tendendo a zero quando as magnitudes das tensões nos três eixos tenderem a valores semelhantes. Cada material possui, intrinsecamente, determinado valor de resistência interna à tração (σ_{crit}) e ao cisalhamento (τ_{crit}). Conforme a evolução das tensões máximas internas pode-se chegar a uma condição em que $\tau_{\text{máx}} = \tau_{\text{crit}}$ (situação I) ou $\sigma_{\text{máx}} = \sigma_{\text{crit}}$ (Situação II). Caso ocorra a situação I, o material começa a se deformar por cisalhamento, ou seja, movimentação de discordâncias. Caso ocorra a situação II tem-se o mecanismo de ruptura das ligações entre os átomos não apresentando deformação plástica. Estes casos estão sintetizados na Figura 2.17.

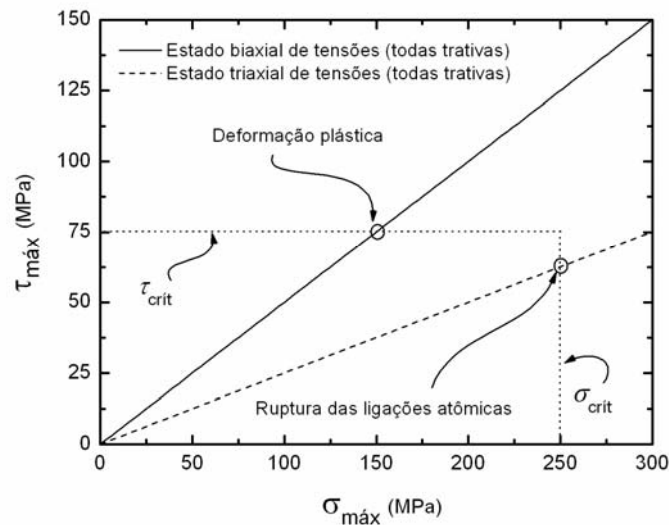


Figura 2.17 – Esquema qualitativo da evolução das tensões internas dependendo do estado de tensões.

A porosidade nos materiais obtidos pela metalurgia do pó ferrosa (MPF) influencia marcadamente na resposta mecânica do componente sob ação de um carregamento externo. Em particular os poros reduzem a resistência mecânica e ductilidade. A resistência mecânica é influenciada diretamente pela quantidade total de poros enquanto que a ductilidade é influenciada pela quantidade e morfologia dos mesmos. Isto porque os poros reduzem a seção efetiva de sustentação e induz a concentração de deformação nas suas bordas [85], [86].

Em escala microscópica os mecanismos de fratura podem ser classificados como frágeis e dúcteis. O mecanismo microscópico de fratura frágil ocorre a partir de vazios ou defeitos podendo se propagar de modos distintos: através dos grãos (fratura transgranular) ou através das interfaces dos grãos (fratura intergranular). Este tipo de fratura é observado no caso em que $\sigma_{\text{máx}} = \sigma_{\text{crit}}$ ocorre antes que $\tau_{\text{máx}} = \tau_{\text{crit}}$ (Figura 2.17). Esta situação é induzida tanto pelo estado de tensões quanto pelas características do material. A fratura transgranular ocorre mais frequentemente, quando comparada com a intergranular, sendo esta última consequência da fragilização dos contornos de grãos. As fraturas dúcteis ocorrem com relativa grande quantidade de deformação plástica, sendo este tipo de fratura geralmente associado à nucleação e coalescimento de microvazios ($\tau_{\text{máx}} = \tau_{\text{crit}}$ ocorre antes que $\sigma_{\text{máx}} = \sigma_{\text{crit}}$, Figura 2.17). A nucleação ocorre em pontos preferenciais como inclusões, partículas de segunda fase, óxidos, entre outros [83]. Vários vazios são nucleados e coalescem devido à deformação plástica até que o material entre os vazios (ponte) se rompa caracterizando a separação das partes envolvidas até a fratura completa do material [83], [84]. O esquema do mecanismo microscópico de fratura dúctil é mostrado na Figura 2.18 [87]. Particularmente, nos materiais

da MPF, os poros se apresentam como vazios sendo então pontos pré-existentes para o crescimento dos microvazios, não sendo necessário o consumo de energia para a nucleação dos mesmos.

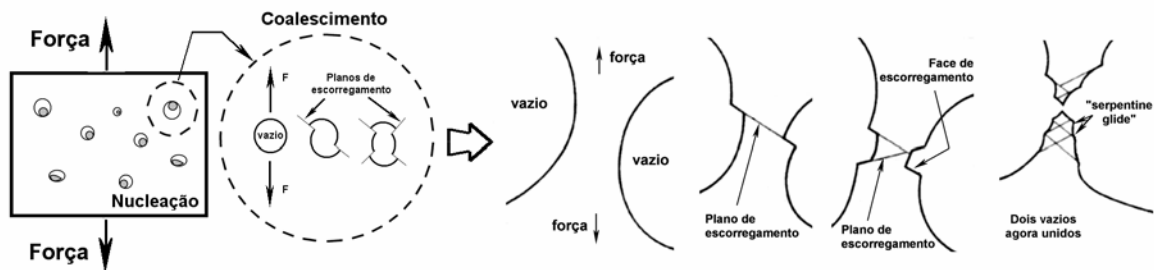


Figura 2.18 – Ilustração esquemática do mecanismo microscópico de fratura por coalescência de vazios (adaptado de Brooks e Choudhury [87]).

O mecanismo microscópico de fratura pode ser caracterizado via microscopia eletrônica de varredura (MEV). Basicamente se pode identificar (fractografia) 3 tipos de fraturas frágeis (clivagem, quase-clivagem e fratura intergranular) e um tipo de fratura dúctil (estrutura de alvéolos ou mais comumente usado o termo em inglês “dimples”). Na fractografia de uma fratura intergranular é claramente identificável as faces dos grãos, geralmente lisas, não induzindo dúvida quanto ao mecanismo de fratura. A clivagem (fratura transgranular) possui como característica a presença de facetas planas com dimensões da ordem de grandeza de um grão ferrítico (no caso dos aços). Nas facetas planas é possível observar a presença de estruturas semelhantes a “marcas de rio”. Estas são causadas pelo movimento da trinca através do cristal ao longo de um número de planos paralelos formando uma série de platôs e degraus conectados. As direções destas marcas indicam a direção de propagação da trinca. A quase-clivagem, diz respeito, na verdade, a um mecanismo misto de clivagem acompanhada por deformação plástica [87]. Este tipo de fratura é caracterizado por apresentar regiões (facetas) semelhantes à clivagem (conhecida como “rosetas”) separada por regiões apresentando extensiva deformação (arestas de rasgamento ou “tear ridges”). Já a fratura dúctil é caracterizada por depressões em forma de alvéolos (“dimples”) que podem ser equiaxial, parabólica ou elíptica, dependendo do estado de tensões [83].

Os materiais sinterizados podem apresentar todos os tipos de fratura citados. Em particular o ferro puro sinterizado apresenta, geralmente, fratura dúctil, devido à elevada deformabilidade da matriz. No caso de fratura por flexão (3 pontos), no ferro puro sinterizado o mecanismo microscópico de deformação plástica bastante pronunciada é predominante, sendo possível observar a presença de uma rede de alvéolos (“dimples”) com morfologia

semelhante a um gume (“chisal edge”) [86]. Fragilização por hidrogênio, fósforo, enxofre e outros em contorno de grão podem causar a redução do valor de resistência interna à tração (σ_{crit}) podendo levar os componentes sinterizados com baixo teor de elementos de liga a fraturar pelo mecanismo de fratura intergranular.

2.5 RESISTÊNCIA AO DESGASTE DE PRODUTOS DA MPF

A interação entre superfícies em contato com movimento relativo sob determinadas condições (sistema tribológico) implica na ocorrência de uma série de efeitos, dentre os quais, dissipação de energia por atrito e dissipação de matéria sob forma de fragmentos, em outras palavras, desgaste.

A força de atrito pode ser definida como sendo a resistência encontrada por um corpo ao se mover sobre outro [88]. Dependendo do modo como se comporta o movimento relativo entre as superfícies pode-se fazer a seguinte classificação: movimento relativo de deslizamento, rolamento ou a combinação de ambos. Como regra geral, sabe-se que a força de atrito é proporcional ao carregamento resultante na direção normal ao plano de contato. É admitido também que esta força seja independente da área aparente de contato e que, após iniciado o movimento relativo, não depende da velocidade de deslizamento [89]. A força de atrito (F_{at}) pode ser escrita da seguinte forma (Eq 2.7):

$$F_{at} = \mu W \quad (\text{Eq 2.7})$$

Onde, μ é um coeficiente de proporcionalidade, conhecido como “coeficiente de atrito”, que depende das condições interfaciais entre as superfícies em contato e W é a componente normal ao plano da força aplicada entre as duas superfícies.

Conforme a terminologia adotada pela ASTM [90] o desgaste se caracteriza como sendo a danificação de uma superfície sólida, envolvendo, usualmente, perda progressiva de material devido ao movimento relativo entre esta superfície em contato com uma ou várias substâncias. O movimento relativo entre a superfície de dois corpos geralmente ocorre sob interferência dos constituintes atmosféricos (moléculas do ar, umidade, agentes corrosivos, entre outros). Além disso, na região de contato podem existir elementos inter-superficiais como lubrificantes e partículas abrasivas. Estes elementos presentes no sistema tribológico influenciam drasticamente o comportamento do desgaste e do atrito. Seguindo este raciocínio

é possível dizer que o desgaste e a força de atrito não são propriedades intrínsecas do material, mas do sistema tribológico [91].

O desgaste por deslizamento pode ser definido como sendo aquele que ocorre devido ao movimento relativo num plano tangencial ao plano de contato entre dois corpos sólidos [90]. Muitos dos componentes quando em serviço são, geralmente, submetidos à condição de deslizamento com a adição de lubrificantes. No entanto, ensaios de deslizamento a seco são frequentemente realizados com o objetivo de caracterizar o comportamento do componente em movimento relativo sob condições extremas de trabalho, ou seja, na possibilidade de não necessitar a utilização de lubrificação (com o objetivo de minimizar a complexidade e os custos do sistema) ou ainda em situações transientes de falta de alimentação de lubrificante na região de contato. Além disso, os testes em deslizamento a seco fornecem informações sobre a habilidade do material em resistir à deformação plástica e à oxidação [92].

Os processos de desgaste estão relacionados com a severidade na qual o material é removido, por exemplo, desgaste severo, moderado ou outros. Já os mecanismos de desgaste indicam a forma como ocorre a remoção do material [89]. Diversos mecanismos de desgaste são descritos na literatura, porém os autores parecem não convergir a uma classificação universal. Mecanismos semelhantes frequentemente são classificados de maneira distinta [89], [91].

Comumente, os mecanismos de desgaste são classificados em quatro grandes grupos: desgaste adesivo, abrasivo, com ocorrência de reações triboquímicas ou fadiga superficial [91], [93]. O desgaste adesivo se caracteriza pela formação e quebra de ligações interfaciais originadas pela adesão das superfícies em contato. A abrasão se refere à remoção de material ocorrido por riscamento. Este mecanismo pode ser ainda subdividido em desgaste abrasivo por microsulcamento, microcorte, microfadiga e microlascamento, conforme a Figura 2.19.

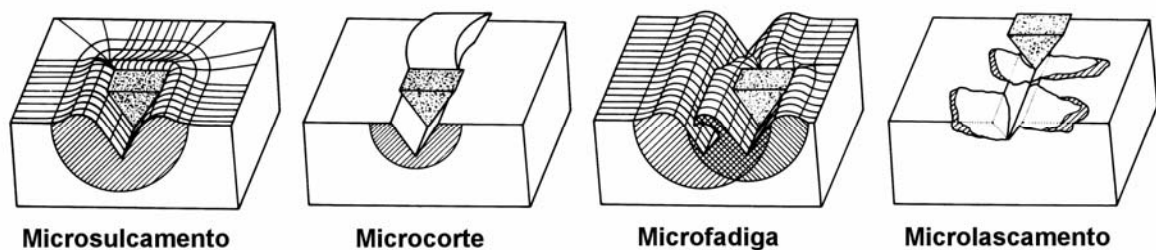


Figura 2.19 – Interações físicas entre partículas abrasivas e a superfície do material [91].

A fadiga superficial é caracterizada pela formação de trincas nas regiões superficiais e subsuperficiais como resultado do carregamento cíclico na região de contato. As reações triboquímicas compreendem a formação de produtos de reações químicas em decorrência de interações químicas entre os elementos do sistema ativados pela ação tribológica. A deformação plástica não é considerada como desgaste, entretanto, desempenha um papel fundamental em muitos processos tribológicos [91].

No desgaste de materiais dúcteis, muitos autores se referem a um mecanismo conhecido como delaminação (descrito por Suh et al apud Zum Gahr [91]). Este mecanismo pode ser considerado um caso particular de desgaste adesivo. Conforme a Figura 2.20, a superfície do material mais dúctil, sob ação adesiva, é tracionada na direção de deslizamento pelas asperezas do contra-corpo (relativamente mais duro) induzindo ao cisalhamento da superfície dúctil e acúmulo de deformação devido aos carregamentos repetitivos (Figuras 2.20a e 2.20b). Fissuras são formadas abaixo da superfície na vizinhança de vazios ou inclusões pré-existentes devido ao carregamento cíclico (Figura 2.20c). As trincas, uma vez presentes, se propagam devido às cargas e deformações e finalmente atingem a superfície, conduzindo à fragmentação de partículas em forma de “lâminas” (Figura 2.20d).

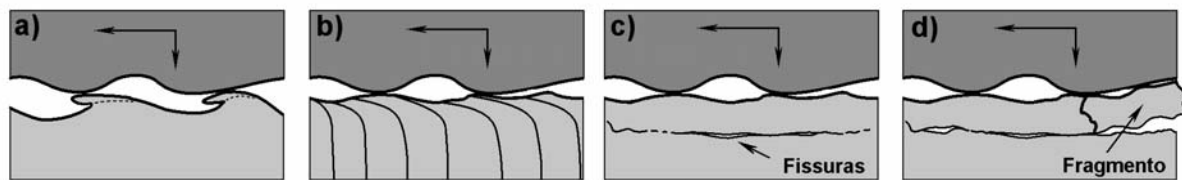


Figura 2.20 – Desenho esquemático da evolução do mecanismo de desgaste por delaminação [91].

Alguns autores estudaram o deslizamento a seco de materiais da MPF destacando o papel da porosidade e, para aços ligados, da heterogeneidade microestrutural na resistência ao desgaste dos mesmos [92], [94], [95], [96], [97]. Lim e Brunton [94] analisaram o comportamento do deslizamento a seco de ferro puro sinterizado em testes realizados no interior de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) e observaram que o mecanismo de desgaste predominante era a delaminação quando usado pressão de contato relativamente baixa, da ordem de 0,01 MPa. Neste caso foi evidenciada a importância da porosidade superficial na produção e aprisionamento dos fragmentos de desgaste. Quando a maioria dos poros superficiais é coberta pelo fluxo de material deformado devido ao deslizamento o comportamento do desgaste se aproxima àquele de um material sem poros. Debruejeaud, Vardavoulias e Jeandin [95], também observaram a importância dos poros na formação e

aprisionamento de fragmentos de desgaste salientando que existe um compromisso entre porosidade aberta e seção de sustentação de carga. O valor ótimo observado foi aquele com porosidade total de 10% com estrutura homogênea. Além disso, pode-se ressaltar que no caso de deslizamento lubrificado certa quantidade de poros pode ser considerada positiva, pois estes atuam como reservatório de óleo, característica importante para as condições de lubrificação limite e elásto-hidrodinâmica [92].

Simchi e Danninger [97] sugeriram que os poros preenchidos diminuem a pressão de contato reduzindo a intensidade da deformação plástica nas proximidades dos mesmos. Para cargas maiores a importância da área efetiva de sustentação é mais pronunciada que o efeito de aprisionamento de partículas pelos poros. Foi verificado que o comportamento ao desgaste dos materiais sinterizados em função da porosidade não segue as mesmas regras de outras propriedades mecânicas tais como resistência à tração e fadiga, sendo, além de tudo, fortemente dependente das condições do teste tribológico. Os autores identificaram o mecanismo de delaminação (adesão), como sendo aquele predominante no processo de desgaste dos materiais utilizados.

Na literatura, vários autores usaram testes distintos tanto em termos de condições tribológicas quanto geométricas. Como a tribologia possui caráter sistêmico [91] torna-se difícil fazer comparações pertinentes entre os dados publicados. A influência da porosidade no comportamento ao desgaste dos materiais da MPF tem sido ainda considerada muito complexa e não claramente identificável.

Diversas técnicas são empregadas para a melhoria da resistência ao desgaste dos componentes da MPF. Tratamentos superficiais são exemplos bem sucedidos neste sentido. Pode-se citar como mais importantes a ferroxidação, nitretação e nitrocementação [2], [64], [65], [67], [68], [98], [99]. A ferroxidação em materiais da MPF é uma das técnicas mais empregadas devido ao baixo custo e também por ser um processo relativamente simples [4], [98], [100]. Este tratamento produz oxidação da superfície e preenchimento dos poros superficiais, impedindo a penetração de líquidos e gases indesejados (corrosivos, por exemplo). Além disso, tem-se o aumento da dureza e a melhoria as propriedades mecânicas, como o aumento da resistência ao desgaste e redução do coeficiente de atrito.

Molinari e Straffelini [99] estudaram o efeito da carga normal aplicada para ligas ferrosas sinterizadas e ferroxidadas. Nas condições descritas pelos autores, a camada de óxido não foi capaz de resistir à aplicação de cargas relativamente elevadas. Neste caso a camada de óxidos foi imediatamente removida e o desgaste apresentou natureza metálica (adesão – delaminação) e abrasiva, devido à presença de fragmentos da camada oxidada na região de

contato. Para cargas intermediárias a resistência ao desgaste aumenta, pois a camada oxidada não é completamente removida e durante a maior parte do tempo do ensaio esta permanece agindo como lubrificante sólido. No caso de forças normais pequenas, a camada resiste durante todo o ensaio, caracterizando uma elevada resistência ao desgaste. Os autores introduziram o parâmetro “distância de durabilidade”, no intuito de caracterizar a resistência da camada de óxidos. Este parâmetro se refere à distância necessária para produzir os primeiros fragmentos na região de contato, levando o sistema a ser dominado pelo mecanismo de desgaste abrasivo e posteriormente adesivo quando não são mais presentes tais fragmentos na região de contato. Esta distância foi determinada através de oscilações nos valores de coeficiente de atrito medido durante o ensaio. De Mello e Hutchings [100] utilizaram a resistência de contato elétrica medida entre o corpo e contra-corpo para avaliar a integridade da camada oxidada e conseqüentemente a distância de durabilidade.

Tratamentos de nitretação e nitrocementação, na maioria dos casos, melhoram a resistência ao desgaste dos materiais ferrosos e suas ligas, devido ao endurecimento superficial gerado [2]. Quando comparado com a ferroxidação estes tratamentos produzem, geralmente, endurecimento superficial mais acentuado. Sendo assim, os componentes tratados por esta técnica podem, teoricamente, resistir a condições de desgaste mais severas.

Conforme já mencionado, a região modificada pela nitretação e nitrocementação se constitui, basicamente, da camada de compostos, formada exclusivamente de nitretos e/ou carbonitretos, e da camada de difusão, caracterizada pela presença de nitrogênio em solução sólida e precipitados de nitretos e/ou carbonitretos na forma de agulhas na matriz metálica [101]. Enquanto a camada de compostos promove o aumento da resistência ao desgaste e à corrosão, a camada de difusão, com tensões residuais compressivas, é responsável pela melhoria da resistência à fadiga [102]. No intuito de se obter melhores resultados com a nitretação nos materiais da MPF, geralmente são adicionados à liga elementos com elevada afinidade com o nitrogênio, como Cr, Mo, Ti, Al, entre outros. Devido ao caráter sistêmico da tribologia os mecanismos de desgaste dos sinterizados submetidos aos tratamentos de nitretação e nitrocementação devem ser identificados caso a caso. Os testes ideais, nem sempre factíveis, são aqueles em que o componente é solicitado em condições reais, inserido diretamente no local onde exercerá a sua função pré-definida.

Em vários casos quando as ligas ferrosas foram nitretadas por plasma, o desgaste observado seguiu um processo moderado, sendo que, em alguns deles as reações triboquímicas (oxidação) foram os mecanismos dominantes [67], [103], [104]. Neste caso, os fragmentos de desgaste oxidados durante o processo sinterizam com os demais e formam uma

camada protetora na região de contato. A seguir, a camada cresce até uma espessura crítica e se rompe abandonando o sistema. Os fragmentos liberados possuem morfologia característica, em forma de placas, composta basicamente de óxido de ferro [103].

No entanto, alguns autores argumentam que a camada de compostos é prejudicial à resistência ao desgaste, pois ao fragmentar-se introduz material abrasivo na região de contato [67], [105]. A partir do momento em que a camada de compostos se fragmenta, o mecanismo de desgaste dominante passa a ser, provavelmente, abrasivo (severo) devido à elevada dureza das partículas da camada de nitretos. Este mecanismo deve dominar até o momento em que a quantidade destes fragmentos, na região de contato, passe a ser desprezível. Nos materiais da MPF o aprisionamento destas partículas abrasivas na porosidade aberta pode interferir decisivamente no processo de desgaste. A partir daí, o mecanismo dominante dependerá da dureza e microestrutura do substrato. Se a camada de difusão for suficientemente resistente, os mecanismos atuantes tendem a convergir para um mecanismo de desgaste com caráter moderado. Para o caso de um substrato dúctil, acredita-se que o mecanismo seja governado pela adesão acompanhado de deformação superficial (delaminação). Desta forma, devem-se buscar a obtenção de condições de nitretação em que a formação da camada de compostos seja evitada ou, ainda, que as camadas formadas sejam menos susceptíveis à fragmentação, possuindo boa aderência ao substrato e menor heterogeneidade. Além disso, a resistência mecânica do substrato é fundamental para a integridade da camada de compostos, pois, deformações na região de sustentação desta camada podem levar a formação de tensões de compressão e tração, e assim, conseqüente rompimento da mesma.

O coeficiente de atrito para os materiais nitretados apresentados na literatura diverge de maneira drástica [74], [104], [105], [106]. Isto ocorre provavelmente devido às diferentes condições de teste refletindo na alteração do sistema tribológico apresentando, cada qual, coeficiente de atrito referente à condição estabelecida.

CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentadas as características do aparato experimental e a metodologia de ensaio utilizada no presente estudo. Inicialmente serão apresentadas as especificações da matéria prima e características da montagem do reator, assim como construção dos eletrodos e caracterização da descarga elétrica, dentro da metodologia empregada na sinterização. Posteriormente será descrita a metodologia para sinterização com e sem enriquecimento superficial de Cr. Os tratamentos posteriores de nitreção, bem como a caracterização mecânica, microestrutural e tribológica serão também descritos neste capítulo.

3.1 MATÉRIA-PRIMA

A matéria prima utilizada para a sinterização foi o pó de ferro puro DC 177 atomizado em água da Höganäs Brasil Ltda. Este pó possui partículas com tamanhos na faixa de 30 a 200 μm , sendo que o tamanho médio das partículas é de, aproximadamente, 100 μm . A Tabela 3.1 mostra a composição química do pó, conforme dados do fabricante.

Tabela 3.1 – Composição química do pó de ferro puro DC177 da Höganäs Brasil Ltda.

Composição química (% em peso)										
C	O	N	S	P	Si	Mn	Cr	Cu	Ni	Fe
< 0,01	0,09	0,001	0,009	0,005	<0,10	0,10	0,03	0,05	0,05	Bal.

A Figura 3.1 mostra uma imagem de algumas partículas do pó solto e a curva de compressibilidade, construída aplicando-se diferentes pressões de compactação na mistura do referido pó com 0,6% em peso de estearato de zinco em matriz fechada de duplo efeito.

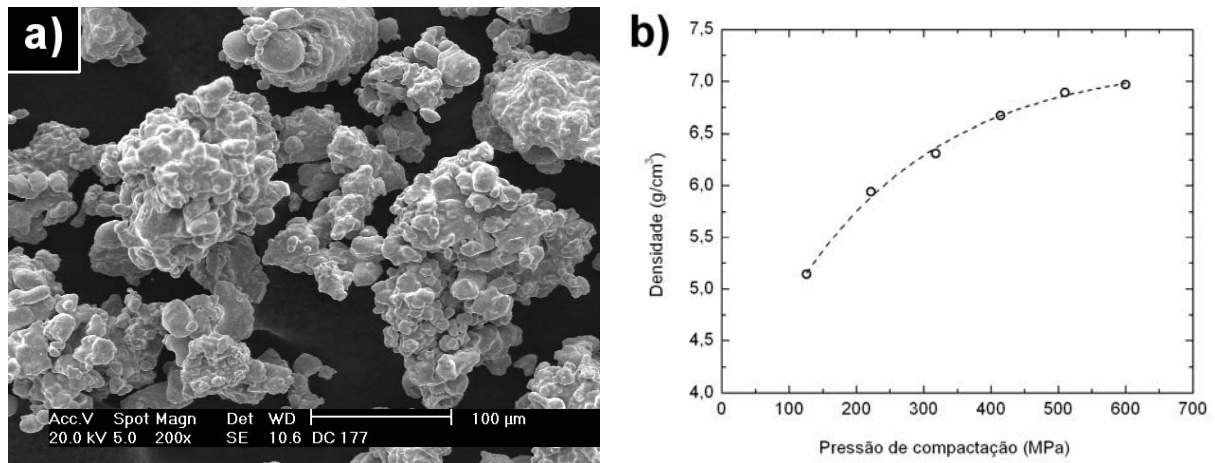


Figura 3.1 – Pó de ferro puro DC177 Höganäs Brasil Ltda. Morfologia (a) e compressibilidade (b).

Como observado na Figura 3.1a, o pó apresenta forma irregular, característica do processamento de atomização à água. Com a curva de compressibilidade (Figura 3.1b) pode-se perceber que para pressões da ordem de 600 MPa compactado adquire densidade de aproximadamente $7,0 \text{ g/cm}^3$.

3.2 MISTURA E COMPACTAÇÃO DOS PÓS DE FERRO

No desenvolvimento do trabalho, as amostras foram caracterizadas microestruturalmente, assim como algumas análises no que se refere ao seu comportamento mecânico e tribológico. Para a análise microestrutural foram compactadas amostras cilíndricas de 9,5 mm de diâmetro e 6,0 mm de altura. Para realizar a análise do comportamento mecânico e tribológico foi necessário utilizar amostras de maiores dimensões, com forma de paralelepípedos de 6 x 12,70 x 31,75 mm, geometria normalizada para os corpos de prova de flexão sinterizados [107]. A altura da amostra (6 mm) é obtida regulando-se a posição do punção inferior da matriz. Por este motivo a precisão dos valores medidos desta dimensão é muito menor que a das demais.

Com a finalidade de diminuir o atrito entre as partículas de pó e destas com a parede da matriz foi adicionado ao mesmo 0,6 %, em peso, de estearato de zinco, misturados por 1 hora num misturador Haake, tipo “Y” com 35 rpm. O processo de compactação das amostras foi realizado a 600 MPa em matriz uniaxial de duplo efeito utilizando-se uma prensa manual para as amostras cilíndricas e prensa hidráulica (Gabielli – L4 Press), para o caso das amostras com forma de paralelepípedo. No primeiro caso a carga necessária para se atingir a

pressão de 600 MPa foi de 42,5 kN (4,3 ton) e no segundo caso foi necessário aplicar 244 kN (25 ton) de carga. Os compactados apresentaram densidade a verde (ρ_v) de, aproximadamente, $7,0 \text{ g.cm}^{-1}$, conforme a Figura 3.1b.

3.3 MÉTODOS DE SINTERIZAÇÃO

Neste estudo, foram utilizados, basicamente, dois métodos de consolidação dos pós: sinterização em forno resistivo e sinterização em descarga luminescente anormal. Neste último caso foram usados diferentes tipos de eletrodos, contendo ou não cromo na sua composição, no intuito de estudar a influência da adição deste elemento durante a sinterização.

3.3.1 SINTERIZAÇÃO EM REATOR DE PLASMA

A etapa de sinterização por plasma foi realizada num reator em escala de laboratório. O sistema de processamento de materiais por plasma é mostrado na Figura 3.2.

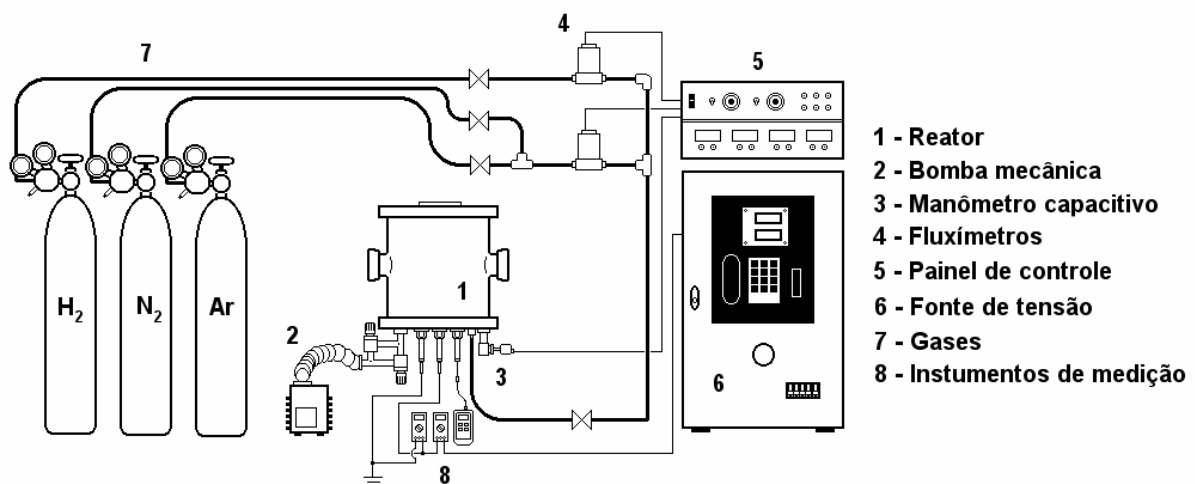


Figura 3.2 – Esquema do sistema de processamento de materiais por plasma.

A câmara de sinterização (reator) é constituída de aço inoxidável ABNT 310 com 300 mm de diâmetro e 300 mm de altura, possuindo duas janelas laterais para a observação da descarga elétrica. A parte superior e a inferior constituem-se de placas do mesmo material, com 15 mm de espessura sendo que os passadores de tensão, conexões de vácuo, medidores

de pressão e temperatura foram adaptados na placa inferior. A vedação do sistema é obtida através de anéis de silicone e de borracha. As tubulações de gás são constituídas de cobre e vedadas com o auxílio de anéis de latão. Para se realizar o processamento de sinterização, o sistema é evacuado até pressões residuais de 1,3 Pa, utilizando-se uma bomba de vácuo mecânica de dois estágios com vazão de 20,5 m³/h. Em seguida se faz a introdução do fluxo de gás a ser empregado para o processamento a 4.10⁻⁶ m³/s, sendo 80% argônio (pureza 99,999%) e 20% hidrogênio (pureza 99,998%), controlados por fluxímetros (Edwards 825B) com fundo de escala de 8,3.10⁻⁶ m³/s. A pressão do sistema durante o processamento é ajustada utilizando-se e uma válvula reguladora de pressão na sua entrada, sendo medida com um sensor capacitivo de pressão (Edwards 600AB) com fundo de escala de 13300 Pa (100 Torr). A medição da temperatura foi realizada com o auxílio de um termopar tipo K. No caso das amostras cilíndricas o termopar foi inserido 5 mm dentro de uma amostra de referência colocada simetricamente àquela a ser sinterizada (Figura 3.3a). No caso da sinterização das amostras com forma de paralelepípedos, não foi possível inserir o termopar na amostra, pois este procedimento inviabilizaria os posteriores ensaios de flexão. Assim, a temperatura foi medida no suporte das amostras (Figura 3.3b), onde a diferença de temperatura entre o centro da amostra e o termopar inserido no suporte, durante o tratamento a 1150°C foi de 15°C.

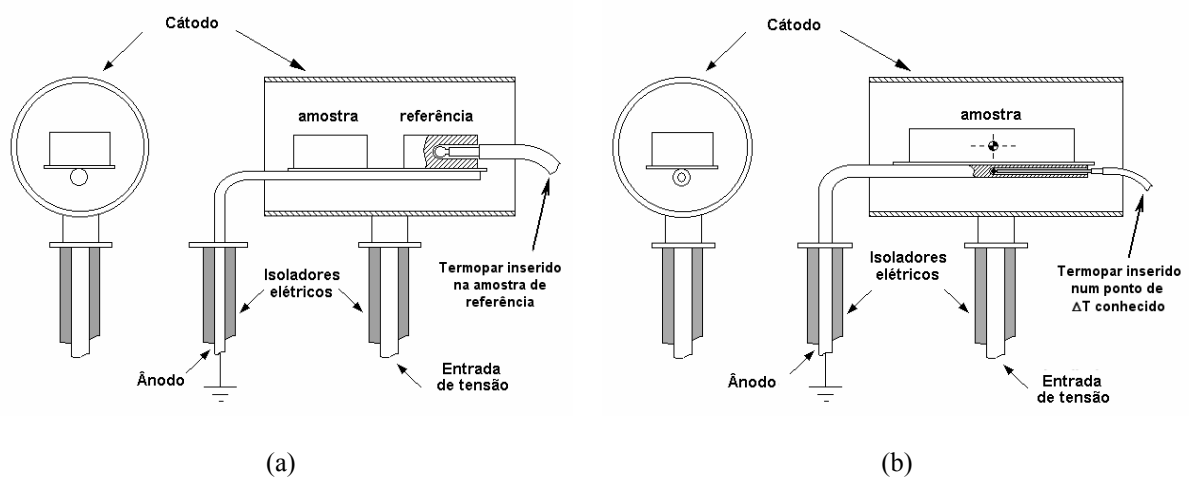


Figura 3.3 – Desenho esquemático da geometria dos eletrodos na configuração ânodo-cátodo confinado. Para as amostras cilíndricas (a) e para as amostras de seção retangular (b).

A tensão aplicada ao cátodo é obtida através de uma fonte pulsada, (CEBRA – CA5001X) de 5 kW de potência, tensão de entrada de 380 V, tensões negativas de saída de 400, 500, 600 e 700 V, corrente máxima de 5 A e período máximo de pulso igual a 250 μs. Uma das características de controle da fonte de tensão é o tempo de pulso ligado e desligado (t_{on} e t_{off} , respectivamente).

O t_{on} é controlado pelo operador, podendo variar de 10 a 240 μs em passos de 1 μs . O valor de t_{off} se refere ao tempo complementar do pulso (igual a $250 - t_{on}$), podendo assim variar da mesma forma de 240 a 10 μs , observando, porém a dependência com o t_{on} . Numa tensão de pico aplicada é possível controlar a potência fornecida aos eletrodos variando os parâmetros de t_{on} , conforme a Figura 3.4. A potência, que depende da corrente aplicada, é função, dentre outros parâmetros, da área do cátodo, sendo maior quanto maior a sua área.

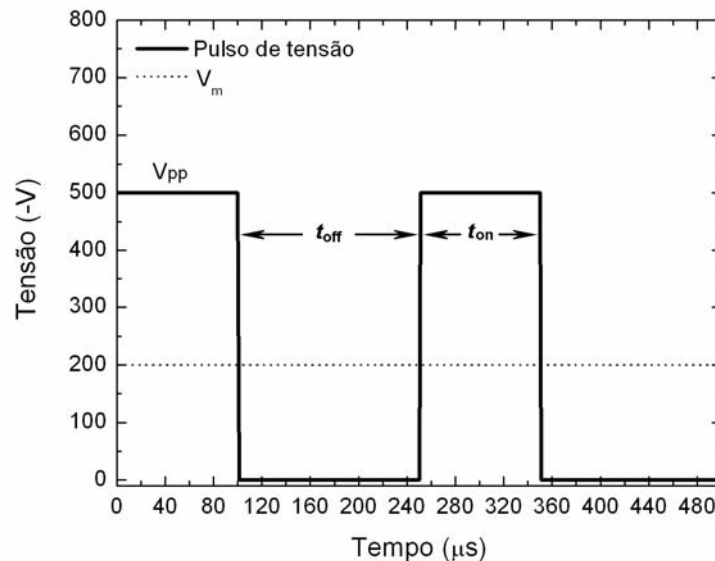


Figura 3.4 – Desenho esquemático da variação da tensão na fonte utilizada para a sinterização e variação da média aritmética da tensão (V_m).

A configuração dos eletrodos utilizada para a sinterização no reator de plasma é a ânodo-cátodo confinado, conforme a Figura 3.3. A amostra é posicionada sobre um suporte (com 50 mm de comprimento), polarizado com potencial do terra, onde simetricamente a ela é colocada uma amostra de referência com a finalidade de se medir a temperatura de tratamento. O cátodo é polarizado negativamente com tensão de pico (V_{pico}) e tempo de pulso ligado (t_{on}) ajustados na fonte.

Esta configuração é interessante, pois a amostra não é submetida ao bombardeamento de espécies energéticas do plasma (íons energéticos e neutros rápidos), mas somente bombardeamento eletrônico e íons pouco acelerados (Figuras 2.13 e 2.15b). No entanto, sobre o cátodo ocorre o bombardeamento de íons e neutros energéticos produzindo calor que é transmitido à amostra, fundamentalmente por radiação térmica. Este bombardeamento produz, ainda, pulverização catódica sendo possível depositar os elementos pulverizados na superfície da amostra. Desta forma, a escolha do material do cátodo torna-se um ponto estratégico. Os cátodos escolhidos eram construídos de aço ao carbono (ABNT

1020), aço inoxidável ferrítico (ABNT 430) e cromo puro sinterizado (Plansee – Ducropur). A composição química dos respectivos materiais é mostrada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Composição química dos materiais dos eletrodos, segundo os fabricantes.

Material	Composição química (% em peso)								
	Cr	C	Ni	Si	S	P	Mn	Nb*	Fe
Aço ao carbono ABNT 1020	–	0,20	–	–	0,05	0,04	0,50	–	Bal.
Aço inoxidável ferrítico ABNT 430	16,1	0,006	0,32	0,33	0,002	0,034	0,57	0,30	Bal.
Cromo puro sinterizado – Plansee Ducropur	99,96	–	–	–	–	–	–	–	–

Obs.: Os teores dos elementos com “–” não foram informados pelo o fabricante e não foram detectados com EDX

*Valor obtido com análise EDX

Os cátodos foram construídos no formato cilíndrico utilizando-se os materiais citados. Imagens destes cátodos são mostradas na Figura 3.5.

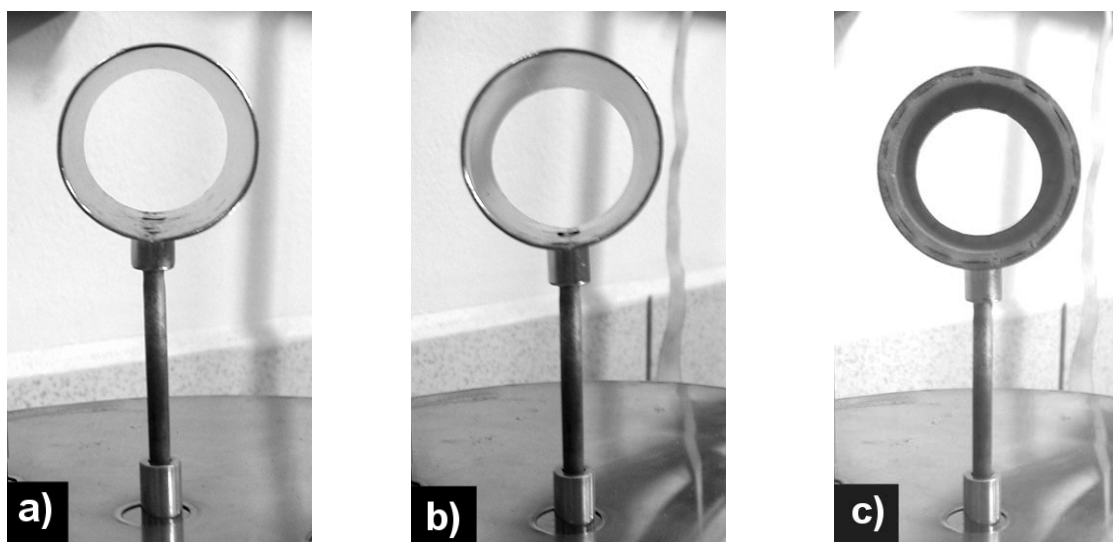


Figura 3.5 – Imagem dos cátodos de aço ao carbono (a), aço inoxidável (b) e cromo puro (c).

Os cátodos em aço ao carbono e aço inoxidável foram construídos a partir de chapas de 1 mm de espessura do respectivo material, calandradas a fim de se obter a forma cilíndrica com 60 mm de comprimento e 35 mm de diâmetro interno. A união da chapa foi realizada com solda TIG sem material de adição, juntamente com o suporte do cátodo, construído de aço ao carbono (ABNT 1020), para ambos os casos. A chapa fornecida pelo fabricante do material de cromo puro sinterizado possuía 6 mm de espessura, sendo então necessária a sua redução para a construção do cátodo. Devido à fragilidade do material, não

foi possível realizar o dobramento do mesmo na geometria necessária. Assim, foram seccionadas várias “tiras” do material sendo posicionadas lado a lado sob pressão na parte interna de um molde cilíndrico de aço ao carbono (ABNT 1020). A região interna foi usinada a fim de ajustar o cátodo ao diâmetro interno necessário (35 mm). Assim, o cátodo formado apresenta parte externa de aço ao carbono e parte interna de cromo puro sinterizado.

3.3.2 SINTERIZAÇÃO EM FORNO DE AQUECIMENTO RESISTIVO

Amostras compactadas foram sinterizadas em forno convencional com o objetivo de se efetuar um estudo comparativo com a sinterização por plasma. Neste processo as amostras compactadas foram posicionadas sobre uma pequena bandeja de aço e inseridas no interior de uma câmara tubular de aço inoxidável ABNT 310. O tubo foi vedado e o ar interno removido com o auxílio de bomba de vácuo mecânica. O conteúdo residual foi diluído com argônio (pureza 99,996%) e evacuado, repetindo-se este processo duas vezes. Na seqüência o tubo foi preenchido com hidrogênio ultra puro (99,998%) sendo mantido um fluxo de, aproximadamente, 1.10^{-6} m³/s. O tubo, com as amostras, foi então inserido no interior de um forno de aquecimento resistivo (Jung – TU3513). A temperatura das amostras foi medida com um termopar tipo K, posicionado na parte superior central da bandeja onde se encontravam as amostras. O controle da temperatura foi efetuado ajustando-se a potência do forno.

3.3.3 METODOLOGIA UTILIZADA PARA A SINTERIZAÇÃO

Nos ciclos térmicos das várias condições descritas a seguir, foi necessário se fazer um patamar de remoção do lubrificante (estearato de zinco) adicionado numa etapa anterior. Quando a sinterização foi realizada no reator de plasma, a configuração ânodo-cátodo confinado (Figura 3.4) foi utilizada para se efetuar o ciclo de remoção de lubrificante. Nesta configuração a amostra sofre somente bombardeamento eletrônico e íons pouco acelerados. As colisões inelásticas dos elétrons promovem a quebra de cadeias carbônicas, transformando-as em radicais mais leves auxiliando na volatilização das mesmas. Como consequência não se observa a deposição de resíduos orgânicos nas partes frias do reator, sendo que a grande maioria é eliminada da câmara pela bomba de vácuo [62]. Neste caso, o ciclo de remoção do lubrificante foi realizado a 350°C durante 30 min, com tensão de pico de 500 V, pressão de trabalho de 400 Pa (3 torr) e fluxo de H₂ de $3,33.10^{-6}$ m³/s (200 sccm), no mesmo ciclo em que foi efetuada a sinterização. A temperatura foi atingida variando-se os

valores de t_{on} da fonte.

Para a sinterização em forno resistivo a remoção de lubrificante foi realizada, no mesmo ciclo de sinterização, nas condições usuais, 500°C durante 30 min sob fluxo de H₂ [17].

Em ambos os casos, sinterização por plasma e em forno resistivo, os parâmetros de aquecimento e resfriamento foram, na medida do possível, controlados para que apresentassem valores similares. A taxa de aquecimento foi, na média, de 30°C/min e a de resfriamento foi de aproximadamente 80°C/min entre 1150 a 500°C.

A sinterização por plasma, etapa mais importante do estudo proposto, foi realizada em diversas condições buscando o entendimento dos mecanismos de consolidação dos pó compactados e do processo simultâneo de enriquecimento superficial, bem como o efeito combinado dos mesmos. Cátodos de diferentes materiais foram utilizados com a finalidade de se verificar a viabilidade do processamento e a influência do teor de Cr destes sobre a quantidade depositada na superfície da amostra. Para este fim os cátodos usados foram de aço ao carbono (ABNT 1020), aço inoxidável ferrítico (ABNT 430), e cátodo de cromo puro (Plansee – Ducropur), conforme discutido anteriormente.

Além disso, o estudo da influência de parâmetros de processamento foi realizado. Usando o cátodo de aço inoxidável ABNT 430, foi variado: a energia de bombardeamento iônico, a temperatura de sinterização, o tempo no patamar de processamento e o tempo de pulso ligado da fonte de tensão (t_{on}) conforme esquematizado na Figura 3.6.

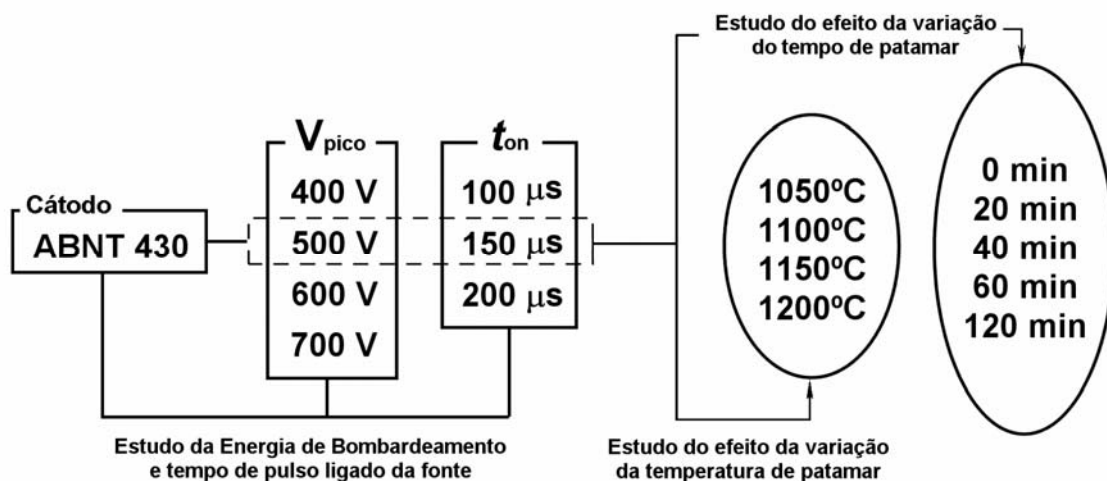


Figura 3.6 – Esquema da metodologia aplicada no estudo de sinterização com deposição de Cr.

Com este mesmo cátodo foi estudada a influência da polarização do anodo na temperatura de sinterização de 1150°C. Usando os cátodos de aço ABNT 1020 e de cromo

puro, os parâmetros da descarga e do processamento foram: tensão de pico da fonte igual a 500 V, tempo de pulso ligado de 150 μ s, temperatura de processamento de 1150°C e tempo no patamar de 60 min.

3.3.3.1 Estudo da variação da energia de bombardeamento iônico

A variação da energia dos íons incidindo sobre o cátodo foi obtida através aplicação de diferentes tensões de pico. A fonte dispõe de 4 faixas de tensão negativa, 400, 500, 600 e 700 V. O tempo ligado da fonte (t_{on}) permaneceu constante em 150 μ s e a temperatura de 1150°C foi atingida ajustando a pressão de trabalho conforme o valor de tensão aplicado. Assim, foi possível submeter as amostras a quatro valores diferentes de energia de bombardeamento iônico.

Utilizando-se a relação entre tensão aplicada e produto “ $p.d$ ” (Eq. 2.4) e os dados da Figura 2.10, foi possível obter a variação proporcional de energia entre as tensões aplicadas. Neste caso, foi feita a média ponderada dos valores do produto “ $p.d$ ” da Figura 2.10 em relação à proporção dos gases Ar e H₂ utilizados durante a sinterização (80 e 20%, respectivamente), obtendo-se a curva “ $p.d$ ” em função de V , para esta mistura. Ajustando os valores de pressão e tensão aplicada ao cátodo sobre esta curva foi possível obter o produto “ $p.d$ ” da condição descrita e assim o valor proporcional de energia de bombardeamento dos íons.

3.3.3.2 Estudo da variação do tempo de pulso ligado da fonte de tensão

O estudo do tempo de pulso de tensão (t_{on}) sobre o cátodo foi realizado com tensão de pico de 400, 500, 600 e 700 V, variando-se o t_{on} em 100, 150 e 200 μ s, sendo que a faixa de variação disponível na fonte é de 10-240 μ s. Neste caso foi possível obter tempos efetivos de bombardeamento diferentes para os casos descritos. A sinterização foi realizada a 1150°C, durante 1 hora, sendo esta temperatura alcançada através de ajuste da pressão dos gases do sistema.

3.3.3.3 Estudo da variação da temperatura de patamar de sinterização

O estudo da influência da temperatura de sinterização foi realizado com temperaturas de 1050, 1100, 1150 e 1200°C para tempos de processamento de 1 hora, tensão aplicada de 500 V, t_{on} de 150 μ s.

3.3.3.4 Estudo da variação do tempo de patamar de sinterização

O estudo da influência do tempo de patamar de sinterização sobre as características microestruturais das amostras foi realizado a 1150°C nas mesmas condições acima, variando-se o tempo em 0, 20, 40, 60 e 120 min. O tempo 0 (zero) min significa que logo depois de atingida a temperatura de patamar (1150°C) a descarga foi desligada e o sistema resfriado.

3.3.3.5 Estudo da polarização do ânodo

Foram também realizados estudos do efeito da polarização do ânodo (amostra) obtido através de fonte independente de tensão, tendo-se assim o cátodo polarizado a 700 V. A polarização do ânodo foi obtida com fonte auxiliar de tensão negativa retificada. As polarizações estudadas foram de 0, 80, 120, 140, 160, 200 e 240 V para pressões de trabalho de 400 e 667 Pa (3 e 5 torr, respectivamente). Este método visa principalmente a eliminação de eventuais contaminantes na superfície, através do bombardeamento iônico.

3.3.4 DIAGNÓSTICO POR ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DA DESCARGA

Durante a sinterização com enriquecimento superficial de cromo, foram obtidos espectros de emissão ótica. Para isso, foi utilizado equipamento de espectroscopia ótica (OceanOptics USB2000), com faixa de leitura de 200,0 a 850,0 nm e resolução de 0,1 nm. O sinal luminoso foi adquirido através de fibra ótica com diâmetro de 3 mm. A fibra ótica foi posicionada na janela da descarga através de um adaptador recolhendo as emissões de luz com o cátodo na posição transversal, conforme mostrado na Figura 3.7.

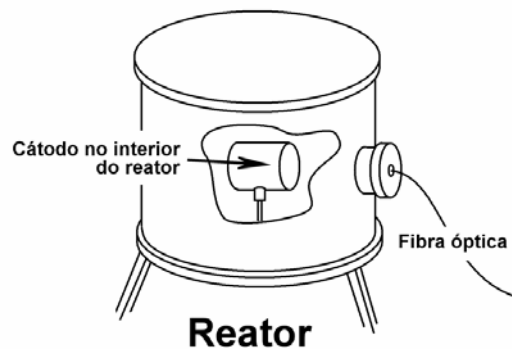


Figura 3.7 – Desenho esquemático da disposição do cátodo e da fibra óptica adaptada na janela de observação

A análise temporal da emissão do Cr foi obtida monitorando-se a linha 520,0 nm com tempo de integração de 7 ms. O tempo de aquisição foi sincronizado com o tempo de tratamento no intuito de se comparar o efeito da temperatura na evolução da linha correspondente ao cromo.

3.4 NITRETAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E TRIBOLÓGICA

3.4.1 NITRETAÇÃO POR PLASMA

O tratamento de nitretação por plasma foi efetuado nas amostras sinterizadas em forno resistivo, no reator de plasma para as amostras sinterizadas com cátodo de aço ao carbono ABNT 1020 e aço inoxidável ferrítico ABNT 430 a uma temperatura de 1150°C durante 1 h com parâmetros de sinterização mantidos fixos em 500 V de tensão de pico e 150 μ s de tempo de pulso ligado. A nitretação das amostras sem enriquecimento superficial de cromo foi realizada a 540°C durante 2 h sob fluxo de gás de $4 \cdot 10^{-6}$ m³/s, sendo 75% nitrogênio (pureza 99,999%) e 25% hidrogênio (pureza 99,998%) com pressão na câmara do reator de 400 Pa. As amostras sinterizadas com enriquecimento de cromo, foram nitretadas nas mesmas condições daquelas sem enriquecimento, porém utilizando duas temperaturas de tratamento: 540 e 450°C.

O ciclo de nitretação foi realizado num reator piloto em escala semi-industrial do Laboratório de Materiais – UFSC. As amostras foram posicionadas no cátodo submetidas ao

bombardeamento de espécies energéticas do plasma. As amostras sem enriquecimento superficial foram nitretadas num único ciclo, tanto aquelas sinterizadas em forno, quanto as sinterizadas em plasma com cátodo de aço ao carbono. Os demais grupos de amostras foram nitretados separadamente, cada qual em ciclo próprio.

Desta série de tratamentos foi possível obter várias amostras, categorizadas segundo o tratamento sofrido, conforme a Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Designação das amostras com e sem tratamento de nitretação.

Designação	Tratamento
SFSN	Sinterizado em forno resistivo sem nitretação
SFN540	Sinterizado em forno resistivo nitretado a 540°C 2h
SPSN	Sinterizado em plasma com cátodo ABNT 1020 sem nitretação
SPN540	Sinterizado em plasma com cátodo ABNT 1020 e nitretado a 540°C 2h
SPCRSN	Sinterizado em plasma com cátodo ABNT 430 sem nitretação
SPCRN450	Sinterizado em plasma com cátodo ABNT 430 e nitretado a 450°C 2h
SPCRN540	Sinterizado em plasma com cátodo ABNT 430 e nitretado a 540°C 2h

3.4.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

Ensaio de flexão em 3 pontos foram realizados no intuito de caracterizar o comportamento dos materiais simplesmente sinterizados, enriquecidos ou nitretados, sob condições de solicitação mecânica. Este tipo de ensaio foi escolhido devido às restrições quanto à utilização de amostras com maiores dimensões e devido ao fato de se ter modificações superficiais nas mesmas. O caso particular do ensaio em três pontos foi adotado, pois este é mais sensível às modificações produzidas na superfície da amostra.

Foram utilizados paralelepípedos com dimensões de 6 x 12,70 x 31,75 mm, compactados em matriz duplo efeito a 600 MPa e tratadas segundo as condições descritas na Tabela 3.3. Os ensaios foram realizados no *Laboratorio di Metallurgia* da *Università degli Studi di Trento* – Itália, sob orientação do professor Giovanni Straffelini. O ensaio de flexão em três pontos foi realizado numa máquina de ensaio universal (Instron 8516) com distâncias entre os apoios de 20 mm. Os apoios possuíam formato cilíndrico com 7 mm de diâmetro. A velocidade de avanço do punção foi ajustada em $1,3 \cdot 10^{-5}$ m/s sendo que a curva de carga e deslocamento do punção foi obtida diretamente via aquisição de dados computadorizada.

Ensaio de dureza também foram realizados nas amostras sem tratamento de nitretação utilizando-se um durômetro (Gnem Horgen OM-150) com indentador piramidal, e

escala Vickers ($HV_{10/10}$), usando pré-carga de 29,4N (3 kgf), carga de 98 N (10 kgf.) e tempo de indentação de 10 segundos.

3.4.3 CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA

Os ensaios de desgaste foram realizados em todas as amostras nitretadas e não nitretadas, conforme Tabela 3.3. Estes testes foram também realizados na *Università degli Studi di Trento* sob supervisão do professor Giovanni Straffelini.

Os ensaios foram realizados usando um tribômetro Amsler A135 com configuração bloco contra disco, sem adição de lubrificante, ou seja, a seco. A amostra exerceu o papel do bloco na configuração em questão. A Figura 3.8 mostra uma foto do tribômetro utilizado e o desenho esquemático do ensaio bloco contra disco.

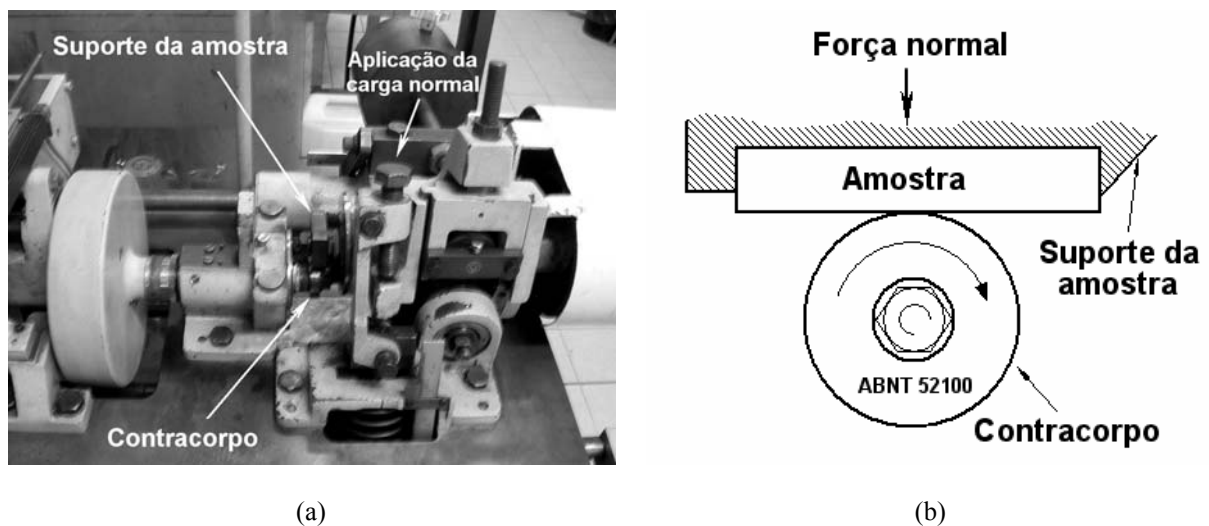


Figura 3.8 – Imagem frontal do tribômetro Amsler A137 (a) e desenho esquemático do ensaio bloco contra disco.

O disco foi produzido a partir de aço ABNT 52100 temperado e revenido, com dureza em torno de 750 HV, diâmetro externo de 40 mm e espessura de 10 mm. O movimento relativo entre disco e amostra foi realizado com contato deslizante (amostra estacionária). O ensaio foi executado variando-se somente o tipo de amostra e a carga aplicada, sendo os outros parâmetros mantidos fixos. A Tabela 3.4 mostra as condições do ensaio.

Tabela 3.4 – Condições do ensaio de deslizamento a seco.

Parâmetro de Ensaio	Amostras sinterizadas	Amostras nitretadas
Geometria	Bloco contra disco	Bloco contra disco
Material do bloco	Amostra	Amostra
Material do disco (contra-corpo)	Aço ABNT 52100 - 750 HV _{30/10}	Aço ABNT 52100 - 750 HV _{30/10}
Dimensões do disco (mm)	diam = 40 mm e esp = 10 mm	diam = 40 mm e esp = 10 mm
Forças normais aplicadas, W (N)	25, 35, 50, 70, 100, 150	25, 50, 70
Velocidade tangencial, v (m/s)	0,314	0,314
Distância total percorrida, DP (m)	565	565
Atmosfera	Ar atmosférico	Ar atmosférico
Lubrificante	Nenhum	Nenhum

Não foram realizados ensaios em condição de lubrificação, pois foi observado que a região endurecida da amostra se apresentava em profundidades menores quando comparada à profundidade onde ocorreria a tensão máxima cisalhante devido ao contato Hertziano, para as cargas aplicadas. Considerando um número praticável de revoluções necessárias para ocorrer a falha no material seria necessária a aplicação de uma carga relativamente elevada fazendo com que o valor máximo de tensão cisalhante máxima fosse deslocado para profundidades maiores, situando-se fora da região modificada pela nitretação. Desta forma, provavelmente a região endurecida não influenciaria o ensaio fazendo com que fosse descartada a execução deste tipo de teste.

Para todos os testes realizados, as amostras foram limpas em acetona com a utilização de ultra-som, secadas com ar quente e sua massa medida. A balança utilizada possuía precisão de 0,1 mg. Os testes foram realizados com a amostra posicionada acima do disco. Isto minimiza o fator aprisionamento de partículas de desgaste. Os fragmentos de desgaste foram recolhidos para posterior análise. Em nenhum momento o ensaio foi interrompido, pois caso a amostra fosse removida, seria muito difícil realizar o seu reposicionamento adequado. Após o teste as amostras foram novamente limpas com acetona em ultra-som, secadas em ar quente e pesadas. As dimensões da cratera foram avaliadas com o auxílio de um perfilômetro de contato (Hommelwerke T8000), com velocidade de varredura de 0,05 mm/s. Foram obtidos 3 perfis paralelos à direção de deslizamento, sendo que uma leitura foi realizada no centro e as demais próximas à borda (de 1 a 2 mm da extremidade). Outro perfil adicional foi obtido na direção transversal ao deslizamento. Com estas medidas foi possível obter um valor aproximado do volume da cratera de desgaste.

Assim como as amostras, os discos também foram limpos e pesados e após cada ensaio foram retificados com lixa 600 meshes. A carga normal foi aplicada com o auxílio de

uma mola ajustada com o um parafuso e uma escala graduada acoplada ao tribômetro. O valor do torque no eixo principal, produzido devido à resistência imposta ao movimento do disco, foi monitorado com o auxílio de um transdutor de deslocamento. Durante o ensaio, este sinal foi adquirido e convertido em momento com o auxílio de um computador. A evolução temporal do torque foi registrada e o valor de coeficiente de atrito calculado dividindo-se o torque pelo raio do disco deslizante (contra-corpo).

3.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

3.5.1 DENSIDADE E VARIAÇÃO DE MASSA

As medições de massa das amostras e dos cátodos foram realizadas utilizando-se uma balança com resolução de 0,1 mg (Marte AR2140). Estas medições foram efetuadas logo antes e logo após cada ciclo. Os valores de ganho de massa das amostras foram obtidos, considerando que, nas condições de remoção de lubrificante usadas, a eficiência fosse igual a 100%, sendo então descontado a proporção de massa do estearato de zinco das amostras. Os valores de densidade foram calculados dividindo-se a massa da amostra pelo volume aparente da mesma. O volume aparente foi obtido medindo-se as suas dimensões. Os instrumentos utilizados foram micrômetros, com precisão de 10 μm ou paquímetro, com precisão de 50 μm .

3.5.2 PREPARAÇÃO METALOGRAFICA

As amostras sinterizadas foram seccionadas utilizando-se uma máquina de corte (SBT 650) com disco diamantado de baixa densidade. Em seguida as amostras foram embutidas com resina epóxi de alta dureza (Isofast – Struers) com a finalidade de minimizar o arredondamento das bordas da amostra. As mesmas foram submetidas a uma seqüência de lixamento e polimento em máquina de polimento automático (Abramin e Tegrasystem – Struers) seguindo a seqüência recomendada pelo fabricante da politriz para materiais porosos a base de ferro com baixa dureza (Método 1199 – Struers [108]). Para a realização do estudo da morfologia dos poros as amostras foram previamente impregnadas ao vácuo com resina acrílica no intuito de minimizar as distorções nos poros devido à preparação metalográfica.

A microestrutura (contornos de grãos, camada de compostos ou precipitados de nitretos) foi revelada utilizando-se Nital 2% (98 ml de álcool PA e 2 ml ácido nítrico). Este reagente foi também capaz de revelar, no caso particular das amostras enriquecidas com cromo, a região em que o cromo se apresenta em maiores teores. Isto porque o Nital 2% é ineficaz em produzir corrosão na região em elevado teor de cromo (aproximadamente 10% em peso de Cr). A corrosão diferenciada entre regiões com teores maiores e menores de cromo faz com que haja uma clara distinção da camada enriquecida devido ao relevo apresentado.

3.5.3 MICROSCOPIA ÓPTICA

A caracterização da seção transversal das amostras tratadas, assim como das submetidas aos ensaios de flexão e desgaste foram caracterizadas por microscopia óptica, realizada utilizando-se microscópio Carl Zeiss – Axiphot com câmera digital acoplada e microscópio Leica – DM 4000 M também com câmera digital (Leica DC 300). Todas as imagens foram obtidas com campo claro, sem polarização, em tonalidades de cinza, e em cores para as imagens da superfície da cratera de desgaste. As imagens possuíam 2088 e 1550 “pixels” no eixo vertical e horizontal, respectivamente.

3.5.4 ANÁLISE MACROSCÓPICA COM LUPA ESTEREOSCÓPICA

Foi utilizado lupa estereoscópica no intuito de caracterizar a presença de resíduos na superfície das amostras após a remoção do lubrificante adicionado ao compactado. Este tipo de análise foi também usado com o objetivo de observar a textura da superfície da amostra, ensaiada à flexão, na face que sofreu tensões trativas. As imagens foram adquiridas com câmera digital acoplada. A calibração da imagem foi efetuada com o auxílio da obtenção da imagem de uma escala com o mesmo aumento e resolução das imagens adquiridas das respectivas amostras.

3.5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A caracterização das superfícies das amostras sinterizadas foi efetuada em microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Philips XL-30. A composição química das mesmas foi obtida utilizando-se microsonda de energia dispersiva de raios X (EDX)

acoplada ao MEV. As imagens da superfície foram obtidas com aumento de 400 x, tensão de 20 kV e “spot” 5 utilizando-se o detector de elétrons secundários (SE). Foram também realizadas algumas imagens com o detector de elétrons retroespalhados (BSE) no intuito de destacar a presença de contaminantes na superfície. As imagens realizadas na parte plana superior da amostra (topo) escolhendo-se regiões próximas ao centro. Para a análise composicional da superfície das amostras foi utilizada tensão de 20 kV, “spot” 4,6 e uma área de varredura suficientemente grande para se tomar uma média razoável (aumento 100x). Neste caso, o tempo total de contagem dos raios X provenientes da amostra foi de 100 s. A composição química dos eventuais contaminantes foi avaliada fazendo-se a medida em uma pequena área selecionada correspondente à região de interesse. Eventualmente foram usadas tensões maiores para melhor caracterizar a presença de alguns elementos químicos.

Para as amostras enriquecidas com cromo foi construído um perfil de concentração deste elemento de liga. Para tal, as amostras foram seccionadas e preparadas metalograficamente sem, no entanto, se fazer o ataque químico. As análises para o perfil foram realizadas na região próxima a superfície do topo escolhendo-se 3 posições próximas ao centro, para cada amostra. As medidas foram efetuadas com EDX, tensão de 20 kV, “spot” 4,6, aumento 800 x, área de varredura igual a $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ e tempo total de contagem de 100 s. A distância do centro da área de varredura até a superfície foi medida para cada análise. O valor referente à distância zero foi considerado como aquele realizado no momento da caracterização superficial, levando-se em consideração que a região de interação do feixe de elétrons com a matéria possui profundidade de aproximadamente $2 \mu\text{m}$. Medições sucessivas para o interior da amostra foram realizadas até que fosse observado um teor de cromo igual ou inferior a 0,15% de Cr, em peso.

Foram também realizadas imagens da região fraturada das amostras submetidas aos ensaios de flexão (fractografia). Destaque especial foi dado na região onde se supunha que tenha ocorrido a nucleação da trinca, assim como a região de propagação da mesma.

Imagens da superfície da cratera de desgaste foram realizadas no MEV utilizando tanto o detector de elétrons secundários, para caracterizar a morfologia da superfície, quanto o detector de elétrons retroespalhados, no intuito de destacar a presença de óxidos formados durante o ensaio. A morfologia dos fragmentos de desgaste também foi analisada com esta técnica.

3.5.6 ANÁLISE DAS FASES CRISTALINAS POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Para a caracterização das fases presentes foi utilizado difratômetro Philips X'Pert MPD com anodo de cobre, radiação k_{α} ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). A configuração utilizada foi geometria Bragg-Bretano, potência de 40 kV e 30 mA. No caminho ótico foram utilizadas fendas Soller e Divergente de 1° e $\frac{1}{4}^{\circ}$, respectivamente, rotacionador de amostras (60 rpm), colimador, e monocromador com monocristal plano de grafite. Os parâmetros de leitura utilizados foram tamanho do passo angular de $0,05^{\circ}$ e tempo de passo igual a 1 s. A análise de fases foi realizada com o auxílio do programa computacional Philips - PC Identify 2.1 e do banco de dados ICDD PDF-2 2001.

A análise das fases presentes foi realizada para as amostras sinterizadas com e sem enriquecimento de cromo, assim como para aquelas nitretadas por plasma. Neste caso as amostras foram posicionadas num porta-amostra especial onde foi ajustada a coplanaridade do plano da superfície a ser analisada e o plano de referência do equipamento. Caso este ajuste seja feito de maneira incorreta o espectro emitido apresentará picos sistematicamente deslocados. A caracterização das fases presentes nos fragmentos de desgaste foi obtida utilizando-se diretamente o pó recolhido, misturando-o com vaselina sólida. Esta mistura foi depositada sobre uma placa de monocristal de silício metálico (100). A leitura foi realizada ajustando-se o goniômetro que sustenta a amostra (θ) levemente defasado ($+0,5^{\circ}$) com o objetivo de suprimir os picos do silício. Como os planos cristalinos dos pós se encontram aleatoriamente orientados é observada a presença de picos das fases presentes nos mesmos, pois a probabilidade de se ter um plano com orientação favorável à condição de Bragg é relativamente grande.

3.5.7 MEDIÇÃO DE MICRODUREZA

Os valores de microdureza foram obtidos utilizando-se um microdurômetro MHT-4 (Anton Paar) acoplado a um microscópio óptico (Carl Zeiss). A medição da microdureza Vickers foi realizada nas amostras seccionadas e preparadas metalograficamente, usando-se a escala HV 0,02. Medições próximas aos poros e contornos de grãos foram evitadas. O valor de microdureza final foi obtido realizando-se a média de pelo menos 7 indentações.

Para as amostras nitretadas, um perfil de microdureza foi construído medindo-se vários valores de microdureza no sentido da superfície tratada para o interior da amostra, até que os valores se assemelhassem àqueles obtidos sem tratamento de nitreção. O perfil foi obtido fazendo-se a média de pelo menos 3 perfis da mesma amostra. As medidas realizadas

na camada de compostos representaram uma média de pelo menos 7 indentações. Os mesmos cuidados observados anteriormente foram tomados neste caso.

Um perfil de microdureza também foi construído para as amostras submetidas aos ensaios de desgaste, medindo-se os valores de microdureza na região endurecida por deformação usando metodologia idêntica àquela usada para as amostras nitretadas.

3.5.8 CARACTERIZAÇÃO DO TAMANHO E MORFOLOGIA DOS POROS

Para se efetuar a comparação do tamanho e da morfologia dos poros das amostras sinterizadas em forno e por plasma com cátodo de aço ao carbono (sem enriquecimento superficial) foram realizadas sinterizações de seis amostras para cada caso. As amostras foram preparadas metalograficamente, sendo suprimida a etapa de ataque químico. As imagens foram adquiridas utilizando-se uma ampliação de 200 x, em escala de cinzas, com resolução de 2088 x 1550 pixels, equivalentes a 573,6 x 425,8 μm^2 . Para cada amostra foi adquirido um número de imagens tal que a soma total de poros fosse superior a 3000, valor recomendado para este tipo de análise [109]. Utilizou-se o programa de análise de imagens AnalySIS 2.11 (SIS-Software GmbH) para realizar a análise quantitativa dos poros. Esta análise bidimensional realizada foi realizada com o objetivo de se comparar o tamanho e morfologia dos poros das amostras obtidas em forno e plasma.

Foram utilizados três parâmetros para descrever individualmente a morfologia e o tamanho dos poros:

- a) Diâmetro dos poros – d_p (μm);
- b) Fator de forma - $f_{\text{forma}} = (4 \pi A) / (1,064 P^2)$;
- c) Fator de achatamento – $f_{\text{achat}} = (d_p^{\text{min}}/d_p^{\text{max}})$;

Onde, A e P são a área e o perímetro do poro, respectivamente. d_p^{min} e d_p^{max} o diâmetro de ferret (Figura 3.9a) mínimo e máximo de cada poro, respectivamente. O fator de correção 1,064 está presente devido à medição discreta do perímetro.

Os resultados obtidos para o fator de forma (f_{forma}) e para o fator de achatamento (f_{achat}) variam entre 0 e 1. No entanto estes descrevem características diferentes. O fator de forma indica o quanto um poro é irregular (“rugoso”) tendendo a uma circunferência “lisa”, onde, neste caso seu valor se aproxima de 1. O fator de achatamento sugere o grau de achatamento dos poros, tendendo a elipses achatadas quando seu valor se aproxima de 0 e a poros equiaxiais para valores próximos de 1.

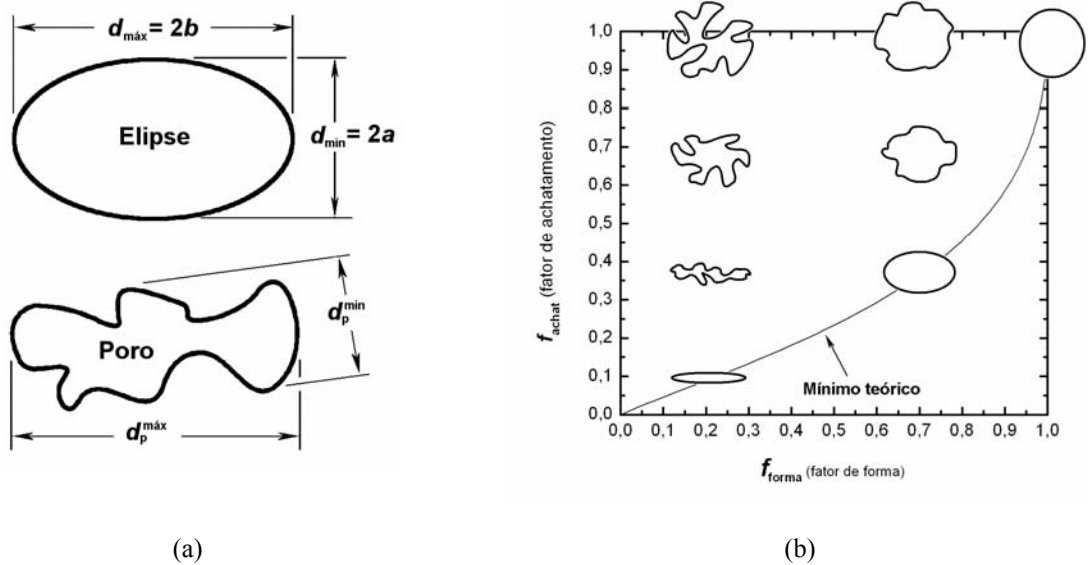


Figura 3.9 – Valores dos diâmetros de ferret máximos e mínimos ($d_{\text{máx}}$ e d_{min}) para poro e elipse (a) e desenho esquemático da morfologia dos poros esperadas conforme a combinação dos fatores de forma f_{forma} e f_{achat} (b), adaptado de Marcu Puscas et al. [110].

Para se ter uma interpretação geométrica dos resultados, uma morfologia hipotética de poros com formatos elípticos pode ser considerada. Neste caso, os poros possuem somente variação de “achatamento”, onde sua “rugosidade” é considerada nula, ilustrado na Figura 3.9b. Para a elipse, cada valor de f_{achat} impõe um limite superior ao f_{forma} correspondente. Pode-se obter uma equação que descreve o comportamento de f_{forma} em função de f_{achat} para uma elipse, usando os parâmetros mostrados na Figura 3.9a, obtida da seguinte forma [110]:

$$f_{\text{achat}} = d_{\text{min}} / d_{\text{máx}} = a / b \quad \text{Eq (3.1)}$$

$$f_{\text{forma}} = (4 \pi A) / P^2 \quad \text{Eq (3.2)}$$

Onde A e P são a área e o perímetro da elipse, respectivamente.

Para a elipse:

$$A = \pi b a \quad \text{Eq (3.3)}$$

$$P = \pi [1,5 (a+b) - (a.b)^{1/2}] \quad \text{Eq (3.4)}$$

Assim, substituindo as equações (3.3) e (3.4) na equação (3.2), rearranjando os termos e levando em consideração a equação (3.1) tem-se que:

$$f_{\text{forma}} = \frac{4 f_{\text{achat}}}{\left(1,5(f_{\text{achat}} + 1) - \sqrt{f_{\text{achat}}}\right)^2} \quad \text{Eq (3.5)}$$

Na Figura 3.9b é apresentado o “mapa morfológico” onde são inseridos convenientemente os parâmetros f_{forma} e f_{achat} na ordenada e abscissa do gráfico,

respectivamente, assim como a função de relação entre f_{forma} e f_{achat} para uma elipse (Eq. 3.5). Alguns poros são desenhados sobre o gráfico indicando a morfologia do poro característica daquela região [110].

Os resultados de tamanho e morfologia dos poros individuais foram obtidos tomando-se a mediana (valor a 50% da frequência acumulada) da distribuição de frequências para todos os poros medidos em cada amostra. Os valores finais de f_{forma} e f_{achat} foram obtidos fazendo-se a média aritmética dos seis valores medianos obtidos para cada amostra. O diâmetro médio foi calculado tomando-se o valor mediano da função distribuição do diâmetro dos poros para cada imagem. A porosidade foi calculada com base na razão entre a área total de poros e a área da imagem. Foram analisadas 8 imagens para cada amostra e o valor de porosidade computado (da amostra) foi obtido fazendo-se a média aritmética dos valores medidos para cada imagem. A dispersão dos resultados foi obtida utilizando-se o desvio padrão dos valores obtidos.

3.5.9 CARACTERIZAÇÃO DO TAMANHO DOS GRÃOS

A análise do tamanho dos grãos foi efetuada nas amostras sinterizadas por plasma e em forno resistivo. As amostras sinterizadas foram seccionadas e preparadas metalograficamente conforme a metodologia de caracterização microestrutural já citada. As imagens foram obtidas via microscopia óptica (Carl Zeiss – Axiphot) com aumento de 50x.

O procedimento utilizado foi baseado na norma ASTM E112-96^{E1} [111] que descreve vários métodos de medição do tamanho médio dos grãos. Nesta pesquisa, foi empregado o método da intersecção utilizando-se uma ou mais circunferências, conforme a necessidade. O tamanho dos grãos nas amostras sinterizadas por plasma apresentavam dimensões muito superiores àquelas sinterizadas em forno resistivo. Assim, nas amostras sinterizadas em forno foram realizadas medições em 7 campos em duas direções principais (x e y), onde cada campo consistia de uma única micrografia. Para as amostras sinterizadas em plasma foram feitas medições em 5 campos nas três direções principais (x,y e z) onde cada campo consistia de 9 micrografias (3x3) posicionadas lado a lado no intuito de se alcançar a acuidade recomendada pela norma [111]. Isto significa dizer que para cada amostra sinterizada por plasma foram efetuadas 135 imagens, o que dificultou a avaliação de um número maior de amostras.

O método consiste em desenhar um ou mais círculos, com comprimentos (L) conhecidos, sobre a micrografia e contar o número de intersecções (n_i) com os contornos de

grão. A cada intersecção o valor de n_i era acrescido de 1 unidade na contagem. Para intersecções com pontos triplos, o acréscimo foi igual a 1,5 e quando o contorno tangenciava a circunferência o valor acrescido foi de 0,5. Se a linha cruzasse duas vezes o mesmo grão o número total de intersecções, neste caso, foi considerado como sendo igual a 4. Além destes foram utilizados outros critérios: os grãos não poderiam ser maiores que a circunferência, a porosidade foi desconsiderada para fins de contagem, para cada campo medido foi necessário um número mínimo de 35 intersecções e no caso das amostras sinterizadas por plasma, que apresentavam grãos grandes, as pequenas “ilhas” de grãos eventualmente presentes com dimensões da ordem de um poro, foram desconsideradas. A porosidade, entretanto, deve ser considerada no cálculo final, considerando a proporcionalidade da fração volumétrica de material sólido. Na análise das amostras sinterizadas em forno foi utilizado 1 circunferência com $L=2930 \mu\text{m}$ enquanto que para as sinterizadas por plasma foram utilizadas 2 circunferências com 8900 e 5865 μm somando um total de $L=14765 \mu\text{m}$. As circunferências foram obtidas com o auxílio de um programa para análise de imagens (AnalySIS 2.11).

O tamanho do grão (G) correspondente foi obtido a partir da equação abaixo (Eq. 3.6) [111].

$$G = (-6,643856 \cdot \log(l)) - 3,288 \quad \text{Eq (3.6)}$$

Neste caso l (em mm) corresponde ao comprimento da circunferência (L), multiplicado pela fração volumétrica de ferrita (1-porosidade) e dividido pelo número de intersecções (n_i). O valor G é um número normalizado do tamanho de grão segundo a ASTM.

A Figura 3.10 mostra a curva e uma expressão para a conversão do número G para diâmetro equivalente médio dos grãos.

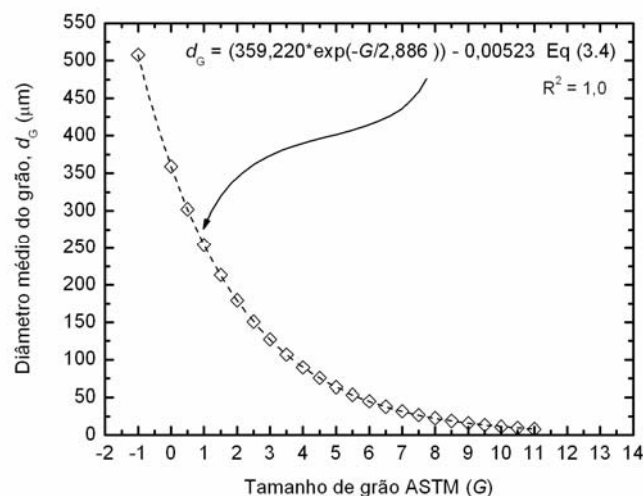


Figura 3.10 – Dados da literatura [111], curva de ajuste e equação de conversão do número ASTM (G) para diâmetro médio dos grãos (d_G) em μm .

A conversão de G em diâmetro médio dos grãos foi, então, realizada usando-se uma equação exponencial obtida a partir do ajuste de uma curva aos dados de conversão apresentados em na norma ASTM [111], conforme a Figura 3.10. Esta conversão foi realizada com o objetivo de facilitar a comparação entre o diâmetro equivalente médio medido com os grãos observados nas micrografias. O valor calculado de G igual a -1 corresponde ao número $G=00$.

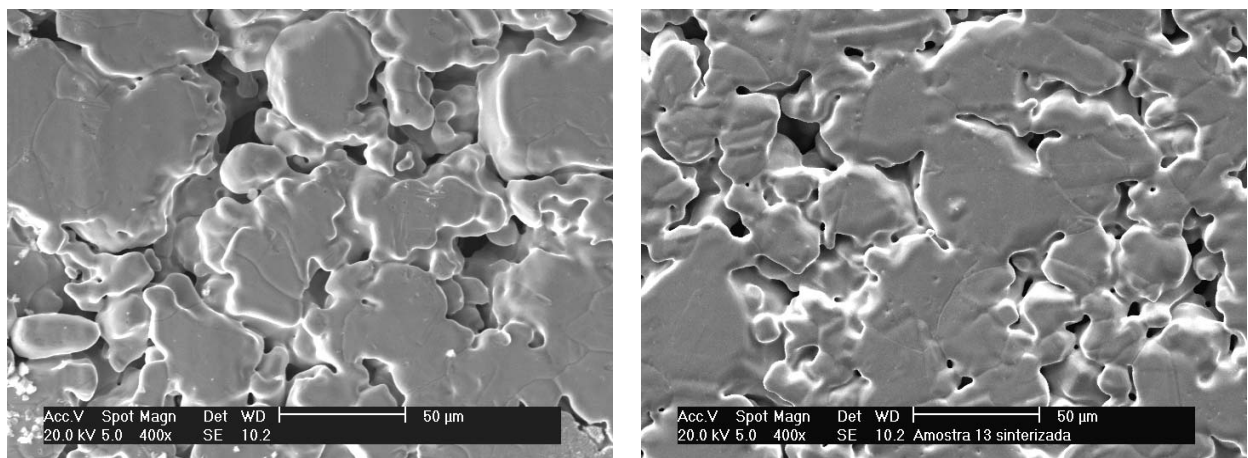
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES – PARTE I: SINTERIZAÇÃO E ENRIQUECIMENTO SUPERFICIAL

4.1 SINTERIZAÇÃO DE FERRO PURO SEM ENRIQUECIMENTO SUPERFICIAL

O estudo da sinterização de ferro puro foi realizado tanto em descarga luminescente anormal quanto em forno resistivo. Este estudo visa principalmente analisar as modificações microestruturais produzidas pela sinterização em descarga luminescente anormal sem, no entanto levar em consideração o efeito da deposição de um elemento de liga na superfície das amostras.

4.1.1 TOPOGRAFIA E POROSIDADE SUPERFICIAL

Análise da topografia das amostras foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV) e a porosidade foi quantificada com auxílio de análise de imagens. A Figura 4.1 mostra a superfície (topo) das amostras sinterizadas no forno e em reator de plasma.



(a)

(b)

Figura 4.1 – Micrografia da superfície de amostras sinterizadas no forno (a) e por plasma (b).

As amostras sinterizadas por plasma apresentaram, qualitativamente, topografia similar àquelas sinterizadas em forno resistivo. As respectivas imagens mostram a formação dos contatos entre as partículas sem, no entanto, apresentar significativa densificação superficial. A análise de imagens das amostras sinterizadas por plasma, mostrou que as amostras possuem porosidade superficial média de 17% desvio padrão da ordem de 4%. Nas amostras sinterizadas em forno os valores medidos de porosidade média da superfície foram em torno de 19% e desvio padrão de 3%. Estes resultados de porosidade superficial estão de acordo com os valores apresentados na literatura [79], [112].

A sinterização de ferro puro, a 1150°C ocorre, fundamentalmente, através do transporte de átomos individuais, onde, neste caso, o transporte coletivo pode ser desconsiderado. Logo, o transporte de átomos é controlado somente pela difusão volumétrica, superficial e nos contornos de grãos. Seria possível ainda considerar o mecanismo de transferência de átomos via fase gasosa (evaporação e recondensação), no entanto, como a 1150°C a pressão de vapor do ferro é igual a $2,8 \cdot 10^{-3}$ Pa [35], tal mecanismo é, então, negligenciado. Assim, pode-se admitir que somente uma pequena densificação ocorra na superfície. O valor de porosidade superficial média, ligeiramente menor nas amostras sinterizadas por plasma (Figura 4.1b) quando comparada com a amostra sinterizada no forno (Figura 4.1a) pode ser atribuída à deposição de átomos de ferro pulverizados do cátodo de aço ao carbono ABNT 1020 sobre a superfície da amostra. No entanto, considerando a dispersão dos valores experimentais, pode-se dizer que as amostras sinterizadas no forno e em reator de plasma possuem, fundamentalmente, porosidades superficiais equivalentes.

4.1.2 POROSIDADE INTERNA

Os poros do material sinterizado adquirem forma na etapa de compactação dos pós em matriz fechada, tendo como morfologia inicial os vazios existentes entre as partículas. Durante a sinterização, devido principalmente ao fenômeno de difusão de vacâncias (para o caso de ferro puro) os poros evoluem para uma morfologia de equilíbrio, ou seja, poros arredondados, eliminação de poros pequenos e coalescimento de poros maiores (Figura 2.3). A cinética desta evolução está relacionada com a temperatura em que se realiza o tratamento (Eq 2.1). Assim sendo, pode-se dizer que tanto a quantidade como a morfologia dos poros nos materiais sinterizados são fortemente influenciados pela pressão de compactação, distribuição das partículas de pó e temperatura de sinterização. Micrografias das amostras seccionadas e preparadas metalograficamente, evidenciando o tamanho e morfologia dos poros, são

mostradas na Figura 4.2, para as amostras sinterizadas em forno e em reator de plasma.

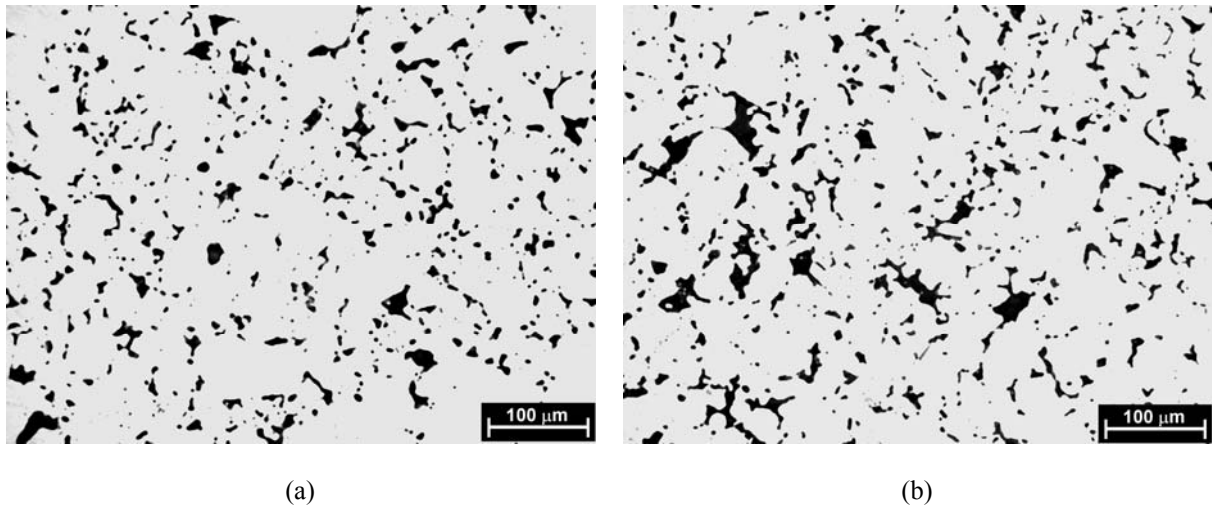


Figura 4.2 – Micrografia das amostras sinterizadas no forno (a) e em reator de plasma (b), seccionadas e preparadas metalograficamente.

A análise da morfologia dos poros é importante para caracterizar o grau de evolução microestrutural dos poros. A Figura 4.3 mostra dois exemplos de histogramas de frequência e curvas de frequência acumulada de amostras sinterizadas em forno resistivo e em plasma. Qualitativamente não se observa uma diferença significativa nos três parâmetros avaliados (d , f_{achat} e f_{forma}). No caso do diâmetro médio, percebe-se que um grande número de poros possui diâmetro em torno de 5 a 7 μm , dentro de uma faixa que varia de 3 a 70 μm .

Esta grande quantidade de poros pequenos influencia fortemente os valores de fator de forma (f_{forma}), pois os poros pequenos tendem a ser mais arredondados. Isto pode ser atribuído ao fato de que nos poros menores a distância média entre as irregularidades de um mesmo poro são relativamente pequenas, e assim as vacâncias difundem-se com mais facilidade das regiões de curvatura maior para as de curvatura menor favorecendo a rápida suavização das irregularidades (alisamento). Por este motivo percebe-se que os fatores de forma tendem a valores próximos a 1 para poros com diâmetros menores (Figura 4.4a). Já o fator de achatamento dos poros não apresenta o mesmo comportamento em função do tamanho dos mesmos (Figura 4.4b). Neste caso, poros grandes e poros pequenos tendem a ter tanto morfologia achatada como morfologia circular. Metodologia semelhante foi utilizada por Marcu Puscas et al. [110], ao analisar o efeito das variáveis de processamento na evolução da morfologia dos poros em aços ao cromo sinterizados. Neste trabalho, o autor conclui que o fator de forma (f_{forma}) é mais eficiente que o fator de achatamento (f_{achat}) para avaliar o efeito das variáveis de processamento sobre a evolução morfológica dos poros, em concordância

com os resultados aqui apresentados.

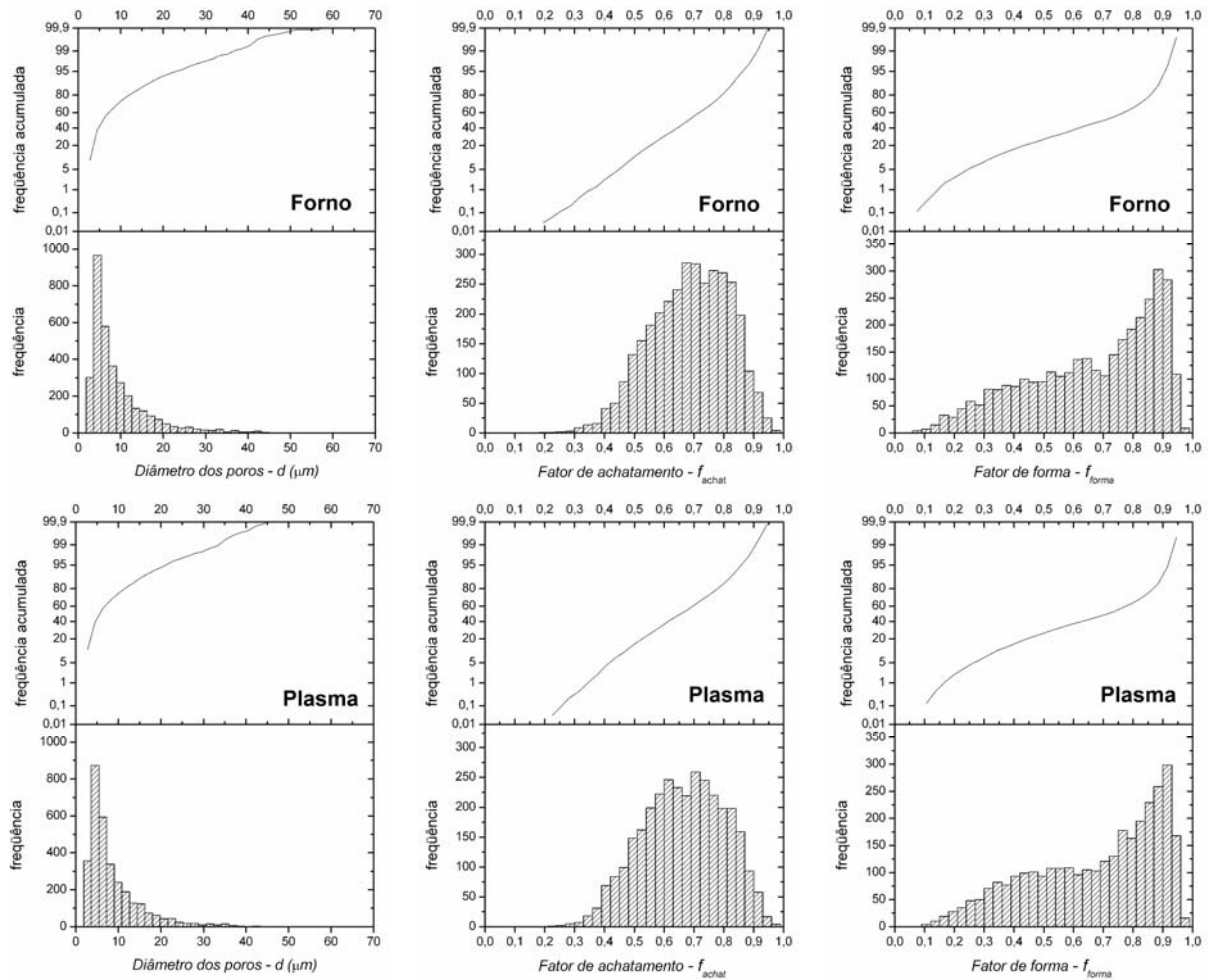


Figura 4.3 - Distribuição de frequência e frequência acumulada dos parâmetros d , f_{achat} e f_{forma} , para uma das amostras sinterizadas em forno e por plasma.

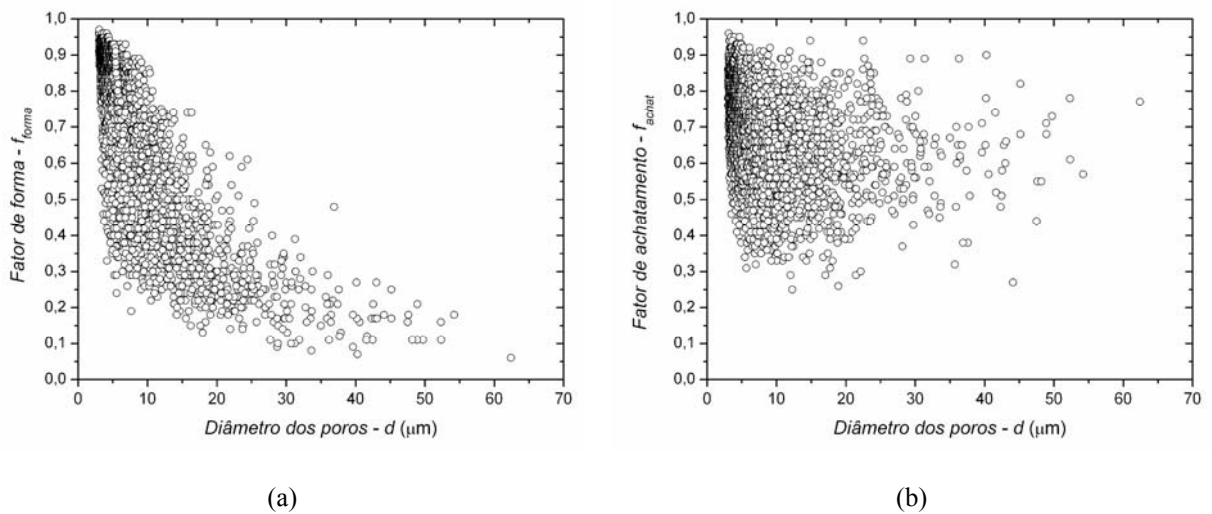


Figura 4.4 – Fator de forma (a) e fator de achatamento (b) dos poros vs. diâmetro dos poros para amostras sinterizadas em forno.

As Figuras 4.5a e 4.5b mostram a média aritmética dos valores medianos da função frequência acumulada obtidos para todos os poros e somente para os poros maiores (os 10% maiores) para cada amostra. No caso da Figura 4.5a, é possível notar que tanto para todos os poros quanto que para somente poros maiores, os valores de diâmetro médio dos mesmos são similares nos componentes sinterizados em forno e por plasma. Esta mesma característica é verificada quando se observa a Figura 4.5b. Conforme discutido anteriormente, nota-se que o fator de forma (f_{forma}) mostra uma dependência com o tamanho de poros, tendendo a valores em torno de 0,3 quando analisados somente os poros maiores, para ambas as técnicas de sinterização (Figura 4.4a). O fator de achatamento não mostra uma dependência perceptível com o tamanho dos mesmos, resultado em conformidade com os valores apresentados na Figura 4.4b.

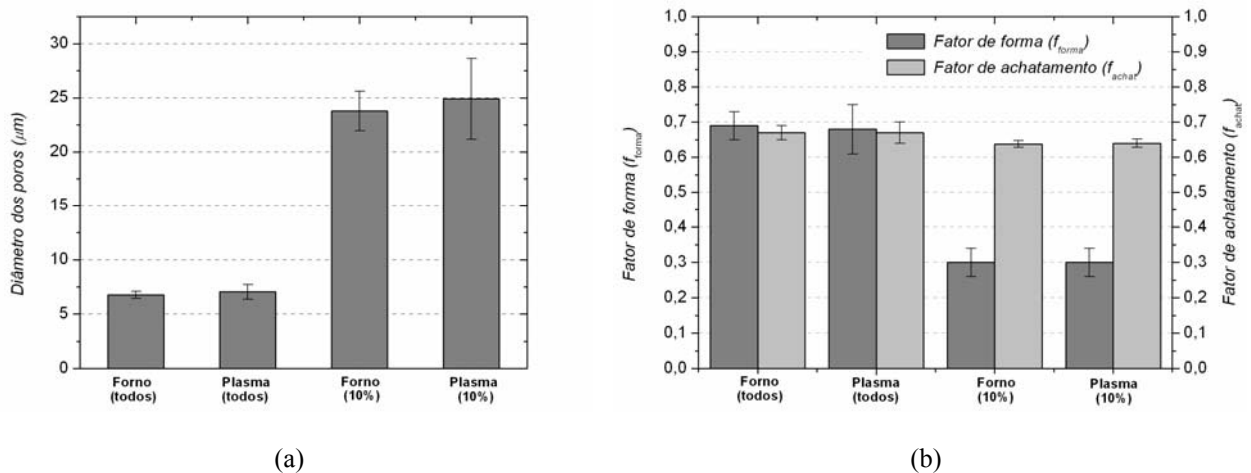


Figura 4.5 – Média aritmética dos valores medianos de diâmetro dos poros (a) e fator de forma e achatamento (b).

A análise dos valores médios do tamanho dos poros, tanto para todos como para somente os poros de maiores dimensões, mostra que não há diferença significativa de tamanho entre os poros dos materiais sinterizados em forno e os sinterizados por plasma. Da mesma forma foi verificado que os valores médios do fator de forma (f_{forma}) e o fator de achatamento (f_{achat}) também não mostram variações significativas.

As Figuras 4.6a e 4.6b mostram o “mapa morfológico” (ver também esquema da Figura 3.9b) para as amostras sinterizadas em forno e por plasma, respectivamente. Esta distribuição mostra, individualmente, a posição dos poros no mapa, indicando convenientemente sua morfologia. Além disso, foi discriminado (em tons de cinza) poros com diferentes dimensões. Pode-se notar também que todos os poros se encontram situados acima da curva de mínimo teórico, sugerindo que o modelo adotado descreve adequadamente

a morfologia. Verifica-se que os poros ocupam praticamente todas as faixas possíveis dentro do mapa quando é levada em consideração a totalidade dos mesmos. Porém, quando tomados apenas os maiores poros (10% maiores), é possível notar uma área de predominância dos mesmos. Para ambos os casos os poros maiores predominam da região que varia de, aproximadamente, 0,1 a 0,7 para o fator de forma e de 0,4 a 0,9 para o fator de achatamento. Mesmo representando somente 10% do número total de poros, estes correspondem, em média, a 45% da área total de poros das amostras estudadas.

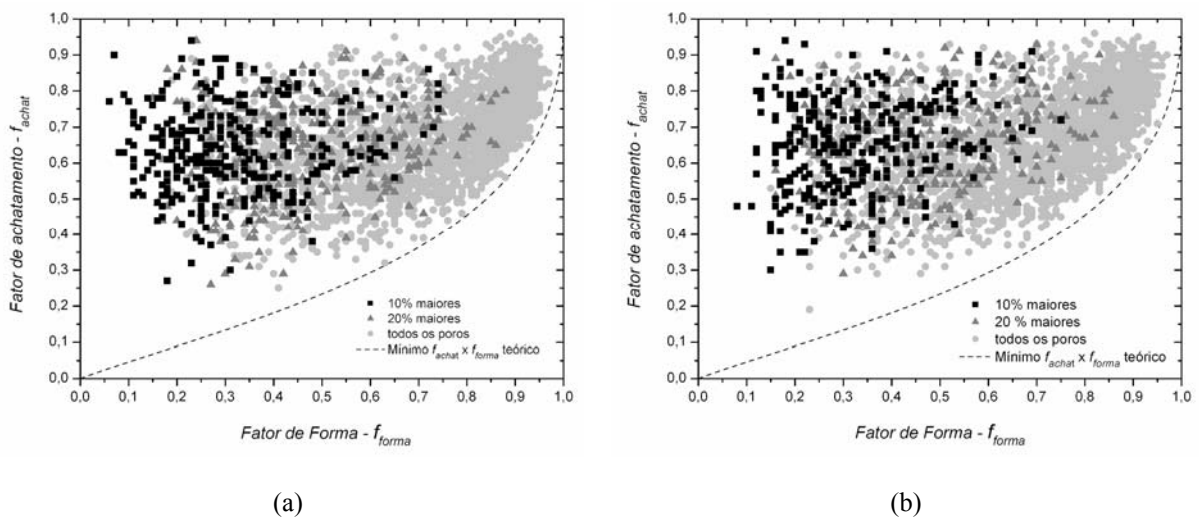


Figura 4.6 - Fator de achatamento vs. fator de forma para as amostras sinterizadas em forno (a) e em plasma (b).

Os resultados da porosidade total, apresentados na Tabela 4.1, mostram valores semelhantes para a fração em área dos poros para as amostras sinterizadas em forno e por plasma.

Tabela 4.1 – Média aritmética das porosidades medidas em 8 imagens para as 6 amostras.

Amostra	Porosidade – Fração em área dos poros (%)	
	Forno	Plasma
1	10,5	11,0
2	11,1	10,2
3	9,9	10,7
4	10,7	9,7
5	10,3	11,0
6	9,8	10,4
Média	10,4	10,5
Desvio padrão	0,5	0,5

Entretanto, este resultado não pode ser tomado como um indicativo da eficiência do processo de sinterização. Sabe-se que a compactação de pós metálicos dúcteis (como é o caso de ferro puro), usando faixas de tamanhos de partículas pré-determinadas, é o parâmetro de controle mais importante no que se refere à densificação final do compactado. É nesta etapa que ocorre a maior parte da densificação do componente [16]. Como os valores de porosidade apresentados na Tabela 4.1 estão em concordância com os valores de densidade destes materiais ($\rho = 7,0 \text{ g.cm}^{-3}$) pode-se dizer simplesmente que o método de preparação metalográfica, de aquisição e tratamento de imagens foram efetuados adequadamente.

Como a morfologia e o tamanho dos poros nos materiais sinterizados por ambas as técnicas apresentaram resultados semelhantes, pode-se afirmar que as propriedades mecânicas relacionadas à porosidade devem ser também similares. Além disso, através da análise microestrutural, pode-se dizer que os ciclos térmicos em que as amostras foram submetidas (forno e plasma) são equivalentes e que os métodos de medição dos parâmetros de controle destes ciclos são consistentes.

4.1.3 ANÁLISE QUALITATIVA E QUANTITATIVA DO TAMANHO DOS GRÃOS

Foi observado que nas amostras de ferro puro sinterizadas em descarga luminescente anormal os grãos apresentam dimensões muito maiores quando comparado com as amostras sinterizadas em forno resistivo com ciclo térmico idêntico [76], [77], [79]. Outros autores sinterizaram ferro puro com adição de elementos de liga (C, Ni, P e Mo) e para estes casos o crescimento exagerado dos grãos não foi observado [79], [81].

Na presente pesquisa foi utilizado pó de ferro puro sem que fosse adicionado elemento de liga em todo o volume do compactado. Somente a superfície da amostra foi enriquecida com cromo durante a sinterização. Assim, na região central de todas as amostras processadas neste estudo, a microestrutura corresponde a ferro puro sinterizado. A microestrutura obtida para o centro das amostras é mostrada na Figura 4.7a e 4.7b, para a sinterização realizada em forno e em reator de plasma, respectivamente.

A Figura 4.7a mostra uma microestrutura similar com aquela apresentada na literatura [113], levando-se em consideração a porosidade e o tamanho dos grãos. No entanto, fazendo-se a comparação entre os dois processamentos utilizados (Figura 4.7a e 4.7b), nota-se uma significativa diferença no tamanho dos grãos, sendo observado grãos exageradamente grandes para o caso da amostra sinterizada em reator de plasma (Figura 4.7b).

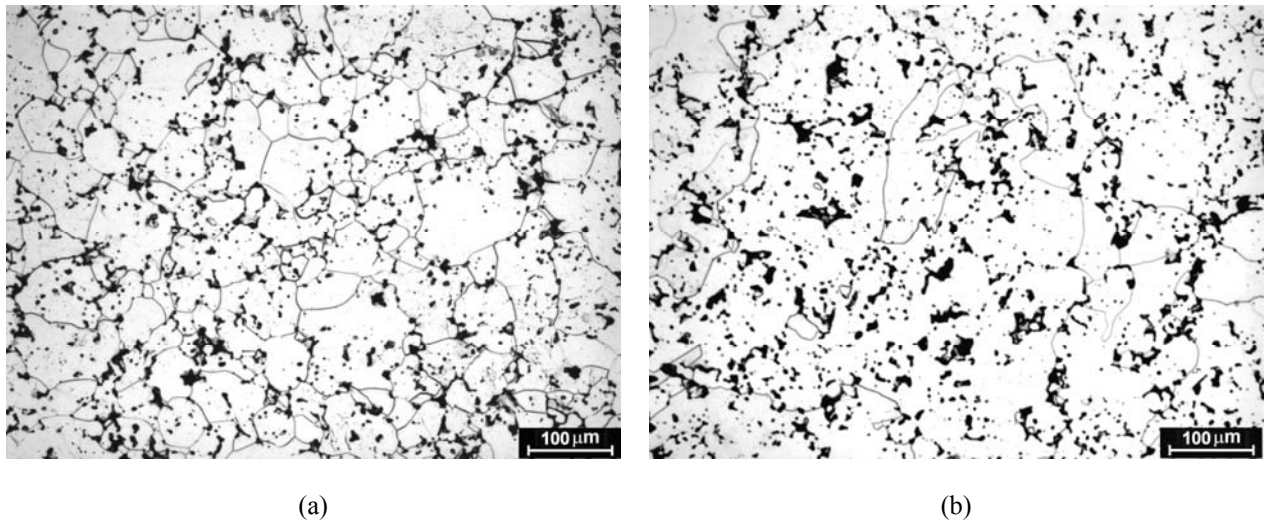


Figura 4.7 – Micrografia da região central das amostras de ferro puro sinterizadas ao forno (a) e em reator de plasma (b) evidenciando o tamanho dos grãos.

Porém, esta característica é difícil de ser evidenciada em uma única micrografia com a ampliação apresentada. Caso se utilize uma ampliação menor no intuito de evidenciar, de forma mais ampla, o tamanho dos grãos, a individualização visual dos mesmos torna-se dificultada, pois os contornos de grãos se apresentam menos evidentes. Isto ocorre porque os contornos revelados no ataque químico possuem espessuras bem definidas, onde grãos grandes e grãos pequenos apresentam mesma espessura de contornos. Logo, em ampliações maiores os contornos são mais facilmente visualizados. No intuito de se ilustrar o fenômeno observado, duas imagens com nove micrografias (3x3) com aumento de 50 x foram construídas e os contornos de grãos destacados manualmente, sendo mostradas na Figura 4.8.

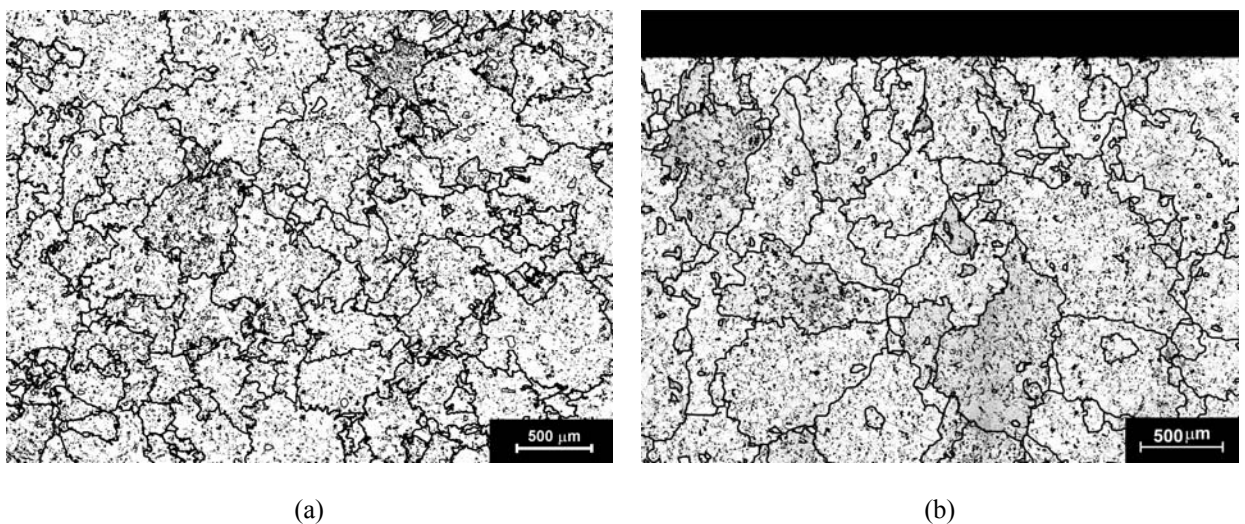


Figura 4.8 – União de várias micrografias mostrando a morfologia dos grãos de ferro puro sinterizado em descarga luminescente anormal com contornos de grão realçados manualmente. Região central (a) e região próxima à superfície (b).

Na Figura 4.8a, pode-se notar que os grãos de tamanho médio aproximado 500 μm são aparentemente equiaxiais. Neste caso, a imagem foi obtida no centro da amostra. Na Figura 4.8b pode-se notar que os grãos mais próximos à superfície são orientados preferencialmente na direção perpendicularmente à superfície da amostra. Qualitativamente, foi observado que a morfologia dos grãos das amostras sinterizadas em reator de plasma é um tanto quanto complexa, não apresentando a mesma tendência das amostras sinterizadas em forno resistivo. Os grãos de ferro puro sinterizados em forno tendem a possuir estrutura tridimensional de 14 faces (conhecida como tetracaidecaedro) [15]. Além disso, foi verificado que o tamanho dos grãos das amostras sinterizadas em reator de plasma variam razoavelmente de ciclo para ciclo, mesmo em condições equivalentes de parâmetros de sinterização e da descarga. A Tabela 4.2 mostra os valores medidos do tamanho dos grãos (diâmetro médio) realizado conforme a metodologia descrita no Capítulo 3.

Tabela 4.2 – Valores de diâmetro equivalente médio para amostras sinterizadas ao forno e em reator de plasma.

Tipo de tratamento	Amostra	Tamanho de grão ASTM (G)	Diâmetro médio dos grãos (μm)	Área dos grãos baseada no diâmetro médio (μm^2)
Sinterização em forno	Amostra A	5,91	46,3	$1,69 \cdot 10^3$
Sinterização em forno	Amostra B	6,13	42,9	$1,45 \cdot 10^3$
Sinterização em forno	Amostra C	5,91	46,3	$1,69 \cdot 10^3$
Sinterização em forno	Amostra D	6,32	40,2	$1,27 \cdot 10^3$
Sinterização em forno	Média \pm desvio	$6,07 \pm 0,20$	$43,9 \pm 3,0$	$1,52 \cdot 10^3 \pm 0,20 \cdot 10^3$
Sinterização em reator de plasma	Amostra E	-0,49*	425,7	$1,42 \cdot 10^5$
Sinterização em reator de plasma	Amostra F	0,51	300,6	$0,79 \cdot 10^5$
Sinterização em reator de plasma	Amostra G	-0,49*	426,2	$1,43 \cdot 10^5$
Sinterização em reator de plasma	Amostra H	0,59	292,5	$0,67 \cdot 10^5$
Sinterização em reator de plasma	Média \pm desvio	$0,03 \pm 0,60$	$361,1 \pm 74,6$	$1,06 \cdot 10^5 \pm 0,42 \cdot 10^5$

*Valores de G entre -1 e 0 representam a faixa entre o número ASTM “00” e “0”.

Conforme mencionado anteriormente, o número de imagens necessárias para se efetuar a análise quantitativa do tamanho dos grãos das amostras sinterizadas por plasma é relativamente grande e por este motivo foram realizadas medidas em somente 4 amostras. Este número de amostras pode ser talvez, pouco representativo estatisticamente, mas fornece uma razoável indicação do tamanho dos grãos e da variação de tamanho observada qualitativamente. Percebe-se que o diâmetro equivalente médio dos grãos das amostras

sinterizadas em reator de plasma é, aproximadamente, uma ordem de grandeza superior àquelas sinterizadas em forno resistivo (361,1 e 43,9 μm , respectivamente).

A presença destes grãos exageradamente grandes refletiu negativamente no comportamento mecânico destes materiais. A análise de algumas propriedades mecânicas será apresentada no próximo capítulo.

Alguns autores levantaram hipóteses para explicar a ocorrência do crescimento exagerado de grãos de ferro puro sinterizado em plasma. Brunatto [76], sinterizando ferro puro em descarga elétrica de cátodo oco, sugeriu que o bombardeamento de espécies energéticas (íons e neutros rápidos) sobre a superfície da amostra produziria o crescimento de grãos devido à geração de ondas no reticulado cristalino (fônons). No caso da presente pesquisa, em que as amostras foram sinterizadas no ânodo, as espécies que colidem com a mesma são, principalmente, elétrons e íons pouco energéticos. Devido ao fato de se usar fonte de tensão pulsada, existe a possibilidade de ocorrência de bombardeamento iônico, porém em menor proporção, quando comparado com aquele presente no cátodo. Desta forma, a hipótese proposta por Brunatto [76] não pode ser imediatamente descartada. Lourenço [79] utilizou, além da amostra como cátodo e ânodo da descarga, uma configuração onde a amostra não sofre bombardeamento, pois esta é protegida por um escudo onde somente o calor proveniente do cátodo é transmitido (Figura 2.15c), aproximando-se, assim, das condições de sinterização realizadas em forno resistivo. Com esta configuração o autor também observou o crescimento exagerado dos grãos. Logo, a hipótese de que os fônons seriam os responsáveis por este crescimento exagerado pode agora ser descartada. O autor citado atribui este crescimento exagerado dos grãos ao campo magnético presente próximo à amostra gerado pela descarga elétrica utilizada como fonte de energia. Um estudo sistemático da morfologia e do tamanho dos grãos assim como uma análise consistente da influência do campo magnético não foi ainda realizado com o objetivo de consolidar esta teoria.

A análise da morfologia dos poros para o caso de sinterização em forno resistivo e em reator de plasma, mostrada na seção anterior, indica que o crescimento dos grãos não ocorreu devido ao aumento da difusividade do ferro em matriz austenítica. Este fator leva à rejeição de uma hipótese em que o método de medição de temperatura de sinterização realizada em reator de plasma seja inconsistente. Caso isso fosse verdadeiro uma temperatura que levasse ao crescimento exagerado dos grãos (com diâmetro médio da ordem de 360 μm , conforme Tabela 4.2) deveria modificar significativamente a morfologia dos poros, sendo facilmente detectada com o método de análise utilizado.

Poderia ser levantada ainda outra hipótese de que os grãos não sofressem

efetivamente o crescimento exagerado observado, mas, no entanto, que a microestrutura apresentada fosse um resultado do ataque químico utilizado. As amostras sinterizadas em descarga luminescente anormal, submetidas à atmosfera reativa do plasma, estariam mais susceptíveis a eliminação de impurezas presentes na matriz e principalmente nos contornos de grãos. Como o reagente químico utilizado para revelar os contornos de grãos é mais eficiente quando existem impurezas localizadas nesta região a revelação da maior parte dos contornos estaria comprometida sendo somente revelados àqueles que possuíssem um maior teor de impurezas. Entretanto, existem outras evidências, além da observação microestrutural, que confirmam a presença de grãos exageradamente grandes, oriundas da caracterização mecânica. Estas evidências serão apresentadas no Capítulo 5.

Um aspecto a ser ressaltado é que as amostras com crescimento de grãos apresentadas nas Figuras 4.7b e 4.8 são produzidas a partir da sinterização de ferro puro a 1150°C. Isto significa dizer que, se houve crescimento de grãos devido à presença do plasma, este ocorreu em campo austenítico, pois ao término do ciclo de sinterização a descarga foi desligada e a transformação da fase ferro- γ para ferro- α ocorreu sem a presença do plasma. Assim, o estudo sistemático da influência dos parâmetros do plasma e do ciclo de sinterização nas dimensões e morfologia dos grãos torna-se ainda mais complexo, pois somente é possível observar os grãos provenientes de uma transformação de fase ocorrida sem a presença da descarga. As amostras sinterizadas abaixo da temperatura de transformação α - γ , realizadas por Lourenço [79], não apresentam este crescimento de grãos exagerado.

Não foi encontrada nenhuma correlação dos parâmetros do plasma com a variação do tamanho dos grãos das amostras sinterizadas em ciclos praticamente idênticos. A identificação da variável que controla o crescimento é essencial para que se possa estudar esta variação. Os dados colhidos na presente pesquisa, as discussões e os resultados apresentados por outros autores não são suficientemente conclusivos para que se possa afirmar com segurança a origem do crescimento exagerado dos grãos. Os recursos disponíveis no Laboratório de Materiais talvez não sejam suficientes para que se possa fazer um estudo mais aprofundado do assunto. Levando-se em consideração os dados aqui apresentados e os resultados experimentais de Lourenço [79], pode-se supor que exista um agente externo atuando no sentido de provocar o crescimento exagerado dos grãos em ferro puro sinterizado por plasma. A presença de hidrogênio na descarga pode fazer com que ocorra a eliminação de impurezas em alguns contornos de grão. Contornos com menor nível de impurezas possuem maior mobilidade, podendo iniciar o processo de crescimento anormal dos grãos, ou seja, crescimento exagerados de somente alguns grãos [114]. Este crescimento anormal pode estar

ocorrendo na fase γ , durante a sinterização, produzindo grãos exageradamente grandes, sendo que após a transformação γ - α os grãos se apresentassem ainda com tamanhos exagerados. É possível também que este crescimento anormal esteja ocorrendo durante a transformação γ - α , produzindo neste estágio, os grãos exageradamente grandes.

A análise apresentada nesta pesquisa contribui com a reafirmação da observação dos grãos exageradamente grandes e apresentação de evidências adicionais a esse crescimento (Capítulo 5), além da quantificação do tamanho dos mesmos, não realizada até o presente momento. Estudos mais aprofundados são necessários no intuito de isolar a variável que comanda o crescimento dos grãos na sinterização por plasma.

4.2 SINTERIZAÇÃO DE FERRO PURO COM ENRIQUECIMENTO SUPERFICIAL DE CROMO

Em muitas aplicações, as características superficiais desempenham um papel relevante na performance dos componentes sinterizados. As propriedades destes componentes podem ser melhoradas com a introdução de elementos de liga, em particular o cromo, que na composição dos aços aumenta a resistência à corrosão e, possivelmente, ao desgaste quando submetidos a tratamentos termoquímicos posteriores. No entanto, a introdução de tal elemento, cuja afinidade com oxigênio é relativamente elevada, faz com que a sinterização em forno convencional deva ser realizada a temperaturas elevadas, tipicamente na faixa de 1250 a 1300°C (para atmosfera de 75%N₂ e 25%H₂). A sinterização efetuada nesta temperatura leva à redução dos óxidos da superfície das partículas, promovendo a difusão de átomos levando, conseqüentemente, à homogeneização do componente sinterizado.

Em muitas aplicações, os elementos de liga necessitam estar presentes somente numa camada superficial, particularmente para melhorar a resistência à corrosão ou melhorar as propriedades da camada nitretada. A introdução de cromo numa camada superficial de amostras sinterizadas por plasma é realizada na presente pesquisa em descarga luminescente anormal, conforme descrito no capítulo anterior. Nesta seção serão apresentados os estudos sistemáticos da influência de vários parâmetros do plasma na sinterização com enriquecimento superficial de cromo. Serão ressaltadas, principalmente, as modificações microestruturais da superfície enriquecida, bem como a extensão deste enriquecimento, concomitantemente com as análises dos parâmetros do plasma.

Na sinterização por plasma, os íons e neutros rápidos bombardeando o cátodo (com

energia tipicamente em torno de 60eV [47]) produzem além do seu aquecimento, a pulverização de átomos da sua superfície. O calor produzido é transmitido à amostra principalmente por radiação térmica, atingindo-se a temperatura de sinterização (1050 a 1200°C para ferro puro). Os átomos pulverizados do cátodo se chocam com átomos neutros do gás sendo então termalizados, ou seja, sua energia é reduzida à energia dos átomos neutros não acelerados. Parte destes átomos termalizados atravessa o espaço entre o cátodo e a amostra depositando-se na superfície da mesma. Sob estas condições a amostra sofre aquecimento e deposição de átomos provenientes do cátodo. Este processo é esquematizado na Figura 2.15b. Assim, é possível realizar a sinterização de componentes com enriquecimento superficial simultâneo, com o elemento de liga determinado pela composição química do cátodo.

Neste estudo, a sinterização com enriquecimento superficial foi realizada em compactados de ferro puro (Höganäs Brasil DC177) com geometria cilíndrica, utilizando-se a configuração ânodo-cátodo confinado (Figura 3.3a), conforme descrito no procedimento experimental. Neste caso foram feitas sinterizações em 2 condições particulares: com cátodo de aço inoxidável ABNT 430 e com cátodo de aço ao carbono ABNT 1020, no intuito de se obter amostras com e sem enriquecimento superficial de cromo. As amostras foram sinterizadas a 1150°C durante 1 h com tensão de pico negativa aplicada (V_{pp}) de 500 V e tempo de pulso ligado da fonte (t_{on}) de 150 μ s a fim de se obter o mesmo tempo total de bombardeamento. A Figura 4.9 apresenta micrografias da seção das amostras sinterizadas com e sem enriquecimento superficial de cromo (Figuras 4.9a e 4.9b, respectivamente).

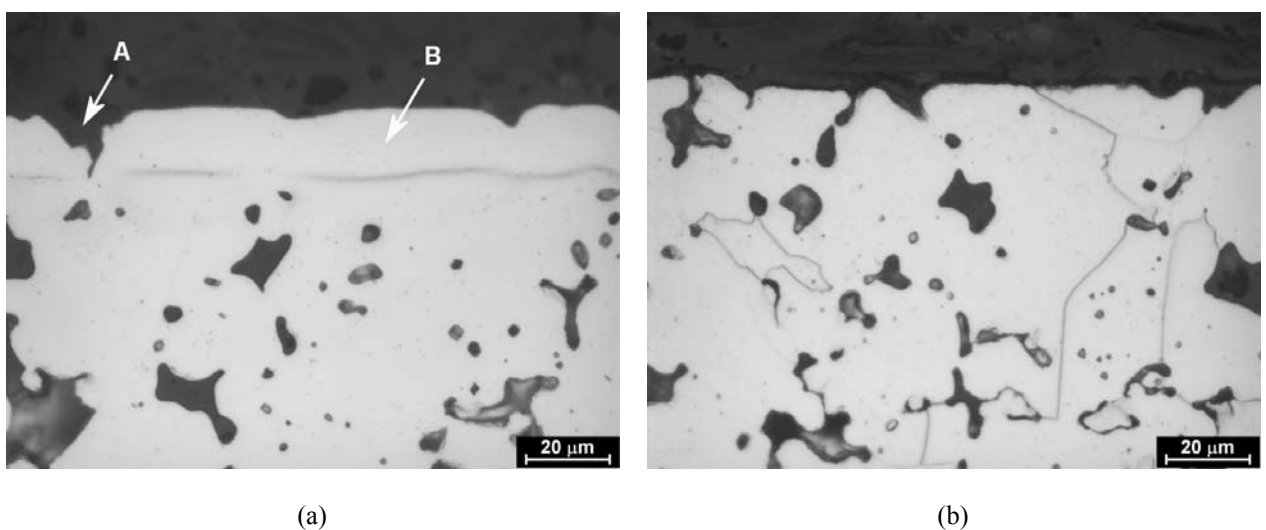


Figura 4.9 – Micrografias da seção das amostras sinterizadas a 1150°C, usando cátodo de aço inoxidável ferrítico ABNT 430 (a) e aço ao carbono ABNT 1020 (b), polarizados a 500V.

Neste caso, as amostras foram preparadas metalograficamente e atacadas com reagente Nital 2%. Na Figura 4.9a é possível notar na superfície da amostra uma camada enriquecida com espessura de aproximadamente 15 a 20 μm . No caso da sinterização utilizando cátodo de aço ao carbono ABNT 1020 (Figura 4.9b) esta camada não se faz presente.

A Figura 4.10 mostra o perfil de concentração de cromo no interior da amostra sinterizada com cátodo de aço inoxidável ferrítico ABNT 430.

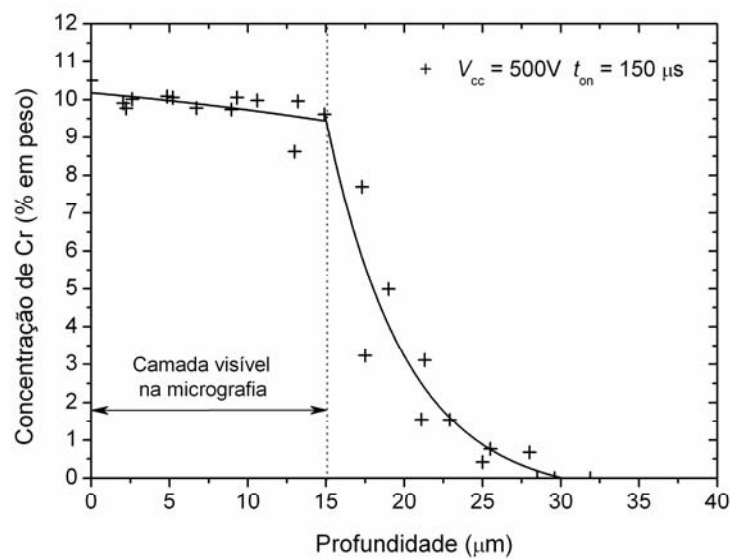


Figura 4.10 – Perfil de concentração de cromo para nas amostras sinterizadas por plasma com cátodo de aço inoxidável ferrítico ABNT 430.

O perfil apresenta duas regiões distintas, uma com um platô de concentração de cromo aproximadamente constante (em torno de 9 a 10% em peso), partindo da superfície até uma profundidade de aproximadamente 15 μm . Deste ponto em diante o perfil sofre uma redução abrupta do teor de cromo chegando a valores próximos de zero em torno de 30 μm de profundidade. O perfil de cromo com esta característica (platô de concentração de Cr constante e redução abrupta na concentração) faz com que seja possível destacar a presença da camada com maior teor de Cr fazendo-se um ataque químico. O reagente utilizado para revelar a microestrutura da amostra (Nital 2%) ataca as regiões com baixo teor de cromo, porém é pouco eficiente na corrosão de regiões com teores maiores deste elemento (em torno de 10%). Esta corrosão diferenciada produz um relevo na superfície, sendo que a camada observada corresponde à região do platô de concentração de cromo em torno de 10% em peso.

Além disso, na Figura 4.9a, pode-se notar que esta camada é relativamente mais densa (região marcada “B”). Somente poros com maiores dimensões persistem na camada

enriquecida (poro marcado “A”). A superfície desta amostra se apresenta, então, mais densa que a amostra sinterizada nas mesmas condições, porém, sem enriquecimento superficial de cromo (Figura 4.9b). Esta característica pode ser melhor evidenciada observando as imagens realizadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) da superfície das amostras sinterizadas com e sem enriquecimento (Figura 4.11a e 4.11b, respectivamente).

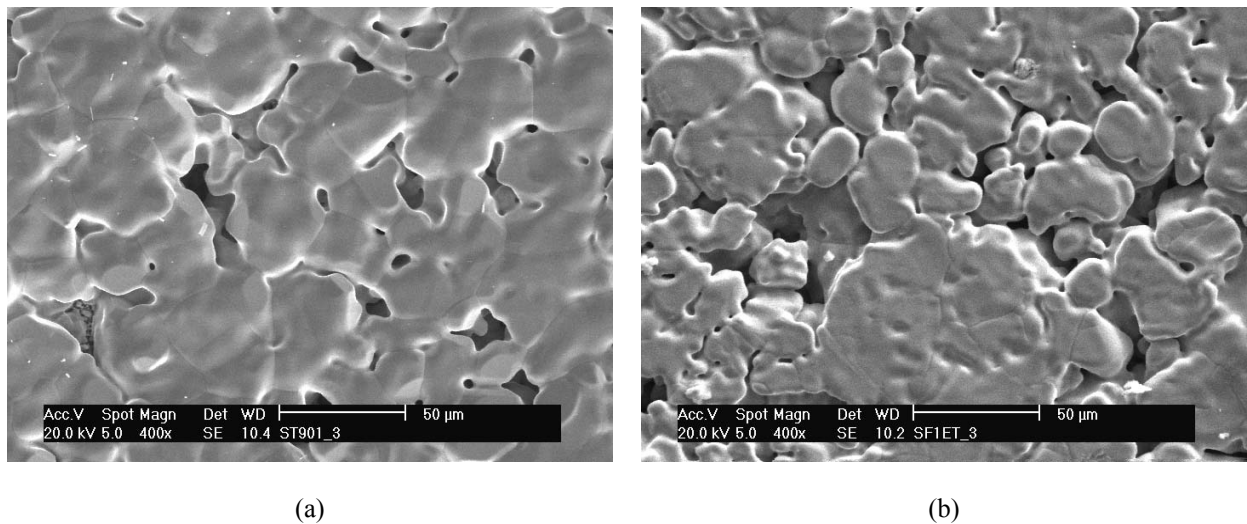


Figura 4.11 – Micrografias da superfície das amostras sinterizadas usando cátodo de aço inoxidável ABNT 430 (a) e cátodo de aço ao carbono ABNT 1020 (b).

Este selamento parcial da superfície das amostras enriquecidas com cromo está associado ao platô de concentração correspondente a aproximadamente 10% em cromo (Figura 4.10).

Conforme discutido na seção anterior, o processo de sinterização convencional em materiais MPF sem formação de fase líquida ocorre efetivamente pelo transporte individual de átomos no volume, na superfície e nos contornos de grão. No caso das ligas Fe-Cr este comportamento não é diferente, tendo o cromo difusividade da mesma ordem de grandeza do ferro nas temperaturas usuais de sinterização (1150°C), conforme a Tabela 2.2 e pressão de vapor relativamente baixa nesta temperatura, $9,8 \cdot 10^{-3}$ Pa [35].

Na sinterização por plasma, os átomos provenientes do cátodo que chegam à superfície da amostra se encontram termalizados. Assim, a difusividade dos mesmos na camada superficial da amostra é equivalente àquela observada na sinterização convencional, ou seja, com energia correspondente à temperatura da amostra. Quando a sinterização por plasma é realizada com cátodo de aço ao carbono ABNT 1020, somente átomos de ferro se depositam na superfície da amostra e, conseqüentemente, nenhum efeito de sinterização ativada é observado, conforme observado nas Figuras 4.9b e 4.11b. Usando cátodo de aço

inoxidável ferrítico ABNT 430, além de ferro, átomos de cromo são também depositados. Assim, o efeito de ativação da deposição é esperado devido ao gradiente de potencial químico dos átomos de cromo entre a fase gasosa e a amostra.

No caso da sinterização com cátodo de aço inoxidável ABNT 430 nas condições citadas, a concentração de cromo observada na superfície foi de aproximadamente 10% em peso (Figura 4.10). Um diagrama parcial da liga binária Fe-Cr, mostrada na Figura 4.12, mostra que a partir de uma concentração de cromo, maior que 11,5% em peso, a 1150°C (linha horizontal pontilhada) ocorre a estabilização da fase ferrítica (Fe- α).

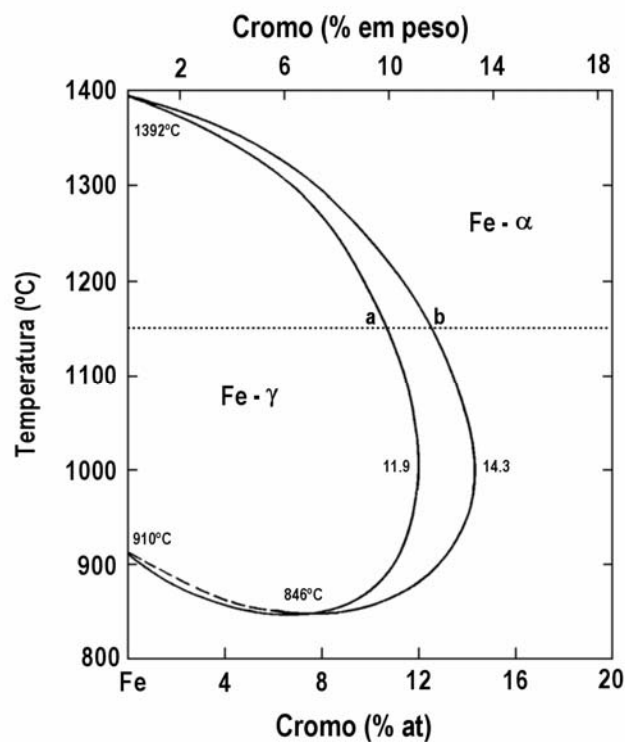


Figura 4.12 – Diagrama parcial da liga binária Fe-Cr (adaptada de Kubaschewski (1982) [37]). A linha pontilhada identifica a temperatura de sinterização de 1150°C. A concentração máxima de Cr para a fase austenítica e mínima para a ferrítica são identificados pelos índices “a” e “b”, respectivamente.

A partir do processo de difusão de cromo depositado na superfície para o interior da amostra seria razoável esperar um perfil de concentração de cromo com um valor máximo na superfície e uma suave redução nesta concentração para o interior do componente sinterizado. O valor máximo de concentração de cromo na superfície deveria ser correspondente à proporção deste material no cátodo (em torno de 16% em peso), admitindo que a taxa de pulverização catódica do Cr e Fe fossem similares. No entanto este comportamento não é observado no perfil de concentração, mostrado na Figura 4.10. A

concentração de cromo na superfície é igual a 9-10% em peso, sendo que este valor permanece até certa profundidade ($\sim 17\mu\text{m}$) e a partir deste ponto apresenta um decréscimo exponencial. Este comportamento é atribuído à estabilização da fase α do ferro na temperatura de sinterização (1150°C). O diagrama parcial Fe-Cr da Figura 4.12 mostra que a uma dada concentração de cromo ocorre a estabilização da fase ferrítica (Fe- α), para concentrações maiores que 11,5% em peso. Porém, o aço utilizado como cátodo (ABNT 430) possui em certa quantidade de Si em sua composição (Tabela 3.2). Este elemento de liga também favorece a formação da fase α do ferro e como tal elemento é também depositado na superfície e se encontra presente em solução sólida, pode-se esperar que a transformação γ - α ocorra em teores menores de Cr do que previsto pelo diagrama de fase. A autodifusão de ferro e a difusão de cromo na matriz ferrítica nesta temperatura são da ordem de $2,25 \cdot 10^{-9}$ e $5,40 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, respectivamente (Tabela 2.2), sendo duas ordens de grandeza superiores aos valores observados na sinterização em matriz austenítica, onde os valores de autodifusão do ferro e difusão do cromo são iguais a $1,57 \cdot 10^{-11}$ e $1,99 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, respectivamente (Tabela 2.2). É razoável supor, então, que a estabilização da fase α tenha ocorrido a teores de Cr próximos a 10% em peso (devido à presença de Si em solução sólida), conforme a Figura 4.10. Neste caso possivelmente a taxa de deposição de cromo seja menor ou aproximadamente igual à difusão deste elemento na fase α do ferro. Desta forma o perfil tende a manter o teor de cromo em torno do valor mínimo para a estabilização da fase α . Assim, a evolução do processo de enriquecimento ocorre no sentido de aumentar a espessura da camada que apresenta teor constante de Cr, sem que ocorra o aumento do teor de cromo desta camada. Cabe ressaltar que, na temperatura de sinterização, não é termodinamicamente possível se ter regiões com teores de cromo dentro da faixa correspondente entre a fase α e a fase γ , ou seja, entre os pontos “a” e “b” no diagrama da Figura 4.12. Logo, devido ao resfriamento relativamente rápido, o perfil de concentração de cromo (Figura 4.10) deveria apresentar uma descontinuidade entre o platô de concentração de cromo constante e o a região com teores decrescentes de cromo. No entanto o método de análise utilizado não permite mostrar tal descontinuidade. Assim, este efeito não será considerado na construção dos perfis de concentração de cromo por motivos de simplificação.

O aumento da autodifusão do ferro e da difusão do cromo na camada, ocorrida devido à transformação de fase γ - α , resulta também na formação de uma camada densificada. A camada da superfície em destaque na Figura 4.9a de aproximadamente $15 \mu\text{m}$, corresponde à espessura da região enriquecida com aproximadamente 10% em peso de Cr, mostrada na Figura 4.10 (região onde ocorreu transformação de fase γ - α). Esta maior difusividade dos

átomos observada nesta camada produz a ativação da sinterização levando à melhor conectividade das partículas em contato, assim como a evolução mais rápida dos poros superficiais, podendo até mesmo chegar ao estágio da eliminação de muitos destes, conforme mostrado na Figura 4.11a. Quando a sinterização é realizada sem deposição de cromo na superfície, não se observa esta densificação superficial, conforme mostrado nas Figuras 4.9b e 4.11b. Na Figura 4.13 é mostrado o espectro de difração de raios X da superfície da amostra enriquecida com cromo.

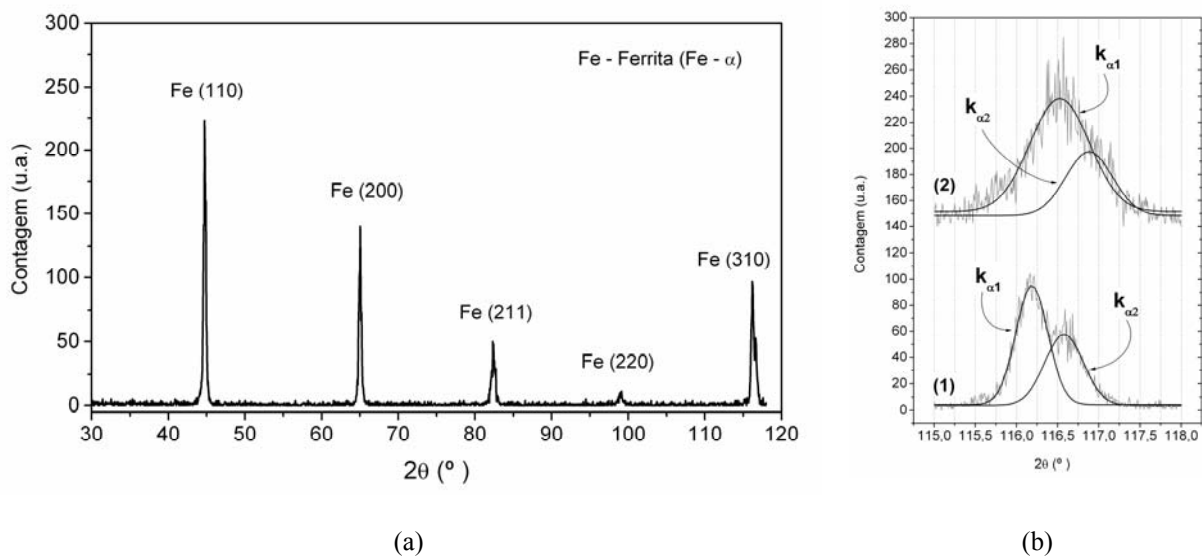


Figura 4.13 – Espectro de raios X da superfície da amostra sinterizada com cátodo de aço inoxidável ABNT 430 (a) e detalhe do pico correspondente ao plano (310) comparado com um pico de uma amostra não enriquecida (b).

O difratograma da Figura 4.13a mostra que na região enriquecida com cromo não foi detectado a formação de intermetálicos ou outros compostos de Fe e Cr. Pode-se dizer então com certo grau de segurança que todo o cromo se encontra em solução sólida, formando uma matriz ferrítica (Ferro- α). Isto é melhor ilustrado na Figura 4.13b onde se tem o detalhe de dois picos de difratogramas obtidos com o mesmo equipamento da amostra enriquecida com cromo (espectro 1) e não enriquecida (espectro 2). Desconsiderando os picos referentes à radiação $k_{\alpha 2}$, pode-se notar que na amostra enriquecida o pico de difração, correspondente ao plano (310), se encontra levemente deslocado à esquerda em relação ao mesmo pico da amostra sem enriquecimento. Este deslocamento pode ser atribuído ao pequeno aumento no parâmetro de rede da fase ferrítica em virtude do maior raio atômico do cromo em relação ao ferro.

Um estudo mais detalhado foi realizado no intuito de melhorar os entendimentos sobre a formação e evolução desta camada enriquecida e dos efeitos da mesma na ativação da sinterização. Para isso, diversos parâmetros do plasma foram variados e serão mostrados a seguir.

4.2.1 EFEITO DO TEMPO DE PATAMAR NA EVOLUÇÃO DA SINTERIZAÇÃO E DO ENRIQUECIMENTO SUPERFICIAL COM CROMO

O estudo do tempo de patamar de sinterização no processo de tratamento com enriquecimento superficial de cromo é importante no que diz respeito à determinação do comportamento do crescimento da camada enriquecida com cromo. A evolução temporal de alguns parâmetros do plasma também foi analisada, sendo relevantes no estudo do processamento como um todo. Os parâmetros foram fixados, conforme descrito no procedimento experimental, e somente o tempo de patamar foi variado (0, 20, 40, 60 e 120 min).

A Figura 4.14 mostra a evolução da linha de emissão do cromo (comprimento de onda 520,8 nm), medida por espectroscopia ótica, durante a sinterização com cátodo de aço inoxidável ABNT 430 (Figura 4.14a) e a evolução da corrente da descarga e da pressão dos gases na câmara durante o tempo de patamar de sinterização (Figura 4.14b).

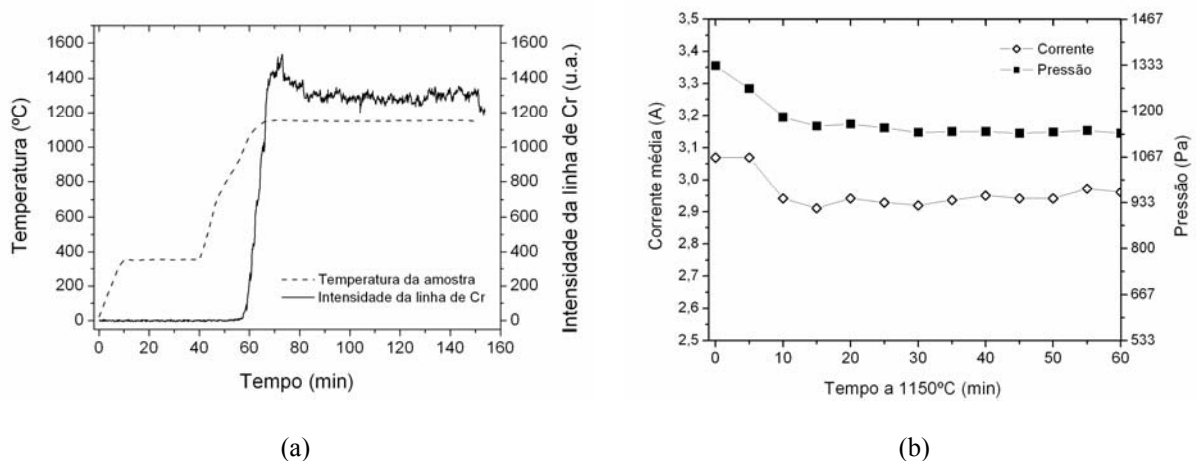


Figura 4.14 – Evolução da intensidade de linha de emissão do cromo (520,8 nm) durante a sinterização (a) e evolução da corrente média da descarga durante o tempo de patamar (b).

Na Figura 4.14a é evidenciada a presença de cromo na fase gasosa, sendo que a mesma não ocorre durante todo o processo. A energia aplicada para se realizar a sinterização

é proveniente exclusivamente da descarga elétrica, logo, com temperaturas menores se tem menor energia de bombardeamento, e, conseqüentemente, menor pulverização catódica. Yamamura e Tawara [115] apresentaram dados de taxa de pulverização catódica em várias condições, recolhidas da literatura. Para alvos de Fe e Cr bombardeados com íons de Ar existe um limiar (30eV), abaixo do qual não é observada a pulverização catódica. Isto ocorre porque os íons não possuem energia suficiente para remover átomos do cátodo. Stuart e Wehner citados por Chapman [39] apresentam este limiar para Fe e Cr como sendo iguais a 20 e 22eV, respectivamente.

Em baixas temperaturas, onde a energia de bombardeamento é menor, é possível que a energia dos íons e neutros bombardeando o cátodo esteja abaixo destes valores apresentados. Deve-se também levar em consideração a sensibilidade do equipamento usado para medir a intensidade da linha de emissão. Ainda, na Figura 4.14a, nota-se claramente que acima de 900°C há um aumento significativo na linha de emissão do cromo, sendo este proporcional à quantidade de cromo presente na fase gasosa. A partir do momento em que a energia fornecida ao plasma é estabilizada (ou seja, a temperatura de 1150°C) a intensidade da linha de emissão correspondente ao átomo de cromo também se estabiliza. É observado um maior valor na emissão medida no início do patamar de sinterização. Esta característica pode ser melhor entendida observando-se a Figura 4.14b onde é mostrada a corrente da descarga e a pressão dos gases na câmara. Devido à inércia térmica do sistema, no início do tempo de patamar, é necessário fornecer uma quantidade maior de energia, ou seja, maior pressão e, conseqüentemente, maior corrente à descarga. Assim, a quantidade de íons bombardeando o cátodo é maior resultando em maior taxa de pulverização catódica. A partir do momento em que o sistema entra em regime permanente (em torno de 10 min), a pressão e a corrente se estabilizam, assim como os valores de emissão do cromo.

As massas do cátodo e das amostras sinterizadas com os diversos tempos de patamar foram medidas antes e após o processamento de sinterização. Os valores de variação de massa para ambos os casos, após o processamento, são apresentados na Figura 4.15.

Como esperado, tanto a perda de massa do cátodo, como o ganho de massa das amostras apresentam um comportamento crescente, linear com o tempo. Isto porque a energia de bombardeamento não varia durante o patamar de sinterização. Sendo assim, a taxa de pulverização catódica e de deposição de átomos sobre a amostra podem ser consideradas constantes.

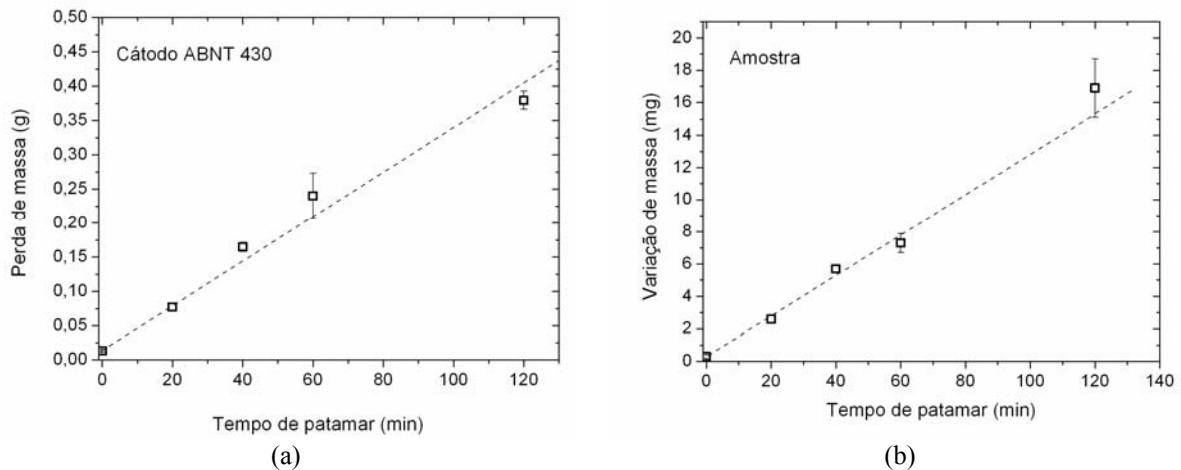


Figura 4.15 – Evolução da variação da massa do cátodo (a) e das amostras (b), submetidas à sinterização com diferentes tempos de patamar a 1150°C.

A Figura 4.16 mostra os perfis de concentração de cromo correspondentes às amostras sinterizadas com diferentes tempos de patamar.

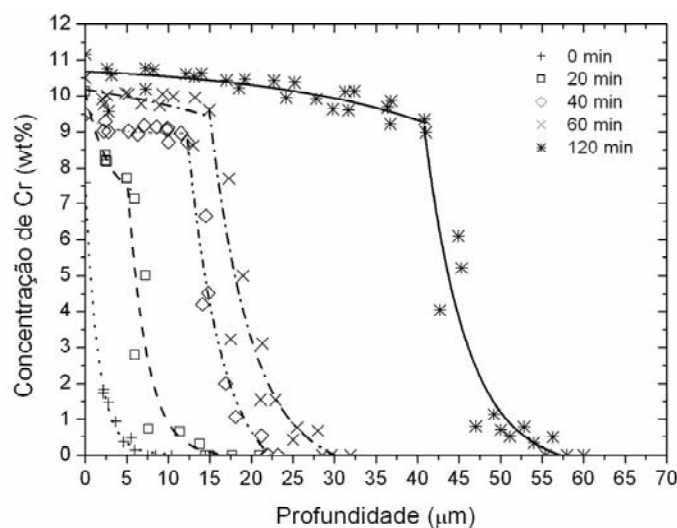


Figura 4.16 – Perfil de concentração de cromo para as amostras sinterizadas com tempo de patamar de 0, 20, 40, 60 e 120 min.

Pode-se perceber que a evolução dos perfis de cromo com o tempo de sinterização ocorreu no sentido de, principalmente, aumentar a profundidade da camada enriquecida. O teor de cromo da região do patamar de concentração constante apresentou uma variação menor. Esta característica reforça a teoria de que esteja ocorrendo a transformação de fase α - γ durante a sinterização e de que a taxa de deposição de cromo na superfície é maior que a difusão em fase austenítica e menor que em fase ferrítica. A evolução da camada enriquecida com cromo em função do tempo de sinterização é também evidenciada nas micrografias da

Figura 4.17, mostrando imagens das amostras preparadas metalograficamente. Como a concentração máxima de cromo variou muito pouco com o aumento do tempo de patamar seria razoável esperar um aumento quase que linear na espessura da camada enriquecida (Figura 4.17).

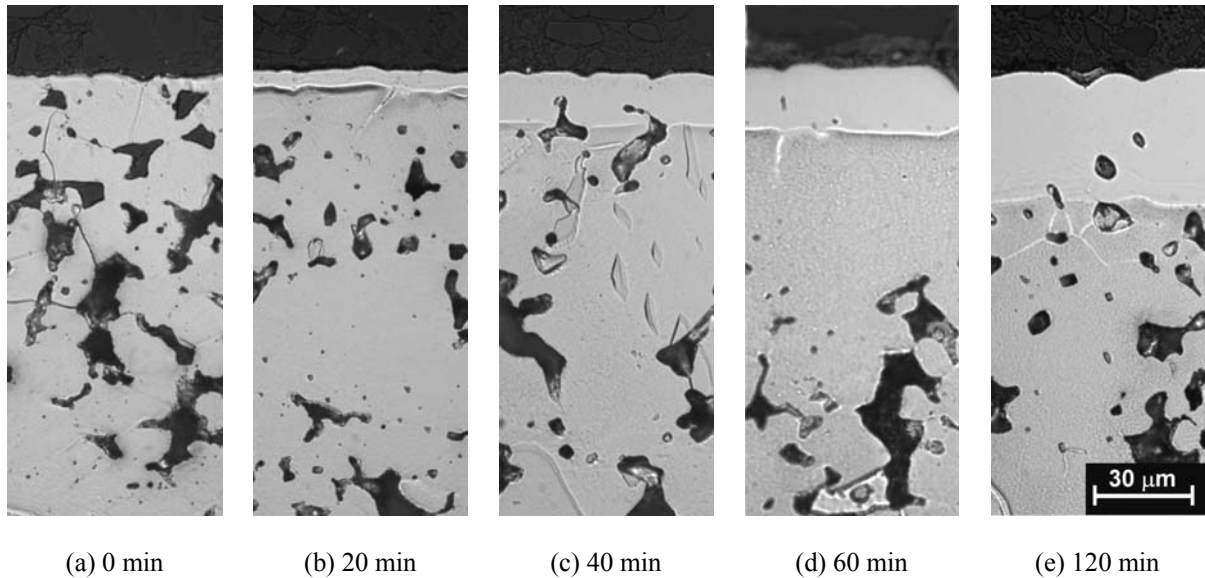


Figura 4.17 – Micrografia das amostras sinterizadas a com cátodo de aço inoxidável ABNT 430 com tensão de pico de 500V, ton de 150 μ s a 1150°C com tempos de patamar de 0 min (a), 20 min (b), 40 min (c), 60 min (d) e 120 min (e).

No ciclo de sinterização com patamar de 0 min, pode-se observar que não houve a formação da camada com maior teor de cromo (Figura 4.17a). Isto porque não houve tempo suficiente para a formação da mesma, apesar da concentração medida na superfície ter sido de 10% em peso (profundidade correspondente ao volume de interação do feixe de elétrons do MEV, em torno de 2 μ m). Esta característica é também mostrada na Figura 4.16, onde não se observou a presença do platô de teor de cromo de aproximadamente 10% em peso. Já na Figura 4.17e, a camada enriquecida é bem evidente. Devido ao maior tempo de sinterização, a região com maior teor de cromo apresenta-se mais densa. Esta característica é melhor evidenciada na Figura 4.18 que mostra a superfície das amostras sinterizadas com os diferentes tempos de patamar com temperatura de 1150°C.

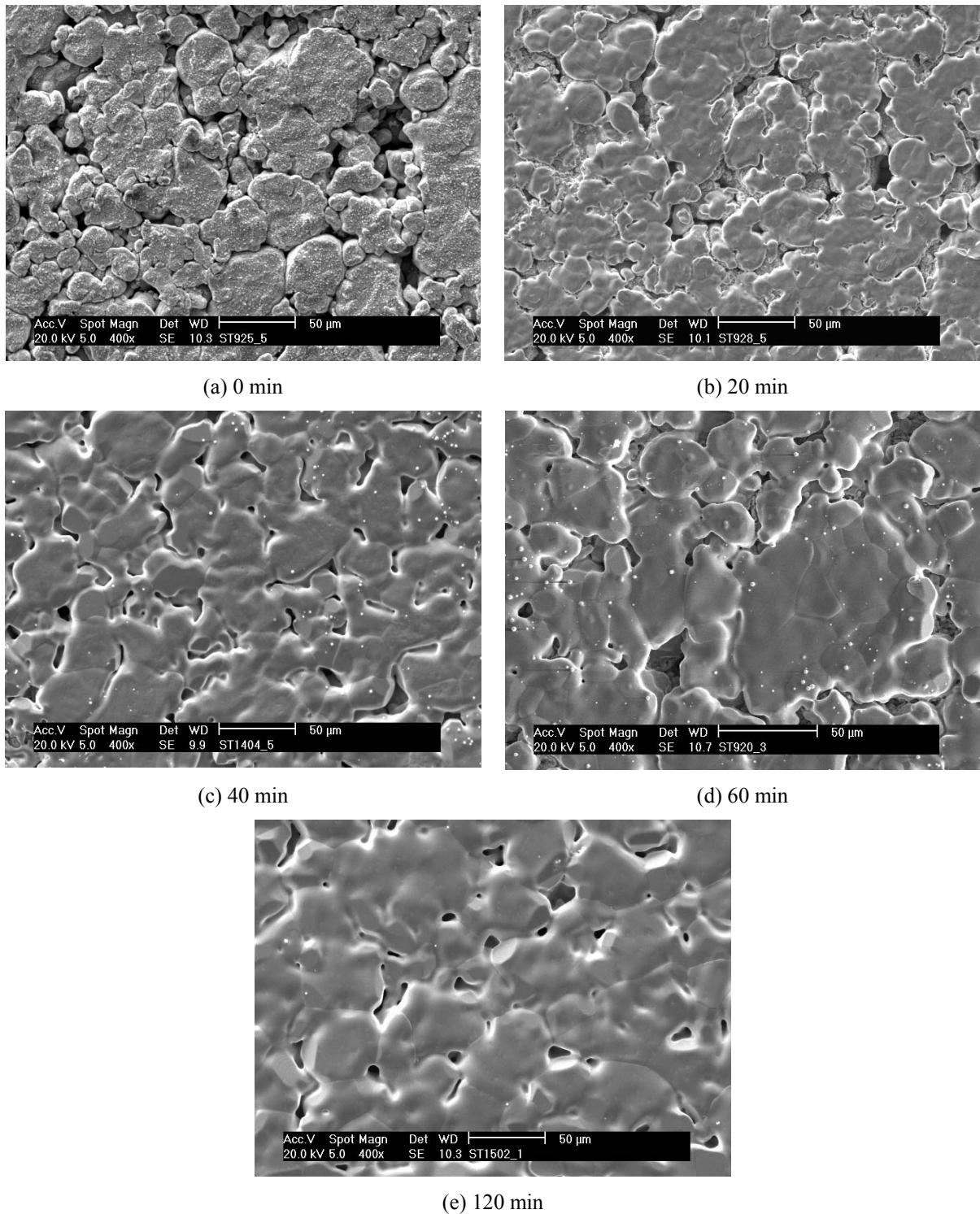


Figura 4.18 – Micrografias da superfície das amostras sinterizadas com tempo de patamar em 1150°C de 0 min (a), 20 min (b), 40 min (c), 60 min (d) e 120 min (e).

Na Figura 4.18a a evolução microestrutural da sinterização, ou seja, formação de contatos entre as partículas e arredondamento dos poros não é claramente identificada. Conforme o tempo do patamar de sinterização aumenta, estas características passam a ser

mais evidentes. No último caso (Figura 4.18e), tempo de patamar igual a 120 min, pode-se notar uma relativa maior densificação superficial, assim como uma melhor evolução da morfologia superficial. Como, provavelmente a transformação de fase ocorre logo no início do patamar de sinterização (entre 0 e 20 min, conforme Figura 4.16), a superfície é submetida a um tempo relativamente longo à situação de sinterização ativada, fazendo com que ocorra de maneira mais evidente a evolução da morfologia superficial.

4.2.2 EFEITO DA ENERGIA DOS ÍONS BOMBARDEANDO O CÁTODO NA SINTERIZAÇÃO COM ENRIQUECIMENTO SUPERFICIAL DE CROMO

Na sinterização por plasma realizada com aporte de energia total proveniente da descarga elétrica, a individualização da variação da energia de bombardeamento dos íons não é uma tarefa trivial. Isto porque ao se fazer a modificação de um parâmetro que controla a descarga no intuito de se alterar a energia de bombardeamento dos íons tem-se consequentemente a alteração da temperatura de processamento. Uma das maneiras encontradas para se executar este processo foi alterar a tensão aplicada ao cátodo, mantendo-se o tempo de pulso ligado constante para todas as condições. Assim, para manter a temperatura igual para todas as tensões aplicadas é necessário variar outro parâmetro, neste caso a pressão dos gases na câmara. Conforme discutido no Capítulo 2, a energia de bombardeamento dos íons é diretamente proporcional à tensão e inversamente proporcional ao produto “ $p.d$ ” (pressão e espessura da bainha catódica), conforme Equação (2.4). A energia dos neutros rápidos, produzidos por troca de carga simétrica (TCS) é proporcional à energia dos íons, conforme Equação (2.5). A partir destas equações não é possível obter o valor absoluto de energia dos íons e neutros, mas somente o valor proporcional entre as várias condições utilizadas.

Uma curva semelhante à apresentada na Figura 2.10 pode ser obtida para a mistura de 80%Ar e 20%H₂, fazendo-se a média ponderada dos valores apresentados. Ajustando-se os valores de tensão e pressão dos gases à nova curva é possível obter o produto “ $p.d$ ” para cada condição de sinterização utilizada. Tendo-se os valores de tensão de pico aplicada V_{cc} (no caso $V_{cc} = V$) e o produto “ $p.d$ ”, é possível obter a variação proporcional de energia dos íons que se chocam contra o cátodo para as condições estudadas. No entanto, tem-se a consciência da necessidade de um equipamento com aquecimento auxiliar para se fazer um estudo

adequado do efeito da energia de bombardeamento no enriquecimento superficial de cromo, pois seria possível variar a energia independentemente da temperatura.

A fonte pulsada possui quatro saídas de tensão negativa de pico: 400, 500, 600 e 700 V. A sinterização das amostras foi realizada em descarga luminescente anormal, com a mistura 80%Ar e 20%H₂, configuração dos eletrodos ânodo-cátodo confinado, com cátodo de aço inoxidável ABNT 430, tempo de pulso ligado da fonte (t_{on}) de 150 μ s, temperatura e tempo de patamar de 1150°C e 1 h, respectivamente. Os valores obtidos de pressão dos gases na câmara correspondentes às tensões aplicadas são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Valor da pressão da mistura dos gases correspondentes às diferentes tensões aplicadas ao cátodo. A amostra foi mantida a 1150°C.

Tensão negativa aplicada (V)	Pressão dos gases (Pa)
400	2800
500	1300
600	800
700	530

Os valores apresentados na Tabela 4.3 são ajustados sobre a curva de “ $p.d$ ” em função da tensão aplicada (V) construída para a mistura dos gases Ar e H₂ numa proporção de 80 e 20%, respectivamente. Esta curva é mostrada na Figura 4.19.

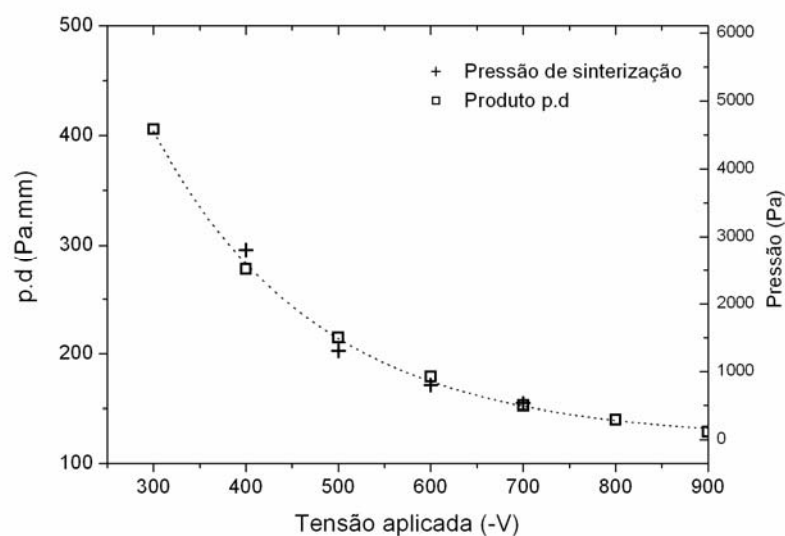


Figura 4.19 – Variação do produto “ $p.d$ ” em função da voltagem aplicada à descarga (linha cheia) e os valores de pressão requeridos para manter a sinterização na temperatura de 1150°C.

A partir deste ajuste é possível obter os valores de “ $p.d$ ” para cada condição de

tensão aplicada. Assim, pode-se calcular os valores da variação proporcional da energia de bombardeamento iônico (Equação 2.4). Os valores de “ $p.d$ ” obtidos, assim como a proporcionalidade da energia de bombardeamento dos íons em relação àquela obtida a 700 V são mostrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Valor do produto “ $p.d$ ” e do fator de proporcionalidade da energia dos íons correspondentes às diferentes tensões aplicadas ao cátodo. A amostra foi mantida a 1150°C.

Tensão negativa aplicada (V)	Produto $p.d$ (Pa.mm)	$V(p.d)^{-1}$ (VPa ¹ mm ⁻¹)	Energia de bombardeamento dos íons, relativo a 700 V
400	296	1,35	0,30
500	203	2,46	0,54
600	192	3,13	0,69
700	154	4,54	1,00

Claramente, a energia dos íons bombardeando o cátodo aumenta em função da tensão aplicada ao cátodo. Portanto, a pulverização catódica é mais intensa devido ao aumento da tensão da descarga, fornecendo um maior potencial químico de cromo na atmosfera de sinterização, e conseqüentemente, maior taxa de deposição e penetração mais acentuada de cromo por difusão no material a ser enriquecido, de acordo com a primeira lei de Fick.

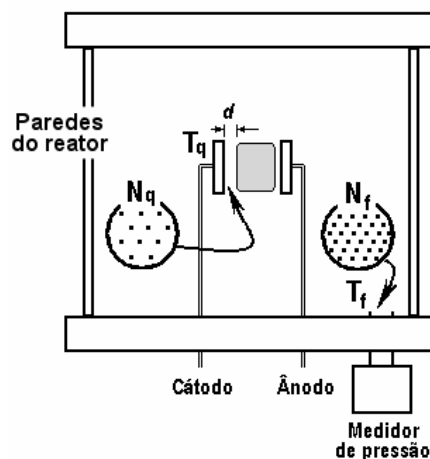


Figura 4.20 – Esquema do efeito da temperatura na densidade localizada do gás.

Guntherschulze [48] obteve os dados para a variação do produto “ $p.d$ ” em função da tensão aplicada ao cátodo, trabalhando com pressões relativamente baixas. Logo, a temperatura do cátodo não foi alterada consideravelmente e assim, a densidade do gás

próximo ao mesmo não difere da densidade do gás próximo ao medidor de pressão. No caso da presente pesquisa, como ilustrado na Figura 4.20, a temperatura do gás nas proximidades do cátodo (T_q) (considerado aqui como sendo igual a 1150°C) é muito maior que a temperatura do gás nas vizinhanças do medidor de pressão (T_f). Assim, a densidade do mesmo próximo ao cátodo (N_q) é menor que a densidade do gás próximo ao medidor de pressão (N_f).

Levando-se em consideração a regra empírica que o produto “ $p.d$ ” é constante com a variação da pressão é possível considerar que os valores de “ $p.d$ ” obtidos pelo método, mostrados na Tabela 4.4 estejam corretos. No entanto, os valores de espessura da bainha catódica (d) e livre caminho médio (λ) são conseqüências diretas da densidade do gás. Como a medição direta da densidade do gás não é uma tarefa trivial e como a maioria dos dados disponíveis na literatura foi obtida à temperatura ambiente, torna-se necessário fazer uso do artifício descrito a seguir para estimar tais parâmetros. Utilizando-se a lei dos gases ideais e a equivalência da densidade atômica, foi estimada a pressão que o sensor mediria caso o gás na sua proximidade apresentasse densidade igual àquela próxima do cátodo (quando o gás estava a 1423 K), porém com temperatura igual a 300 K. Este parâmetro (p_a), denominado pressão aparente, foi usado anteriormente por Cardoso [56], sendo obtido a partir da Eq. 4.1.

$$P_a = P_{medida} \left(\frac{T_f}{T_q} \right), \text{ sendo } T \text{ em Kelvin} \quad \text{Eq (4.1)}$$

Sendo no caso experimental aqui discutido, $T_q = 1423$ K e $T_f = 300$ K.

Desta forma foi possível obter os valores da espessura da bainha catódica mais próximos da realidade. A Tabela 4.5 mostra estes valores. A medição direta da espessura da bainha catódica é muito difícil de ser realizada. Além disso, devido à elevada temperatura do cátodo que produz uma forte emissão de luz do material sólido a sua avaliação torna-se ainda mais difícil. Por este motivo não se pode dizer com segurança que os valores estimados da espessura da bainha catódica (d) apresentados na Tabela 4.5 estejam de acordo com o valor real. Porém, a ordem de grandeza apresentada se encontra próxima do que se poderia esperar para tal situação. Na Tabela 4.5 são também apresentados o livre caminho médio (λ) dos átomos/moléculas do gás próximo ao cátodo. Estes valores foram obtidos conforme apresentado por Cardoso [56], com base nos valores de $\lambda=81$ mm e $\lambda=142$ mm para Ar e H₂, respectivamente, na temperatura de 273 K e pressão de 0,133 Pa [38]. O valor de λ para a mistura de 80%Ar e 20%H₂ foi obtido fazendo-se a média ponderada a partir dos dados previamente calculados.

Os valores de d/λ fornecem uma idéia da contribuição dos neutros rápidos em relação ao total de espécies energéticas bombardeando o cátodo. Conforme discutido no Capítulo 2, quanto maior a relação d/λ , maior a contribuição dos neutros energéticos no bombardeamento do cátodo. Segundo o modelo de Abril, Gras-Marti e Valles-Abarca [49], a taxa de erosão em decorrência do bombardeamento de neutros rápidos seria de 80 a 90% da taxa de erosão total, para valores de d/λ entre 10 e 20, respectivamente. No entanto, este modelo foi construído com base em gases monoatômicos onde a probabilidade de ocorrência de troca de carga simétrica é maior do que quando usado uma mistura de gases. Assim, para uma mistura de Ar e H₂, pode-se esperar uma contribuição maior dos íons com relação aos valores de d/λ apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Valor da pressão aparente, espessura da bainha catódica e livre caminho médio na mistura dos gases correspondentes às diferentes tensões aplicadas ao cátodo. A amostra foi mantida a 1150°C.

Tensão negativa aplicada (V)	Pressão medida p (Pa)	Produto $p.d$ (Pa.mm)	Pressão aparente p_a (Pa)	Espessura da bainha catódica d (mm)	λ (mm) ponderado pela fração volumétrica de Ar e H ₂	d/λ
400	2800	296	591	0,5	$2,3 \cdot 10^{-2}$	21,7
500	1300	203	274	0,7	$5,0 \cdot 10^{-2}$	14,0
600	800	192	169	1,1	$8,1 \cdot 10^{-2}$	13,6
700	530	154	112	1,4	$12,2 \cdot 10^{-2}$	11,5

Conforme discutido por Cardoso [56], a taxa de deposição depende somente da taxa de pulverização catódica e do livre caminho médio para que ocorra a termalização na fase gasosa destes átomos pulverizados. A densidade atômica e o coeficiente de difusão na fase gasosa são responsáveis somente pelos valores absolutos de fração molar e pelo tempo necessário para o processo entrar em regime permanente. A pressão dos gases na câmara possui então uma considerável influência na taxa de deposição de átomos sobre o ânodo, pois esta influencia a distância média em que um átomo pulverizado será termalizado.

Uma taxa de deposição mais intensa favorece o rápido crescimento do teor de cromo levando a transformação de fase γ - α , favorecendo a sinterização ativada. Na Figura 4.21 são mostrados os perfis de concentração de cromo das amostras sinterizadas nas condições citadas. Pode-se notar que para a amostra com energia de bombardeamento menor (correspondente a 400V) o enriquecimento superficial ocorreu até uma profundidade menor que as demais. Além disso, o patamar de concentração constante de cromo para esta condição

é muito estreito. As demais condições apresentam o patamar de concentração constante de cromo (em torno de 9 a 10% em peso). Os valores de profundidade do patamar constante de cromo para 500 e 600 V apresentam-se similares enquanto que para 700 V este valor é sensivelmente superior.

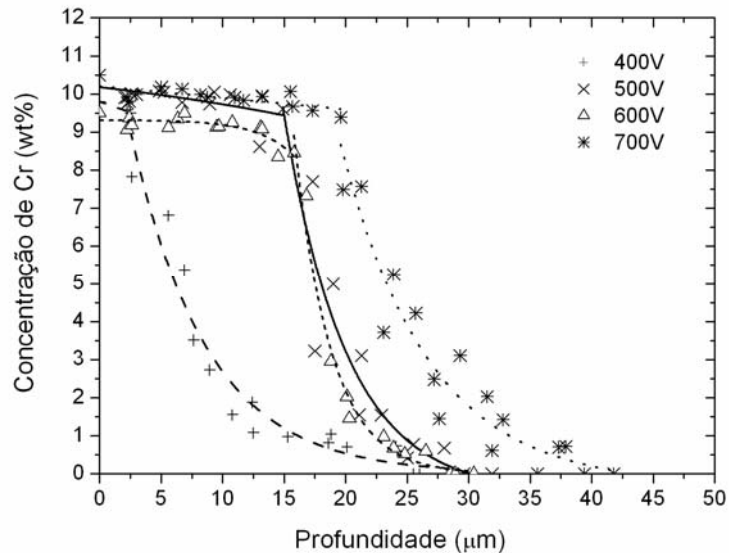


Figura 4.21 - Perfil de concentração de cromo para nas amostras sinterizadas por plasma com cátodo de aço inoxidável ferrítico ABNT 430 a 1150°C, com t_{on} de 150μs durante 60 min, para tensões aplicadas ao cátodo de 400, 500, 600 e 700 V.

Conforme discutido na seção anterior, é possível afirmar que a taxa de deposição de cromo na superfície, para todos os casos, é maior que a difusividade do mesmo em matriz austenítica e menor ou aproximadamente igual à difusividade em matriz ferrítica. Isto porque, para todos os casos, o perfil apresenta um patamar de concentração de cromo aproximadamente constante, entre 9 e 10% em peso. Mesmo para a condição em que a taxa de deposição de cromo foi maior (700 V), o patamar de 9 a 10% de cromo permaneceu constante.

As micrografias da seção das amostras sinterizadas nas condições acima citadas, atacadas com reagente químico Nital 2%, evidenciando o patamar de concentração constante de Cr, são mostradas na Figura 4.22.

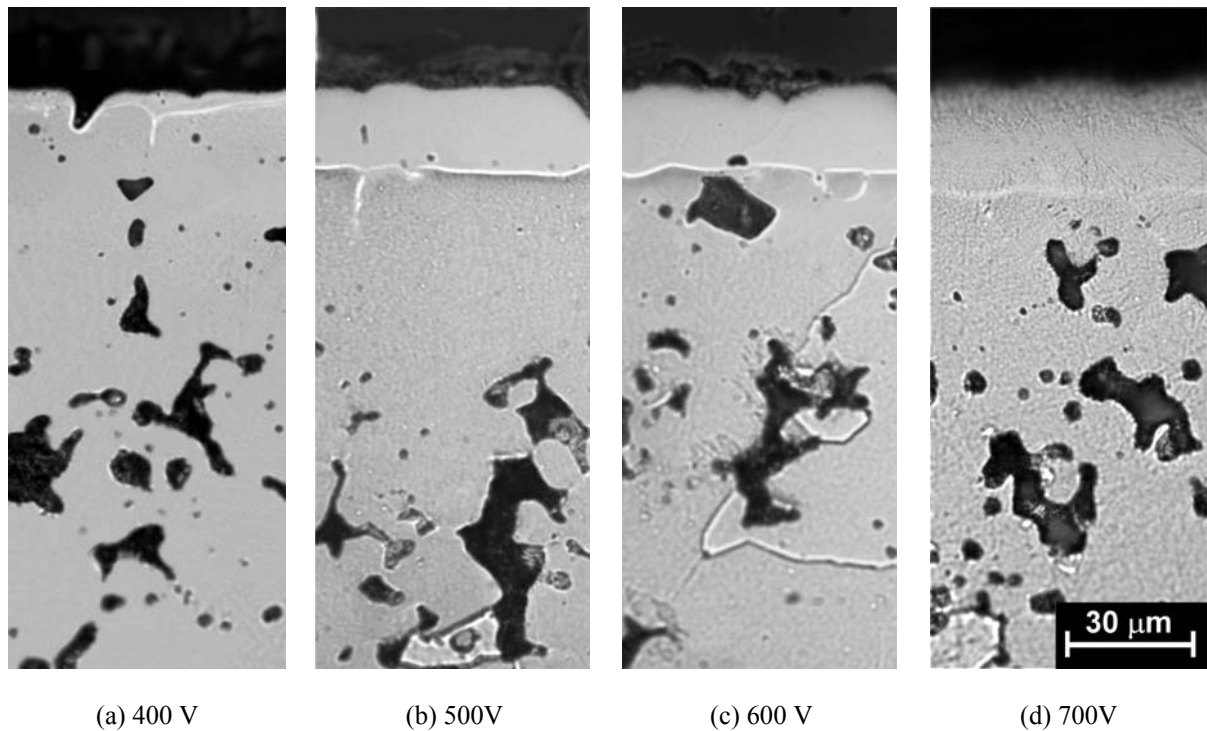


Figura 4.22 – Micrografias das amostras seccionadas e preparadas metalograficamente, submetidas a sinterização com enriquecimento superficial de Cr. Tensão aplicada ao cátodo de 400 V (a), 500 V (b), 600 V (c) e 700 V (d).

As espessuras das camadas apresentadas correspondem ao perfil de cromo mostrado na Figura 4.21. No caso da amostra sinterizada a 400 V, onde foi observado um patamar de concentração constante de Cr alcançando profundidade relativamente pequena é observada somente uma camada pouco espessa. Neste caso seria razoável esperar que a sinterização ativada na superfície fosse pouco efetiva, pois provavelmente, durante a sinterização, a transformação de fase γ - α tenha ocorrido no final do processo, tendo-se assim menor tempo para a evolução da morfologia superficial. Esta característica é melhor evidenciada nas micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras, mostradas na Figura 4.23. Qualitativamente pode-se observar que a evolução da microestrutura superficial, ou seja, contatos entre as partículas, poros fechados ou arredondados, para a amostra sinterizada a 400 V (Figura 4.23a) é menor que a amostra sinterizada a 700 V (Figura 4.23d) onde, provavelmente, a sinterização em fase α na superfície tenha ocorrido desde o início do processo de sinterização.

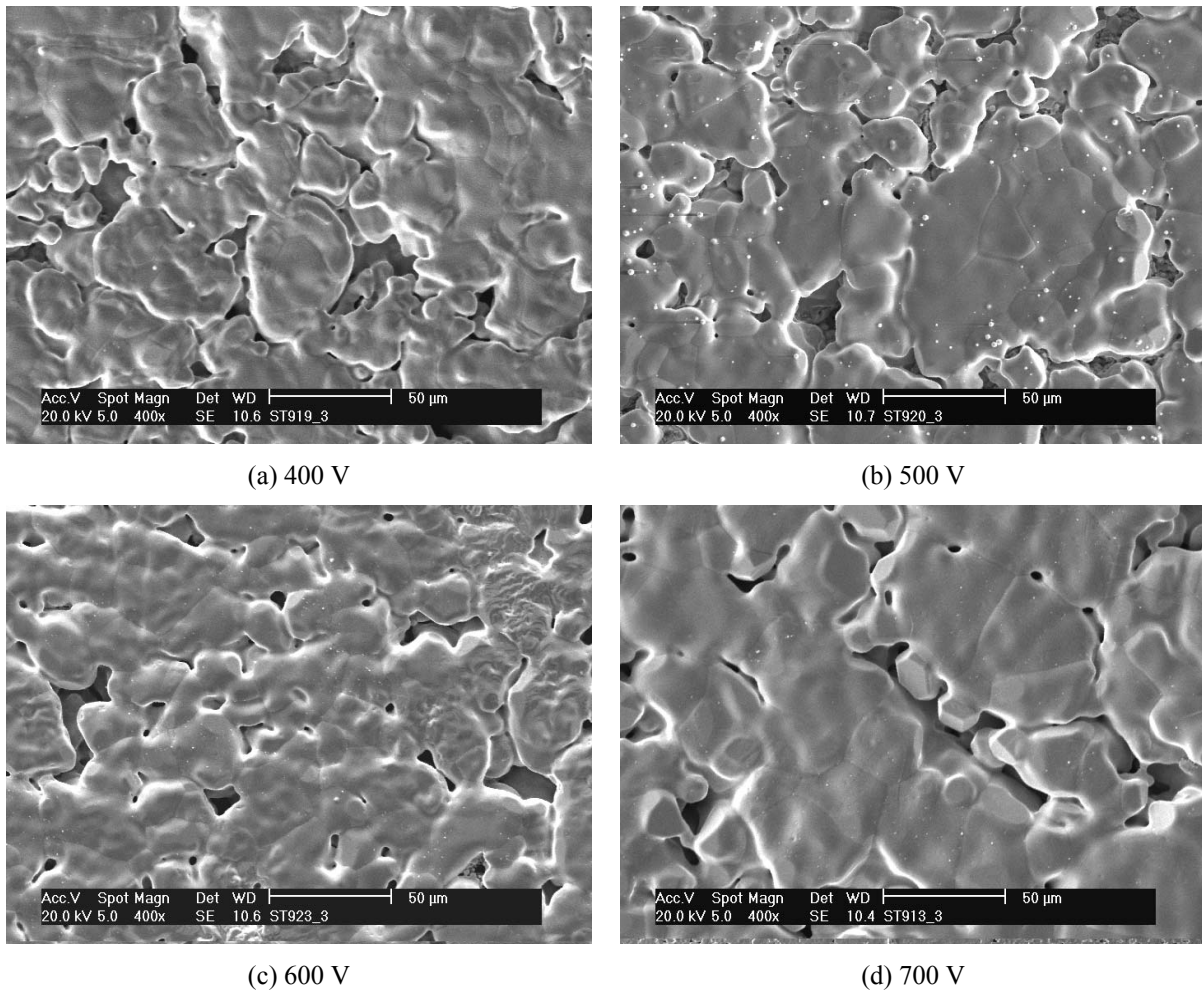


Figura 4.23 – Micrografia da superfície das amostras sinterizadas com enriquecimento superficial de cromo a 1150°C, 60 min, ton de 150µs e tensão de pico de 400 V (a), 500 V (b), 600 V (c) e 700 V (d).

4.2.3 EFEITO DO TEMPO DE PULSO LIGADO DA FONTE NO PROCESSO DE ENRIQUECIMENTO SUPERFICIAL DE CROMO

O tempo de pulso ligado da fonte (t_{on}) controla, basicamente, o tempo efetivo de bombardeamento do cátodo. Ao se efetuar a alteração deste parâmetro, para uma dada tensão aplicada (V_{cc}), tem-se conseqüentemente a variação na energia total transferida ao cátodo. Assim, para manter a temperatura, é necessário alterar outro parâmetro da descarga, no caso a pressão da mistura gasosa na câmara. Este procedimento, não altera (segundo o modelo aqui utilizado) significativamente a energia dos íons, lembrando que o produto “ $p.d$ ” é considerado constante com a variação da pressão. Como a energia dos íons depende da tensão aplicada ao cátodo ($V_{cc}=V$) e do produto “ $p.d$ ”, conforme a Equação 2.4, a energia permanece constante

com o aumento da pressão desde que a tensão (V) seja mantida constante. Assim, ao se efetuar o aumento do parâmetro t_{on} tem-se proporcionalmente uma quantidade maior de íons bombardeando o cátodo, sendo este proporcional à densidade de corrente medida na descarga e à temperatura do cátodo. Tal procedimento é interessante quando se deseja adicionar uma quantidade maior ou menor de elemento de liga sem alterar as condições de sinterização da amostra, isto porque é possível alterar o tempo total de bombardeamento do cátodo, sem, no entanto, alterar a temperatura e o tempo de processamento da amostra (sinterização).

Além do tempo de pulso ligado (t_{on}) já estudado (150 μ s), foram também realizados estudos com t_{on} iguais a 100 e 200 μ s, para as tensões de pico (V_{cc}) iguais a 400, 500, 600 e 700 V, sempre que possível. A proporcionalidade da energia de bombardeamento foi calculada conforme o item anterior, baseado na Figura 4.19 e são mostradas na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Valores de pressão dos gases no reator de plasma e da proporcionalidade da energia de bombardeamento dos íons para t_{on} iguais a 100 e 200 μ s e V_{cc} de 400 a 700 V.

Tensão negativa aplicada (V)	$t_{on} = 100 \mu$ s			$t_{on} = 200 \mu$ s		
	Pressão medida (Pa)	Produto $p.d$ (Pa.mm)	$V(p.d)^{-1}$ (VPa ¹ mm ⁻¹) [Energia proporcional a 700 V]	Pressão medida (Pa)	Produto $p.d$ (Pa.mm)	$V(p.d)^{-1}$ (VPa ¹ mm ⁻¹) [Energia proporcional a 700 V]
400	*	*	*	1950	290	1,38 [0,30]
500	2690	220	2,27 [0,49]	1050	212	2,36 [0,51]
600	1430	171	3,51 [0,76]	610	173	3,47 [0,75]
700	825	151	4,63 [1,00]	440	156	4,63 [1,00]

* condição não atingida devido à elevada pressão requerida.

Observando as Tabelas 4.4 e 4.6 pode-se notar que para uma mesma tensão aplicada, os valores de pressão necessitam ser elevados quando o tempo ligado da fonte é reduzido. Com 500 V de tensão negativa aplicada ao cátodo e tempos ligados da fonte (t_{on}) de 200, 150 e 100 μ s a pressão necessária para manter a temperatura a 1150°C foi de 1050, 1300 e 2690 Pa, respectivamente. No entanto analisando as densidades de corrente necessárias para atingir a temperatura de 1150°C (Figura 4.24) pode-se dizer que houve certa perda na energia dos íons ao se elevar a pressão na câmara. Nas condições de tensão de pico constante, as densidades de corrente para os diferentes valores de tempo de pulso deveriam permanecer constantes, pois a redução no tempo de pulso (t_{on}) deveria ser contrabalanceada pelo aumento da quantidade de íons bombardeando o cátodo (aumento da pressão).

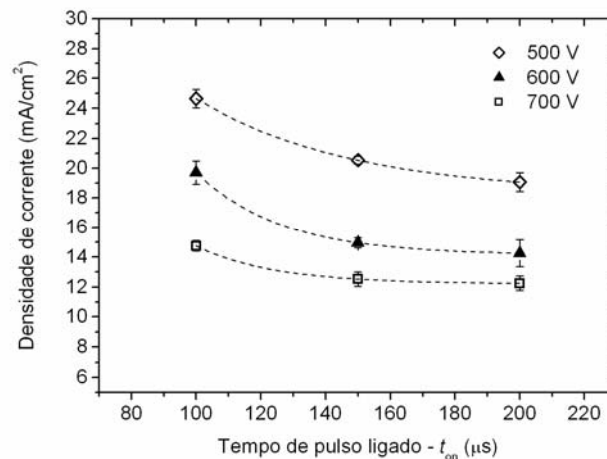


Figura 4.24 – Variação da densidade de corrente em função do tempo de pulso ligado da fonte (t_{on}) para tensões de pico de 500, 600 e 700 V.

O leve aumento da densidade de corrente para tempos de pulso ligado (t_{on}) menores, pode ser consequência da não linearidade da redução da espessura da bainha catódica com o aumento da pressão, conforme sugerido por Mason e Pichilingi [47], para espessura da bainha catódica menores que 1 mm. Este efeito faz com que o produto “ $p.d$ ” aumente com o aumento da pressão, reduzindo consequentemente a energia dos íons.

Admite-se que a ordem de grandeza do erro causado por este comportamento não seja suficientemente grande para interferir na análise qualitativa apresentada nesta pesquisa. Sabe-se, no entanto, que o método utilizado para estimar a proporcionalidade da energia de bombardeamento é aproximado e que estudos mais detalhados necessitariam de uma cuidadosa estimativa da energia dos íons, sendo até mesmo imprescindível a medição direta da energia dos mesmos. No presente momento não há no Laboratório de Materiais o equipamento necessário para este fim.

A variação de perda de massa do cátodo e o ganho de massa da amostra são mostrados nas Figuras 4.25a e 4.25b, respectivamente. Com estas figuras é possível notar um comportamento similar na perda de massa do cátodo e no ganho de massa da amostra. Isto significa dizer que mesmo em condições diferentes de pressão, a deposição foi proporcional à quantidade removida do cátodo.

Observando a Figura 4.25b pode-se notar que em todas as condições as amostras submetidas à sinterização com t_{on} igual a 200 μs apresentaram variação de massa maior que as amostras tratadas com t_{on} de 100 μs . Esta característica já era esperada, pois com tempo de pulso ligado da fonte maior tem-se maior tempo efetivo de bombardeamento para um mesmo tempo de tratamento. Como consequência do maior tempo efetivo de bombardeamento se

observa maior taxa de pulverização do cátodo e, conseqüentemente, maior quantidade de átomos depositados na superfície da amostra.

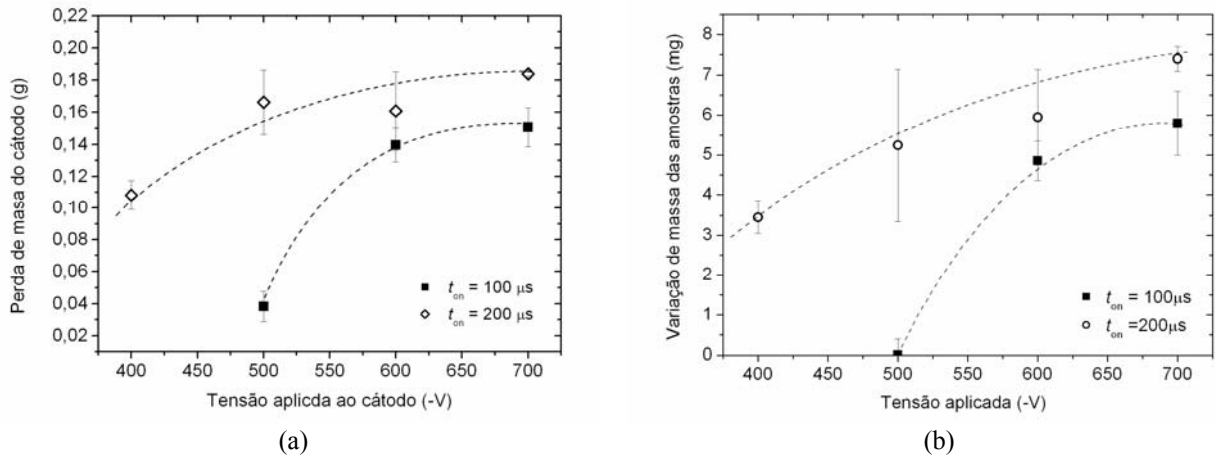


Figura 4.25 – Variação de massa do cátodo (a) e da amostra (b) para as diferentes condições de tensão aplicada ao cátodo e tempo de pulso ligado.

As Figuras 4.26a e 4.26b mostram os perfis de cromo das amostras sinterizadas com t_{on} iguais a 100 e 200 μs para várias tensões aplicadas.

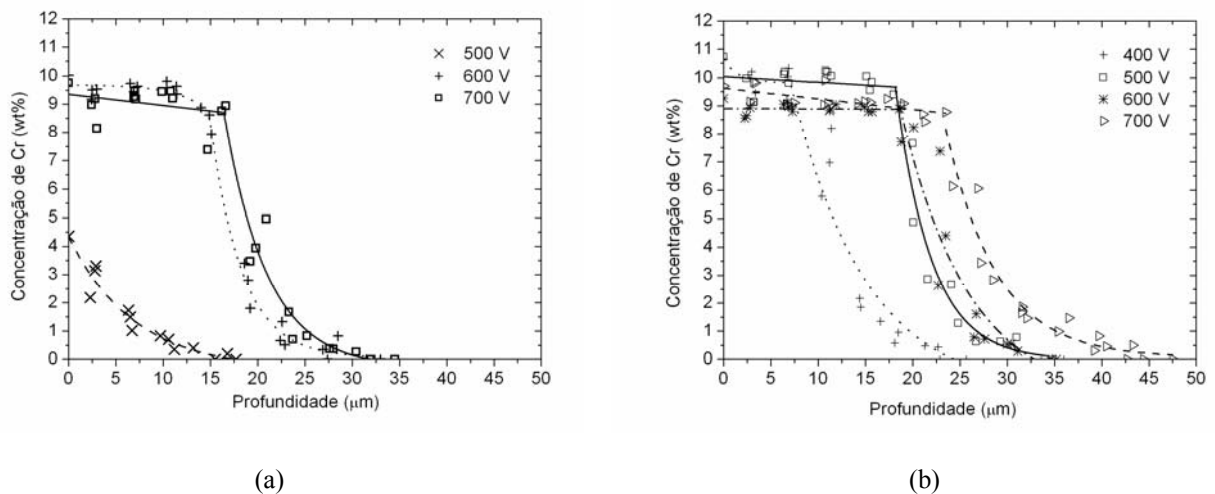


Figura 4.26 – Perfil de concentração de cromo das amostras sinterizadas em várias tensões de pico com tempo ligado da fonte (t_{on}) igual a 100 μs (a) e 200 μs (b).

Os perfis de cromo estão de acordo com os valores de ganho de massa das amostras. Para a amostra sinterizada com t_{on} de 100 μs e tensão de pico de 500 V se observa a ausência do patamar constante de cromo (Figura 4.26a). Este valor parece ser proporcionalmente muito menor que o subseqüente (600V e 100 μs). Isto pode ser atribuído ao fato da elevada pressão utilizada, produzindo, além de maior perda de energia dos íons,

menor distância para a termalização dos átomos pulverizados, levando a uma baixa taxa de deposição sobre o ânodo e maior taxa de retrodeposição (Figura 4.25). Neste caso, a relativa baixa quantidade de cromo depositada não foi suficiente para que a concentração mínima para a estabilização da fase α do ferro fosse atingida para o tempo de sinterização utilizado. Conforme discutido anteriormente, supõe-se que neste caso não tenha ocorrido sinterização ativada observada em todos os demais casos. As Figuras 4.27 e 4.28 mostram micrografias destas amostras.

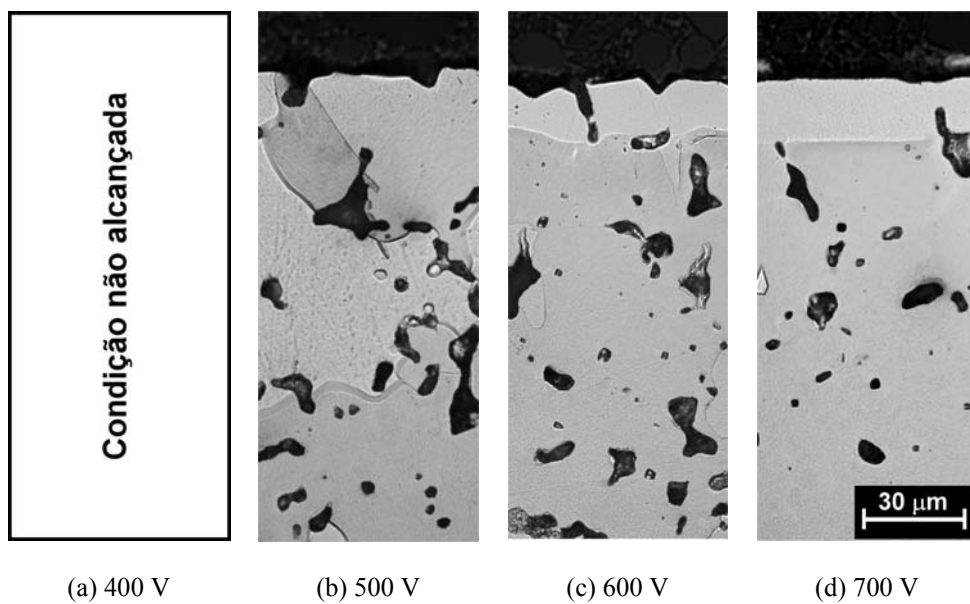


Figura 4.27 – Micrografias das amostras sinterizadas a 1150°C com t_{on} de 100 μ s e tensões negativas de pico de 500 V (b), 600 V (c) e 700 V (d). A condição de 400 V (a) não foi alcançada.

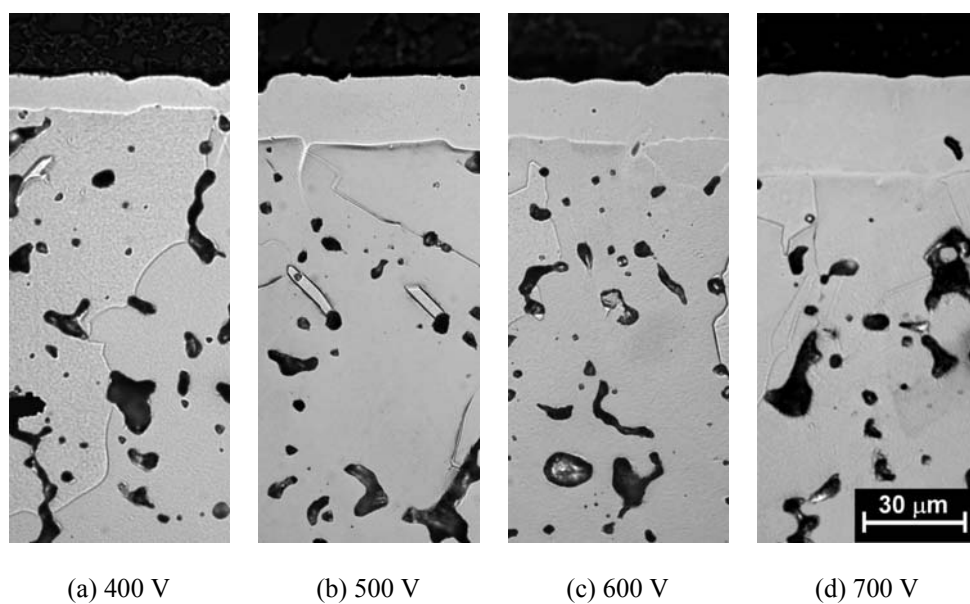


Figura 4.28 – Micrografias das amostras sinterizadas a 1150°C com t_{on} de 200 μ s e tensões negativas de pico de 400 V (a), 500 V (b), 600 V (c) e 700 V (d).

A espessura das camadas apresentadas nas Figuras 4.27 e 4.28 estão de acordo com o perfil de cromo mostrado na Figura 4.26. Apesar da amostra da Figura 4.27b não apresentar a camada observada nos demais casos, a mesma possui uma camada superficial enriquecida com cromo, conforme perfil da Figura 4.26. Porém como não há a presença da região com concentração constante de cromo de aproximadamente 10% em peso, não foi evidenciada a presença de uma camada enriquecida com Cr. Esta característica está de acordo com a suposição levantada na primeira seção, onde se afirma que o reagente químico usado revela a camada com alto teor de cromo devido ao ataque seletivo de regiões com alto e baixo teor de Cr. A presença desta camada está relacionada à ocorrência de sinterização ativada na superfície. A Figura 4.29 apresenta imagens da superfície dos casos extremos estudados nesta seção, ou seja, 500 V, 100 μ s e 700 V, 200 μ s.

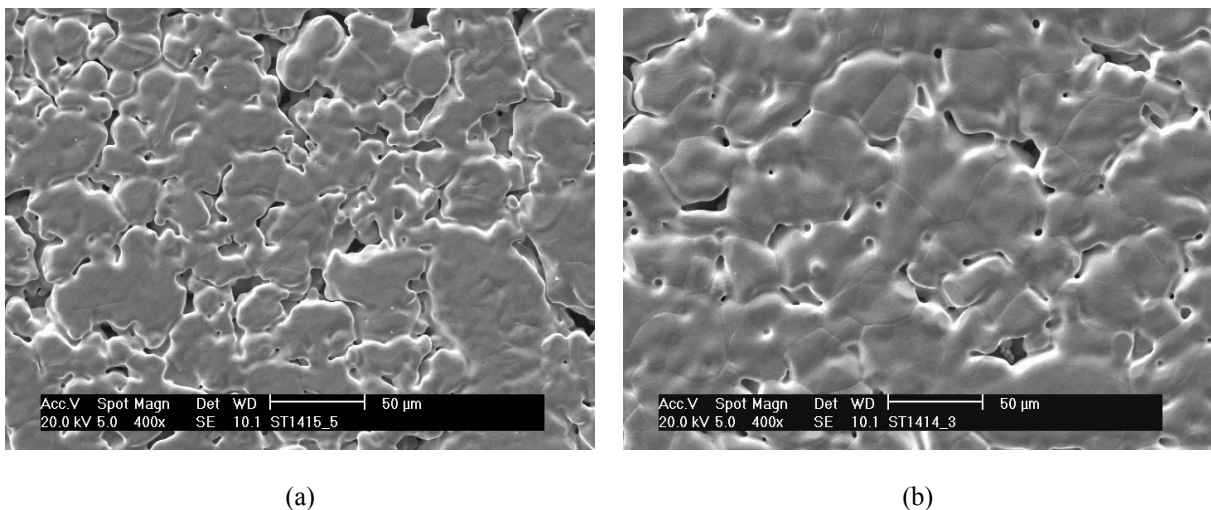


Figura 4.29 – Imagens da superfície das amostras sinterizadas com $V_{cc} = 500$ V, $t_{on} = 100$ μ s (a) e $V_{cc}=700$ V e $t_{on} = 200$ μ s (b).

Na superfície da amostra apresentada na Figura 4.29a não ocorreu transformação de fase γ - α durante a sinterização devido ao enriquecimento com Cr, assim a superfície apresenta ainda uma quantidade relativamente grande de poros pequenos e irregulares. Já no caso da amostra da Figura 4.29b, como a transformação de fase ocorreu, logo é observada a eliminação de poros de menores dimensões e arredondamento dos contatos entre as partículas, formando assim uma camada mais densa, em consequência da ocorrência da sinterização ativada nesta região.

Os resultados apresentados nesta seção confirmam a ocorrência de transformação de fase em decorrência da deposição de quantidade superior a 10% em peso de cromo, além de fornecer resultados úteis ao entendimento do processo de sinterização em descarga

luminescente anormal com enriquecimento de cromo.

4.2.4 EFEITO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NO PROCESSO DE ENRIQUECIMENTO SUPERFICIAL COM CROMO

A temperatura de patamar é um parâmetro de grande importância na sinterização, pois seu efeito possui um peso muito maior que o tempo de patamar. Isto ocorre porque o coeficiente de difusão dos átomos, em geral, aumenta exponencialmente com a temperatura, dentro de uma mesma fase. Com maior difusividade, a velocidade de transporte individual de átomos é maior, assim como a velocidade com que ocorre a evolução dos contatos entre as partículas e arredondamento dos poros.

As temperaturas de patamar utilizadas foram 1050, 1100, 1150 e 1200°C. Temperaturas maiores não foram possíveis, pois acima de 1230°C (temperatura da amostra) o cátodo apresentou perda da integridade geométrica causada pela elevada temperatura. Para todas as temperaturas utilizadas a tensão aplicada ao cátodo ($V_{cc} = 500$ V) e o tempo de pulso ligado ($t_{on} = 150$ μ s) foram os mesmos. Conforme discutido anteriormente, dentro de certos limites, a variação da pressão faz com que haja somente a variação na quantidade de íons bombardeando o cátodo, refletindo na variação da densidade de corrente aplicada ao mesmo e, conseqüentemente, na variação da temperatura. Os valores de densidade de corrente média e temperatura são mostrados no gráfico da Figura 4.30a e a variação de massa do cátodo para os tratamentos com diferentes temperaturas de patamar são mostrados na Figura 4.30b.

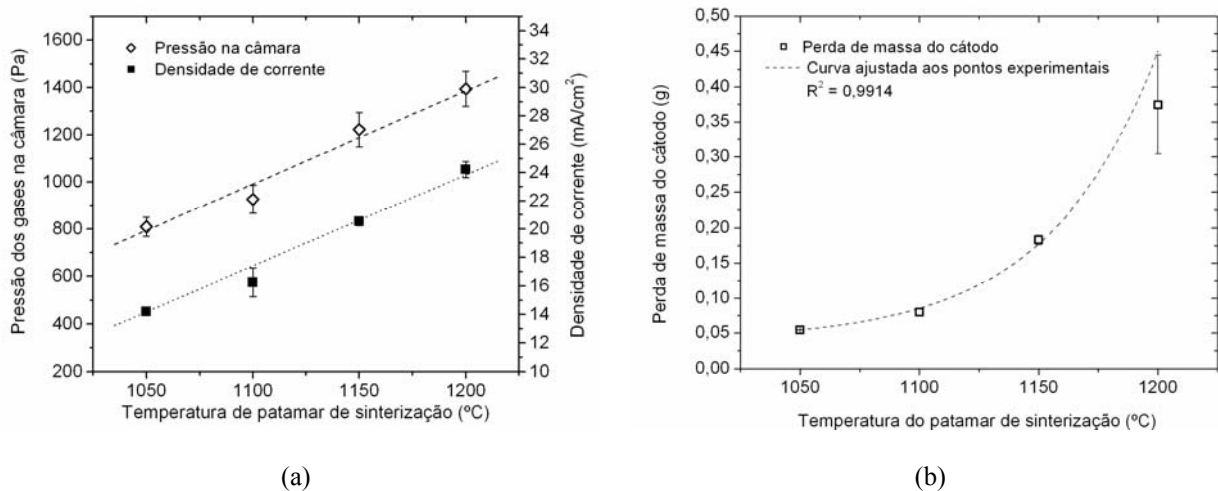


Figura 4.30 – Parâmetros de controle da temperatura da amostra (a) e variação de massa do cátodo para as diferentes temperaturas de patamar de sinterização (b).

Pode-se notar crescimentos aproximadamente lineares da corrente e da pressão (Figura 4.30a). Um aumento de corrente (ou pressão) leva a um aumento proporcional da temperatura. Esta característica está de acordo com a suposição de que o aumento de pressão (dentro de uma faixa de pressões relativamente baixas), mantendo-se V_{cc} e t_{on} constante não produz significativa modificação na energia de bombardeamento dos íons (produto “ $p.d$ ” constante). Neste caso, pode-se dizer que a variação de temperatura é função somente do número de íons bombardeando o cátodo. Ao se observar a Figura 4.30b, nota-se que a perda de massa do cátodo (proporcional à taxa de pulverização catódica) não aumenta de forma linear como a corrente e a pressão, mas, no entanto, seguindo um comportamento aproximadamente exponencial. A Figura 4.31a mostra a evolução temporal da linha de emissão do cromo (comprimento de onda 520,8 nm) para os ciclos com diferentes patamares de temperatura. A Figura 4.31b apresenta os valores médios medidos durante o patamar de sinterização.

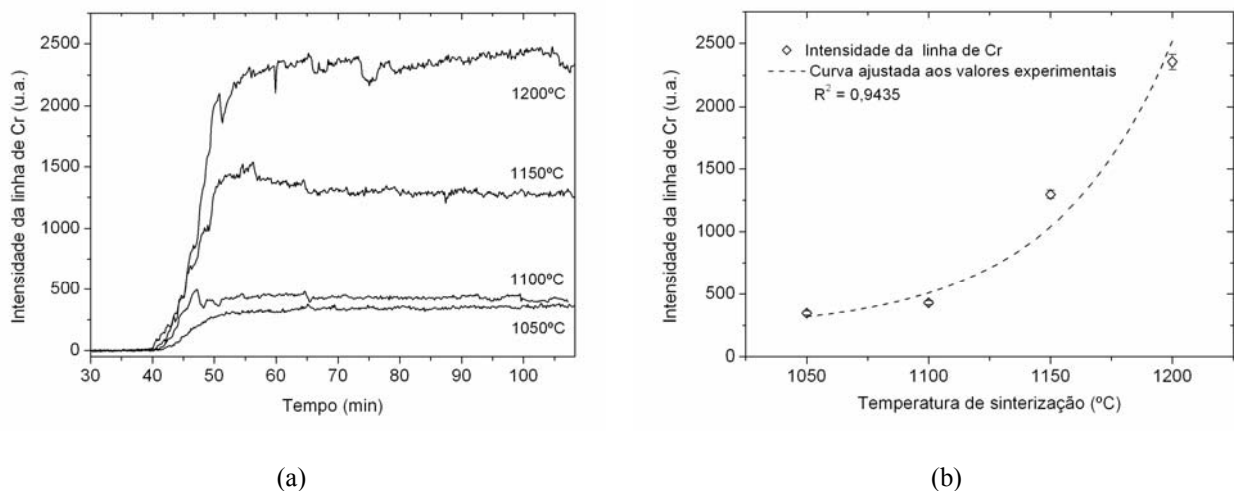


Figura 4.31 – Evolução temporal da linha de emissão do cromo para os ciclos com diferentes temperaturas de patamar de sinterização (a) e valores médios da emissão do cromo durante o tempo de patamar (b).

Neste caso, a intensidade de emissão do cromo medida por espectroscopia ótica, também mostra um aumento aproximadamente exponencial com o aumento da temperatura, sustentando os dados apresentados na Figura 4.30b. De alguma forma, os átomos do cátodo estão sendo ejetados mais eficientemente em temperaturas maiores do que em temperaturas menores. Na literatura existem poucos trabalhos que abordam o efeito da temperatura na taxa de pulverização catódica, apresentando, além disso, resultados contraditórios. No entanto, conforme mencionado no Capítulo 2, a maioria dos autores efetuaram experimentos abaixo de 900°C. Além disso, os dados experimentais de Ingersoll e Sordahl [55] mostram também um

comportamento exponencial na taxa de pulverização catódica em função da temperatura, sendo este efeito mais evidente acima de 900°C. Os autores sugeriram que o efeito do acréscimo de energia vibracional (temperatura) à rede cristalina diminuiria a energia de ligação dos átomos na rede, facilitando a sua ejeção. Vários autores consideram a energia necessária para a pulverização catódica como sendo igual à energia para sublimação (U_0). No caso do Cr puro, esta energia é da ordem de 4,10 eV, à temperatura ambiente [115]. A suposição de Ingersoll e Sordahl deve estar errada, pois um aumento de 1200°C na temperatura corresponde a uma variação na energia dos átomos de $6,26 \cdot 10^{-2}$ eV. Desta forma, a energia cedida ao sistema como vibração na rede reduz muito pouco a energia necessária para a ejeção do átomo. Porém, os dados experimentais mostram que existe uma maior eficiência na pulverização catódica em temperaturas maiores.

Com o aumento na taxa de pulverização dos átomos do cátodo é razoável supor que ocorra um aumento, na mesma proporção, da taxa de deposição destes átomos sobre a superfície da amostra. O ganho de massa das amostras após a sinterização e o perfil de concentração de cromo são mostrados na Figura 4.32.

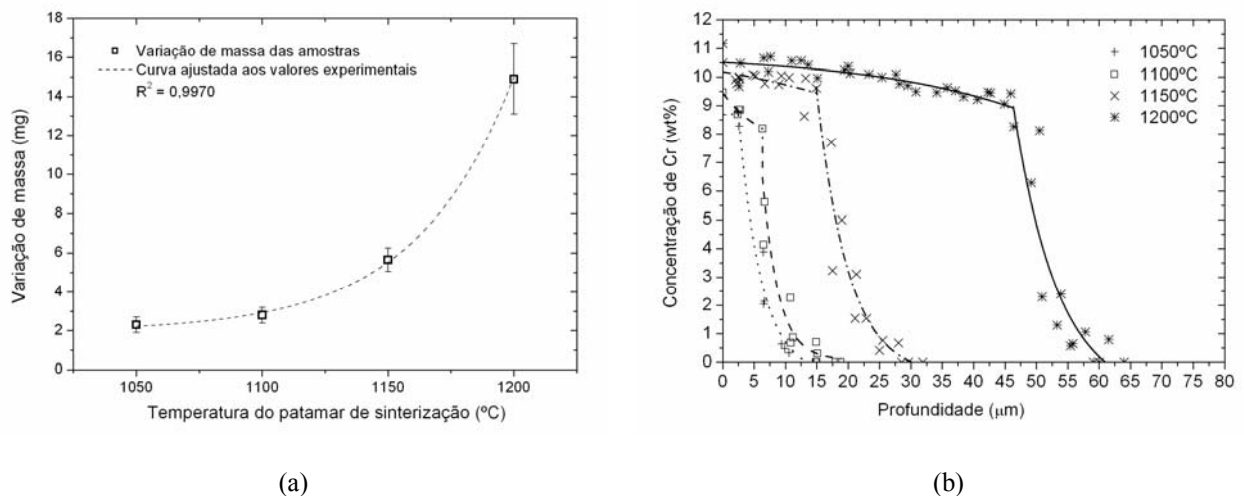


Figura 4.32 – Variação de massa das amostras sinterizadas com diferentes temperaturas de patamar de sinterização (a) e perfil de concentração de cromo das respectivas amostras (b).

A quantidade de massa depositada na superfície da amostra possui comportamento semelhante à perda de massa do cátodo, ou seja, a variação de massa com a temperatura de sinterização aumenta exponencialmente (Figura 4.32a). O aumento na taxa de deposição pode fazer com que as características mostradas até então do perfil de cromo se alterem. Seria possível supor que a taxa com que o cromo é depositado na superfície fosse maior que a sua difusividade na fase α (característica não observada nos casos anteriores) e assim o patamar

de concentração constante de cromo poderia apresentar valores superiores a 10% em peso, conforme apresentado anteriormente (Figuras 4.10, 4.16 e 4.21). No entanto, a Figura 4.32b mostra que o platô de concentração constante de cromo apresenta, ainda, valores próximos a 10% em peso, ou seja, limite mínimo para a estabilização da fase α . Isto ocorre porque a difusividade na fase α e na fase γ também aumenta exponencialmente com a temperatura. Assim, apesar de se ter maior quantidade de átomos pulverizados chegando à superfície tem-se da mesma forma maior difusividade dos mesmos na matriz, fazendo com que um efeito seja compensado pelo outro. Logo, o perfil de concentração de cromo tende a evoluir no sentido de aumentar a profundidade atingida pelos átomos depositados na superfície. No caso da sinterização a 1200°C pode-se notar que a camada enriquecida com cromo atingiu profundidade da ordem de 60 μm , valor duas vezes maior que no caso da sinterização a 1150°C. A Figura 4.33 mostra micrografias da camada enriquecida com cromo para os ciclos de sinterização com diferentes temperaturas de patamar.

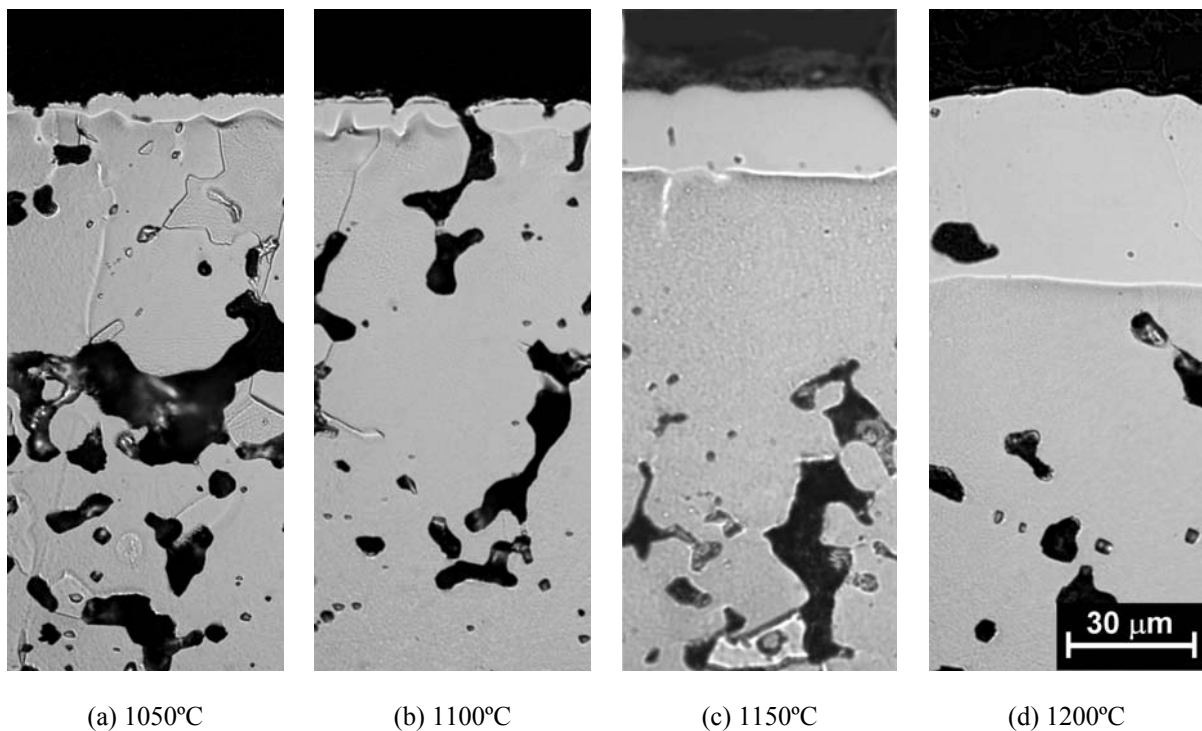


Figura 4.33 – Micrografias da seção das amostras sinterizadas com diferentes temperaturas.

As espessuras das camadas apresentadas estão de acordo com os valores mostrados no perfil de concentração de cromo (Figura 4.32b). A amostra sinterizada a 1200°C apresenta uma camada razoavelmente bem densificada, sendo que os poros que persistem apresentam forma aproximadamente esférica. Já no caso da amostra sinterizada a 1050°C, a camada onde supostamente tenha ocorrido transformação de fase γ para α se faz presente numa espessura

com pequena dimensão em relação aos poros, sendo menos eficiente em ativar a sinterização localizada. Além disso, devido a menor temperatura o coeficiente de autodifusão do ferro na camada enriquecida é menor, cerca de $4,32 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, quando comparado o valor para a temperatura de 1200°C , igual a $4,71 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ [35]. Neste caso, a difusividade do Fe durante a sinterização em fase α é uma ordem de grandeza menor a 1050°C que a 1200°C . Esta característica pode ser ainda melhor visualizada observando as imagens da superfície das amostras obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostradas na Figura 4.34.

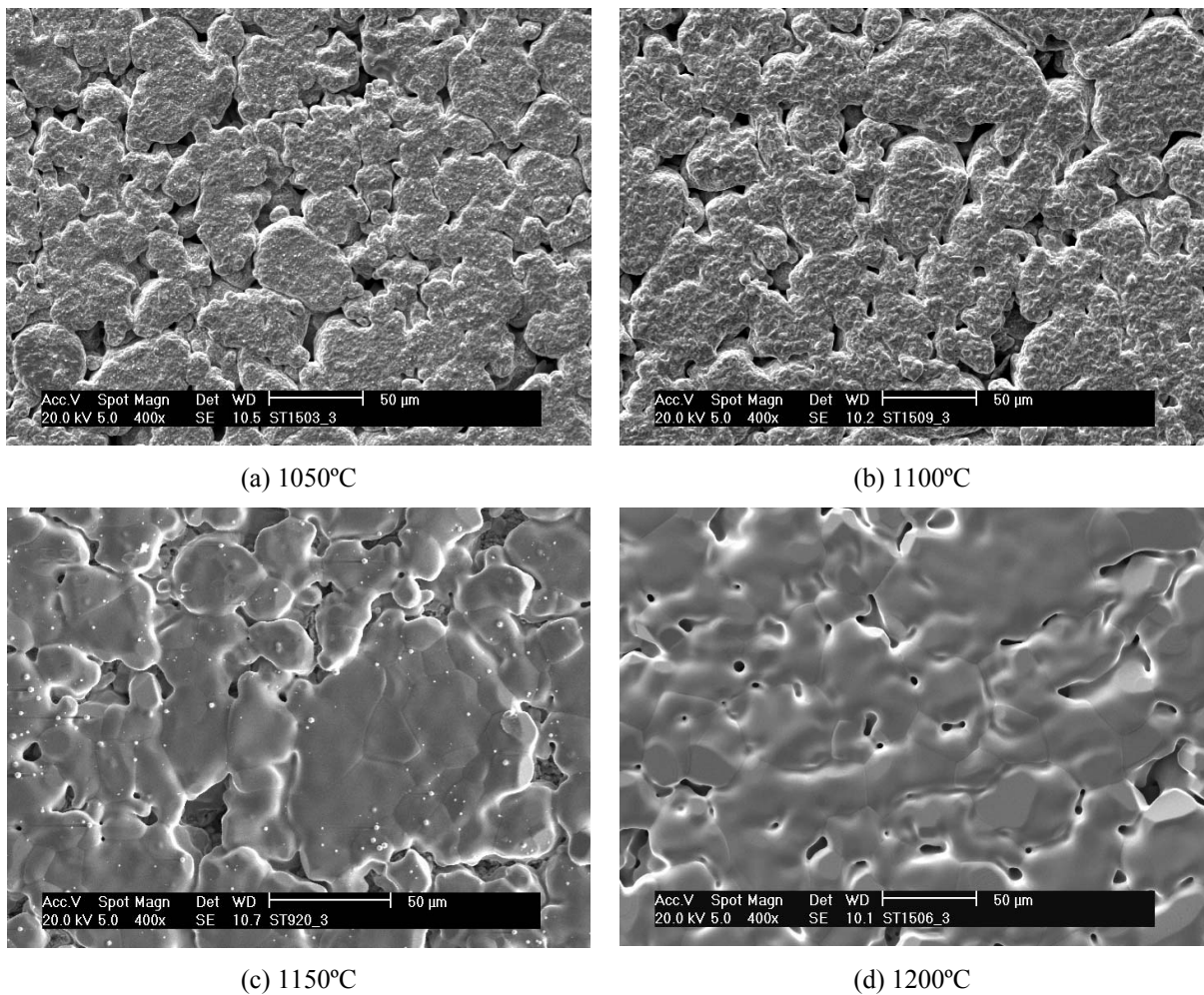


Figura 4.34 – Imagens da superfície das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas. (a) 1050°C , (b) 1100°C , (c) 1150°C e (d) 1200°C .

Nota-se claramente que na sinterização realizada a 1200°C a morfologia dos poros e dos contatos entre as partículas apresentam-se num estágio bem mais evoluído quando comparado com as sinterizações realizadas a 1050 e 1100°C . Estes resultados reforçam a teoria de que ocorra a transformação de fase γ - α durante a sinterização levando, conseqüentemente, à sinterização ativada.

4.2.5 SINTERIZAÇÃO COM ENRIQUECIMENTO SUPERFICIAL DE CROMO UTILIZANDO CÁTODO DE CROMO PURO

A utilização de um cátodo de cromo puro nesta pesquisa tem por objetivo estudar a influência do fornecimento de uma maior quantidade de cromo em fase gasosa no comportamento da camada enriquecida.

A sinterização com cátodo de aço inoxidável ABNT 430 introduz na fase gasosa uma quantidade de ferro relativamente grande de acordo com a Tabela 3.2. Tanto o ferro quanto o cromo se depositam na superfície da amostra, logo, a concentração de cromo na superfície possui, a princípio, a limitação de se poder atingir no máximo a sua concentração presente no cátodo, neste caso, 16% em peso. Devido à forma como foi construído o cátodo de cromo puro o mesmo possui a camada interna composta de cromo puro sinterizado e a parte externa de aço ao carbono (ABNT 1020). A Figura 3.5c mostra uma foto do referido cátodo.

A Figura 4.35 mostra o perfil de concentração de cromo da amostra sinterizada com cátodo de Cr puro e cátodo de aço inoxidável ABNT 430, a 1150°C, com tensão de pico da fonte de 500V, tempo no patamar de sinterização de 60 minutos e tempo de pulso ligado da fonte de 150 μ s.

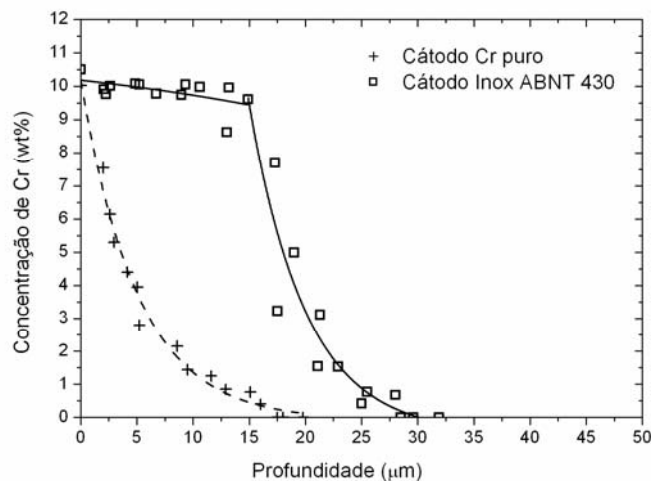


Figura 4.35 – Perfil de cromo de amostras sinterizadas com cátodo de Cr puro e aço inoxidável ABNT 430 a 1150°C, 60 min, 500 V, 150 μ s.

O perfil de cromo mostra que para o caso da sinterização com cátodo de cromo puro o patamar de concentração constante de Cr (igual a aproximadamente 10 % em peso) não foi formado durante a sinterização, apesar do valor máximo de cromo atingido ter sido de

10% em peso. A quantidade de cromo depositada, neste caso, foi menor que a necessária para formar este patamar de concentração observado quando utilizado cátodo de aço inoxidável. A Figura 4.36a mostra a micrografia da seção desta amostra sinterizada com cátodo de cromo puro. Nota-se a ausência da camada que caracteriza a presença da transformação de fase do ferro durante a sinterização. Sem esta transformação a quantidade de poros na superfície e a evolução dos contatos entre as partículas são menores do que quando presente. A Figura 4.36b mostra a imagem da superfície da amostra sinterizada com este cátodo.

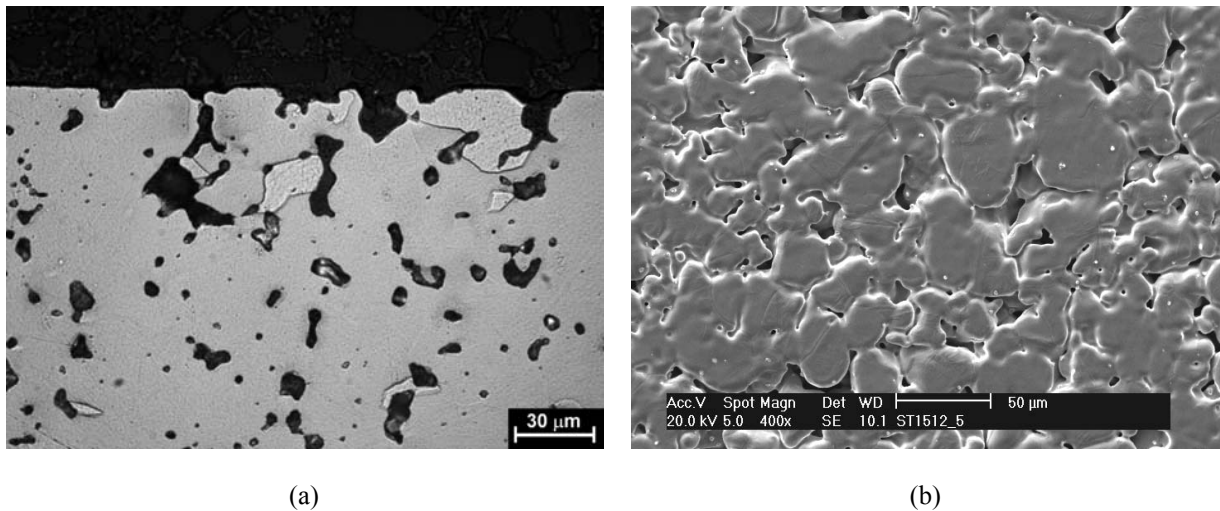


Figura 4.36 – Seção da amostra sinterizada com cátodo de cromo próximo à superfície enriquecida (a) e imagem da superfície da amostra (b).

Certamente a taxa de pulverização catódica do cátodo de cromo puro foi menor que a do cátodo de aço inoxidável. Este comportamento não era esperado, pois as energias de bombardeamento utilizadas não deveriam ser muito diferentes daquelas presentes na sinterização com cátodo de aço inoxidável.

Admite-se que a menor taxa de pulverização catódica observada para a sinterização com cátodo de cromo puro, seja consequência das características geométricas dada pelo modo como o mesmo foi confeccionado. O fato de se ter um cátodo com material da parte externa diferente da parte interna pode ter contribuído para diferentes condições de emissão de elétrons secundários. De fato foi verificado através do visor de observação da descarga uma luminosidade muito mais intensa na região externa do cátodo em relação à região interna. Portanto, pode-se supor que a emissão de elétrons secundários na face interna do cátodo composta de cromo puro, que é relacionada com a intensidade da luz emitida pela descarga, tenha sido consideravelmente menor que a da face externa, composta de aço ao carbono (ABNT 1020). O cátodo, no entanto, atinge a temperatura desejada para a sinterização em

virtude do bombardeamento de íons na face externa do mesmo. O calor da face externa é transmitido por condução térmica para a face interna e desta para a amostra, principalmente, por radiação. Com menor quantidade de bombardeamento na face interna se tem conseqüentemente menor taxa de pulverização catódica. O efeito desejado não foi obtido. Logo seria necessária a utilização de cátodo totalmente construído de cromo para que fosse possível obter taxa de ionização compatível com a temperatura de sinterização, obtendo-se presumivelmente, maior taxa de pulverização catódica.

4.2.6 PROBLEMAS NA SINTERIZAÇÃO COM ENRIQUECIMENTO SUPERFICIAL

4.2.6.1 Influência da condição de armazenamento do pó

Os fatores tempo e modo de armazenamento dos pós de ferro puro foram fundamentais no processo de sinterização com enriquecimento superficial de cromo. Os pós foram armazenados ao ar, em recipiente fornecido pelo fabricante, sem que fosse tomado nenhum cuidado quando ao controle da atmosfera onde os mesmos foram mantidos.

A remoção de lubrificante foi realizada em forno e em descarga luminescente anormal, a 500° (30 min) e 350°C (30 min), respectivamente, conforme descrito no item 3.3.3. Foi observado que a eficiência da remoção do lubrificante adicionado ao pó foi reduzida conforme o tempo de armazenamento do mesmo. Pós mais velhos tendem a formar um depósito na superfície das amostras. Pós com tempo de armazenamento pequeno não apresentam este tipo de característica. A presença destes resíduos superficiais foi observada quando se fez a remoção do lubrificante em forno assim como em reator de plasma. A Figura 4.37 mostra amostras que foram submetidas somente ao ciclo de remoção de lubrificante em descarga luminescente anormal, para pós com tempo de armazenamento de 2 e 24 meses (Figura 4.37a e 4.37b, respectivamente).

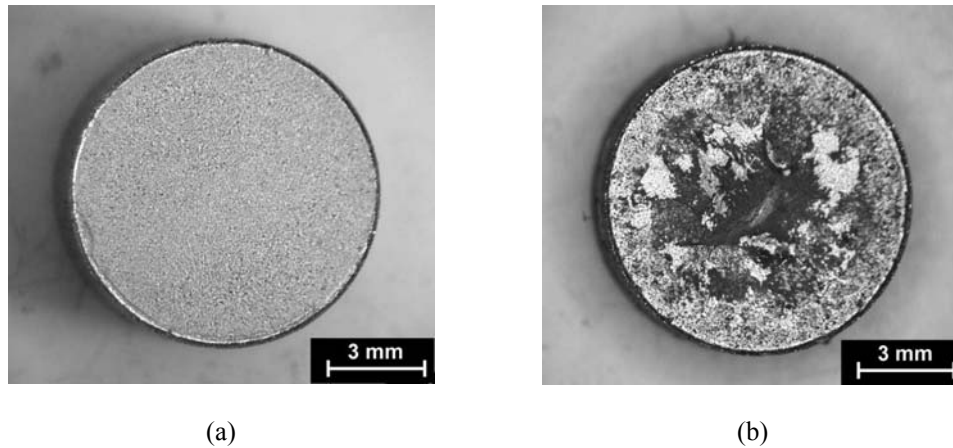


Figura 4.37 – Imagem do topo das amostras submetidas ao ciclo de remoção de lubrificante por plasma com utilização de pó com tempo de armazenamento curto (a) e pó com tempo de armazenamento relativamente longo (b).

Esta característica pode ser atribuída à adsorção de água proveniente da umidade atmosférica ao pó durante o tempo em que permanece armazenado com conseqüente oxidação dos mesmos. A Figura 4.38 mostra a morfologia dos pós DC 177 com 2 e 24 meses de tempo de armazenamento.

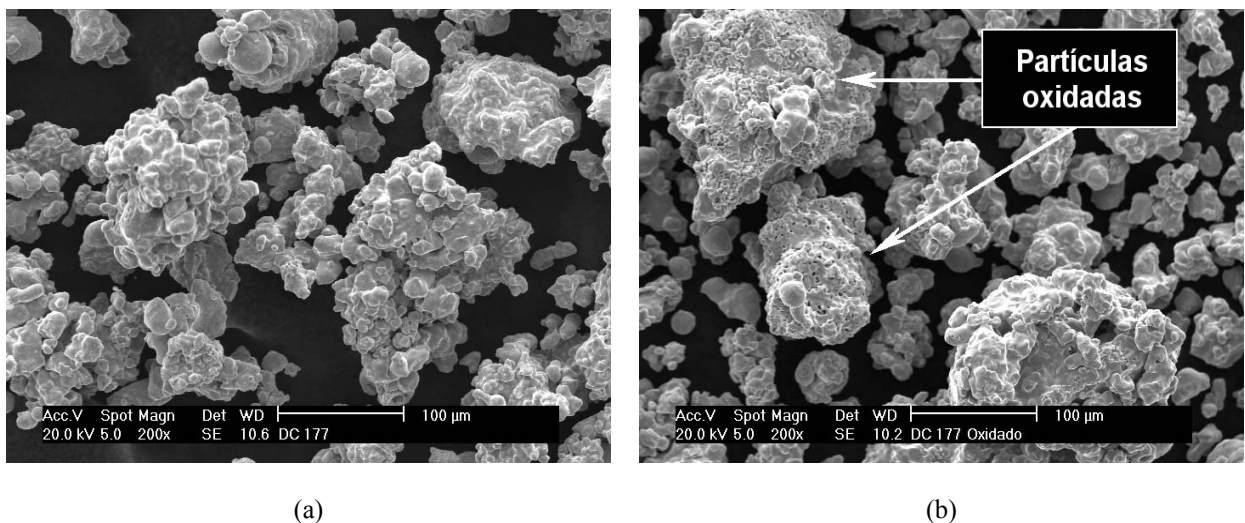


Figura 4.38 – Micrografia realizada em MEV dos pós armazenados durante 2 meses (a) e 24 meses (b).

A análise de difração de raios X realizada no compactado antes do ciclo de remoção não foi capaz de mostrar a presença dos óxidos (Figura 4.39a). Porém, após a remoção foi observada uma quantidade significativa de óxidos (Figura 4.39b), particularmente a Zincita (ZnO).

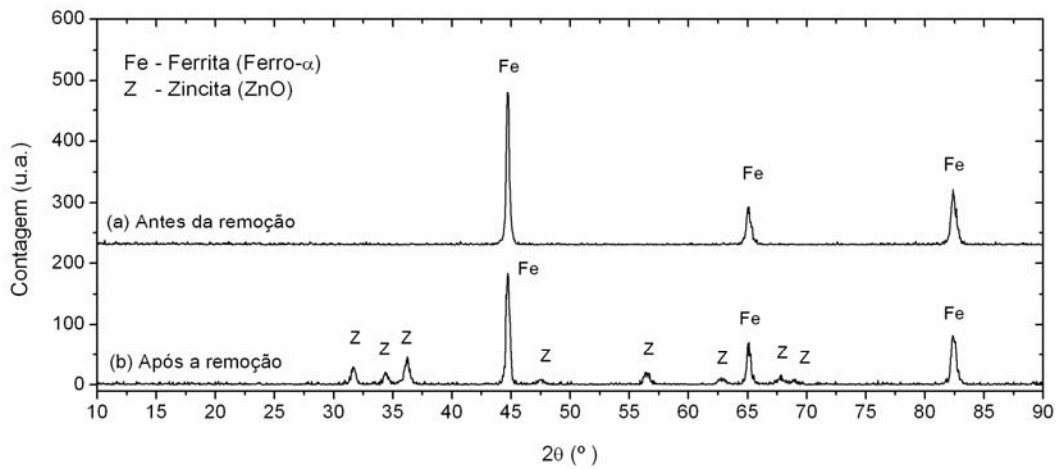


Figura 4.39 – Espectros de difração de raios X dos compactados ferrosos antes (a) e após (b) do ciclo de remoção do estearato de zinco.

A quantidade de óxidos presentes na superfície antes do ciclo de remoção é pequena para que a técnica de difração de raios X possa detectá-las. Porém, a quantidade de óxidos no volume do compactado é relativamente grande. Assim pode-se supor que grande parte do óxido presente no volume tenha se combinado com o lubrificante (estearato de zinco) ao se atingir as condições de degradação do mesmo. A maior parte do estearato deixa o sistema, porém parte se combina com o oxigênio presente em todo o volume do compactado, formando compostos químicos. Tais compostos se difundem juntamente com a massa líquida do estearato que está sendo eliminado e se deposita na superfície. Desta forma é possível detectar a presença destes compostos pela técnica de difração de raios X. Além da Zincita – ZnO se supõe que exista ainda compostos orgânicos amorfos, não detectáveis com a difração de raios X que estão presentes provavelmente devido aos óxidos superficiais. A eliminação destes compostos necessitaria, provavelmente, de um maior aporte de energia (calor ou bombardeamento iônico).

O fato de que o estearato de zinco se combina com oxigênio presente nos pós pode ser evidenciado com a medição da perda de massa após o processamento. A Tabela 4.7 mostra a variação de massa com relação à quantidade de estearato de zinco adicionado ao compactado.

Tabela 4.7 – Variação percentual de massa em relação à quantidade de estearato de zinco adicionada aos compactados, utilizando-se pó de ferro com 2 e 24 meses de armazenamento.

Processamento	Tempo de armazenamento do pó (meses)	Percentual de massa removida em relação à massa de estearato adicionado (%)
Remoção em forno	2	89 ± 1
Remoção em plasma	2	95 ± 3
Remoção em forno	24	151 ± 3
Remoção em plasma	24	136 ± 1

Se, durante a remoção do estearato de zinco houvesse a incorporação na amostra de oxigênio da atmosfera e deposição de compostos na sua superfície, a perda de massa esperada seria proporcionalmente menor que a massa de estearato adicionada. Ou seja, a soma da massa dos pós com a massa de estearato residual e o oxigênio atmosférico incorporado. Observando os dados da Tabela 4.7 pode-se perceber que a perda de massa das amostras produzidas com o pó que possui tempo de armazenamento de 24 meses foi maior que a massa de estearato de zinco adicionado ao compactado, contrariando a hipótese descrita. Assim, pode-se dizer que, além de estearato, a amostra perdeu massa proveniente de outra fonte. Supõe-se que a massa perdida além da do estearato corresponde à umidade adsorvida e oxigênio incorporado aos pós. As amostras fabricadas com pó supostamente oxidado apresentaram maior perda de massa quando processadas em forno do que em plasma. Este fato pode ser atribuído à maior temperatura de tratamento, onde maior proporção de oxigênio pode ser liberada. A remoção de lubrificante das amostras fabricadas com pó não oxidado foi maior quando processada em plasma. Este processamento possui maior eficiência na remoção do estearato de zinco, quando comparado à remoção em forno resistivo, nas condições estudadas [62].

4.2.6.2 Influência da remoção ineficiente de lubrificante na sinterização com enriquecimento superficial de Cr

O aparecimento dos depósitos citados (óxidos e provavelmente compostos orgânicos) quando da utilização dos pós com tempo de armazenamento maior dificultou de maneira decisiva a sinterização com enriquecimento superficial. Experimentos mostraram que o processo de deposição é fortemente influenciado pela ineficiência da limpeza superficial da amostra. A Figura 4.40 mostra a micrografia da superfície das amostras sinterizadas com

enriquecimento superficial de cromo (usando cátodo de aço inoxidável ABNT 430, tensão de pico 500 V e t_{on} de 150 μ s), usando o pó com tempo de armazenamento diferenciado (2 e 24 meses).

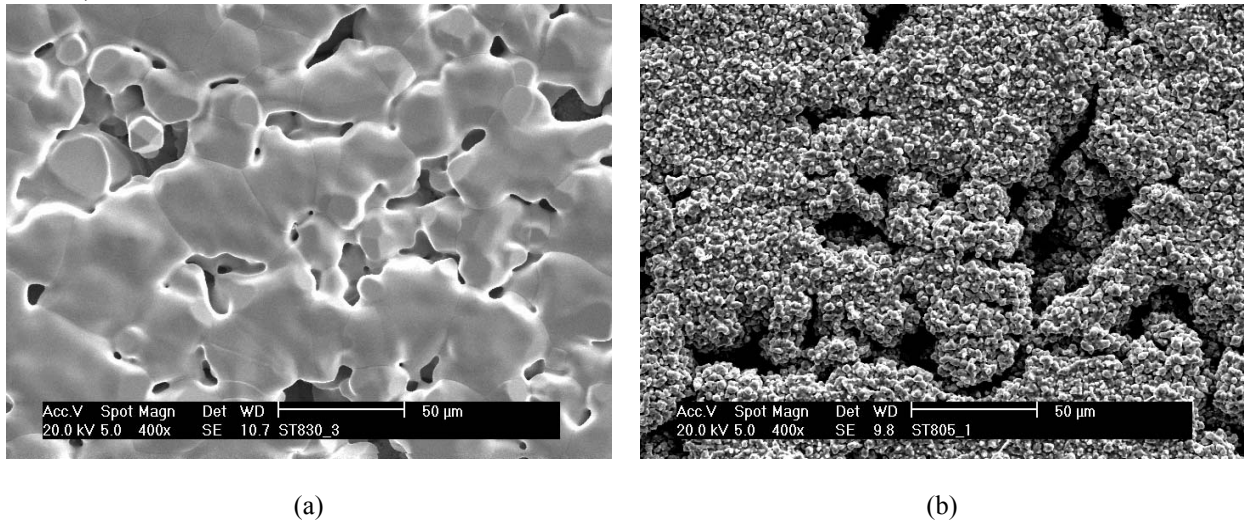


Figura 4.40 – Micrografias das amostras sinterizadas com cátodo de aço inoxidável usando pós com tempo de armazenamento de 2 meses (a) e 24 meses (b).

Pode-se observar na Figura 4.40 que as amostras que foram produzidas a partir de pós com tempo de armazenamento maior apresentam um depósito superficial com morfologia característica (Figura 4.40b). No outro caso (Figura 4.40a), a superfície se apresenta lisa e aparentemente livre de depósitos. A análise composicional (EDX) da superfície das duas amostras é mostrada a seguir (Figura 4.41).

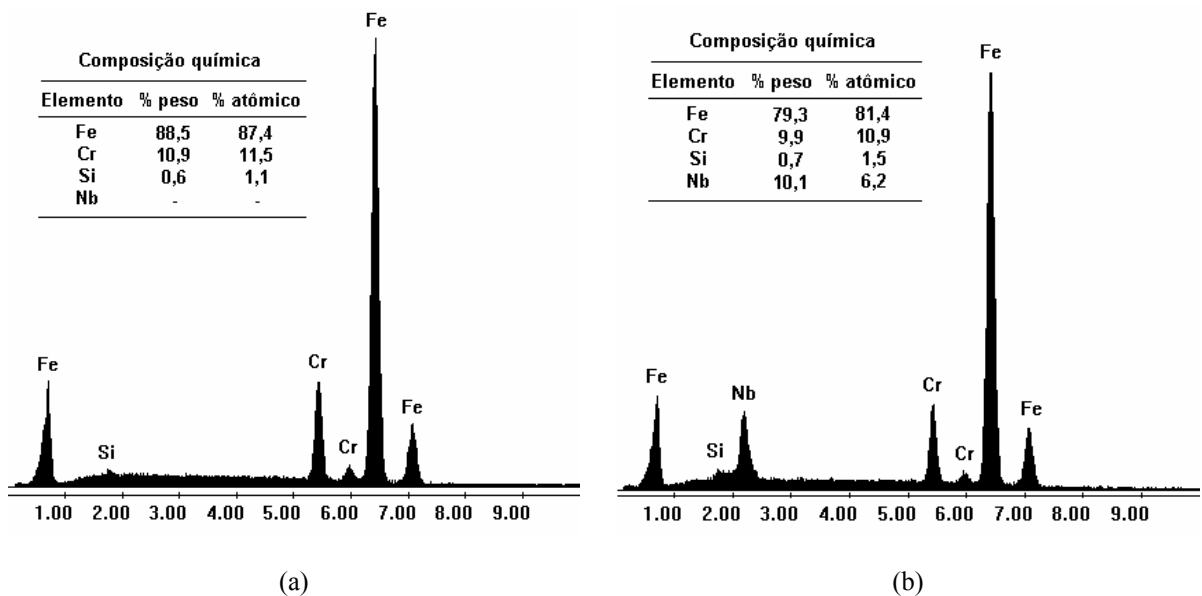


Figura 4.41 – Análise composicional da superfície das amostras sinterizadas com cátodo de aço inoxidável ABNT 430 usando pós com tempo de armazenamento de 2 (a) e 24 meses (b).

Pode-se perceber, no caso da amostra produzida com pós mais velhos (Figura 4.41b), a presença pronunciada do elemento químico nióbio e a ausência de oxigênio. No cátodo utilizado (aço inoxidável ABNT 430) foi observado a presença de uma pequena fração de Nb (Tabela 3.2). Este elemento, assim como os demais, é pulverizado devido ao bombardeamento das espécies energéticas do plasma e se difunde em fase gasosa até a amostra. O fato de se ter contaminações na superfície da amostra (possíveis compostos orgânicos e Zincita (ZnO)) faz com que haja a probabilidade de ocorrer a combinação dos elementos pulverizados do cátodo com o oxigênio e/ou carbono presentes na superfície. Se houvesse, nesta temperatura, a predominância de óxidos na superfície seria razoável supor que o silício se combinasse preferencialmente com o oxigênio, pois tal elemento possui maior afinidade que os demais (Cr e Nb). Como foi detectada quantidade maior de nióbio na superfície, supõe-se que prevalecesse a presença de carbono na superfície. Neste caso é o nióbio que possui maior afinidade com este elemento que o Si, mostrando também concordância com a ausência de oxigênio observada na Figura 4.41b. O nióbio em forma de composto químico (carbeto) tem sua difusão para o interior da amostra dificultada, necessitando de uma energia de ativação muito maior do que quando no estado elementar. Portanto, os poucos átomos que atingem a superfície não se difundem para o interior do material tendo-se assim, o acúmulo deste elemento de liga na superfície da amostra. Os elementos Cr e Si, também presentes no cátodo, por possuírem menor afinidade com o carbono quando comparado com o Nb, se difundem para o interior da amostra. Logo, a quantidade de Nb na superfície das amostras é proporcionalmente maior que a do cátodo como um todo.

No caso das amostras obtidas com pós com tempo de armazenamento curto (sem oxidação) não foi observada a presença do elemento Nb. O elemento não encontrando carbono na superfície pode se difundir na matriz não ocorrendo acúmulo superficial. Neste caso foi observada somente a deposição de Cr e Si, que possuem, no cátodo, quantidades proporcionalmente maiores que Nb.

A análise de difração de raios X (Figura 4.42) mostrou picos de baixa intensidade referente aos compostos citados. Isto leva a crer que a quantidade dos mesmos seja referente a uma espessura muito pequena. Com a análise foi possível somente identificar a fase ($\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{C}$), que é possível devido a presença de Fe, Nb e carbono provavelmente proveniente da extração ineficiente do lubrificante.

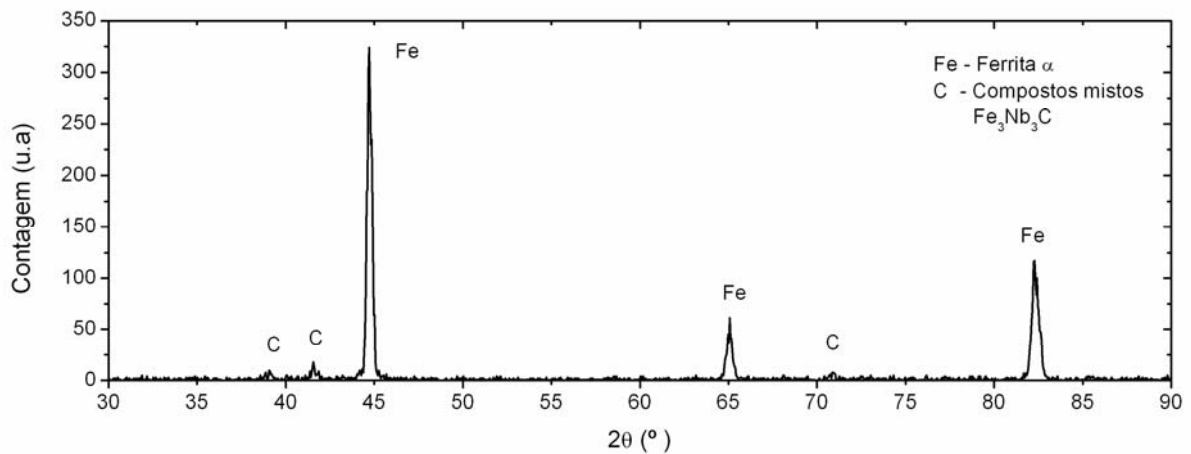


Figura 4.42 – Espectro de difração de raios X da superfície da amostra que apresenta quantidade elevada de Nb.

4.2.6.3 Sinterização com enriquecimento superficial de Cr em ânodo polarizado

A presença dos compostos químicos superficiais prejudica o processo de sinterização com enriquecimento superficial de cromo. O armazenamento do pó de maneira adequada nem sempre é possível. Por esse motivo foi realizado um estudo da influência da polarização do ânodo na remoção destes compostos superficiais.

A amostra polarizada com diferentes tensões é submetida ao bombardeamento de espécies energéticas do plasma onde a sua energia depende da tensão de polarização do ânodo. Este bombardeamento pode, por transferência de momento, quebrar os compostos químicos e permitir que o nióbio se difunda para o interior do material, tendo-se desta forma a limpeza da superfície durante o processamento de sinterização com enriquecimento superficial.

A Figura 4.43 mostra algumas micrografias da superfície de amostras sinterizadas com pó velho nas condições de ânodo polarizado, para diferentes tensões de polarização.

Observando a Figura 4.43a, percebe-se que a polarização do ânodo foi insuficiente para promover a total remoção da camada depositada. Para tensões de polarização maiores (Figuras 4.43b e 4.43c), percebe-se um efeito parcial no que se refere à remoção da camada. Na amostra onde houve remoção parcial, fez-se uma análise química (EDX) em diferentes regiões (Figuras 4.43c, 4.43d, 4.43e). Nas regiões escuras verificaram-se teores de Nb e Si muito baixos, caracterizando a eficiente remoção dos compostos depositados. No caso da análise nas regiões claras, percebeu-se um teor muito elevado de Nb e Si, indicando a

presença dos compostos depositados. Resultados semelhantes foram obtidos em pressões de 667 Pa. Assim pode-se concluir que a polarização do ânodo não é eficiente, pelo menos nos casos estudados, para a remoção dos compostos superficiais.

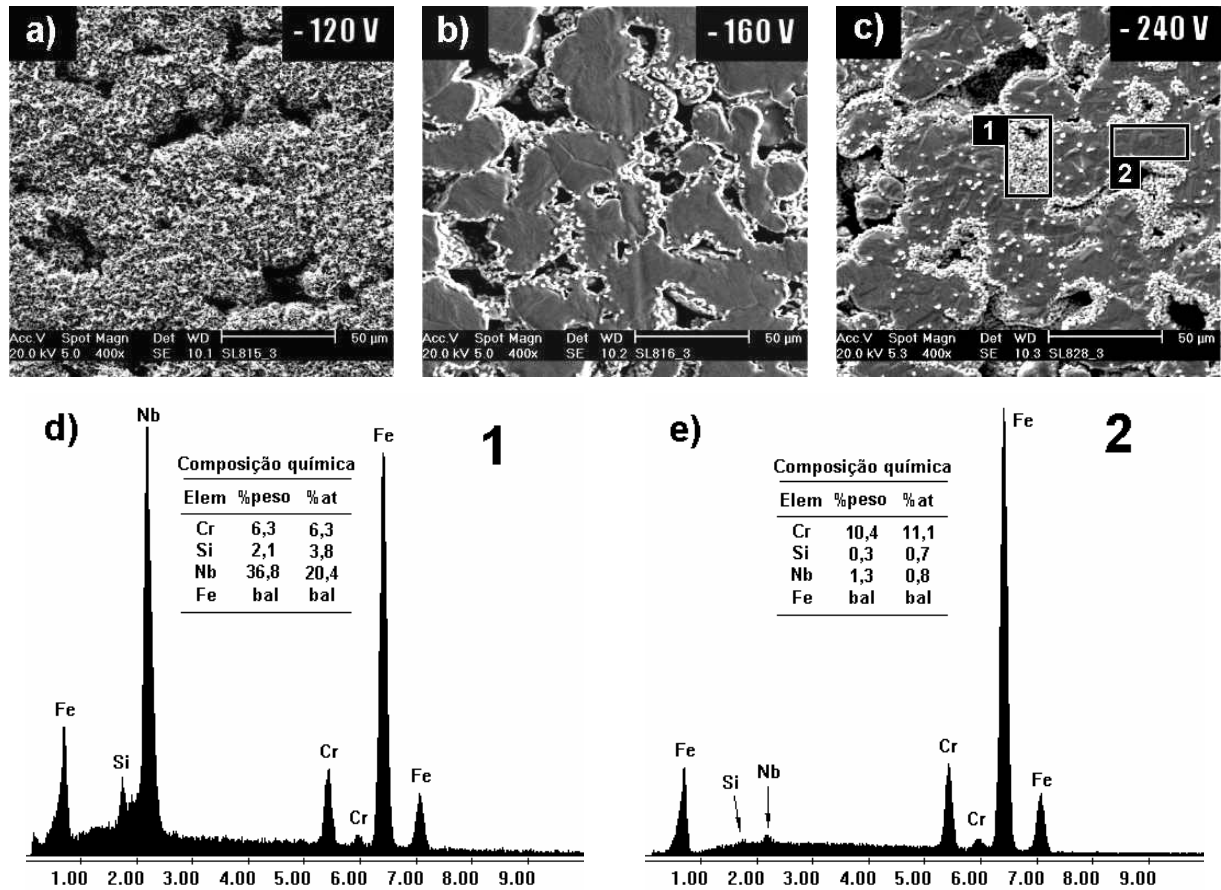


Figura 4.43 – Micrografias da superfície das amostras sinterizadas a 1150°C a 400 Pa, durante 1 hora com ânodo polarizado. (a), (b) e (c) tensão de polarização do ânodo indicada na parte superior direita das figuras e análise química realizada por EDX (d) e (e) nas regiões indicadas na Figura (c).

Portanto, atenção especial deve ser dada no armazenamento dos pós evitando que ocorra a adsorção de umidade na superfície dos mesmos, a possível oxidação e a conseqüente ineficiência na remoção do lubrificante, o que favorece a deposição de compostos orgânicos na superfície.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES – PARTE II: PROPRIEDADES MECÂNICAS E RESISTÊNCIA AO DESGASTE

Tratamentos superficiais são aplicados aos materiais sinterizados ferrosos com o objetivo de melhorar suas propriedades, como por exemplo, resistência à deformação plástica, fratura e desgaste. Os tratamentos termoquímicos mostram-se, na maioria dos casos, eficientes neste sentido. Na presente pesquisa foi estudada a introdução de cromo na superfície das amostras. Conforme mencionado no Capítulo 2, este elemento de liga apresenta elevada afinidade com o nitrogênio, sendo possível que o mesmo interfira positivamente no comportamento mecânico do componente quando posteriormente submetido ao tratamento de nitretação.

Conforme descrito no Capítulo 3, as amostras enriquecidas com cromo, foram submetidas aos tratamentos termoquímicos de nitretação. Além disso, amostras sinterizadas no plasma e no forno sem enriquecimento superficial de cromo foram também nitretadas com a finalidade de se ter um parâmetro de comparação. Posteriormente, além da caracterização microestrutural destes componentes, foram realizadas as avaliações do comportamento à flexão e ensaios de resistência ao desgaste destas amostras, cujos resultados são apresentados no presente capítulo.

5.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS AMOSTRAS NITRETADAS

Conforme descrito no Capítulo 3, as amostras sinterizadas sem enriquecimento superficial, ou seja, sinterizadas em forno ou ao plasma com cátodo de aço ao carbono ABNT 1020 foram nitretadas à temperatura de 540°C, por 2 h, com mistura gasosa constituída de 75% N₂ / 25% H₂ com pressão de 400 Pa. Já as amostras sinterizadas com enriquecimento

superficial de cromo foram nitretadas nas mesmas condições, com exceção da temperatura de patamar, onde um lote foi nitretado a 540°C e outro a 450°C. A cada lote processado foi atribuída uma denominação, conforme a Tabela 3.3.

A Tabela 5.1 mostra a dureza Vickers ($HV_{10/10}$) e valores de microdureza, na matriz e na camada enriquecida das amostras (quando for o caso) não submetidas ao tratamento de nitretação.

Tabela 5.1 – Valores medidos de dureza e microdureza Vickers das amostras não nitretadas.

Amostra	Dureza Vickers ($HV_{10/10}$)	Microdureza da Ferrita ($HV_{0,02/10}$)	Microdureza da Camada enriquecida com Cr ($HV_{0,02/10}$)
SFSN	55,7 ± 4,0	93,5 ± 3,7	–
SPSN	52,1 ± 2,1	86,8 ± 4,8	–
SPCRSN	50,7 ± 2,4	85,7 ± 5,3	145,7 ± 17,3

A dureza, medida na superfície das amostras sem tratamento de nitretação mostra uma leve tendência das amostras sinterizadas por plasma a apresentarem dureza menor que a amostra sinterizada em forno. Isto poderia ser atribuído à maior dimensão dos grãos presentes nas amostras SPSN e SPCRSN, conforme mostrado no Capítulo 4, seção 4.1.3. Porém a dispersão apresentada nas medidas não permite afirmar com segurança que esta característica possa realmente produzir tal modificação. O mesmo se pode dizer quanto aos valores de microdureza no que diz respeito à dispersão apresentada. Nos três casos mostrados, os valores de microdureza da ferrita deveriam ser, a princípio, similares, pois estes materiais possuem baixos teores de elementos solubilizados na matriz, apresentando teores teoricamente na mesma proporção quando comparados entre si. A dureza da camada enriquecida com cromo é maior que da matriz sem enriquecimento (145,7 e 85,7 $HV_{0,02/10}$, respectivamente). Este comportamento é esperado, pois o cromo em solução sólida substitucional produz o endurecimento da matriz [72]. No entanto, este aumento da dureza superficial não induziu um aumento na dureza como um todo da amostra. Isto ocorre, pois somente uma fina camada é endurecida (~30 μm de profundidade), não sendo esta suficiente para produzir o aumento significativo da resistência à penetração do indentedor.

As micrografias do interior das amostras SFSN e SPSN são mostradas nas Figuras 4.7a e 4.7b, respectivamente. A microestrutura, ou seja, porosidade e dimensões dos grãos, no interior da amostra SPCRSN é similar à da amostra SPSN. Devido ao enriquecimento superficial de cromo é possível notar a presença de uma camada na superfície, correspondente

à região com teor de cromo mais alto, conforme discutido no Capítulo 4 (Figura 4.9a).

Na Figura 5.1 são mostradas as micrografias das amostras SFN540, SPN540, SPCRN540 e SPCRN450, seccionadas e preparadas metalograficamente, evidenciando a camada de compostos formada e a presença de precipitados (em forma de agulhas) na camada de difusão.

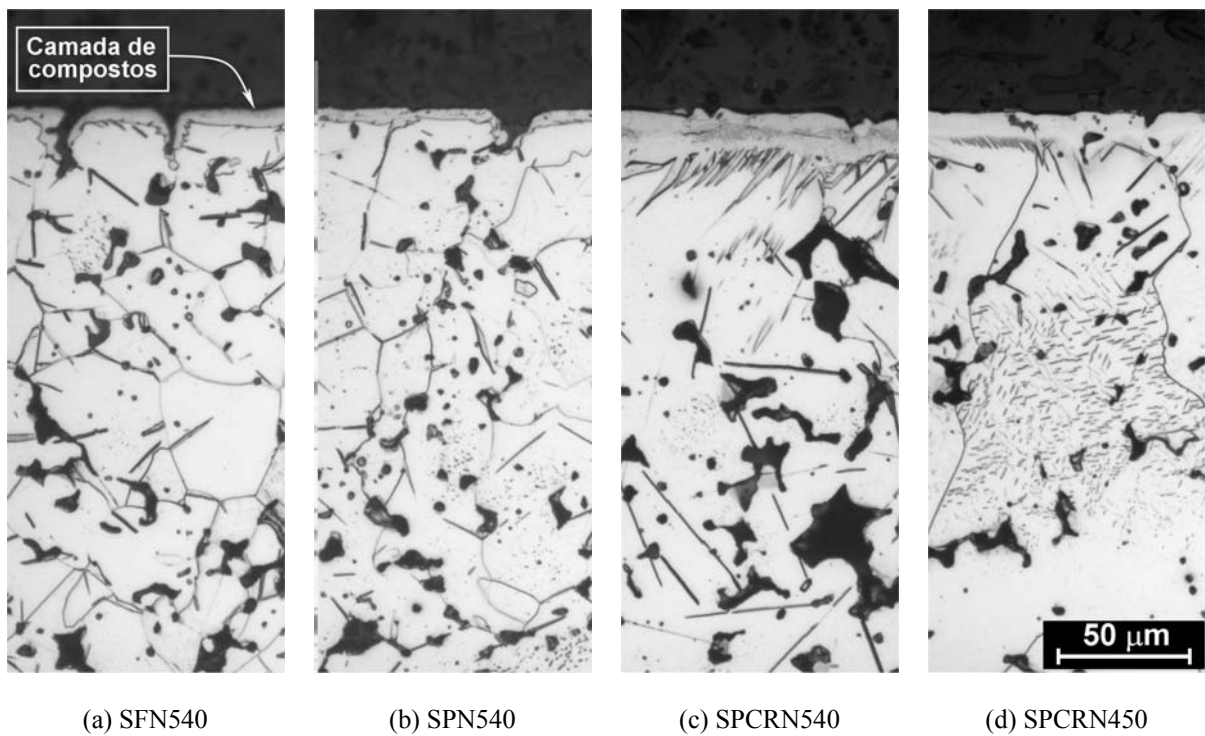


Figura 5.1 – Micrografias das amostras nitretadas por plasma (a) SFN540, (b) SPN540, (c) SPCRN540 e (d) SPCRN450.

A camada de difusão se caracteriza pela região onde o nitrogênio se difundiu e devida à baixa solubilidade deste elemento na fase α do ferro ocorre sua precipitação na forma de nitretos, com morfologia característica (agulhas). Assim é possível estimar a espessura da camada de difusão pela simples verificação da extensão da região dos precipitados. Devido à grande espessura da camada de difusão, nas imagens com as ampliações apresentadas na Figura 5.1 não é possível visualizar toda a extensão da camada nitretada das amostras nitretadas a 540°C (Figuras 5.1a, 5.1b e 5.1c). Somente no caso da amostra SPCRN450 (Figura 5.1d) é possível visualizar toda a extensão da camada de difusão, que atinge uma profundidade de aproximadamente 150 μm .

A Figura 5.2 apresenta micrografias em ampliações menores com o objetivo de se estimar a extensão da camada de difusão para os demais tratamentos de nitretação. Pode-se notar que os três casos mostrados, SFN540, SPN540 e SPCRN540 apresentam a região dos

precipitados de nitretos com extensão muito semelhante. Estima-se que a profundidade de alcance dos precipitados de nitretos seja da ordem de 400 μm para todas as amostras nitretadas a 540°C.

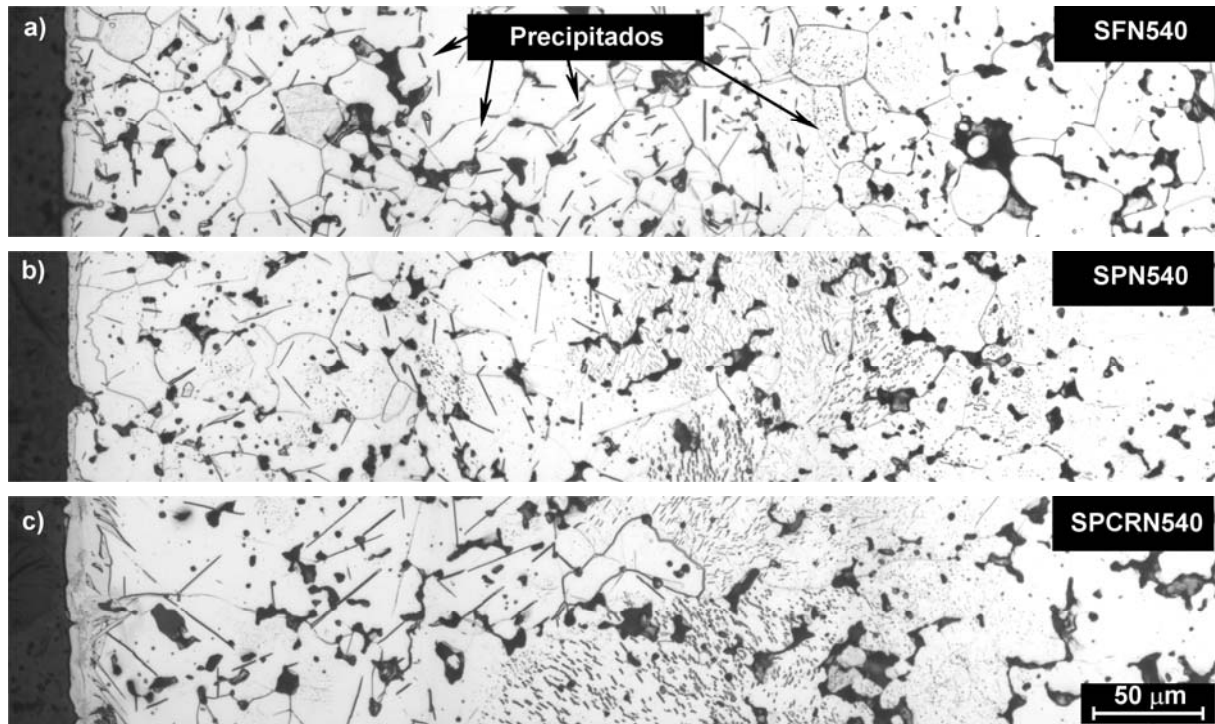


Figura 5.2 – Micrografias das amostras nitretadas por plasma (a) SFN540, (b) SPN540 e (c) SPCRN540, evidenciando a região com precipitados de nitretos (camada de difusão).

As amostras sinterizadas sem enriquecimento superficial de cromo (SFN540 e SPN540) apresentam uma camada de compostos, a princípio, semelhantes (Figuras 5.1a e 5.1b). As espessuras destas camadas são da ordem de 5 μm . Na Figura 5.3 é mostrado o espectro de difração de raios X indicando as fases presentes na camada de compostos, idêntico para ambas as amostras. Com esta técnica foi possível identificar a presença das fases ϵ -Fe_{2.3}N (JCPDS 83-0879) e γ' -Fe₄N (JCPDS 86-0231). O espectro apresenta também os picos correspondentes à ferrita, Fe- α (JCPDS 6-696), pois devido à pequena espessura da camada de compostos o feixe de raios X atingiu o substrato revelando a fase presente logo abaixo da camada. A presença das fases ϵ e γ' já foi observada anteriormente para ferro puro nitretado nas condições de temperatura e atmosfera utilizadas [64]. Os precipitados em forma de agulha, na camada de difusão, são provavelmente Fe₄N [101] e, conforme mostrado na Figura 5.2, se estendem a uma profundidade de aproximadamente 400 μm .

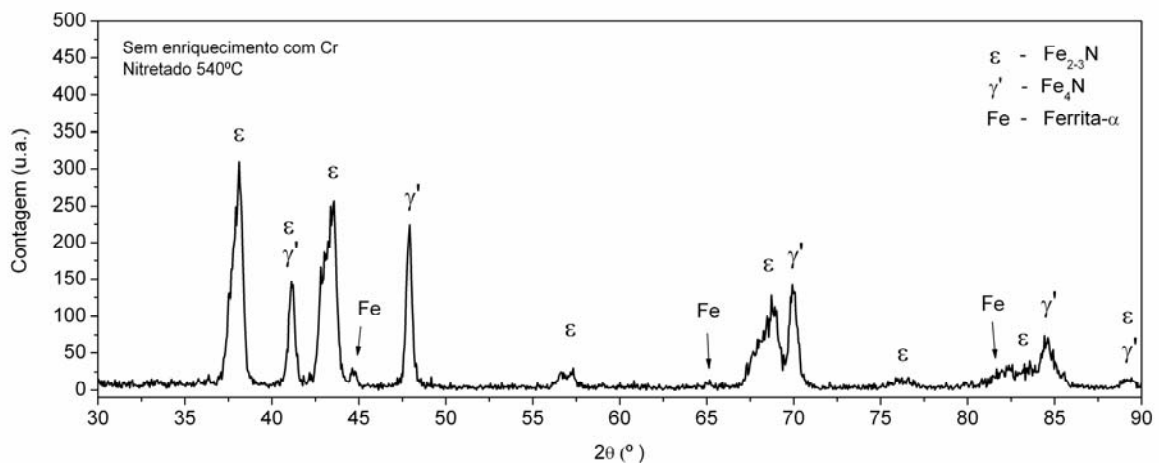


Figura 5.3 – Espectro de difração de raios X das amostras sem enriquecimento superficial com cromo, nitretadas a 540°C (SFN540 e SPN540).

Observando a amostra enriquecida com cromo e nitretada a 450°C (Figura 5.1d) é possível notar que a camada de compostos apresenta-se mais espessa do que aquela não enriquecida com Cr e nitretada (540°C), mesmo utilizando uma temperatura de tratamento menor. Este fato é um indicativo da maior reatividade do material da superfície com o nitrogênio devido à sua elevada afinidade com o cromo. No entanto a extensão da camada de difusão é consideravelmente menor quando comparada ao caso anterior, onde os precipitados são visíveis até uma profundidade de aproximadamente 150 μm .

Conforme a Figura 4.10, o cromo em solução sólida se apresenta somente na superfície a uma profundidade de até aproximadamente 30 μm . Nestas condições o nitrogênio tende a reagir mais facilmente com o volume enriquecido com cromo, formando, provavelmente, nitretos de cromo e ferro nesta região. Devido à elevada reatividade do nitrogênio com o cromo é razoável supor que tenha ocorrido a formação de nitretos de cromo na camada de compostos. Porém, levando-se em consideração o fato de se ter teores de ferro em maiores proporções que o cromo (90 e 10% respectivamente) na superfície não se pode descartar a possibilidade de ocorrer também a formação de nitretos de ferro. Assim sendo pode-se supor que ambas as fases poderiam estar presentes na constituição da camada de compostos.

O espectro de raios X (Figura 5.4) da superfície da amostra com enriquecimento superficial de cromo nitretada a 450°C (SPCRN450) não mostra claramente se os nitretos presentes são de ferro e/ou cromo. Os padrões de difração de raios X das fases ϵ - Fe_{2-3}N (JCPDS 83-0879) e Cr_2N (JCPDS 79-2159) apresentam picos muito próximos. Assim, considerando a largura dos picos do espectro medido, ambas as fases poderiam ser

consideradas.

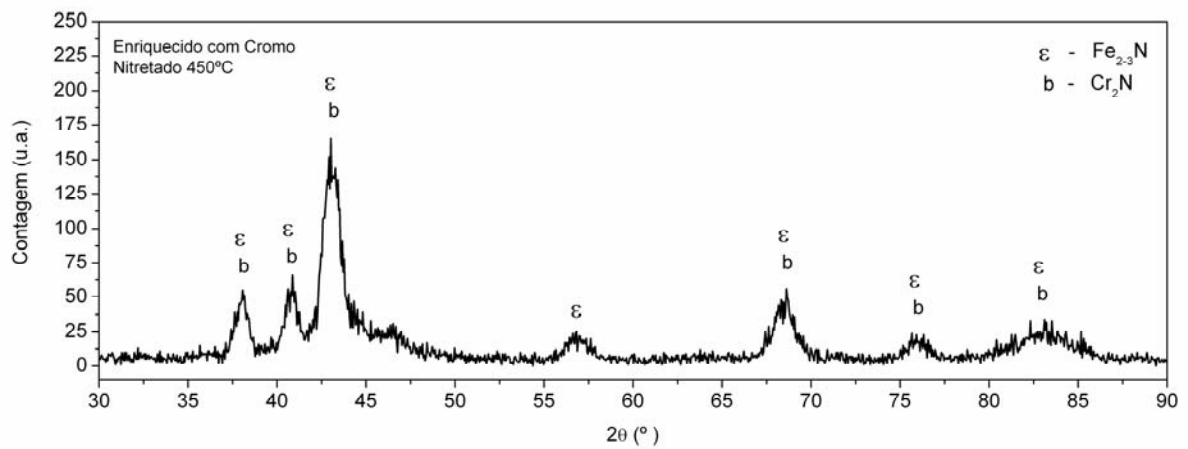


Figura 5.4 - Espectro de difração de raios X da amostra com enriquecimento superficial com cromo nitretada a 450°C (SPCRN450).

Entretanto, a dureza da camada nitretada (Figura 5.5) é consideravelmente superior àquela nitretada nas amostras sem enriquecimento de cromo, sugerindo assim, a presença de nitretos de cromo que são significativamente mais duros que os nitretos de ferro.

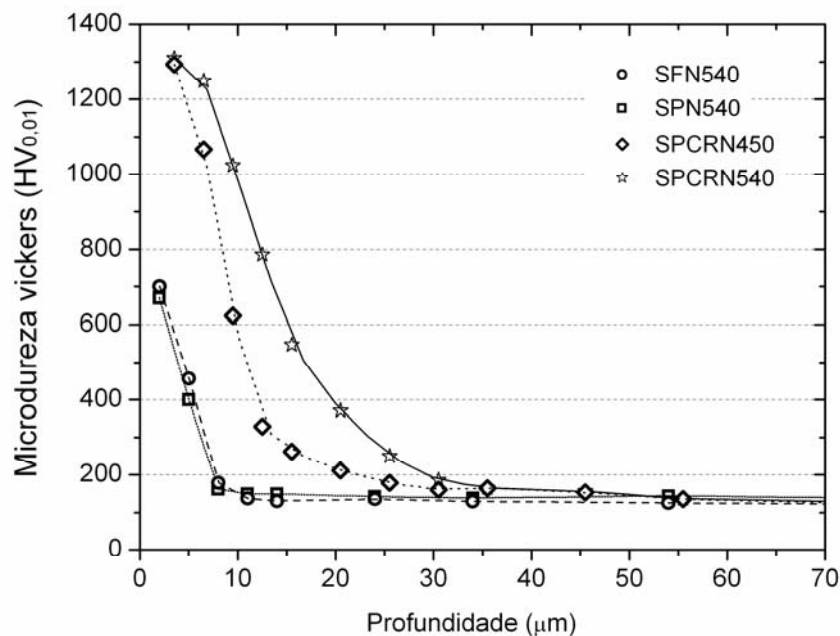


Figura 5.5 – Perfil de microdureza Vickers na região modificada pela a nitretação.

No caso das amostras sinterizadas por plasma com enriquecimento de cromo e nitretadas com temperatura mais elevada (540°C) a camada de compostos mostrou-se ainda

mais espessa que as demais (Figura 5.1c). É possível observar também vários prolongamentos de nitretos para o interior deste material (SPCR540). No caso da amostra nitretada a 450°C (SPCRN450), tal característica era menos evidente. A camada de difusão atingiu profundidade similar àquela nitretada sem cromo na mesma temperatura (400 μm). Sabe-se que o cromo em solução sólida inibe a formação de precipitados de nitreto de ferro na camada de difusão, ocorrendo ao invés disso a precipitação de finas agulhas de nitretos de cromo que são imperceptíveis à técnica de microscopia óptica. Porém, neste caso, o cromo está presente somente na superfície ($\sim 30 \mu\text{m}$), desta forma, é razoável supor que somente a precipitação de nitretos de ferro tenha ocorrido na camada de difusão. Como a extensão destes precipitados para o interior do material é da ordem de grandeza daquela realizada nas amostras sem enriquecimento de cromo presume-se que a quantidade deste elemento presente na camada possua uma influência pouco significativa na difusão do nitrogênio para o interior do material. A análise de fases presente na camada de compostos é mostrada na Figura 5.6.

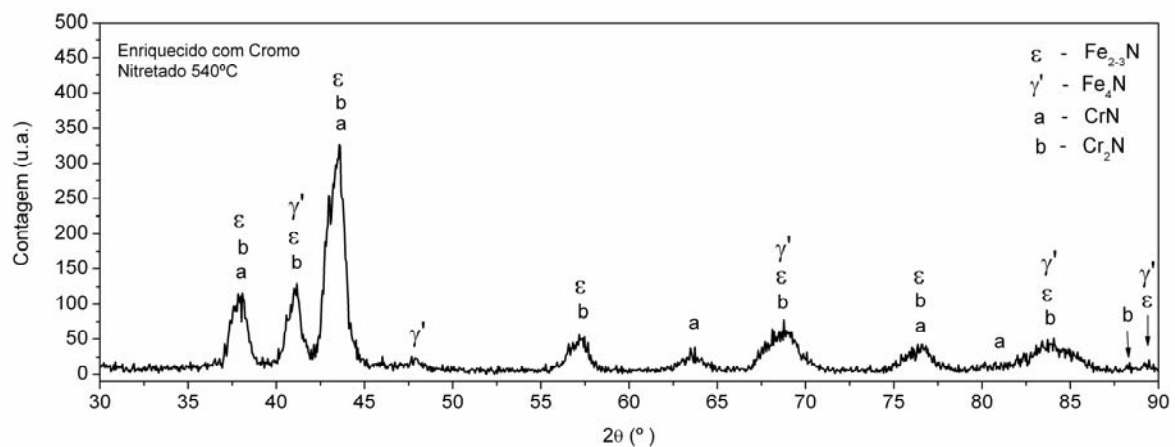


Figura 5.6 – Espectro de difração de raios X da amostra com enriquecimento de cromo nitretada a 540°C (SPCRN540).

O espectro de difração de raios X indica a presença dos nitretos de ferro ϵ - Fe_{2-3}N (JCPDS 83-0879) e γ' - Fe_4N (JCPDS 86-0231) além dos nitretos de cromo Cr_2N (JCPDS 79-2159) e CrN (JCPDS 76-2494).

Os nitretos ϵ e Cr_2N apresentam a mesma indefinição citada no caso anterior onde a resolução do equipamento de difração não é capaz de resolver os picos de ambas as fases. Nestas condições de tratamento foram também verificadas a presença do nitreto de cromo CrN e traços de γ' - Fe_4N . Aços inoxidáveis martensíticos AISI 410 e 420 com teores de cromo em torno de 13% em peso nitretados em condições semelhantes apresentam a formação destes

nitretos na camada de compostos [116], [117].

A extensão da camada de compostos torna-se mais evidente quando se observa o perfil de microdureza, construído para as amostras tratadas em todas as condições (Figura 5.5). Neste perfil, as amostras sinterizadas por plasma sem enriquecimento e nitretadas a 540°C indicam que a dureza medida na camada de compostos é significativamente menor do que aquelas obtidas nas amostras com enriquecimento superficial de cromo. Sem cromo na superfície, a dureza desta camada atinge valores em torno de 700 HV_{0,01}, além disso a profundidade significativamente endurecida (>400 HV_{0,01}) atinge profundidades ligeiramente maiores que 5 µm. Já no caso das amostras sinterizadas com enriquecimento de cromo verifica-se dureza de até 1300 HV_{0,01} na superfície, sendo que a profundidade endurecida atinge valores de aproximadamente 13 µm para as amostras tratadas a 450°C e 20 µm para aquelas nitretadas a 540°C. Pode-se dizer desta forma que a presença de uma camada enriquecida com cromo influencia, após tratamento de nitretação, no aumento de dureza da camada de compostos enquanto que a temperatura de nitretação afeta a profundidade endurecida pela formação de nitretos duros assim como na difusão do nitrogênio para o interior do material.

5.2 COMPORTAMENTO À FLEXÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS E NITRETADAS

As amostras simplesmente sinterizadas com e sem enriquecimento superficial de cromo e as posteriormente nitretadas foram submetidas a ensaios de flexão, conforme descrito no Capítulo 3. O ensaio de flexão em 3 pontos é de maior interesse no estudo do comportamento mecânico das amostras produzidas com a técnica aqui apresentada, quando comparado com o ensaio de tração ou flexão em 4 pontos. Nos ensaios de tração e flexão em 4 pontos a tensão se distribui uniformemente ao longo da seção transversal da amostra, sendo este semelhante a um ensaio de tração. No ensaio de flexão em 3 pontos, durante a aplicação da carga a tensão máxima trativa, se encontra na região modificada pelos tratamentos de enriquecimento e nitretação², evidenciando a modificação microestrutural na superfície, produzida pelo processo de nitretação. No entanto, o ensaio de flexão em 3 pontos é muito

² A afirmação é verdadeira no caso de um material isotrópico que não apresente concentradores de tensão.

sensível às variações na microestrutura presente na superfície. Caso a região onde se encontra a tensão máxima trativa possuir um defeito (maior densidade de poros, fissuras, entre outras) os valores medidos de resistência à deformação ou fratura apresentarão variações significativas.

Nesta seção serão mostrados os resultados dos ensaios de flexão, bem como a fractografia das amostras testadas.

5.2.1 ENSAIO DE FLEXÃO

As amostras com dimensões padronizadas para o ensaio de flexão foram testadas conforme descrito na seção 3.4.2. A máquina de ensaio registra o deslocamento do punção e a carga aplicada. Os valores de carga foram convertidos para valores correspondentes à tensão trativa máxima (σ_T em MPa), na amostra. Este procedimento foi adotado, pois as amostras apresentavam alturas sensivelmente diferentes, podendo interferir na análise final dos resultados. A conversão foi efetuada utilizando-se a Equação 5.1.

$$\sigma_T = \frac{3}{2} \frac{P \cdot l}{b \cdot h^2} \quad \text{Eq (5.1)}$$

Onde, P (N) é a carga transversal aplicada, l (mm) é a distância entre os apoios, b (mm) é a largura da amostra de flexão e h (mm) é a altura da amostra.

O valor de deslocamento do punção não pode ser considerado efetivamente como sendo igual à deflexão da amostra, pois esta sofre deformações localizadas (principalmente nos apoios), introduzindo erros a este parâmetro. Sua correta determinação é feita com o auxílio de um sensor de deslocamento colocado na parte inferior da amostra (local onde ocorre maior amplitude de deflexão). No presente estudo tal dispositivo não se encontrava disponível, assim, os valores de deslocamento do punção foram tomados no sentido de fornecer um valor indicativo da deflexão total da amostra. Este parâmetro qualitativo, correspondente à fratura e denominado “ δ ”, fornece um indicativo da ductilidade de todo o volume da amostra. A ductilidade na superfície modificada é obtida medindo-se a variação da largura da amostra na região onde a mesma sofreu a maior solicitação à tração, sendo este parâmetro denominado “ δ_T ”.

Na Figura 5.7 são mostrados dois exemplos das curvas de carga versus deslocamento do punção, obtidas para as amostras SFSN e SPSN.

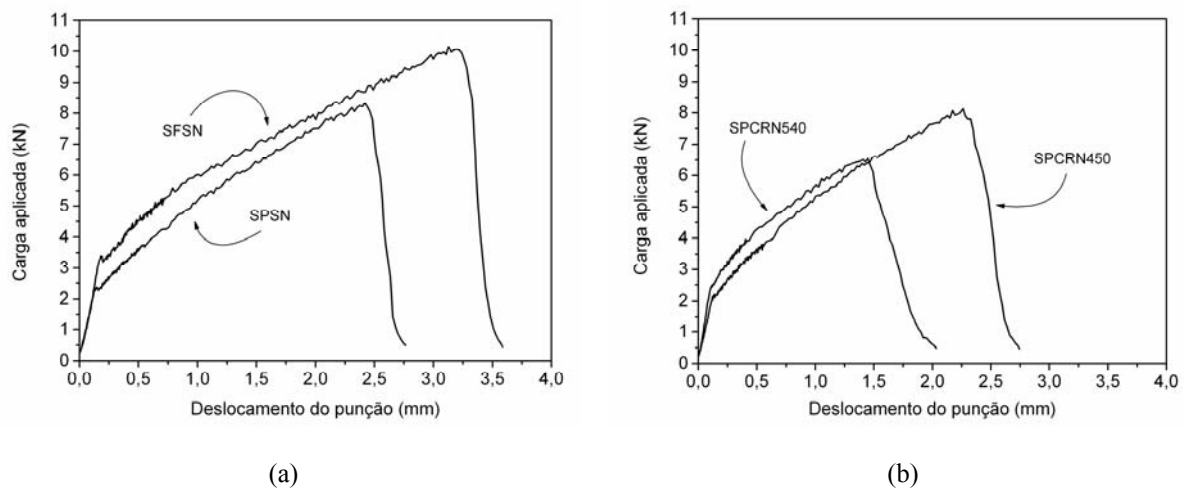


Figura 5.7 – Exemplos de curvas carga aplicada versus deslocamento do punção para as amostras somente sinterizadas, sem enriquecimento de cromo (a) e sinterizadas com enriquecimento e nitretadas em diferentes temperaturas (b).

Os resultados obtidos de tensão de escoamento e fratura (em flexão) são resultados da média dos valores de cinco ensaios. A dispersão apresentada corresponde ao desvio padrão destes valores. A Figura 5.8 mostra os resultados obtidos com os ensaios de flexão.

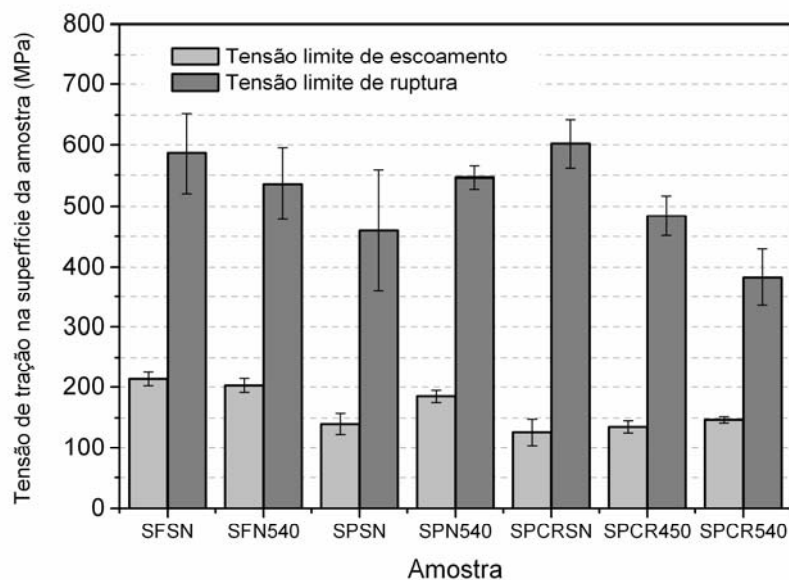


Figura 5.8 – Tensões de escoamento (LE) e ruptura (LR) à flexão das amostras.

Observando as Figuras 5.7a e 5.8 pode-se dizer que as amostras somente sinterizadas, no forno ou por plasma, sem enriquecimento superficial não nitretadas (SFSN e SPSN) apresentam comportamentos diferentes quando submetidos ao ensaio de flexão. A amostra SPSN apresenta limite de escoamento consideravelmente inferior quando comparado

à amostra SFSN. Conforme discutido na seção 4.1.2 a porosidade das amostras de ferro puro sinterizadas no forno e em plasma apresentam tamanho e morfologia equivalentes, assim supõe-se que as propriedades relacionadas a este parâmetro sejam também similares. No entanto, as amostras sinterizadas em forno (SFSN) apresentam tamanho médio de grão da ordem de 45 μm enquanto que as amostras sinterizadas ao plasma (SPSN), na ordem de 360 μm , conforme a Tabela 4.2. Segundo a equação de Hall-Petch (Eq. 2.7) a tensão limite de escoamento é função do tamanho dos grãos. Materiais com grãos maiores possuem menor quantidade de contornos de grãos, logo tendem a apresentar valores menores de limite de escoamento, pois os contornos atuam como barreiras para a movimentação de discordâncias. Pode-se, então, atribuir a tendência de diminuição dos valores de limite de escoamento das amostras sinterizadas ao plasma ao tamanho exagerado dos grãos.

O tratamento de nitretação nas amostras sinterizadas em forno não causou um aumento na resistência ao escoamento do material. Esta característica é atribuída ao fato que a ordem de grandeza da espessura da região endurecida é pequena quando comparada às dimensões dos poros na superfície. Sabe-se que os poros atuam como concentradores de tensão. Desta forma, é possível que a tensão na borda de um poro próximo a superfície (onde a dureza seja equivalente àquela presente no interior do material) seja maior que na própria superfície, induzindo ao escoamento do material. Pode-se dizer então que o tratamento de nitretação, nas condições utilizadas, é ineficiente no sentido de melhorar a resistência ao escoamento deste tipo de material (ferro puro). O mesmo se pode dizer quanto à resistência à fratura. A camada de compostos muito mais dura que o núcleo não é capaz de suportar o nível de deformação do mesmo ocorrendo, assim, o aparecimento de trincas superficiais. Estas trincas atuam como fortes concentradores de tensão induzindo o material a fraturar a uma tensão inferior àquela observada para o mesmo material não nitretado.

No caso das amostras sinterizadas com enriquecimento de cromo, a tensão limite de escoamento e o limite de ruptura também apresentam o mesmo comportamento anteriormente citado. A amostra não nitretada, mesmo possuindo uma camada enriquecida com dureza sensivelmente maior (145 HV) apresentou menor valor de limite de escoamento quando comparada com a sinterizada em forno. Este comportamento é atribuído às dimensões dos grãos e à presença de poros como concentradores de tensão, conforme discutido anteriormente. O mesmo ocorre com as amostras nitretadas (SPCRN450 e SPCRN540). No entanto, devido à elevada dureza destas camadas (Figura 5.5) a deformação do substrato dúctil induziu a fratura da camada de compostos levando à redução da tensão limite de ruptura. Por este motivo, a amostra nitretada a 540°C que possui maior profundidade endurecida,

apresentou maior redução da tensão limite de ruptura, quando comparado à amostra nitretada a 450°C.

A Figura 5.9 mostra os valores da deflexão correspondente à ruptura do material (δ) e a variação da largura na região submetida à solitação máxima de tração (δ_T). Conforme já mencionado, o primeiro parâmetro fornece uma idéia da ductilidade do material como um todo e o último, a ductilidade na região superficial da amostra.

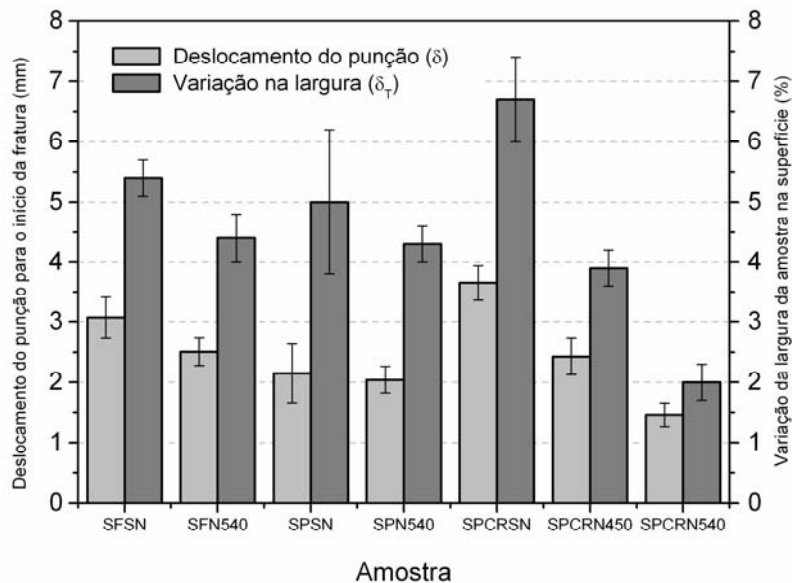


Figura 5.9 – Variação da capacidade de deformação da amostra como um todo e somente na superfície com base no deslocamento do punção correspondente à fratura da amostra e variação da largura da amostra na superfície submetida à tração.

É possível notar que para todas as amostras nitretadas sem enriquecimento superficial houve uma sensível redução na ductilidade da amostra (δ e δ_T). Esta redução está relacionada com o aumento de dureza na superfície das amostras. Quanto maior a dureza e a extensão da região endurecida maior será a redução da ductilidade. Nas amostras enriquecidas com cromo e nitretadas, esta variação foi considerável, principalmente naquela nitretada a 540°C. Esta característica está de acordo com os valores de dureza e profundidade da região significativamente endurecida. As amostras SFN540 e SPN540 apresentam valores de dureza e profundidade endurecida praticamente iguais (Figura 5.5), logo é razoável esperar uma redução equivalente da ductilidade na superfície. Além disso, na superfície, as amostras enriquecidas com cromo e nitretadas por plasma apresentam uma redução ainda maior na ductilidade. Esta característica é marcante na amostra nitretada a 540°C.

5.2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS FRATURADAS

A análise da região fraturada é fundamental no estudo dos mecanismos de nucleação e propagação da trinca durante o ensaio de flexão. Neste caso particular, duas regiões podem ser evidenciadas: a região próxima à superfície, onde, provavelmente ocorreu o início do processo de fratura do material e a parte central da amostra, que fornece uma idéia do modo de propagação da trinca.

Antes de apresentar a morfologia das regiões fraturadas, é interessante, neste momento, mostrar uma característica observada nas amostras sinterizadas por plasma. Trata-se de uma textura diferenciada presente na face da amostra que foi submetida à tensão trativa. A Figura 5.10 mostra a referida face, próximo à fratura, das amostras sinterizadas em forno e em reator de plasma, sem enriquecimento superficial de cromo (SFSN e SPSN, respectivamente). Observando a figura nota-se que a topografia da amostra sinterizada por plasma é diferente daquela da amostra sinterizada em forno.

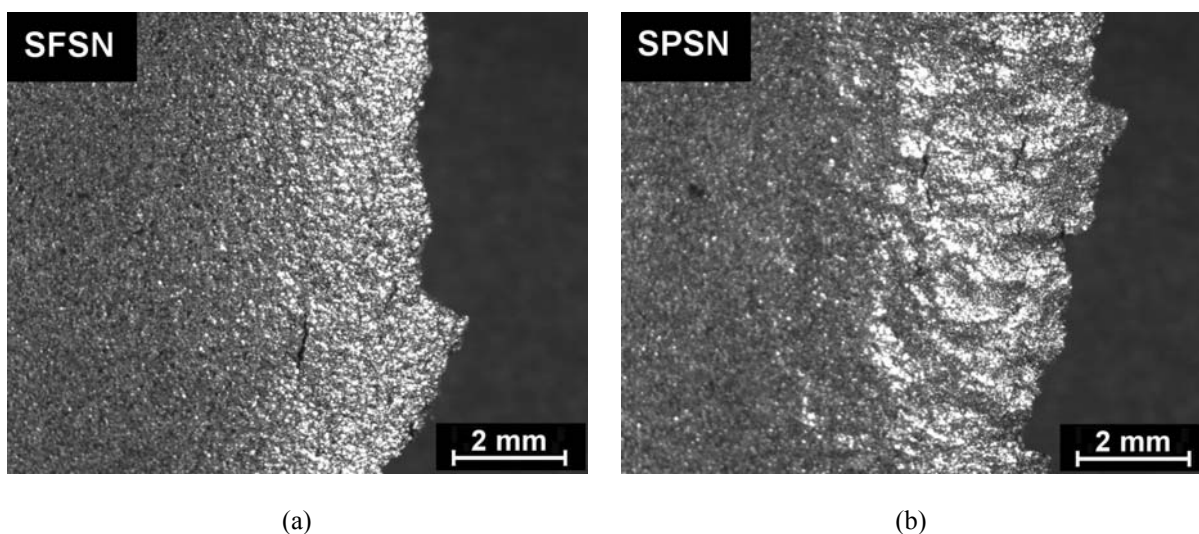


Figura 5.10 – Face submetida à tensão trativa da amostra SFSN (a) e SPSN (b).

Ao sofrer deformação plástica, todos os materiais policristalinos apresentam esta topografia característica, conhecida como “casca de laranja” [31]. Este efeito ocorre devido à natureza anisotrópica da deformação plástica dentro de um cristal. Quanto maior o tamanho dos mesmos, mais evidente será esta não homogeneidade da deformação. Na superfície da amostra sinterizada por plasma (Figura 5.10b), tal textura é mais evidente, pois como esta amostra possui grãos exageradamente grandes, o efeito não homogêneo da deformação plástica torna-se mais pronunciado. Este fato, juntamente com os valores medidos de limite de escoamento das amostras sinterizadas por plasma, reforçam as observações realizadas por

caracterização microestrutural de que as amostras sinterizadas por plasma possuem realmente grãos exageradamente grandes.

A análise da morfologia da região fraturada foi realizada com auxílio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Figura 5.11 são mostradas imagens da fratura próxima à superfície e no núcleo da amostra sinterizada sem enriquecimento superficial, não nitretada (SFSN).

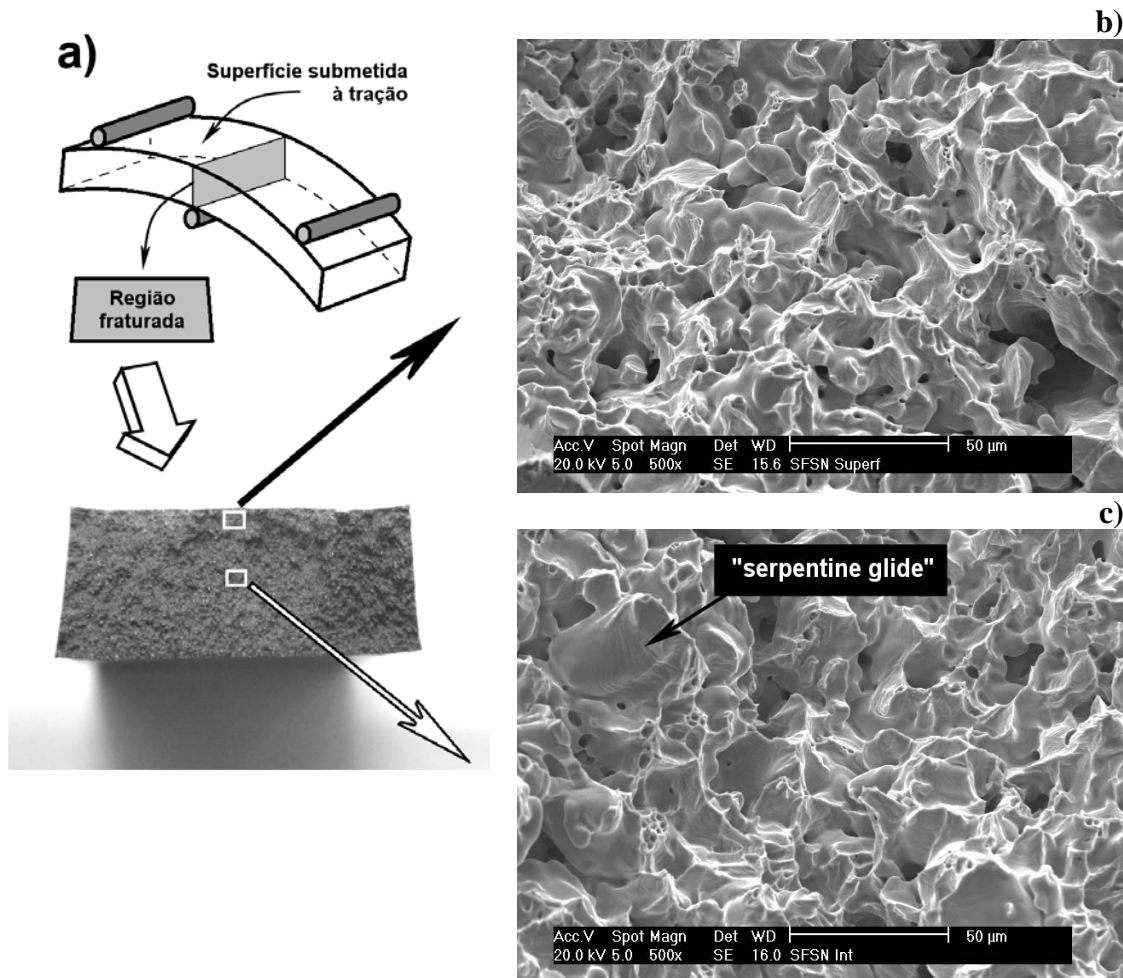


Figura 5.11 – Foto da superfície da amostra fraturada (a) indicando as regiões onde foram realizadas as imagens em MEV da superfície (b) e do interior (c) da amostra SFSN.

Pode-se notar, tanto próximo à superfície quanto no interior da amostra, a presença de alvéolos (“dimples”) com morfologia semelhante a gumes de corte (conhecida pelo termo técnico em inglês “chisel edge”), caracterizando o elevado grau de ductilidade da matriz [86]. Ainda, na Figura 5.11b e 5.11c é possível notar, no interior dos alvéolos uma região semelhante a pequenas ondulações, sendo conhecida pelo termo técnico em inglês, “serpentine glide” [87]. Esta característica é comum em materiais com elevada ductilidade, ou

seja, que são capazes de sofrer elevado grau de deformação plástica no estágio anterior à fratura. O mecanismo de formação dos alvéolos e das ondulações no interior dos mesmos é mostrado na Figura 2.18.

Conforme citado no Capítulo 2, os poros podem atuar como ponto de partida para o coalescimento dos alvéolos, sendo necessária uma menor quantidade de energia para levar o material a fraturar. Apesar dos poros diminuírem a ductilidade dos materiais sinterizados, tal característica parece não afetar a evolução do mecanismo microscópico de fratura do material (ferro puro), ou seja, coalescimento das microcavidades e ruptura do material remanescente entre as mesmas. Neste caso, a morfologia das bordas dos alvéolos (“chisal edge”) parece sugerir que as “pontes” de material entre os mesmos tenham evoluído até uma dimensão mínima antes que ocorresse a ruptura. A imagem da região central do material mostra que o mecanismo de propagação da trinca no interior é similar àquele observado na superfície.

A Figura 5.12 mostra imagens da amostra, sinterizada ao plasma sem enriquecimento superficial de cromo, não nitretado (SPSN), fraturada.

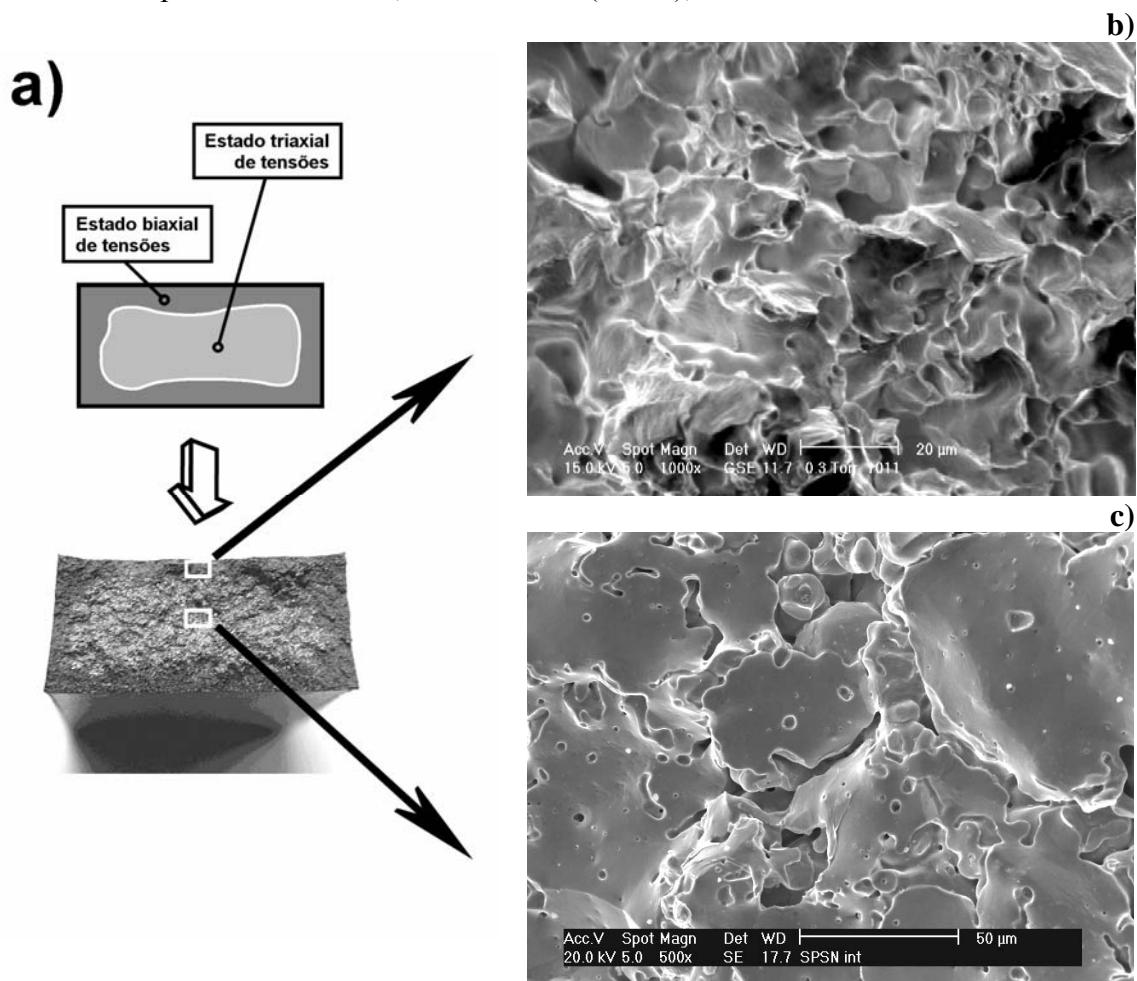


Figura 5.12 – Foto da superfície da amostra fraturada (a) indicando as regiões onde foram realizadas as imagens em MEV da superfície (b) e do interior (c) da amostra SPSN.

Macroscopicamente é possível notar uma característica distinta no interior do material, em relação à superfície (Figura 5.12a). Observando-se as imagens obtidas com microscópio eletrônico, pode-se notar que na superfície o mecanismo microscópico de fratura é equivalente à amostra sinterizada ao forno, ou seja, coalescimento de alvéolos com borda em forma de gume (“chisal edge”). Entretanto, foi observado no interior da amostra o mecanismo de fratura intergranular. Este é um comportamento à fratura incomum no caso de ferro puro em temperatura ambiente. Na Figura 5.13a são mostradas as seções transversais das amostras SFSN e SPSN, evidenciando a região fraturada. Esta região mostra uma rugosidade muito diferente daquela sinterizada por plasma que apresenta uma face relativamente lisa, sugerindo que a fratura desta última tenha ocorrido ao longo dos contornos de grãos. Na Figura 5.13b é mostrado o detalhe de uma trinca secundária se propagando no contorno de grão.

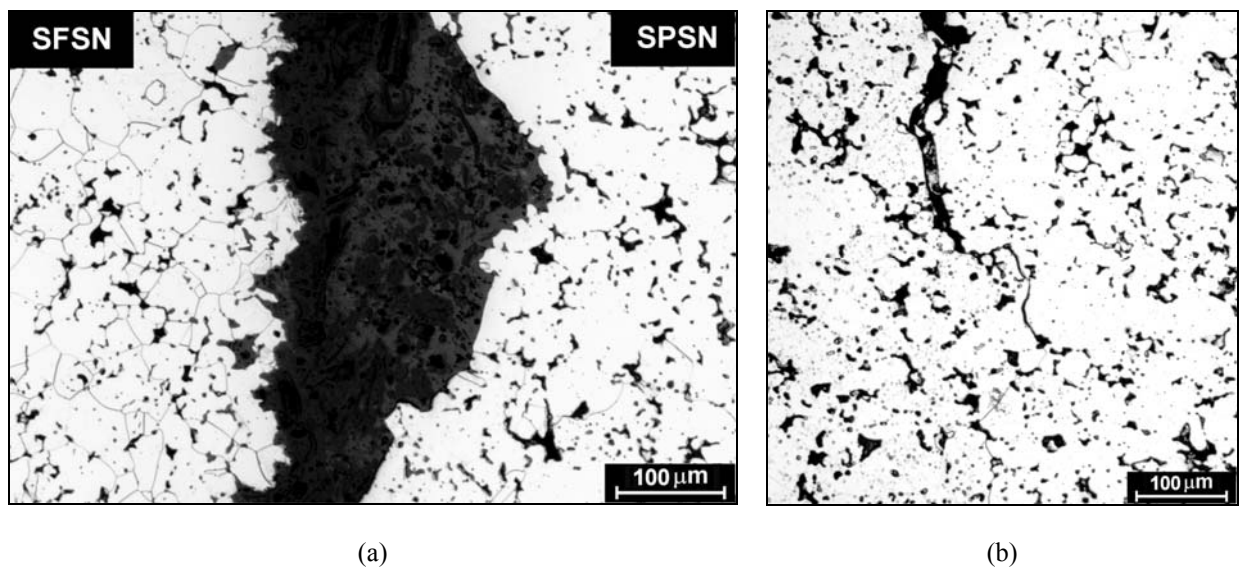


Figura 5.13 – Seção transversal das amostras fraturadas evidenciando a região onde a trinca se propagou, para a amostra SFSN e SPSN (a) e região onde uma trinca secundária se propagava pelo contorno de grão (b).

O fato de se ter na superfície uma fratura caracterizada pelo coalescimento dos alvéolos e ruptura da ligação entre os mesmos, enquanto no interior ocorreu fratura intergranular pode, de certo modo, ser atribuído ao estado de tensões presentes na amostra durante o ensaio de flexão. Próximo à superfície pode-se supor que predomina o estado plano de tensões, pois existe pouca restrição à deformação do material. No entanto, na região central devido à restrição à deformação transversal, existe a ocorrência de um estado triaxial de tensões. Este efeito é acentuado no momento do aparecimento da trinca, onde o material fraturado atua como restrição à deformação do material próximo à trinca. O efeito da

triaxialidade de tensões é ilustrado nas Figuras 2.16 e 2.17. Porém, o simples fato de se ter a triaxialidade de tensões não explica a ocorrência da fratura intergranular, pois na amostra SFSN, mesmo sob efeito deste estado de tensões não é observada a presença deste tipo de fratura. Assim, pode-se supor que as amostras sinterizadas por plasma, que apresentam crescimento de grãos tenha ocorrido fragilização dos contornos. Podem ser consideradas duas hipóteses: a primeira delas diz respeito à presença de hidrogênio na descarga elétrica, e esta por ser altamente reativa pode ter induzido a introdução deste elemento nas amostras sinterizadas levando à conseqüente fragilização dos contornos de grãos. Na segunda hipótese, a amostra com grãos maiores apresenta uma área total de contornos de grãos muito menor que a das amostras com grãos pequenos. Presumindo que a área total dos contornos de grão tenha sido consideravelmente reduzida pode-se supor que a concentração de impurezas nos contornos de grãos tenha aumentado consideravelmente. Assim, mesmo a amostra possuindo teores de impurezas (como por exemplo, fósforo e enxofre) relativamente baixos, é possível que sua concentração nos contornos de grãos tenha sido elevada a um nível suficientemente alto para que ocorresse a fragilização dos mesmos. A Figura 5.14 ilustra o efeito hipotético combinado da triaxialidade de tensões e da fragilização dos contornos de grãos para as amostras SFSN e SPSN, no que diz respeito ao mecanismo de fratura apresentado.

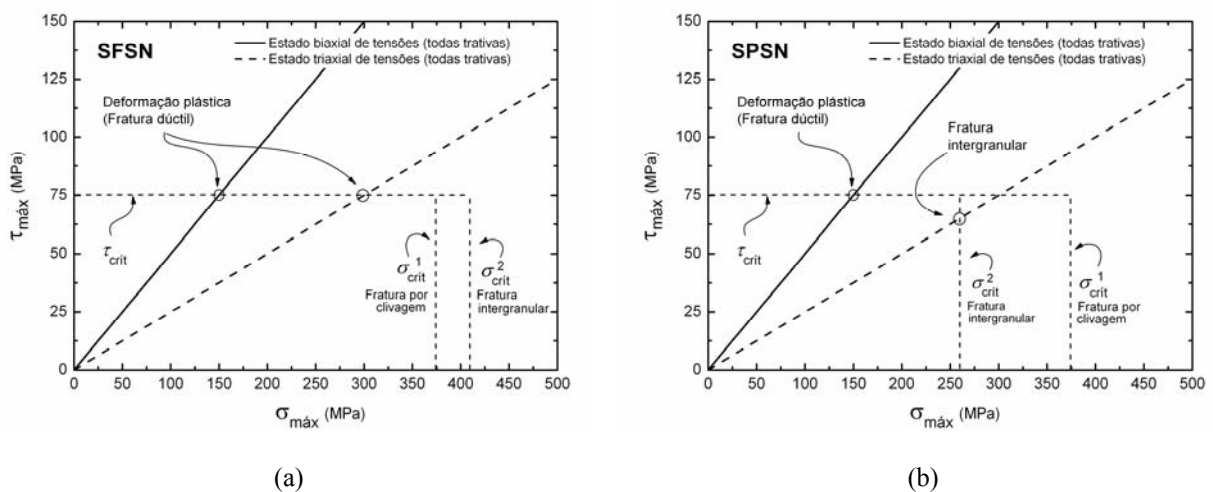


Figura 5.14 – Efeito hipotético da triaxialidade de tensões e fragilização dos contornos de grãos no mecanismo de fratura das amostras SFSN (a) e SPSN (b). Os valores numéricos apresentados são somente em caráter ilustrativo.

Conforme apresentado no Capítulo 2, a maneira como ocorre a evolução das tensões $\tau_{\text{máx}}$ e $\sigma_{\text{máx}}$ e os valores de tensão limite para a ocorrência de cisalhamento (τ_{crit}) e limite de resistência das ligações entre os átomos para fratura por clivagem e intergranular (σ_{crit}^1 e σ_{crit}^2 , respectivamente, mostradas na Figura 5.14) determinam o mecanismo atômico

da fratura. Na Figura 5.14 é ilustrada a evolução das tensões de cisalhamento ($\tau_{\text{máx}}$) e principal ($\sigma_{\text{máx}}$), para o estado plano e triaxial de tensões (segundo o modelo de Tresca). Neste caso, como supostamente não há fragilização dos contornos de grãos, o valor de σ_{crit}^2 é relativamente alto e mesmo sob um estado de tensão triaxial moderado, a tensão crítica de cisalhamento é atingida antes que as tensões críticas σ_{crit}^1 ou σ_{crit}^2 , levando ao coalescimento de microcavidades (alvéolos) e ruptura das ligações entre os mesmos. Assim, tanto na superfície da amostra (submetida a um estado biaxial de tensões) quanto no interior da mesma (estado triaxial de tensões) a amostra apresenta mecanismo de fratura dúctil (alvéolos). No caso da amostra sinterizada por plasma, supõe-se que tenha ocorrido fragilização dos contornos de grãos, logo, presume-se que o valor de σ_{crit}^2 tenha apresentado uma redução considerável, conforme a Figura 5.14b. A evolução das tensões internas apresentada para a amostra SPSN, nos estados plano e triaxial de tensão, é ilustrada na Figura 5.14b. Quando as tensões internas evoluem, com o aumento da carga, segundo o estado biaxial de tensões, o valor de τ_{crit} é atingido antes que σ_{crit}^1 ou σ_{crit}^2 . Assim, a deformação plástica é favorecida (fratura dúctil). No entanto, quando a amostra é submetida a um estado triaxial de tensões, o valor de σ_{crit}^2 , para fratura intergranular é atingido antes que o valor de τ_{crit} , favorecendo a ocorrência de fratura intergranular ao invés de deformação plástica. Este é o comportamento apresentado na fractografia da amostra sinterizada por plasma (Figura 5.12). Na superfície onde prevalece o estado biaxial de tensões, é observado o mecanismo de coalescimento e ruptura de alvéolos (“dimples”). No interior da amostra, submetida a um estado triaxial de tensões, é observada a ocorrência de fratura intergranular.

Nas amostras nitretadas, o mesmo fenômeno foi observado, com exceção da região correspondente à camada de compostos, que apresentou fratura por clivagem. A Figura 5.15 mostra o detalhe da clivagem na camada de compostos, fratura dúctil na superfície e fratura intergranular no interior, para a amostra sinterizada por plasma sem enriquecimento superficial e nitretada (SPN540).

A região logo abaixo da camada de compostos apresenta alvéolos característicos, porém pode-se notar a presença de algumas “impurezas” no interior destas cavidades. Neste caso, é possível que a nucleação das microcavidades tenha ocorrido em torno dos precipitados de nitretos presente nesta região (Figuras 5.1 e 5.2). As amostras sinterizadas em forno e posteriormente nitretadas (SFN540) apresentam característica similar àquela mostrada na Figura 5.15, com exceção do mecanismo de fratura apresentado no centro da amostra. Tal característica, como era de se esperar, é idêntica à estrutura no centro da amostra sinterizada ao forno (SFSN), ou seja, caracterizada pela presença de alvéolos (“dimples”).

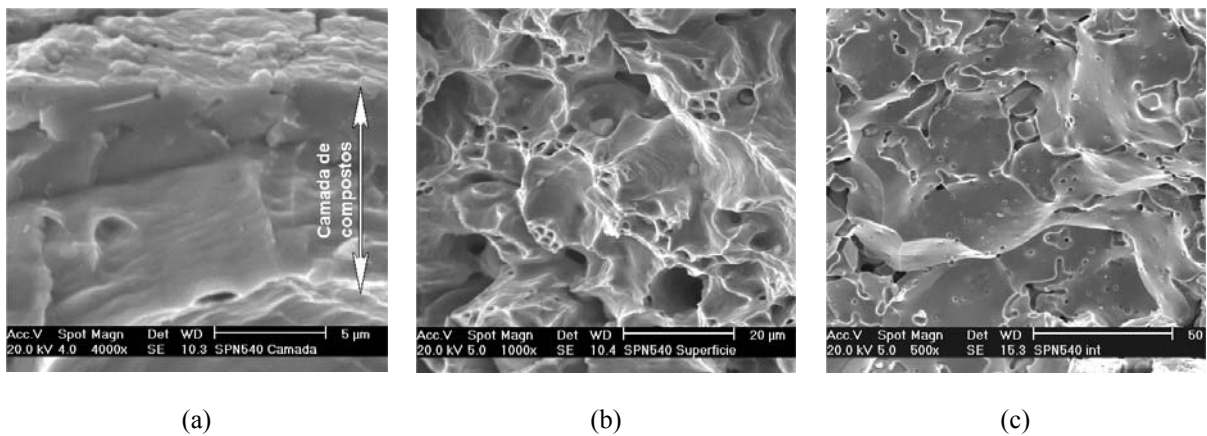


Figura 5.15 – Detalhe da fratura na camada de compostos (a) morfologia da fratura na superfície, logo abaixo da camada de compostos (b) e morfologia da fratura no centro da amostra (c).

As amostras sinterizadas em plasma com enriquecimento superficial de cromo apresentaram, contraditoriamente, uma morfologia na região da fratura distinta daquela sinterizada ao plasma sem enriquecimento. Conforme mostrado na Figura 5.16, a amostra apresenta, tanto na superfície como no centro, uma estrutura de alvéolos, indicando que a fratura foi fundamentalmente por deformação plástica e não por fratura intergranular, como era de se esperar.

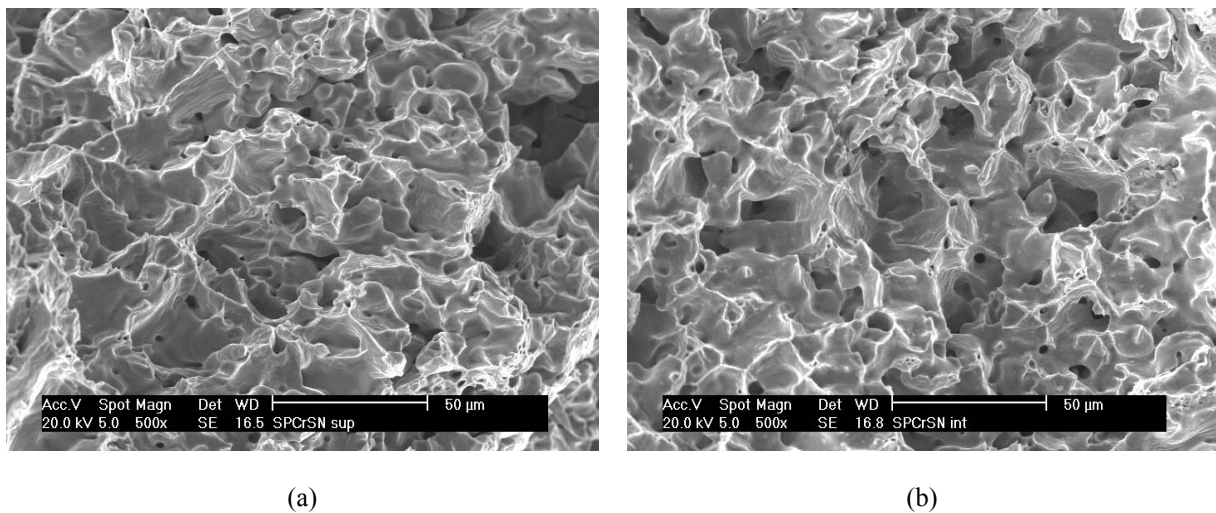


Figura 5.16 – Fractografias da amostra sinterizada por plasma com enriquecimento superficial de cromo não nitretada (SPCRSN) evidenciando a região próxima à superfície (a) e no centro (b) da amostra.

É conveniente mencionar neste momento que todas as cinco amostras sinterizadas por plasma sem enriquecimento, submetidas ao ensaio de flexão apresentaram fratura intergranular na região central da mesma e todas as cinco amostras sinterizadas com

enriquecimento superficial de cromo apresentaram fratura dúctil na região citada, conforme Figura 5.16b. Assim, para fins de análise de resultados, se reduz em muito a probabilidade deste fenômeno ser decorrente de uma aleatoriedade na resposta das amostras ao ensaio de flexão.

A amostra sinterizada com enriquecimento superficial de cromo não nitretada (SPCRSN) apresenta grãos com dimensões da ordem de grandeza das amostras sinterizadas por plasma sem enriquecimento. O processamento por plasma foi realizado em condições muito similares de descarga elétrica, sendo que as únicas diferenças significativas no processamento foram a utilização de cátodo de aço inoxidável (ABNT 430) e a conseqüente introdução de cromo na superfície da amostra (a uma profundidade de até 30 μm). Neste caso, a suposição de que o crescimento dos grãos tenha levado ao aumento da concentração de impurezas nos contornos e conseqüente fragilização dos mesmos parece perder força. Uma modificação superficial não deveria influenciar no comportamento mecânico do material a uma distância relativamente grande, como é o caso da região enriquecida em relação ao centro da amostra. No entanto, este resultado não atenua a suposição que o elemento fragilizador poderia ter sido proveniente da atmosfera do plasma, no caso o hidrogênio, porém não elucida os fatos. A utilização do cátodo de aço inoxidável e/ou a presença da região enriquecida com cromo poderia estar afetando de alguma forma a atmosfera em torno da amostra ou a suposta introdução de hidrogênio no interior da mesma.

Porém, acredita-se que o fato de se ter sinterizado a amostra com enriquecimento superficial de cromo não tenha levado à eliminação total da fragilização dos contornos de grão. Isto porque foi verificada a presença de fratura intergranular na região central das amostras enriquecidas com cromo e nitretadas (Figura 5.17c e 5.17f). A amostra nitretada à temperatura mais baixa (450°C) apresentou uma estrutura mista, onde algumas “ilhas” com regiões tendo fratura intergranular se encontravam em meio às regiões que apresentavam fratura dúctil (“dimples”), conforme a Figura 5.17c. Na amostra nitretada em temperatura mais elevada (540°C), foi verificada somente a presença de fratura intergranular na região central (Figura 5.17f). Além disso, ambas as amostras apresentaram característica de fraturas semelhantes na superfície quando comparadas às amostras sinterizadas sem enriquecimento e nitretadas (Figura 5.15). Na região significativamente endurecida, que corresponde a espessura da camada de compostos, nota-se fratura por clivagem (Figuras 5.17a e 5.17d) e na região imediatamente abaixo desta camada, pode-se notar a formação alvéolos caracterizando a fratura dúctil (Figuras 5.17b e 5.17e).

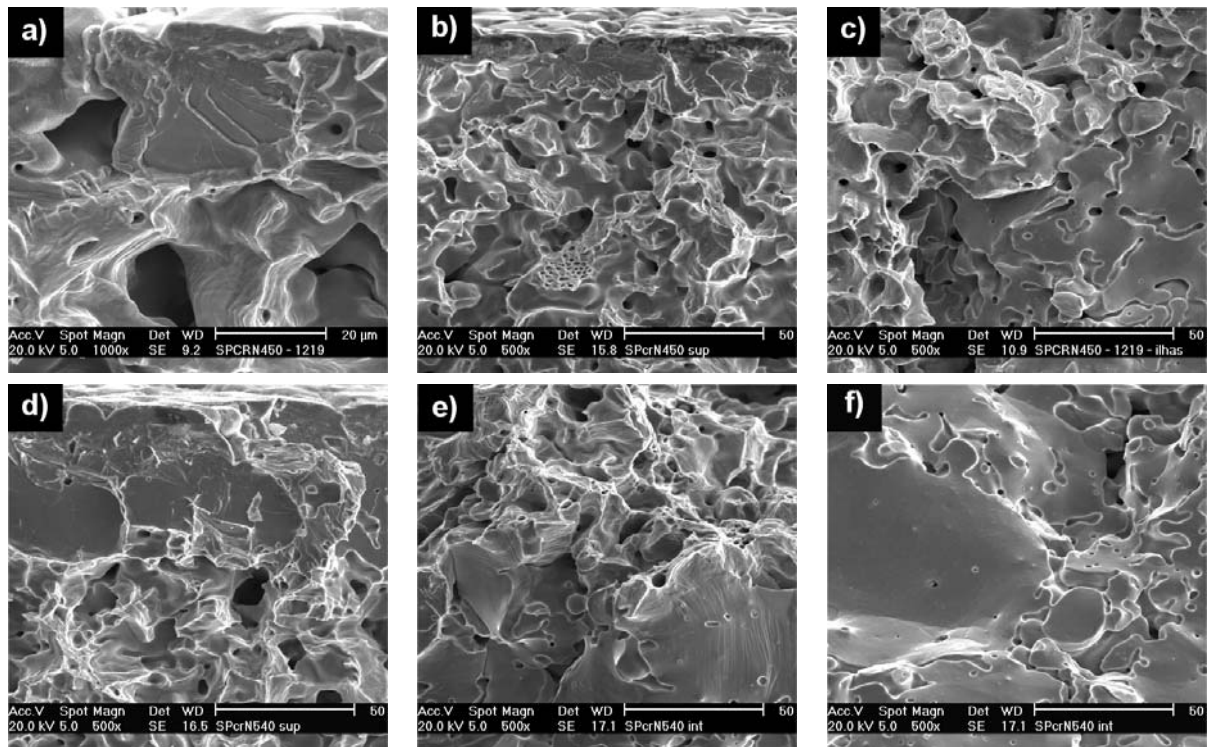


Figura 5.17 – Fractografias das amostras sinterizadas por plasma com enriquecimento superficial de cromo e nitretadas em diferentes temperaturas. SPCR450 – (a) Superfície, (b) região logo abaixo da camada de compostos e (c) região central. SPCR540 – (d) Superfície e (e) região logo abaixo da camada de compostos e (f) região central.

Na Tabela 5.2 são resumidos os resultados obtidos com os ensaios de flexão.

Tabela 5.2 – Resumo dos resultados obtidos com os ensaios de flexão.

Amostra	LE	LR	δ	δ_T	Fractografia na superfície	Fractografia na região central
SFSN	–	–	–	–	Alvéolos	Alvéolos
SFN540	≈	≈ ↓	↓	↓	Clivagem e alvéolos	Alvéolos
SPSN	↓↓	↓	↓	≈ ↓	Alvéolos	Intergranular
SPN540	≈ ↓	≈ ↓	↓	↓	Clivagem e alvéolos	Intergranular
SPCRSN	↓↓	≈	↑	↑	Alvéolos	Alvéolos
SPCRN450	↓↓	↓	↓	↓	Clivagem e alvéolos	Intergranular e alvéolos
SPCRN540	↓↓	↓	↓↓	↓↓	Clivagem e alvéolos	Intergranular

–	Valor de referência	≈	Aproximadamente igual à referência
≈ ↓	Levemente inferior à referência	↓	Inferior à referência
↓↓	Muito inferior à referência	↑	Superior à referência

Esta tabela mostra a evolução relativa à amostra SFSN do limite de escoamento à flexão (LE), limite de ruptura à flexão (LR), curso total do punção para o aparecimento da

trinca (δ), variação da largura da amostra na superfície solicitada à tração (δ_T). Ainda, na mesma tabela são mostrados os tipos de fratura verificados na superfície e na região central da amostras. Desta forma, pode-se relacionar os tipos de fratura na superfície e na região central com os valores de curso total do punção para a fratura (δ) e variação da largura da amostra na região submetida à tração (δ_T). Conforme já mencionado, o parâmetro δ fornece uma idéia da ductilidade do material como um todo até a fratura do material enquanto que δ_T indica a ductilidade na região superficial. No caso de ferro puro sinterizado em forno, a amostra apresenta fratura dúctil na superfície e na região central. Como era de se esperar, a nitretação deste material induziu a redução da ductilidade na superfície δ_T . Como a amostra foi também nitretada nas regiões laterais, o endurecimento superficial influenciou na capacidade da amostra se deformar como um todo, levando a redução dos valores de δ . Nas amostras sinterizadas por plasma sem enriquecimento superficial, o fato de se ter fratura dúctil na superfície e intergranular na região central da amostra está de acordo com os valores relativos de δ_T e δ , sendo que o primeiro apresentou somente uma leve redução e o segundo uma redução significativa, em virtude do tipo de fratura apresentado (sem deformação plástica). A amostra nitretada apresentou valores relativos similares aos da amostra sinterizada em forno e nitretada. A amostra sinterizada por plasma com enriquecimento de cromo não apresentou redução relativa dos valores δ_T e δ , em pleno acordo com os tipos de fratura mostrados na Figura 5.16. O fato destes valores terem apresentado um acréscimo significativo leva a supor que a capacidade do material de sofrer deformação plástica tenha sido aumentada. No entanto, não foi possível atribuir este efeito a nenhuma das variáveis de processamento utilizada. Quando este material é submetido à nitretação em alta temperatura (SPCRN540), a dureza e a profundidade da região endurecida são maiores do que das amostras SFN540 e SPN540, conforme o perfil de microdureza mostrado na Figura 5.5. Este fato leva à redução da capacidade de deformação da superfície (redução de δ_T). A presença de fratura intergranular na região central, aliada ao efeito da nitretação na região lateral da amostra, produz significativa redução de ductilidade na região central do material (δ). A amostra enriquecida com cromo e nitretada a temperaturas mais baixas 450°C, apresenta profundidade da região significativamente endurecida num valor intermediário com relação às amostras SPN540 e SPCRN540 (Figura 5.5). Logo, como esperado, a capacidade de deformação na superfície apresentou um valor intermediário de δ_T com relação à amostra SPN540 e SPCRN540. Além disso, como no centro da amostra foi observada uma característica mista do mecanismo de fratura (ilhas de fratura intergranular em meio aos “dimples”), seria razoável supor que o valor de (δ) fosse maior que da amostra SPN540 que apresentou somente fratura intergranular

na região central. Esta característica é confirmada observando-se a Figura 5.9.

Estes resultados mostram a complexidade dos mecanismos envolvidos, sendo muitos deles, ainda não explicados, necessitando assim de um estudo mais aprofundado. Acredita-se que o hidrogênio presente na descarga desempenhe um papel importante no comportamento mecânico dos materiais sinterizados por plasma. Como o aprofundamento da análise do comportamento mecânico destas amostras não faz parte dos objetivos desta pesquisa, é deixado este estudo como sugestão para trabalhos futuros.

5.3 RESISTÊNCIA AO DESGASTE DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS E NITRETADAS

As amostras sinterizadas com e sem enriquecimento de cromo, assim como as posteriormente nitretadas foram submetidas a ensaios de desgaste. A configuração adotada foi a bloco contra disco, sendo o bloco a amostra a ser testada (com as mesmas dimensões das amostras de flexão). As características do ensaio são apresentadas no Capítulo 3, seção 3.4.2.

O objetivo dos ensaios é avaliar o aumento da resistência ao desgaste produzido pelo efeito do endurecimento da superfície das amostras sinterizadas com enriquecimento superficial de cromo e posteriormente nitretadas. Como este é um parâmetro que depende do sistema é interessante obter também os resultados das amostras não nitretadas, assim como daquelas nitretadas sem enriquecimento superficial utilizando-se o mesmo tipo de ensaio e em condições similares, no intuito de se utilizar, dentro do possível, o mesmo sistema tribológico.

Assim, as amostras somente sinterizadas foram submetidas aos ensaios nas condições mostradas na Tabela 3.4, variando-se somente o carregamento normal aplicado sobre a amostra. Os resultados são apresentados na Figura 5.18.

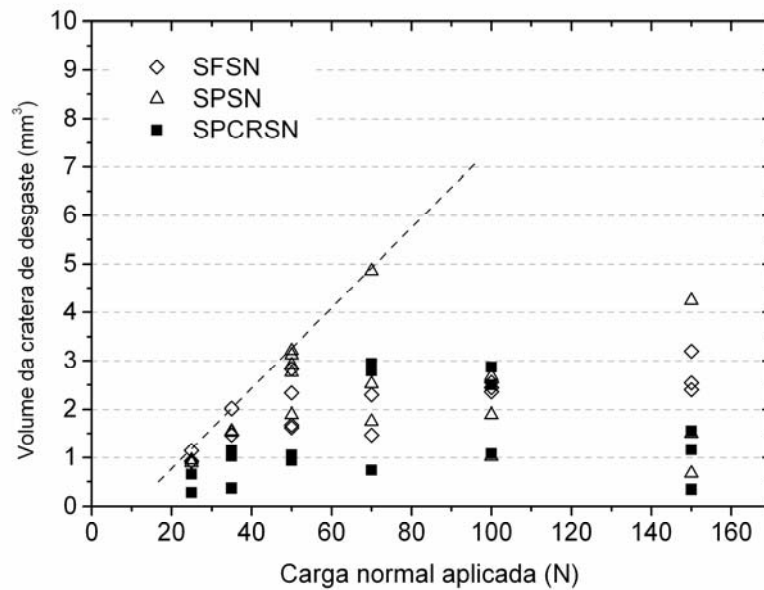


Figura 5.18 – Perda de massa das amostras somente sinterizadas na configuração bloco contra disco para diferentes cargas aplicadas.

Observando a Figura 5.18 pode-se notar, primeiramente, uma significativa dispersão nos resultados. Considerando tal dispersão, pode-se dizer que, a princípio, as amostras apresentam comportamento equivalente nos três casos: SFSN, SPSN e SPCRSN. Porém, a amostra sinterizada com enriquecimento de Cr possui uma tendência em apresentar valores menores do volume da cratera de desgaste, principalmente para cargas normais inferiores a 50 N. Este comportamento é atribuído à maior dureza na camada superficial devido à presença de Cr em solução sólida (Tabela 5.1). Quando a carga aplicada é relativamente baixa, a dureza da superfície parece influir, no sentido de diminuir a taxa de desgaste. Porém, quando a carga aplicada é maior, a influência desta região endurecida parece perder importância.

A identificação do principal mecanismo de desgaste atuante não pode ser obtida diretamente dos parâmetros de ensaio. Logo, somente uma análise dos componentes após o teste pode fornecer um indicativo neste sentido. Devido à relativa baixa dureza da amostra e a semelhança química dos corpos envolvidos no contato, seria razoável supor que o mecanismo de desgaste fosse preponderantemente adesivo. Alguns autores observaram, para este tipo de material, a predominância do mecanismo conhecido como “delaminação” (desgaste adesivo) [92], [94], [97], sendo este sucintamente explanado na seção 2.5. Como resultado deste mecanismo de desgaste, tem-se a formação de fragmentos metálicos em forma de “lâminas”. A Figura 5.19 mostra a imagem de fragmentos de desgaste recolhidos do ensaio realizado a 50 N e a respectiva análise química EDX da superfície das partículas.

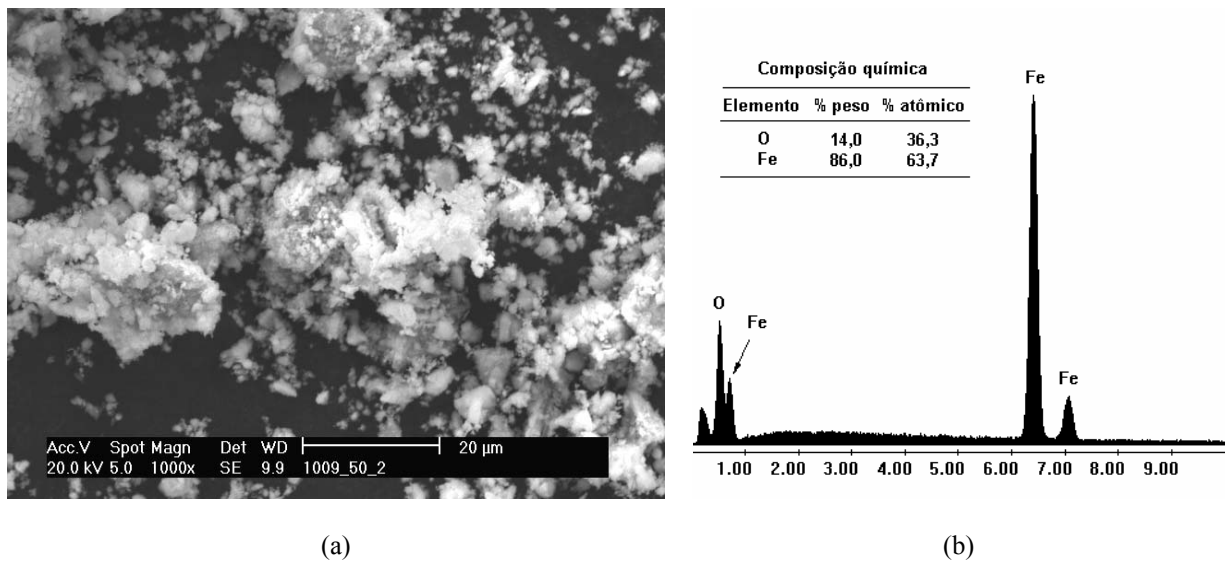


Figura 5.19 – Imagem obtida no MEV dos fragmentos de desgaste da amostra SFSN submetida ao ensaio de desgaste com carga normal de 50 N (a) e análise química EDX da superfície das partículas (b).

Observando a Figura 5.19a não é possível notar a presença de fragmentos em forma de “lâminas” como resultado do mecanismo de desgaste sugerido (delaminação). Além disso, sua composição química fornece indícios de que grande parte destes fragmentos seja composta por óxidos de ferro. Acredita-se que o mecanismo de formação dos fragmentos é um pouco mais elaborado do que previsto na seção 2.5. Como a porosidade desempenha um papel importante no aprisionamento dos fragmentos de desgaste, é possível que grande parte dos fragmentos gerados pelo mecanismo de delaminação, permaneça na região de contato por algumas revoluções do contra-corpo. Além da porosidade, a configuração bloco contra disco parece favorecer ainda mais a manutenção destes fragmentos na região de contato. Os fragmentos metálicos são cominuídos mecanicamente pela ação da pressão de contato entre o corpo e contra-corpo. Nesta região, as partículas cominuídas são rapidamente oxidadas, ainda que em baixas temperaturas, devido principalmente à forte deformação plástica dos mesmos [92]. Estas partículas oxidadas podem deixar o sistema, (Figura 5.19a) ou formar um aglomerado de partículas metálicas e partículas oxidadas. Este aglomerado pode crescer até uma espessura crítica ocorrendo, então sua fragmentação. O aglomerado fragmentado pode deixar o sistema ou ser transferido ao contra-corpo. Caso este aglomerado de partículas fragmentadas permaneça sobre a amostra, na região de contato o mesmo atuará no sentido de proteger a amostra, reduzindo a taxa de desgaste. Caso ocorra a transferência deste aglomerado para o contra-corpo, o mesmo atuará como partícula abrasiva tendendo a aumentar a taxa de desgaste.

Assim, com relação à dispersão dos valores apresentados na Figura 5.18, supõe-se que durante o ensaio exista uma flutuação do mecanismo de desgaste atuante. A variação entre um mecanismo de desgaste severo e moderado durante o ensaio pode, ao fim do processo, fornecer um valor total do volume da cratera formada muito diferente para amostras submetidas a condições similares. Na tentativa de se identificar estes mecanismos atuantes, foram analisadas particularmente duas amostras que apresentem comportamentos antagônicos sob condições, a princípio idênticas. Escolheu-se o caso das amostras testadas a 70 N, onde uma delas apresentou 4,3 mm³ de volume da cratera de desgaste e outro caso onde este volume foi igual a 1,5 mm³. A imagem da cratera de desgaste de ambas as amostras é mostrado na Figura 5.20.

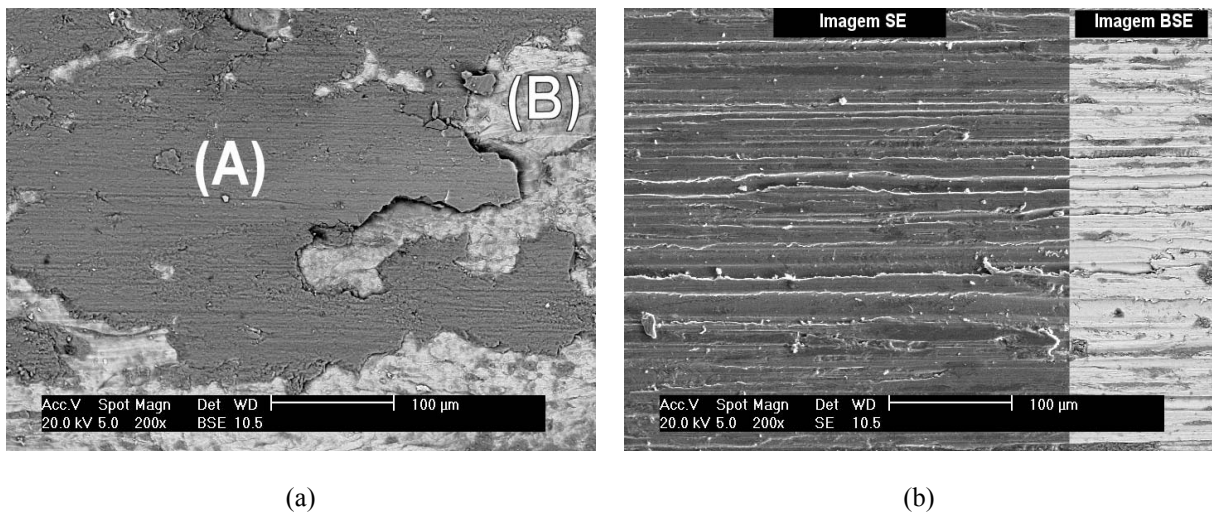


Figura 5.20 – Imagem da cratera de desgaste das amostras que apresentaram, relativamente, desgaste moderado (a) e desgaste severo (b). A imagem (b) é uma montagem de imagens obtidas com detector de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE).

Os fragmentos cominuídos, oxidados, com dureza relativamente alta, podem atuar como partículas abrasivas, produzindo elevada taxa de remoção de material, através dos mecanismos de microcorte, microsulcamento e microfadiga (Figura 2.19). No caso das partículas permanecerem aprisionadas, existe a possibilidade do favorecimento da transição de desgaste severo para desgaste moderado nos aços, pois se tem a formação de uma camada protetora de óxidos [118], [119], [120], que evita o contato metal-metal reduzindo a taxa de remoção de material. No caso de deslizamento a seco com configuração bloco contra disco, esta camada protetora pode se formar numa região localizada. Neste caso, além do efeito protetor da camada de partículas oxidadas aglomeradas, o contato ocorre somente na região em que foi formada a camada, fazendo com que o desgaste da amostra seja diminuído.

Na amostra que apresentou valor de desgaste relativamente baixo (Figura 5.20a), é

possível notar a presença de uma região com tonalidade cinza escuro identificada com (A). Foi realizada a análise química pontual (EDX) nesta região e nas regiões mais claras. O teor de oxigênio nesta região é de 20,5 % em peso (47,4% atômico) enquanto que na região mais clara (B) não foi detectada a presença de oxigênio, sugerindo então que esta região cinza escuro se trate de um aglomerado de partículas cominuídas e oxidadas, conforme mencionado anteriormente. Presume-se que a amostra estivesse submetida à situação onde a presença desta camada de partículas aglomeradas protegesse a mesma de um desgaste severo. A amostra que apresentou elevada taxa de desgaste possui na sua superfície sulcos na direção de deslizamento do material (Figura 5.20b). Estes sulcos foram formados provavelmente devido à transferência dos aglomerados presentes sobre a amostra na região de contato, ao contra-corpo (Figura 5.21a e 5.21b). A Figura 5.21b, obtida com detector de elétrons retroespalhados, evidencia regiões cinza escuro e cinza claro. Como no caso anterior, este contraste é obtido em função dos elementos químicos que compõe as distintas regiões. A região cinza escuro é caracterizada por um elevado teor de oxigênio, enquanto que na região cinza claro predomina os elementos metálicos que compõe o material do contra-corpo. Os sulcos formados na amostra que sofreu maior taxa de remoção de material (Figura 5.20b) sugerem desgaste abrasivo causado pelos aglomerados transferidos ao contra-corpo.

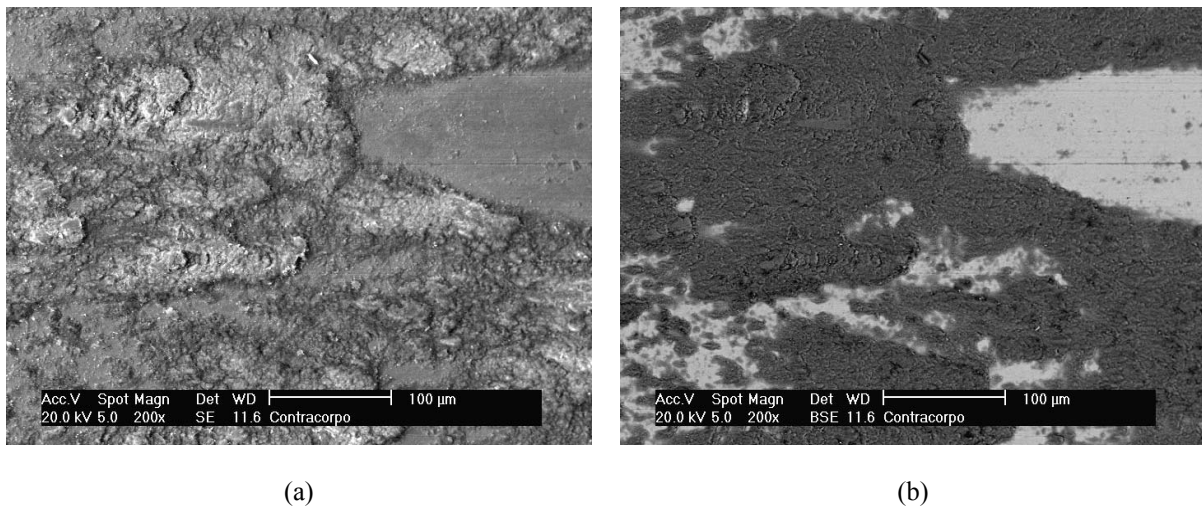


Figura 5.21 – Imagem da superfície do contra-corpo obtida em MEV com detector de (a) elétrons secundários (SE) e (b) elétrons retroespalhados (BSE), evidenciando o material transferido, composto principalmente de partículas oxidadas.

No entanto, estas evidências fornecem somente o estado apresentado pela amostra ao fim do ensaio, logo, não é possível dizer ao certo qual mecanismo de desgaste predominou em cada caso.

A análise de difração de raios X dos fragmentos de desgaste pode dar uma

indicação dos mecanismos atuantes. Caso tenha ocorrido desgaste abrasivo é presumido que os fragmentos sejam predominantemente metálicos, pois como a taxa de remoção é relativamente alta, supõe-se que os mesmos tenham apresentado menor grau de oxidação. A Figura 5.22 mostra os espectros de difração de raios X dos fragmentos das amostras testadas.

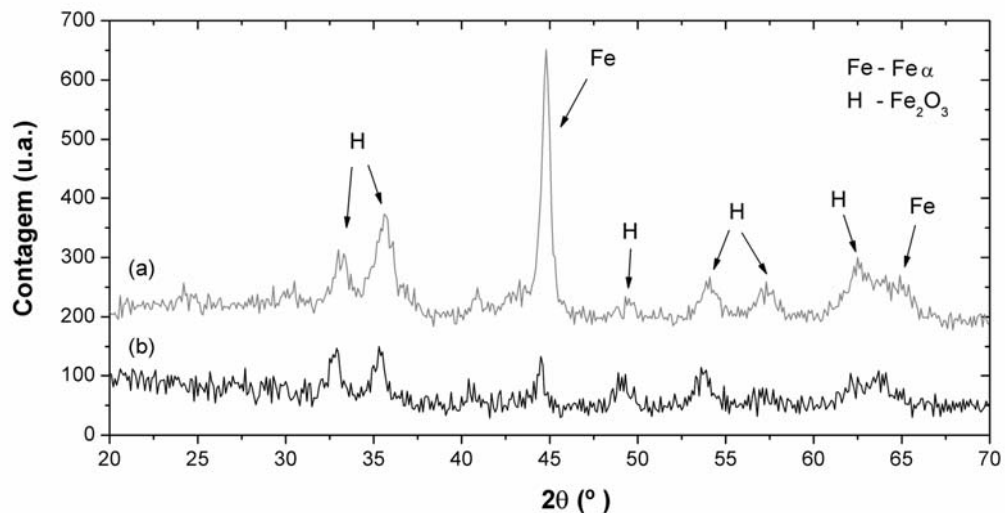


Figura 5.22 – Espectros de difração de raios X dos fragmentos da amostra que apresentou elevado (a) e baixo (b) valor de desgaste relativo.

Os espectros de difração de raios X mostram que a amostra que apresentou elevada taxa de remoção relativa de material possui, proporcionalmente, maior fração de ferrita que a outra amostra. Logo, segundo as suposições apresentadas, pode-se dizer que a maior taxa de remoção de material da referida amostra tenha sido causado em decorrência do mecanismo de desgaste abrasivo. A redução da taxa de desgaste pode ser também atribuída à formação de uma camada protetora formada de aglomerado de partículas metálicas e partículas oxidadas, provenientes da cominuição dos fragmentos de desgaste, que previne o contato direto metal-metal. Assim, a elevada dispersão apresentada na Figura 5.18 pode ser atribuída ao favorecimento de algum destes mecanismos de desgaste. É provável que o modo como ocorra este favorecimento seja função de uma, ou mais variáveis do sistema não controladas durante o ensaio, possivelmente a umidade do ar ou o paralelismo das superfícies em contato.

As Figuras 5.23a e 5.23b mostram as micrografias da seção transversal das amostras (paralela à direção de deslizamento) com elevada e com baixa taxa de remoção de material, respectivamente. Pode-se notar que na amostra que sofreu desgaste moderado existe a presença do efeito da deformação plástica subsuperficial, fazendo com que os microconstituintes presentes nesta região (poros, contornos de grãos, inclusões, entre outros), sejam orientados no sentido do deslizamento. Este efeito evidencia ainda a presença de

contato adesivo, reafirmando a ocorrência de delaminação como parte do mecanismo total de remoção. No caso da amostra que apresentou o desgaste severo, a presença desta região deformada plasticamente não é tão evidente. Este efeito ocorre devido à elevada taxa de remoção de material, eliminando rapidamente a parte deformada pelas forças adesivas na região de contato.

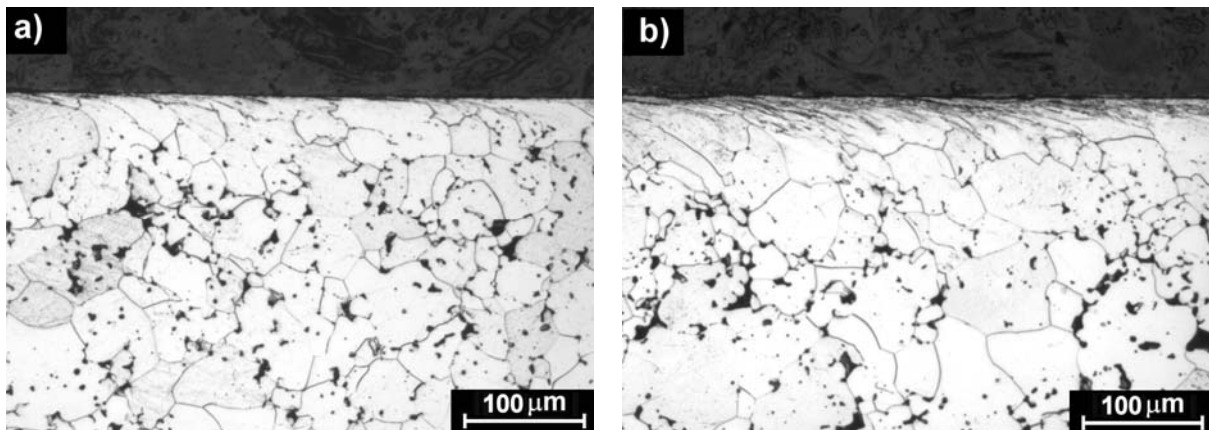


Figura 5.23 – Micrografias evidenciando a região próxima à cratera de desgaste das amostras com elevado (a) e baixo (b) valores da taxa de remoção de material.

Os valores de microdureza abaixo da cratera de desgaste, apresentados na Figura 5.24, ratificam esta suposição. Para a amostra que sofreu maior deformação plástica tem-se consequentemente maior endurecimento por deformação.

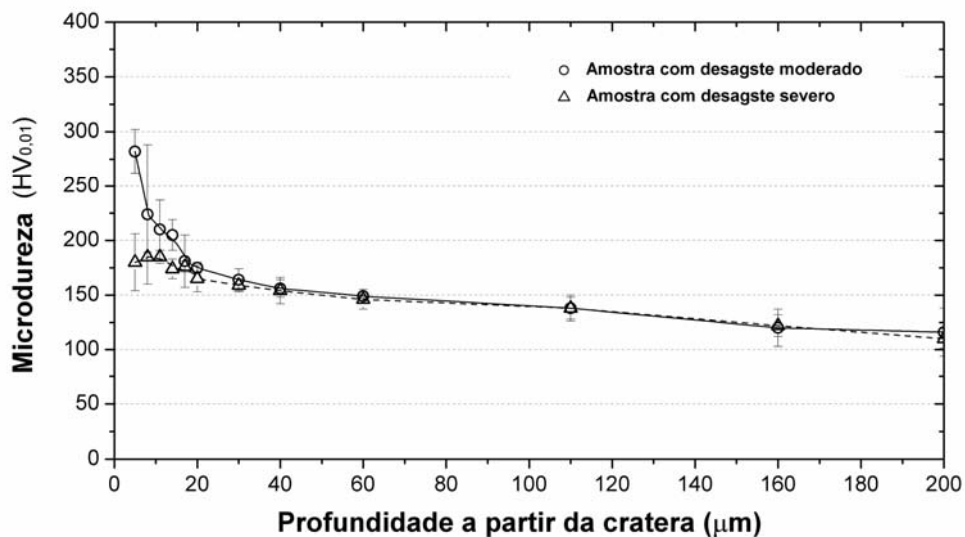


Figura 5.24 – Perfil de microdureza próximo à cratera de desgaste nas amostras que apresentaram desgaste severo e moderado, com força normal aplicada de 50 N.

O perfil de microdureza da Figura 5.24 apresenta ainda outro resultado relevante. O endurecimento por deformação plástica causado pelas forças adesivas parece alcançar uma profundidade de aproximadamente 20 μm abaixo da cratera de desgaste. Como os valores de microdureza da matriz original são da ordem de grandeza de 90 $\text{HV}_{0,02/10}$ é possível notar um endurecimento da matriz a profundidades entre 20 e 200 μm . Este endurecimento parece ser idêntico para ambas as amostras. Este efeito é atribuído ao endurecimento por deformação causado pela força normal aplicada, que é idêntica para ambos os casos.

Para as amostras sinterizadas e posteriormente nitretadas foram suficientes 3 condições para realizar a caracterização do comportamento ao deslizamento a seco. As condições de ensaio são apresentadas na Tabela 3.4. A Figura 5.25 mostra os valores do volume da cratera de desgaste e da variação de massa das mesmas na condição de carga aplicada igual a 25 N.

Em algumas situações, a Figura 5.25a apresenta valores de volume da cratera de desgaste negativo (principalmente a 25 N). Neste caso a cratera de desgaste não foi formada efetivamente, porém, uma região onde fragmentos de desgaste provenientes do contra-corpo foram cominuídos e aglomerados na região de contato. No contra-corpo tem-se maior desgaste devido à relativa elevada dureza da superfície da amostra (Figura 5.5). Este efeito é comprovado observando a variação de massa da amostra (Figura 5.25b), onde se pode observar que todas as amostras apresentaram ganho de massa após o ensaio com carga normal de 25 N.

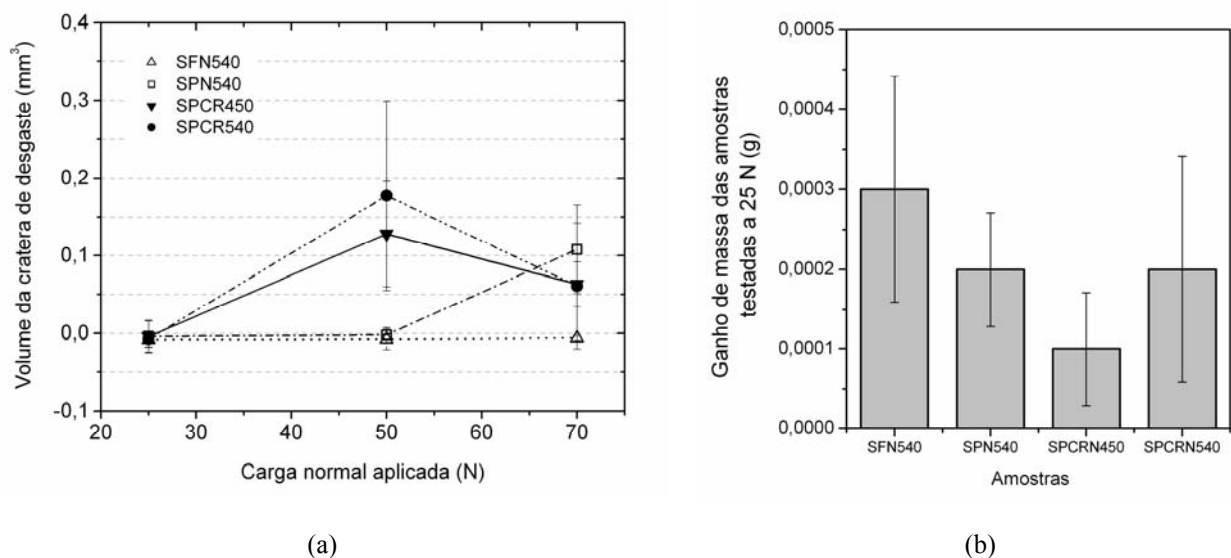


Figura 5.25 – Volume da cratera de desgaste das amostras sinterizadas e nitretadas (a) e variação de massa das mesmas com força normal aplicada de 25 N(b).

Com base nos dados da Figura 5.25 é possível supor que as amostras sinterizadas sem enriquecimento superficial de cromo e posteriormente nitretadas apresentaram comportamentos melhores ao deslizamento a seco que as amostras sinterizadas com enriquecimento superficial.

No entanto, observando a seção transversal das amostras nitretadas por plasma, testadas com carga normal de 25 N, é possível notar uma característica distinta de comportamento entre as amostras sinterizadas com e sem enriquecimento superficial de cromo (Figura 5.26).

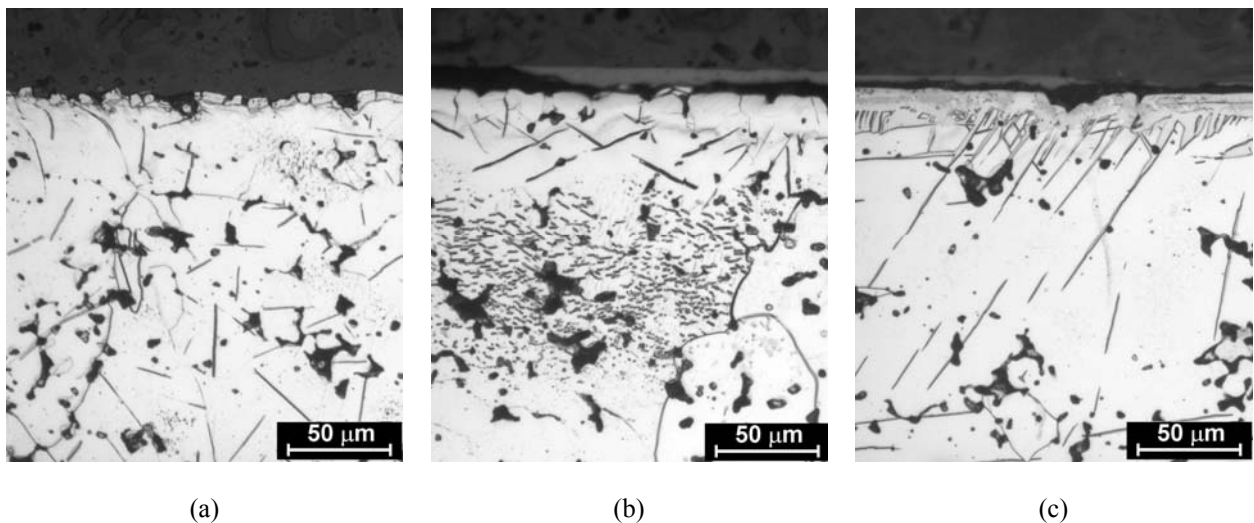


Figura 5.26 – Micrografia das amostras seccionadas transversalmente, na direção de deslizamento, da amostra SFN540 (a), SPCRN450 (b) e SPCRN540 (c) testadas com carga normal de 25N.

Na amostra sinterizada sem enriquecimento superficial e nitretada, quando submetida ao deslizamento a seco com carga aplicada igual a 25 N, não ocorreu, aparentemente perda de massa, nem mesmo apresentou aparecimento de uma cratera de desgaste (Figura 5.25). No entanto, na Figura 5.26^a, é possível notar a presença de algumas trincas na camada de compostos além de regiões de onde a mesma foi removida. Logo, a amostra apresentou algum tipo de dano superficial devido ao ensaio de desgaste. A amostra SPN540 apresentou comportamento idêntico à amostra SFN540. No caso da amostra sinterizada com enriquecimento de cromo e nitretada a 450°C (Figura 5.26b) é possível notar que a camada de compostos não foi removida, porém a mesma apresenta uma série de fissuras transversais. A presença das trincas observadas na camada de compostos das amostras SFN540 e SPCRN450 são causadas pelo efeito combinado do carregamento normal e das forças adesivas presentes na superfície. A magnitude da região significativamente endurecida

pela nitretação não é suficiente para suportar tal combinação de cargas causando a deformação plástica do substrato, levando ao aparecimento de tensões trativas na camada de compostos e conseqüentemente à formação de fissuras transversais. No caso da amostra SPCRN540, que possui região significativamente endurecida relativamente maior, não se observa a presença destas fissuras transversais. Pode-se dizer então que, neste caso, o substrato foi capaz de resistir o carregamento aplicado.

Com a aplicação de cargas mais elevadas, 50 N, as amostras sinterizadas sem enriquecimento superficial apresentaram comportamento similar às mesmas amostras testadas com 25 N. Neste caso a camada de compostos apresentou fissuras devido à deformação plástica do substrato e em decorrência das forças adesivas, nas partes da camada fragmentada ocorreu certo grau de rotação, conforme mostrado na Figura 5.27a. A superfície com esta característica favorece o aprisionamento de fragmentos de desgaste, induzindo, eventualmente, à formação de uma camada protetora de partículas oxidadas. Esta camada de óxido previne de certa forma, uma maior danificação da superfície. Já no caso da amostra sinterizada com enriquecimento superficial e posteriormente nitretada, a camada de compostos foi totalmente removida (Figura 5.27b).

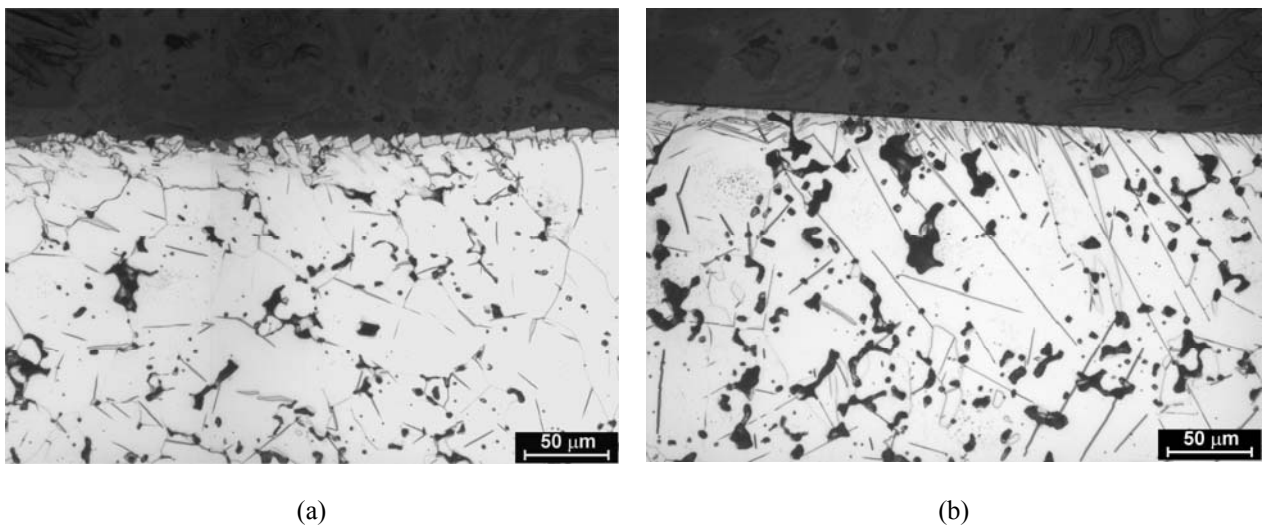


Figura 5.27 – Micrografia das amostras seccionadas transversalmente, na direção de deslizamento, da amostra SFN540 (a) e SPCRN540 (c) testadas com carga normal de 50 N.

Devido ao elevado valor de dureza na superfície e à característica do perfil de microdureza (redução abrupta de dureza), se tem elevada fragilidade da camada superficial e menor capacidade de suportar deformações plásticas no substrato. Assim, a fragmentação da camada de compostos ocorre com maior facilidade do que no caso das amostras sinterizadas sem cromo. Estes fragmentos, presentes na região de contato, provavelmente atuam como

partículas abrasivas, aumentando significativamente a taxa de remoção de material enquanto presentes. Por este motivo, as amostras sinterizadas com enriquecimento superficial apresentam cratera de desgaste maior que as amostras sinterizadas sem enriquecimento superficial para cargas aplicadas iguais a 50 N.

Nos ensaios com 70 N foram observadas características muito similares às apresentadas com valores de carga normal igual a 50 N. A única exceção foi o caso da amostra SPN540. Quando a amostra é nitretada, devido à maior taxa de difusão nos contornos de grãos, a amostra tende a apresentar, próximo à superfície, um prolongamento da camada de compostos nos contornos de grãos. Como as amostras sinterizadas por plasma apresentam grãos grandes a quantidade destes prolongamentos da camada de compostos é menor que na amostra sinterizada em forno. Acredita-se que esta maior quantidade de prolongamentos auxilie na manutenção da camada de compostos (ainda que parcialmente fragmentada). Assim, a amostra SPN540 resiste menos quando submetida à carga normal de 70 N, pois, provavelmente, a camada de compostos tenha sido totalmente removida, fazendo com que ocorresse a remoção de material do substrato.

Observando o comportamento de resistência ao desgaste das amostras somente sinterizadas e das sinterizadas e nitretadas, pode-se dizer que o tratamento de nitretação de uma maneira geral, aumentou a resistência ao desgaste dos componentes sinterizados. Neste caso, a remoção de material foi aproximadamente uma ordem de grandeza menor do que as amostras somente sinterizadas. Se for utilizado como critério de seleção, a resistência do material à perda de massa, a amostra sinterizada sem enriquecimento superficial sinterizada em forno e nitretada por plasma apresentou o melhor comportamento. No entanto, se o critério utilizado for a integridade da região superficial o mesmo não pode ser afirmado, nem mesmo quando utilizadas cargas normais relativamente baixas. Neste caso, a condição que apresentou o melhor comportamento foi a amostra sinterizada com enriquecimento superficial de cromo e nitretada a 540°C. Quando utilizados carregamentos normais relativamente baixos (25 N), esta amostra não apresentou modificação na integridade da camada de compostos após o ensaio. Com base em aplicações o critério utilizado seria a integridade da camada de compostos, pois espera-se que o componente suporte os esforços submetidos. A perda desta integridade implicaria no fim de vida útil do componente.

A Tabela 5.3 apresenta os resultados resumidos dos ensaios de desgaste das amostras somente sinterizadas e das sinterizadas e nitretadas.

Tabela 5.3 – Resumo dos resultados obtidos com os ensaios de desgaste.

Amostra	Taxa de desgaste específico, W (mm ³ mm ⁻¹ N ⁻¹)	Coefficiente de atrito, μ (a 50 N)	Mecanismo(s) de desgaste
SFSN	1,9.10 ⁻⁸ a 1,1.10 ⁻⁷	0,60 a 0,75	Desgaste adesivo, oxidação dos fragmentos e posterior desgaste abrasivo com eventual oxidação localizada.
SPSN	2,6.10 ⁻⁸ a 1,6.10 ⁻⁷	0,60 a 0,75	Desgaste adesivo, oxidação dos fragmentos e posterior desgaste abrasivo com eventual oxidação localizada.
SPCRSN	1,3.10 ⁻⁸ a 9,3.10 ⁻⁸	0,60 a 0,70	Desgaste adesivo, oxidação dos fragmentos e posterior desgaste abrasivo com eventual oxidação localizada.
SFN540	–	0,70 a 0,85	Deformação plástica do substrato, aparecimento de fissuras e posterior danificação da camada de difusão.
SPN540	0 a 2,73.10 ⁻⁹	0,70 a 0,85	Deformação plástica do substrato, aparecimento de fissuras, posterior danificação e eventual remoção da camada de difusão.
SPCRN450	0 a 4,5.10 ⁻⁹	0,70 a 0,80	Deformação plástica do substrato, aparecimento de fissuras e eventual fragmentação da camada de compostos provocando desgaste abrasivo.
SPCRN540	0 a 6,26.10 ⁻⁹	0,70 a 0,80	Eventual deformação plástica do substrato, aparecimento de fissuras transversais e fragmentação da camada de compostos provocando desgaste abrasivo.

Os valores de taxa de desgaste específico W (volume removido dividido pela distância percorrida e pela carga aplicada), foram obtidos como uma média dos valores máximos e mínimos apresentados. Para as amostras somente sinterizadas, estes valores estão dentro da faixa apresentada pela literatura [92]. Novamente, se pode enfatizar o efeito da nitretação no aumento da resistência ao desgaste dos materiais sinterizados, onde a taxa de desgaste específico foi cerca de uma ordem de grandeza menor. Porém, cabe ressaltar que estes valores se referem à distância percorrida de 565 m. A taxa de desgaste final das amostras nitretadas depende da distância percorrida para que a camada seja penetrada e da distância total do ensaio. Caso a camada se fragmentasse a uma distância equivalente a 10% da distância total seria razoável esperar uma taxa de desgaste próximo àquela apresentada para a amostra não nitretada.

O coeficiente de atrito entre a amostra e o disco também foi apresentado. Devido às limitações do equipamento e da dispersão observada, foram mostrados somente os limites máximos e mínimos observados. Apesar destas limitações, pode-se notar, porém que o coeficiente de atrito para as amostras nitretadas (amostra contra o disco) foi levemente superior quando comparado com as amostras somente sinterizadas. Alguns autores reportaram uma redução do coeficiente de atrito ao aumento da dureza de uma das superfícies em contato quando submetidas a deslizamento relativo [74], [105], sendo este efeito aqui não observado.

Neste caso, o coeficiente de atrito apresentou valores superiores àqueles das amostras não nitretadas, ou seja, coeficientes entre 0,6 e 0,75 para as amostras não nitretadas quando comparado com 0,7 a 0,85 das amostras nitretadas. Esta variação foi também observada por Sun e Bell [104], que obtiveram valores de coeficiente de atrito de deslizamento a seco de uma superfície nitretada contra a de um aço em torno de 0,75 e da amostra não nitretada contra o contra-corpo idêntico ao caso anterior de 0,65.

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos com a sinterização de ferro puro utilizando descarga luminescente anormal e configuração ânodo-cátodo confinado com e sem enriquecimento superficial de cromo, bem como dos resultados obtidos com a caracterização mecânica e microestrutural das amostras somente sinterizadas e sinterizadas/nitretadas pode-se relacionar uma série de pontos conclusivos. Estes pontos serão apresentados a seguir, divididos conforme os resultados apresentados no Capítulo 4 e 5, respectivamente:

6.1.1 Conclusões dos resultados obtidos com o estudo da sinterização.

- A sinterização em descarga luminescente anormal com cátodo de aço ABNT 1020 produz amostras com porosidade, (quantidade, tamanho e forma) equivalentes àquelas obtidas em forno resistivo sob a mesma temperatura, tanto na superfície quanto no volume;
- Amostras sinterizadas em plasma apresentam grãos com diâmetro equivalente médio cerca de uma ordem de grandeza superior àqueles sinterizados em forno resistivo sob condições similares;
- O uso da descarga luminescente anormal na configuração ânodo-cátodo confinado possibilita o enriquecimento superficial do material durante a sinterização;
- O enriquecimento superficial, realizado na configuração ânodo-cátodo confinado, ocorre pela pulverização de átomos do cátodo, devido ao bombardeamento das espécies energéticas do plasma, difundindo na fase gasosa e se depositando na superfície da amostra colocada sobre o ânodo da descarga.;
- A sinterização ocorre com maior eficiência na região enriquecida, quando a

- concentração de cromo atinge valores superiores a 10% em peso, devido à estabilização da fase α do ferro, resultando numa difusão ativada e consequentemente numa evolução da morfologia superficial;
- Devido à estabilização da fase α do ferro na camada enriquecida, o aumento do tempo no patamar de sinterização não causa variação no teor de cromo na camada, mas sim um aumento na profundidade da mesma;
 - O método de avaliação da energia de bombardeamento iônico utilizado para avaliar a influência deste parâmetro no processo de sinterização com deposição simultânea mostrou-se adequado;
 - Nas condições utilizadas a energia dos íons bombardeando o cátodo foi aproximadamente 3,5 vezes maior a 700 V que a 400 V, resultando numa quantidade superior de cromo depositada na superfície da amostra;
 - O estudo da influência do tempo de pulso ligado da fonte (t_{on}) mostrou que é possível variar a quantidade de cromo adicionada à amostra sem alterar o tempo efetivo de sinterização;
 - A quantidade de cromo presente na fase gasosa variou de modo exponencial com a temperatura, enquanto que a quantidade de íons bombardeando o cátodo variou linearmente, logo a temperatura de patamar de sinterização potencializou a eficiência da pulverização catódica nas condições estudadas;
 - A descarga elétrica produzida em torno do cátodo híbrido, construído com cromo puro e aço ABNT 1020 não foi uniforme, sendo mais intensa na região externa onde continha aço ao carbono, resultando numa menor quantidade de cromo presente na fase gasosa e depositada sobre a amostra;
 - Para que a sinterização de compactados de ferro puro com enriquecimento superficial de cromo seja bem sucedida é necessário que o pó de ferro esteja livre de óxidos e que a remoção do lubrificante seja realizada adequadamente, sem a formação de depósito de resíduos na superfície da amostra.

6.1.2 Conclusões dos resultados obtidos com o estudo das propriedades mecânicas e resistência ao desgaste.

- Amostras de ferro puro sinterizadas com enriquecimento superficial de cromo, quando nitretadas, apresentam dureza da camada de compostos e a extensão da região significativamente endurecida superior às amostras nitretadas sem

- enriquecimento;
- As amostras sinterizadas por plasma, submetidas aos ensaios de flexão, apresentaram limite de escoamento significativamente inferior quando comparadas às amostras sinterizadas em forno. Este fator é atribuído à presença de grãos exageradamente grandes nas amostras sinterizadas por plasma;
 - O tratamento de nitretação nas amostras sinterizadas não aumentou a resistência ao escoamento e ruptura dos materiais estudados;
 - O crescimento exagerado dos grãos durante a sinterização por plasma de ferro puro foi comprovado pela redução do limite de escoamento, observação da textura de “casca de laranja” na face submetida à tração das amostras sinterizadas por plasma após o ensaio de flexão, bem como pelas características das faces fraturadas apresentadas nas regiões onde ocorreu fratura intergranular;
 - Nas amostras sinterizadas por plasma sem enriquecimento superficial foi observado fratura intergranular na região central, sendo esta característica atribuída ao estado triaxial de tensões presente e à fragilização dos contornos de grãos;
 - Nas amostras sinterizadas por plasma com enriquecimento superficial de cromo não foi observado fratura intergranular. É possível que o cromo presente na superfície da amostra tenha atenuado o efeito de fragilização dos contornos de grãos. No entanto esta fragilização é ainda observada nas amostras nitretadas, pois estas apresentam fratura intergranular;
 - Nas amostras somente sinterizadas, os mecanismos de desgaste alternaram entre abrasão e formação de aglomerado de fragmentos de desgaste, levando a uma grande dispersão nos valores de volume de material removido. Este comportamento foi atribuído à porosidade das amostras e geometria do ensaio utilizado;
 - As amostras sem enriquecimento superficial nitretadas por plasma não apresentaram desgaste mensurável, porém, foi observada perda da integridade da camada de compostos, apresentando trincas e deformação plástica subsuperficial;
 - A amostra enriquecida com cromo e nitretada a 540°C não apresentou desgaste mensurável nem perda da integridade da camada de compostos quanto testada com carga normal aplicada de 25 N. A amostra enriquecida com cromo nitretada a 450°C não apresentou desgaste mensurável quando testada a 25 N,

porém foi verificado a ocorrência de fissuras na camada de compostos. Para carregamentos maiores ocorreu a fragmentação da camada e favorecimento de desgaste abrasivo, causando remoção de material;

- Nas condições de ensaio utilizadas foi verificado que o processo de nitretação das amostras sinterizadas aumentou a resistência ao desgaste das amostras. A taxa de desgaste destas amostras foi, aproximadamente, uma ordem de grandeza inferior quando aos valores obtidos para as amostras somente sinterizadas;
- O coeficiente de atrito do deslizamento a seco medido entre as superfícies das amostras nitretadas e o contra-corpo de aço apresentou valores levemente superiores quando comparado às amostras não nitretadas.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante a realização deste trabalho de pesquisa algumas questões foram observadas e não foram esclarecidas. Desta forma serão listadas algumas sugestões que possam contribuir para o melhor entendimento desses aspectos:

- Realizar um tratamento equivalente ao de sinterização por plasma em amostra de aço com baixo teor de carbono (ou ferro puro) para se efetuar uma análise mais detalhada do crescimento dos grãos neste tipo de tratamento. Neste caso, analisar a influência do tempo de patamar para tentar identificar se o crescimento exagerado ocorre durante o patamar de sinterização ou durante o aquecimento, na transformação de fase. Estudar o mecanismo de fragilização dos contornos de grãos em ferro puro sinterizado por plasma;
- Estudar algumas características das amostras de ferro puro sinterizadas por plasma, com grãos exageradamente grandes, analisando se ocorre orientação preferencial dos grãos obtidos;
- Realizar um estudo do enriquecimento superficial de Cr ou Mo em compactados de aço com diferentes teores de carbono no intuito de estudar a modificação microestrutural obtida e conseqüentes implicações nas propriedades do mesmo;
- Desenvolver um método eficiente para a análise do tamanho dos grãos por análise de imagem;
- Produzir a sinterização com enriquecimento superficial de cromo em reator de plasma com aquecimento auxiliar, no intuito de se poder avaliar com maior

precisão a influência da energia de bombardeamento iônico e da temperatura de tratamento na taxa de pulverização catódica;

- Fazer um estudo de diagnóstico da descarga utilizada e simulação numérica utilizando-se programa computacional aberto XPDP para se ter um melhor entendimento dos fenômenos que ocorrem na descarga elétrica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science**. 2nd. ed. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1994. 472 p.
- [2] TOSIC M. M.; TERZIC, I.; GLIGORIJEVIC R. Plasma Nitriding of Powder Metal Steel, **Vaccum**, v. 40, n. 1, p. 131-134, 1990.
- [3] BATISTA, V. J.; MUZART, J. L. R.; KLEIN, A. N.; SOUZA, A. R. **Desenvolvimento do processo de sinterização de materiais metálicos por plasma**. INPI Previlégio de inovação nº 9603488-2, 2004.
- [4] LENEL, F. V. **Powder Metallurgy: Principles and Applications**. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1980. 589 p.
- [5] WHITE, D. G. State of the North America PM Industry – 2002, **The International Journal of Powder Metallurgy**, Princeton, NJ, v. 38, n. 5, p. 31-37, 2002.
- [6] NARASIMHAN, K. S. Sintering of Powder Mixtures and the Growth of Ferrous Powder Metallurgy, **Materials Chemistry and Physics**, v. 67, p. 56-65, 2001.
- [7] WHITTAKER, D. Process Economics and Technological Advances in P/M Automotive Parts, **The international Journal of Powder Metallurgy**, Princeton, NJ, v. 34, n. 4, p. 53-60, 1998.
- [8] P/M INDUSTRY NEWS: PM Alive at SAE, **The International Journal of Powder Metallurgy**, Princeton, NJ, v. 39, n. 3, p. 9-10, 2003.
- [9] LINDSKOG, P. The Future of Ferrous PM in Europe, **Powder Metallurgy**, v. 47, n. 1, p.6-9, 2004.
- [10] KASOUF, C. J.; APELIAN, D.; GUMMESON, U. Opportunities and Challenges of P/M: Retrospective and Prospective Views of the Industry, **The International Journal of Powder Metallurgy**, Princeton, NJ, v. 38, n. 4, p. 72-81, 2002.
- [11] P/M INDUSTRY NEWS: Auto Content Rising, **The International Journal of Powder Metallurgy**, Princeton, NJ, v. 38, n. 7, p. 13, 2002.
- [12] WHITE, D. G. The Challenges of Growth: State-of-the-P/M Industry: North America, **The international Journal of Powder Metallurgy**, Princeton, NJ, v. 34, n 5, p. 27-35, 1998.

- [13] P/M INDUSTRY NEWS: International P/M Trends, **The International Journal of Powder Metallurgy**, Princeton, NJ, v. 38, n. 5, p. 15-17, 2002.
- [14] KLEIN, A. N. **Metalurgia do Pó** [Notas de Aula da Disciplina Processamento de Materiais a Partir do Pó], Florianópolis, 2001. Digitalizado.
- [15] GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice**. New York: J. Wiley & Sons, 1996. 550 p.
- [16] THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to Powder Metallurgy**. Cambridge: The Institute of Materials, 1993. 332 p.
- [17] HWANG, K. S.; LIN, K. H. Lubricant Removal in Metal Powders Compacts. **The International Journal of Powder Metallurgy**, Princeton, NJ, v. 28, n. 4, p. 353-360, 1992.
- [18] SWALIN, R. A. **Thermodynamics of solids**. New York: J. Wiley, 1962. 343 p.
- [19] OMORI, M. Sintering, Consolidation, Reaction and Crystal Growth by the Spark Plasma System (SPS), **Materials Science and Engineering A**, v. 287, p. 183-188, 2000.
- [20] YAMAMOTO, S.; HORIE, S.; TANAMACHI, N.; KURISU, H.; MATSUURA, M. Fabrication of High-Permeability Ferrite by Spark-Plasma-Sintering Method, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 235, p.218-222, 2001.
- [21] UPADHYAYA, G.S. Some Issues in Sintering Science and Technology, **Materials Chemistry and Physics**, v. 67, p. 1-5, 2001.
- [22] WANG, S.W.; CHEN, L.D.; KANG, Y.S.; MIINO, M.; HIRAI, T. Effect of Plasma Activated Sintering (PAS) Parameters on Densification of Cooper Powder, **Materials Research Bulletin**, v. 35, p. 619-628, 2000.
- [23] FUJIKI, A. Present state and future prospects of powder metallurgy part for automotive applications, **Materials Chemistry and Physics**, v. 67, p. 298-306, 2001.
- [24] CLARK, D. E.; FOLZ, D. C.; WEST, J.K. Processing Materials with Microwave Energy, **Materials Science and Engineering A**, v. 287, p. 153-158, 2000.
- [25] CHENG, J.; AGRAWAL, D.; ROY, R. JAYAN, P. S. Continuous Microwave Sintering of Alumina Abrasive Grits, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 108, p. 26-29, 2000.
- [26] CHENG, J.; AGRAWAL, D.; ZHANG, Y.; ROY, R. Microwave Sintering of Transparent Alumina, **Materials Letters**, v. 56, p.587-592, oct 2002.
- [27] UPADHYAYA, D.D.; GHOSH, A.; GURUMURTHY, K.R.; PRASAD, R. Microwave Sintering of Cubic Zirconia, **Ceramics International**, v. 27, p. 415-418, 2001.
- [28] RÖDIGER, K.; DREYER, K.; GERDES, T.; WILLERT-PORADA, M. Microwave Sintering of Hardmetals, **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 16, p. 409-416, 1998.

- [29] KHAING, M.W.; FUH, J.Y.H.; LU, L. Direct Metal Laser Sintering for Rapid Tooling: Processing and Characterisation of EOS Parts, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 113, p.269-272, 2001.
- [30] LEONG, C.C.; LU, L.; FUH, J.Y.H.; WONG, Y.S. In-Situ Formation of Cooper Matrix Composites by Laser Sintering, **Materials Science and Engineering A**, v. 338, p. 81-88, 2002.
- [31] REED-HILL, R. E.; ABBRASCHIAN, R. **Physical Metallurgy Principles**, 3rd. ed. Boston PWS, 1991. 926 p.
- [32] HANSEN, P. M. **Constitution of Binary Alloys**, New York: McGraw-Hill Book Company, 1958, 1305 p.
- [33] SMITH, W. F. **Structure and Properties of Engineering Alloys**, 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 1993, 630 p.
- [34] FOLKHARD, E. **Welding Metallurgy of Stainless Steel**. New York: Springer-Verlag Wien, 1988. 279 p.
- [35] BRANDES, E. A.; BROOK, G. B. **Smithells metals reference book**. 7th ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 1992, 1v. (várias paginações).
- [36] GLICKSMAN, M. E. **Diffusion in Solids: Field theory, solid-state principles and applications**. New York: J. Wiley, 2000, 427p.
- [37] KUBASCHEWSKI, O. **Iron – Binary Phase Diagrams**. Berlin-Heidelberg-New York: Springer, 1982. 185 p.
- [38] VON ENGEL, A. **Ionized Gases**: AIP Press, Woodbury, NY, 1994, 228 p.
- [39] CHAPMAN, B. **Glow Discharge Process**: Sputtering and Plasma Etching. New York: J. Wiley & Sons, 1980. 406 p.
- [40] JONES, C. K.; MARTIN, S. W.; STRUGES, D. J.; HUDIS, M. Ion Nitriding, **Heat Treatment'73**, London, The Metal Society, p. 71-79, 1975.
- [41] EDENHOFER, E. Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding: Part 1, **Heat Treatment of Metals**, p. 23-28, 1974.
- [42] BUDTZ-JORGENSEN, C.V.; BOTTIGER, J.; KRINGHOJ, P., Energetic Ion Bombardment of the Gounded Anode in Pulsed DC-glow Discharges, **Surface and Coatings Technology**, v. 137, p. 104-110, 2001.
- [43] MUZART, J. L. R. **Fundamentos de Plasma** [Notas de Aula da Disciplina Fundamentos de Plasma], Florianópolis, 2002. Digitalizado
- [44] DAVIS, W. D.; VANDERSLICE, T. A. Ion Energies at the Cathode of a Glow Discharge, **Physical Review**, v. 131, n. 1, p. 219-228, 1963.
- [45] BUDTZ-JORGENSEN, C. V.; BOTTIGER, J.; KRINGHOJ, P. Energy Spectra of Particles Bomarding the Cathode in Glow Discharges, **Vacuum**, v. 56, p. 9-13, 2000.
- [46] VAN STRAATEN, M.; BOGAERTS, A.; GIJBELS, R., Experimental Determination of the Energy Distribution of Ions Bombarding the Cathode

- Surface in a Glow Discharge, **Spectrochimica Acta B**, v. 50, n. 4-7, p. 583-605, 1995.
- [47] MASON, R. S.; PICHILINGI, M. Sputtering in a Glow Discharge Ion Source – Pressure Dependence: Theory and Experiment, **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 27, n. 11, p. 2363-2371, 1994
- [48] GUNTERSCHULZE, V. A. Der Kathodenfall der Glimmentladung in Abhängigkeit von der Stromdichte bei Spannungen bis 3000 Volt, **Zeitschrift für Physik**, v. 57, n. 358, p. 433-445, 1930.
- [49] ABRIL, I.; GRAS-MARTI, A.; VALLES-ABARCA, J. A. The Contribution of Fast Neutrals to Cathode Erosion in Glow Discharges, **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 17, n. , p. 1841-1849, 1984.
- [50] MASON, R. S.; ALLOTT, R. M. The Theory of Cathodic Bombardment in a Glow Discharge by Fast Neutrals, **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 27, n. 11, p. 2363-2371, 1994.
- [51] BUDTZ-JORGENSEN, C. V.; KRINGHOJ, P.; BOTTIGER, J. The Critical Role of Hydrogen for Physical Sputtering with Ar-H₂ Glow Discharges, **Surface and Coatings Technology**, v. 116-119, p. 938-943, 1999.
- [52] SIGMUND, P., Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets, **Physical Review**, v. 184, n. 2, p. 383-416, 1969.
- [53] PIVIN, J. C. An Overview of Ion Sputtering Physics and Practical Implications, **Journal of Materials Science**, v. 18, p. 1267-1290, 1983.
- [54] CARLSTON, C. E.; MAGNUSON, G. D.; COMEAUX, A.; MAHADEVAN, P. Effect of Elevated Temperatures on Sputtering Yields, **Physical Review**, v. 138, n. 3a, p. 759-763, 1965.
- [55] INGERSOLL, L. R.; SORDAHL, L. O. Temperature of the Cathode as a Factor in the Sputtering Process, **Physical Review**, v. 32, p. 649-656, 1928.
- [56] CARDOSO, R. P. **Estudo Numérico e Experimental do Processo de Deposição e Difusão de Níquel via Plasma em Amostras de Ferro na Configuração Ânodo-Cátodo Confinado**. Florianópolis, 2003. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [57] BOGAERTS, A.; NEYTS, E.; GIJBETLS, R.; VAN DER MULLEN, J. Gas Discharge Plasmas and their Applications, **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, p. 609-658, 2002.
- [58] HOLLAND, L. Some Characteristics and Uses of Low Pressure Plasma in Materials Science, **Journal of Vacuum Science Technology**, v. 14, n. 1 p. 5-15, 1977.
- [59] BELKIND, A.; LI, H.; CLOW, H.; JANSEN, F. Oil Removal from Metals by Linear Multi-orifice Hollow Cathode, **Surface and Coatings Technology**, v. 76-77, p. 738-743, 1995.
- [60] BATISTA, V.J.; BINDER, R.B.; KLEIN, A.N.; MUZART, J.L.R. Sintering Using an Abnormal Glow Discharge, **The international Journal of Powder Metallurgy**, Princeton, NJ, v. 34, n. 8, p. 55-62, 1998.

- [61] SANTOS, M. A.; SILVA, H. R. T., MALISKA, A. M., KLEIN, A. N., MUZART, J. L. R. Oil Removal and Nitriding of Sintered Parts Using a DC Discharge, **Surface and Coatings Technology**, in press, 2005.
- [62] SANTOS, M. A. **Estudo da remoção de ligantes orgânicos em amostras produzidas por injeção de pós metálicos usando descargas elétricas**. Florianópolis, 2002. 132 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [63] GERMAN, R. M; BOSE, A. **Injection Molding of Metals and Ceramics**. New Jersey: Metal Powder Industry Federation, 1997. 413 p.
- [64] MALISKA, A.M.; DE OLIVEIRA, A.M.; KLEIN, A.N.; MUZART, J.L.R. Surface Porosity Sealing Effect of Plasma Nitrocarburizing on Sintered Unalloyed Iron, **Surface and Coating Technology**, n. 141, p. 128-134, 2001.
- [65] STRAFFELINI, G.; MOLINARI, A.; TESI, B.; BACCI, T. Influence of Plasma Nitriding on Rolling-sliding wear of Fe-Mo Sintered Steels, **Materials Science and Technology**, n. 11, p. 351-356, 1995.
- [66] MOLINARI, A.; STRAFFELINI, G. Wear process in high-strength sintered alloys under dry rolling-sliding, **Wear**, n. 173, p. 121-128, 1994.
- [67] MOLINARI, A.; BACCI, T.; CAMPESTRINI, P.; PELLIZZARI, M.; TESI, B. Plasma nitriding of Fe-Cr-Mo sintered steels, **Powder metallurgy**, n. 42 p. 119-125, 1999.
- [68] MALISKA, A. M.; OLIVEIRA, A. M.; ANGIOLETTO, E.; PAVANATI, H. C.; DRAGO, V. KLEIN, A. N. Caracterização da Camada Superficial Obtida por Nitretação Gasosa e por Plasma em Ferro Puro Sinterizado. In: XIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 1998, Curitiba, PR, **CD ROM VI SEMEL –XIII CBECIMAT**, 1998, p. 1646-1655.
- [69] JONES, C. K.; MARTIN, S. W.; STRUGES, D. J.; HUDIS, M. Ion Nitriding, **Heat Treatment'73**, London, The Metal Society, p. 71-79, 1975.
- [70] EDENHOFER, E. Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding: Part 1, **Heat Treatment of Metals**, p. 23-28, 1974.
- [71] MALISKA, A. M. **Influência de Elementos de Liga e do Oxigênio no Processo de Nitretação por Plasma em Aços Sinterizados**. Florianópolis, 1995. 146f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidad Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [72] THELNING, K. E. **Steels and Its Heat Treatment**. 2nd ed. Butterworths, 1984, 450 p.
- [73] LIGHTFOOT, B. J.; JACK, D. H. Kinetics of Nitriding with and without Wite-layer Formation. **Source Book on Nitriding**, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, p. 248-254, 1977.
- [74] SPALVINS, T. Frictional and Structural Characterization of Ion-Nitrided Low and High Chromium Steels, **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 3, n. 6, p. 2329-2333, 1985.

- [75] MUSIL, J.; VLCEK, J.; RUZICKA, M. Recent Progress in Plasma Nitriding, **Vacuum**, v. 59, p. 940-951, 2000.
- [76] BRUNATTO, S.F. **Estudo e Desenvolvimento do Processo de Sinterização de Compactados de Ferro com Enriquecimento Superficial Simultâneo de Elementos de Liga em Descarga Elétrica de Cátodo Oco**. Florianópolis, 2000. 186f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [77] LAWAL, I. T. **Estudo do processo de sinterização de compactados de ferro em descarga elétrica na configuração ânodo-cátodo confinado**. Florianópolis, 2001. 110 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [78] ESCOBAR GUTIÉRREZ, J. A. **Extração de ligantes e sinterização por plasma de metal duro**. Florianópolis, 2002. 187 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [79] LOURENÇO, J. M. **Evolução microestrutural de ferro puro e ligas ferrosas sinterizadas por plasma**. Florianópolis, 2004. 149 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [80] MALISKA, A. M.; PAVANATI, H. C.; KLEIN, A. N.; MUZART, J. L. R. The influence of ion energy bombardment on the surface porosity of plasma sintered iron, **Materials Science and Engineering A**, v. 352, p. 273-278, 2003.
- [81] COBOS, A. **Estudo da descarbonetação durante a sinterização por plasma em aço carbono**. Florianópolis, 2003. 71 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [82] ALVES JR., C.; HAJEK, V.; DOS SANTOS, C.A. Thermal behaviour of supersolidus bronze compacts during heating by hollow cathode discharge, **Materials Science and Engineering A**, v. 348, p. 84-89, 2003.
- [83] DIETER, G. E. **Mechanical Metallurgy**, 3rd. ed. Boston: McGraw-Hill, 1986. 751 p.
- [84] BERNARDINI, P. A. N.; **Plasticidade** [Notas de Aula da Disciplina Plasticidade], Florianópolis, 2002. Digitalizado
- [85] SPITZIG, W. A.; SMELSER, R. E.; RICHMONG, O. The evolution of damage and fracture in iron compacts with various initial porosities, **Acta Metallurgica**, v. 36, n. 5, p. 1201-1211, 1988.
- [86] STRAFFELINI, G.; FONTANARI, V.; MOLINARI, A. Comparison of impact and slow bend behavior of PM ferrous alloys, **Materials Science and Engineering A**, v. 248, p. 153-160, 1998.
- [87] BROOKS, C. R.; CHOUDHURY, A. **Metallurgical Failure Analysis**. Boston: McGraw-Hill, 1993, 409 p.
- [88] HUTCHINGS, I. M.; **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials**. London: Edward Arnold, 1992, 273 p.

- [89] DE MELLO, J. D. B. **Introdução à Tribologia** [Notas de Aula da Disciplina Tribologia], Florianópolis, 2004. Digitalizado.
- [90] ASTM INTERNATIONAL, **G40-02**, Standard Terminology Relating to Wear and Erosion, West Conshohocken, 2002.
- [91] ZUM GAHR, K. H., **Microstructure and wear of materials**, Tribology Series 10. Amsterdam: Elsevier, 1987, 560 p.
- [92] STRAFFELINI, G.; MOLINARI, A. Dry sliding wear of ferrous PM materials, **Powder Metallurgy**, v. 44, n. 3, p. 248-252, 2001.
- [93] STRAFFELINI, G. **Attrito e usura dei materiali**, Gardolo: ASSIM, 2000, 151 p.
- [94] LIM, S. C.; BRUNTON, J. H. The unlubricated wear of sintered iron, **Wear**, v. 113, p. 371-382, 1986.
- [95] DUBRUJEAUD, B.; VARDAVOULIAS, M.; JEANDIN, M. The role of the porosity in the dry sliding wear of a sintered ferrous alloy, **Wear**, v. 174, p. 155-161, 1994.
- [96] WANG, J.; DANNINGER, H. Dry sliding wear behaviour of molybdenum alloyed sintered steels, **Wear**, v. 222, p. 49-56, 1998.
- [97] SIMCHI, A.; DANNINGER, H. Effects of porosity on delamination wear behaviour of sintered plain iron, **Powder Metallurgy**, v. 47, n. 1, 74-80, 2004.
- [98] STRAFFELINI G., MOLINARI, A. Dry Sliding behaviour of steam treated sintered iron alloys, **Wear**, v. 159, p. 127-134, 1992.
- [99] MOLINARI, A.; STRAFFELINI, G. Surface durability of steam treated sintered iron alloys, **Wear**, v. 181-183, p. 334-341, 1995
- [100] DE MELLO, J. D. B.; HUTCHINGS, I. M. Effect of processing parameters on the surface durability of steam-oxidized sintered iron, **Wear**, v. 250, p. 435-448, 2001.
- [101] METIN, E., INAL, T. Formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding, **Journal of Materials Science**, v. 22, n. 8, p. 2783-2788, 1987.
- [102] MANSOORZADEH, S.; ASHRAFIZADEH, F. The effect of thermochemical treatments on case properties and impact behaviour of Astalloy CrM, **Surface and Coating Technology**, v. 192, p. 231-238, 2005.
- [103] MOLINARI, A.; TESI, B.; BACCI, T.; MARCU, T. Plasma nitriding and nitrocarburising of sintered Fe-Cr-Mo and Fe-Cr-Mo-C alloys, **Surface and Coatings Technology**, v. 140, p. 251-255, 2001.
- [104] SUN, Y.; BELL, T. Sliding wear characteristics of low temperature plasma nitrided 316 austenitic stainless steel, **Wear**, v. 218, p. 34-42, 1998.
- [105] KARAMIS, M. B. Wear properties of steel plasma nitrided at high temperatures, **Materials Science Engineering A**, v. 168, p. 49-53, 1993.
- [106] MENTHE, E.; BULAK, A.; OLFE, J.; ZIMMERMANN, A.; RIE, K. T. Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after

- plasma nitriding, **Surface and Coating Technology**, v.133-134, p. 259-263, 2000.
- [107] MPIF, **Standard 41**, Determination of transverse rupture strength of powder metallurgy materials, Princeton, New Jersey, 1998.
- [108] STRUERS, **E-Metalog, Method n° 1199**. Disponível em :
<http://www.struers.com/modules/emetalog/generic_view.asp?method=1199>
Acesso em 15 mar. 2005.
- [109] METALS HANDBOOK, 9th ed., v. 7, Warrendale (OH): ASM, 1984.
- [110] MARCU PUSCAS, T.; SIGNIORINI, M.; MOLINARI, A. STRAFFELINI, G. Image analysis investigation of the effect of the process variables on the porosity of sintered chromium steels, **Materials Characterization**, v.50, p. 1-10, 2003.
- [111] ASTM INTERNATIONAL, **E112-96^{E1}**, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, West Conshohocken, 1996.
- [112] DE MELLO, J. D. B.; BINDER, R.; KLEIN, A. N.; HUTCHINGS, I. M. Effect of compaction pressure and powder grade on microstructure and hardness of steam oxidised sintered iron, **Powder Metallurgy**, v. 44, n. 1, p. 53-61, 2001.
- [113] HUPPMANN, W. J.; DALAL, K. **Metallographic Atlas of Powder Metallurgy**, Freiburg: Schmid, 1986. 190p.
- [114] PADILHA, A. F.; SICILIANO JR., F. **Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura**, 3^a ed. São Paulo: ABM, 2005. 232p.
- [115] YAMAMURA, Y.; TAWARA, H. Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence, **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, v. 62, p. 149-253, 1996.
- [116] STAGNO, E.; PINASCO, M. R.; PALOMBARINI, G.; IENCO, M. G.; BOCCHINI, G. F. Behaviour of sintered 410 low carbon steels towards ion nitriding, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 247, p. 172-179, 1997.
- [117] ALPHONSA, I.; CHAINANI, A.; RAOLE, P. M.; GANGULI, B.; JOHN, P. I. A study of martensitic stainless steel AISI 420 modified using plasma nitriding, **Surface and Coatings Technology**, v. 150, p. 263-268, 2002.
- [118] KATO, H. Severe-mild wear transition by supply of oxide particles on sliding surface, **Wear**, v. 255, p. 426-429, 2003.
- [119] HIRATSUKA, K.; SASADA, T. Wear of metals in a magnetic field, **Wear**, v. 160, p. 119-123, 1993.
- [120] KUMAGAI, K.; SUZUKI, K.; KAMIYA, O. Study of reduction in wear due to magnetization, **Wear**, v. 162/164, p. 196-201, 1993.