

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**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**

**TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
ENGENHARIA MECÂNICA**

SILVIO FRANCISCO BRUNATTO

FLORIANÓPOLIS, 22 DE MARÇO DE 2000

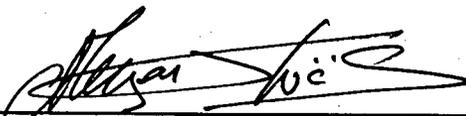
ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DE COMPACTADOS DE FERRO COM ENRIQUECIMENTO SUPERFICIAL SIMULTÂNEO DE ELEMENTOS DE LIGA EM DESCARGA ELÉTRICA DE CÁTODO OCO

SILVIO FRANCISCO BRUNATTO

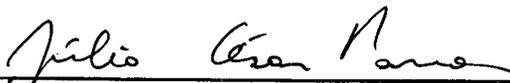
ESTA TESE FOI JULGADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

DOUTOR EM ENGENHARIA

ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

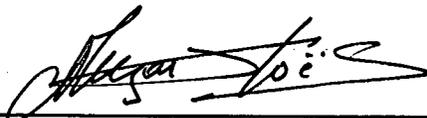


JOEL LOUIS RENE MUZART, Dr. - ORIENTADOR



JÚLIO CÉSAR PASSOS, Dr. - COORDENADOR DO CURSO

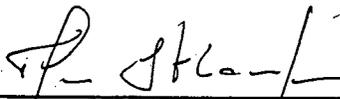
ANCA EXAMINADORA:



JOEL LOUIS RENE MUZART, Dr. - PRESIDENTE



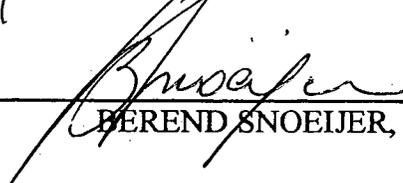
FERNANDO LUÍS BASTIAN, Dr.



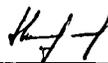
TELMO ROBERTO STROHAECKER, Dr.



ALOÍSIO NELMO KLEIN, Dr.



BEREND SNOEIJER, Dr.



INGEBORG KÜHN, Dr. - CO-ORIENTADOR

DEDICO A

SANTÍSSIMA TRINDADE, A SAGRADA FAMÍLIA
E AO SAGRADO CORAÇÃO DE JESUS

MINHA AMADA ESPOSA CRISTIANE

MEUS QUERIDOS PAIS ARISMAR BRUNATTO E
LUDMILA MARIA BRUNATTO

MEUS IRMÃOS ANITA, MÁRCIA, ARISMAR,
REYNALDO E DANIELLE

MINHA AVÓ ANNITA

MEUS SOBRINHOS HELOIZA, ANDRÉ, CLÁUDIA
E ARIELLE

MINHA QUERIDA AFILHADA ISABELLE (*in
memorian*)

“VÔ” RUBENS (*in memorian*)

AGRADECIMENTOS:

A DEUS POR TUDO

AO MEU ORIENTADOR JOEL

À MINHA CO-ORIENTADORA INGEBORG

PELA AMIZADE DE VALDIR BÓLICO ARAÚJO

AOS ALUNOS MATHEUS E ARALDO

AOS DEMAIS ALUNOS, PESQUISADORES E
PROFESSORES DO LABMAT-EMC-UFSC

À PESSOA DO PROFESSOR E AMIGO
ARISTIDES LABIGALINI, PRESIDENTE DA
KVAERNER PULPING DO BRASIL, POR DOAR
AO DEMEC-TC-UFPR O MATERIAL PARA A
CONSTRUÇÃO DA CARÇA DA CÂMARA DE
DESCARGA ELÉTRICA, USADA NESTE
TRABALHO

AO APOIO E COMPREENSÃO DA MINHA
ESPOSA CRISTIANE

À MINHA IRMÃ ANITA PELA LONGA ESTADA
EM SUA CASA

AOS PROFESSORES DO DEMEC-TC-UFPR PELO
TOTAL APOIO DADO À MINHA PESSOA AO
LONGO DESTA JORNADA

AO PROGRAMA CAPES/PICD

ÍNDICE

1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - METALURGIA DO PÓ FERROSA.....	4
2.1 - Etapas do Processo de Fabricação de Componentes Ferrosos na Metalurgia do Pó.6	
2.1.1 - Obtenção de Pós de Ferro.....	7
2.1.2 - Mistura de Pós.....	9
2.1.3 - Compactação de Pós.....	10
2.1.4 - Sinterização.....	11
2.1.5 - Calibração.....	15
2.2 - Aspectos Metalúrgicos e Termodinâmicos Envolvendo a Adição de Elementos de Liga ao Ferro: Sistemas Fe-Cr-Ni e Fe-Ti.....	16
2.2.1 - Sistema Ternário Fe-Cr-Ni.....	18
2.2.2 - Sistema Binário Fe-Ti.....	21
2.2.3 - Coeficientes de Difusão do Ferro, Cromo, Níquel e Titânio no Ferro.....	22
3 - DESCARGA ELÉTRICA DE CÁTODO OCO.....	23
3.1 - Aspectos Básicos da Descarga Elétrica.....	23
3.1.1 - Regimes de Descarga.....	23
3.1.2 - Potencial do Plasma.....	26
3.1.3 - Colisões na Bainha Catódica.....	28
3.1.4 - Considerações sobre a Espessura da Bainha Catódica.....	28
3.1.5 - Região Luminescente.....	31
3.1.6 - Interação Plasma-Superfície: Aquecimento e “Sputtering”.....	33
3.2 - A Descarga Elétrica de Cátodo Oco em Regime Anormal.....	36
3.2.1 - Aplicações da Descarga Elétrica de Cátodo Oco.....	40
3.3 - Técnicas de Sinterização Envolvendo Descargas Elétricas.....	41
4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	44
4.1 - Montagem do Aparato Experimental.....	44
4.1.1 - Os Cátodos.....	44
4.1.2 - Configuração do Sistema Elétrico e a Fonte de Potência.....	46
4.1.3 - Demais Componentes e Equipamentos.....	47
4.2 - Estudo do Processo de Aquecimento de Amostras Posicionadas no Cátodo Central.....	48

4.3 - Obtenção dos Compactados de Ferro.....	50
4.4 - Estudo do Processo de Sinterização em Descarga Elétrica de Cátodo Oco.....	51
4.4.1 - Estudo da Influência do Fluxo de Mistura Gasosa.....	52
4.4.2 - Estudo da Influência do Tempo de Sinterização.....	52
4.4.3 - Estudo da Influência da Temperatura de Sinterização.....	53
4.4.4 - Estudo da Influência do Espaço Radial Entre-Cátodos.....	53
4.4.5 - Estudo da Influência da Pressão de Trabalho.....	53
4.4.6 - Estudo da Influência da Temperatura de Sinterização com Cátodo Externo de Titânio.....	53
4.5 - Caracterização das Amostras Sinterizadas e Cátodos Externos.....	53
4.5.1 - Propriedades Físicas.....	54
4.5.2 - Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura e Microsonda.....	54
4.5.3 - Caracterização por Difractometria de Raio-X.....	56
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO - PARTE 1.....	57
5.1 - Estudo do Processo de Aquecimento de Amostras Posicionadas no Cátodo Central.....	57
5.1.1 - Resultados Preliminares.....	57
5.1.2 - Curvas de Aquecimento em Função da Pressão e do Espaço Radial Entre-Cátodos.....	59
5.1.3 - Curvas de Aquecimento em Função do Tempo de Pulso Ligado e da Pressão de Trabalho.....	62
5.1.4 - Curvas de Aquecimento em Função do Tempo de Pulso Ligado e da Tensão de Pico do Pulso da Fonte.....	65
5.1.5 - Relação entre a Temperatura e a Densidade de Corrente no Cátodo Central.....	66
5.1.6 - Curvas de Aquecimento para Diferentes Configurações de Ligação Elétrica do Cátodo Externo.....	67
5.1.7 - Estudo Comparativo do Aquecimento para Dois Diâmetros Diferentes do Cátodo Central, mantendo-se Constante o Espaço Radial Entre-Cátodos.....	69
5.1.8 - Considerações Complementares.....	71
5.2 - Conclusão - Parte 1.....	72
6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO - PARTE 2.....	73
6.1 - Caracterização Qualitativa da Matéria-Prima Utilizada na Obtenção das Amostras de Ferro	73

6.2 - Caracterização das Matérias-Primas Utilizadas na Obtenção dos Cátodos

Externos73

6.3 - Estudo do Processo de Sinterização em Descarga Elétrica de Cátodo Oco74

6.3.1 - Estudo da Influência do Fluxo de Mistura Gasosa.....75

i) *Comportamento do processo quanto à estabilidade da descarga*.....75

ii) *Evolução das variáveis de processamento*.....76

iii) *Aspectos metalúrgicos relacionados com a oxidação do C.E. quando do processamento com fluxo de $2\text{ cm}^3/\text{s}$*80

iv) *Distribuição dos elementos de liga depositados ao longo da superfície lateral da amostra de ferro processada com fluxo de $2\text{ cm}^3/\text{s}$*81

v) *Influência do bombardeamento catódico no acabamento superficial da amostra de ferro processada com fluxo de $2\text{ cm}^3/\text{s}$*83

vi) *Influência do fluxo de mistura gasosa sobre a composição e o acabamento superficial de amostras de ferro sinterizadas em DECO*.....86

vii) *Considerações gerais sobre a introdução e o transporte de átomos metálicos na descarga elétrica e posterior deposição nas superfícies opostas*.....91

viii) *Diretrizes complementares para a sequência do trabalho*.....92

ix) *Modificação do sistema elétrico visando a otimização do processo de sinterização*.....93

6.3.2 - Estudo da Influência do Tempo de Sinterização.....97

i) *Evolução das variáveis de processamento*.....97

ii) *Influência do tempo de sinterização sobre a composição e o acabamento superficial de amostras de ferro sinterizadas em DECO*.....99

6.3.3 - Estudo da Influência da Temperatura de Sinterização.....104

i) *Evolução das variáveis de processamento*.....104

ii) *Influência da temperatura de sinterização sobre a composição e o acabamento superficial de amostras de ferro sinterizadas em DECO*....105

6.3.4 - Estudo da Influência do Espaço Radial Entre-Cátodos.....110

i) *Evolução das variáveis de processamento*.....110

ii) *Influência do espaço radial entre-cátodos sobre a composição e o acabamento superficial de amostras de ferro sinterizadas em DECO*....111

6.3.5 - Estudo da Influência da Pressão de Trabalho.....114

i) *Evolução das variáveis de processamento*.....114

ii) <i>Influência da pressão de trabalho sobre a composição e o acabamento superficial de amostras de ferro sinterizadas em DECO.....</i>	116
6.3.6 - Caracterização por Microscopia Ótica.....	121
6.3.7 - Procedimento Alternativo: Deposição + Sinterização.....	124
i) <i>Evolução dos parâmetros de processamento.....</i>	124
ii) <i>Caracterização das amostras processadas.....</i>	125
iii) <i>Considerações sobre a presença de óxidos nas amostras sinterizadas após a etapa de deposição.....</i>	127
iv) <i>Aspecto das superfícies das amostras processadas.....</i>	129
6.3.8 - Estudo da Influência da Temperatura de Sinterização com Cátodo Externo de Titânio.....	130
i) <i>Evolução das variáveis de processamento.....</i>	131
ii) <i>Influência da temperatura de sinterização sobre a composição e o acabamento superficial de amostras de ferro sinterizadas em DECO....</i>	132
iii) <i>Considerações sobre a presença de fases precipitadas nas amostras sinterizadas.....</i>	136
iv) <i>Distribuição do elemento Ti depositado ao longo das amostras de Fe.....</i>	138
6.3.9 - Caracterização das Amostras por Difractometria de Raio-X.....	138
7 - CONCLUSÃO.....	140
7.1 - Sugestões para Trabalhos Futuros.....	144
8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	146

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1** - Potencialidades na utilização e demanda de componentes sinterizados: (a) evolução da utilização de componentes metálicos sinterizados em veículos domésticos norte-americanos, quantificada em massa, ao longo das duas últimas décadas [29]; e (b) evolução da demanda de pós de ferro e de aço na década de 90 (dados relativos à América do Norte, Europa Ocidental e Japão) [29] e demanda mundial projetada (tendo por base a estimativa de utilização superando 20 kg de componentes sinterizados até 2005, da Figura 1a) [34].....p. 5
- Figura 2.2** - Representação esquemática das principais etapas do processo de fabricação de componentes mecânicos ferrosos via MP: (a) pela MPC; e (b) pela TFP.....p. 7
- Figura 2.3** - Curva de compactabilidade do pó de ferro Ancorsteel 1000C [41].....p. 11
- Figura 2.4** - Região de contato entre duas partículas esféricas: (a) contato puramente mecânico, antes da sinterização; (b) tensões de Laplace de tração (σ_T) em um contato sinterizado (y = raio da partícula, x = raio do contato sinterizado, τ = raio de curvatura do contato) [1]; e (c) tensões de Laplace de compressão (σ_C) ao redor de poros esféricos [1].....p. 13
- Figura 2.5** - Mecanismos de sinterização possíveis em um contato entre duas partículas, à exceção do escoamento plástico: (1) Difusão Superficial, (2) Evaporação e Recondensação, (3) Difusão Volumétrica e (4) Difusão em Contorno de Grão [1].....p. 14
- Figura 2.6** - Efeito endurecedor de adições de elementos de liga substitucionais: (a) na ferrita; e (b) em um aço baixo-carbono após nitretação (composição base, em peso: 0,25% C, 0,30% Si, 0,70% Mn) [71].....p. 17
- Figura 2.7** - Sistema ternário Fe-Cr-Ni para a faixa de composições entre 90-100% Fe, 0-10% Cr e 0-10% Ni, em peso. Seções isotérmicas a: (a) 1400 °C; (b) 1100 °C; (c) 650 °C; e (d) estruturas obtidas a partir de um resfriamento brusco (têmpera) da temperatura de 1100 °C [76].....p. 19
- Figura 2.8** - Seções verticais do sistema ternário Fe-Cr-Ni, correspondendo aos perfis de concentração para relações Cr:Ni de: (a) 1:1; e de (b) 2:1, em peso [79].....p. 20
- Figura 2.9** - Diagrama de equilíbrio binário Fe-Ti, para ligas apresentando até 40% Ti, em peso [80]. Entre parêntesis são indicados alguns valores em % atômica.....p. 21
- Figura 3.1** - Curva característica corrente-voltagem de uma descarga luminescente em gases (reproduzido de Vossen e Kern, apresentado em [82]).....p. 24
- Figura 3.2** - Representação esquemática do funcionamento de uma fonte de potência de tensão pulsada, com onda quadrada, para período de pulso de 200 μ s e $V_p = 460$ V, para as condições de: (a) $t_{LIG} = 8,5$ μ s e $t_{DES} = 191,5$ μ s; e (b) $t_{LIG} = 44$ μ s e $t_{DES} = 156$ μ s.....p. 26
- Figura 3.3** - Distribuição do potencial do plasma (parte inferior da figura) e o mecanismo de troca de carga na bainha dos eletrodos (parte superior da figura) [15].....p. 27
- Figura 3.4** - Influência do potencial do cátodo (cátodo de ferro) sobre: (a) a densidade de corrente j/p^2 e o produto d.p, para descargas de nitrogênio; e (b) o produto d.p, para descargas de argônio e de hidrogênio [19].....p. 30
- Figura 3.5** - Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento [15].....p. 33
- Figura 3.6** - Descarga de cátodo oco. Ganho na densidade de corrente (j) relativo à densidade de corrente normal em uma descarga linear (j_n), em função do potencial do cátodo (V_c) e do produto a.p, para argônio e hidrogênio, com cátodos planos de ferro [19].....p. 37
- Figura 3.7** - Representação esquemática (em um corte parcial) do efeito de cátodo oco para dois cilindros concêntricos e independentes (parte superior da figura) e a respectiva distribuição de potencial ao longo da descarga para uma mesma tensão aplicada de - 460 V (parte inferior da figura). Esta representação é válida também para dois cátodos planos em paralelo.....p. 38

- Figura 4.1** - Representação esquemática do aparato experimental enfatizando os aspectos construtivos do reator de sinterização em DECO desenvolvido para o presente trabalho (parte superior da figura) e fotografia da planta durante o processamento sob uma descarga elétrica - para um espaço radial entre-cátodos de 5,8 mm - (parte inferior).....p. 45
- Figura 4.2** - Fotografia do aparato experimental utilizado no presente trabalho.....p. 47
- Figura 5.1** - Curvas características da descarga elétrica de cátodo oco: repetidos aquecimentos a uma mesma condição de uma amostra de ferro compactada (a verde) (a); e de uma amostra de ferro já sinterizada (b). Algumas temperaturas de equilíbrio medidas no cátodo central são apresentadas a título de comparação.....p. 58
- Figura 5.2** - Gráfico indicando a relação linear existente entre o t_{LIG} e a V_m para diferentes condições de aquecimento.....p. 59
- Figura 5.3** - Curvas de aquecimento em função da pressão de trabalho: (a) temperatura do cátodo central; e (b) incremento de temperatura (ΔT) pelo efeito de cátodo oco.....p. 60
- Figura 5.4** - Curvas de aquecimento em função do t_{LIG} , para V_p de 460 ± 10 V (eventualmente 730 V), na pressão de: (a) 3 Torr; (b) 1 Torr; (c) 0,6 Torr; e (d) comparativo para $a = 5,8$ mm.....p. 63
- Figura 5.5** - Curvas de aquecimento em função do t_{LIG} , para diferentes tensões de pico, nas seguintes condições: (a) $p = 1$ Torr e $a = 5,8$ mm; e (b) $p = 0,6$ Torr e $a = 9,2$ mm.....p. 66
- Figura 5.6** - Medidas de temperatura do cátodo central com as respectivas densidades de corrente.....p. 67
- Figura 5.7** - Estudo comparativo do aquecimento do C.C. para diferentes configurações de ligação elétrica do C.E..
.....p. 68
- Figura 5.8** - Estudo comparativo do aquecimento para dois diâmetros diferentes do cátodo central mantendo-se constante o espaço radial entre-cátodos ($a = 5,8$ mm): (a) C.C. com $\varnothing 16,3$ mm; e (b) C.C. com $\varnothing 9,6$ mm.....p. 70
- Figura 6.1** - Caracterização qualitativa de uma amostragem de pó de ferro Ancorsteel 1000C: (a) análise química obtida por microsonda; e (b) micrografia eletrônica.....p. 73
- Figura 6.2** - Caracterização por microsonda das matérias-primas utilizadas na construção dos C.E.: (a) tubos de aço ABNT 310; e (b) titânio ASTM B 348 GR 2.....p. 74
- Figura 6.3** - Gráficos comparativos: (a) dos valores médios das variáveis de processamento em função do fluxo de mistura gasosa, relativos aos 20 minutos finais no patamar de sinterização a 1150 °C; e (b) detalhe da evolução do t_{LIG} na manutenção da temperatura de sinterização das amostras de ferro.....p. 77
- Figura 6.4** - Análises químicas obtidas por microsonda do C.E. usado no processamento com fluxo de 2 cm³/s: (a) da superfície externa; e (b) da superfície interna.....p. 79
- Figura 6.5** - Concentrações médias parciais obtidas ao longo do comprimento da amostra, para as alturas de 2, 5 e 8 mm a partir do topo. Amostra processada com fluxo de 2 cm³/s.....p. 82
- Figura 6.6** - Superfície lateral de uma amostra de ferro: (a) após compactação ($\rho_v = 6,94$ g/cm³); e (b) após sinterização em DECO (2 cm³/s / 1150 °C / 120 min / 3 Torr).....p. 84
- Figure 6.7** - Superfície lateral de uma amostra de ferro: (a) após compactação ($\rho_v = 7,05$ g/cm³); e (b) mesma região após sinterização em modo convencional (1150 °C / 120 min / H_2 / > 760 Torr).....p. 85
- Figura 6.8** - Influência do fluxo de mistura gasosa sobre: (a) a concentração de Cr e Ni na superfície das amostras; (b) a área sob o perfil de concentração de Cr e Ni das amostras; (c) a alteração da composição das superfícies laterais externas e internas dos C.E.; e (d) a perda de massa percentual (ΔM) das amostras de ferro.....p. 87
- Figura 6.9** - Micrografia da seção transversal polida da amostra processada com fluxo de 2 cm³/s, junto à superfície lateral.....p. 89

Figura 6.10 - Evolução dos parâmetros de tratamento verificados para uma amostra de ferro sinterizada durante 240 min: (a) sem resistência de carga em série; e (b) com resistência de carga em série a 50 Ωp. 94

Figura 6.11 - Evolução comparativa do t_{LIG} ao longo da sinterização, para as duas situações apresentadas na Figura 6.10. A tabela indica os valores médios (com os respectivos desvios padrões) das variáveis de processamento, relativos aos 20 minutos finais no patamar de sinterização.....p. 96

Figura 6.12 - Espectros de composição química da amostra processada com resistência de carga a 50 Ω : (a) obtido junto à base; e (b) junto à superfície lateral.....p. 97

Figura 6.13 - Gráfico comparativo dos valores médios das variáveis de processamento em função do tempo de sinterização, relativos aos 20 minutos finais no patamar de sinterização a 1150 $^{\circ}\text{C}$p. 98

Figura 6.14 - Influência do tempo de sinterização sobre: (a) a concentração de Cr e Ni na superfície das amostras; (b) a área sob o perfil de concentração de Cr e Ni das amostras; (c) a alteração da composição das superfícies laterais externas e internas dos C.E.; e (d) a perda de massa percentual (ΔM) das amostras de ferro.....p. 100

Figura 6.15 - Perfis de concentração de Cr e de Ni obtidos para as amostras processadas com tempos de: (a) 60; e (b) 120 minutos.....p. 101

Figura 6.16 - Influência do tempo de sinterização no acabamento superficial do componente sinterizado em DECO, para tempos de: (a) 30; (b) 60; (c) 120 e (d) 240 minutos.....p. 103

Figura 6.17 - Micrografias da seção transversal polida das amostras processadas com tempos de sinterização de: (a) 30; e (b) 240 minutos.....p. 104

Figura 6.18 - Gráfico comparativo dos valores médios das variáveis de processamento em função da temperatura de sinterização, relativos aos 20 minutos finais no patamar de sinterização.....p. 105

Figura 6.19 - Influência da temperatura de sinterização sobre: (a) a concentração de Cr e Ni na superfície das amostras; (b) a área sob o perfil de concentração de Cr e Ni das amostras; (c) a alteração da composição das superfícies laterais externas e internas dos C.E.; (d) a perda de massa percentual (ΔM) das amostras de ferro....p. 107

Figura 6.20 - Perfis de concentração de Cr e Ni das amostras sinterizadas nas temperaturas de: (a) 1050; (b) 1150; e (c) 1250 $^{\circ}\text{C}$p. 108

Figura 6.21 - Aspecto do acabamento superficial das amostras sinterizadas nas temperaturas de: (a) 1050; e (b) 1250 $^{\circ}\text{C}$p. 109

Figura 6.22 - Seção polida das amostras sinterizadas a: (a) 1050; e (b) 1250 $^{\circ}\text{C}$p. 110

Figura 6.23 - Gráfico comparativo dos valores médios das variáveis de processamento em função do espaço-a, relativos aos 20 minutos finais no patamar de sinterização.....p. 111

Figura 6.24 - Influência do espaço radial entre-cátodos sobre: (a) a concentração de Cr e Ni na superfície das amostras; (b) a área sob o perfil de concentração de Cr e Ni das amostras; (c) a alteração da composição das superfícies laterais externas e internas dos C.E.; (d) a perda de massa percentual (ΔM) das amostras de ferro....p. 113

Figura 6.25 - Aspecto do acabamento superficial de amostras sinterizadas com diferentes espaços radiais entre-cátodos: (a) $a = 3,2$, e (b) $a = 9,2$ mm.....p. 114

Figura 6.26 - Gráfico comparativo dos valores médios das variáveis de processamento em função da pressão, relativos aos 20 minutos finais no patamar de sinterização.....p. 115

Figura 6.27 - Influência da pressão de trabalho sobre: (a) a concentração de Cr e Ni na superfície das amostras; (b) a área sob o perfil de concentração de Cr e Ni das amostras; (c) a alteração da composição das superfícies laterais externas e internas dos C.E.; e (d) a perda de massa percentual (ΔM) das amostras de ferro.....p. 117

Figura 6.28 - Aspecto do acabamento superficial de amostras sinterizadas com pressões de: (a) 1; (b) 1,5; (c) 3; (d) 6; e (e) 9 Torr. A micrografia (f) corresponde ao aspecto da superfície de uma amostra a verde.....p. 120

Figura 6.29 - Micrografias da seção transversal da amostra de ferro sinterizada: (a) em DECO; e (b) da amostra sinterizada convencionalmente. Ataque químico: Nital-2%.....p. 123

Figura 6.30 - Evolução dos parâmetros e variáveis de processo obtidas ao longo de uma experiência: (a) de deposição; e (b) completa de deposição e sinterização.....p. 125

Figura 6.31 - Espectros de análise química da superfície lateral da amostra: (a) obtida na experiência de deposição e (b) obtida na experiência completa de deposição e sinterização.....p. 126

Figura 6.32 - Perfis de concentração de Cr e Ni da amostra: (a) processada com as etapas de deposição e sinterização; e (b) sinterizada com $p = 9$ Torr, sem a etapa de deposição.....p. 127

Figura 6.33 - Micrografias da seção transversal polida da amostra processada de acordo com as condições apresentadas na Figura 6.30(b) com aumentos de: (a) 200x; (b) 1500x; e (c) análise química pontual da fase precipitada junto à superfície lateral da amostra.....p. 128

Figura 6.34 - Micrografias ilustrando o aspecto superficial da amostra submetida à etapa de deposição: (a) com aumento de 200x; e (b) detalhe de (a) com aumento de 1000x.....p. 129

Figura 6.35 - Caracterização da superfície da amostra sinterizada após a etapa de deposição, de acordo com as condições da Figura 6.30(b): (a) região a verde; e (b) a mesma região após sinterização.....p. 130

Figura 6.36 - Gráfico comparativo dos valores médios das variáveis de processamento em função da temperatura de sinterização, relativos aos 20 minutos finais no patamar de sinterização.....p. 131

Figura 6.37 - Influência da temperatura de sinterização sobre: (a) a concentração de Ti na superfície das amostras; (b) a área sob o perfil de concentração de Ti das amostras; (c) a alteração da composição da superfície lateral interna dos C.E.; e (d) a perda de massa percentual (ΔM) das amostras de ferro.....p. 133

Figura 6.38 - Perfis de concentração de titânio das amostras sinterizadas a: (a) 1050; (b) 1150; e (c) 1250 °C...p. 134

Figura 6.39 - Acabamento superficial das amostras sinterizadas com C.E. de titânio nas temperaturas de: (a) 1050; e (b) 1250 °C.....p. 136

Figura 6.40 - Micrografias da seção transversal polida das amostras sinterizadas: (a) a 1050; e (b) a 1250 °C, para o aumento de 1500x, com os respectivos espectros de análise pontual das fases precipitadas indicadas.....p. 137

Figura 6.41 - Difractogramas da amostra: (a) submetida apenas à etapa de deposição; e (b) da amostra submetida ao processo completo de deposição + sinterização.....p. 139

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Demanda norte americana de pós metálicos em 1997 [29].....	p. 4
Tabela 2.2 - Coeficientes de difusão do Fe, Cr, Ni e Ti nas fases ferrítica e austenítica do ferro, calculados segundo [81]. Valores dados em (cm ² /s).....	p. 22
Tabela 3.1 - Coeficiente de produção de “sputtering” (rendimento) em Fe, Cr, Ni e Ti, para ions de argônio com 500 eV [82]. Os valores para 50, 100 e 250 eV são projeções considerando válida a variação linear de S com E.....	p. 35
Tabela 4.1 - Composição química estimada do pó de ferro Ancorsteel 1000C, em % de peso [41].....	p. 50
Tabela 4.2 - Distribuição de tamanho de partícula do pó de ferro Ancorsteel 1000C [41].....	p. 50
Tabela 6.1 - Valores comparativos das proporções atômicas para o C.E. processado com fluxo de 2 cm ³ /s.....	p. 80
Tabela 6.2 - Composição superficial das amostras processadas para as duas condições da Figura 6.10. O balanço (complemento de 100% em átomos ou em peso, da liga) corresponde ao componente ferro.....	p. 96
Tabela 6.3 - Evolução dos parâmetros da descarga relativos aos 20 minutos finais no patamar de sinterização, para amostra processada com as etapas de deposição e sinterização e para a amostra sinterizada com p = 9 Torr, sem a etapa de deposição.....	p. 129

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI	- "American Iron and Steel Institute"
C.C.	- Cátodo central
C.E.	- Cátodo externo
S	- Coeficiente de produção de "sputtering" (ou rendimento)
x_m	- Concentração média de elemento de liga
R	- Constante universal dos gases
I_{CC}	- Corrente no cátodo central
I_{CE}	- Corrente no cátodo externo
I_T	- Corrente total
CCC	- Cúbico de Corpo Centrado
CFC	- Cúbico de Face Centrada
ρ_v	- Densidade da amostra a verde
ρ_s	- Densidade da amostra sinterizada
j (ou ρ)	- Densidade de corrente
n	- Densidade de espécies neutras do gás ou do plasma
DECO	- Descarga Elétrica de Cátodo Oco
s	- Desvio padrão amostral
ddp	- Diferença de potencial
E	- Energia cinética do íon incidente;
U₀	- Energia de ligação do átomo na superfície.
a	- Espaço radial entre-cátodos
d	- Espessura da bainha catódica
ΔT	- Ganho de temperatura pelo efeito de cátodo oco
$\pm t$	- Intervalo de confiança de 95% para a concentração média de elemento de liga
M_v	- Massa da amostra a verde
M_s	- Massa da amostra sinterizada
ΔM	- Medida da perda de massa da amostra
MP	- Metalurgia do Pó
MPC	- Metalurgia do Pó Convencional
MPF	- Metalurgia do Pó Ferrosa
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
NPP	- Nitretação por Plasma
p	- Pressão
V_{PL}	- Potencial de plasma
SPP	- Sinterização por Plasma
α	- Solução sólida no ferro com estrutura CCC
γ	- Solução sólida no ferro com estrutura CFC
TFP	- Técnica de Forjamento de Pós
T	- Temperatura
t_{LIG}	- Tempo de pulso ligado da fonte
t_{DES}	- Tempo de pulso desligado da fonte
V_p	- Tensão de pico do pulso da fonte
V_m	- Tensão média efetiva no processo
V_c	- Tensão ou potencial do cátodo

RESUMO

O processamento de materiais por plasma vem apresentando um crescimento significativo nos últimos anos. Este fato decorre das vantagens que o plasma apresenta em relação às técnicas convencionais, destacando-se a possibilidade de trabalho à baixa pressão, que associado ao uso de gases puros, garante atmosferas de tratamento de alta qualidade. A possibilidade do controle automatizado dos parâmetros da descarga elétrica e a redução nos tempos de processamento pela ativação dos mecanismos de difusão superficial são características adicionais que promovem de forma incisiva o desenvolvimento de novos processos assistidos por plasma.

No presente trabalho procurou-se estudar um processo alternativo de sinterização de componentes ferrosos. Foi desenvolvido um processo de sinterização em Descarga Elétrica de Cátodo Oco (DECO). Como objetivos básicos deste estudo, procurou-se verificar a) a viabilidade do aquecimento de amostras posicionadas no cátodo central à temperaturas suficientemente elevadas para a realização da sinterização; e b) simultaneamente à sinterização do compactado, a obtenção de um enriquecimento superficial com elementos de liga provenientes de um cátodo externo, o qual é posicionado concentricamente em relação ao cátodo central. Como materiais do cátodo externo (fonte de elementos de liga para a descarga) foram utilizados aço ABNT 310 e titânio de pureza comercial.

Na caracterização do processo de aquecimento das amostras de ferro foram obtidas curvas de aquecimento para espaços radial entre-cátodos de 3,2 , 5,8 e 9,2 mm, variando-se a pressão entre 0,6 e 6 Torr e a tensão de pico de pulso para os valores de 460, 510, 560 e 720 V.

Sob o ponto de vista das descargas elétricas, ênfase especial foi dada ao comportamento das variáveis de tratamento (corrente, tensão média e tempo de pulso ligado) para as diferentes condições de processamento estudadas. Em termos metalúrgicos, foram enfatizados os aspectos relacionados com a modificação da composição química e do acabamento superficial das amostras sinterizadas e dos cátodos externos. Procurou-se, por fim estudar a influência do fluxo de mistura gasosa, do tempo e da temperatura de sinterização, do espaço radial entre-cátodos e da pressão da mistura gasosa. As amostras foram caracterizadas por Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura, Microsonda de Energia Dispersiva e Difratomia de Raio-X.

Esta nova técnica mostrou-se eficaz quanto aos objetivos propostos inicialmente, tendo sido verificada pela primeira vez a obtenção de diferentes ligas (com Cr / Ni ou Ti) na superfície de compactados de ferro puro, simultaneamente à evolução da sinterização dos mesmos.

ABSTRACT

In the last years, the processing of materials by plasma has verified a large enhancement. This fact results from the many advantages that plasma presents in relation to other conventional techniques. One of them is the possibility of making the process at low pressure, that in addition with the use of pure gases, gives high quality treatment atmospheres. The possibility of automatic control of the electrical discharge parameters and the reduction of the processing time, by means of surface diffusion mechanism enhancement, are the additional characteristics that promote the improvement of the new plasma assisted process.

In this work it was studied an alternative sintering process of iron components. It was developed, in an experimental way, a sintering process in Hollow Cathode Electrical Discharge (HCED). The basic objectives of this study were: a) verifying the viability of heating iron samples, placed on a steel support which work as the central cathode, at temperatures high enough to make their sintering; and b) simultaneously to the sintering, getting the surface enrichment of the samples with alloy elements sputtered from external cathode. The external cathode was placed concentrically in relation to the central cathode, changing the inter-cathode radial space for different study conditions. The external cathodes, acting as alloy elements source to the discharge, were made by two different materials: AISI 310 stainless steel and titanium of commercial purity (ASTM B 348 GR 2).

In the heating process characterization of the iron samples, heating curves were obtained to inter-cathode radial spaces of 3.2, 5.8 and 9.2 mm, varying gas pressure between 0.6 and 6 Torr and pulse voltage to the values of 460, 510, 560 and 720 V.

In the second part of this work, it was studied the sintering process in the HCED. Considering the electrical discharges, special attention was spent to the behavior of treatment variables (current, medium potential and pulse time-on) in the different conditions of processing studied. In relation to the metallurgical aspects, emphasis was given to the chemical composition changes and surface finishing of both the sintered iron samples and the external cathodes utilized. Finally, it was studied the influence of the gas mixture flow, sintering time and temperature, inter-cathode radial space and gas pressure in the present process. The samples were characterized by means of Optical and Scanning Electron Microscopy, Energy Dispersive X-Ray Microprobe Analysis, X-Ray Diffractometry and weight mass loss measurement.

This new technique showed to be efficient in relation to the initially proposed objectives. It was verified, for the first time, the built of different alloys (with Cr/Ni or Ti) on the surface of start pure iron compacts, simultaneously to their sintering evolution.

1- INTRODUÇÃO

A importância de se realizar pesquisas, na busca do desenvolvimento de novas tecnologias, fica evidenciada no ganho estratégico de posições competitivas dentro do cenário internacional, onde os países desenvolvidos detêm o privilégio e a soberania no atual contexto da globalização mundial.

De um modo geral, o interesse no uso de técnicas alternativas de fabricação de componentes mecânicos onde se associam elevada produtividade, qualidade e redução de custos tem crescido significativamente. Enquadra-se neste caso a Metalurgia do Pó (MP), por apresentar um vasto e dinâmico campo de pesquisas e de aplicações. Isto pode ser observado, por exemplo, com o advento da Moldagem por Injeção de Pós Metálicos, cujo desenvolvimento só foi incrementado no início dos anos 80; ressalte-se que a primeira peça estrutural de ferro sinterizada foi produzida no final dos anos 30 [1].

A obtenção de produtos de alta densidade e, portanto, de alta performance na Metalurgia do Pó Ferrosa (MPF) tem sido facilitada pelo contínuo desenvolvimento de pós ligados e pré-misturas [2-4], aliado ao uso de elevadas temperaturas de sinterização [5, 6].

Por outro lado, o processamento de materiais utilizando a tecnologia de plasma vem apresentando um destaque cada vez maior. Isto decorre principalmente pela capacidade quase ilimitada em se poder variar as microestruturas, composições dos materiais e condições de processo, o que resulta em uma larga gama de diferentes métodos [7, 8].

No início dos anos 80, surgiram os primeiros trabalhos científicos destacando a utilização do processo de Nitretação por Plasma (NPP) em componentes ferrosos sinterizados. Esta técnica objetiva a melhoria das propriedades superficiais relacionadas ao desgaste, fadiga e corrosão destes componentes e vem sendo utilizada em escala industrial em toda a Europa [9]. Estudos recentes têm sido direcionados buscando elucidar os mecanismos responsáveis pela nitretação iônica, recorrendo-se à técnicas modernas de análise como a Espectroscopia de Emissão Ótica e a Espectrometria de Massa [10].

No Brasil, o uso da tecnologia de plasma para o processamento de materiais sinterizados tem sido estudado, de modo pioneiro, pelo Grupo de Plasma do Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, com o desenvolvimento do processo de Sinterização por Plasma (SPP) [11-13]. Um dos argumentos favoráveis a este processo é a obtenção de atmosferas de maior pureza, decorrente do processamento à baixa pressão. Atmosferas de elevada pureza, necessárias para a sinterização de ligas cujos metais formam

óxidos bastante estáveis, são economicamente inviáveis na prática da Metalurgia do Pó Convencional (MPC).

O atual estágio de desenvolvimento das técnicas de tratamento superficial por difusão e por deposição, assistidas por plasma, tem demonstrado que a qualidade e as propriedades das camadas obtidas dependem fundamentalmente das condições iniciais de limpeza das superfícies [14]. A possibilidade de se realizar tratamentos combinados em um único ciclo de processamento apresenta-se como um fator decisivo no aperfeiçoamento das técnicas e na qualidade dos materiais processados por plasma.

Sob este ponto de vista, o estudo do processamento de materiais utilizando descargas elétricas de corrente contínua ou pulsada [15-19] dentro do regime anormal apresenta uma série de vantagens dada a versatilidade que pode ser obtida, adequando-se aspectos de projeto com os diversos parâmetros de processo.

Um fenômeno das descargas elétricas em regime anormal, há muito conhecido, é o efeito de cátodo oco [19-22], onde o confinamento geométrico do plasma tende a concentrar as reações de ionização, elevando a densidade de corrente e, conseqüentemente, as temperaturas do gás e do cátodo a níveis significativos [23, 24]. Nestas condições, pode-se esperar também um incremento do mecanismo de pulverização catódica ("sputtering") [25-27], que consiste no arrancamento de átomos metálicos do cátodo, devido ao bombardeamento pelas espécies do plasma.

Em função destas características, vislumbrou-se a possibilidade de estudo de um processo de fabricação alternativo. Através do posicionamento concêntrico de um compactado de ferro no interior de um cátodo oco cilíndrico (externo), e sob ação de uma descarga luminescente anular [28], procurou-se realizar a sinterização, com alteração superficial da composição química do compactado, em uma única planta de processamento. Os cátodos externos, atuando como fonte de elementos de liga para a descarga elétrica, foram confeccionados a partir de tubos de aço ABNT 310 (rico em Cr e em Ni) e barras de titânio.

No presente trabalho foram estudados os fenômenos relacionados ao aquecimento e ao "sputtering" de átomos metálicos, em compactados situados no centro de uma Descarga Elétrica de Cátodo Oco (DECO). Procurou-se enfatizar a viabilidade de se realizar um tratamento de sinterização associado a um enriquecimento superficial do compactado, com elementos de liga provenientes do cátodo externo.

Experimentalmente procurou-se determinar os aspectos relacionados ao "sputtering" à elevadas temperaturas. Estudou-se, também, a influência dos parâmetros da descarga sobre a eficiência do arrancamento, transporte e deposição/difusão de átomos metálicos substitucionais,

em ambos os cátodos do sistema. Os efeitos do “sputtering” sobre o relevo superficial das amostras processadas foi caracterizado qualitativamente.

De forma resumida, foram realizados os seguintes estudos:

- ♦ Caracterização do processo de aquecimento de amostras de ferro posicionadas como cátodo central, visando o mapeamento e determinação das condições para os tratamentos de sinterização;
- ♦ Influência do fluxo de mistura gasosa no processo em estudo;
- ♦ Influência do tempo de sinterização;
- ♦ Influência da temperatura de sinterização (também com a utilização de cátodos externos de titânio);
- ♦ Influência do espaço radial entre-cátodos (a) e
- ♦ Influência da pressão de trabalho.

Por fim, foram revisados nos primeiros capítulos deste trabalho os principais aspectos relacionados à obtenção de componentes estruturais ferrosos, produzidos pela MPC e uma breve fundamentação das DECO com corrente contínua, objetivando uma melhor compreensão do trabalho como um todo.

2- METALURGIA DO PÓ FERROSA

A técnica de processamento de componentes mecânicos de ferro e de ligas ferrosas a partir do pó é conhecida por Metalurgia do Pó Ferrosa (MPF). Este processo é especialmente indicado na produção em grandes séries, de peças de pequeno porte (geralmente até 250 g). Além de ser um processo de baixo consumo de energia, as perdas de matérias-primas, muito comuns nos demais processos de fabricação, são praticamente eliminadas. A grande vantagem desta técnica consiste na obtenção de produtos com estreitas tolerâncias dimensionais, na forma final desejada. De modo geral, quanto maior for a complexidade geométrica do componente, tanto mais econômico se torna este processo de fabricação. Geometrias complexas tendem a aumentar os custos de produção das técnicas convencionais de fabricação.

A importância da MPF fica evidenciada na Tabela 2.1. Os dados indicam que este campo da MP é responsável por 80 % da demanda de pós metálicos na América do Norte. Fica caracterizada também uma tendência a nível global. No início desta década, a estimativa de mercado de pós a base de ferro era de 72 % da demanda mundial de pós metálicos [9].

Tabela 2.1 - Demanda norte-americana de pós metálicos em 1997 [29].

Materiais	Demanda (ton)	Demanda relativa (%)
Ferro e aço	354 335	80,20
Aço inoxidável	4 774	1,08
Cobre e ligas	22 244	5,03
Alumínio	40 419	9,15
Molibdênio	2 275	0,51
Tungstênio	625	0,14
Carboneto de tungstênio	5 797	1,31
Níquel	10 498	2,37
Estanho	944	0,21
Total	441 911	100

O principal usuário de componentes fabricados pela MP é a indústria automobilística [29-33]. Na América do Norte este mercado é responsável por 70,3 % da produção de componentes sinterizados. No Japão supera-se a marca de 85 %, ao passo que na Europa Ocidental atinge-se 80 %. Na América do Sul, o mercado automotivo é responsável por 90 % das peças produzidas por MP (segundo o Prof. J. A. Correa, em [31]). Outros importantes usuários

são os fabricantes de motores e controladores industriais e hidráulicos, ferramentas elétricas, eletrodomésticos, equipamentos de escritório, armas e implementos agrícolas [6, 29].

O peso médio (massa) de componentes metálicos sinterizados utilizados em veículos de porte médio, modelo 98, na América do Norte, é de 14,7 kg [29, 32]. Na Europa Ocidental e no Japão estes valores são bem menores, caindo para 7,0 kg e 6,5 kg, respectivamente [31].

Na Figura 2.1(a) pode-se observar a evolução da utilização de materiais metálicos sinterizados em veículos domésticos norte-americanos, quantificada em massa, ao longo das duas últimas décadas. Estimativas prevêem um aumento na utilização atingindo 20 kg até 2005. Tomando por base esta projeção estima-se que a demanda mundial de pós de ferro e de aço chegará a 1 milhão de toneladas até a metade da próxima década (Figura 2.1b).

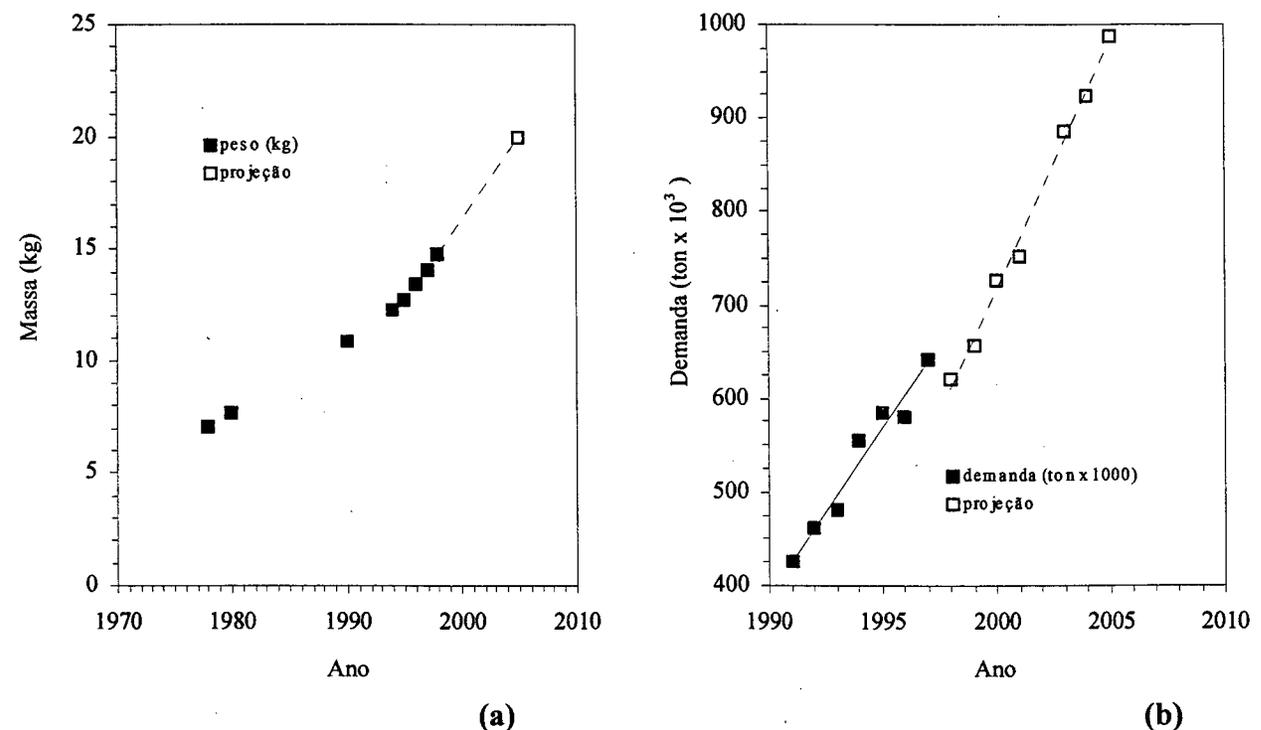


Figura 2.1 - Potencialidades na utilização e demanda de componentes sinterizados: (a) evolução da utilização de componentes metálicos sinterizados em veículos domésticos norte-americanos, quantificada em massa, ao longo das duas últimas décadas [29]; e (b) evolução da demanda de pós de ferro e de aço na década de 90 (dados relativos à América do Norte, Europa Ocidental e Japão) [29] e demanda mundial projetada (tendo por base a estimativa de utilização superando 20 kg de componentes sinterizados até 2005, da Figura 1a) [34].

Deve-se notar que os principais componentes automotivos produzidos por MP, constituem-se em grande parte de peças móveis de motores, sujeitas quase sempre a condições

de severo desgaste. É o caso dos cubos de rodas de sincronizadores, componentes de seleção de engrenagens em caixas de transmissão, pistões, ajustadores e suportes de disco em sistemas de freio, insertos de assento e guias de válvulas, tuchos, braços de balancins, roldanas, anéis, linguetas, chavetas, pinos, componentes em mecanismo cremalheira-pinhão, bielas, rodas dentadas de eixos-comando-de-válvulas, engrenagens de distribuição, engrenagens de transmissão, engrenagens de diferenciais, entre outros [29, 30, 35]. Fica evidenciada, com estas aplicações, a importância no desenvolvimento contínuo de novos materiais e novas técnicas, que permitam a fabricação de componentes com propriedades específicas para cada situação.

O Brasil, por sua vez, tem produzido quantidades crescentes de peças de aços sinterizados. Dentre as empresas que utilizam a MP como processo de fabricação de seus componentes destacam-se: Metal Pó, Brassinter, Cofap, Metal Leve e Schunk do Brasil [9].

Com relação às pesquisas no campo da MPF, os esforços, nos últimos anos, têm procurado minimizar as diferenças de propriedades dos materiais produzidos pela MPC e pela Técnica de Forjamento de Pós (TFP). Para este fim, estão sendo desenvolvidos pós de aços ligados por difusão ou parcialmente ligados que mantêm a compressibilidade do pó de ferro base, além de materiais pré-misturados de elevada homogeneidade. Somando-se a isso, recentes avanços técnicos abrangendo compactação em alta pressão, compactação a quente e sinterização no campo ferrítico, componentes com densidades intermediárias variando entre 7,4 e 7,6 g/cm³ têm sido fabricados com custos mais competitivos que os verificados na TFP [5, 29, 30, 35-37].

2.1 - ETAPAS DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE COMPONENTES FERROSOS NA METALURGIA DO PÓ

Na Figura 2.2 tem-se representado de modo esquemático as principais etapas do processo de fabricação de componentes mecânicos ferrosos via MP. A título comparativo, são apresentadas na Figura 2.2(a) as etapas de produção pela MPC e na Figura 2.2(b) as etapas pela TFP. As etapas de obtenção e misturas de pós são comuns aos dois processos.

A diferença básica entre as duas técnicas está na etapa de consolidação do pó. Na TFP, pré-formas de pós ligados com densidade em torno de 80% da teórica são obtidas por meio de compactação a frio. Uma sinterização entre 1100 - 1250 °C, sob atmosfera redutora, procura devolver a plasticidade ao material e reduzir os óxidos superficiais das partículas de pó. Após o resfriamento, as peças são revestidas com um filme de grafite, para lubrificação e proteção contra descarbonetação, e reaquecidas por indução. O forjamento, por fim, é realizado em matriz

fechada, à temperaturas entre 950 e 1100 °C, resultando em um material com densidade próxima da teórica [1, 36-38].

Uma vez que o material base estudado no presente trabalho é o ferro, a abordagem individual de cada uma dessas etapas será realizada sob o contexto da MPF, procurando-se enfatizar o processo convencional.

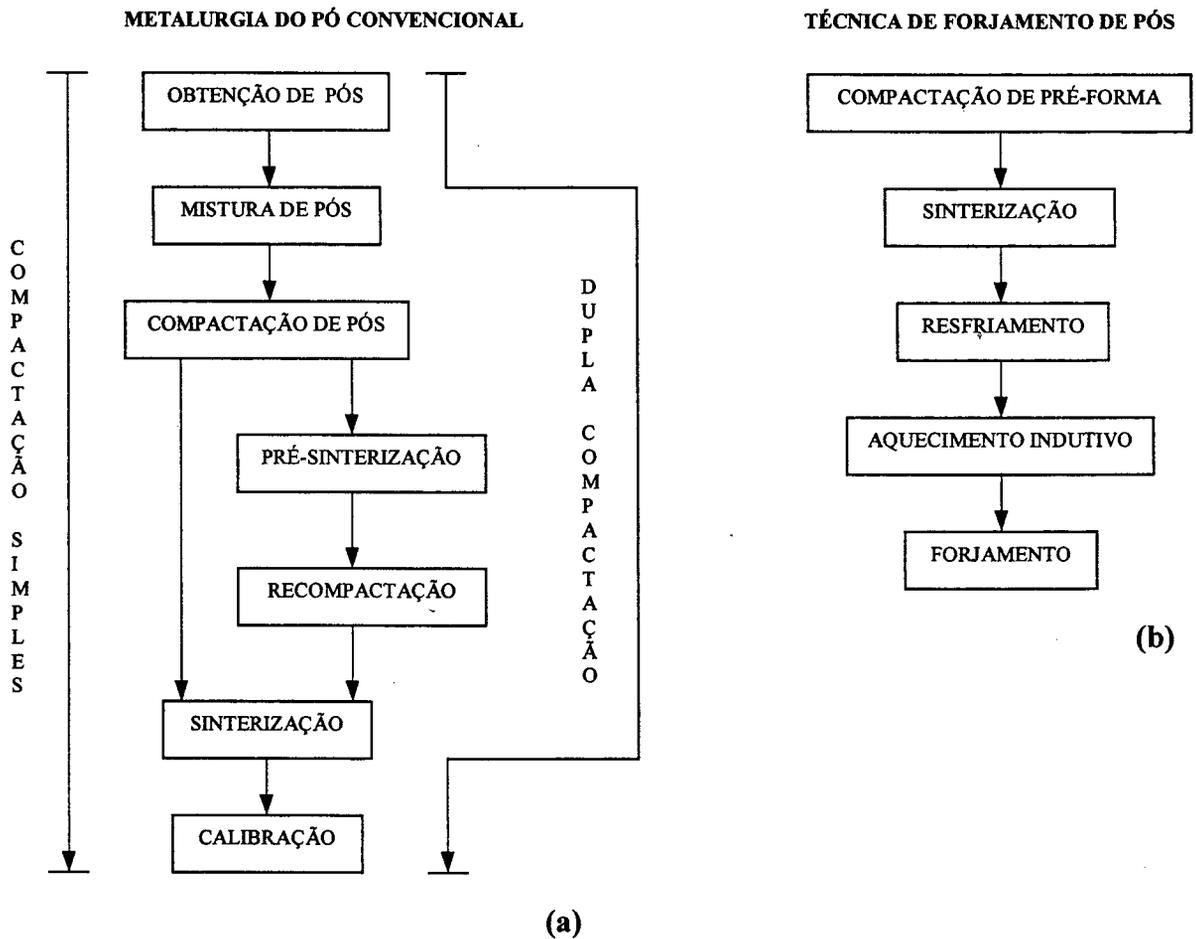


Figura 2.2 - Representação esquemática das principais etapas do processo de fabricação de componentes mecânicos ferrosos via MP: (a) pela MPC; e (b) pela TFP.

2.1.1- OBTENÇÃO DE PÓS DE FERRO

Vários são os processos desenvolvidos para a obtenção de pós metálicos. Contudo, a escolha do processo mais adequado depende diretamente do conjunto de propriedades mecânicas, físicas e químicas de cada material [39] e das características requeridas do pó em função da aplicação.

No caso do pó de ferro são desejáveis as seguintes características [38]:

- ◆ Boa escoabilidade para o perfeito preenchimento da matriz e redução do tempo necessário para o seu enchimento;
- ◆ Conferir ao compactado adequada resistência a verde, a fim de impedir a ruptura deste durante a extração da matriz e o transporte para o forno de sinterização;
- ◆ Elevada densidade aparente (densidade do pó solto) para que os compactados apresentem variações dimensionais mínimas (inferiores a 0,5%) após sinterização, pois flutuações neste parâmetro comprometem o controle dimensional de produções seriadas;
- ◆ Apresentar alta compactabilidade, pois quanto maior for a densidade a verde do compactado, em materiais que não apresentam grande encolhimento durante a sinterização isotérmica, maior também será a densidade sinterizada deste.

Sob este enfoque, os processos mais importantes na obtenção de pó de ferro são os de atomização e de redução de metais via carbono ou hidrogênio [1, 38]. Especial atenção será dada aos processos que associam a técnica de atomização por água e de redução por hidrogênio, em função do pó de ferro utilizado neste trabalho.

O processo de atomização por água consiste em incidir jatos de água a elevada pressão sobre um fluxo vertical de metal no estado líquido (filete), provocando seu desmembramento em inúmeras gotículas que se solidificam em partículas de pó metálico. Apresenta como principal fator limitante a atividade do metal atomizado com o oxigênio presente na água. Em função disto, esta técnica é limitada à metais com baixa afinidade ao oxigênio e que podem ser facilmente reduzidos em uma etapa subsequente [40]. Na produção de pós de ferro, é comum submeter o pó atomizado a um tratamento posterior que consiste em um recozimento redutor-descarbonetante, em atmosferas contendo hidrogênio.

O uso de aços, no estado líquido, de alta pureza, apresentando baixas concentrações de elementos intersticiais (C, N, O, ...), tem permitido a obtenção de pós de ferro com compactabilidades cada vez mais elevadas [41].

As características e as propriedades dos pós produzidos por atomização em água podem ser controladas pela maioria das variáveis de processo. A obtenção de partículas finas é favorecida por baixas viscosidade e tensão superficial do metal, superaquecimento do metal líquido, menor diâmetro do filete de metal líquido, aumento da pressão dos jatos de água, entre outros. Apesar disso, nesta técnica, a distribuição de tamanho de partícula é caracteristicamente larga, com o tamanho médio das partículas variando entre 30 e 1000 μm [1]. Objetivando a otimização da compactabilidade e da densidade aparente [42, 43], pós de ferro comerciais são preparados de modo a apresentar larga distribuição de tamanho de partícula, com tamanhos de

partículas geralmente inferiores a 200 μm [39, 44].

Partículas com formato variando de esférico para irregular podem ser obtidas nesta técnica. O formato irregular tende a prevalecer com a diminuição do superaquecimento do metal líquido e aumento da velocidade e da pressão dos jatos de água. Partículas de formato irregular melhoram a resistência a verde de pós compactados a frio (MPC), sendo preferidas em pós de ferro e aços destinados à fabricação de componentes estruturais. Por outro lado, pós atomizados esféricos são mais indicados para as técnicas de consolidação a quente como a TFP ou quando da sinterização de pós soltos (fabricação de filtros), por garantirem boa escoabilidade e alta densidade batida.

Devido ao tratamento de redução / descarbonetação sob hidrogênio realizado entre 800 e 900 °C, posterior à atomização, as partículas de pó de ferro podem apresentar uma pequena parcela de porosidade, em sua estrutura, o que tende a aumentar o grau de irregularidade no formato da partícula.

Partículas de pó de ferro obtidos via processos químicos de redução ao carbono ou hidrogênio são caracteristicamente porosas, o que confere ao pó um aspecto esponjoso. Pós com elevada porosidade apresentam menores compactabilidades que pós não-porosos.

Cabe ressaltar ainda que as características dos pós utilizados nas pré-formas (TFP) diferem dos pós usados na MPC. Pré-formas não precisam de elevadas densidade a verde e nem sinterizada uma vez que as mesmas tendem a ser completamente densificadas durante a etapa de forjamento a quente [36].

2.1.2- MISTURA DE PÓS

Nesta etapa do processo é definida a composição química do material desejado, uma vez que no carregamento do misturador, são adicionados os elementos de liga ao pó de ferro nas respectivas proporções.

Mesmo na produção de componentes de ferro puro esta etapa é realizada (salvo quando a lubrificação é feita na parede da matriz), em função da necessidade de se adicionar à mistura um lubrificante, cuja finalidade é a de reduzir o atrito do pó durante a compactação [45]. Esse lubrificante geralmente é sólido e por ser facilmente removido durante o ciclo de sinterização, não influi na composição química da liga (ex.: estearato de zinco). - Estudos recentes indicam que a resistência a verde de compactados produzidos em matrizes com sistema de lubrificação de paredes (pó sem adição de lubrificante) é significativamente maior que aquelas obtidas em compactados lubrificados internamente por meio de misturas de pós [46]. -

Será visto, neste estudo, que no processamento por plasma, a presença de lubrificante sólido no compactado não é aconselhável, uma vez que o mesmo pode comprometer a pureza e a estabilidade da descarga elétrica.

A obtenção de ligas “in situ” com misturas de pós não é o objetivo deste trabalho. Cabe ressaltar, entretanto, que a adição de elementos de liga na MPF pode ser realizada por diferentes maneiras, influenciando diretamente no processamento e nas características e propriedades do material sinterizado. Os principais elementos de liga usados em aços sinterizados ligados são C, Ni, Cu, P e Mo, que possuem baixa afinidade ao oxigênio. Elementos como Mn, Si, Cr e Al apresentam uso restrito pela alta afinidade com o oxigênio. Podem ser adicionados na forma de ligas-mestras ou de pós ligados, exigindo, contudo, atmosferas de alta pureza, muito custosas na prática industrial. Elementos como Ti e V obrigam ao uso de atmosferas especiais utilizando gases inertes e alto vácuo. A título apenas informativo, as principais técnicas de formação de liga na produção de aços sinterizados são [1, 2, 6, 38, 47-54]:

- ◆ Mistura de pós elementares (pó de ferro + pós de elementos metálicos puros);
- ◆ Mistura de pós utilizando liga-mestra (pó de ferro + pó com todos os componentes da liga, inclusive o ferro, introduzidos na forma de um único portador);
- ◆ Pós ligados ou pré-ligados (pó com a composição final da liga);
- ◆ Pós unidos por difusão (partículas de pó de ferro unidas por difusão a partículas de um pó ligado);
- ◆ Pós com partículas revestidas (partículas de pó de ferro revestidas superficialmente com um filme de elemento de liga).

2.1.3- COMPACTAÇÃO DE PÓS

É nesta fase do processo que se obtém a geometria do componente desejado. A compactação, na MPC, é realizada a frio por meio de um sistema matriz-punções, onde a carga é aplicada de forma uniaxial com efeito duplo (matriz flutuante) [55].

Na MPF esta é a principal etapa em termos de densificação do material [37], uma vez que o pó de ferro puro possui elevada plasticidade. Conhecida como uma propriedade tecnológica do pó, a alta compactabilidade do pó de ferro permite selecionar o nível de porosidade desejado no sinterizado pela aplicação de uma maior ou menor pressão de compactação.

Na Figura 2.3 está representada a curva de compactabilidade do pó de ferro Ancorsteel 1000C, de alta pureza. Note-se que o ganho na densidade a verde do compactado, para pressões

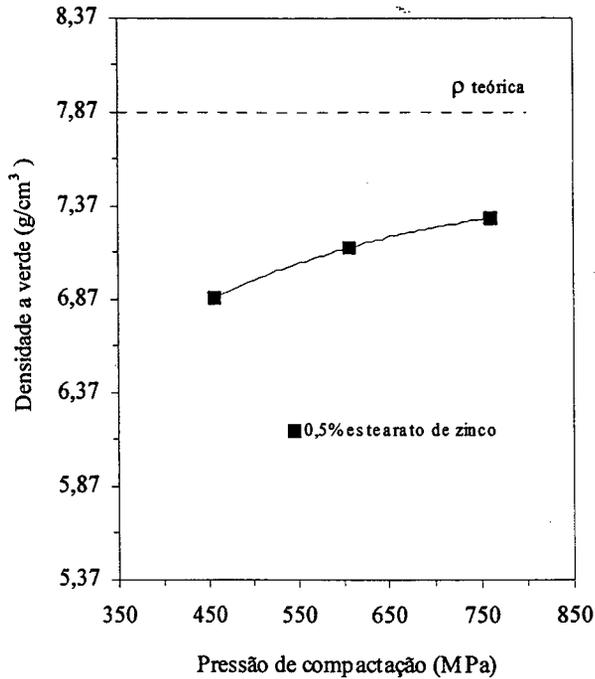


Figura 2.3 - Curva de compactabilidade do pó de ferro Ancorsteel 1000C [41].

de compactação superiores a 600 MPa, não é significativo. O uso de pressões muito elevadas, por sua vez, tende a causar desgaste excessivo das matrizes e punções. Desta forma, é comum se obter por simples compactação compactados de ferro com até 90% de sua densidade teórica, pela aplicação de pressões de até 600 MPa.

Densidades maiores, em torno de 95% da densidade teórica do ferro, podem ser obtidas por meio de dupla-compactação a 600 MPa. Neste caso é realizado um tratamento térmico de recristalização normalmente entre 750 e 850 °C (pré-sinterização), após a primeira compactação. Este tratamento permite a recuperação da plasticidade das partículas de pó, perdida no primeiro carregamento, possibilitando uma nova densificação na segunda compactação.

Na obtenção de componentes estruturais sinterizados de aço, as práticas de compactação a quente tornam-se, para a maioria dos casos, inviáveis economicamente por serem técnicas de baixa produtividade. Entretanto, para aplicações especiais onde se requer elevada qualidade, essas técnicas têm sido bastante utilizadas (caso da TFP) [36, 37].

2.1.4- SINTERIZAÇÃO

Esta etapa do processo confere ao compactado as propriedades mecânicas características do componente sinterizado, significativamente influenciadas pela porosidade residual, inerente aos produtos obtidos por MP [51-53, 56-59].

A sinterização [1, 9, 38] é um processo termicamente ativado, onde se promove a união entre as partículas de pó por meio de difusão atômica, dando continuidade à matéria nas regiões em que as partículas, inicialmente, apresentam contato puramente mecânico. De modo genérico, o tratamento de sinterização é realizado com controle de tempo, temperatura e atmosfera. A remoção do lubrificante sólido ocorre entre 400 e 500 °C, durante 10 a 30 minutos. No caso de materiais mono-componentes, a temperatura de sinterização pode variar entre 2/3 e 4/5 do ponto de fusão do material, sendo que a sinterização ocorre necessariamente no estado sólido.

A força motora do processo de sinterização no estado sólido consiste na diminuição da energia livre do sistema, que pode ser obtida pela [1]:

- ◆ diminuição da superfície específica do pó, devido ao aumento das áreas de contato entre as partículas;
- ◆ diminuição no volume e/ou arredondamento dos poros;
- ◆ eliminação do excesso de energia relativo aos defeitos cristalinos na massa de pó, imposto pelas etapas do processo de fabricação;
- ◆ eliminação de gradientes de concentração na busca da homogeneização do material, em sistemas multicomponentes.

Em termos didáticos o processo de sinterização é dividido em três estágios [1, 6, 38]:

- ◆ **Formação de contatos:** no primeiro estágio da sinterização, os contatos puramente mecânicos entre as partículas (Figura 2.4a), dão origem a contatos com continuidade de matéria (Figura 2.4b);
- ◆ **Densificação:** neste estágio verifica-se o crescimento dos contatos entre as partículas, resultando na alteração da forma e diminuição do tamanho dos poros, além de crescimento de grão. O compactado passa a apresentar duas fases distintas (matéria sólida densificada e porosa), com perda da identidade das partículas de pó originais (Figura 2.4b);
- ◆ **Isolamento, Arredondamento e Coalescimento dos poros:** é o estágio final da sinterização apresentando uma taxa de densificação (retração) decrescente, onde os eventos listados ocorrem simultaneamente, aliado a um excessivo crescimento de grão. O coalescimento é caracterizado pelo crescimento dos poros grandes às custas dos pequenos, uma vez que a solubilidade de vazios é maior junto aos poros pequenos. Neste caso, um fluxo difusional de vazios é verificado em direção aos poros grandes, explicando o mecanismo de eliminação de poros pequenos (Figura 2.4c).

Uma melhor compreensão do processo de sinterização passa por um embasamento

termodinâmico (à parte da questão cinética) que permite definir a força motora e explicar a maioria dos mecanismos de sinterização, os quais se constituem basicamente em mecanismos de transporte de matéria [1, 38].

Toda a fundamentação inicial é baseada na Equação de Laplace (2.1). Esta equação relaciona as forças de tensão superficial [38] associadas às curvaturas das partículas e/ou das superfícies dos poros, na região de contato entre duas partículas. Da análise deste estudo pode-se concluir que [1]:

- ◆ As superfícies côncavas (vistas do lado de fora da fase condensada, com raio de curvatura τ) são submetidas a tensões de tração (σ_T). Quando esta tensão é superior à tensão crítica do material, o contato sinterizado começa a crescer por **escoamento plástico** (Figura 2.4b);
- ◆ Os poros são submetidos à tensões de compressão (σ_C). Neste caso, as forças de tensão superficial agem no sentido de fechar os poros.

$$\sigma = \gamma \cdot (1/x - 1/\tau) \quad (2.1)$$

$$\sigma_T \approx -\gamma/\tau \quad (\text{para } x \gg \tau)$$

$$\sigma_C = 2\gamma / r_{\text{poro}}$$

sendo: σ = Tensão de Laplace;
 x , τ conforme Figura 2.4

γ = Tensão superficial do material;
 r_{poro} = raio do poro

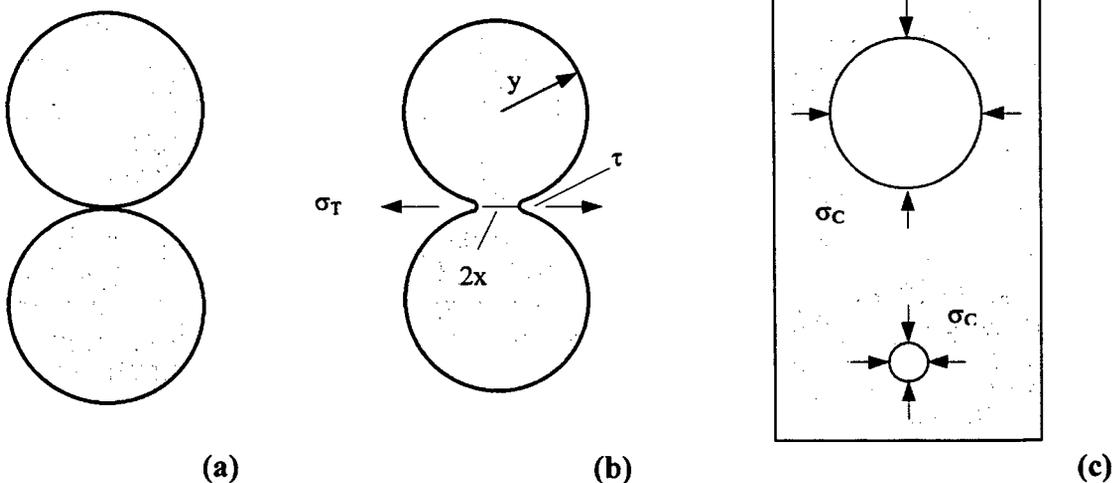


Figura 2.4 - Região de contato entre duas partículas esféricas: (a) contato puramente mecânico, antes da sinterização; (b) tensões de Laplace de tração (σ_T) em um contato sinterizado (y = raio da partícula, x = raio do contato sinterizado, τ = raio de curvatura do contato) [1]; e (c) tensões de Laplace de compressão (σ_C) ao redor de poros esféricos [1].

De acordo com as Equações de Thomson-Kelvin (2.2) e (2.3), estudos confirmam a existência de um excesso de concentração de vazios (ΔC) acima da concentração de equilíbrio (C_0), logo abaixo da superfície côncava na região de contato entre as partículas (Figura 2.5) [1]:

$$\Delta C/C_0 = (\gamma \cdot V_0) / (R \cdot T \cdot \tau) \quad (2.2)$$

bem como uma reduzida pressão de vapor nesta região ($-\Delta P$), quando comparada com a pressão de vapor sobre uma superfície plana (P_0), não-tensionada:

$$-\Delta P/P_0 = (\gamma \cdot V_0) / (R \cdot T \cdot \tau) \quad (2.3)$$

sendo:

V_0 = Volume molar; T = Temperatura (em K); P_0 = Pressão de vapor sobre uma superfície plana;
 R = Constante universal dos gases; (o sinal negativo na Equação (3) indica tensão de tração).

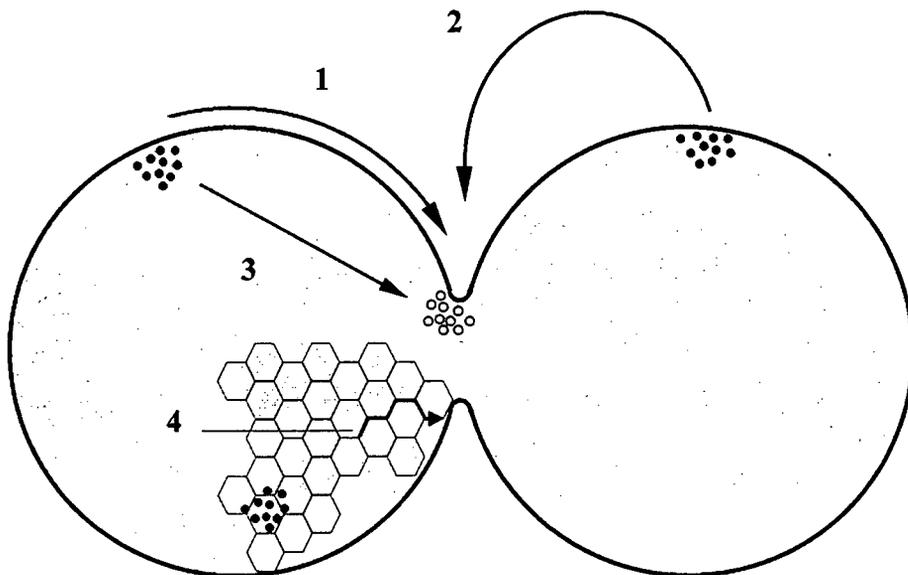


Figura 2.5 - Mecanismos de sinterização possíveis em um contato entre duas partículas, à exceção do escoamento plástico: (1) Difusão Superficial, (2) Evaporação e Recondensação, (3) Difusão Volumétrica e (4) Difusão em Contorno de Grão [1].

Estes fatos levam a três fenômenos distintos (Figura 2.5):

- ◆ Difusão de vazios para regiões com menor concentração (superfícies convexas ou planas), ou para outros sumidouros de vacâncias como contornos de grão, poros grandes e discordâncias;
- ◆ Ocorrência de transporte de massa isotérmico na fase gasosa; e

- ♦ Ocorrência de forças motoras para a difusão superficial, de contorno de grão e volumétrica (dos átomos metálicos) em direção à parte interna da curvatura do contato.

Deve ficar claro que superfícies côncavas e poros pequenos (além de discordâncias) são nesse sistema importantes fontes de vazios, os quais participam ativamente no processo de difusão atômica (mecanismo de difusão por vazios [60, 61]). Por sua vez, o papel das discordâncias tende a ser duplo, devido ao escalonamento positivo e/ou negativo das mesmas [60], podendo atuar tanto como fontes bem como sumidouros de vazios. A ocorrência de elevadas concentrações de discordâncias na região de contato entre as partículas de pó tende a aumentar a difusividade dos átomos metálicos, sendo um bom indicativo da eficiência destes defeitos cristalinos na ativação dos estágios iniciais do processo de sinterização [1, 62-64].

Em resumo, pode-se concluir que os principais mecanismos de sinterização no estado sólido de materiais metálicos (ferrosos, neste trabalho) são (Figura 2.5):

- ♦ Escoamento Plástico;
- ♦ Evaporação e Recondensação;
- ♦ Difusão Superficial, em Contorno de Grão e Volumétrica [65].

Mecanismos de ativação como a sinterização envolvendo fase líquida [1, 6, 38, 66] não serão discutidos neste trabalho.

Em termos práticos, na MPF, são adotados como condições usuais tempos de sinterização variando entre 20 e 60 minutos e temperaturas entre 1120 e 1300 °C [5, 67].

As atmosferas são usadas para fins protetivos podendo ser de caráter neutro, redutor-oxidante ou carbonetante-descarbonetante. Na prática da MPF é muito comum o uso de atmosferas contendo hidrogênio (H_2), nitrogênio (N_2) e/ou monóxido de carbono (CO). O caráter redutor é quase sempre desejável, pois camadas óxidas na superfície das partículas dificultam a interdifusão dos átomos metálicos, diminuindo a sinterabilidade do material.

2.1.5- CALIBRAÇÃO

As imperfeições em sinterizados tendem a se originar, em sua maior parte, na etapa de compactação [68]. Nesta etapa, uma das causas frequentes de problemas é a flutuação da massa (peso) de pós em compactados, resultando em variações de densidade ao longo de toda a seção da peça. Gradientes de densidade podem afetar a relaxação elástica na extração da matriz (“spring-back”), causando diferenças nas dimensões radiais do sinterizado [69]. O controle

dimensional é também fortemente dependente da superfície específica do pó, sendo que comportamentos diferenciados são comuns quando de alterações nesta propriedade do pó [55].

Na etapa de sinterização, estudos recentes demonstram que o controle dimensional de aços pode estar relacionado com a evolução de processos termodinâmicos, envolvendo a transferência de carbono entre o compactado e a atmosfera, no decorrer dos diferentes estágios do ciclo de sinterização [70]. A título de exemplo, no citado trabalho foi constatado que o controle dimensional após a sinterização é fortemente dependente do ponto de orvalho da atmosfera e das taxas de aquecimento utilizadas durante a retirada do lubrificante sólido (no “dewaxing”). Neste caso, o controle dimensional está diretamente associado ao fenômeno de carbonetação no material.

A calibração, quando necessária, é realizada com o objetivo de corrigir as dimensões e as tolerâncias dimensionais exigidas pelo projeto da peça. Consiste na aplicação de uma carga de compressão em matriz.

Na MPC, a precisão em termos de controle dimensional após a sinterização é da ordem de $\pm 0,1\%$, no plano perpendicular à direção de compactação. Este valor pode eventualmente ser melhorado, podendo atingir $\pm 0,05\%$, quando da calibração do componente sinterizado. Uma vez que a MPC envolve o preenchimento de uma matriz geralmente com um volume fixo de pó e não com uma quantidade em peso (medida em massa) fixa, o controle dimensional na direção de compactação é também influenciado por variações na densidade aparente do pó [42,43]. Nesta direção, o controle dimensional tende a ser menos preciso, atingindo cerca de $\pm 0,5\%$ após a sinterização [30].

2.2 - ASPECTOS METALÚRGICOS E TERMODINÂMICOS ENVOLVENDO A ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA AO FERRO: SISTEMAS Fe-Cr-Ni e Fe-Ti

A introdução de elementos de liga no ferro tem por objetivos a otimização das propriedades do material como um todo bem como o aumento de sua temperabilidade. A otimização das propriedades ocorre, em parte, devido aos diferentes mecanismos de endurecimento em uma liga, associados a tratamentos (térmicos, termoquímicos e/ou termomecânicos) que possibilitam a obtenção de um largo espectro de microestruturas e propriedades, o que é verificado principalmente nos aços.

O efeito endurecedor de adições de elementos de liga substitucionais na ferrita pode ser observado na Figura 2.6(a). Neste caso, o mecanismo responsável pelo aumento de dureza é o de endurecimento por solução sólida substitucional. Na Figura 2.6(b) é indicada a influência de

adições de elementos de liga na dureza de um aço baixo-carbono, após tratamento de nitretação.

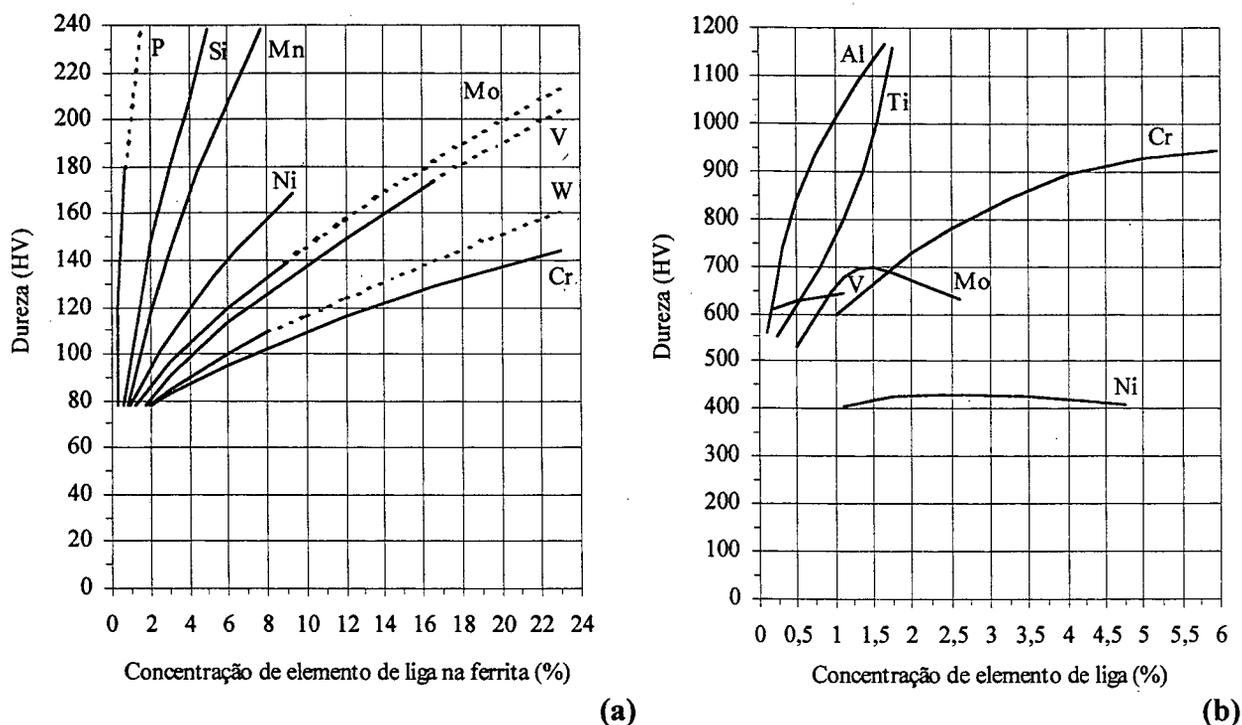


Figura 2.6 - Efeito endurecedor de adições de elementos de liga substitucionais: (a) na ferrita; e (b) em um aço baixo-carbono após nitretação (composição base, em peso: 0,25% C, 0,30% Si, 0,70% Mn) [71].

Pode-se verificar que os elementos P, Si e Mn são fortes endurecedores da ferrita (Figura 2.6a). O Ni, por sua vez, tende a ser um endurecedor intermediário. O Cr é o que confere o menor incremento de dureza na ferrita, sendo, deste modo, especialmente indicado em aços que devem ser trabalhados a frio e nos quais se requer uma elevada temperabilidade [61, 71].

A Figura 2.6(b), por outro lado, permite verificar a tendência de elementos de liga em formar nitretos de alta dureza e/ou de aumentar a dureza do material pelo mecanismo de precipitação de 2ª fase. Note-se que durezas muito elevadas podem ser obtidas, após nitretação, quando adições pequenas da ordem de 1,5% de Ti ou Al, em peso, são introduzidas na liga base.

Esta mesma figura (Figura 2.6b) possibilita realçar o importante papel dos elementos intersticiais visando a melhoria das propriedades do material. Átomos intersticiais geralmente estão presentes na composição (é o caso do carbono, nos aços) ou são introduzidos na superfície do material por meio de tratamentos termoquímicos (nitrogênio, na nitretação e carbono, na cementação).

Na prática da MPF os elementos de liga Ni, Cu, Mo, Mn e Cr (este último de modo mais recente) têm sido preferencialmente usados na fabricação de peças de aços sinterizados de

baixa-liga, quando se requer elevada temperabilidade e/ou adequada composição visando o endurecimento superficial - neste caso, o uso de elevadas temperaturas de sinterização e sinterizados apresentando baixa porosidade residual são condições necessárias para se alcançar tais objetivos [49, 72-74] -.

Fica deste modo evidenciado que a presença de elementos de liga substitucionais na superfície de componentes ferrosos, quando especificados e combinados a tratamentos adequados, pode garantir melhorias significativas em termos de propriedades superficiais [25]. Elementos como Cr, Mo, V, Ti, Al, Nb, ..., conhecidos formadores de nitretos e/ou carbonetos estáveis, são exemplos típicos. - Camadas nitretadas por plasma em matrizes para trabalho a frio produzidas por MP (com pó apresentando composição equivalente a do aço rápido AISI M2: 0,97% C - 4,10% Cr - 5,00% Mo - 1,95% V - 6,15% W, em peso) foram obtidas com dureza de 1500 HV_{0,2} [75], sendo o dobro do valor verificado para ferro puro sinterizado [9].-

O presente trabalho desenvolve e estuda um caminho alternativo no sentido de enriquecer, com elementos de liga substitucionais, a superfície de um compactado de ferro enquanto o mesmo é submetido ao tratamento de sinterização. Na sequência, especial atenção será dada aos sistemas de liga Fe-Cr-Ni e Fe-Ti, visando fundamentar melhor todo o estudo.

2.2.1- SISTEMA TERNÁRIO Fe-Cr-Ni

A Figura 2.7 apresenta quatro partes do sistema ternário Fe-Cr-Ni: seções isotérmicas a (a) 1400 °C; (b) 1100 °C; (c) 650 °C e (d) as estruturas obtidas de um resfriamento brusco (têmpera) da temperatura de 1100 °C. O trecho analisado em todos os diagramas corresponde às composições entre 90-100% Fe, 0-10% Cr e 0-10% Ni, em peso (conforme [76]).

As seções isotérmicas à altas temperaturas (Figuras 2.7a e 2.7b) permitem verificar o campo de fase em que ocorre a sinterização das possíveis ligas no sistema. Esta consideração é necessária uma vez que a difusividade dos átomos metálicos é influenciada pela estrutura presente no material, a uma determinada composição e temperatura. De um modo geral, a difusividade do ferro no campo ferrítico (α) é 10^2 vezes maior que no campo austenítico (γ) [77-79]. - Na área de soldagem, a fase α , produto de transformação primária resultante da solidificação da liga, é também chamada de ferrita- δ , visando diferenciá-la da ferrita secundária (α) resultante da transformação γ / α no estado sólido (Figura 2.7a). -

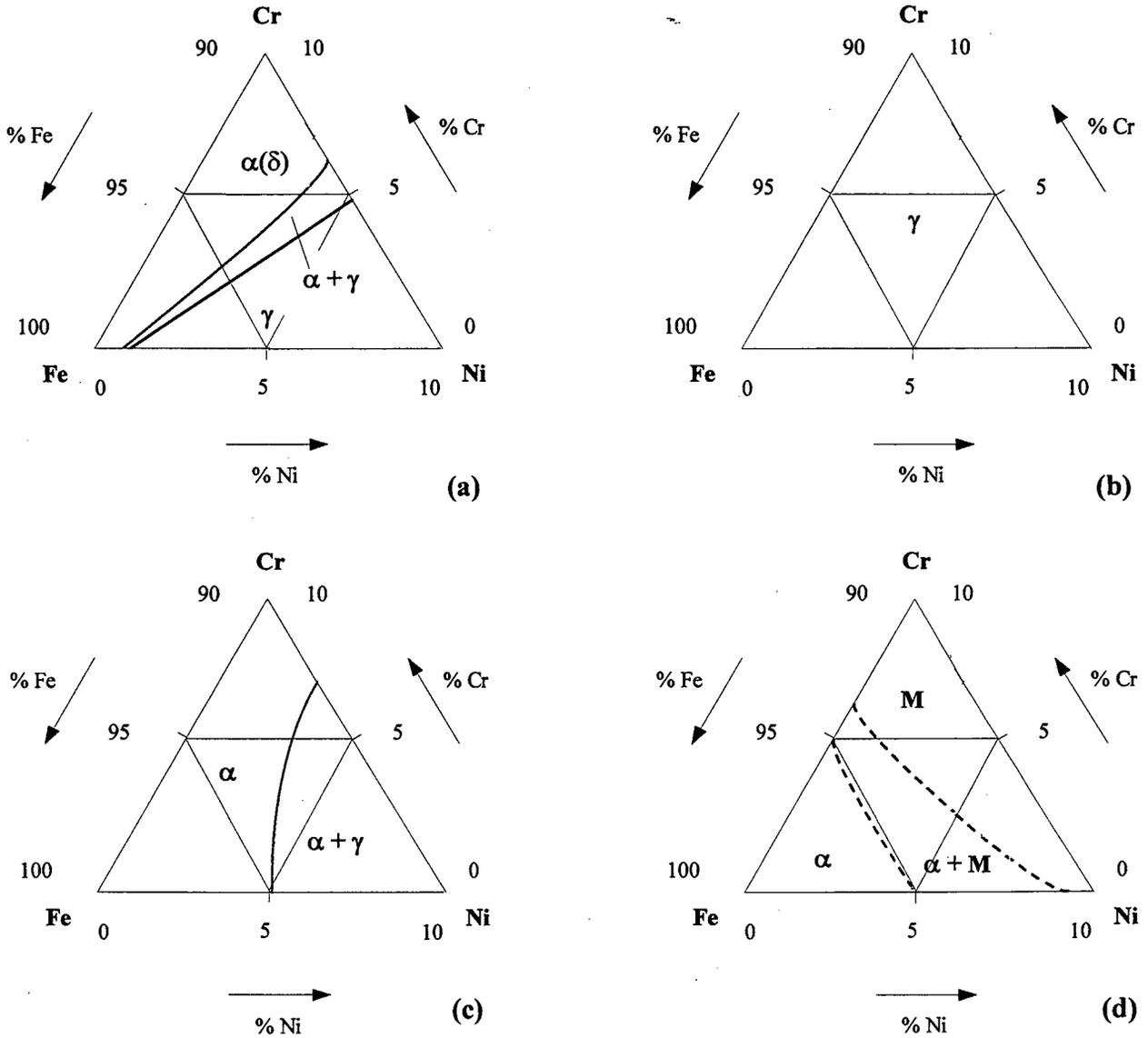


Figura 2.7 - Sistema ternário Fe-Cr-Ni para a faixa de composições entre 90-100% Fe, 0-10% Cr e 0-10% Ni, em peso. Seções isotérmicas a: (a) 1400 °C; (b) 1100 °C; (c) 650 °C; e (d) estruturas obtidas a partir de um resfriamento brusco (têmpera) da temperatura de 1100 °C [76].

A 650 °C observa-se a existência de dois campos distintos, um monofásico constituído por ferrita (fase α , solução sólida de Fe-Cr-Ni com estrutura CCC) e outro bifásico constituído por ferrita (α) e austenita (fase γ , solução sólida de Fe-Cr-Ni com estrutura CFC). Abaixo desta temperatura a mobilidade atômica é muito baixa e poucas mudanças são observadas no sistema. Pode-se considerar que essas são as estruturas resultantes a temperatura ambiente, quando o resfriamento ocorre de modo lento dentro do equilíbrio (Figura 2.7c).

Na Figura 2.7(d) são apresentadas as estruturas obtidas a partir de um resfriamento brusco da temperatura de 1100 °C (têmpera). Fica evidenciada a formação de martensita para

ligas cujos teores aproximados de cromo e de níquel superam os valores de 5%, respectivamente.

Com o objetivo de facilitar a determinação dos campos de fase verificados para as temperaturas de sinterização de 1050, 1150 e 1250 °C (usadas neste trabalho), são apresentadas na Figura 2.8 duas seções verticais do sistema ternário Fe-Cr-Ni. Estas seções correspondem aos perfis de concentração para relações Cr:Ni de 1:1 e de 2:1 (Figuras 2.8a e 2.8b, respectivamente). Da análise destes diagramas pode-se constatar o prevaecimento da fase austenítica (γ) para a maioria das composições, nas temperaturas citadas. As linhas tracejadas indicam incerteza na existência de uma determinada fase; neste caso, a ocorrência da fase σ para ligas ricas em cromo e níquel.

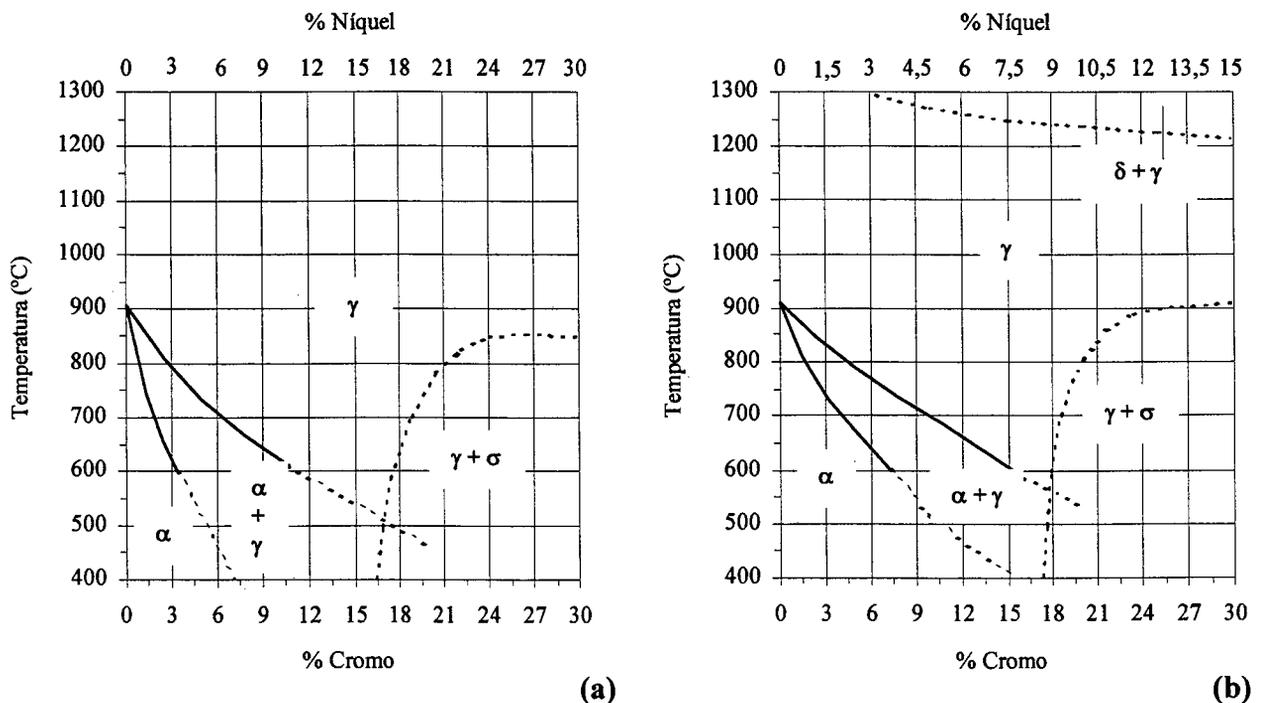


Figura 2.8 - Seções verticais do sistema ternário Fe-Cr-Ni, correspondendo aos perfis de concentração para relações Cr:Ni de: (a) 1:1; e de (b) 2:1, em peso [79].

Cabe lembrar ainda que, de forma isolada, o cromo tende a estabilizar a ferrita a medida que se difunde no ferro, uma vez que é um elemento de liga alfa-gênico. O níquel, por sua vez, atua no sentido de estabilizar a austenita já que é um forte elemento de liga gama-gênico. Estes fatos podem ser observados comparando-se os dois gráficos da Figura 2.8. Note-se que com o aumento da relação Cr:Ni passando de 1:1 para 2:1, o campo ferrítico (α) é aumentado (Figura 2.8b). Por outro lado, quando a quantidade de níquel aumenta o campo austenítico (γ) é ampliado (Figura 2.8a).

2.2.2- SISTEMA BINÁRIO Fe-Ti

Na Figura 2.9 é apresentado o diagrama de equilíbrio binário Fe-Ti, para ligas apresentando até 40% Ti, em peso (conforme [80]).

Este sistema apresenta duas reações eutéticas ocorrendo para temperaturas e composições da ordem de 1340 °C e 14% Ti, e de 1085 °C e 68,5% Ti (esta última fora da faixa de composições apresentada na Figura 2.9).

O titânio é um forte elemento de liga alfacêneo, estabilizando a ferrita (α) à medida que se difunde para dentro do ferro. Note-se que a fase austenítica (γ) é praticamente suprimida neste sistema. A máxima solubilidade do titânio na ferrita é da ordem de 8% a 1340 °C. Com a diminuição da temperatura até a temperatura ambiente, a solubilidade cai para valores da ordem de 3% Ti. A saturação do reticulado cristalino do ferro, para valores acima de 3% Ti, leva à obtenção do composto intermetálico TiFe_2 . Na austenita a máxima solubilidade é da ordem de 0,8% Ti, ocorrendo entre as temperaturas de 1100 °C e 1200 °C. Neste sistema há ainda uma outra fase intermetálica, TiFe , que é resultante de uma transformação peritética entre a fase líquida e a fase TiFe_2 , a 1317 °C e para a composição de 46% Ti (esta transformação também não está evidenciada na Figura 2.9).

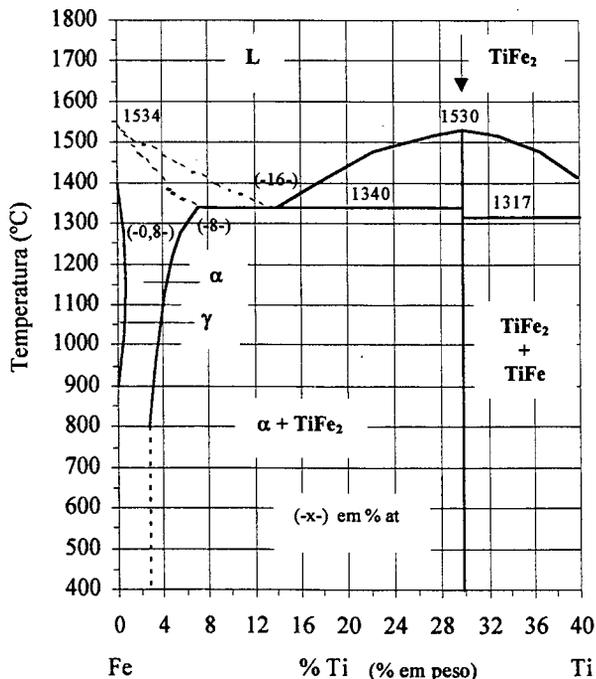


Figura 2.9 - Diagrama de equilíbrio binário Fe-Ti, para ligas apresentando até 40% Ti, em peso [80]. Entre parêntesis são indicados alguns valores em % atômica.

2.2.3 - COEFICIENTES DE DIFUSÃO DO FERRO, CROMO, NÍQUEL E TITÂNIO NO FERRO

Este item tem por objetivo apresentar alguns dados adicionais, relacionados ao processo de difusão dos átomos metálicos de Cr, Ni e Ti nas fases ferrítica e austenítica do Fe. Uma vez que o objetivo básico deste trabalho consiste na sinterização de componentes ferrosos, procurou-se incluir também dados sobre o processo de autodifusão do Fe. A noção aproximada dos valores dos coeficientes de difusão desses elementos será necessária nas discussões deste trabalho.

Segundo Eckstein [81], os coeficientes de difusão do Fe, Cr, Ni e Ti nas fases ferrítica e austenítica do ferro, com as respectivas faixas de validade de temperaturas, podem ser calculados a partir das seguintes fórmulas:

- a) $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe-}\alpha_{\text{paramag}}$: $D = 1,9 \exp [-57200 / (RT)]$ ($> 790 \text{ }^\circ\text{C}$)
- b) $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe-}\gamma$: $D = 0,18 \exp [-64500 / (RT)]$ ($800 - 1300 \text{ }^\circ\text{C}$)
- c) $\text{Cr} \rightarrow \text{Fe-}\alpha$: $D = 1,48 \exp [-59000 / (RT)]$ ($700 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$)
- d) $\text{Cr} \rightarrow \text{Fe-}\gamma$: $D = 7,1 \times 10^{-5} \exp [-40600 / (RT)]$ ($900 - 1300 \text{ }^\circ\text{C}$)
- e) $\text{Ni} \rightarrow \text{Fe-}\alpha_{\text{paramag}}$: $D = 1,3 \exp [-56000 / (RT)]$ ($> 790 \text{ }^\circ\text{C}$)
- f) $\text{Ni} \rightarrow \text{Fe-}\gamma$: $D = (0,344 + 0,012 \times \% \text{ Ni}) \exp [-67500 / (RT)]$ ($900 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$)
- g) $\text{Ti} \rightarrow \text{Fe-}\alpha$: $D = 3,15 \exp [-59200 / (RT)]$ ($> 900 \text{ }^\circ\text{C}$)
- h) $\text{Ti} \rightarrow \text{Fe-}\gamma$: $D = 0,15 \exp [-60000 / (RT)]$ ($> 900 \text{ }^\circ\text{C}$)

$$R = 1,987 \text{ cal / mol.K} \quad \text{e} \quad T = \text{temperatura em Kelvin}$$

Na Tabela 2.2 são apresentados alguns valores calculados destes coeficientes para as temperaturas de sinterização utilizadas neste trabalho (1050, 1150 e 1250 $^\circ\text{C}$). Como esperado, a difusividade dos átomos metálicos na ferrita é maior do que na austenita, o que está relacionado com as características das respectivas estruturas cristalinas (no caso, fator de empacotamento).

Tabela 2.2 - Coeficientes de difusão do Fe, Cr, Ni e Ti nas fases ferrítica e austenítica do ferro, calculados segundo [81]. Valores dados em (cm^2/s).

T ($^\circ\text{C}$)	$D_{\text{Fe} \rightarrow \text{Fe-}\alpha}$	$D_{\text{Fe} \rightarrow \text{Fe-}\gamma}$	$D_{\text{Cr} \rightarrow \text{Fe-}\alpha}$	$D_{\text{Cr} \rightarrow \text{Fe-}\gamma}$	$D_{\text{Ni} \rightarrow \text{Fe-}\alpha}$	$D_{\text{Ni} \rightarrow \text{Fe-}\gamma}$	$D_{\text{Ti} \rightarrow \text{Fe-}\alpha}$	$D_{\text{Ti} \rightarrow \text{Fe-}\gamma}$
1050	$6,7 \times 10^{-10}$	$4,0 \times 10^{-12}$	-	$1,4 \times 10^{-11}$	$7,3 \times 10^{-10}$	$2,4 \times 10^{-12}$	$5,2 \times 10^{-10}$	$1,8 \times 10^{-11}$
1150	$3,1 \times 10^{-9}$	$2,2 \times 10^{-11}$	-	$4,1 \times 10^{-11}$	$3,2 \times 10^{-9}$	$1,5 \times 10^{-11}$	$2,5 \times 10^{-9}$	$9,1 \times 10^{-11}$
1250	$1,2 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-10}$	-	$1,1 \times 10^{-10}$	$1,2 \times 10^{-8}$	$7,1 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-8}$	$3,7 \times 10^{-10}$

3 - DESCARGA ELÉTRICA DE CÁTODOS

Base

Esta revisão tem por objetivo apresentar os principais aspectos relacionados com a obtenção de descargas elétricas em regime anormal, por meio de fontes de potência de corrente contínua com tensão pulsada, visando suas aplicações no processamento metalúrgico de materiais. Antes de iniciar o estudo da DECO procurou-se analisar também, de forma sucinta, a dependência existente entre os parâmetros da descarga como tensão, pressão e corrente sobre os processos de ionização do plasma e de arrancamento de átomos metálicos das superfícies dos cátodos (“sputtering”).

3.1 - ASPECTOS BÁSICOS DA DESCARGA ELÉTRICA

A obtenção de uma descarga elétrica luminescente pode ser realizada de modo simples, bastando aplicar uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos situados em um meio gasoso, a baixa pressão. Os elétrons acelerados pelo campo elétrico darão início a processos de colisões com as espécies neutras do gás (átomos e/ou moléculas) promovendo a ionização deste. A ionização do gás origina uma descarga elétrica de aspecto brilhante que caracteriza a formação do plasma. No processo de sinterização de materiais metálicos, o gás utilizado geralmente consiste de uma mistura de argônio e hidrogênio. - Nos tratamentos superficiais de nitretação e de cementação são usados nitrogênio e metano, respectivamente.-

Os plasmas usados no processamento de materiais são caracteristicamente pouco ionizados, apresentando um grau de ionização da ordem de 10^{-5} . O plasma pouco ionizado é constituído de um mesmo número de cargas positivas (ions) e negativas (elétrons), dispostas aleatoriamente no meio de uma grande quantidade de espécies neutras. Nestes plasmas, a temperatura das espécies neutras e dos ions é pouco superior a temperatura ambiente (100 a 1000 °C), enquanto que a energia dos elétrons é muito maior, atingindo de 2 a 5 eV (1 eV = 11600 K) [15]. Em contra partida, nos plasmas totalmente ionizados a temperatura dos elétrons é igual a dos ions, podendo alcançar milhões de graus Kelvin. Devido a isso, os plasmas pouco ionizados são também chamados de plasmas frios.

3.1.1 - REGIMES DE DESCARGA

Os principais eventos na formação de uma descarga elétrica luminescente, com o uso de

uma fonte de potência externa de corrente contínua, estão ilustrados na Figura 3.1. Nesta figura estão indicados também alguns dos principais regimes de descarga que podem ser estabelecidos em função do comportamento da corrente elétrica a medida em que se aplica a tensão nos eletrodos.

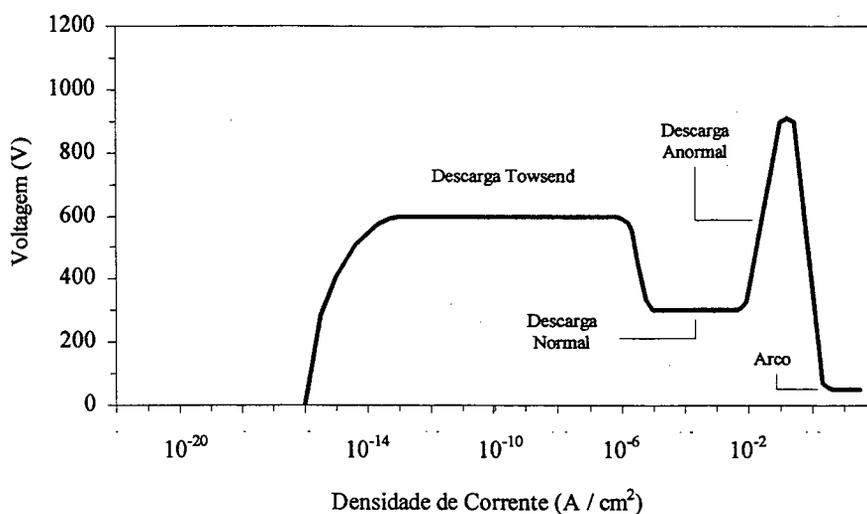


Figura 3.1 - Curva característica corrente-voltagem de uma descarga luminescente em gases (reproduzido de Vossen e Kern, apresentado em [82]).

Pode-se observar que a aplicação inicial de uma ddp dá origem a uma corrente de intensidade muito pequena e aproximadamente constante. Isto ocorre devido a existência de uma pequena quantidade de elétrons e ions, que, em geral, são resultantes de colisões entre as espécies neutras do gás ou da incidência de radiação cósmica [19] (Figura 3.1). Aumentando-se a tensão, verifica-se o incremento dos mecanismos de ionização na descarga. Uma maior quantidade de espécies carregadas passa a ser produzida pelo bombardeamento dos eletrodos (emissão de elétrons secundários), resultando no aumento do número de colisões com as espécies neutras do gás. Como mais cargas são criadas, a corrente passa a crescer de modo uniforme, porém a voltagem fica limitada pela impedância de saída da fonte de potência [82]. Esta região é conhecida como descarga Townsend. Com a repetição sucessiva destes eventos, ou seja, ions sendo acelerados em direção ao cátodo, arrancando elétrons secundários e estes produzindo mais ions, a descarga tende a se tornar auto-sustentada. Isto ocorre quando o número de elétrons gerados é suficiente para produzir ions que regeneram o mesmo número de elétrons perdidos nas paredes do sistema e no ânodo (ver Figura 3.3). Neste caso, o gás torna-se luminescente, a voltagem cai e a corrente cresce abruptamente. Mesmo com o aumento da potência aplicada, a tensão da descarga permanece constante. Este fato caracteriza a obtenção do regime de descarga

luminescente normal [82]. Um incremento adicional de potência faz com que a descarga envolva totalmente a superfície do cátodo. Quando isto ocorre, o aumento da tensão aplicada resulta em um incremento proporcional na corrente, o que caracteriza o regime de descarga luminescente anormal. É interessante ressaltar que este regime tem característica resistiva [82]. Por fim, quando o cátodo não é resfriado e a densidade de corrente atinge cerca de $0,1 \text{ A/cm}^2$, o bombardeamento pelas espécies do plasma aumenta a temperatura do cátodo, a níveis em que ocorre emissão de elétrons por efeito térmico e não mais apenas por bombardeamento iônico [9]. A impedância de saída da fonte de potência limita a tensão e forma-se uma descarga de baixa voltagem e alta corrente. Esta região é chamada de regime de descarga de arco. A região de transição, entre o regime anormal e o de arco, possui característica de resistência negativa [82].

De todos os regimes de descarga apresentados na Figura 3.1, são de especial interesse para tratamentos térmicos e superficiais os regimes anormal e o de arco. Os demais são indicados para estudos fundamentais de física do plasma [15-20].

O regime de descarga anormal é o único em que o cátodo é totalmente envolvido pela descarga, condição essencial para se realizar tratamentos uniformes nos referidos processos. Isto decorre das características básicas deste regime, que permite a aplicação de tensões elevadas resultando numa maior ionização do gás e, conseqüentemente, no adequado controle da corrente. Outro aspecto importante deste, consiste na possibilidade de se obter densidades de corrente elevadas. A descarga mantém-se no regime anormal para valores de densidade de corrente iguais ou superiores a 2 mA/cm^2 [15] e tende a operar neste regime para pressões variando entre 10^{-2} e 10^2 Torr [83]. É no cátodo que são dispostos os componentes (ou amostras) a serem tratados.

Analisando a Figura 3.1, o trabalho em regime anormal apresenta o risco de entrada da descarga em regime de arco, se a tensão crítica para o sistema for ultrapassada. Devido a alta densidade de corrente e as elevadas temperaturas ($> 3000 \text{ }^\circ\text{C}$) associadas aos arcos, a integridade dos componentes tratados pode ser comprometida. Além disso existe a possibilidade de queima da fonte de potência.

Para diminuir estes riscos, na prática, pode-se recorrer ao uso de fontes de corrente contínua com tensão pulsada. Estas fontes se constituem em conversores de corrente alternada em contínua, sendo que na saída a tensão apresenta uma retificação na forma de pulso. A potência fornecida ao processo é controlada pelo tempo de pulso ligado da fonte (t_{LIG}). Durante o intervalo que complementa o período do pulso (tempo de pulso desligado - t_{DES}), a fonte trabalha como se estivesse desligada, impedindo a passagem de corrente no sistema. Na Figura 3.2 são apresentados dois gráficos esquematizando, para um mesmo período (de $200\mu\text{s}$) e uma mesma tensão de pico de pulso ($V_p = 460 \text{ V}$), o funcionamento de uma fonte de tensão pulsada. Na

Figura 3.2(a) tem-se a condição de $t_{LIG} = 8,5 \mu s$ e $t_{DES} = 191,5 \mu s$. Na Figura 3.2(b) tem-se a condição de $t_{LIG} = 44 \mu s$ e $t_{DES} = 156 \mu s$. Em ambas as figuras são indicadas a tensão média e a corrente total efetivas fornecidas ao processo (dados retirados da tabela 2.2.1, do Anexo, p. 6, para tempo de tratamento de 30 minutos). É evidente que quanto maior o t_{LIG} , maiores são os valores de tensão média e de corrente total no sistema (Figura 3.2b).

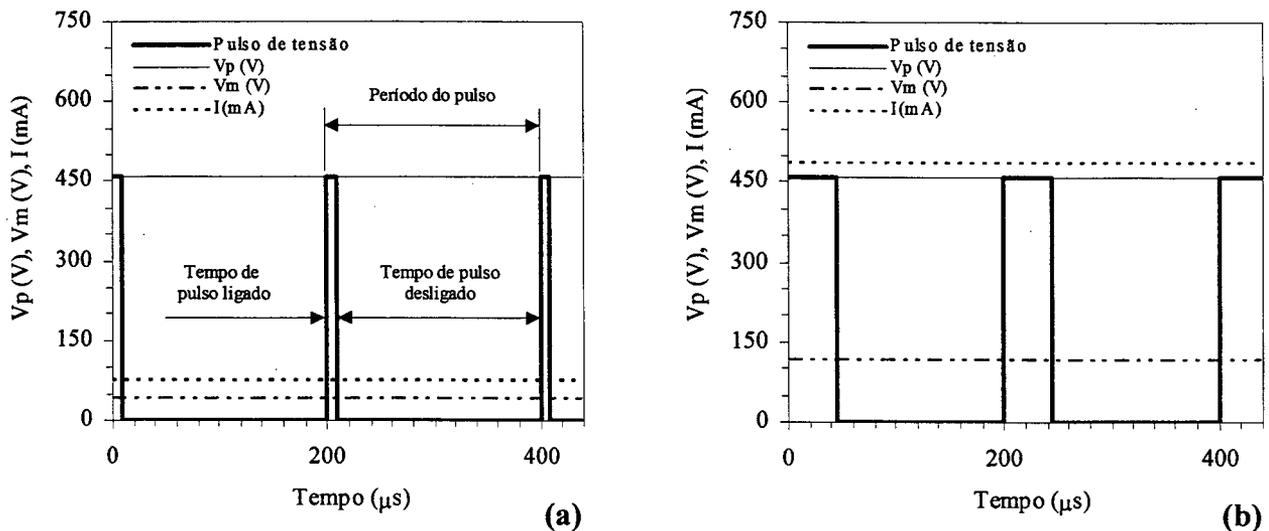


Figura 3.2 - Representação esquemática do funcionamento de uma fonte de potência de tensão pulsada, com onda quadrada, para período de pulso de 200 μs e $V_p = 460$ V, para as condições de: (a) $t_{LIG} = 8,5 \mu s$ e $t_{DES} = 191,5 \mu s$; e (b) $t_{LIG} = 44 \mu s$ e $t_{DES} = 156 \mu s$.

Outra medida preventiva consiste na realização de uma pré-descarga a baixa pressão de Ar e H_2 , antecedendo ao tratamento, de modo a eliminar possíveis micro-arcos provenientes da fácil ionização de moléculas orgânicas, contidas no sistema, aumentando o risco de entrada da descarga em regime de arco.

3.1.2 - POTENCIAL DO PLASMA

Na caracterização da descarga elétrica em regime anormal, um aspecto importante a considerar é a distribuição do potencial ao longo da descarga, conforme representada na Figura 3.3. Pode-se observar que o potencial na região luminescente é constante, propriedade que caracteriza o plasma. A este potencial, dá-se o nome de potencial do plasma (V_{PL}). Assim sendo, os campos elétricos no sistema ficam restritos ao redor dos eletrodos, que são regiões de perturbação do plasma [9]. Junto a estas regiões formam-se as bainhas catódica e anódica [15] que isolam a região equipotencial (região luminescente ou o plasma propriamente dito) dos

eletrodos.

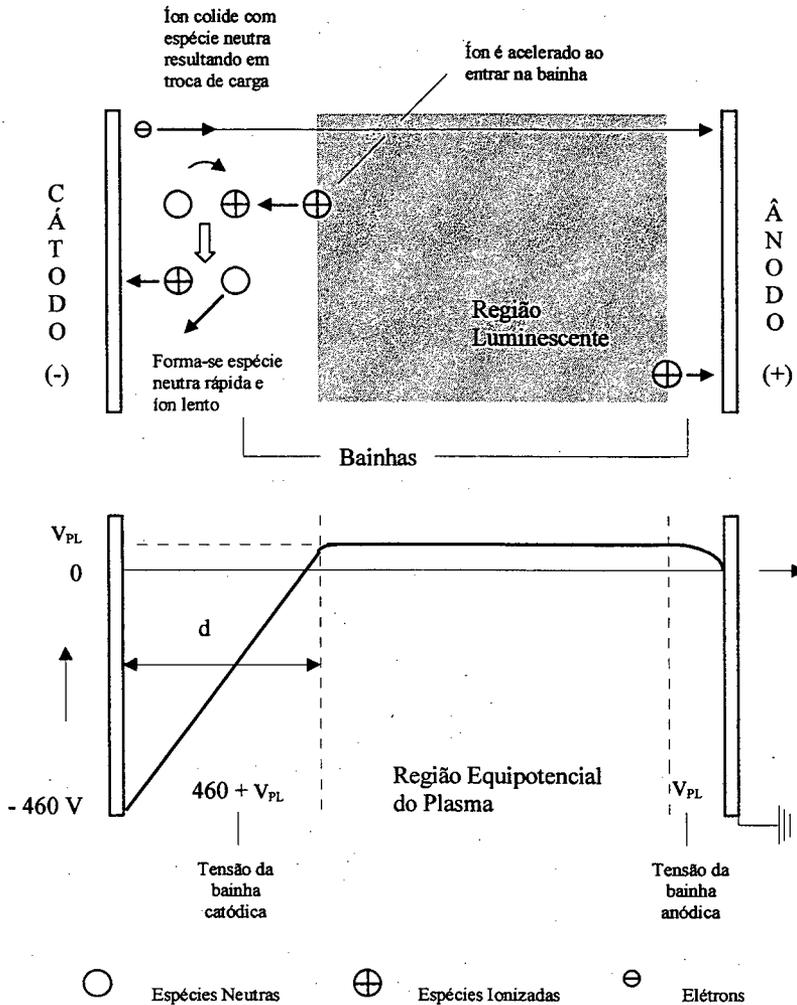


Figura 3.3 - Distribuição do potencial do plasma (parte inferior da figura) e o mecanismo de troca de carga na bainha dos eletrodos (parte superior da figura) [15].

Uma vez que o ânodo (carcaça do reator), ligado ao positivo da fonte é aterrado, o potencial da bainha anódica decresce de $+V_{PL}$ até zero. Já o cátodo, conectado ao negativo da fonte, apresenta um potencial correspondente à tensão nela aplicada (-460 V, de acordo com a Figura 3.3). Deduz-se que a diferença de potencial na bainha catódica é da ordem de $-(460 \text{ V} + V_{PL})$.

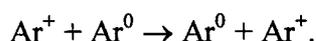
Desta análise fica evidente que o plasma é a região mais positiva da descarga e que os potenciais em ambas as bainhas agem no sentido de repelir os elétrons. Em função da densidade de elétrons ser muito pequena junto as bainhas, estas são caracteristicamente escuras. Na literatura especializada é comum referir-se a elas como espaço escuro.

Na prática, o potencial aplicado pela fonte geralmente varia entre 300 e 800 V [9].

3.1.3 - COLISÕES NA BAINHA CATÓDICA

O estudo da bainha catódica é de particular interesse para o entendimento das reações na interface plasma-superfície. Na Figura 3.3 tem-se representado, esquematicamente, os processos de colisões e troca de carga que ocorrem nesta região.

Quando um íon se aproxima aleatoriamente da interface plasma-bainha, o campo elétrico desta tende a acelerá-lo em direção ao eletrodo. Ao longo da bainha podem ocorrer colisões entre os íons e as espécies neutras, causando trocas de carga entre as espécies e/ou mudanças de energia cinética e potencial destas. O processo de colisão dominante é ditado pela reação de transferência de carga simétrica



Quando ocorre uma reação deste tipo, o novo íon ao ser formado apresenta energia cinética efetivamente nula. Por se encontrar no interior da bainha, ele é acelerado, pela queda de potencial restante, até colidir com o cátodo ou sofrer nova colisão de troca de carga. Deve estar claro que os íons que colidem com o cátodo possuem uma distribuição de energia com energia média bem inferior à queda de potencial total da bainha.

O mesmo pode ser dito em relação aos átomos neutros rápidos recém formados, os quais inicialmente são impelidos na direção do cátodo com uma energia idêntica ao do íon de origem. Eventuais colisões posteriores com as demais espécies do gás podem reduzir suas velocidades antes que os mesmos colidam com o cátodo [15, 83]. Como consequência, não são somente os íons que atingem o cátodo, mas também átomos e moléculas neutras, excitadas ou não.

3.1.4 - CONSIDERAÇÕES SOBRE A ESPESSURA DA BAINHA CATÓDICA

Com o objetivo de se entender melhor o efeito dos parâmetros da descarga sobre os fenômenos envolvidos na bainha catódica, Davis e Vanderslice (1963) (citados em [15, 83-85]) procuraram estudar a distribuição da energia dos íons colidindo com o cátodo para um plasma de argônio. Os resultados foram obtidos para pressões variando entre 0,06 e 0,5 Torr. Assumindo que:

- ◆ Todos os íons são produzidos na luz negativa (região luminescente) ou muito próxima a ela;
- ◆ O processo de colisão dominante envolve a reação de transferência de carga simétrica na bainha. Em outras palavras, o fluxo de íons ao longo da bainha permanece constante;
- ◆ A seção de choque de troca de carga independe da energia;

- ◆ O campo elétrico na bainha decresce linearmente para zero na interface plasma-bainha;

concluiu-se que nos processos de descargas elétricas:

- ◆ O efeito da pressão do gás sobre a distribuição de energia dos ions tende a ser pequena se a tensão da descarga é mantida constante. Este é um resultado do produto $d \cdot p$ (espessura da bainha catódica vezes pressão, respectivamente) o qual é aproximadamente constante para descargas de corrente contínua, de modo que o número médio de colisões por íon atravessando esta distância (d) é praticamente constante (ver Figura 3.3);
- ◆ O aumento da tensão do cátodo (a pressão constante) causa a diminuição da espessura da bainha, de modo que uma proporção relativamente maior de ions de elevada energia alcançam o cátodo;
- ◆ A redução da seção de choque de colisões (aumento do livre percurso médio) também causa uma maior proporção de ions de alta energia. Uma quantidade significativa de ions Ar^{++} foi observada atravessando a bainha aparentemente sem colisão (a seção de choque para ions Ar^{++} é menor que a dos ions Ar^{+});

Na Figura 3.4(a) estão representados os valores dos produtos $d \cdot p$ e da densidade de corrente (j) pelo inverso do quadrado da pressão (j/p^2), em função da tensão do cátodo (V_C) para descargas de nitrogênio com cátodo de ferro. O mesmo se verifica para na Figura 3.4(b), para descargas de argônio e hidrogênio. Estas figuras resumem basicamente a dependência entre os parâmetros da descarga e os resultados acima listados.

Da análise da Figura 3.4(a), verifica-se que o aumento da tensão do cátodo resulta num crescimento significativo do produto j/p^2 e, portanto, da densidade de corrente, por possibilitar uma ionização mais intensa. A energia dos ions colidindo com o cátodo sendo proporcional à queda de potencial da bainha catódica, tenderá a produzir, para um maior potencial, uma maior quantidade de elétrons secundários. Esses elétrons, ao serem arrancados do cátodo, são acelerados em direção a região luminescente, promovendo colisões que resultam em ionização adicional e termalização dos elétrons frios do plasma [15, 20]. - Os elétrons secundários (que podem ser também originados no ânodo) são os principais responsáveis pela manutenção da descarga elétrica.-

Um importante resultado prático disso é que o bombardeamento do cátodo por ions de maior energia resulta num aquecimento mais efetivo do mesmo, além de aumentar significativamente a taxa de átomos metálicos arrancados da superfície, fenômeno conhecido por "sputtering" (ver Figura 3.5).

Deve-se enfatizar que a densidade de corrente (j), de acordo com a Figura 3.4(a), é uma função da pressão. O aumento neste parâmetro proporciona uma maior densidade de elétrons e ions no plasma, resultando no aumento significativo da densidade de corrente (proporcional ao quadrado da pressão). Do mesmo modo, verifica-se um aumento do fluxo total de espécies que bombardeia o cátodo (íons e espécies neutras), a medida em que se aumenta a pressão [85].

Em termos práticos, uma pressão mais elevada tende a aumentar a eficiência do aquecimento do cátodo devido a uma maior densidade de espécies no plasma. Além disso, leva a uma diminuição do livre caminho médio entre colisões, reduzindo sensivelmente a eficiência de deposição de átomos metálicos em substratos. Este fato é conhecido dos tratamentos de deposição por "sputtering", pois com o aumento da pressão, aumenta-se também o efeito de retrodifusão de átomos metálicos [15, 82, 84].

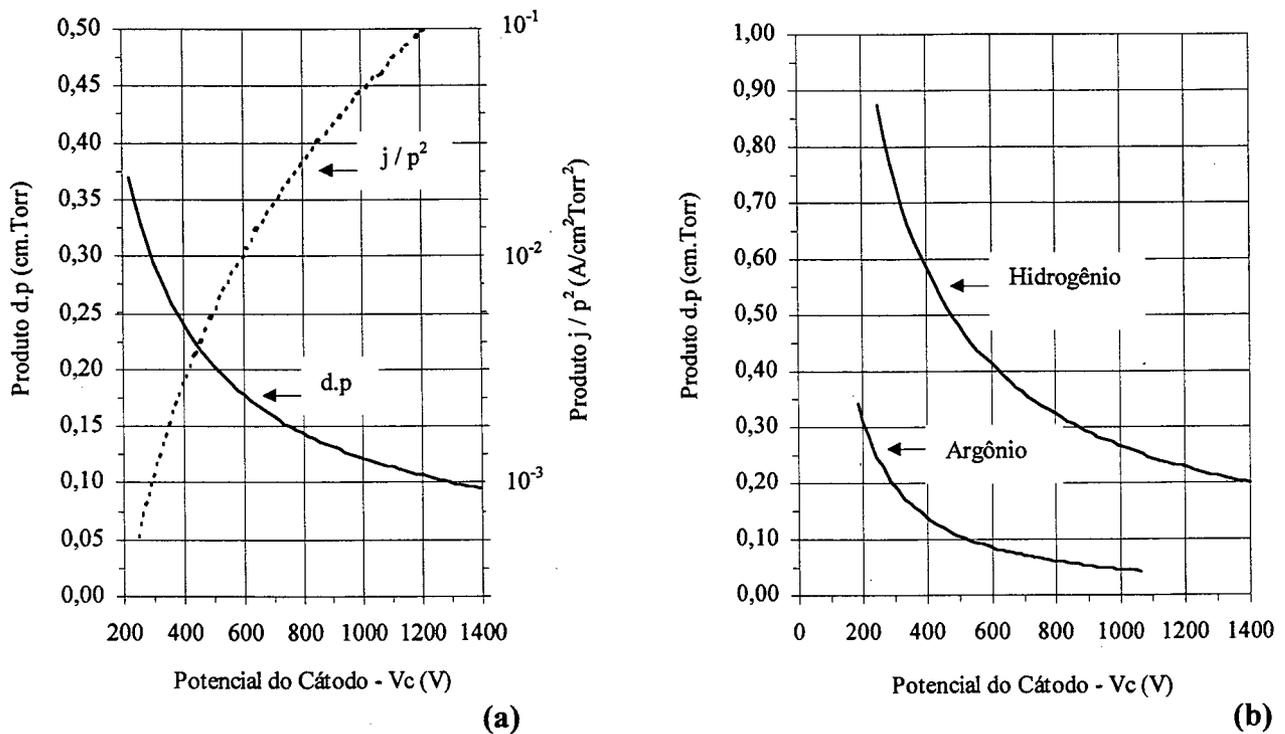


Figura 3.4 - Influência do potencial do cátodo (cátodo de ferro) sobre: (a) a densidade de corrente j/p^2 e o produto $d.p$, para descargas de nitrogênio; e (b) o produto $d.p$, para descargas de argônio e de hidrogênio [19].

Pode-se constatar, por fim, que além do produto $d.p$ diminuir com o aumento do potencial do cátodo, espessuras de bainha menores são verificadas para pressões maiores e vice-versa, para um determinado potencial (Figura 3.4). Com relação à natureza do gás, gases como o argônio que apresentam coeficientes de ionização elevados possuem produtos $d.p$ pequenos [19].

A discussão acima vai de encontro com os resultados obtidos por Davis e Vanderslice, demonstrando que a energia média com que os íons atingem o substrato é fundamentalmente dependente da queda de potencial da bainha catódica. Por sua vez, o número de colisões que um íon realiza ao atravessar a bainha e, portanto, a energia média com que o mesmo bombardeia o cátodo parece não depender da pressão, em função dos resultados medidos para o produto $d \cdot p$. - Tal afirmação parece ser válida apenas para pressões baixas, inferiores a 0,5 Torr, que corresponde à faixa de pressão utilizada pelos citados autores em seus trabalhos.-

Esta observação é fundamentada nos estudos recentes realizados por Mason e Pichilingi (1994) [85], os quais enfatizam que a regra empírica $d \cdot p = \text{constante}$ é apenas aproximada, uma vez que foi baseada em experimentos à pressões em que a espessura da bainha catódica (d) é suficientemente larga para ser observada. Em seus estudos, para pressões maiores variando entre 1 e 3,5 Torr e $d < 0,1$ cm, foram constatadas evidências de que a energia média das espécies que bombardeiam o cátodo (íons e neutros) diminui com o aumento da pressão. Segundo os autores, para estas condições de elevada pressão, a espessura da bainha catódica (d) não contrai linearmente com o aumento da pressão.

3.1.5 - REGIÃO LUMINESCENTE

É na região luminescente (plasma) que ocorre a formação das espécies ativas do gás, as quais são de grande importância nos tratamentos assistidos por plasma (por exemplo: hidrogênio atômico, no processo de sinterização; nitrogênio atômico, no processo de nitretação).

Os principais responsáveis pela criação destas espécies são os elétrons, que pela ação do campo elétrico aplicado junto aos eletrodos, possuem energia suficiente para provocar uma série de processos colisionais com átomos e moléculas do gás.

A região luminescente pode apresentar elétrons de diversas energias. De um modo geral os elétrons são classificados em três grupos distintos [15, 20]:

- ◆ Os provenientes da região catódica com alta energia, que são chamados de elétrons secundários;
- ◆ Os resultantes de colisões ionizantes no plasma, chamados de elétrons primários. São elétrons de baixa energia e devido a ausência de campo elétrico são caracteristicamente “frios”;
- ◆ Os elétrons termalizados apresentando uma energia muito maior do que os elétrons produzidos pelas colisões ionizantes. São elétrons inicialmente “frios” que ganham energia através de colisões com os elétrons da região catódica.

Deve-se frisar que uma vez arrancados pelo bombardeamento do cátodo, os elétrons secundários são fortemente acelerados na bainha catódica, alcançando a região luminescente com grande energia. Atravessam esta região promovendo uma série de colisões de ionização, excitação e de termalização, sendo depois recolhidos no ânodo (Figura 3.3). Devido a isso, estes elétrons são de fundamental importância na manutenção da descarga elétrica.

Na criação das espécies ativas destacam-se os seguintes processos colisionais [15, 16]:

- ♦ Ionização: $e + \text{Ar} \rightarrow e + e + \text{Ar}^+$;
 $e + \text{H}_2 \rightarrow e + e + \text{H}_2^+$;
- ♦ Excitação: $e + \text{Ar} \rightarrow e + \text{Ar}^*$;
 $e + \text{H}_2 \rightarrow e + \text{H}_2^*$;
- ♦ Dissociação: $e + \text{H}_2 \rightarrow e + \text{H} + \text{H}$;
- ♦ Relaxação: $\text{Ar}^* \rightarrow \text{Ar} + h\nu\downarrow$;
 $\text{H}_2^* \rightarrow \text{H}_2 + h\nu\downarrow$;
- ♦ Recombinação: $e + \text{Ar}^+ + \text{parede} \rightarrow \text{Ar}$;
 $e + \text{H}_2^+ + \text{parede} \rightarrow \text{H}_2$;

sendo:

Ar e H = átomos de argônio e de hidrogênio; H_2 = molécula de hidrogênio; Ar^+ e H_2^+ = átomo e molécula ionizadas; e = elétron; Ar^* e H_2^* = átomo e molécula excitadas; $h\nu\downarrow$ = quanta de luz

O aspecto brilhante da região luminescente da descarga se deve a emissão de fótons, resultante do processo de relaxação de moléculas e/ou átomos excitados.

Cabe ressaltar que os processos acima descritos ocorrem tanto para os átomos e moléculas como para os compostos complexos presentes na mistura gasosa. Assim sendo, num plasma formado por Ar e H_2 , podem ser encontradas as seguintes espécies: Ar, Ar^+ , Ar^* , H, H^+ , H^* , H_2 , H_2^+ , H_2^* , (ArH) , $(\text{ArH})^+$, $(\text{ArH})^*$, entre outras.

No processo de SPP o argônio é utilizado como principal integrante da mistura gasosa em função de sua elevada massa atômica, o que permite um aquecimento mais efetivo do componente quando do bombardeamento do cátodo. A introdução do hidrogênio no plasma, por sua vez, é justificada pelos seguintes motivos:

- ♦ Devido ao seu caráter redutor, pois o oxigênio quando presente reage quimicamente com as espécies excitadas, eliminando-as;
- ♦ Por aumentar a estabilidade do plasma, pois o hidrogênio facilita o processo de ionização [86], diminuindo os riscos de formação de arcos.

3.1.6 - INTERAÇÃO PLASMA-SUPERFÍCIE: AQUECIMENTO E “SPUTTERING”

A Figura 3.5 mostra as possíveis modificações que o bombardeamento do cátodo (por espécies neutras, excitadas e ions) pode causar na superfície de um componente em tratamento.

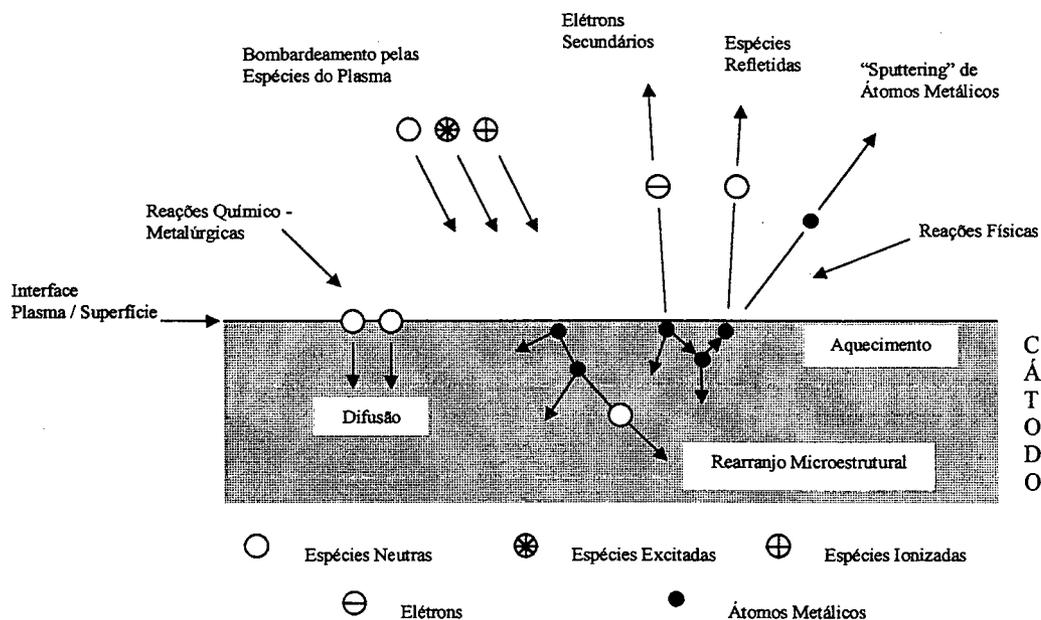


Figura 3.5 - Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento [15].

Pode-se observar que uma espécie ao atingir a superfície do cátodo pode:

- ◆ Sofrer reflexão sendo geralmente neutralizada para o caso de um íon;
- ◆ Causar a emissão de elétrons secundários;
- ◆ Ser implantada no interior das camadas atômicas superficiais do substrato;
- ◆ Provocar uma colisão em cadeia dos átomos superficiais do cátodo, levando possivelmente ao arrancamento de átomos metálicos para o plasma (“sputtering”);
- ◆ Causar o aquecimento do cátodo;
- ◆ Causar rearranjos de ordem microestrutural no interior do material, aumentando sua densidade de defeitos (por exemplo: vazios);
- ◆ Proporcionar reações químicas com o substrato considerando a existência de espécies reativas, tais como H , H_2^+ , H_2^* , Ar^+ , Ar^* , ArH^+ , entre outras.

Neste trabalho merecem destaque dois dos eventos acima especificados, que são o aquecimento do cátodo (ou do componente a ser tratado) e o “sputtering” de átomos metálicos.

Uma das grandes vantagens de se trabalhar no regime anormal da descarga elétrica

consiste na possibilidade de se ajustar os parâmetros da descarga às condições necessárias para o processamento do material. Temperaturas elevadas, suficientes para a sinterização de materiais ferrosos, podem ser obtidas adequando-se os parâmetros da fonte (V_p , t_{LIG} e t_{DES}), e os demais parâmetros (corrente, pressão, mistura gasosa e fluxo de mistura) à geometria da descarga elétrica (no caso, a presença de cátodo oco). Deve estar claro que quanto maior a densidade de corrente, maior também será a temperatura do cátodo. Densidades de corrente elevadas pressupõem uma condição de elevada energia (alta ionização e excitação da descarga) e um bombardeamento do cátodo bastante intenso.

Por outro lado, a questão envolvendo o “sputtering” de átomos metálicos em descarga anormal, à pressões consideradas elevadas, merece uma maior atenção [83-85].

Recentes estudos, utilizando argônio como gás da descarga e pressão variando entre 1 e 3,5 Torr, têm demonstrado que o fluxo de espécies que bombardeia o cátodo é predominantemente constituído de átomos rápidos (neutros), criados por colisões de troca de carga na bainha catódica [83, 85] (Figura 3.3). Com resultados experimentais baseados na medição de energias limiares para “sputtering”, foi possível verificar que a energia média de colisão destes átomos rápidos é da ordem de 6% da voltagem da descarga. Para descargas de argônio a 1 Torr com tensão de 800 V, foram calculadas energias médias para os ions de 68 eV e para os átomos rápidos (neutros) foram verificadas medidas da ordem de 48 eV [83].

A título de comparação, a energia limiar para o “sputtering” de átomos dos metais Fe, Cr, Ni e Ti é de 20, 22, 21 e 20 eV, respectivamente [15]. A energia limiar deve ser entendida como a energia cinética mínima a ser fornecida aos átomos do reticulado cristalino, a fim de que estes possam ser ejetados para a fase gasosa [82].

O processo de arrancamento de átomos metálicos pelo bombardeamento superficial é melhor caracterizado pelo coeficiente de produção de “sputtering” (S), que representa basicamente o rendimento deste processo. Este parâmetro, também chamado de coeficiente de produção de “sputtering” primário [85], é definido como o número de átomos do alvo (cátodo) arrancados por íon incidente. O rendimento, segundo Sigmund, é expresso em função da energia do íon incidente de acordo com a equação abaixo [15]:

$$S(E) = 3\alpha / (4\pi^2) \times 4m_i m_t / (m_i + m_t)^2 \times E / U_0 \quad (3.1)$$

Onde: E = Energia cinética do íon; α = função monotônica crescente de m_t/m_i ; m_i = massa do íon; m_t = massa do átomo que sofre a colisão; U_0 = Energia de ligação do átomo na superfície.

A equação 3.1 prediz que o coeficiente de produção de “sputtering” (S) aumenta

linearmente com a energia do íon incidente (E), sendo válida para $E < 1$ keV, faixa de energia em que o mecanismo de implantação iônica não é relevante [15].

Na Tabela 3.1 são apresentados os rendimentos para os metais Fe, Cr, Ni e Ti quando do bombardeamento de íons de argônio com energia de 500 eV [82]. Os valores indicados para 50, 100 e 250 eV são projeções considerando válida a variação linear de S com E .

Tabela 3.1 - Coeficiente de produção de “sputtering” (rendimento) em Fe, Cr, Ni e Ti, para íons de argônio com 500 eV [82]. Os valores para 50, 100 e 250 eV são projeções considerando válida a variação linear de S com E .

Material	Íon com 50 eV	Íon com 100 eV	Íon com 250 eV	Íon com 500 eV [82]
Fe	0,110	0,220	0,550	1,10
Cr	0,118	0,236	0,590	1,18
Ni	0,145	0,290	0,725	1,45
Ti	0,051	0,102	0,255	0,51

Para energias baixas (da ordem de 50 eV), dentro da faixa observada por Mason em descargas de argônio a 1 Torr [83], os metais de Fe, Cr e Ni, em conjunto, apresentam um rendimento médio de $0,125 \pm 0,015$. Supondo que este valor seja representativo de uma liga contendo Fe-Cr-Ni (caso do aço inoxidável) para cada 8 íons Ar^+ um átomo entre Fe, Cr ou Ni é arrancado. Esta formulação não considera a energia de ligação do Cr e do Ni no metal base da liga que é o Fe.

Considerando ainda o “sputtering” em sistemas com alta pressão, a energia média com que os átomos metálicos arrancados são impulsionados na direção do plasma é da ordem de 5 a 10 eV [85]. Para estas condições, essa energia geralmente é perdida por sucessivas colisões com as demais espécies do plasma. Uma vez ‘parados’ (ou seja, reduzidos ao mesmo nível de energia térmica do gás circundante) os átomos na fase vapor podem retornar ao cátodo por difusão sendo nele redepositados ou continuar a se difundir adiante, sendo depositados nas superfícies opostas ao cátodo [84, 85]. O sentido para o qual o átomo se difunde depende do perfil de concentração dos átomos termalizados. Fica evidente que neste tipo de descarga, o transporte dos átomos metálicos vaporizados é regido por um processo de difusão na fase gasosa.

Em descargas à alta pressão, estima-se que o número de átomos arrancados por “sputtering” e que retornam ao cátodo por retrodifusão é superior a 90 %. Costuma-se definir como coeficiente de produção de “sputtering” secundário [85] à taxa de átomos metálicos

vaporizados que não sofrem retrodifusão. Este parâmetro mede efetivamente os átomos metálicos perdidos na descarga e que resultam em uma taxa líquida de erosão do cátodo.

O efeito da pressão nos processos de deposição de átomos metálicos em substratos já foi analisado de forma sucinta (no ponto 3.1.4). Todavia, é importante ressaltar que nos processos convencionais de deposição por “sputtering” [82], cuja faixa de pressão varia entre 2 e 120 mTorr [15], o transporte dos átomos arrancados do cátodo até o substrato (peça em tratamento) é realizado em regime de fluxo laminar - diferente do que se verifica para altas pressões (regime difusivo). - À baixas pressões a retrodifusão praticamente não ocorre devido à baixa densidade de espécies no plasma.

No presente trabalho, será visto que o componente a ser sinterizado e enriquecido pela deposição superficial de elementos de liga constitui-se em um cátodo (cátodo central). Neste caso, além do cátodo externo (fonte de elementos de liga) a amostra também é submetida a um intenso bombardeamento pelas espécies do plasma (efeito de cátodo oco). - Diferentemente de um substrato em sistemas de deposição convencionais que raramente sofrem bombardeamento, a menos quando são intencionalmente polarizados (bias).-

3.2 - A DESCARGA ELÉTRICA DE CÁTODO OCO EM REGIME ANORMAL

A DECO em regime anormal é uma descarga que se diferencia das demais descargas luminescentes neste regime em função da geometria do cátodo. O efeito de cátodo oco (primeiramente descrito por Paschen em 1916 - ref. 167 em [19]) é verificado em cátodos (ou peças) que apresentam furos ou cavidades com duas ou mais faces paralelas. Para determinadas condições de pressão e de espaçamento entre as paredes internas do cátodo (a = espaço entre-cátodos), regidas pelo produto $a.p$, verifica-se o confinamento geométrico da descarga no interior da cavidade, resultando em um aumento significativo da densidade de corrente.

O confinamento da descarga elétrica resulta em ionização e excitação muito mais intensas, levando a uma redução relativa das espessuras das bainhas catódicas. Verifica-se também o aumento do mecanismo de “sputtering” e da taxa de emissão de elétrons secundários [26]. Este fato deve-se ao potencial negativo das bainhas, nas superfícies opostas do cátodo, que agem no sentido de repelir os feixes de elétrons secundários emitidos em cada uma das faces, mantendo-os energizados na região luminescente.

Devido ao aumento da densidade iônica e eletrônica, associado ao incremento das reações de transferência de carga simétrica nas bainhas (Figura 3.3) a temperatura do gás no interior do cátodo é significativamente superior à temperatura do gás no lado externo [20].

Considerando-se um cátodo constituído por duas faces paralelas, o aumento da densidade de corrente tem início quando as duas regiões luminescentes começam a se unir com a aproximação de ambas as paredes. Este aumento é tão mais significativo quanto menor for o produto a.p (ver Figura 3.6).

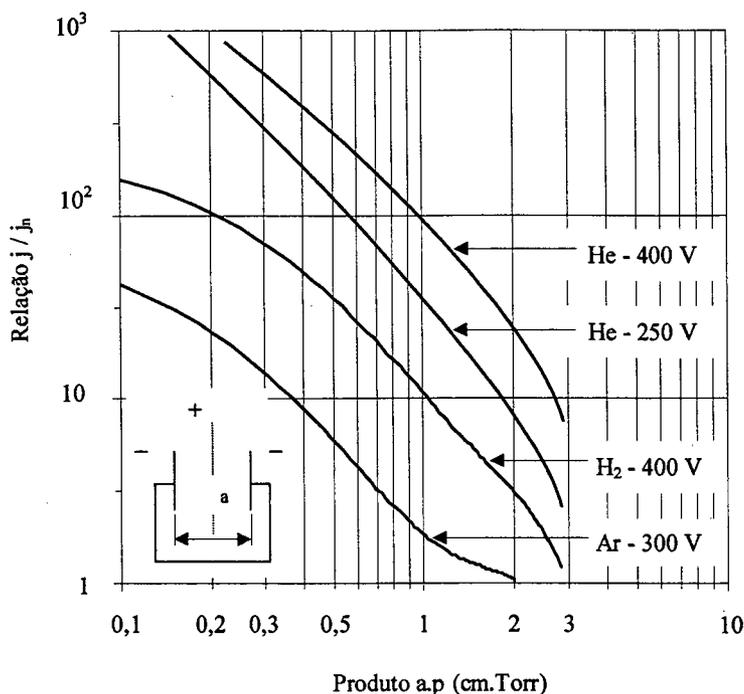


Figura 3.6 - Descarga de cátodo oco. Ganho na densidade de corrente (j) relativo à densidade de corrente normal em uma descarga linear (j_n), em função do potencial do cátodo (V_c) e do produto a.p, para argônio e hidrogênio, com cátodos planos de ferro [19].

Deve-se enfatizar que para uma determinada condição de processo, existe uma distância mínima entre as paredes do cátodo, abaixo da qual a descarga no interior do mesmo não pode ser mantida. Esta distância deve ser tal que $a > 2.d$ (Figura 3.7), pois caso contrário não haverá espaço suficiente para a ionização ocorrer com a consequente formação da região luminescente. Por outro lado, observa-se na Figura 3.6 que para valores muito elevados do produto a.p (ou seja, $a \gg 2.d$) o efeito de cátodo oco tende a ser eliminado.

Na Figura 3.7 tem-se representado esquematicamente (em um corte parcial) o efeito de cátodo oco para dois cilindros concêntricos (cátodos independentes) e a respectiva distribuição de potencial ao longo da descarga para uma mesma tensão aplicada de - 460 V. A parte externa aos cátodos, quando não isolada eletricamente, possui as mesmas características de uma descarga linear (ilustrada na Figura 3.3) e devido a isso não é aqui repetida.

Pode-se observar nesta figura o movimento que um elétron secundário realiza ao longo

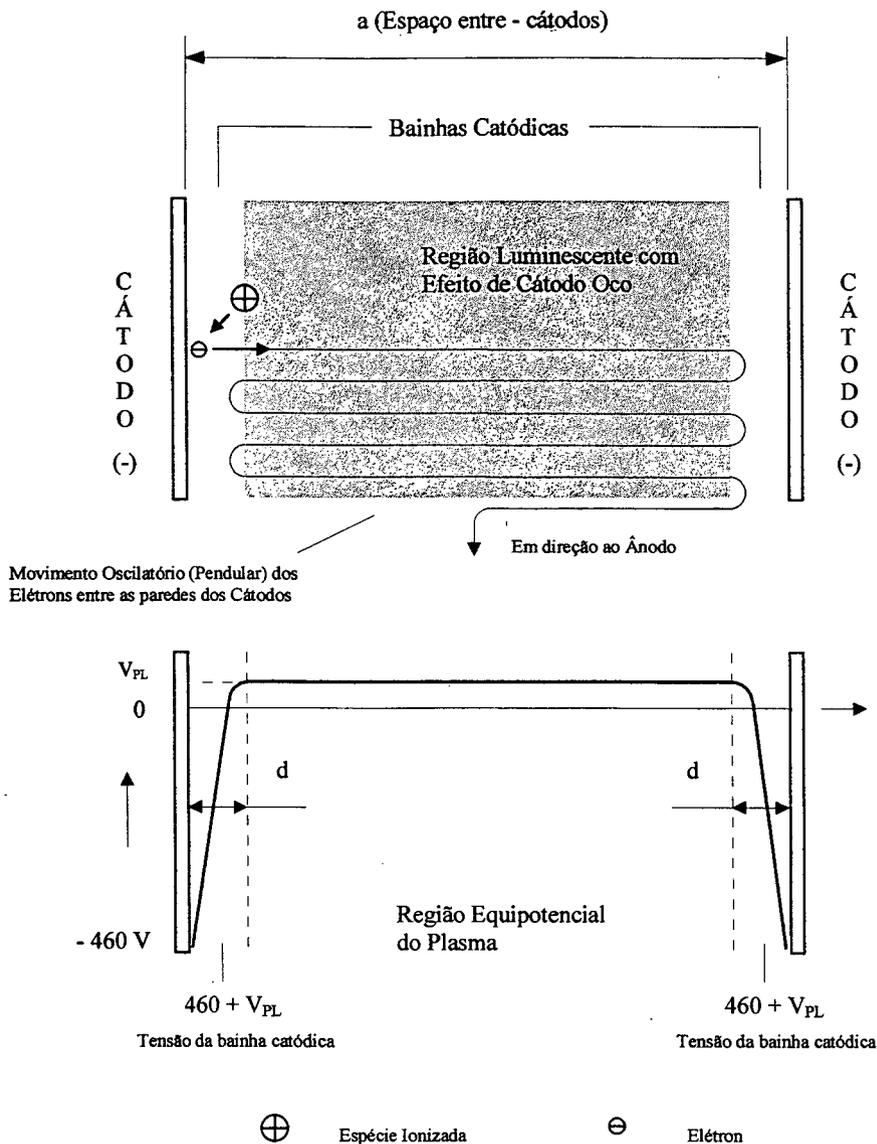


Figura 3.7 - Representação esquemática (em um corte parcial) do efeito de cátodo oco para dois cilindros concêntricos e independentes (parte superior da figura) e a respectiva distribuição de potencial ao longo da descarga para uma mesma tensão aplicada de -460 V (parte inferior da figura). Esta representação é válida também para dois cátodos planos em paralelo.

da descarga, ao ser arrancado pelo bombardeamento do cátodo. O elétron é fortemente acelerado em direção a região luminescente fazendo um movimento oscilatório entre as duas bainhas opostas. Somente após ter perdido a maior parte de sua energia cinética, em função das colisões de ionização e de excitação, o elétron se dirige para o ânodo por difusão. Este efeito, caracterizado pelo aprisionamento dos elétrons de alta energia entre as paredes do cátodo, distingue basicamente a DECO de uma descarga elétrica simples (linear) [21, 22]. Nas DECO

estudos indicam que os fótons de radiação ultra-violeta e os metaestáveis apresentam papel relevante na produção de elétrons secundários, além dos ions e espécies neutras [87-89].

A maior eficiência de ionização causada pelo movimento oscilatório dos elétrons é principalmente devido à habilidade destes elétrons em promover ionização nas bainhas catódicas [21]. Uma vez criados novos elétrons nas bainhas, estes são fortemente acelerados pelo campo elétrico, intensificando o processo de ionização na região luminescente. Quando uma parcela significativa de ionização ocorre nas bainhas, a produção dos novos elétrons causa um aumento exponencial na densidade de corrente [21]. Isto explica a diferença entre a multiplicação linear de elétrons verificada no plasma e a multiplicação exponencial causada pela ionização nas bainhas, que é tipicamente atribuído ao efeito de cátodo oco [21].

Na prática, considerando as diversas geometrias e arranjos possíveis, este efeito é verificado para produtos $a.p$ variando entre 0,375 e 3,75 cm.Torr, sendo que descargas homogêneas têm sido mantidas com sucesso para comprimentos superiores a 1200 mm [26]. Para gases monoatômicos, a faixa para a qual o efeito de cátodo oco é verificado pode ser alargada para até 10 cm.Torr [89]. Estudos utilizando descargas anulares têm sido realizados para espaço radial entre-cátodos variando entre 0,3 e 3,0 cm [24, 28].

Para valores do produto $a.p$ elevados, próximo ao do limite superior, os elétrons rápidos, após atravessarem o plasma, alcançam a bainha oposta com uma energia da ordem da energia limiar de ionização do gás. Para valores pequenos do produto, tendendo ao limite inferior, o efeito de cátodo oco torna-se bastante pronunciado, com os elétrons realizando um grande número de oscilações entre as bainhas ao longo da região luminescente [21] (ver Figura 3.7).

Considerando eletrodos planos paralelos (Figuras 3.6 e 3.7), para um dado gás e potencial aplicado, a eficiência de ionização é determinada pela razão entre a espessura da bainha catódica e o espaço entre-cátodos (d/a), a qual define a probabilidade de ionização na bainha em relação àquela verificada no plasma [21]. Esta relação é válida também para cátodos cilíndricos, neste caso a = diâmetro do cilindro [25].

Sendo de interesse, informações adicionais sobre a teoria e os mecanismos de ionização e de excitação em descargas elétricas de cátodo oco podem ser encontradas em [19-22, 24-28, 87-99].

Apesar de não ter sido discutido, deve estar claro que a fonte de potência tem a finalidade básica de repor os elétrons perdidos no ânodo e na neutralização dos ions que incidem no cátodo.

3.2.1 - APLICAÇÕES DA DESCARGA ELÉTRICA DE CÁTODO OCO

O interesse no uso de técnicas assistidas por plasma no processamento de materiais metálicos vem crescendo significativamente nos últimos anos. A possibilidade de modificação das características superficiais de um material, resultante do bombardeamento das superfícies expostas pelas espécies do plasma, alavancam o desenvolvimento de pesquisas na busca de novas técnicas e processos.

Dentro deste contexto merecem destaque as aplicações da DECO. Coube a Paschen em 1916 (citado em [100]) um dos primeiros trabalhos publicados sobre este tipo de descarga. Atualmente, estas descargas apresentam grande interesse tecnológico em diferentes tipos de aplicações.

Visando o processamento de materiais, DECO têm sido utilizadas no desenvolvimento e aperfeiçoamento de técnicas de revestimento e de tratamentos superficiais [24, 101-105]. No ponto 3.3 deste capítulo, que procura revisar algumas técnicas de sinterização envolvendo descargas elétricas, será visto que as DECO têm sido empregadas também na sinterização de materiais cerâmicos [106-108].

Em [24] é apresentado um estudo de caso em que um tratamento de cementação é realizado simultaneamente a um tratamento de carbonitreção ao longo de um mesmo componente (cátodo). Para tanto recorreu-se a um cátodo externo auxiliar, cilíndrico e vazado, posicionado concentricamente na extremidade de um eixo a ser cementada. Através do efeito de cátodo oco localizado, caracterizado pela obtenção de uma descarga luminescente anular, foi possível obter temperaturas elevadas (de até 1000 °C) necessárias à austenitização da extremidade do componente. A carbonitreção foi realizada nas demais regiões do eixo submetidas à descarga linear. Neste trabalho procurou-se verificar a influência das variáveis de processo sobre a temperatura do componente. O estudo foi realizado para espaços radiais entre-cátodos variando entre 1 e 10 mm e pressões entre 0,5 e 5 Torr. Os gases utilizados foram Ar, CH₄, H₂ e N₂.

Em [102-104] são apresentadas técnicas de obtenção de filmes de TiN e TiC em substratos, através de sistemas de recobrimento reativo que utilizam descargas de cátodo oco. Neste caso, o cátodo oco atua como um canhão de elétrons cuja finalidade é a de vaporizar metais refratários (titânio). Além disso, o uso da DECO nestes sistemas permite a obtenção de um plasma de alta densidade entre o substrato e a fonte de evaporação, o que auxilia no aumento da ionização do metal vaporizado e na obtenção de um melhor recobrimento superficial, mesmo em superfícies irregulares. Em [105] o mesmo princípio acima exposto foi utilizado no sentido

de se obter filmes de nitretos de carbono do tipo CN_x em substratos de aço inoxidável. Para este estudo foi construído um cátodo oco cilíndrico de grafite de alta pureza, com diâmetro aproximado de 37 mm por 40 mm de comprimento, tendo sido utilizados como gás N_2 ou mistura de $N_2 + Ar$, a pressão de 0,2 Torr, tensão de 300 V e corrente de 160 mA.

A título de informação, DECO têm sido largamente empregadas também em técnicas para a caracterização e análise química de materiais, destacando-se a Espectroscopia de Emissão Atômica. O emprego da descarga de cátodo oco, comparativamente à técnica ou Descarga de Grimm, garante uma maior estabilidade e repetibilidade das linhas de radiação do espectro, emitidas pelos átomos da amostra arrancados por “sputtering”. Neste caso, a radiação característica para cada tipo de elemento químico resulta da emissão de radiação eletromagnética decorrente da relaxação (desexcitação) dos átomos arrancados [109, 110].

Devido a habilidade de incrementar as reações de transferência de carga e permitir o aumento significativo da densidade de vapores metálicos por meio de “sputtering”, em temperatura ambiente, descargas de cátodo oco são especialmente indicadas na obtenção de “lasers” de ions de metais refratários [94, 111-113]. Considerando também o incremento do mecanismo de “sputtering” em descargas elétricas de cátodo oco, técnicas de elevadas taxas de deposição de filmes sob fluxo de gás reativo têm sido desenvolvidas [114].

Por fim, no campo aeroespacial também se verificam aplicações das DECO [115]. Neste caso, foram desenvolvidas fontes ativas de plasma (emissor de plasma) com a finalidade de controlar o carregamento eletrostático de naves em órbitas ao redor do planeta. Satélites e naves espaciais tendem a construir potenciais de milhares de volts negativos (variando entre -2,2 e -19 kV) em relação ao ambiente de plasma espacial. A título de curiosidade, a formação do potencial negativo nas naves espaciais decorre de um mecanismo similar ao verificado na construção do potencial flutuante, quando um corpo estranho, isolado eletricamente, é colocado no interior de um plasma (região luminescente) [15]. Como consequência, devido a maior mobilidade das cargas negativas (elétrons) quando comparada a dos ions (cargas positivas), o corpo constrói um potencial negativo em relação ao potencial do plasma. A construção destes potenciais podem resultar em contaminação superficial causando degradação ótica e térmica de superfícies expostas, além de interferir em medidas científicas do meio externo (espaço).

3.3 - TÉCNICAS DE SINTERIZAÇÃO ENVOLVENDO DESCARGAS ELÉTRICAS

As técnicas de sinterização envolvendo descargas elétricas (plasma) podem ser divididas em três grandes grupos: sinterização em descarga luminescente anormal utilizando

fontes de corrente contínua ou pulsada [11-13], sinterização em descargas luminescentes utilizando fontes de rádio-frequência ou microondas [106, 116-120] e em processos de sinterização ativada (por plasma ou por centelha - "spark") [121-125].

O primeiro caso é preferencialmente indicado no processamento de materiais metálicos uma vez que os mesmos apresentam, em geral, elevada condutibilidade elétrica. A técnica de sinterização de metais em descarga luminescente anormal utilizando fontes de corrente contínua vem sendo desenvolvida a partir dos meados da década de 90 [11-13]. Neste processo, a amostra a ser sinterizada constitui o cátodo do sistema. O bombardeamento do cátodo pelas espécies do plasma possibilita temperaturas suficientemente altas para a sinterização de metais. Como parâmetros básicos têm sido utilizados pressão variando entre 8 e 35 Torr, mistura gasosa de 80% Ar + 20 % H₂ e fluxo variando entre 4 e 8 cm³/s. Para a obtenção de temperaturas da ordem de 1200 °C, dependendo da pressão e da tensão da descarga, densidades de corrente de até 45 mA/cm² podem ser verificadas. No desenvolvimento deste processo foram utilizadas fontes de potência de corrente contínua com retificação de onda completa, com voltagem média variando entre 0 e 1kV.

O segundo grupo é mais indicado no processamento de materiais compósitos e cerâmicos (óxidos como alumina - Al₂O₃, urânia - UO₂, zircônia - ZrO₂, magnésia - MgO, titânia - TiO₂, ou carbonetos como o de silício - SiC), uma vez que os mesmos se comportam caracteristicamente como isolantes elétricos. Sendo de interesse, detalhes sobre o processo de sinterização e o princípio de funcionamento das descargas de rádio-frequência ou de microondas podem ser encontrados em [15, 18, 116-120, 126].

O último grupo, sinterização ativada por plasma, tem sido utilizado no estudo de um largo espectro de diferentes materiais como ligas metálicas (Ti-Pt), ligas amorfas (Al-Ni-Y), materiais magnéticos (Nd-Fe-Co-B, Fe-(Hf,Ta)-O), materiais termoeletrônicos (SiGe, FeSi), intermetálicos (TiAl, RuAl), cerâmicos (AlN, ZrO₂(3Y)-20%_{vol}.Al₂O₃, SiC), compósitos (SiC-Si, Al₂O₃-TiC, Mo-Si-Nb, TiAl/Ti₂AlC, Nb₃Al/Nb₂C, TiAl-TiB₃/aço inoxidável, WC-Co-MoS) entre outros [121] - estes materiais apresentam desenvolvimento recente, a partir de 1990-. Nesta técnica, o pó é compactado em uma matriz (feita de grafite ou metal-duro) por meio de dois punções inseridos entre dois eletrodos. A pressão uniaxial é aplicada ao pó e uma fonte de potência externa (de tensão pulsada) fornece uma corrente pulsada para ativar a superfície das partículas de pó. O fornecimento de energia é então mudado para uma fonte de corrente contínua, que objetiva o aquecimento resistivo do compactado até a temperatura de sinterização, levando à densificação do mesmo [125]. A ativação, em metais, deve-se em parte à formação de faíscas elétricas altamente carregadas (plasma) na região de contato entre as partículas, que

possibilitam a redução de óxidos superficiais e a eliminação de gases residuais aprisionados na massa de pó. Os aspectos relacionados com a purificação superficial das partículas, aumento da densidade de vazios junto às superfícies de contato induzida pela descarga e a ativação dos mecanismos de sinterização pela presença de campo elétrico (incremento da difusão atômica) estão devidamente explicados em [121]. Como parâmetros típicos é utilizada uma pressão de compactação variando entre 15 e 30 MPa; para a geração do plasma são usados tensão de 25 V, corrente de 750 A e tempos de pulso ligado e desligado de 80 ms, com duração da ordem de 30 s; e para o aquecimento resistivo são utilizados tensão de 70 V e corrente de 2000 A, para tempos da ordem de 3 a 5 minutos. Dependendo do material, a atmosfera de sinterização pode ser um vácuo (da ordem de 0,5 Torr), gás inerte (Ar, por exemplo), ou mesmo ar. Sendo de interesse, detalhes adicionais sobre esta técnica podem ser encontrados em [121-125].

É interessante enfatizar por fim a aplicação da DECO em técnicas de sinterização de materiais cerâmicos [106-108]. A utilização de descargas de cátodo oco cilíndricas na sinterização remonta ao início da década de 70, quando foram estudadas a sinterização de alumina (Gordone e co-autores) e de urânio (Thomas e co-autores), ambos referenciados em [107].

De acordo com Bengisu [106], que procurou estudar a sinterização de magnésia por diferentes modos, a técnica de sinterização em DECO consiste em suspender o compactado cerâmico ao longo do eixo central de dois cilindros concêntricos de aço (ânodo, externo e cátodo, interno). O plasma é gerado aplicando-se aos eletrodos uma diferença de potencial de 600 a 700 V, por meio de uma fonte de corrente contínua, quando um vácuo da ordem de 10^{-1} Torr é alcançado. A atmosfera utilizada para a sinterização é constituída de ar. O aquecimento da amostra ocorre em função do bombardeamento de elétrons e pelo calor trocado com o plasma. Neste sistema as maiores temperaturas obtidas foram da ordem de 1200 a 1300 °C - temperaturas que são consideradas baixas para sinterização de cerâmicas -.

Diferentes geometrias de descargas de cátodo oco têm sido utilizadas também na sinterização de aluminas. Jhonson [107] e Page [108] desenvolveram um aparato de cátodo oco esférico de alumínio, no qual a amostra translada ao longo da descarga a uma velocidade de 14 mm/min. Neste caso, um feixe de elétrons emitido da superfície interior esférica do cátodo é focalizado sobre a superfície da amostra, resultando em uma zona fortemente localizada de elevada temperatura. Para a sinterização é utilizada uma descarga luminescente de H₂ à pressão de 0,35 Torr. Neste aparato temperaturas de até 1967 °C foram verificadas, ajustando-se adequadamente a potência fornecida à descarga.

4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo trata da montagem do aparato experimental e dos procedimentos adotados neste trabalho. Para a realização dos objetivos propostos, procurou-se dividir o procedimento experimental nas seguintes etapas:

- ◆ Projeto, construção do reator de sinterização em DECO e montagem do aparato experimental;
- ◆ Estudo do processo de aquecimento de amostras posicionadas no cátodo central;
- ◆ Obtenção das amostras de ferro a verde;
- ◆ Estudo do processo de sinterização em DECO; e
- ◆ Caracterização das amostras de ferro sinterizadas e enriquecidas superficialmente com elementos de liga.

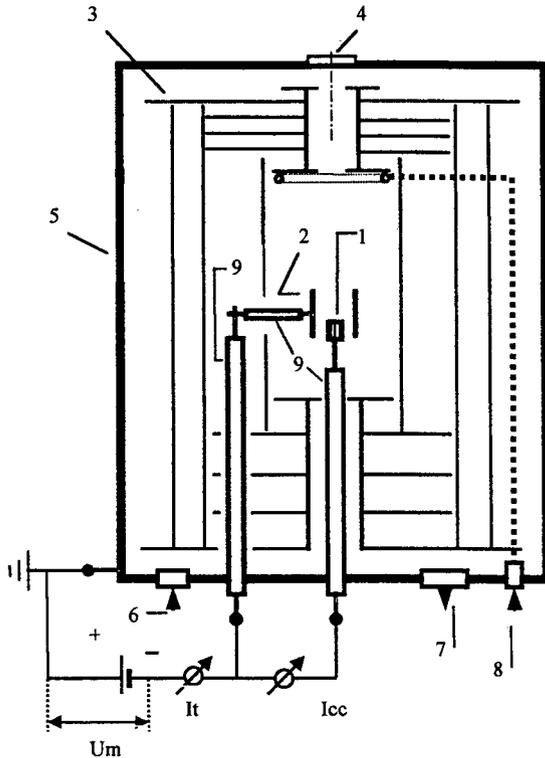
Objetivando uma melhor compreensão, alguns detalhes experimentais que não estão aqui tratados serão abordados oportunamente em capítulos posteriores.

4.1 - MONTAGEM DO APARATO EXPERIMENTAL

Na Figura 4.1 encontra-se representado de forma esquemática o aparato experimental construído para o desenvolvimento do presente trabalho. Na mesma figura é apresentada uma fotografia, vista de topo, do sistema de cátodos durante o processamento sob uma descarga elétrica.

4.1.1 - OS CÁTODOS

No estudo deste processo, o cátodo externo atua como confinador geométrico do plasma além de servir como alvo ou fonte de elementos de liga para a descarga elétrica, através do mecanismo de “sputtering” de átomos metálicos. A escolha do material do cátodo externo visou garantir a presença de uma grande quantidade de elementos de liga, disponibilidade de fornecimento e facilidade para a manufatura dos cátodos. Foram especificados dois tipos de materiais distintos: tubos e barras de aço ABNT 310 (aproximadamente, em peso: 25% Cr, 20% Ni, 1,5% Mn, 1% Si, traços de C, balanço em Fe) e de titânio ASTM B 348 GR 2, de pureza comercial (99,98%).



- 1- Suporte da amostra (cátodo central) \varnothing 9,7 x 12 mm, com termopar cromel-alumel, tipo K, \varnothing 1,5 mm;
- 2- Cátodo externo cilíndrico (oco). Centro posicionado a 190 mm da base;
- 3- Anteparos térmicos constituídos de chapas de aço ABNT 304 planas e cilíndricas (ânodo). O primeiro anteparo cilíndrico envolvendo os cátodos apresenta \varnothing 105 x 205 x 1 mm;
- 4- Janela para observação;
- 5- Carcaça do reator: \varnothing 350 x 380 mm, em aço ABNT 316 (aterrada, constituindo-se no ânodo);
- 6- Válvula para entrada de ar e tomada para medida de pressão da câmara de processamento;
- 7- Saída para a bomba de vácuo (limite: 10^{-2} Torr.);
- 8- Entrada de alimentação da mistura gasosa. Conductor e distribuidor de gás tubular de \varnothing 9,5 mm, com bocal apresentando \varnothing 80 mm e 10 furos de \varnothing 1,0 mm equidistantes e posicionado a uma altura de 300 mm da base do reator;
- 9- Isolamentos elétrico e térmico: cerâmicas.

Um = medição da tensão média;
 Icc = medição da corrente no cátodo central;
 It = medição da corrente total.

Observar do exterior para o centro: região luminescente linear, cátodo externo cilíndrico (oco), região luminescente anular (efeito de cátodo oco) e cátodo central (ambos os cátodos sob um mesmo potencial).

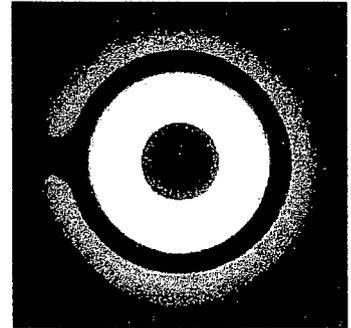


Figura 4.1 - Representação esquemática do aparato experimental enfatizando os aspectos construtivos do reator de sinterização em DECO desenvolvido para o presente trabalho (parte superior da figura) e fotografia da planta durante o processamento sob uma descarga elétrica - para um espaço radial entre-cátodos de 5,8 mm - (parte inferior).

O cátodo central, por sua vez, é constituído por um suporte de aço ABNT 1020, com \varnothing 9,7 x 12 mm, onde são posicionadas as amostras cilíndricas a serem sinterizadas sob o efeito de uma descarga luminescente anular (Figura 4.1).

Os cátodos externos foram usinados com diâmetros internos prefixados em 15,95 , 21,25 e 27,95 (\pm 0,05) mm, comprimento de 25,4 mm e parede de 2,0 mm, resultando em espaços radiais entre-cátodos teóricos de 3,2 , 5,8 e 9,2 mm, respectivamente. O acabamento da

superfície lateral interna dos cátodos foi obtido por meio de lixamento em torno mecânico, com aplicação sucessiva de lixas 320, 400, 600 e 1000.

A estrutura de sustentação do cátodo externo foi posicionada a 70 mm do centro, junto a base do reator. O cátodo externo apresenta uma união soldada com a haste horizontal tendo sido utilizado o processo de soldagem TIG. Para a confecção dos cátodos de aço ABNT 310, utilizou-se como metal de adição aço ABNT 309, de modo a manter a estrutura austenítica do metal base. Para os cátodos de titânio utilizou-se titânio com especificação idêntica a do metal base.

Visando o isolamento elétrico e térmico das estruturas de sustentação de ambos os cátodos, foram utilizados dois tipos de cerâmica de engenharia: alumina de alta densidade e alumina ligada com óxido de cromo.

Na concepção do projeto do reator procurou-se garantir a possibilidade de uma montagem independente entre os cátodos central e externo, com ausência de contato elétrico-mecânico, afim de se determinar separadamente as correntes elétricas em cada um dos cátodos.

A montagem dos cátodos procurou prever ainda uma possível compensação de posicionamento relativo dos mesmos, de modo a garantir a concentricidade durante a sinterização. Esta precaução é necessária devido a dilatação linear da haste horizontal, que fixa o cátodo externo junto à sua estrutura de sustentação e devido, principalmente, a uma eventual acomodação dos componentes sujeitos à tensões elásticas, sob vácuo e em temperaturas elevadas.

4.1.2 - CONFIGURAÇÃO DO SISTEMA ELÉTRICO E A FONTE DE POTÊNCIA

O sistema elétrico (Figura 4.1) é formado por uma fonte de potência de tensão pulsada e por três eletrodos, sendo dois cátodos e um ânodo. Os cátodos são ligados ao negativo da fonte. O ânodo, aterrado e ligado ao positivo da fonte, é constituído pela carcaça do reator juntamente com a estrutura de chapas que envolve ambos os cátodos. Esta estrutura tem a finalidade de atuar também como anteparo térmico, refletindo a radiação emitida pelas regiões luminescentes e pelas superfícies aquecidas, exercendo, assim, influência no resultado da medição de temperatura.

A fonte de tensão pulsada (trifásica, 380/220V), apresentando um período de pulso de tensão de $200 \mu\text{s}$ ($t_{\text{LIG}} + t_{\text{DES}}$), foi especificada para uma corrente máxima de 6 A e tensão de pico de pulso variando entre 150 e 750 V. Esta forma de alimentação do plasma tem a vantagem de diminuir a possibilidade da descarga entrar em regime de arco, conforme discutido no item 3.1.1, página 24. Uma proteção suplementar de interrupção da descarga elétrica baseada na medida da

variação de corrente foi instalada na fonte de alta tensão, interrompendo a descarga pelo corte da corrente quando da existência de micro-arcos, uma vez que os mesmos podem levar a descarga para o regime de arco.

4.1.3 - DEMAIS COMPONENTES E EQUIPAMENTOS

Na Figura 4.2 é apresentada uma fotografia de todo o aparato experimental utilizado para desenvolver este trabalho.

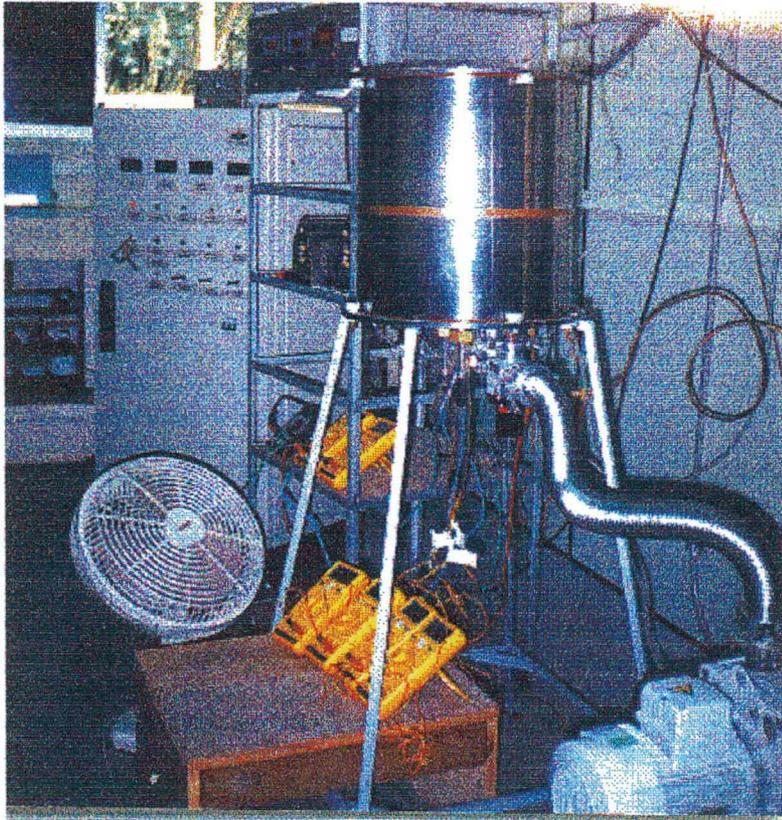


Figura 4.2 - Fotografia do aparato experimental utilizado no presente trabalho.

Conforme indicado na Figura 4.1, a instalação apresenta ainda uma bomba de vácuo mecânica de duplo estágio, responsável pela manutenção do fluxo de mistura gasosa a baixa pressão. O vácuo limite do sistema aberto (reator de sinterização + tubulação condutora de gás com fluxímetros fechados) é da ordem de 10^{-2} Torr.

A determinação da pressão de trabalho da câmara de descarga (reator) é realizada por um medidor de pressão absoluta, da marca MKS, para a faixa de 0 a 10 Torr. O zero desse medidor foi calibrado por meio de uma bomba turbomolecular com vácuo limite de 10^{-6} Torr. Uma válvula de entrada de ar, posicionada junto ao medidor de pressão através de uma união do

tipo “T”, permite a abertura da câmara para limpeza, montagem e posterior processamento.

Utilizou-se cobre recozido de pureza comercial como material da tubulação condutora de gás (\varnothing 6,35 mm). Válvulas de bloqueio de fluxo foram estrategicamente posicionadas na tubulação de gás de modo a permitir o isolamento da câmara de descarga entre a bomba de vácuo e o conjunto de controladores de fluxo.

A alimentação de gás foi realizada por meio de garrafas de argônio e hidrogênio ultrapuros (pureza de 99,999%), com os reguladores de pressão de ambas as garrafas ajustados em 3 kgf/cm², no manômetro de baixa pressão. Segundo especificação do fornecedor, ambos os gases apresentam quantidades de impurezas da ordem de O₂ < 1, H₂O < 2, CO₂ < 1, N₂ < 5 e CO < 1 ppm (ppm = parte por milhão).

O fluxo de mistura gasosa foi regulado através de fluxímetros (de 500 sccm, para o Ar e de 200 sccm, para o H₂ -sccm = “standard cubic centimeter per minute”-). O cálculo do fluxo da mistura gasosa foi realizado considerando a relação em volume de ambos os gases. Uma fonte de potência de corrente contínua com potenciômetros de 5 V de fundo de escala foi utilizada para controlar a abertura dos fluxímetros.

4.2 - ESTUDO DO PROCESSO DE AQUECIMENTO DE AMOSTRAS POSICIONADAS NO CÁTODO CENTRAL

Para a obtenção das curvas de aquecimento, o cátodo central foi carregado com uma amostra de ferro já sinterizada de \varnothing 9,7 x 10,0 mm (procedimento para a obtenção destas amostras idêntico ao apresentado em [9]), apoiada sobre o suporte da amostra. Em cima desta amostra sinterizada foi colocada uma amostra de sacrifício de aço ABNT 1020, com \varnothing 9,7 x 4,0 mm, com o objetivo de completar o preenchimento do cátodo central em um comprimento no mínimo idêntico ao do cátodo externo (da ordem de $26,0 \pm 0,5$ mm). Esta medida foi adotada de modo a garantir uma descarga luminescente anular homogênea [28], gerando um bombardeamento mais uniforme em toda a superfície lateral do cátodo central, envolvido pelo cátodo externo.

As temperaturas, variando entre 20 e 1300 °C, foram medidas por meio de um termopar convencional chromel-alumel, do tipo K, de diâmetro 1,63 mm (bitola 14 AWG), com proteção metálica de aço ABNT 310 e isolamento cerâmico, posicionado a uma profundidade de 8 mm no interior do suporte das amostras (ver Figura 4.1). Estes termopares são indicados para a faixa de medição entre 0 e 1260 °C e apresentam como limites de erro $\pm 0,75\%$ da temperatura medida

(estando de acordo com a norma ASTM E-230/93, segundo o fabricante [127]). Procurou-se, também, seguir as recomendações sobre erros e problemas em medição de temperaturas contidas em [128].

Em função de todo o estudo ter sido realizado com uma fonte de potência sem estabilização de tensão na entrada da mesma, os experimentos foram realizados sujeitos às flutuações de tensão da rede elétrica (flutuações máximas da ordem de $380 \text{ V} \pm 5\%$ foram observadas). Em decorrência deste fato e considerando também a dificuldade de se obter a condição de regime térmico para determinadas situações, devido à particularidades inerentes ao processo (principalmente quando do uso de potenciais elevados, associados a uma condição de produto a.p pequeno - efeito de cátodo oco severo -), optou-se por estabelecer como condição de equilíbrio, taxas de aquecimento iguais ou inferiores a $2,0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

As curvas de aquecimento foram obtidas para espaços radial entre-cátodos (a) de 3,2 , 5,8 e 9,2 mm. Além do estudo com diferentes espaços-a, procurou-se determinar também as condições de aquecimento variando-se a pressão (p) entre 0,6 e 6 Torr e a tensão de pico de pulso da fonte (V_p) de $460 \pm 15 \text{ V}$, $510 \pm 15 \text{ V}$, $560 \pm 15 \text{ V}$ e $720 \pm 20 \text{ V}$.

A potência fornecida ao processo foi controlada pelo tempo de pulso ligado (t_{LIG}). Foram utilizados, para um período de 200 μs , os tempos de 8, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 140, 160 e 180 μs , de acordo com os indicados nos resultados. Deve-se enfatizar, ainda, que ambos os cátodos foram submetidos a uma mesma diferença de potencial, através de uma ligação elétrica em paralelo.

O procedimento de limpeza do reator após abertura do mesmo para a montagem dos cátodos foi dividido em três etapas, previamente à determinação das curvas de aquecimento:

- ◆ limpeza dos cátodos, dos componentes cerâmicos refratários/isolantes e das amostras de ferro em éter de petróleo sob ultra-som durante 15 minutos;
- ◆ obtenção do vácuo limite de 10^{-2} Torr, com lavagens (no mínimo duas) sob fluxo de argônio e hidrogênio; e
- ◆ pré-descarga elétrica, em alto fluxo, com aquecimento do cátodo central à temperaturas de $450 \text{ }^\circ\text{C}$, antecedendo à obtenção das medidas sem cátodo externo, e de $950 \text{ }^\circ\text{C}$ antecedendo à obtenção das medidas com cátodo externo.

Todas as curvas de aquecimento foram obtidas com fluxo de $2 \text{ cm}^3/\text{s}$, na mistura gasosa de 80% Ar + 20% H_2 (mistura que otimiza o efeito de aquecimento de componentes ferrosos em uma descarga linear [12]). Para a realização das medições procurou-se manter no cátodo central uma temperatura inicial nunca superior a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Com o objetivo de evidenciar o efeito de cátodo

oco, as curvas de aquecimento foram comparadas com as medições de temperaturas obtidas em descarga linear, realizadas com a retirada do cátodo externo, em condições experimentais similares às obtidas em descarga luminescente anular.

4.3 - OBTENÇÃO DOS COMPACTADOS DE FERRO

Esta etapa do trabalho visou produzir amostras compactadas de ferro de alta pureza, necessárias para o estudo da sinterização em DECO.

Na produção das mesmas foi utilizado como matéria-prima o pó de ferro atomizado Ancorsteel 1000C além de estearato de zinco em pó. Este pó de ferro possui elevada compactabilidade e pureza superior a 99,75%. Nas Tabelas 4.1 e 4.2 são apresentadas respectivamente a composição química e a distribuição de tamanho de partículas, fornecidas pelo fabricante.

Tabela 4.1 - Composição química estimada do pó de ferro Ancorsteel 1000C, em % de peso [41].

C	O	N	S	P	Si	Mn	Cr	Cu	Ni
<0,01	0,07	0,001	0,007	0,004	<0,01	0,07	0,02	0,03	0,04

Tabela 4.2 - Distribuição de tamanho de partícula do pó de ferro Ancorsteel 1000C [41].

Especificação da peneira (U.S.)	Abertura da malha (μm)	% em peso
+60	Retenção de partículas > 250	traços
-60 / +100	Partículas entre 250 e 150	17
-100 / +325	Partículas entre 150 e 45	70
-325	Livre passagem de partículas < 45	13

Três grupos distintos de amostras a verde foram preparadas:

- ♦ Um primeiro grupo, constituído de amostras cilíndricas de ferro com traços superficiais de estearato de zinco, decorrente da lubrificação externa das paredes da matriz e dos punções. Este grupo de amostras foi utilizado para o estudo da influência do fluxo de mistura gasosa no processo de sinterização em DECO;
- ♦ Um segundo grupo, constituído de amostras de ferro sem qualquer traço de estearato de zinco. A remoção de traços de estearato de zinco foi realizada a 450 °C durante 30 minutos, em um tubo de aço ABNT 310, aquecido em forno resistivo, sob alto fluxo de hidrogênio

pré-purificado, à pressão de 760 Torr (1 atm). Este grupo de amostras foi utilizado para todos os estudos restantes de sinterização em DECO no presente trabalho; e

- ◆ Um terceiro grupo, constituído por amostras obtidas a partir da mistura de pó de ferro com 0,8% de estearato de zinco, em peso. A mistura de pós foi realizada em um misturador rotativo do tipo “Y”, a 45 rpm, durante 60 minutos. Este conjunto de amostras foi utilizado na sinterização convencional, em forno resistivo, com o objetivo de comparar o acabamento superficial das amostras processadas pelas duas técnicas de sinterização.

As compactações foram realizadas em matriz de metal-duro cilíndrica, de duplo efeito, com diâmetro de 9,5 mm, controlando-se a altura de enchimento para a obtenção de amostras com 10 mm de comprimento. Os compactados de ferro foram produzidos para uma única condição de porosidade, por meio de compactação simples utilizando uma pressão da ordem de 600 MPa. As amostras foram obtidas com $\varnothing 9,5 \times 10,0 \pm 0,5$ mm e densidade a verde de $7,00 \pm 0,10$ g/cm³. O valor da densidade a verde (o mesmo ocorrendo para a densidade sinterizada) das amostras foi determinado pelo princípio de Arquimedes (de acordo com procedimento indicado na norma técnica MPIF 42 [129] equivalente à ISO 2738 ou ASTM B 328), utilizando mercúrio como elemento fluido - a norma prevê água - e uma balança eletrônica com resolução de 0,1 mg.

Com o objetivo de caracterizar a qualidade da matéria-prima utilizada, uma amostragem do pó de ferro foi submetida à análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por Microsonda de Energia Dispersiva de Raio-X.

4.4 - ESTUDO DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO EM DESCARGA ELÉTRICA DE CÁTODO OCO

Nesta etapa do trabalho procurou-se estudar o processo de sinterização de amostras de ferro em DECO. Sob o ponto de vista das descargas elétricas, ênfase especial foi dada ao comportamento da corrente em ambos os cátodos, da tensão média efetiva da descarga e do tempo de pulso ligado da fonte de potência (I_{CC} , I_{CE} , V_m e t_{LIG} , respectivamente) a medida em que se estudava a influência de um determinado parâmetro de tratamento ou da DECO no referido processo. Sob o ponto de vista metalúrgico, procurou-se enfatizar os aspectos relacionados com a modificação da composição química e do acabamento superficial das amostras sinterizadas e dos cátodos externos. Cinco diferentes estudos foram realizados buscando quantificar a influência:

- ◆ do fluxo de mistura gasosa;

- ◆ do tempo de sinterização;
- ◆ da temperatura de sinterização;
- ◆ do espaço radial entre-cátodos; e
- ◆ da pressão de trabalho.

Estes estudos foram todos realizados com aço ABNT 310 como material do cátodo externo. Para cada sinterização, um cátodo novo foi utilizado.

Objetivando verificar a influência da oferta de elementos de liga na descarga, o que foi possibilitado com a presença de um cátodo externo de titânio (uma vez que, numa primeira aproximação, todo o átomo metálico arrancado do cátodo externo é de titânio), um único estudo foi realizado com este material, a saber:

- ◆ Estudo da influência da temperatura.

O procedimento adotado no tratamento de sinterização do compactado de ferro em DECO foi dividido em quatro etapas:

- ◆ realização de pré-descarga a 450° C, durante 30 minutos, na pressão de 1 Torr;
- ◆ ajuste da pressão para o valor especificado de tratamento, com aquecimento até o patamar de sinterização a uma taxa de $25 \pm 5^\circ \text{C} / \text{min}$;
- ◆ sinterização na temperatura especificada; e
- ◆ resfriamento realizado sob fluxo, na mistura gasosa de tratamento.

4.4.1 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO FLUXO DE MISTURA GASOSA

As sinterizações foram realizadas por 120 minutos, a 1150° C, com fluxos de 2, 5 e 8 cm^3/s , na mistura gasosa de 80% Ar + 20% H_2 . Como parâmetros de processo foram utilizados a = 5,8 mm (cátodo externo de aço ABNT 310), $p = 3$ Torr e $V_p = 454 \pm 3$ V. Na montagem dos cátodos também foi utilizada uma amostra de sacrifício posicionada sobre o compactado de ferro, conforme explicado anteriormente no item 4.2. Este procedimento foi adotado como padrão em todos os demais estudos de sinterização.

4.4.2 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO

As sinterizações foram realizadas para tempos de 30, 60, 120 e 240 minutos, a 1150 °C, com fluxo de 5 cm^3/s , na mistura gasosa de 80% Ar + 20% H_2 . Como parâmetros de processo

foram utilizados $a = 5,8$ mm (cátodo externo de aço ABNT 310) e $p = 3$ Torr.

4.4.3 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO

As sinterizações foram realizadas por 60 minutos, nas temperaturas de 1050, 1150 e 1250 °C, com fluxo de 5 cm³/s, na mistura gasosa de 80% Ar + 20% H₂. Como parâmetros de processo foram utilizados $a = 5,8$ mm (cátodo externo de aço ABNT 310) e $p = 3$ Torr.

4.4.4 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ESPAÇO RADIAL ENTRE-CÁTODOS

As sinterizações foram realizadas por 120 minutos, a 1150 °C, com fluxo de 5 cm³/s, na mistura gasosa de 80% Ar + 20% H₂. Três valores distintos para o espaço a foram adotados neste estudo: 3,2 mm, 5,8 mm e 9,2 mm (cátodo externo de aço ABNT 310). A pressão utilizada foi de 3 Torr.

4.4.5 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE TRABALHO

As sinterizações foram realizadas por 60 minutos, a 1150 °C, com fluxo de 5 cm³/s, na mistura gasosa de 80% Ar + 20% H₂. Como parâmetros de processo foram $a = 5,8$ mm (cátodo externo de aço ABNT 310), para as pressões de 1, 1,5, 3, 6 e 9 Torr.

4.4.6 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO COM CÁTODO EXTERNO DE TITÂNIO

As sinterizações foram realizadas por 60 minutos, nas temperaturas de 1050, 1150 e 1250 °C, com fluxo de 5 cm³/s, na mistura gasosa de 80% Ar + 20% H₂. Como parâmetros de processo foram utilizados $a = 5,8$ mm e $p = 3$ Torr.

4.5 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS E CÁTODOS EXTERNOS

Na obtenção das características físicas e metalúrgicas dispôs-se, basicamente, das seguintes técnicas de análise:

- ♦ MEV e Microsonda de Energia Dispersiva de Raio-X.

- ◆ Difractometria de Raio-X;
- ◆ Microscopia Ótica ;

4.5.1 - PROPRIEDADES FÍSICAS

Além da determinação da densidade das amostras sinterizadas, conforme descrito no item 4.3.1, procurou-se determinar a perda de massa de cada uma das amostras, decorrentes do mecanismo de “sputtering”, através da comparação das medidas de massa realizadas antes e após a sinterização. Para tanto foi utilizada uma balança eletrônica (digital) com resolução de 0,1 mg.

Para o cálculo da perda de massa percentual foi utilizada a seguinte fórmula:

$$\Delta M = 100.(M_v - M_s) / M_v \quad (4.1)$$

sendo:

ΔM = perda de massa (%);

M_v = massa da amostra a verde (g);

M_s = massa da amostra sinterizada (g);

4.5.2 - CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E MICROSSONDA

A caracterização das amostras sinterizadas e dos respectivos cátodos externos foi feita por meio de MEV e por análise em Microsonda de Energia Dispersiva de Raio-X, sem o uso de padrões químicos específicos. As análises foram direcionadas nas superfícies laterais (cilíndricas) das amostras e dos cátodos externos. Procurou-se observar os aspectos relacionados à morfologia do relevo e alteração da composição química das superfícies efetivamente expostas ao bombardeamento iônico. Foram realizados os seguintes estudos:

- ◆ Determinação da composição química na superfície das amostras - neste estudo foi utilizado um aumento de 100x, correspondendo a uma área de varredura do feixe de elétrons (energia de 20 kV) da ordem de 700 x 900 μm -. Os valores obtidos para o enriquecimento superficial são resultados da média e desvio padrão de um total de 9 análises, realizadas em 3 geratrizes da amostra cilíndrica, distanciadas de 120°, para as alturas de 2, 5 e 8 mm;
- ◆ Determinação dos perfis de concentração de elementos de liga ao longo da seção transversal de cada amostra - neste caso, foram utilizados um aumento de 1500x e uma área de varredura

do feixe de elétrons de $5 \times 40 \mu\text{m}$ -. As análises foram realizadas de 5 em $5 \mu\text{m}$. Nos gráficos de perfis as medidas estão indicadas como valores médios pontuais (a $2,5 \mu\text{m}$) referentes à cada faixa analisada. O procedimento adotado na escolha da magnitude (1500) e no preparo das amostras procurou respeitar o indicado na norma técnica ASTM B 748 - 90 [130]. Esta norma, que objetiva a determinação de espessuras de revestimentos metálicos por MEV, prevê que o campo de visão deve ser escolhido entre 1,5 e 3 vezes a espessura do revestimento;

- ◆ Determinação aproximada da quantidade efetiva de elementos de liga depositada e difundida para o interior do material, para cada condição estudada - neste caso, foram calculadas por integração as áreas sob as curvas aproximadas dos perfis de concentração -;
- ◆ Caracterização da qualidade das superfícies das amostras submetidas ao efeito de cátodo oco, através da comparação do acabamento superficial verificado antes e após a sinterização - neste caso, o procedimento foi dividido nas seguintes etapas: (a) demarcação aleatória de uma pequena área na superfície lateral de cada amostra, na condição compactada (a verde), por meio de um riscador elétrico; (b) caracterização das áreas demarcadas por eletromicrografia, com aumentos de 60, 100 e 200x; e (c) após a sinterização, nova caracterização da mesma região anteriormente analisada, mantendo-se os respectivos aumentos -;
- ◆ Caracterização de aspectos metalográficos relacionados com a evolução da sinterização do compactado, com ênfase à morfologia da porosidade residual e tamanho de grão - o preparo das amostras para análise metalográfica constou das seguintes etapas: (a) corte na seção transversal média das amostras com disco de diamante; (b) embutimento com baquelite; (c) lixamento em lixas 120, 240, 320, 400, 600 e 1000; (d) polimento em alumina de $1 \mu\text{m}$; (e) polimento em pasta de diamante de $1 \mu\text{m}$; e (f) ataque químico com reagente nital a 2% -. Além da utilização do MEV, recorreu-se também nesta etapa ao uso da Microscopia Ótica;
- ◆ Determinação da composição química das superfícies laterais (cilíndricas) dos cátodos externos - neste caso, foram realizados 3 tipos de análises: (a) controle da composição média (amostral) inicial do material após usinagem e lixamento; (b) controle da composição da superfície interna após a realização do processo de sinterização (para tanto, cada cátodo externo foi cortado em "cut-off" ao longo de três geratrizes distintas, tendo sido realizadas três análises com aumento de 100x, nas partes seccionadas); e (c) controle da composição da superfície externa, com procedimento idêntico ao caso anterior, tendo sido realizada apenas uma análise para cada cátodo -;

4.5.3 - CARACTERIZAÇÃO POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Objetivando a caracterização das fases presentes, as superfícies enriquecidas superficialmente com cromo e níquel foram analisadas também por Difractometria de Raios-X (com uso de monocromador). Quanto ao procedimento merecem destaque: equipamento com gerador de tensão de 40 kV, tubo (ânodo) de cobre, comprimentos de onda $\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$ e $\alpha_2 = 1,54439 \text{ \AA}$ ($I_{\alpha_2} / I_{\alpha_1} = 0,500$), varredura de 2θ entre $35,00^\circ$ e $109,80^\circ$ com passo de $0,04^\circ$.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO - PARTE 1

5.1 - ESTUDO DO PROCESSO DE AQUECIMENTO DE AMOSTRAS POSICIONADAS NO CÁTODO CENTRAL

Esta etapa foi realizada com o objetivo de mapear as condições de processamento que permitem a obtenção de temperaturas suficientemente elevadas, necessárias para a sinterização de compactados de ferro posicionados no cátodo central (C.C.).

5.1.1 - RESULTADOS PRELIMINARES

A apresentação de resultados preliminares tem por objetivo evidenciar alguns aspectos relacionados com a garantia de repetibilidade das medidas de temperaturas obtidas neste estudo.

Na Figura 5.1(a) são apresentados os resultados de dois aquecimentos distintos (até 1250 °C) a que foi submetida uma mesma amostra, previamente compactada (a verde). Como parâmetros do processo foram utilizados $V_p = 580$ V (média), $p = 1$ Torr, $a = 5,8$ mm, fluxo = 2 cm³/s. Pode-se observar que a relação entre a corrente total (I_T) e o tempo de pulso ligado da fonte (t_{LIG}) muda significativamente. A diferença notada entre as curvas deve-se à evolução do processo de sinterização (anisotérmico) da amostra que ocorre no primeiro aquecimento (caso 1), exercendo influência direta nos parâmetros da descarga elétrica. Será visto à frente (item 6.1.1) que este comportamento está diretamente relacionado com a presença de impurezas liberadas pelo compactado, a medida em que este é aquecido sob a presença de uma atmosfera redutora, resultando eventualmente na contaminação do cátodo externo (C.E.) do sistema.

A sucessão de aquecimentos com a mesma amostra possibilita a contínua limpeza das superfícies pelo efeito de “sputtering” (lembrando que o processo é realizado sob fluxo), diminuindo a quantidade de impurezas na descarga elétrica ao longo do tempo. Para o caso 2, pode-se considerar que o processo de sinterização da amostra já havia sido praticamente finalizado e a presença de impurezas reduzidas a um mínimo em todo o sistema. A repetição da mesma condição de aquecimento, a partir da experiência realizada para o caso 2, evidenciou uma similaridade de comportamento entre a I_T e o t_{LIG} . Este fato esclarece o porque da utilização de amostras de ferro já sinterizadas para a realização do estudo da caracterização do processo de aquecimento, no presente trabalho. Resultados similares de aquecimento para condições idênticas de processamento foram verificados apenas quando do uso de amostras previamente

sinterizadas, posicionadas no C.C..

Deve-se ressaltar que o resultado acima apresentado vai de encontro com estudos recentes que enfatizam a influência de alguns efeitos do material do cátodo (transformações de fase, por exemplo) sobre a curva característica da descarga elétrica (corrente-voltagem) [100, 131].

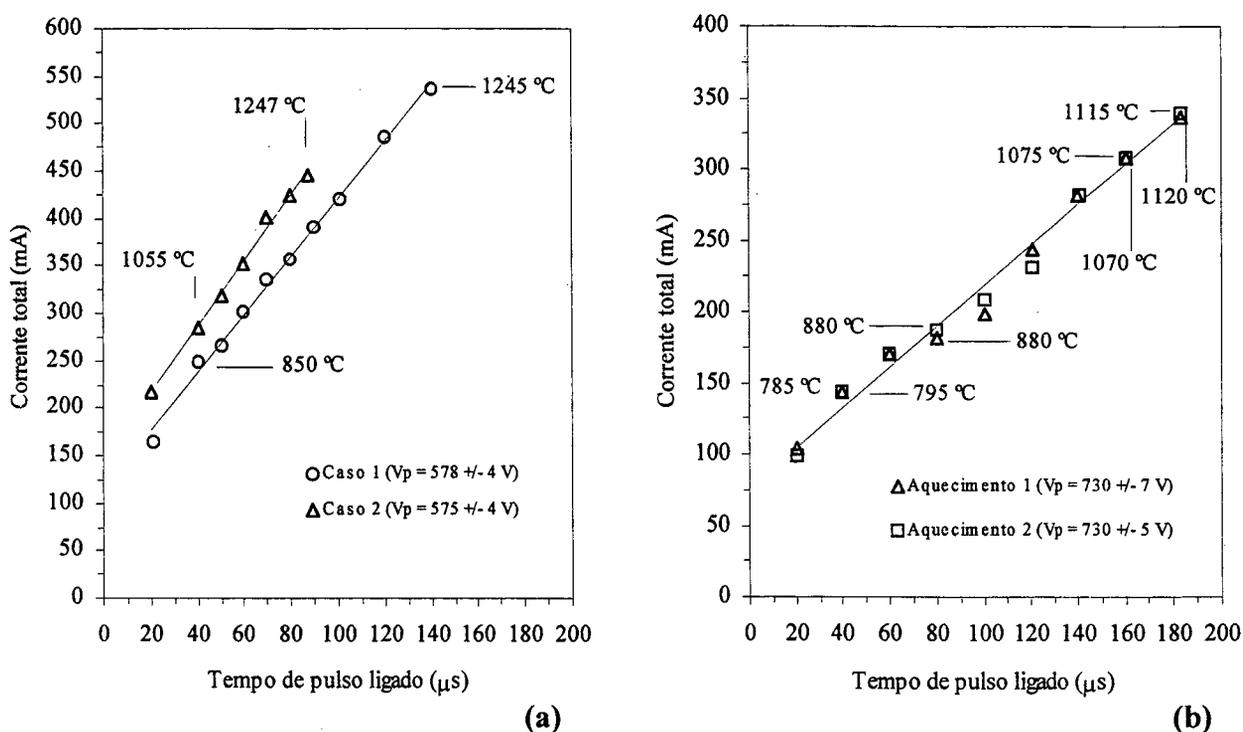


Figura 5.1 - Curvas características da descarga elétrica de cátodo: (a) repetidos aquecimentos, a uma mesma condição, de uma amostra de ferro previamente compactada; e (b) de uma amostra de ferro já sinterizada. Algumas temperaturas de equilíbrio medidas no cátodo central são apresentadas a título de comparação.

Na Figura 5.1(b) são apresentados os resultados de dois aquecimentos distintos de uma amostra de ferro já sinterizada, para uma mesma condição de processo, sendo $V_p = 730 \text{ V}$ (média), $p = 0,5 \text{ Torr}$, $a = 5,8 \text{ mm}$, fluxo = $0,9 \text{ cm}^3/\text{s}$. Pode-se observar que os resultados apresentam muito boa repetibilidade, sendo um bom indicativo do adequado controle dos parâmetros da descarga e também de todo o processo. As diferenças de temperaturas observadas para algumas das condições indicadas são inferiores à faixa de erro prevista para o termopar utilizado, sendo provavelmente devido à flutuação da tensão da rede na entrada da fonte.

Por fim, a Figura 5.2 permite evidenciar a relação linear existente entre o t_{LIG} e a V_m (tensão média efetiva no processo) para diferentes condições de aquecimento, de acordo com a

legenda da figura. Da observação destes resultados pode-se considerar que as curvas do tipo I_T (mA) x t_{LIG} (μ s), apresentadas na Figura 5.1, constituem-se num segundo modo de representação da curva característica da descarga elétrica, com o t_{LIG} sendo associado à V_m através da tensão de pico do pulso da fonte (V_p).

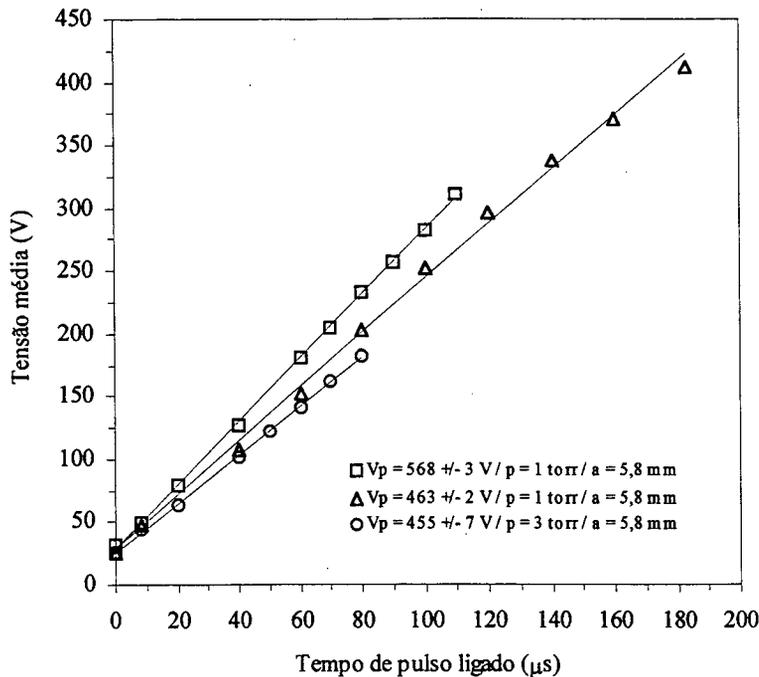


Figura 5.2 - Gráfico indicando a relação linear existente entre o t_{LIG} e a V_m para diferentes condições de aquecimento.

5.1.2 - CURVAS DE AQUECIMENTO EM FUNÇÃO DA PRESSÃO E DO ESPAÇO RADIAL ENTRE-CÁTODOS

Na Figura 5.3 (tabela 1.1, em anexo) tem-se representado o estudo do aquecimento do cátodo central em função da pressão de trabalho e do espaço radial entre-cátodos. Estes resultados foram obtidos para um t_{LIG} fixo de 40μ s e V_p de 470 ± 5 V. As temperaturas observadas para as quatro condições distintas de processo (aquecimentos em descarga linear sem cátodo externo (C.E.), e para $a = 3,2$, $5,8$ e $9,2$ mm) são apresentadas na Figura 5.3(a). Os incrementos ou ganhos de temperatura obtidos pelo efeito de cátodo oco (ΔT) em relação a descarga elétrica linear podem ser observados na Figura 5.3(b). Os valores de ΔT são resultantes da diferença entre as temperaturas medidas com e sem a presença de cada cátodo externo ($\Delta T = T_{com\ C.E.} - T_{sem\ C.E.}$).

Da análise destes resultados pode-se constatar a existência de uma faixa de pressão que otimiza o efeito de cátodo oco, em termos de aquecimento do C.C., ocorrendo entre 1 e 3 Torr. A medida em que o espaço-a é diminuído, o valor de pressão na qual este efeito é otimizado tende a mudar para valores de pressão cada vez maiores (Figura 5.3b). Este mesmo comportamento também é verificado com relação à estabilidade da descarga elétrica, conforme será visto adiante.

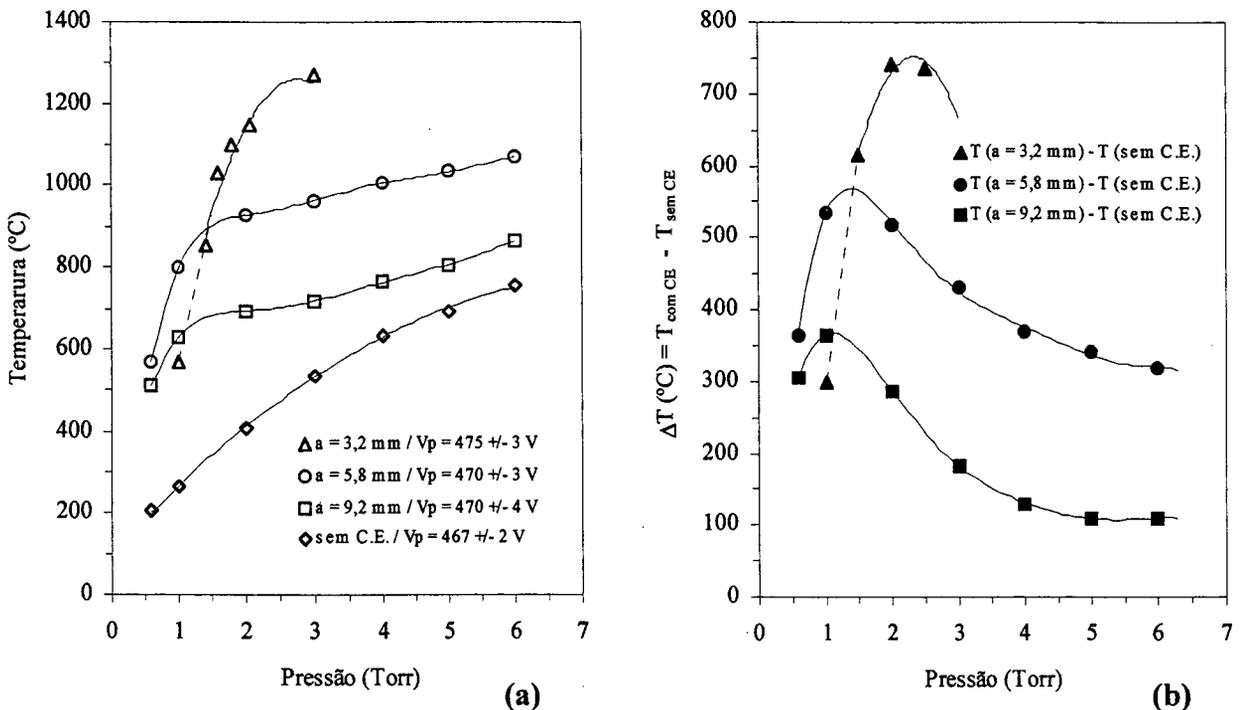


Figura 5.3 - Curvas de aquecimento em função da pressão de trabalho: (a) temperatura do cátodo central; e (b) incremento de temperatura (ΔT) pelo efeito de cátodo oco.

A maior intensidade de aquecimento verificada para as condições que levam a um menor valor para o produto $a.p$ (espaço-a pequeno), está de acordo com os aspectos já revisados da DECO (Figura 5.3a). Deve-se ter em mente que a temperatura medida é diretamente relacionada com a densidade de corrente e , portanto, com a intensidade dos mecanismos de manutenção da descarga elétrica.

Para pressões elevadas ($p > 2$ Torr) a eficiência do aquecimento pelo efeito de cátodo oco diminui consideravelmente em relação à faixa de pressão considerada ideal (Figura 5.3b). É provável que com o aumento da pressão a interação entre as regiões luminescentes seja amenizada. Isto parece razoável se for considerado que os elétrons secundários, que apresentam um movimento oscilatório na descarga anular, perderão sua energia de forma muito mais efetiva através do aumento do número de colisões com as demais espécies, aumentando desta forma a

densidade eletrônica com baixa mobilidade no plasma (elétrons frios), para uma mesma potência fornecida à descarga. Esta hipótese é suportada pela afirmação recente [28] de que em pressões elevadas, as regiões luminescentes negativas junto às superfícies dos cátodos em uma descarga anular tornam-se independentes, com as duas descargas operando em paralelo e independentemente.

A tendência de deslocamento do ponto de máximo do incremento ΔT para pressões mais elevadas, quando o espaço-a diminui (Figura 5.3b), pode estar relacionada com o produto a.p. Os resultados indicam que o valor deste produto, para o qual se verifica a maximização do valor de ΔT para diferentes condições estudadas, tende a um valor aproximadamente constante. Pode-se observar na Figura 5.3b as seguintes relações aproximadas entre o espaço-a e a pressão: $0,92 \times 1 = 0,92$, $0,58 \times 1,5 = 0,87$ e $0,32 \times 2,7 = 0,86$ cm.Torr, respectivamente. Tomando-se por base como verdadeira a hipótese do valor do produto a.p ser constante quando da otimização do efeito de cátodo oco [produto (a.p)_{máximo} $\Delta T = \text{cte}$], o que é bastante provável, em função dos resultados acima apresentados, a diminuição do espaço-a levaria necessariamente a um aumento da pressão do gás da descarga, o que está de acordo com o verificado.

Por outro lado, o aumento da temperatura média do gás e/ou dos cátodos (Figura 5.3a) tende a causar uma diminuição da densidade de espécies neutras do plasma, na região anular da descarga. Neste caso, o deslocamento do ponto de máximo do incremento ΔT para pressões mais elevadas poderia estar relacionado a um aumento da pressão do gás, visando compensar a diminuição da densidade das espécies. Tal hipótese se fundamenta de modo aproximado na lei $p.V = n.R.T$ (V = volume; n = densidade ou quantidade de espécies neutras no gás; R = constante universal dos gases perfeitos; T = temperatura absoluta) [17]. Como a temperatura aumenta com o confinamento, verifica-se um aumento da pressão para manter a densidade de espécies (n) inalterada.

É importante ressaltar que a condição $p = 1$ Torr e $a = 3,2$ mm leva a uma condição de instabilidade da descarga elétrica, o que pode explicar a ocorrência da grande variação na medida de temperatura observada para este ponto, em particular, a qual foi de $\pm 15\%$. - Optou-se como forma de representação para condições que levam à instabilidade da descarga o uso de linhas tracejadas nos gráficos das curvas de aquecimento-. Deve-se notar que a referida condição apresenta um produto a.p = $0,32$ cm.Torr, caindo fora da faixa prática indicada para a obtenção do efeito de cátodo oco (conforme visto na página 38).

5.1.3 - CURVAS DE AQUECIMENTO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE PULSO LIGADO E DA PRESSÃO DE TRABALHO

Na Figura 5.4 (tabelas 1.2.1, 1.2.2 e 1.2.3, em anexo) são apresentadas as curvas de aquecimento para as quatro condições de processamento (aquecimentos sem C.E. e para $a = 3,2$, $5,8$ e $9,2$ mm), em função do t_{LIG} . Estas curvas foram obtidas utilizando $V_p = 460 \pm 10$ V (eventualmente 730 V) e pressões de 0,6, 1 e 3 Torr (Figuras 5.4c, 5.4b e 5.4a, respectivamente). Na Figura 5.4(d) foram posicionadas juntamente, para comparação, as curvas de aquecimento obtidas para $a = 5,8$ mm, nas três pressões estudadas.

As condições de aquecimento que levam à temperaturas elevadas, indicadas para o processo de sinterização, são praticamente observadas para $p = 3$ Torr (Figura 5.4a). A condição de menor espaço entre-cátodos ($a = 3,2$ mm), com efeito de cátodo oco muito acentuado, resulta na dificuldade de controle do processo e leva à temperaturas muito elevadas mesmo para t_{LIG} pequenos ($t_{LIG} = 40$ μ s). A condição considerada ideal para processamento (no presente estudo) ocorre para $a = 5,8$ mm, uma vez que temperaturas elevadas ($T > 1200$ °C) são obtidas para t_{LIG} intermediários da ordem de 80 μ s. Para a condição de espaço-a maior, $a = 9,2$ mm, temperaturas em torno de 1200 °C podem ser atingidas desde que se utilize o limite de potência da fonte, com t_{LIG} de 183 μ s.

A análise das curvas obtidas para $p = 1$ Torr e $p = 0,6$ Torr (Figuras 5.4b e 5.4c, respectivamente), evidencia a necessidade do aumento da tensão de pico (V_p) visando a obtenção de temperaturas mais elevadas. A rigor, desses resultados, apenas a condição $a = 5,8$ mm e $p = 1$ Torr seria indicada para a sinterização de ferro, onde efetivamente superou-se a temperatura de 1100 °C (Figura 5.4b).

É importante lembrar que o mecanismo de sinterização de metais depende necessariamente da redução adequada de óxidos superficiais, presentes nas partículas de pó do compactado. Pode-se prever, ao longo da sinterização por plasma, uma liberação de átomos de oxigênio para a descarga elétrica. Segundo estudos [132], a presença de oxigênio na descarga resulta na diminuição da eficácia do aquecimento e, conseqüentemente, na diminuição da temperatura da amostra. Isto explica, em parte, o porque de se considerar como ideais, para a sinterização, condições de aquecimento em que o limite da fonte de potência não é atingido.

Conforme esperado, o incremento de temperatura (ΔT) obtido pelo efeito de cátodo oco depende também da potência fornecida pela fonte, o que fica bem evidenciado através da comparação das temperaturas obtidas com e sem C.E., variando-se o t_{LIG} utilizado. Quanto maior

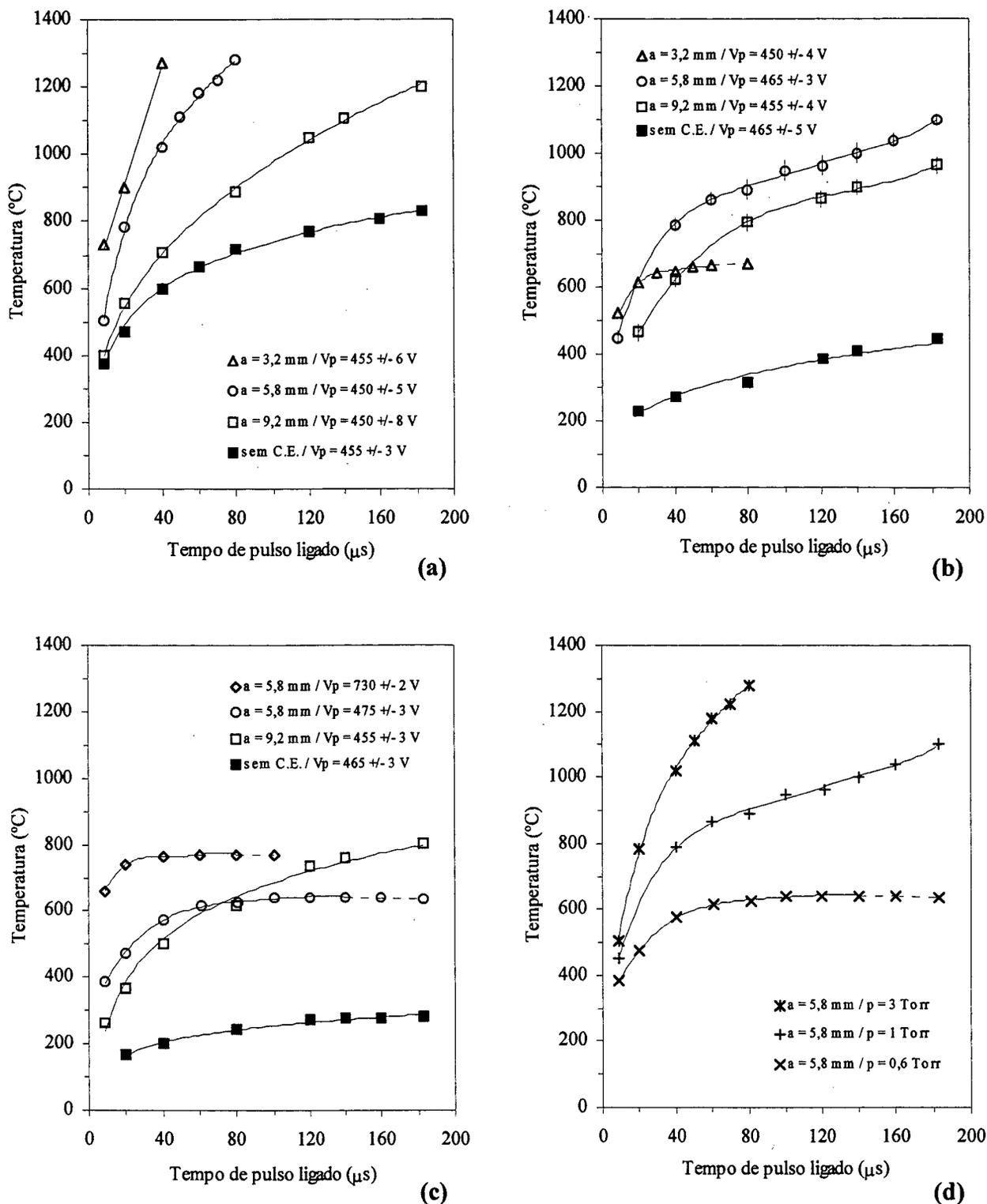


Figura 5.4 - Curvas de aquecimento em função do t_{LIG} , para V_p de 460 ± 10 V (eventualmente 730 V), na pressão de: (a) 3 Torr; (b) 1 Torr, (c) 0,6 Torr; e (d) comparativo para a = 5,8 mm.

o t_{LIG} , maior também a diferença de temperatura verificada para uma dada condição (ver Figura 5.4a, por exemplo). Será visto, na sequência, que a tensão de pico (V_p) age no mesmo sentido que o t_{LIG} , confirmando a dependência entre a potência fornecida pela fonte e a intensidade do

efeito de cátodo oco (Figura 5.5).

Com relação à estabilidade da descarga elétrica, à medida em que o espaço-a é diminuído, verifica-se a necessidade de pressões mais elevadas para manter a descarga estável. Isto pode ser evidenciado através da análise das Figuras 5.4(b) e 5.4(c), para as respectivas condições de ($p = 1$ Torr, $a = 3,2$ mm e $V_p = 450$ V), ($p = 0,6$ Torr, $a = 5,8$ mm e $V_p = 475$ V) e ($p = 0,6$ Torr, $a = 5,8$ mm e $V_p = 730$ V), onde a descarga deixa de ser estável com o aumento do t_{LIG} (representado pelas linhas tracejadas). O argumento baseado no fato de que a utilização de pressão mais baixa dá origem a bainhas catódicas mais espessas, diminuindo-se assim o espaço útil para a interação das regiões luminescentes, por si só não é suficiente para explicar o porque da entrada da descarga elétrica em colapso. Esta afirmação decorre simplesmente da observação de que para os t_{LIG} pequenos ($t_{LIG} < 40 \mu s$) a descarga tende a se apresentar estável. É possível, entretanto, que a instabilidade da descarga esteja associada a um fluxo de mistura gasosa do tipo viscoso turbulento, em razão de grandes diferenças de temperaturas ocorrendo em um pequeno volume de gás [15].

Resultados similares, relacionando a pressão e a estabilidade, podem ser encontrados em um estudo de caracterização de uma descarga elétrica de cátodo oco contendo ions negativos de O_2 , no qual foram utilizados cátodos ocos cilíndricos com diâmetros internos de 4 e 8 mm [133]. Os autores apenas sugerem que este comportamento pode estar relacionado com a lei de similaridade, na qual descargas semelhantes ocorrem para o produto $R.p = cte$ ($R =$ raio do cátodo cilíndrico). - Este argumento isolado parece ser também muito fraco uma vez que, para ser devidamente explicado, o problema da instabilidade necessita de um estudo mais aprofundado de fundamentação em descargas elétricas de cátodo oco. -

Apesar de fugir do objetivo principal do presente trabalho, deve ser ressaltado que na literatura especializada, esta questão tem sido devidamente estudada [21, 134]. Kolobov e Tsendin [21] atribuem à perda de elétrons rápidos a principal causa da redução da estabilidade e/ou até mesmo do corte da descarga elétrica a baixa pressão. Neste caso, dois tipos de perdas têm sido destacadas: o escape de elétrons rápidos através do espaço entre-cátodos e a absorção de elétrons secundários nas superfícies opostas do cátodo. Por sua vez, Kreindel e Nikulin [134], consideram que a existência de um regime com preenchimento parcial do cátodo oco pelo plasma (condição de não estabilidade da descarga) pode estar relacionado com a instabilidade do sistema plasma-bainha quando a relação entre o raio de contorno do plasma e o raio da cavidade oca é pequena.

O fenômeno de instabilidade da descarga foi também estudado por Kreindel' et alli [134], os quais descrevem tal comportamento baseado no preenchimento parcial da cavidade

pelo plasma. Segundo estes autores, para condições de espaço-a e pressão reduzidos, independentemente da V_p , a evolução da descarga elétrica tende a apresentar o seguinte comportamento:

- ◆ Regime estável com preenchimento total do espaço-a pelo plasma (para os primeiros t_{LIG});
- ◆ Mudança para regime de não-estabilidade com preenchimento parcial do espaço-a pelo plasma (para t_{LIG} intermediários); e
- ◆ Eventualmente o corte (desaparecimento) da descarga elétrica (para t_{LIG} maiores).

O estudo acima citado [134] confirma os resultados apresentados na Figura 5.4c, onde verificou-se também que a mudança da descarga, para um regime de não-estabilidade, independe do potencial aplicado (V_p) junto aos eletrodos.

Sendo de interesse, ambos os trabalhos referenciados [21, 134] apresentam o devido tratamento matemático visando a fundamentação destes efeitos característicos da DECO.

5.1.4 - CURVAS DE AQUECIMENTO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE PULSO LIGADO E DA TENSÃO DE PICO DO PULSO DA FONTE

Complementando o estudo da caracterização do processo de aquecimento são apresentados, na Figura 5.5 (tabelas 1.3.1 e 1.3.2, em anexo), os resultados obtidos para diferentes valores de tensão de pico (V_p). Procurou-se nesta etapa delinear o mapeamento das condições limites de aquecimento, com e sem a presença de C.E., para as pressões de 0,6 e 1 Torr. Foram utilizadas V_p da ordem de 460 e 560 V, para $p = 1$ Torr e $a = 5,8$ mm (Figura 5.5a) e de 460 e 720 V, para $p = 0,6$ Torr e $a = 9,2$ mm (Figura 5.5b).

Da análise da Figura 5.5, pode-se verificar que o incremento de temperatura obtido pelo efeito de cátodo oco (em relação a descarga linear, medidas sem C.E.) é também dependente da V_p . A título de exemplo, na Figura 5.5(a), para as tensões de 560 V e 460 V com um t_{LIG} de 80 μs , os incrementos foram de 755 °C e 575 °C, respectivamente. Note-se que este resultado está de acordo com o verificado na Figura 3.6 (página 36), onde o aumento do potencial aplicado, para o estudo do gás Hélio, resulta num incremento de ionização da descarga de cátodo oco.

Com relação à utilização destas condições visando a sinterização, o uso de tensões muito elevadas ($V_p > 500$ V) tende a causar um sputtering muito rigoroso, podendo comprometer a qualidade do componente sinterizado. Por sua vez, a condição de aquecimento verificada para $p = 1$ Torr, $a = 5.8$ mm e $V_p = 570$ V tende a ser uma boa opção em termos de controle de processo e capacidade de aquecimento a temperaturas elevadas.

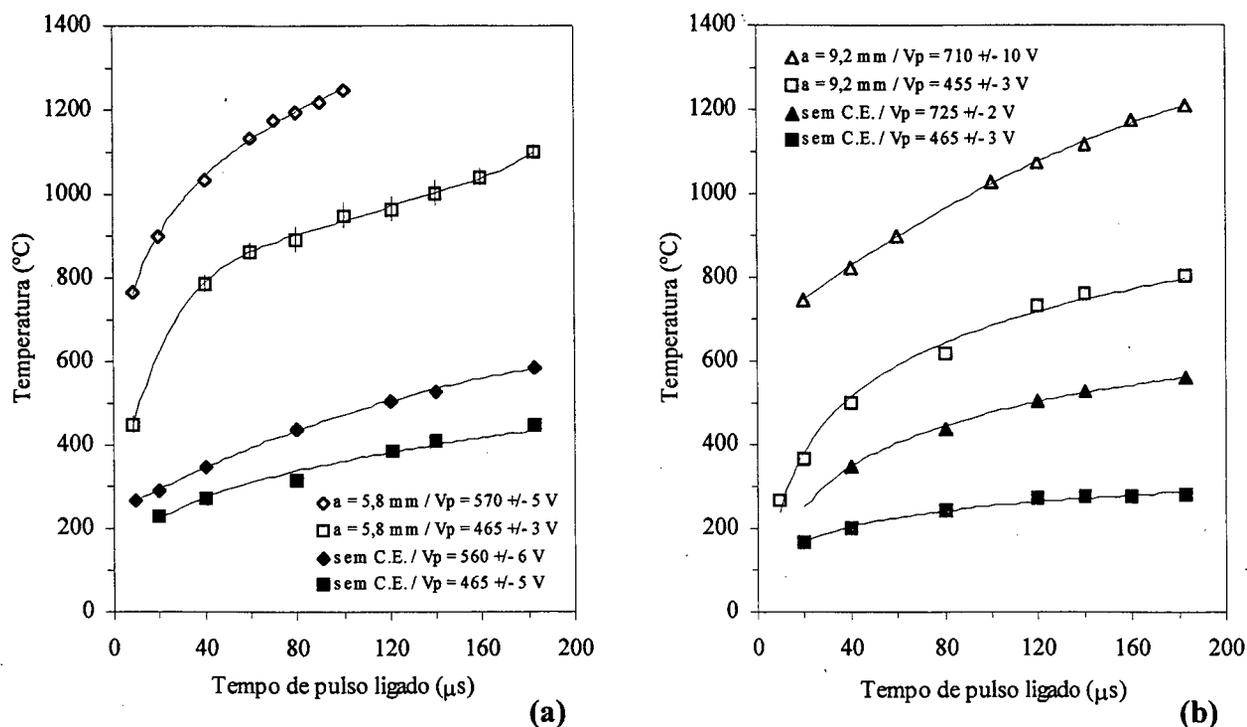


Figura 5.5 - Curvas de aquecimento em função do t_{LIG} , para diferentes tensões de pico, nas seguintes condições: (a) $p = 1$ Torr e $a = 5,8$ mm; e (b) $p = 0,6$ Torr e $a = 9,2$ mm.

Apesar de não ser apresentado aqui a totalidade das curvas obtidas neste estudo, é importante ressaltar que foram verificadas condições de difícil controle do processo quando do uso de pressão e V_p elevadas, mesmo para o espaço a intermediário ($a = 5,8$ mm). Voltando à Figura 5.4(a), a mudança da V_p para 510 V mantendo-se $p = 3$ Torr e $a = 5,8$ mm gera uma condição de aquecimento muito similar à verificada para $a = 3,2$ mm (apresentada na mesma figura). Por fim, o uso de V_p menores ($V_p \leq 410$ V) tende a gerar aquecimentos insuficientes para os objetivos propostos no presente trabalho.

5.1.5 - RELAÇÃO ENTRE A TEMPERATURA E A DENSIDADE DE CORRENTE NO CÁTODO CENTRAL

Na figura 5.6 (tabela 1.4, em anexo) são apresentadas as densidades de corrente (j) calculadas para as temperaturas medidas no cátodo central (C.C.). Estes resultados foram obtidos para $V_p = 460 \pm 15$ V, $p = 0,6, 1$ e 3 Torr e $a = 3,2, 5,8$ e 9,2 mm, de acordo com os resultados apresentados na Figura 5.4. Cabe observar que os valores de j são aproximados uma vez que para o cálculo da área foi considerada apenas a superfície submetida à descarga elétrica anular ($A = \pi \cdot d_{CC} \cdot l = \pi \cdot 0,96 \cdot 2,6 = 7,84$ cm²). As superfícies do C.C. expostas à descarga elétrica linear, cuja

taxa de ionização é menor, não foram consideradas neste cálculo. Da análise desta figura pode-se constatar que para temperaturas variando entre 1050 e 1280 °C são observadas j variando entre 17,0 e 30,0 mA/cm². Fica evidenciada uma proporcionalidade entre a j e a temperatura do C.C., a qual não depende da geometria do C.E. (ou do espaço radial entre-cátodos) e nem da pressão, quando do uso de uma mesma V_p .

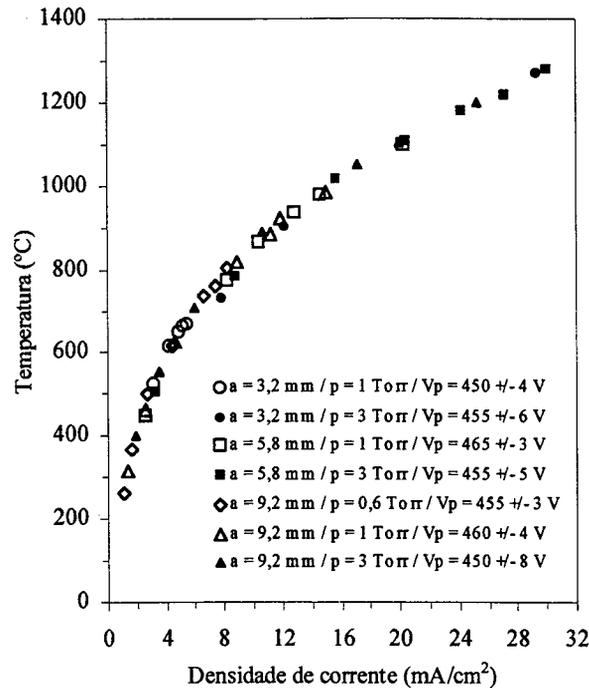


Figura 5.6 - Medidas de temperatura do cátodo central com as respectivas densidades de corrente.

5.1.6 - CURVAS DE AQUECIMENTO PARA DIFERENTES CONFIGURAÇÕES DE LIGAÇÃO ELÉTRICA DO CÁTODO EXTERNO

Com a finalidade de verificar a evolução do aquecimento do C.C. para diferentes configurações de ligação elétrica do C.E., foram realizadas para a condição de $p = 3$ Torr e $a = 9,2$ mm, medidas com o C.E. aterrado (levando-o à condição de ânodo) e com o C.E. submetido a um potencial flutuante. Estes resultados são apresentados na Figura 5.7 (tabela 1.5, em anexo). Para a condição de aterramento deve-se ter em mente que o plasma isolará o eletrodo formando uma bainha com uma queda de potencial igual ao potencial de plasma ($V_{PL} - 0$ V), em função de um determinado fluxo de elétrons ser descarregado no terra. Por outro lado, quando o C.E. é isolado, passando a apresentar um potencial flutuante (V_f), formar-se-á uma bainha com uma

queda de potencial de ($V_{PL} - V_f$) [15], podendo-se esperar um aquecimento do cátodo externo ligeiramente superior para este último caso.

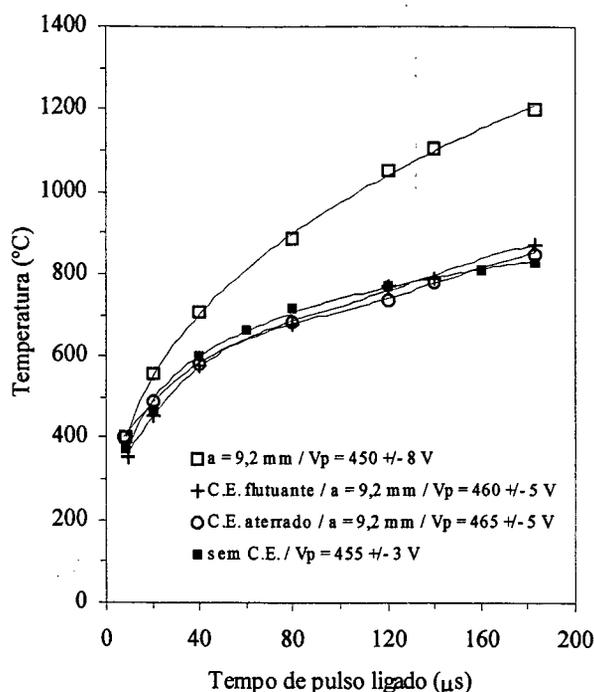


Figura 5.7 - Estudo comparativo do aquecimento do C.C. para diferentes configurações de ligação elétrica do C.E..

A similaridade dos resultados obtidos para as medidas obtidas sem o C.E., C.E. aterrado e C.E. sob um potencial flutuante, dão indicativo de que o C.E. não atua como um anteparo térmico eficiente, ao contrário do que poderia se supor. Isto provavelmente deve-se a ausência de isolamentos térmicos no sentido axial junto ao sistema de cátodos, bem como na superfície lateral externa do C.E., o que permite uma considerável perda de calor por radiação da fonte de luz presente na descarga luminescente anular e nas superfícies aquecidas dos cátodos. Não se pode desprezar também possíveis trocas de calor por meio de convecção, apesar de que na faixa de pressão utilizada no processo este mecanismo tende a ser pequeno. Neste sentido a maior proximidade com uma parede fria (espaços entre-cátodos menores) resultaria numa perda de calor adicional do C.C. e, conseqüentemente, na diminuição da eficiência do aquecimento para uma mesma potência.

5.1.7 - ESTUDO COMPARATIVO DO AQUECIMENTO PARA DOIS DIÂMETROS DIFERENTES DO CÁTODO CENTRAL MANTENDO-SE CONSTANTE O ESPAÇO RADIAL ENTRE-CÁTODOS

Na Figura 5.8 são apresentadas duas situações distintas de aquecimento, onde procurou-se variar o diâmetro do cátodo central mantendo-se constante o espaço- a ($a = 5,8$ mm) e a potência ou “input” de energia fornecida pela fonte. - Neste caso, o “input” é dado em função da V_p e do t_{LIG} , necessário para aquecer o C.C., desconsiderando-se a corrente total efetiva observada no processo -. Os parâmetros utilizados foram $V_p = 450$ V, t_{LIG} de 20, 40 e 50 μ s, $p = 3$ Torr e fluxo de 2 cm^3/s . Na parte superior da figura tem-se a representação esquemática dos conjuntos de cátodos utilizados (em duas vistas: planta e lateral). Na parte inferior têm-se as respectivas curvas de aquecimento.

Para a realização deste estudo foi construído um C.C. com $\varnothing 16,3$ mm e utilizado um C.E. com $\varnothing 27,9$ mm (Figura 5.8a). Este novo cátodo foi projetado para verificar também a variação da temperatura ao longo do C.C., junto à região efetivamente exposta à DECO. Neste caso foram utilizados três termopares posicionados em diferentes alturas de 9, 16 e 23 mm (T2, T3 e T4, respectivamente), equidistantes do termopar central (T1) conforme a representação da figura. Na Figura 5.8 (b) é apresentada para fins comparativos a condição usual de estudo utilizada no presente trabalho para espaço $a = 5,8$ mm, com um único termopar (termopar de referência, T_R).

Os pontos da curva de aquecimento apresentada na parte inferior da Figura 5.8(a) são resultados da média e desvio de três aquecimentos distintos. A condição de equilíbrio térmico ao longo de toda a amostra (C.C.) foi especificada para variações de temperaturas máximas da ordem de 1 $^\circ\text{C}/\text{min}$, medidas para cada termopar, a uma dada condição de aquecimento. As barras de erro indicadas junto aos grupos de medidas representam os desvios médios, sendo válidas para os quatro termopares.

A análise dos resultados da Figura 5.8(a) permite evidenciar uma tendência de aquecimento mais efetivo junto à superfície do C.C., uma vez que as menores temperaturas são verificadas no termopar central (T1). Para $t_{LIG} = 50$ μ s, mediu-se uma temperatura da ordem de 1184 $^\circ\text{C}$. Esta menor temperatura pode ser influenciada pela fuga de calor promovida junto a base da peça, não exposta ao plasma e isolada deste pela estrutura de sustentação dos componentes que compõem o cátodo em questão. As medidas obtidas com o termopar T4 (1214 $^\circ\text{C}$, para $t_{LIG} = 50$ μ s) apresentando temperaturas consideravelmente maiores podem ser explicadas pela exposição ao plasma do topo do C.C., aumentando o fluxo líquido de espécies

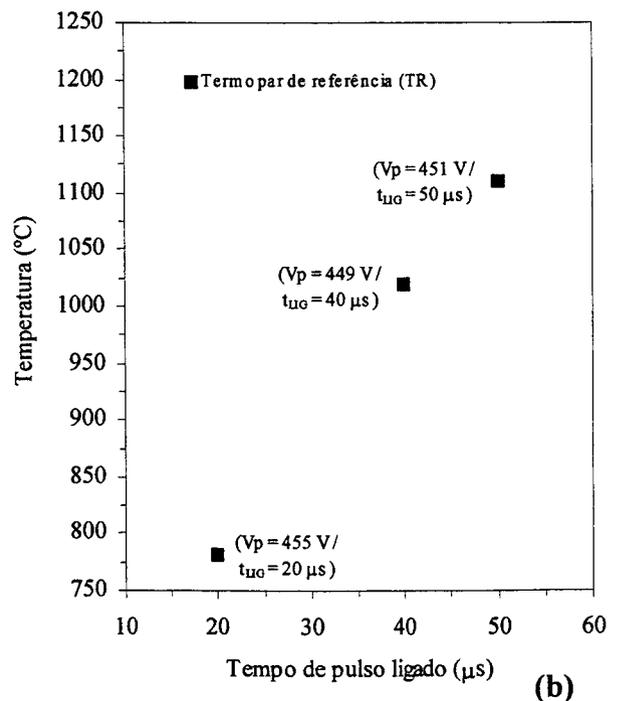
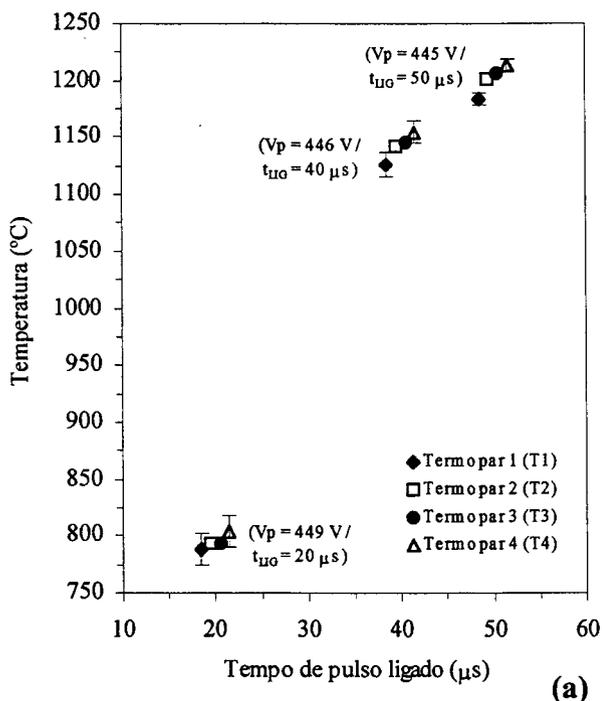
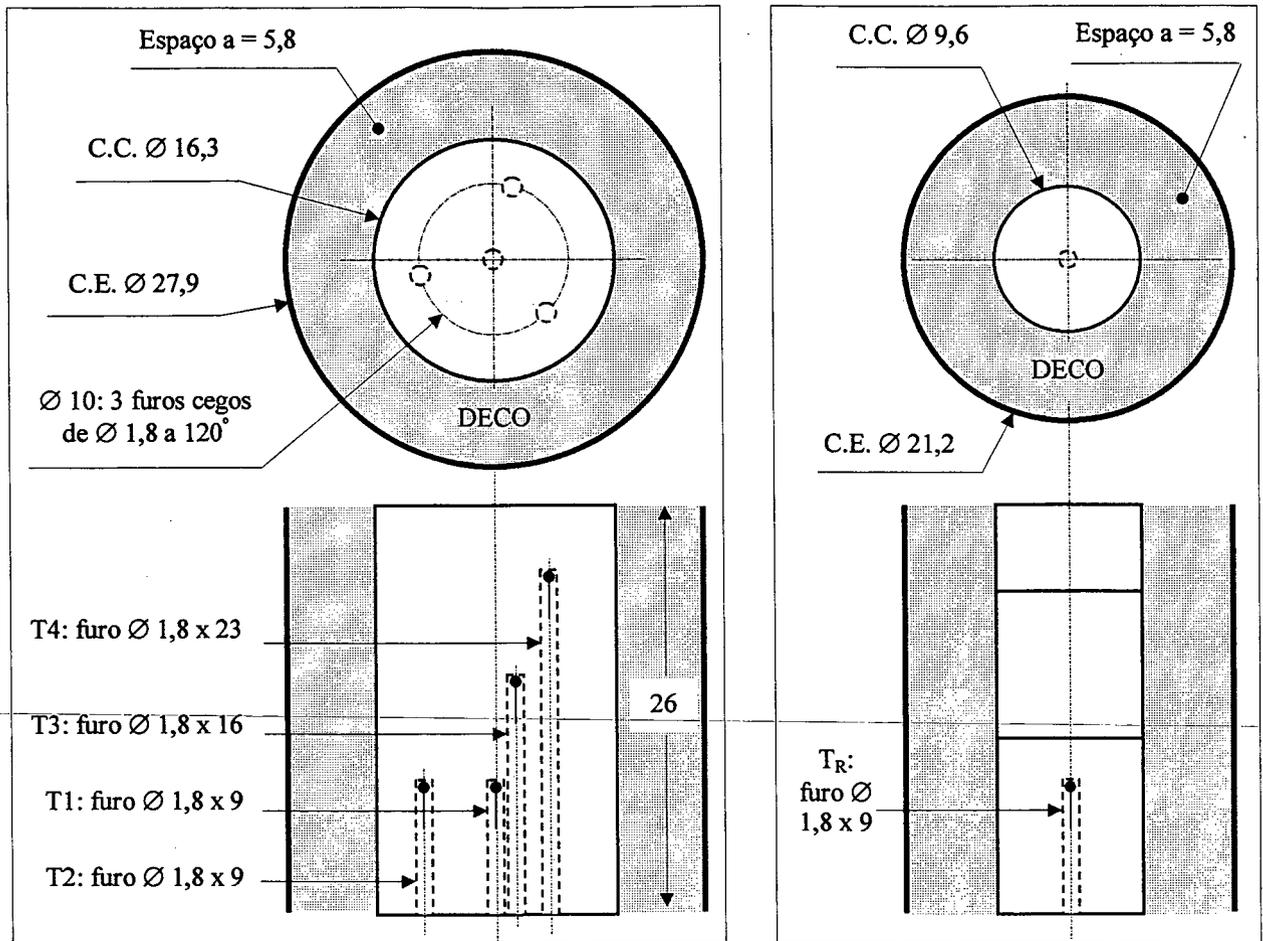


Figura 5.8 - Estudo comparativo do aquecimento para dois diâmetros diferentes do cátodo central mantendo-se constante o espaço radial entre-cátodos ($a = 5,8$ mm): (a) C.C. com $\varnothing 16,3$ mm; e (b) C.C. com $\varnothing 9,6$ mm.

bombardeando a região indicada. Considerando os limites de erro dos termopares utilizados (de $\pm 0,75\%$ da temperatura medida, $\pm 9\text{ }^\circ\text{C}$ para $1200\text{ }^\circ\text{C}$, por exemplo) pode-se evidenciar temperaturas similares para os termopares T2 e T3 (1201 e $1206\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, para $t_{\text{LIG}} = 50\text{ }\mu\text{s}$), indicando assim uma região de menor variação de temperatura ao longo do eixo longitudinal do C.C.. Esta região corresponde àquela em que se procurou posicionar as amostras de ferro para se realizar o estudo proposto, na condição usual, conforme pré-determinado.

Por fim, pode-se observar comparativamente que para condições similares de aquecimento, o cátodo de maior diâmetro (Figura 5.8a), diferentemente do que poder-se-ia supor, aqueceu à temperaturas maiores que o cátodo de diâmetro menor (Figura 5.8b). Para $t_{\text{LIG}} = 50\text{ }\mu\text{s}$, as temperaturas médias foram de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ($j = 24,5\text{ mA/cm}^2$, para uma área de $13,07\text{ cm}^2$) e de $1110\text{ }^\circ\text{C}$ ($j = 20,8\text{ mA/cm}^2$, para uma área de $7,84\text{ cm}^2$), respectivamente. Este fato pode ser explicado através da comparação das correntes medidas junto ao C.C e ao C.E. para ambas as situações estudadas. A razão entre as correntes $I_{\text{CC}}/I_{\text{CE}}$ foi de $0,71$ ($320\text{ mA} / 450\text{ mA}$) para os cátodos de maior diâmetro (Figura 5.8a) e de $0,52$ ($163\text{ mA} / 313\text{ mA}$) para os de menor diâmetro (Figura 5.8b), na condição analisada. Este resultado permite concluir que o aumento da massa a ser aquecida no C.C. não compromete de forma significativa a eficácia do aquecimento do mesmo. Fica evidenciado entretanto a necessidade de otimização da geometria e do posicionamento dos componentes a serem aquecidos, afim de reduzir a um mínimo a ocorrência de gradientes de temperaturas no C.C..

5.1.8 - CONSIDERAÇÕES COMPLEMENTARES

É importante ressaltar que devido às características da DECO, o presente processo apresenta grande sensibilidade à pequenas variações de parâmetros, com ênfase ao espaço radial entre-cátodos e à limpeza da atmosfera de processamento (impurezas na descarga). A estrutura de anteparos térmicos que constitui o ânodo também apresenta papel relevante com relação ao aquecimento do cátodo central. Neste sentido pode-se prever, em termos de repetibilidade de resultados, variações nas medidas de temperaturas consideravelmente elevadas, podendo chegar a diferenças da ordem de até 10% , caso condições idênticas de processamento não sejam garantidas.

Cabe observar, por fim, que no presente trabalho não foi estudada a influência da transformação alotrópica do ferro ($\text{Fe-}\alpha \rightarrow \text{Fe-}\gamma$, em torno de $910\text{ }^\circ\text{C}$), no cátodo central, sobre a curva característica da descarga elétrica bem como sua influência no processo de aquecimento da amostra. Porém, deve ser ressaltado que foi observado, no decorrer das experiências de

aquecimento para um t_{LIG} fixo, uma diminuição da corrente acompanhada pela temperatura quando o cátodo central atinge temperaturas variando entre 850 e 910 °C. Este comportamento pode estar relacionado com modificações no coeficiente de emissão de elétrons secundários quando da transformação alotrópica dos materiais do cátodo central. Uma segunda hipótese, estaria relacionada à redução de óxidos estáveis (de cromo) presentes na superfície do cátodo externo, para determinadas condições de aquecimento. A redução de fases óxidas liberaria oxigênio na descarga elétrica promovendo um efeito similar de diminuição da corrente e da temperatura [132].

Fica como sugestão o desenvolvimento de um trabalho de fundamentação em descarga elétrica no sentido de evidenciar e caracterizar adequadamente este efeito no presente sistema.

5.2 - CONCLUSÃO - PARTE 1

Na primeira parte deste trabalho foi apresentado o estudo da caracterização do processo de aquecimento de amostras cilíndricas de ferro em DECO, utilizando-se das propriedades de uma descarga elétrica luminescente anular. Procurou-se discutir os resultados obtidos através da verificação da influência de três parâmetros distintos, a saber: espaço radial entre-cátodos, pressão e potência fornecida pela fonte.

Foi constatado que as propriedades da DECO, em uma cavidade anular, permitem a obtenção de temperaturas elevadas no C.C., aos níveis térmicos necessários para a realização do processo de sinterização de materiais ferrosos (de até 1300 °C), mesmo à pressões consideradas baixas (1 a 3 Torr). Temperaturas elevadas foram obtidas para diversas condições de aquecimento, combinando-se adequadamente os diferentes parâmetros estudados (espaço-a, p, t_{LIG} e V_p).

Objetivando a aplicação deste estudo para o processamento de materiais sinterizados, dentre as diversas possibilidades verificadas na caracterização do processo de aquecimento, a condição formada por um espaço radial entre-cátodos (a) de 5,8 mm, pressão (p) de 3 Torr e tensão de pico de pulso (V_p) de 460 V foi considerada adequada para iniciar o estudo do processo de sinterização de ferro em DECO. Os critérios utilizados para esta escolha buscaram garantir a facilidade de controle de processo e uma elevada capacidade de aquecimento, com o uso de tensões não excessivamente altas. Procurou-se também respeitar uma faixa de pressão em que o efeito de cátodo oco fosse significativo, dado que para pressões elevadas há uma tendência deste efeito ser minimizado, de acordo com os resultados da Figura 5.3.

6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO - PARTE 2

6.1 - CARACTERIZAÇÃO QUALITATIVA DA MATÉRIA-PRIMA UTILIZADA NA OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS DE FERRO

Na Figura 6.1(a) é apresentado o espectro de composição química do pó de ferro Ancorsteel 1000C utilizado na obtenção das amostras compactadas. Pode-se observar também o formato irregular e a distribuição de tamanho de partículas, característicos de pós obtidos pela técnica de atomização (Figura 6.1b). O resultado da análise química indica um pó de ferro de alta pureza, garantindo a qualidade da matéria prima utilizada.

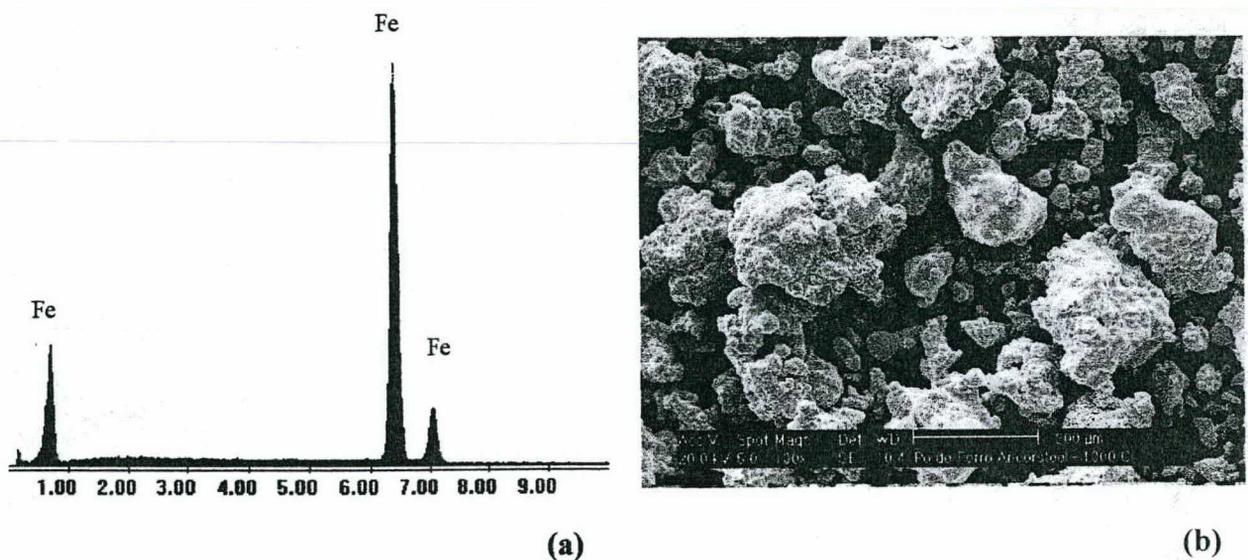
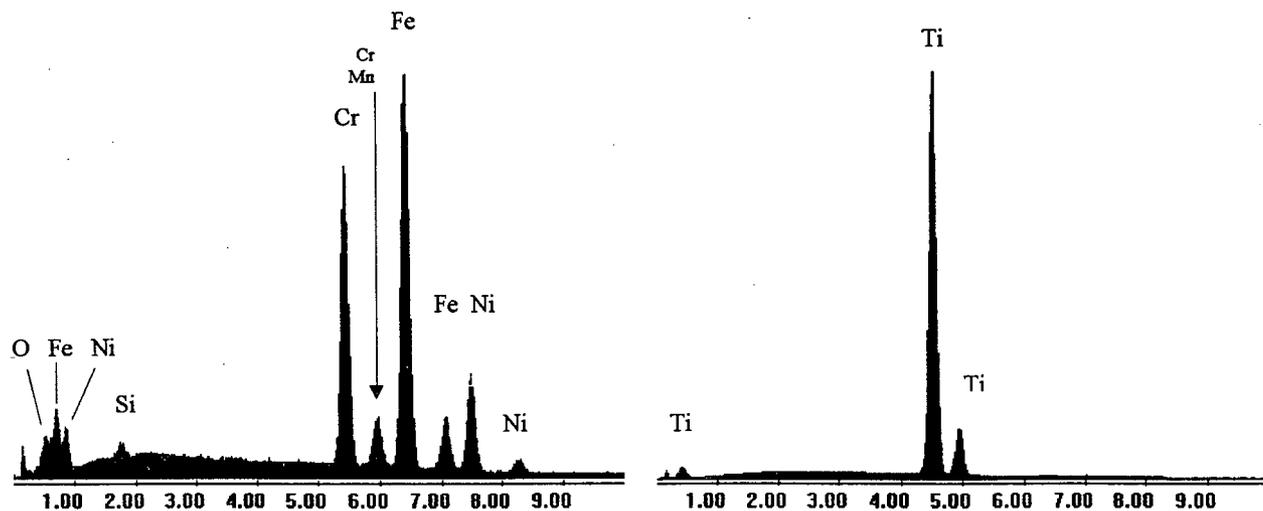


Figura 6.1 - Caracterização qualitativa de uma amostragem de pó de ferro Ancorsteel 1000C: (a) análise química obtida por microsonda; e (b) micrografia eletrônica.

6.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA OBTENÇÃO DOS CÁTODOS EXTERNOS

Na Figura 6.2 são apresentados os espectros obtidos por microsonda das matérias-primas utilizadas na construção dos C.E.. A composição superficial dos tubos de aço ABNT 310 (item 3.3, em anexo), após usinagem e acabamento com lixa 1000, foi obtida a partir da média das análises realizadas em 9 amostras, retiradas de diferentes posições dos tubos (Figura 6.2a). Deve-se ressaltar que o oxigênio está presente apenas na superfície do material, onde ocorre uma



(b)

Elemento	% peso	% at.
O	3,55	11,19
Si	0,82	1,48
Cr	25,28	24,55
Mn	1,59	1,47
Fe	49,94	45,13
Ni	18,82	16,18
Total	100	100

(a)

Figura 6.2 - Caracterização por microsonda das matérias-primas utilizadas na construção dos C.E.: (a) tubos de aço ABNT 310; e (b) titânio ASTM B 348 GR 2.

camada óxida estável e passiva. Os valores para este componente não são confiáveis em função da técnica de medição não ser adequada na detecção de átomos leves. Portanto, para o oxigênio as medidas apresentam apenas um caráter qualitativo (para fins de comparação), permitindo confirmar eventuais ocorrências de contaminação dos C.E., ao longo do processo. Na Figura 6.2(b) tem-se os resultados obtidos para o titânio ASTM B 348 GR 2. A ocorrência de oxigênio, junto à superfície de titânio, neste caso, não foi evidenciada pela técnica utilizada.

6.3 - ESTUDO DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO EM DESCARGA ELÉTRICA DE CÁTODO OCO

Nesta parte do trabalho procurou-se estudar o processo de sinterização de amostras de ferro em DECO. Quatro estudos básicos foram realizados no sentido de enfatizar os aspectos relacionados com a descarga elétrica e com as características do material sinterizado, a saber:

- ♦ Evolução das variáveis de processamento (V_p , I_{cc} , I_{ce} , t_{LIG} e V_m) para determinadas

condições da descarga elétrica, durante a sinterização;

- ◆ Caracterização da composição química superficial das amostras sinterizadas (enriquecimento superficial com elementos de liga e camada de difusão);
- ◆ Caracterização da composição química superficial dos C.E. após a sinterização;
- ◆ Caracterização do acabamento superficial e evolução da perda de massa das amostras sinterizadas.

6.3.1 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO FLUXO DE MISTURA GASOSA

A evolução dos parâmetros e variáveis de tratamento ao longo do tempo para as três condições de fluxo estudadas (2, 5 e 8 cm³/s) estão apresentadas no item 2.1, em anexo. Conforme já visto, foram utilizadas amostras de ferro a verde apresentando traços superficiais de estearato de zinco (ver Figura 6.6a), decorrentes da lubrificação externa da matriz de compactação. As sinterizações foram realizadas por 120 minutos, a 1150° C, na mistura gasosa de 80% Ar + 20% H₂. Como parâmetros de processo foram utilizados $a = 5,8$ mm (cátodo externo de aço ABNT 310), $p = 3$ Torr e $V_p = 454 \pm 3$ V.

i) Comportamento do processo quanto à estabilidade da descarga

Acompanhando-se a evolução da corrente do C.C. nos gráficos apresentados no item 2.1, em anexo, percebe-se a ocorrência de instabilidades da DECO, principalmente para os tempos iniciais de aquecimento. Neste caso, a ocorrência de instabilidade é evidenciada pelo acionamento da proteção de corrente da fonte do sistema, a qual desliga a descarga automaticamente quando a corrente ultrapassa um valor de segurança predeterminado (o que faz o valor da corrente cair a zero). Este comportamento é típico da mudança da descarga para o regime de arco. Deve-se ressaltar que este comportamento da descarga (resultando no desligamento automático da fonte) só havia sido observado quando das experiências iniciais, realizadas em conjunto com os fabricantes, visando a otimização da fonte de potência. O desenvolvimento adequado da fonte possibilitou a realização de toda a primeira parte do presente trabalho (estudo do aquecimento) sem a ocorrência deste problema.

A interrupção do processo, pelo acionamento da proteção de corrente da fonte, tem sua origem causada por aspectos relacionados à limpeza do sistema ou à geometria da descarga elétrica. A geometria da descarga está relacionada com as características de projeto do sistema. Devido ao comportamento adequado da descarga em toda a primeira parte do trabalho, esta

segunda hipótese fica descartada.

Quanto à limpeza, a evolução de impurezas na descarga pode estar relacionada à presença de traços de estearato de zinco na amostra (ácido esteárico: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ [135]). É sabido que compostos orgânicos tendem a facilitar a mudança da descarga para o regime de arco, devido a maior facilidade de ionização dos mesmos. Cabe enfatizar que na etapa de limpeza a 450 °C, temperatura usual para a remoção deste composto em fornos convencionais, não foram observadas quaisquer interrupções. A interrupção da descarga ocorreu preferencialmente na etapa de aquecimento para o patamar de sinterização e ao longo dos primeiros tempos da sinterização. Neste sentido é provável que o problema de interrupção esteja associado também à evolução do processo metalúrgico de sinterização da amostra. A sinterização necessariamente passa pela redução de eventuais óxidos presentes nas superfícies das partículas do pó de ferro, levando à alterações estruturais do compactado a medida em que este é sinterizado. Estes eventos podem de algum modo originar condições para a desestabilização da descarga. As hipóteses aqui citadas serão confirmadas à frente, quando da sinterização para tempos muito longos (4 horas).

Dois aspectos básicos foram observados em função do acionamento automático da proteção de corrente da fonte. Em primeiro, o desligamento da descarga implica em uma rápida queda de temperatura do cátodo central. Esta queda é tanto mais drástica quanto maior for o tempo para restabelecimento da descarga elétrica. Uma vez que a interrupção da descarga implica no desaparecimento da diferença de potencial nas bainhas catódicas, os ions presentes na interface entre o plasma e as bainhas deixam de ser acelerados em direção aos cátodos, cessando-se assim o bombardeamento iônico, responsável pelo aquecimento. Em segundo, o mesmo efeito influencia o mecanismo de arrancamento de átomos metálicos dos cátodos (“sputtering”), o qual é abruptamente interrompido com o desligamento da descarga. Como consequência, pode-se verificar variações na quantidade média de elementos de liga depositados e difundidos na amostra, comprometendo a repetibilidade dos resultados.

Devido a dificuldade de se garantir condições de processamento idênticas, decorrentes do comportamento aleatório da interrupção da descarga, cada condição distinta de fluxo foi repetida 5 vezes no sentido de garantir resultados confiáveis.

ii) Evolução das variáveis de processamento

Na Figura 6.3(a) (tabela 2.1.1, em anexo) tem-se representada a evolução comparativa dos valores médios das variáveis de processamento em função do fluxo de mistura gasosa,

relativos aos 20 minutos finais no patamar de sinterização a 1150 °C. Para um fluxo de mistura gasosa baixo (2 cm³/s) observa-se a necessidade de um t_{LIG} (ou V_m) mais elevado para manter a temperatura da amostra. Este fato pode ser melhor evidenciado na Figura 6.3(b) comparando-se a evolução do t_{LIG} , no patamar de sinterização a 1150 °C, para as três condições estudadas. É necessário ressaltar ainda que a partir da observação visual dos cátodos, após a realização dos tratamentos, foi constatada a contaminação superficial (oxidação) do C.E. utilizado no processo com fluxo de 2 cm³/s.

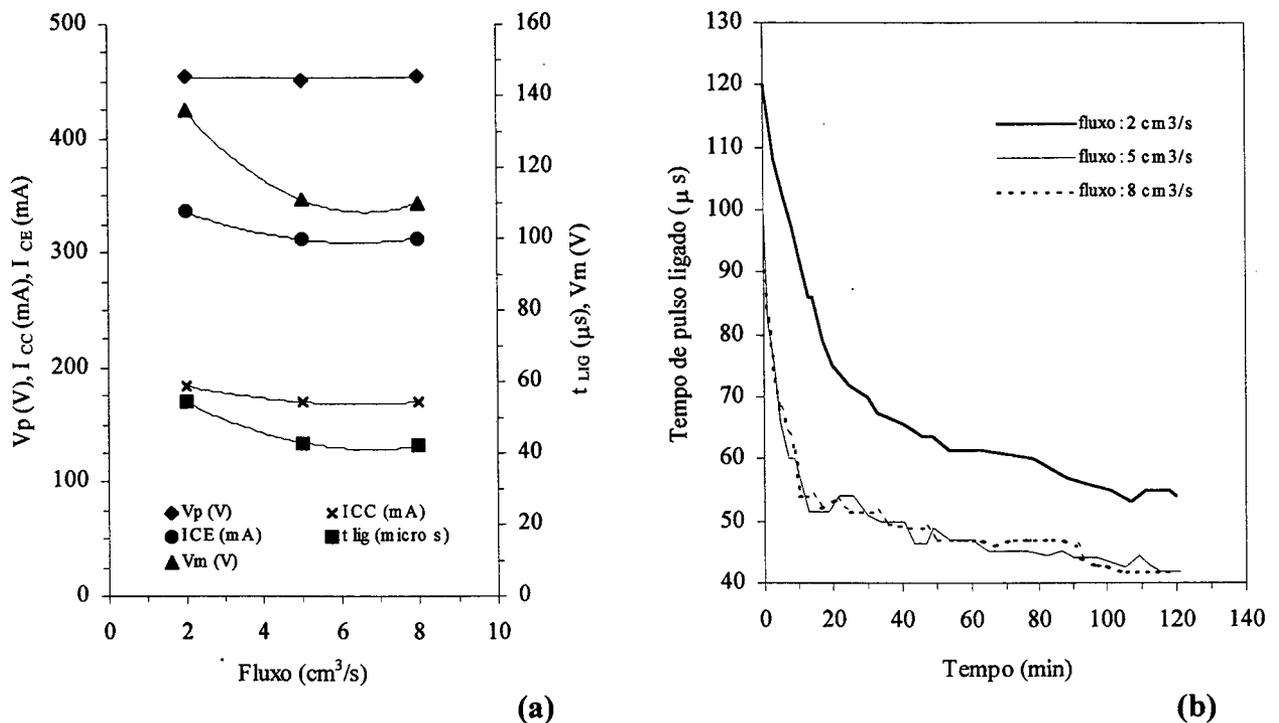


Figura 6.3 - Gráficos comparativos: (a) dos valores médios das variáveis de processamento em função do fluxo de mistura gasosa, relativos aos 20 minutos finais no patamar de sinterização a 1150 °C; e (b) detalhe da evolução do t_{LIG} na manutenção da temperatura de sinterização das amostras de ferro.

A evolução do t_{LIG} , verificada para os tratamentos com fluxos de 2, 5 e 8 cm³/s, indica que o fluxo de mistura gasosa apresenta papel relevante na potência fornecida ao sistema (através do t_{LIG}), necessária para manter a temperatura de sinterização da amostra (Figura 6.3b).

O maior t_{LIG} verificado para a condição de menor fluxo de mistura gasosa (2 cm³/s) pode ter sua explicação baseada na impossibilidade de se manter, para esta condição, a pureza da atmosfera de sinterização e a limpeza superficial do sistema de cátodos. Impurezas, presentes no estearato de zinco e nos óxidos das partículas de pó de ferro, agem na descarga elétrica no

sentido de diminuir a energia cinética dos elétrons. Por sua vez, a liberação de oxigênio na descarga pela redução de fases óxidas e vaporização de compostos orgânicos tende a promover um efeito de diminuição da temperatura [132], uma vez que, sendo o oxigênio um formador de íons negativos [133], e, portanto, um receptor de elétrons, há uma tendência de diminuição da densidade eletrônica e, conseqüentemente, da ionização do plasma. Este fato permite explicar em parte o porque da redução da eficiência no aquecimento da amostra quando do uso de um fluxo pequeno.

A título de ilustração, pode-se verificar na reação abaixo (1) como os elétrons podem ser eliminados na presença de moléculas de oxigênio [16]:



Esta reação representa um dos mais importantes processos de dissociação de moléculas de O_2 , o qual ocorre através da formação de íons negativos excitados do tipo $O_2^- (^2\pi)$.

Na Figura 6.4 são apresentados os resultados da análise química do C.E. de aço ABNT 310, após a sinterização com fluxo de $2 \text{ cm}^3/\text{s}$. As medidas foram realizadas em ambas as superfícies cilíndricas, externa (Figura 6.4a) e interna (Figura 6.4b). Estes resultados permitem verificar que houve excessiva contaminação da superfície externa com oxigênio. Uma hipótese para o fato da superfície interna não apresentar oxigênio pode ser a maior temperatura da região da DECO, associada ao intenso "sputtering", a qual impede a manutenção de óxidos estáveis, como o de cromo, na superfície em questão. Neste caso, poder-se-ia esperar um fluxo preferencial de espécies oxidantes em direção a superfície externa do cátodo, envolvida por uma descarga linear. É sabido que descargas lineares apresentam temperaturas eletrônicas menores além de um mecanismo de "sputtering" menos intenso. Em decorrência disso ter-se-ia a contaminação da superfície externa, conforme verificado, em função da maior afinidade do cromo pelo oxigênio. Deve-se enfatizar também que o vácuo limite de 10^{-2} Torr, obtido para o presente sistema, não elimina totalmente impurezas adsorvidas nas paredes do reator e dos anteparos térmicos (ânodo). Este fato, por si só, permite a evolução de uma pressão parcial de oxigênio crescente a medida em que a câmara de descarga é aquecida, caso o fluxo de mistura gasosa não seja adequado para arrastar compostos ou fases oxidantes na fase vapor. As considerações acima contribuem no sentido de explicar o porque da contaminação do cátodo externo verificada para o processamento com fluxo de $2 \text{ cm}^3/\text{s}$.

Por sua vez, a formação de uma camada oxidada na superfície catódica tende a agir no sentido de reduzir o coeficiente de emissão de elétrons secundários, o que conclui a discussão da menor eficiência de aquecimento verificada para o caso considerado.

A questão envolvendo uma corrente total ($I_{CE} + I_{CC}$) ligeiramente maior para o

processamento com fluxo baixo (Figura 6.3a) também pode ser explicada com os argumentos acima expostos. Segundo Gordiets (referenciado em [82]), impurezas de um dado gás, mesmo que da ordem de ppm, podem modificar sensivelmente a corrente da descarga. Além disso, deve-se lembrar que no regime anormal da descarga, a corrente aumenta com a pressão do gás e a voltagem aplicada.

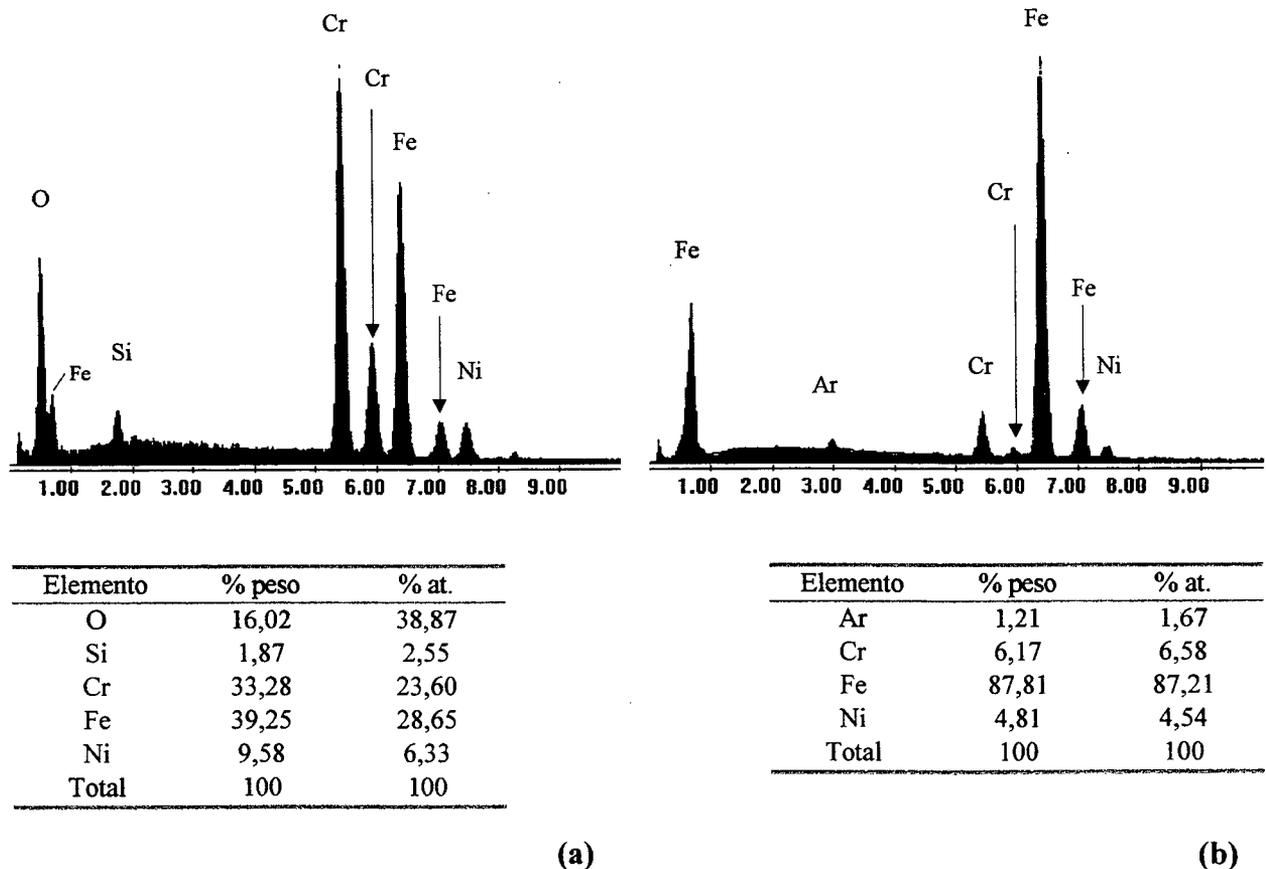


Figura 6.4 - Análises químicas obtidas por microsonda do C.E. usado no processamento com fluxo de $2 \text{ cm}^3/\text{s}$: (a) da superfície externa; e (b) da superfície interna.

O uso de um fluxo maior neste processo torna-se assim justificado devido à elevada afinidade do cromo, presente no material do C.E., ao oxigênio. Com a utilização de um fluxo maior, tanto para 5 como para $8 \text{ cm}^3/\text{s}$, não se verificou a contaminação dos C.E., provavelmente devido a maior eficiência de arraste e troca das espécies do plasma. A diminuição da potência fornecida ao processo (uso de t_{LIG} menores), evidenciada para estas duas condições, confirma o efeito de diminuição da ionização pela presença de impurezas na descarga. Resultados similares, em estudos de impelidores de íons em cátodo oco, dão indícios de que o aumento do fluxo possibilita a redução do potencial da descarga para a emissão de uma mesma corrente [136].

Para trabalhos futuros seria interessante a utilização de técnicas de caracterização de plasma como a espectrometria de massa, a qual possibilitaria determinar a evolução e a ocorrência das diferentes espécies gasosas ao longo do processo de sinterização. A utilização de um medidor de ponto de orvalho ("dew point"), posicionado na saída do reator, por sua vez, possibilitaria determinar de forma indireta a quantidade em volume de vapor de água da mistura gasosa que levaria à oxidação do C.E.. A abordagem termodinâmica que explica a estabilidade de fases óxidas estáveis em função da pureza da atmosfera de sinterização em fornos convencionais pode ser encontrada nas seguintes referências complementares [5, 137].

iii) Aspectos metalúrgicos relacionados com a oxidação do C.E. quando do processamento com fluxo de $2 \text{ cm}^3/\text{s}$

Considerando-se novamente a Figura 6.4, cabe ainda discutir alguns aspectos metalúrgicos relacionados com a alteração da estequiometria do C.E. processado com fluxo de $2 \text{ cm}^3/\text{s}$. Neste item, especial atenção será dada à superfície externa do mesmo. Os aspectos diretamente relacionados com a superfície interna serão devidamente considerados na sequência.

Através da comparação dos resultados das Figuras 6.2(a) e 6.4(a) fica evidenciada uma intensa oxidação da superfície externa do C.E.. Como consequência da oxidação, foi verificado também um aumento significativo nas proporções de átomos entre Cr/Fe, Cr/Ni, Si/Fe e Si/Ni; o mesmo ocorrendo para as relações em peso. Na Tabela 6.1 são apresentados os valores comparativos das proporções atômicas, para a condição inicial da superfície externa (composição da matéria-prima, Figura 6.2a) e após o processamento em DECO (Figura 6.4a), com os respectivos aumentos em percentuais.

Tabela 6.1 - Valores comparativos das proporções atômicas para o C.E. processado com fluxo de $2 \text{ cm}^3/\text{s}$.

Proporção atômica	Condição inicial	Após processamento	Aumento em (%)
Cr / Fe	0,54	0,82	52
Cr / Ni	1,52	3,73	145
Si / Fe	0,033	0,089	170
Si / Ni	0,091	0,40	339

Os resultados verificados na Tabela 6.1 podem ser explicados pela maior afinidade dos metais Si e Cr pelo oxigênio, quando comparada à menor afinidade do Fe e do Ni pelo mesmo elemento. Sob a presença de oxigênio, mesmo à pressões parciais consideravelmente baixas,

pode-se esperar uma difusão preferencial de átomos metálicos formadores de óxidos estáveis (de Si e de Cr) para junto da superfície, às custas de um empobrecimento relativo dos metais formadores de óxidos de baixa estabilidade termodinâmica (neste caso, de Fe e de Ni). Esta hipótese tem um forte suporte em estudos de fundamentação relacionando a oxidação à questão da segregação superficial de elementos de liga de aços tratados termicamente [138]. Neste caso, tem-se verificado que se a pressão de formação do óxido (Cr_2O_3 , por exemplo) não é excedida, a interação entre o oxigênio da atmosfera e o Cr presente no aço leva à segregação induzida por adsorção química (“chemisorption”), ou seja, ao enriquecimento superficial de O e Cr na faixa das primeiras camadas atômicas do material. Para maiores pressões de oxigênio verifica-se a oxidação seletiva, ou seja, oxidação preferencial de elementos como o Mn, Al, Si e Cr com ausência de oxidação do Fe. Consequentemente a oxidação seletiva leva ao enriquecimento superficial dos referidos elementos de liga, na forma de seus respectivos óxidos [138].

iv) Distribuição dos elementos de liga depositados ao longo da superfície lateral da amostra de ferro processada com fluxo de $2 \text{ cm}^3/\text{s}$

O procedimento adotado na determinação da composição química média da superfície lateral das amostras de ferro sinterizadas em DECO permitiu evidenciar uma leve tendência de enriquecimento de elementos de liga (Cr e Ni) ligeiramente maior junto à base da amostra. Esta tendência foi verificada eventualmente para algumas amostras analisadas. Tal comportamento tende a ser mais evidente quando do uso de C.E. de titânio, em função da maior oferta de elemento de liga junto ao plasma, conforme será visto à frente. Objetivando ilustrar o grau de desvio da normalidade ao longo do comprimento da amostra, na Figura 6.5 são apresentadas as médias parciais obtidas para a amostra processada com fluxo de $2 \text{ cm}^3/\text{s}$. Os valores indicados resultam de um total de 3 medidas realizadas para cada uma das alturas analisadas a 2, 5 e 8 mm, conforme explicado no procedimento experimental.

Este pequeno desvio deve-se provavelmente ao arranjo uniaxial constituído pelo posicionamento relativo dos cátodos associado à direção e ao sentido de escoamento do fluxo de mistura gasosa utilizados no presente trabalho. Este arranjo define uma direção de fluxo descendente (do topo para a base da amostra) podendo resultar numa maior densidade de espécies metálicas (na fase vapor) junto à base da amostra.

Por outro lado, foi verificado experimentalmente que a incerteza na determinação da concentração de um componente metálico substitucional (Cr, Ni, Ti, por exemplo) é da ordem de 0,3% at., para a microsonda utilizada (energia de 20 kV). Como as diferenças entre as médias e

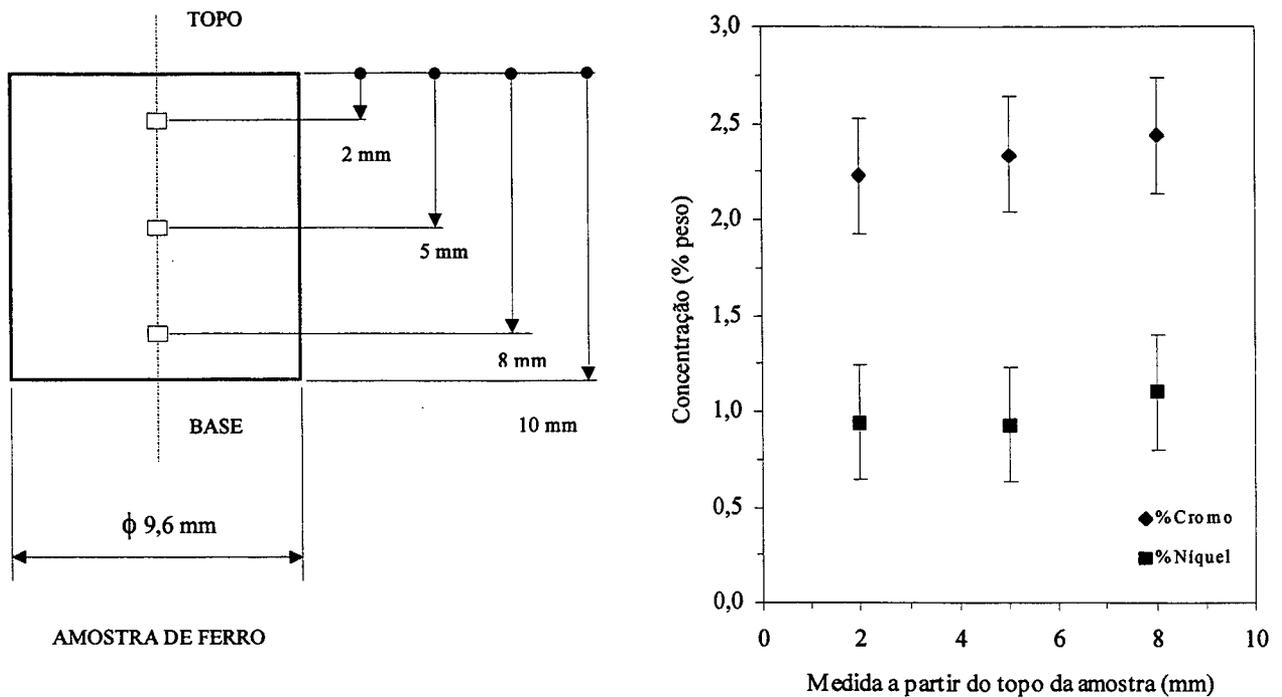


Figura 6.5 - Concentrações médias parciais obtidas ao longo do comprimento da amostra, para as alturas de 2, 5 e 8 mm a partir do topo. Amostra processada com fluxo de $2 \text{ cm}^3/\text{s}$.

seus respectivos desvios padrões são inferiores à incerteza observada (comparar os dados para fluxo de $2 \text{ cm}^3/\text{s}$ apresentados na Tabela 3.1.1, em anexo, com os da Figura 6.5), optou-se por tratar estatisticamente os dados (conjunto amostral) considerando-se que os mesmos apresentam uma distribuição normal (conjunto populacional). Devido a isso, os desvios indicados na Figura 6.5 correspondem à incerteza de medição, a qual é de $\pm 0,3\%$ at.. Por fim, a realização de um teste de hipótese bilateral para a diferença entre duas médias populacionais (considerando-se os desvios populacionais desconhecidos e iguais, ao nível de significância de 5%, para as médias parciais e desvios obtidos para as alturas de 2 e 8 mm, tanto para o Cr como para o Ni), permitiu confirmar que não existem diferenças entre as médias parciais observadas, em termos estatísticos. Este resultado justifica a opção acima escolhida, ou seja, a de que os dados amostrais são provenientes de uma população com distribuição normal. As conclusões acima obtidas foram generalizadas para todas as demais amostras sinterizadas.

O tratamento estatístico das análises realizadas na determinação das composições médias das amostras sinterizadas está apresentado detalhadamente no item 3.1, em anexo. Este tratamento procurou definir os intervalos de confiança de 95% para as médias obtidas a partir de um total de 9 análises para cada amostra. A estatística utilizada foi a distribuição t de Student, para o caso em que o desvio padrão populacional é desconhecido.

v) Influência do bombardeamento catódico no acabamento superficial da amostra de ferro processada com fluxo de 2 cm³/s

Na Figura 6.6 pode-se observar a influência do bombardeamento catódico no acabamento superficial da amostra sinterizada em DECO, com um fluxo de 2 cm³/s. A elevada rugosidade observada (Figura 6.6b) é decorrente do intenso bombardeamento a que é submetido a superfície da amostra pelas espécies do plasma. Este bombardeamento leva ao arrancamento dos átomos metálicos superficiais (“sputtering”), dando origem a uma superfície altamente rugosa. Será visto à frente que o acabamento pode ser melhorado, em muito, adequando-se os parâmetros de processo (no caso, a pressão do gás da descarga). A título de comparação é apresentado lado a lado o detalhe de uma mesma região da amostra, antes da sinterização (amostra a verde, Figura 6.6a) e após a sinterização (Figura 6.6b), de acordo com o procedimento já apresentado.

Na Figura 6.6(a) pode-se verificar o aspecto do relevo superficial resultante da etapa de compactação do pó de ferro. Além da porosidade residual típica, pode-se observar nitidamente a presença de traços superficiais de estearato de zinco, distribuídos ao longo da fase metálica.

Apesar do aumento significativo da rugosidade após a sinterização em DECO (Figura 6.6b), pode-se observar também uma diminuição efetiva da porosidade aberta na superfície do componente sinterizado. Este aspecto evidencia uma possibilidade real de ganho de densificação superficial em componentes sinterizados pela técnica em estudo, a qual pode ser atribuída aos mecanismos de pulverização catódica e condensação bem como a uma maior mobilidade superficial dos átomos metálicos consequente do bombardeamento. Deste modo, o bombardeamento do C.C. (amostra) pode resultar num efetivo transporte de matéria, o que explicaria a tendência de redução ou até mesmo de eliminação de poros grandes. Por sua vez, uma porosidade muito pequena (secundária) pode ser notada como resultado do intenso bombardeamento pelas espécies do plasma. Este efeito negativo poderá ser minimizado com o aumento da pressão de trabalho.

Uma sugestão para trabalhos futuros seria otimizar a distribuição de tamanho de partículas do pó de ferro base, visando obter grupos de compactados com diferentes tamanhos médios de poros. Esta variável é mais no processo, de significativa importância em termos de material, possibilitaria determinar condições da DECO em que a porosidade superficial viesse a ser totalmente eliminada. No presente trabalho, foram realizados os estudos propostos com uma condição única de material, ou seja, pó de ferro apresentando a distribuição de tamanho de partícula comercial. Como é sabido, esta distribuição de tamanho de partícula pode resultar em

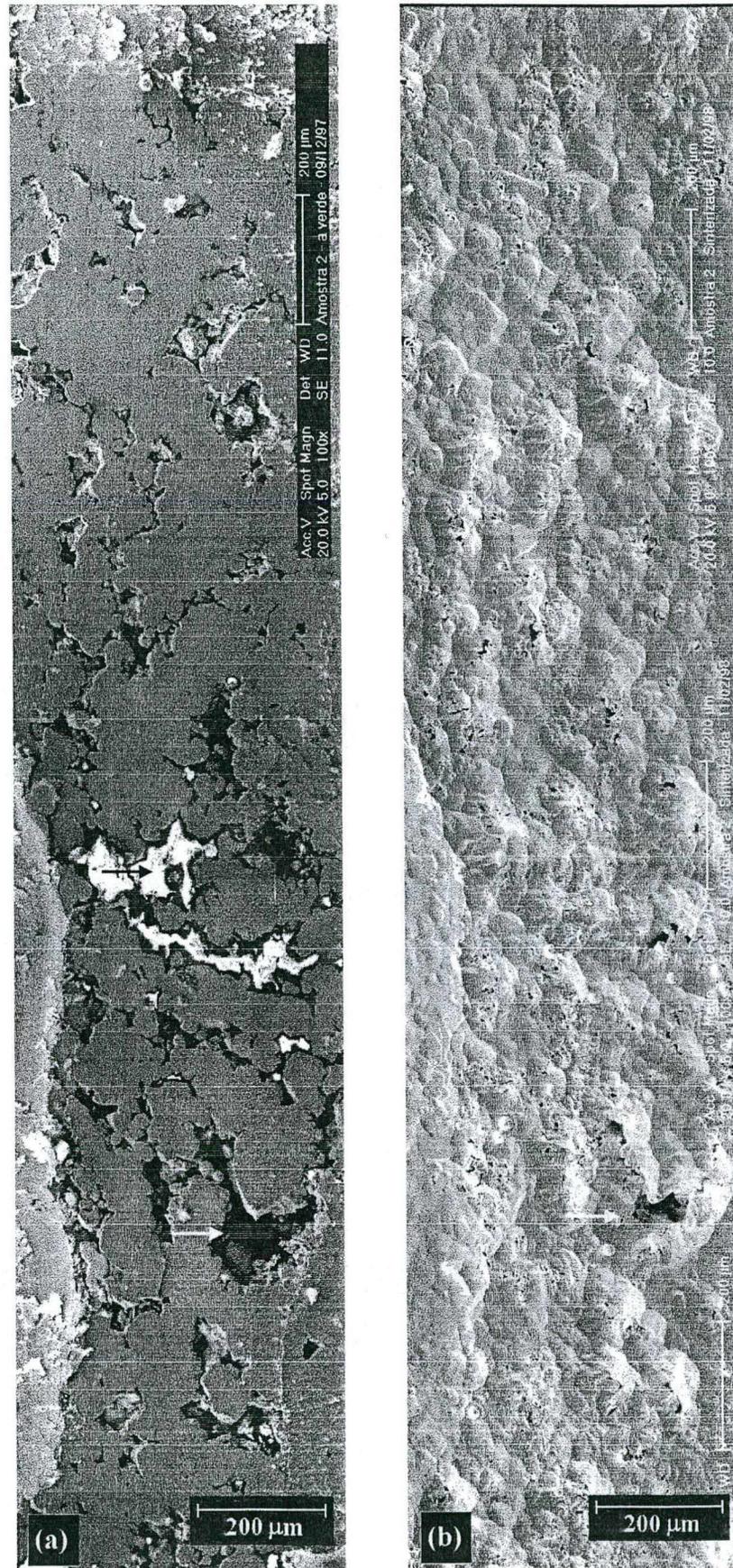


Figura 6.6 - Superfície lateral de uma amostra de ferro: **(a)** após compactação ($\rho_v = 6,94 \text{ g/cm}^3$); e **(b)** após sinterização em DECO ($2 \text{ cm}^3/\text{s}$ / $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ / 120 min / 3 Torr).

poros com tamanhos bastante variados, quando da obtenção de um compactado, não sendo portanto a mais adequada para tal abordagem. A questão envolvendo o acabamento superficial das amostras sinterizadas será detalhadamente considerada para os demais estudos realizados.

Na Figura 6.7 é apresentado, para fins de comparação com a Figura 6.6, o aspecto da superfície lateral de uma amostra de ferro compactada (a) e sinterizada (b) pelo processo convencional. O procedimento adotado na sinterização convencional foi o mesmo daquele descrito em [9]. As sinterizações, realizadas em um forno resistivo, foram feitas por 120 minutos, a 1150 °C, sob um fluxo de H₂ pré-purificado, em tubo de alumina. Como esperado, pode-se observar uma pequena redução da porosidade devido à evolução da sinterização do compactado. Verifica-se também uma pequena melhoria no formato dos poros (arredondamento). Por fim, fica evidenciado que a superfície densa (fase sólida) apresenta pequena rugosidade tanto no estado a verde (antes da sinterização) como na condição sinterizada.

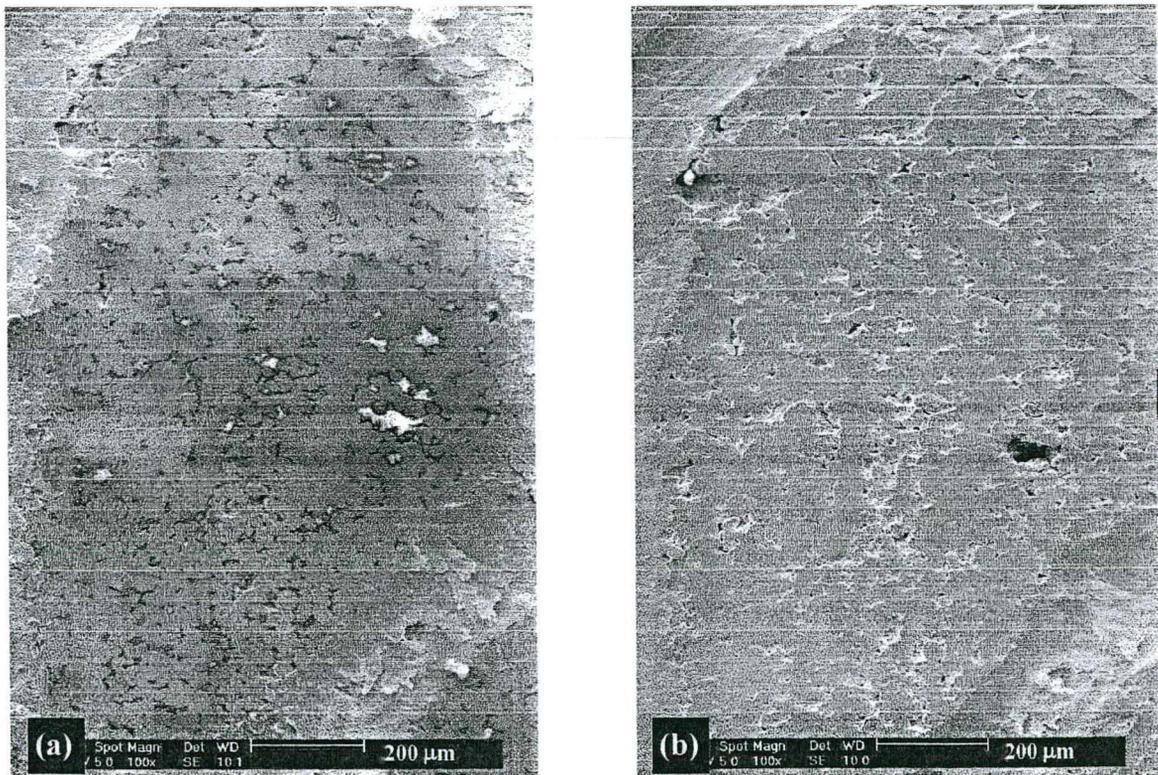


Figure 6.7 - Superfície lateral de uma amostra de ferro: (a) após compactação ($\rho_v = 7,05 \text{ g/cm}^3$); e (b) mesma região após sinterização em modo convencional (1150 °C / 120 min / H₂ / > 760 Torr).

A diferença entre as rugosidades superficiais obtidas por ambas as técnicas é notável, sendo muito maior para a amostra processada em DECO, na condição de tratamento especificada

(Figura 6.6b). Será visto à frente que o acabamento da superfície da amostra sinterizada em DECO depende fortemente da pressão do gás da descarga. Com relação à diferença de porosidade inicial, observada na superfície de ambas as amostras, a amostra processada em DECO apresentou uma exagerada concentração de poros de tamanhos maiores, na região aleatoriamente escolhida. Esta diferença provavelmente é devida ao procedimento adotado para a produção do conjunto de amostras, no caso específico, compactação com lubrificação manual das paredes da matriz, o qual tende a aumentar a ocorrência de heterogeneidades e de defeitos de compactação.

vi) Influência do fluxo de mistura gasosa sobre a composição e o acabamento superficial de amostras de ferro sinterizadas em DECO

Na Figura 6.8 é apresentado o quadro geral dos resultados obtidos no estudo da influência do fluxo de mistura gasosa no processo de sinterização de ferro em DECO.

Pode-se observar na Figura 6.8(a) (tabela 3.1.1, em anexo) a evolução da concentração de Cr e Ni na superfície lateral das amostras. Os resultados indicam uma redução significativa na quantidade média de átomos de Cr e Ni (principalmente deste último) depositados na amostra processada com fluxo de $2 \text{ cm}^3/\text{s}$. Para as amostras processadas com fluxos de 5 e $8 \text{ cm}^3/\text{s}$ os resultados foram praticamente idênticos. A menor quantidade de elementos de liga verificada na amostra processada com fluxo de $2 \text{ cm}^3/\text{s}$ pode estar diretamente relacionada com a contaminação do C.E. e a manutenção da limpeza da atmosfera, ao longo do processo de sinterização (já discutido no item iii). A favor desta hipótese, é afirmado por Kuchinskii [139] que o coeficiente de "sputtering" é muito dependente da composição da atmosfera gasosa. Um aumento na pressão parcial de oxigênio residual de 10^{-8} para 10^{-5} Torr, pode reduzir o coeficiente de "sputtering" em até 10x, para determinados materiais [139].

Um outro aspecto a ser considerado consiste na redução drástica da deposição evidenciada para o Ni (Figura 6.8a). De acordo com a discussão do item iii, pode-se supor que a superfície interna do C.E. (efetiva fonte de elementos de liga para a descarga) apresente o mesmo fenômeno de segregação superficial do Cr, induzida pela presença de oxigênio na descarga. Neste sentido, ao longo da sinterização, a oferta de Ni na superfície interna do C.E. tornar-se-ia inferior àquela verificada para os casos em que não se verificou o problema de contaminação do C.E. (para fluxos de 5 e $8 \text{ cm}^3/\text{s}$). Esta hipótese parece ser bastante razoável, pois possibilita vislumbrar também o porque da pequena diminuição na deposição verificada para o Cr, na amostra processada com fluxo de $2 \text{ cm}^3/\text{s}$.

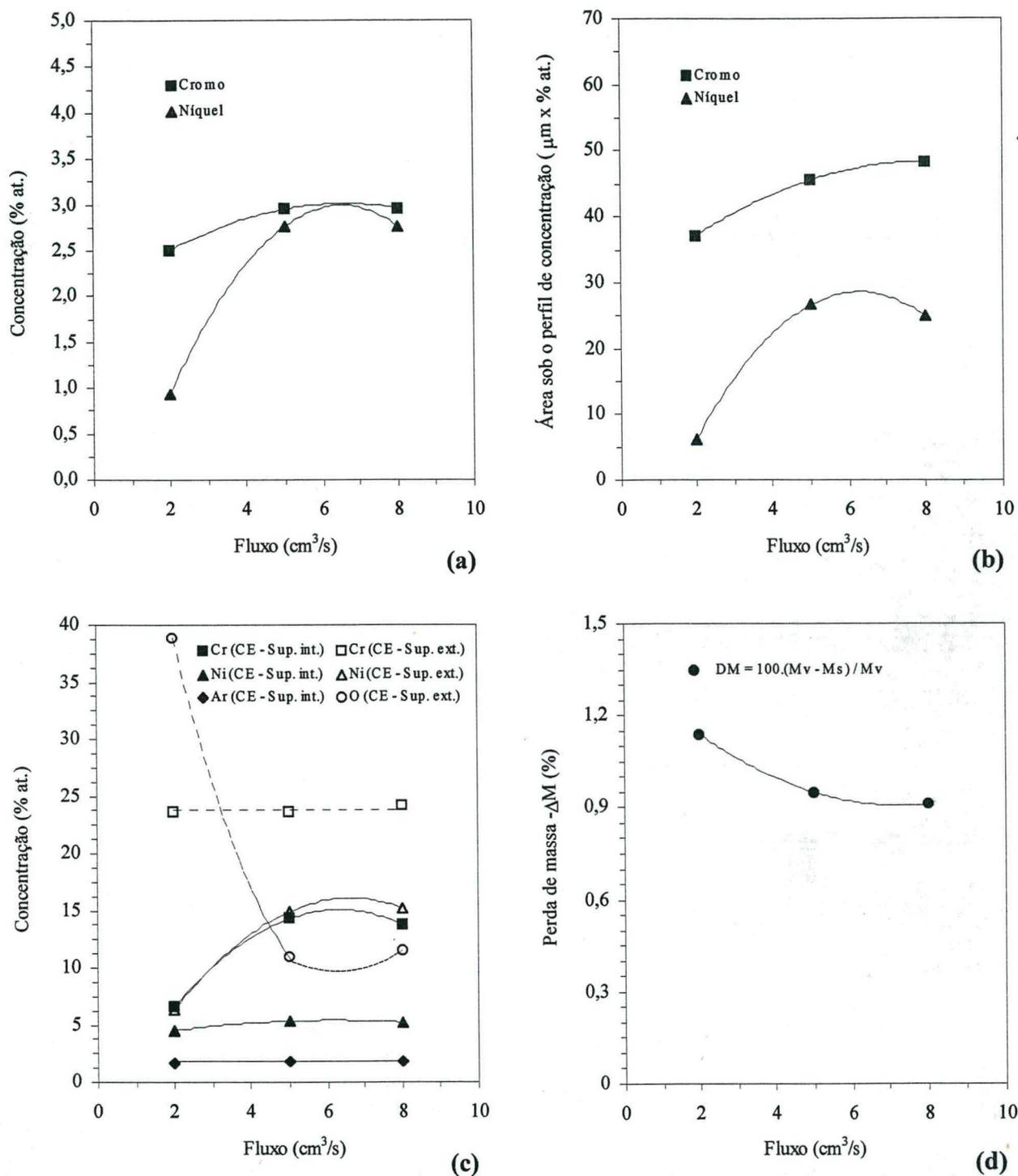


Figura 6.8 - Influência do fluxo de mistura gasosa sobre: (a) a concentração de Cr e Ni na superfície das amostras; (b) a área sob o perfil de concentração de Cr e Ni das amostras; (c) a alteração da composição das superfícies laterais externas e internas dos C.E.; e (d) a perda de massa percentual (ΔM) das amostras de ferro.

Na Figura 6.8(b) (tabela 3.2.1 e item 5.1, em anexo) é apresentada a evolução da quantidade aproximada de Cr e Ni depositada e difundida para dentro das amostras de ferro, representada pelas áreas sob as curvas dos perfis de concentração de ambos os elementos. Pode-se observar um comportamento similar ao verificado na Figura 6.8(a). Para a amostra sinterizada com fluxo de $2 \text{ cm}^3/\text{s}$, fica caracterizada a obtenção de perfis menos profundos. A profundidade de difusão visivelmente menor para o Ni deve-se, provavelmente, à formação na superfície da amostra de um gradiente de concentração de Ni menor que o de Cr, de acordo com a 2ª Lei de Fick. Esta lei indica que a profundidade de difusão é diretamente proporcional ao gradiente de concentração de elementos de liga. Neste sentido, uma menor concentração de elementos de liga na superfície do material implicará em uma menor profundidade de difusão. Um segundo aspecto a ser considerado diz respeito aos coeficientes de difusão individuais do Ni e do Cr no Fe- γ , uma vez que para a quantidade de Cr e Ni depositadas, a sinterização na superfície da amostra tende a ocorrer dentro do campo austenítico, tal qual ocorre no seu núcleo (ver Figuras 2.7 e 2.8). Os referidos coeficientes de difusão, na temperatura de $1150 \text{ }^\circ\text{C}$, são de $1,5 \times 10^{-11}$ para o Ni e de $4,1 \times 10^{-11}$ para o Cr, de acordo com o apresentado no item 2.2.3. Neste sentido pode-se supor que o Ni, por difundir-se na austenita quase três vezes menos que o Cr, tenderá a sofrer um processo de “resputtering” muito mais significativo do que o Cr. Desconsiderando-se qualquer efeito adicional de difusão conjunta do Ni com o Cr, já que este último tende a difundir-se mais facilmente, os resultados da Figura 6.8b parecem ser bastante razoáveis, já que evidenciam para as três condições estudadas sempre uma menor profundidade de difusão do Ni (neste caso representada pela área sob o perfil). Da análise dos respectivos perfis (item 5.1, em anexo), verifica-se a presença de traços de Cr para profundidades de até $35 \text{ }\mu\text{m}$ e de Ni para profundidades de até $20 \text{ }\mu\text{m}$.

É importante ressaltar que o processo em estudo apresenta particularidades que tendem a ativar a difusão superficial dos átomos que se depositam na amostra. O incremento da difusão superficial de átomos metálicos pelo plasma tem sido motivo de estudos há vários anos, podendo-se dizer com segurança que já é um fato consagrado neste campo de trabalho [140, 141]. No presente trabalho, a intensa ionização da descarga de cátodo oco resulta em um bombardeamento de íons e espécies neutras bastante rigoroso, promovendo fortes interações entre o plasma e a superfície da amostra, além do elevado aquecimento do C.C.. A própria evolução do processo de sinterização do compactado de ferro é um apropriado indicativo disto. Na Figura 6.9 é apresentada uma micrografia da seção transversal da amostra processada com

fluxo de $2 \text{ cm}^3/\text{s}$, junto à superfície lateral. O arredondamento e isolamento dos poros indica que o compactado foi muito bem sinterizado.

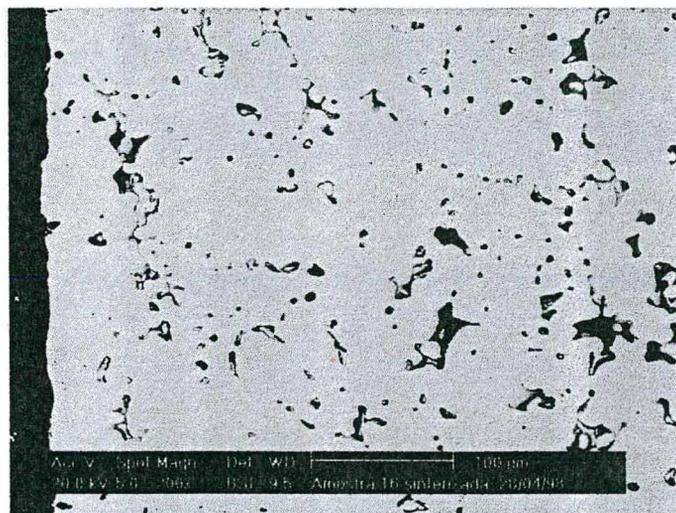


Figura 6.9 - Micrografia da seção transversal polida da amostra processada com fluxo de $2 \text{ cm}^3/\text{s}$, junto à superfície lateral.

Na Figura 6.8(c) (tabela 3.3.1, em anexo) tem-se representada a alteração da composição química das superfícies laterais externas e internas dos C.E., após processamento com os diferentes fluxos. Os resultados apresentados indicam as quantidades de Cr, Ni e Ar, das superfícies internas e de Cr, Ni e O, das superfícies externas. A partir da comparação com a composição inicial (Figura 6.2a), pode-se ter idéia da quantidade de átomos de ferro (provenientes do C.C.) que se deposita nas superfícies dos C.E.. Os resultados indicam pequena alteração nas composições das superfícies externas dos C.E., utilizados no processamento com fluxos de 5 e $8 \text{ cm}^3/\text{s}$. Neste caso, foi mantida praticamente a composição inicial dos mesmos. Para o C.E. processado com fluxo de $2 \text{ cm}^3/\text{s}$ verifica-se uma diminuição significativa de Ni associada a uma excessiva oxidação na superfície externa (já discutido no item iii). Com relação às superfícies internas, evidencia-se uma forte diminuição nas quantidades de Cr e Ni (comparativamente à composição inicial) além de uma pequena contaminação com o Ar da mistura gasosa. Deve estar claro que esta diminuição de Cr e Ni é simultaneamente acompanhada pelo aumento na quantidade de Fe (balanço).

A grande quantidade de átomos de ferro (do C.C.) que se deposita na superfície interna do C.E. pode ser explicada analisando-se as bainhas catódicas de ambas as superfícies opostas que compõem a DECO. Apesar de não ter sido medida, estudos indicam que a espessura da bainha no C.C. é cerca de duas vezes menor que a espessura da bainha do C.E., para a faixa de pressão adotada [28]. Fica evidente que a energia média com que as espécies da descarga bombardeiam o C.C. é consideravelmente maior que a verificada para o C.E. Isto explica o intenso “sputtering” a que está sujeita a amostra a ser sinterizada. Em termos de temperatura, pode-se esperar também temperaturas menos elevadas junto ao C.E.. Apesar de não ter sido medida também, esta afirmação pôde ser confirmada visualmente no decorrer das experiências.

Na Figura 6.8(d) (tabela 4.1, em anexo) é apresentada a evolução da perda de massa (ΔM) das amostras de ferro, para as condições de fluxo estudadas. A perda de massa é decorrente do intenso bombardeamento a que é submetida a amostra no C.C., da DECO (ver Figura 6.6). A maior perda evidenciada para a amostra processada com fluxo baixo pode ser atribuída ao maior t_{LIG} , conforme já visto na Figura 6.3(b). Resultados similares foram verificados apenas para as amostras processadas com fluxo de 5 e 8 cm^3/s .

É importante frisar que, basicamente, dois fenômenos distintos contribuem para a perda de massa: a) perda pela ação redutora do H_2 , em óxidos presentes nas partículas de ferro do compactado (“hydrogen loss” [142]); b) perda pela ação do “sputtering”, qualitativa e quantitativamente caracterizado, conforme visto. Deve estar claro que este último apresenta uma influência muito mais importante na questão em estudo. Esta afirmação decorre do fato da condição do pó de ferro utilizado, o qual apresenta pequenos teores de oxigênio, conforme apresentado na Tabela 4.1 e caracterizado na Figura 6.1.

A caracterização feita por MEV das superfícies das amostras sinterizadas com os fluxos de 2, 5 e 8 cm^3/s é apresentada no item 6.1, em anexo. A título de comparação têm-se representada a caracterização da mesma região nas condições a verde e sinterizada, para o aumento de 200x.

vii) Considerações gerais sobre a introdução e o transporte de átomos metálicos na descarga elétrica e posterior deposição nas superfícies opostas

De um modo simplificado, pode-se dizer que a medida em que as superfícies dos cátodos que compõem a DECO são bombardeadas pelas espécies do plasma, verifica-se um

enriquecimento de átomos metálicos (Fe, Cr e Ni) significativo na descarga anular. O C.C. contribui inicialmente apenas com os átomos de Fe. O C.E., por sua vez, contribui com átomos de Fe, Cr e Ni. É interessante destacar que: a) este enriquecimento é responsável pela formação de um gradiente de concentração de elementos de liga na superfície da amostra de ferro puro; b) a superfície interna do cátodo externo tende a ter a sua estequiometria alterada pela deposição de átomos de ferro arrancados do C.C., conforme já visto; c) e que na pressão utilizada de 3 Torr, onde os mecanismos de colisões e de espalhamento entre as espécies do plasma são significativos, o transporte de matéria e a consequente deposição no material tende a ser regido por um processo de difusão na fase gasosa.

Deve-se ressaltar também que a evolução de espécies metálicas em DECO envolve estudos de modelos matemáticos complexos, fugindo do objetivo do presente trabalho. Recentemente, porém, foi verificado que a distribuição espacial de átomos metálicos em uma DECO cilíndrica é fortemente dependente da densidade de corrente [143]. Quanto maior a densidade de corrente verifica-se uma tendência de aumento na ionização de átomos metálicos presentes na descarga. Consequentemente pode-se esperar um aumento na densidade de íons metálicos junto ao plasma, na mesma proporção em que se diminui a densidade de átomos metálicos.

Um outro aspecto que ainda não foi discutido diz respeito à forma com que os átomos metálicos são introduzidos na descarga. Neste caso, dois mecanismos distintos podem concorrer: "sputtering" ou evaporação metálica [144]. Os resultados de perda de massa apresentados na Figura 6.8d, associados à constatação da elevada rugosidade verificada para a amostra processada em DECO (Figura 6.6b) são fortes indicativos de que o mecanismo preferencial, pelo qual os átomos metálicos adentram na descarga elétrica, é o "sputtering". Entretanto, considerando-se que a pressão de vapor de metais como Fe, Cr e Ni, em equilíbrio com a atmosfera, pode atingir cerca de 5×10^{-4} Torr em temperaturas da ordem de 1250°C , caberia ao mecanismo evaporação metálica uma participação aproximada de 0,015% no processo de enriquecimento da descarga. Este valor foi estimado dividindo-se $5 \times 10^{-4}/3$, que é a pressão do gás da descarga utilizada na amostra processada em DECO (Figura 6.6). Esta estimativa permite apenas evidenciar que o mecanismo de evaporação metálica também ocorre no processo em estudo, mesmo que apresente um papel secundário na presente questão.

Um outro aspecto relevante neste trabalho está relacionado com a possibilidade de obtenção de uma pressão parcial constante de átomos metálicos na fase vapor, ao longo da descarga elétrica de cátodo oco. Apesar de ideal, o controle deste parâmetro parece ser bastante

delicado em função da lenta porém progressiva alteração estequiométrica da fonte de elementos de liga (cátodo externo), conforme verificado para as três condições de fluxo estudadas.

É interessante enfatizar, por fim, que a obtenção de um gradiente de concentração de elementos de liga na superfície da amostra depende também de vários outros fatores, tais como:

- ◆ do coeficiente de “sputtering” real dos diferentes átomos metálicos presentes no material do alvo (cátodo externo);
- ◆ da interação dos átomos metálicos arrancados em ambos os cátodos, com a descarga elétrica;
- ◆ da possibilidade de ‘vaporização’ subsequente pelo bombardeamento dos átomos metálicos que estão sendo depositados nos cátodos;
- ◆ da presença de impurezas na descarga, uma vez que as mesmas apresentam influência significativa no processo de deposição, conforme verificado.

viii) Diretrizes complementares para a sequência do trabalho

Conforme apresentado no item primeiro (i), verificou-se a necessidade de se otimizar o procedimento para a realização dos demais estudos de sinterização. Com o objetivo de se eliminar o problema do acionamento aleatório da proteção de corrente da fonte de potência, duas medidas foram tomadas:

- ◆ A utilização de amostras compactadas de ferro com ausência total de lubrificante sólido (estearato de zinco); e
- ◆ Modificação do sistema elétrico, com a introdução de uma resistência de carga em série, a fim de alterar o comportamento resistivo do sistema. Como o regime de arco é caracterizado por uma corrente extremamente elevada e uma tensão muito baixa (ver Figura 3.1), há uma tendência da resistência do sistema elétrico cair a zero ($R = V/I$). É interessante ressaltar que o regime de transição da descarga anormal para o regime de arco é caracterizado por uma resistência negativa. Deve, portanto, ficar claro o papel da resistência de carga, o qual consiste em manter forçosamente uma resistência mínima para o sistema, diminuindo o risco da evolução da descarga para o regime de arco.

ix) Modificação do sistema elétrico visando a otimização do processo de sinterização

Este estudo foi dividido em duas fases distintas: a determinação das causas da interrupção aleatória da descarga elétrica e a otimização do sistema elétrico pelo uso de uma resistência de carga em série visando a eliminação do problema.

Procurou-se inicialmente confirmar a hipótese de que o problema de interrupção da descarga está diretamente relacionado com a evolução do processo metalúrgico de sinterização da amostra. Em contrapartida procurou-se eliminar a hipótese de que o problema de interrupção estivesse associado à imperfeições no projeto dos componentes e/ou na geometria da descarga elétrica. Para tanto, foram realizadas sinterizações em DECO para longos tempos, no caso 240 minutos, a 1150° C, na mistura gasosa de 80% Ar + 20% H₂. Como parâmetros de processo foram utilizados $a = 5,8$ mm (cátodo externo de aço ABNT 310), $p = 3$ Torr e $V_p = 454 \pm 3$ V. Tomando por base os resultados já apresentados, o fluxo de 5 cm³/s foi considerado mais adequado para a realização das demais experiências. Em termos de amostras, passou-se a utilizar o segundo grupo de amostras, ou seja, amostras de ferro sem qualquer traço de estearato de zinco. Os dados abaixo apresentados resultam de uma única condição experimental repetida três vezes, para confirmação dos resultados. Na Figura 6.10(a) é apresentada a evolução dos parâmetros de tratamento verificados para uma amostra sinterizada durante 240 min, sem resistência de carga em série.

Os dados da Figura 6.10(a) demonstram claramente uma sequência de acionamentos de proteção de corrente da fonte ocorrendo na etapa de aquecimento e no início da sinterização, ao longo dos primeiros 40 minutos dentro do patamar de 1150 °C. Tal comportamento foi verificado de forma idêntica para as outras duas experiências, inclusive respeitando-se a faixa de tempo de 40 minutos, no patamar de sinterização. Para o tempo restante, ao longo dos 200 minutos finais, em nenhum momento foi verificado qualquer interrupção da descarga. É importante lembrar que tempos usuais usados na sinterização convencional de componentes ferrosos variam entre 20 e 60 minutos, conforme visto no capítulo 2. Tais tempos são suficientes para promover a união das partículas de pó, dando continuidade à matéria. Isto significa que poucas alterações metalúrgicas podem ser evidenciadas em materiais puros, para tempos mais longos, com predominância apenas à evolução da distribuição de tamanho médio e morfologia dos poros. Pode-se afirmar com segurança portanto que a sequência de interrupção da descarga ocorreu no período em que a sinterização, enquanto mecanismo, era levada a termo. Como as amostras a verde utilizadas não apresentam estearato de zinco, fica evidenciado que o problema de instabilidade da descarga é, de fato, um efeito inerente ao processo de sinterização da amostra. Por fim, a questão da

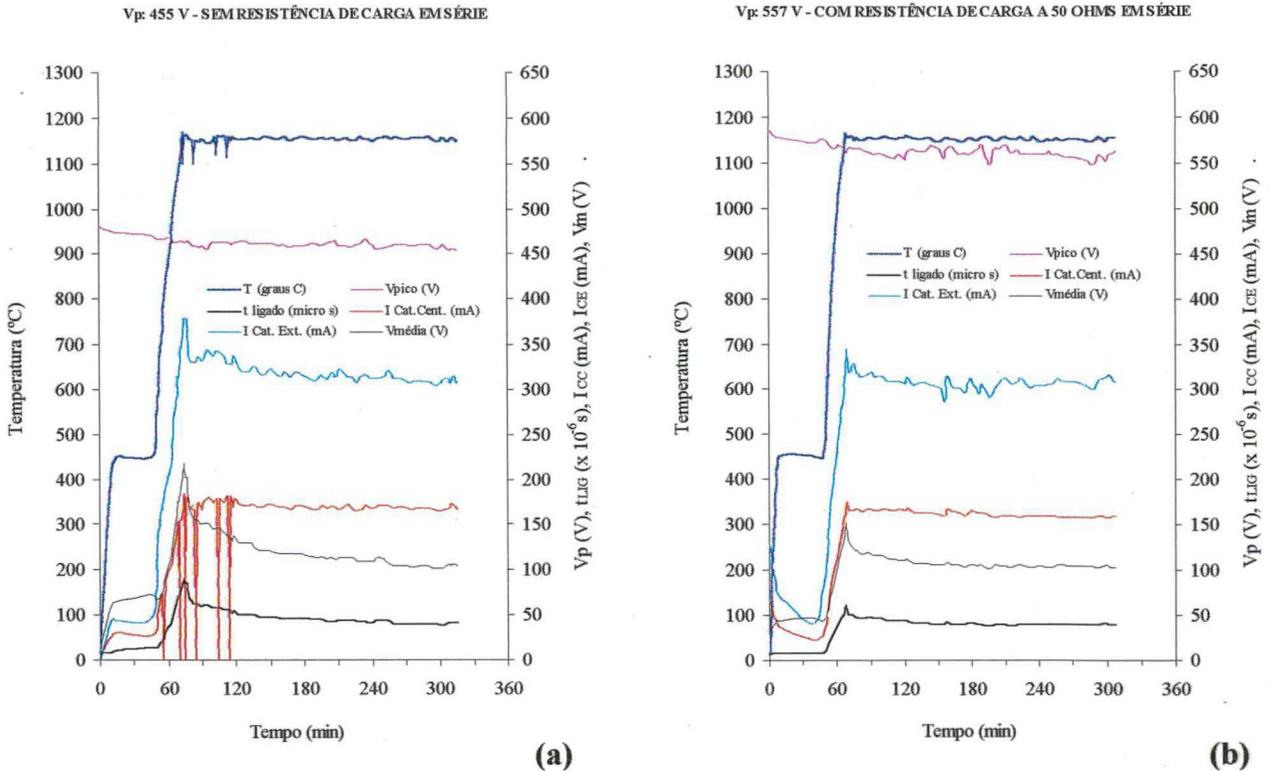


Figura 6.10 - Evolução dos parâmetros de tratamento verificados para uma amostra de ferro sinterizada durante 240 min: **(a)** sem resistência de carga em série; e **(b)** com resistência de carga em série a 50Ω .

oxidação associada à redução de óxidos superficiais presentes nas partículas de pó de ferro e na superfície do C.E. pode estar diretamente relacionada com o problema em questão. Em recente trabalho, Jung [144] afirma que a oxidação da superfície de alvos, que em sistemas convencionais de “sputtering” é difícil de ser evitada, pode resultar em séria instabilidade da descarga e em uma redução considerável na taxa de deposição.

Pode-se observar ainda na Figura 6.10(a), a sensibilidade da temperatura da amostra à manutenção da continuidade da descarga elétrica. Evidenciam-se quedas muito abruptas de temperatura caso o restabelecimento da descarga não seja feito de modo instantâneo - daí a importância da automatização da fonte de potência em processos industriais -.

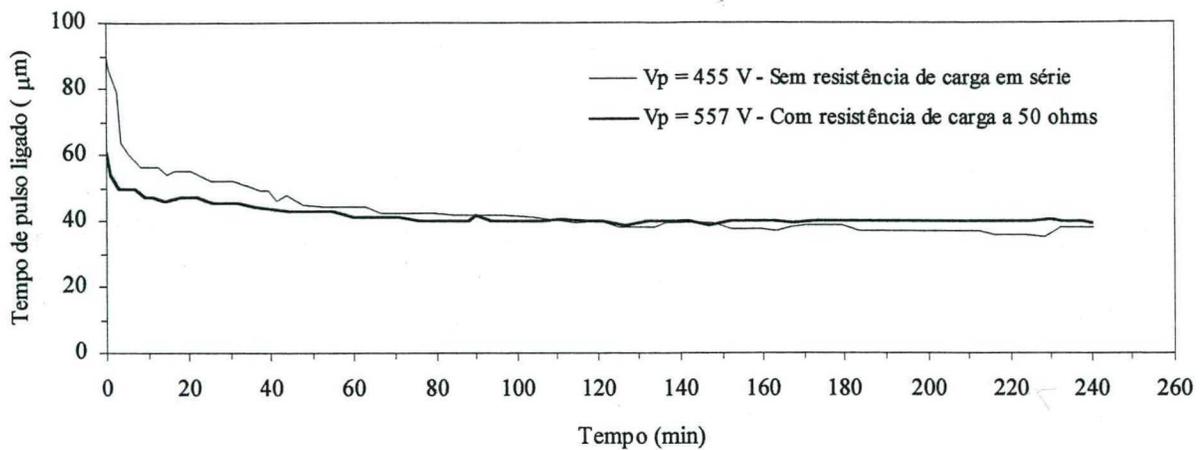
A segunda parte deste estudo foi direcionada a adequar as condições do sistema elétrico de modo a eliminar o problema do acionamento da proteção de corrente do sistema. Tal condição foi obtida experimentalmente por tentativas, impondo ao sistema uma determinada resistência elétrica, por meio de uma resistência de carga. Este componente elétrico foi posicionado em série entre a fonte de potência e o sistema de cátodos. Procurou-se, na determinação dos valores de resistência, uma condição de processo que fosse similar às condições até então utilizadas

(previamente ao uso da resistência de carga). Dois valores diferentes de resistência foram utilizados, 100 e 50 Ω . Para manter as condições de aquecimento praticamente inalteradas foi necessário aumentar a V_p para 570 ± 15 V. Pois a temperatura do material conforme verificado é uma função da densidade de corrente. Com a presença de uma resistência adicional no sistema torna-se necessária uma tensão mais elevada para manter a corrente nos níveis usuais. O procedimento no processo de sinterização passou a ser realizado com as seguintes etapas:

- ◆ Resistência de carga ajustada em 50 Ω , com aquecimento até o patamar de limpeza (pré-descarga) a uma taxa de 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
- ◆ Mudança da resistência de carga para 100 Ω , com realização de pré-descarga a 450 $^{\circ}$ C, durante 30 minutos, na pressão de 1 Torr;
- ◆ Novo ajuste da resistência de carga para 50 Ω e da pressão do gás para o valor especificado de tratamento, com aquecimento até o patamar de sinterização a uma taxa de 35 ± 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
- ◆ sinterização na temperatura especificada; e resfriamento realizado sob fluxo.

Na Figura 6.10(b) é apresentada a evolução dos parâmetros de tratamento verificados para uma amostra sinterizada durante 240 min, com resistência de carga em série, de acordo com o procedimento acima exposto. Fica evidenciada a eliminação do problema de instabilidade da descarga e de interrupção da mesma pelo acionamento da proteção de corrente do sistema. Por fim, as diferenças muito pequenas observadas entre os parâmetros de processo indicam que condições similares foram obtidas em ambos os casos (Figura 6.10). Este fato está melhor representado na Figura 6.11, onde são comparados os t_{LIG} ao longo da sinterização. Na tabela é apresentada a evolução dos valores médios e desvios das variáveis para as duas situações apresentadas na Figura 6.10, relativos aos 20 minutos finais no patamar de sinterização.

A similaridade foi confirmada também em termos de quantidade de átomos depositada na superfície das amostras sinterizadas. Os valores médios (x_m) com os respectivos desvios padrões (s) e extremos do intervalo de confiança de 95% ($\pm t$) estão representados na Tabela 6.3. Na Figura 6.12 são apresentados os espectros de composição química da amostra processada com resistência de carga a 50 Ω . As análises foram realizadas em duas posições distintas da amostra, junto à base (Figura 6.12a) e junto à superfície lateral (Figura 6.12b). Como a base e o topo da amostra não são expostos à DECO, ambos apresentam a composição inicial do compactado, ou seja, 100% de ferro. Em contrapartida, a superfície lateral da amostra, exposta à DECO passa a apresentar um enriquecimento superficial de elementos de liga provenientes do C.E., de acordo com o verificado anteriormente.



Condição (Fig. 6.10)	T (°C) / s	Vp (V) / s	t _{LIG} (μs) / s	Vm (V) / s	ICC (mA) / s	ICE (mA) / s	IT (mA) / s
Sem resistência (a)	1151 / 4	455 / 3	37 / 1	100 / 2	163 / 3	308 / 4	471 / 5
Com resistência 50 Ω (b)	1153 / 4	557 / 5	40 / 0,5	104 / 1	159 / 1	310 / 5	469 / 5

Figura 6.11 - Evolução comparativa do t_{LIG} ao longo da sinterização, para as duas situações apresentadas na Figura 6.10. A tabela indica os valores médios (com os respectivos desvios padrões) das variáveis de processamento, relativos aos 20 minutos finais no patamar de sinterização.

Tabela 6.2 - Composição superficial das amostras processadas para as duas condições da Figura 6.10. O balanço (complemento de 100% em átomos ou em peso, da liga) corresponde ao componente ferro.

CONDIÇÃO	n	Cromo		Níquel	
		$x_m / s / \pm t$ (% at.)	$x_m / s / \pm t$ (% peso)	$x_m / s / \pm t$ (% at.)	$x_m / s / \pm t$ (% peso)
SEM RESIST.	9	2,89 / 0,11 / $\pm 0,09$	2,69 / 0,10 / $\pm 0,08$	1,98 / 0,10 / $\pm 0,08$	2,08 / 0,10 / $\pm 0,08$
COM RESIST.	9	2,75 / 0,17 / $\pm 0,15$	2,56 / 0,17 / $\pm 0,15$	1,89 / 0,11 / $\pm 0,10$	1,99 / 0,12 / $\pm 0,10$

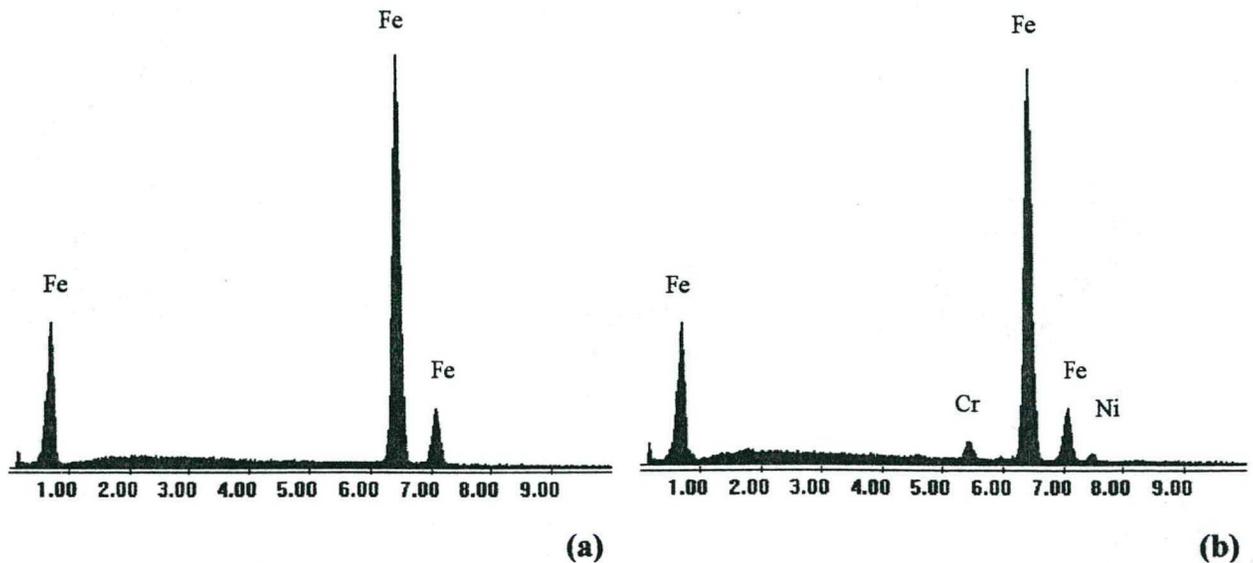


Figura 6.12 - Espectros de composição química da amostra processada com resistência de carga a 50 Ω : (a) obtido junto à base; e (b) junto à superfície lateral.

6.3.2 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO

As sinterizações foram realizadas para tempos de 30, 60, 120 e 240 minutos, a 1150 °C, com fluxo de 5 cm³/s, na mistura gasosa de 80% Ar + 20% H₂. Como parâmetros de processo foram utilizados a = 5,8 mm (cátodo externo de aço ABNT 310) e p = 3 Torr. De acordo com as diretrizes complementares foram utilizados compactados de ferro sem estearato de zinco. O procedimento constou do uso da resistência de carga em série, com V_p = 564 ± 10 V na saída da fonte de potência. A evolução dos parâmetros e variáveis de tratamento ao longo do tempo para as quatro condições estudadas (sinterização durante 30, 60, 120 e 240 min) estão apresentadas no item 2.2, em anexo.

i) Evolução das variáveis de processamento

Na Figura 6.13 (tabela 2.2.1, em anexo) tem-se representada a evolução comparativa dos valores médios das variáveis de processamento em função do tempo de sinterização, relativos aos 20 minutos finais no patamar de 1150 °C. Uma pequena diferença pode ser observada nos valores da V_m efetiva e do t_{LIG}. Constatou-se que a potência fornecida ao sistema tende a diminuir com o aumento do tempo de processamento. Para tempos longos é possível que esteja ocorrendo uma limpeza da atmosfera mais eficiente, uma vez que no início do processo os componentes metálicos tendem a liberar átomos de oxigênio na descarga elétrica. A liberação de

oxigênio é devido aos mecanismos de redução promovidos pela presença de hidrogênio e pelo “sputtering” preferencial de átomos leves a medida que os cátodos são aquecidos. Como o processo se desenvolve com a contínua renovação das espécies, devido ao fluxo de mistura gasosa, o aumento do tempo permite uma limpeza mais efetiva da descarga. Conforme já visto no item 6.3.1(ii), a presença de oxigênio na descarga tende promover um efeito de diminuição da temperatura sendo necessário uma potência mais elevada para manter a temperatura da amostra, o que é evidenciado para tempos curtos de sinterização.

Uma segunda hipótese que não pode ser descartada é que, com o passar do tempo, os componentes que constituem o ânodo vão sendo aquecidos, principalmente pela radiação emitida das superfícies dos cátodos. A título de exemplo, ao final de 4 horas de sinterização a temperatura externa da carcaça atingiu 55 ± 5 °C, na média para diferentes pontos. Neste caso pode-se esperar temperaturas muito mais elevadas para a estrutura interna de anteparos térmicos. Isto, de certa forma, pode estar contribuindo também para a redução do t_{LIG} à medida em que o tempo de sinterização aumenta.

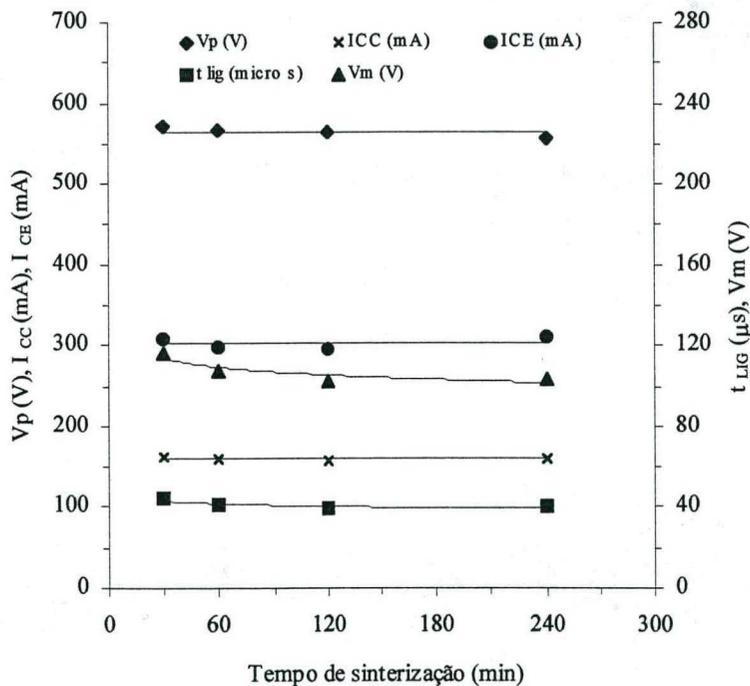


Figura 6.13 - Gráfico comparativo dos valores médios das variáveis de processamento em função do tempo de sinterização, relativos aos 20 minutos finais no patamar de sinterização a 1150 °C.

Por outro lado, os dados indicam uma boa repetibilidade para os valores de correntes em ambos os cátodos. A densidade de corrente para manter a temperatura das amostras em 1150 °C foi de aproximadamente $20,4 \text{ mA/cm}^2$ (área do C.C. efetivamente exposta à DECO, onde foram

medidas as respectivas temperaturas, igual a $7,84 \text{ cm}^2$).

ii) Influência do tempo de sinterização sobre a composição e o acabamento superficial de amostras de ferro sinterizadas em DECO

Na Figura 6.14 é apresentado o quadro geral dos resultados obtidos no estudo da influência do tempo de sinterização sobre as características de amostras de ferro sinterizadas em DECO.

Pode-se observar na Figura 6.14(a) (tabela 3.1.2, em anexo) a evolução da concentração de Cr e Ni na superfície lateral das amostras. Os resultados indicam uma tendência de enriquecimento superficial máximo ocorrendo para tempos de sinterização entre 1 e 2 horas, para ambos os elementos de liga. Em tais condições foram observados cerca de 3,3% Cr e 2,5% Ni. O fato da quantidade de Cr e Ni não aumentar continuamente com o tempo deve-se, em parte, à elevada temperatura da amostra. Neste caso, o gradiente de concentração de elementos de liga formado na superfície da amostra tende a ser diminuído espontaneamente pelo processo de difusão do Cr e do Ni para o interior do material. A menor quantidade de elementos de liga, verificada para 30 minutos de sinterização, está associada a um tempo mínimo necessário ao enriquecimento homogêneo da descarga com os átomos metálicos de ambos os cátodos. Conforme esperado, este mecanismo de enriquecimento é dependente do tempo.

Na Figura 6.14(b) (tabela 3.2.2 e item 5.2, em anexo) é apresentada a evolução da quantidade aproximada de Cr e Ni depositada e difundida para dentro das amostras de ferro, representada pelas áreas sob as curvas dos perfis de concentração. Fica evidenciado que para tempos longos o sistema atinge uma saturação. Isto é notado comparando-se os resultados obtidos para 120 e 240 minutos, onde as diferenças observadas não são significativas. Provavelmente esta redução na taxa de átomos que adentram no material está associada ao intenso bombardeamento do C.C.. O contínuo bombardeamento superficial tende a arrancar parte dos átomos de Cr e Ni recém depositados, além dos átomos de ferro da amostra, impedindo o crescimento do gradiente de concentração de elementos de liga.

Eventualmente o gradiente de concentração de elementos de liga formado na superfície da amostra pode não só ser reduzido como até eliminado, caso o tempo de processamento seja prolongado ao extremo. - Esta afirmação é baseada no controle dimensional (realizado por meio de uma máquina de medição por coordenadas) de um conjunto de cátodos que foi submetido a vários ciclos de aquecimentos totalizando cerca de 200 horas de trabalho. Foi observada uma deposição de Fe da ordem de $70 \mu\text{m}$ no raio interno do C.E., o que evidencia claramente a

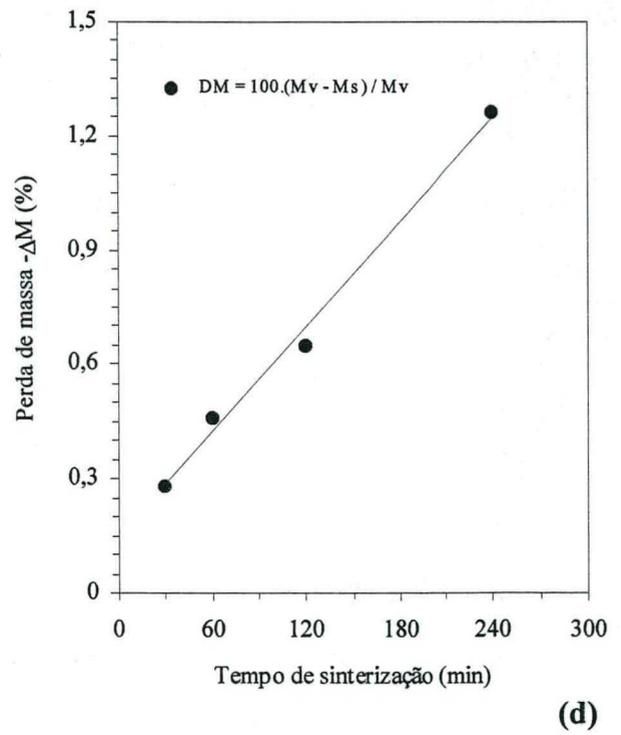
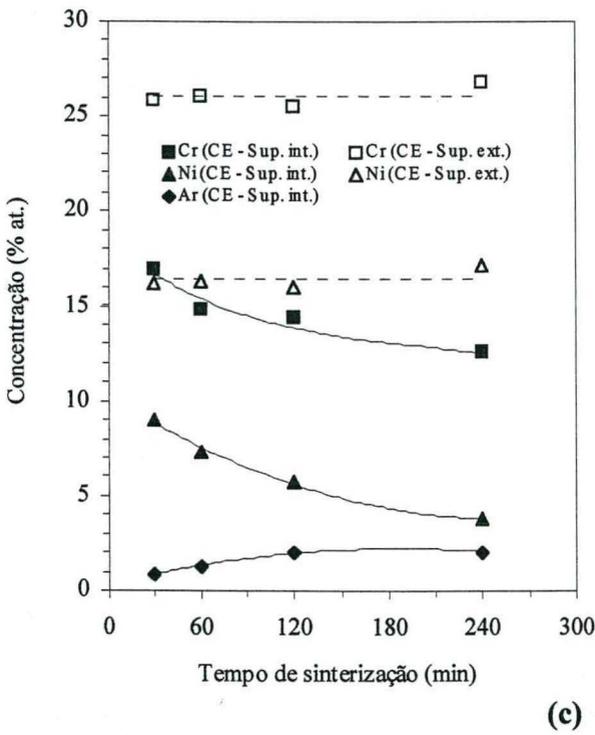
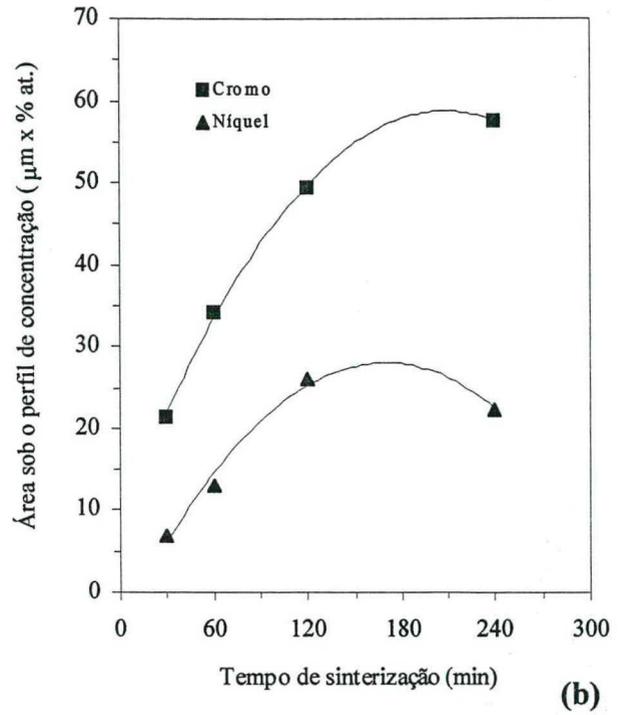
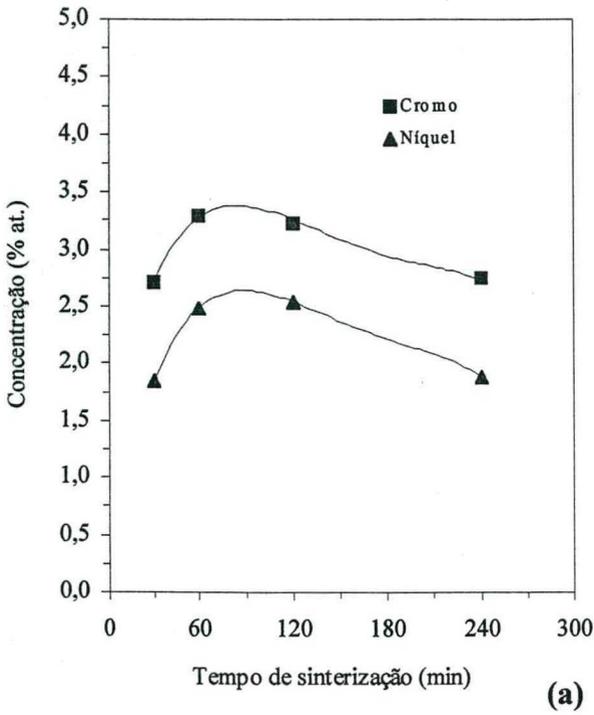


Figura 6.14 - Influência do tempo de sinterização sobre: (a) a concentração de Cr e Ni na superfície das amostras; (b) a área sob o perfil de concentração de Cr e Ni das amostras; (c) a alteração da composição das superfícies laterais externas e internas dos C.E.; e (d) a perda de massa percentual (ΔM) das amostras de ferro.

importância do “sputtering”. Por outro lado, a análise química da superfície da amostra posicionada no C.C., do mesmo conjunto, evidenciou apenas a presença de Fe. -

A obtenção dos perfis de concentração de Cr e Ni permitiu evidenciar, para a amostra sinterizada durante 240 minutos (item 5.2, em anexo), a presença de Cr para profundidades de até 45 μm e de Ni para profundidades de até 20 μm . A título de ilustração são apresentados na Figura 6.15 os perfis de concentração de Cr e de Ni obtidos para as amostras processadas com tempos de 60 (a) e 120 minutos (b).

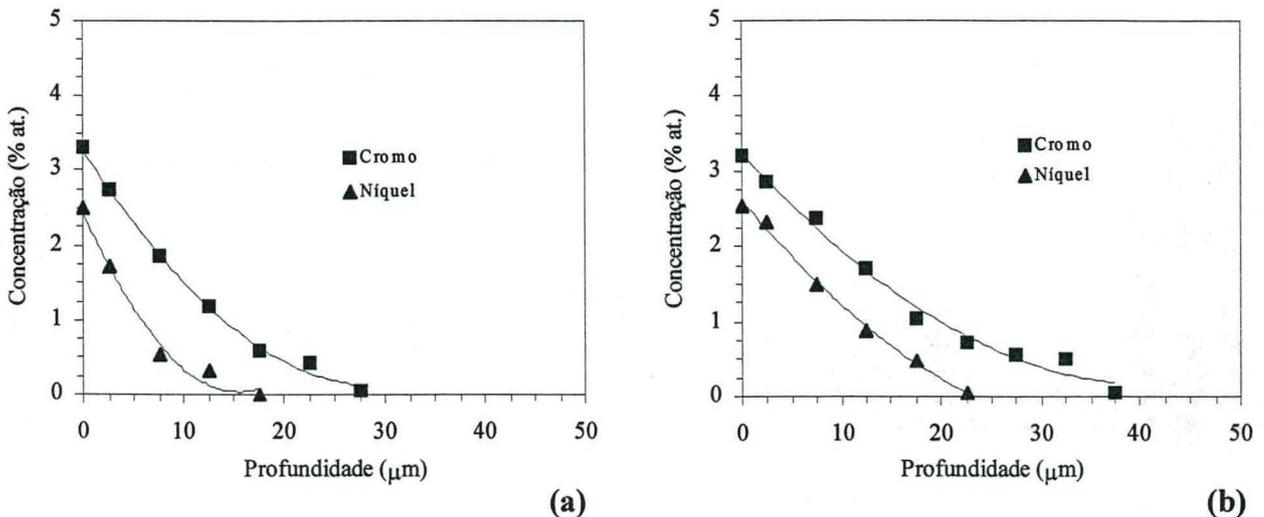


Figura 6.15 - Perfis de concentração de Cr e de Ni obtidos para as amostras sinterizadas a 1150 $^{\circ}\text{C}$ com tempos de: (a) 60; e (b) 120 minutos.

Na Figura 6.14(c) (tabela 3.3.2, em anexo) tem-se representada a alteração da composição química das superfícies laterais externas e internas dos C.E., após processamento com os diferentes tempos de sinterização. Estes resultados permitem evidenciar que a fonte de elementos de liga para a DECO, constituída pela superfície lateral interna do C.E., sofre contínua alteração de sua composição em função do tempo de sinterização, na pressão de 3 Torr adotada neste estudo. Enquanto a superfície externa continua praticamente inalterada com a composição original da liga (aço ABNT 310), a interna passa a apresentar quantidades de ferro e de argônio cada vez maiores, à medida em que se aumenta o tempo de sinterização. A título de exemplo, para 4 horas de sinterização a composição da superfície lateral interna mudou de 24,55% Cr, 16,18% Ni, 1,47% Mn, 1,48% Si e balanço em Fe, para 12,61% Cr, 3,78% Ni, 2,05% Ar e balanço em Fe. Isto decorre do intenso “sputtering” imposto à amostra no C.C., o que fica evidenciado pela perda de massa que é tanto maior quanto maior for o tempo de sinterização.

Na Figura 6.14(d) (tabela 4.2, em anexo) é apresentada a evolução da perda de massa

(ΔM) das amostras de ferro. Os resultados indicam uma dependência praticamente linear entre ΔM e o tempo de sinterização. Para os tempos de 30 e 240 minutos foram verificadas perdas de 0,28 e 1,26%, respectivamente.

Todos os resultados acima apresentados levam à conclusão de que para as condições adotadas no estudo da influência do tempo de sinterização, a quantidade de átomos metálicos perdida pelo C.C. é muito maior que a verificada para o C.E.. Este fato está de acordo com a explicação fundamentada na espessura das bainhas catódicas, dada no item 6.3.1(vi).

Ambos os efeitos, de enriquecimento superficial da amostra de ferro com elementos de liga arrancados do C.E., bem como a contaminação do C.E. com átomos de ferro arrancados do compactado, podem ser atribuídos aos mecanismos de “sputtering”, de difusão de átomos metálicos na fase gasosa e eventual deposição e difusão para o interior dos materiais dos cátodos.

Como as profundidades de difusão dependem do gradiente de concentração na superfície da amostra, o processo de enriquecimento superficial das amostras de ferro é uma função do equilíbrio estabelecido entre as quantidades de átomos metálicos de ambos os cátodos que: a) adentram e difundem na fase gasosa; b) que se depositam e difundem nas superfícies dos cátodos; e c) que sofrem reevaporação, pelo contínuo bombardeamento das espécies do plasma.

A Figura 6.16 procura ilustrar de forma comparativa a influência do tempo de sinterização no acabamento superficial do componente sinterizado. Pode se observar o efeito do bombardeamento superficial para os tempos de 30, 60, 120 e 240 minutos (Figuras 6.16a, b, c, d, respectivamente). É evidente que quanto maior o tempo de sinterização maior é a rugosidade superficial causada pelo mecanismo de “sputtering”. Esta afirmação é baseada nos resultados das medidas de perda de massa associada ao aumento da rugosidade das superfícies sinterizadas.

A caracterização feita por MEV das superfícies das amostras sinterizadas com os tempos de 30, 60, 120 e 240 minutos é apresentada no item 6.2, em anexo. A título de comparação têm-se a caracterização da mesma região nas condições a verde e sinterizada, para o aumento de 200x. Devido ao rigor experimental adotado, ou seja, o de caracterizar efetivamente a mesma região antes e depois da sinterização, pode-se verificar que tempos maiores tendem a diminuir a área aberta de poros superficiais. Este fato é também decorrente do bombardeamento iônico, o qual tende a incrementar, de forma indireta, os mecanismos de transporte de matéria na superfície do material.

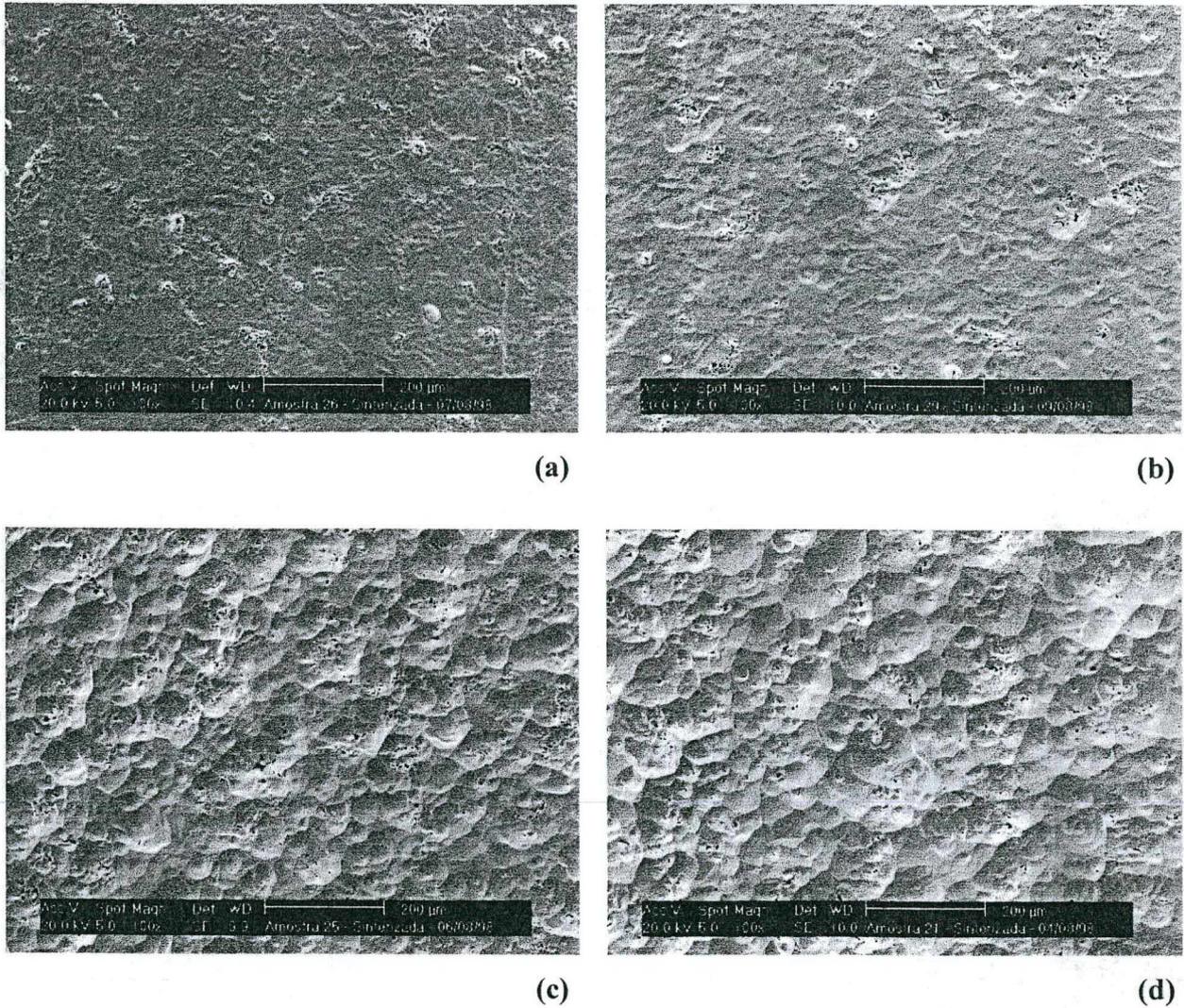


Figura 6.16 - Influência do tempo de sinterização no acabamento superficial do componente sinterizado em DECO, para tempos de: (a) 30; (b) 60; (c) 120 e (d) 240 minutos.

Na Figura 6.17 são apresentadas micrografias da seção transversal polida das amostras processadas com tempos de sinterização de 30 (a) e 240 (b) minutos. Mesmo para o menor tempo pode-se verificar uma boa evolução da sinterização, com os contornos originais das partículas de pó de ferro sendo eliminados em quase toda a sua totalidade (Figura 6.17a). Como esperado, para o maior tempo atingiu-se o último estágio da sinterização, o qual é caracterizado pelo arredondamento dos poros e eliminação dos poros pequenos às custas do crescimento dos poros grandes (Figura 6.17b).

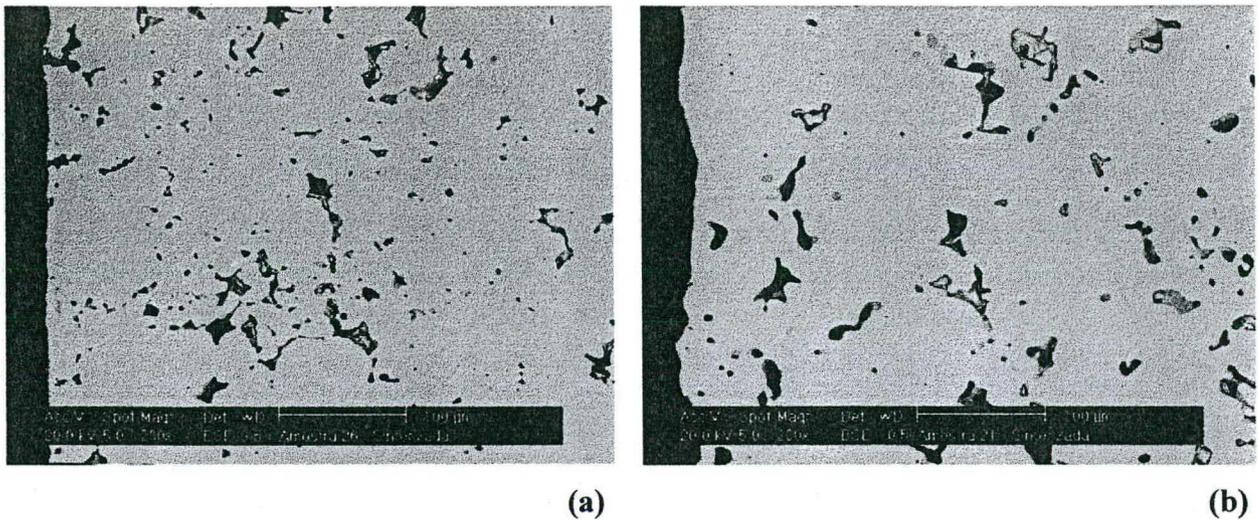


Figura 6.17 - Micrografias da seção transversal polida das amostras processadas com tempos de sinterização de: (a) 30; e (b) 240 minutos.

6.3.3 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO

As sinterizações foram realizadas por 60 minutos, nas temperaturas de 1050, 1150 e 1250 °C, com fluxo de 5 cm³/s, na mistura gasosa de 80% Ar + 20% H₂. Como parâmetros de processo foram utilizados a = 5,8 mm (cátodo externo de aço ABNT 310) e p = 3 Torr. Procurou-se sinterizar compactados de ferro sem estearato de zinco. O procedimento, conforme previamente apresentado, constou do uso da resistência de carga em série, com V_p = 570 ± 4 V na saída da fonte de potência. A evolução dos parâmetros e variáveis de tratamento ao longo do tempo para as três situações estudadas estão apresentadas no item 2.3, em anexo.

i) Evolução das variáveis de processamento

Na Figura 6.18 (tabela 2.3.1, em anexo) tem-se representada a evolução comparativa dos valores médios das variáveis de processamento em função da temperatura, relativos aos 20 minutos finais no patamar de sinterização. Para a obtenção de temperaturas mais elevadas no C.C., já que esta é uma função do bombardeamento pelas espécies do plasma, observa-se a necessidade do uso de t_{LIG} e, conseqüentemente, V_m maiores. Conforme esperado, a corrente em ambos os cátodos cresce, o que está de acordo com a relação existente entre a

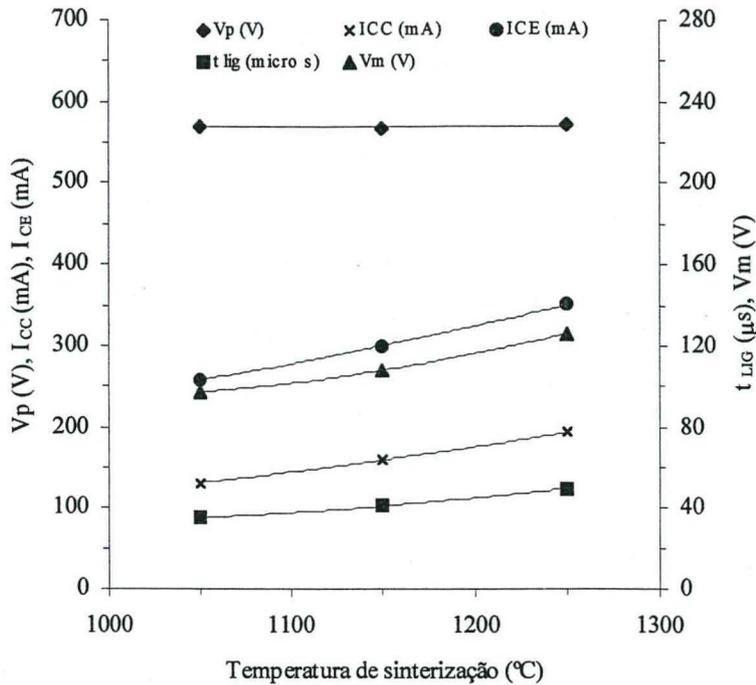


Figura 6.18 - Gráfico comparativo dos valores médios das variáveis de processamento em função da temperatura de sinterização, relativos aos 20 minutos finais no patamar de sinterização.

densidade de corrente e a temperatura da amostra. Para as temperaturas de 1050, 1150 e 1250 °C foram observadas densidades de corrente de 16,7, 20,3 e 24,6 mA/cm², respectivamente.

ii) Influência da temperatura de sinterização sobre a composição e o acabamento superficial de amostras de ferro sinterizadas em DECO

Na Figura 6.19 é apresentado o quadro geral dos resultados obtidos no estudo da influência da temperatura de sinterização sobre as características de amostras de ferro sinterizadas em DECO. A partir destes resultados, pode-se evidenciar que para as três condições de temperaturas estudadas (1050, 1150 e 1250 °C), a sinterização foi realizada no campo austenítico, com ausência de mudança de fase (transformação Fe- γ \rightarrow Fe- α) na região superficial. Este fato é melhor evidenciado através da análise das seções verticais do sistema ternário Fe-Cr-Ni apresentados na Figura 2.8, já que para as quantidades depositadas e difundidas de Cr e Ni (Figura 6.19b), foram aproximadamente respeitadas as relações Cr:Ni variando entre 1:1 e 2:1.

Pode-se observar na Figura 6.19(a) (tabela 3.1.3, em anexo) a evolução da concentração de Cr e Ni na superfície lateral das amostras. Através da comparação dos resultados para as temperaturas de 1150 e 1250 °C pode-se verificar uma tendência de diminuição da concentração superficial de elementos de liga (Cr e Ni) com o aumento da temperatura de sinterização. Note-

se que esta diminuição é mais acentuada para o Cr. Dois aspectos podem estar contribuindo para este comportamento: a) Uma maior intensidade de bombardeamento, decorrente de um maior t_{LIG} (ou V_m), necessário para se elevar a temperatura da amostra - neste caso, possivelmente ocorreria um incremento da taxa de átomos metálicos que sofrem "sputtering", imediatamente após condensação junto ao C.C.-; e/ou b) o incremento da difusão dos átomos substitucionais para o interior do material, pelo aumento da temperatura. Ambas as hipóteses levariam à diminuição dos gradientes de concentração de Cr e Ni na superfície do sinterizado.

O fato de se ter verificado uma quantidade menor de Cr, na superfície da amostra sinterizada a 1250 °C (Figura 6.19a), não significa que o mesmo tenha sido depositado e difundido na amostra em uma quantidade menor que a verificada para o Ni. Esta afirmação é baseada na Figura 6.19b (tabela 3.2.3 e item 5.3, em anexo), a qual permite verificar quantidades similares incorporadas no material, para ambos os elementos. A menor quantidade de Cr na superfície pode estar associada à maior difusividade do Cr na austenita. De acordo com a Tabela 2.2, o coeficiente de difusão do Cr a 1250 °C é cerca de 1,5x maior que o do Ni. A comparação dos perfis de concentração de Cr e Ni da amostra sinterizada a 1250 °C parece confirmar esta hipótese (Figura 6.20c).

Ainda com relação à Figura 6.19b, verifica-se que a quantidade de Ni depositada e difundida na superfície da amostra, em relação ao Cr, aumentou sensivelmente a 1250 °C. A explicação para este comportamento diferenciado parece ser bastante complexa, dada a quantidade elevada de variáveis que pode estar envolvida. A mesma observação é válida caso se procure explicar os resultados obtidos para a amostra processada a 1050 °C, onde foi observado, junto à superfície, uma menor presença de Ni em relação à quantidade de Cr (Figura 6.19a).

Considerando-se as técnicas de caracterização e metodologias empregadas no presente trabalho, evidencia-se a necessidade de um estudo mais aprofundado neste caso particular. Esta afirmação decorre do fato de que a variação da temperatura de sinterização, no sistema em estudo, resulta na modificação de outras variáveis tais como: a) energia média de bombardeamento das espécies; b) aquecimentos diferenciados no C.E. (cujas temperaturas durante o processo não foram determinadas); interação dos diversos tipos de espécies possíveis no sistema ao longo da descarga e junto à superfície da amostra sob processamento (uso de técnicas de caracterização da descarga).

Visando a realização de um estudo mais aprofundado, sugere-se uma modificação no procedimento, a partir de duas linhas básicas: i) a manutenção da temperatura do C.C. (temperatura de sinterização) constante, variando-se a temperatura do C.E., com a utilização de

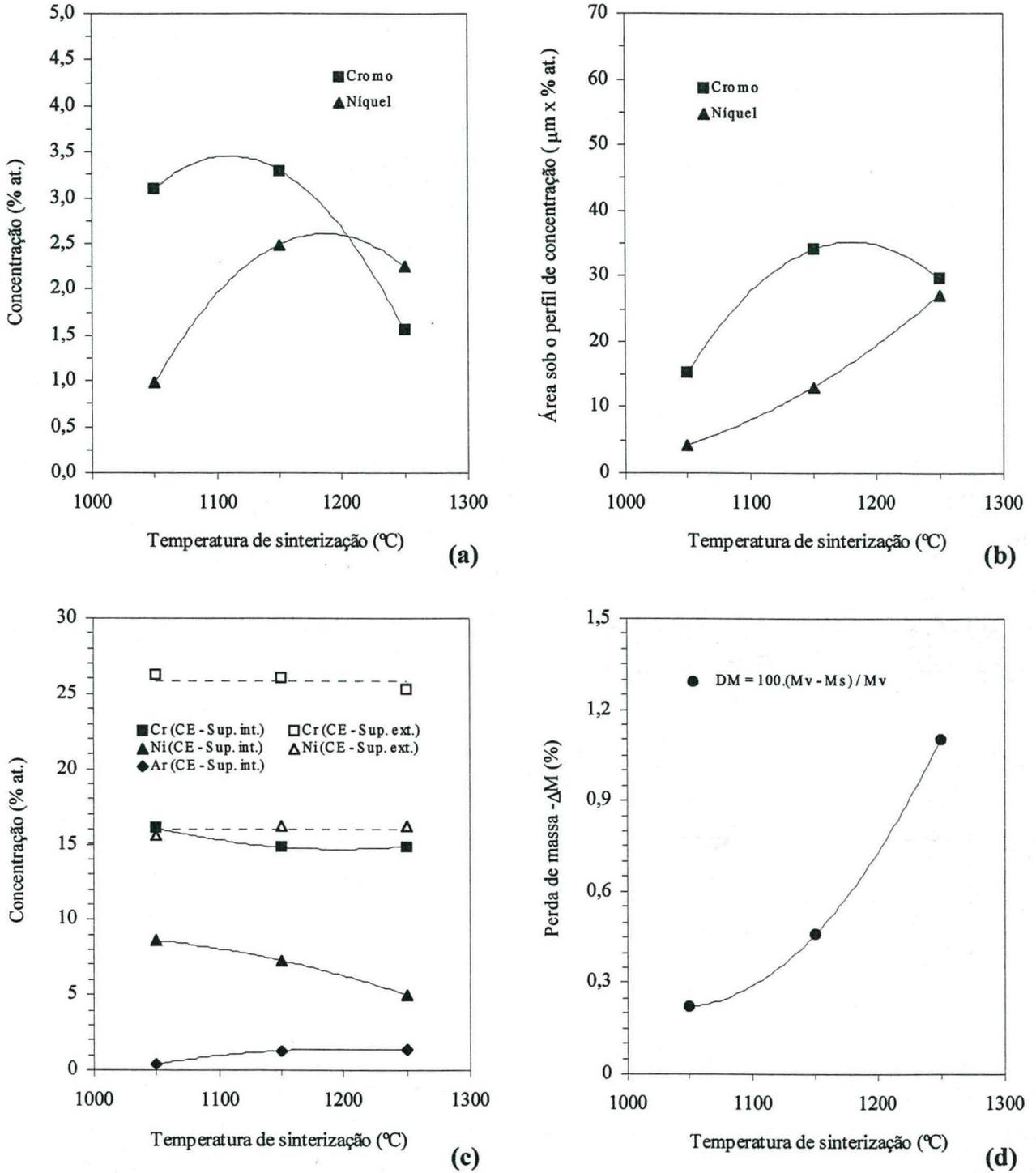


Figura 6.19 - Influência da temperatura de sinterização sobre: (a) a concentração de Cr e Ni na superfície das amostras; (b) a área sob o perfil de concentração de Cr e Ni das amostras; (c) a alteração da composição das superfícies laterais externas e internas dos C.E.; (d) a perda de massa percentual (ΔM) das amostras de ferro.

uma segunda fonte de potência; e ii) a manutenção da temperatura do C.E. constante, variando-se a temperatura do C.C. (temperatura de sinterização variável), também a partir do uso de uma segunda fonte de potência. A adequação deste novo procedimento possibilitaria a obtenção de dados adicionais ao estudo ora proposto.

De modo genérico, os resultados da Figura 6.19(b) evidenciam uma tendência de crescimento da quantidade de átomos de Cr e Ni que adentram nas amostras sinterizadas com o aumento da temperatura de sinterização. Este fato está de acordo com o esperado, para o tempo de tratamento adotado, sendo uma característica de processos que envolvem difusão. Os perfis de concentração apresentados na Figura 6.20, ajudam a visualizar este resultado.

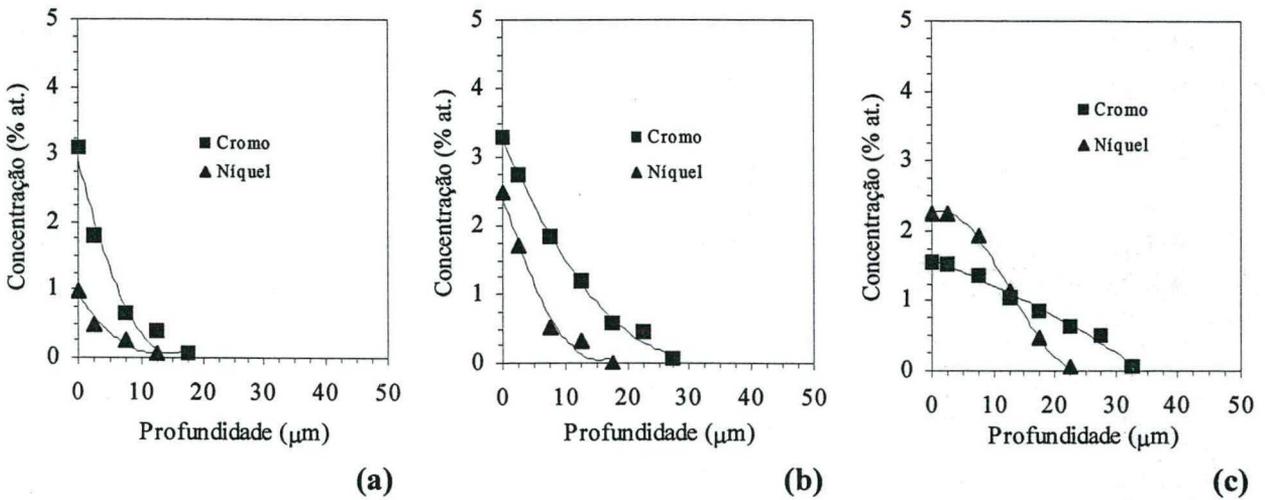


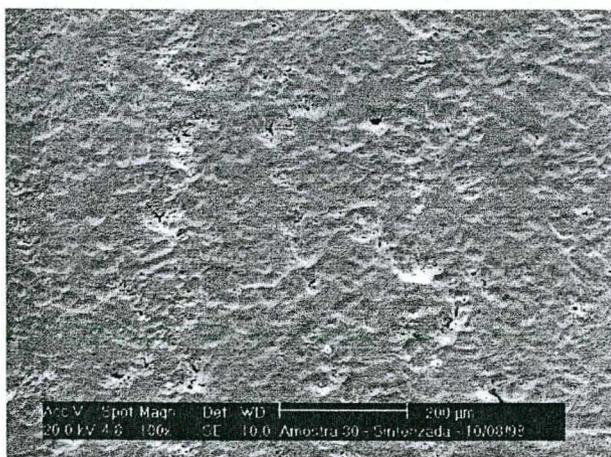
Figura 6.20 - Perfis de concentração de Cr e Ni das amostras sinterizadas durante 60 minutos nas temperaturas de: (a) 1050; (b) 1150; e (c) 1250 °C.

Na Figura 6.19(c) (tabela 3.3.3, em anexo) tem-se representada a alteração da composição química das superfícies laterais externas e internas dos C.E., em função da temperatura de sinterização. Observou-se um comportamento similar ao verificado na Figura 6.14(c), para ambas as superfícies laterais. Com o aumento da temperatura de sinterização foi verificada uma diminuição das quantidades relativas de Cr e Ni e também o aumento da quantidade de Ar aprisionado junto as superfícies internas dos C.E.. Este comportamento está associado ao aumento da V_m a qual é diretamente proporcional ao t_{LIG} . O aumento na V_m gera uma densidade de corrente mais elevada, resultando no aumento da temperatura e no incremento do mecanismo de "sputtering". As medidas de perda de massa das amostras de ferro na Figura 6.19(d) (tabela 4.3, em anexo) confirmam estes resultados. Constatou-se que a perda de massa aumenta sensivelmente com a temperatura da amostra (ou com o t_{LIG}).

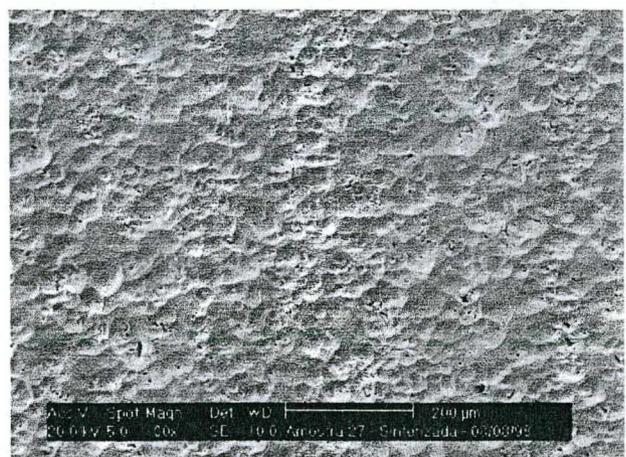
A Figura 6.21 procura ilustrar de forma comparativa o acabamento superficial das amostras sinterizadas nas temperaturas de 1050 (a) e 1250 °C (b). Fica evidenciado que quanto maior o t_{LIG} (ou a V_m), e conseqüentemente a temperatura de sinterização, maior é a rugosidade superficial causada pelo mecanismo de “sputtering”, na pressão utilizada de 3 Torr.

A caracterização feita por MEV das superfícies das amostras sinterizadas nas temperaturas de 1050, 1150 e 1250 °C é apresentada no item 6.3, em anexo. A título de comparação têm-se a caracterização da mesma região nas condições a verde e sinterizada, para o aumento de 200x. A análise das figuras evidencia que mesmo para a amostra sinterizada a 1050 °C verifica-se uma tendência de redução significativa no volume além de modificação da morfologia dos poros superficiais.

Na Figura 6.22 são apresentadas micrografias da seção transversal polida das amostras processadas com temperaturas de sinterização de 1050 (a) e 1250 °C (b). Para a menor temperatura pode-se verificar a ocorrência de poros não arredondados e alguns contornos de partículas originais ainda definidos (Figura 6.22a). Na Figura 6.22(b) evidencia-se uma boa evolução da sinterização, caracterizada pelo arredondamento dos poros, não se distinguindo mais os contornos originais das partículas de pó de ferro.



(a)



(b)

Figura 6.21 - Aspecto do acabamento superficial das amostras sinterizadas nas temperaturas de: (a) 1050; e (b) 1250 °C.

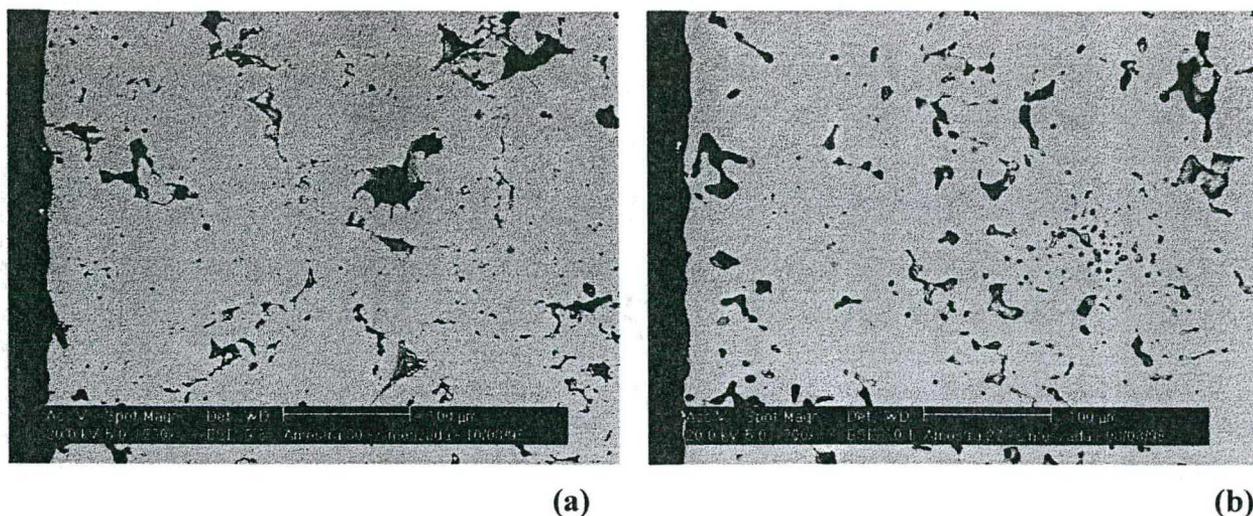


Figura 6.22 - Seção polida das amostras sinterizadas a: (a) 1050; e (b) 1250 °C.

6.3.4- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ESPAÇO RADIAL ENTRE-CÁTODOS (a)

As sinterizações foram realizadas por 120 minutos, a 1150 °C, com fluxo de 5 cm³/s, na mistura gasosa de 80% Ar + 20% H₂. Três valores distintos para o espaço-a foram adotados neste estudo: 3,2 mm, 5,8 mm e 9,2 mm (cátodo externo de aço ABNT 310). A pressão utilizada foi de 3 Torr. Procurou-se sinterizar compactados de ferro sem estearato de zinco. O procedimento, conforme previamente apresentado, constou do uso da resistência de carga em série, com $V_p = 565 \pm 4$ V na saída da fonte de potência. A evolução dos parâmetros e variáveis de tratamento ao longo do tempo para as três situações estudadas estão apresentadas no item 2.4, em anexo.

i) Evolução das variáveis de processamento

Na Figura 6.23 (tabela 2.4.1, em anexo) tem-se representada a evolução comparativa dos valores médios das variáveis de processamento em função do espaço-a, relativos aos 20 minutos finais no patamar de 1150 °C. Estes resultados confirmam um efeito de cátodo oco mais intenso ocorrendo para espaços-a menores, conforme esperado. Pode-se observar um t_{LIG} (ou V_m) menor para a condição de aquecimento $a = 3,2$ mm. Para manter a temperatura de sinterização em 1150 °C, nas demais condições, foi necessário utilizar t_{LIG} mais elevados, o que resulta no aumento dos valores da corrente do C.E.. Este comportamento é devido ao aumento da taxa de ionização da descarga com o t_{LIG} (ou a V_m efetivamente aplicada no processo). Deve-se ressaltar que os valores de corrente (e da densidade de corrente) obtidos junto ao C.C. foram bastante similares, para as três condições estudadas.

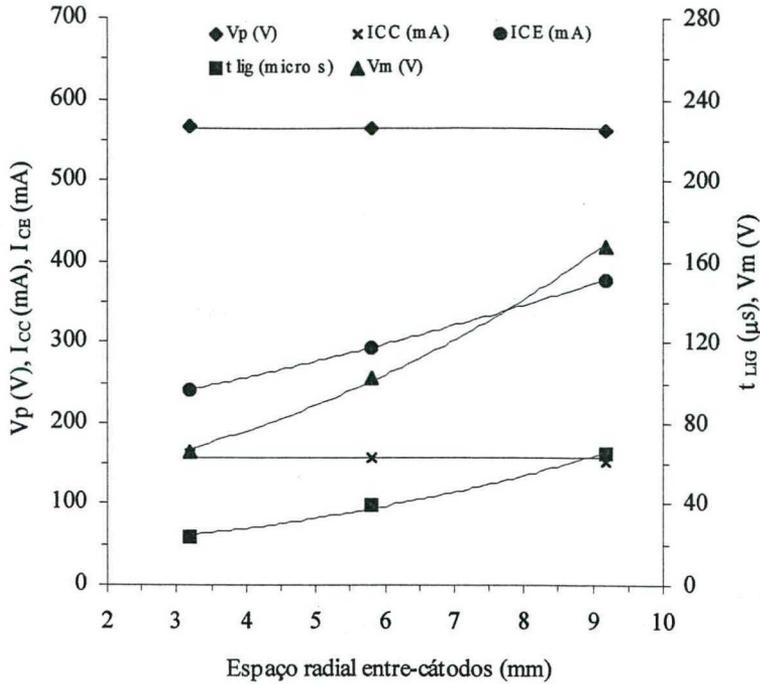


Figura 6.23 - Gráfico comparativo dos valores médios das variáveis de processamento em função do espaço a, relativos aos 20 minutos finais no patamar de sinterização.

ii) Influência do espaço radial entre-cátodos sobre a composição e o acabamento superficial de amostras de ferro sinterizadas em DECO

Na Figura 6.24 é apresentado o quadro geral dos resultados obtidos no estudo da influência do espaço-a sobre as características de amostras de ferro sinterizadas em DECO.

Pode-se observar na Figura 6.24(a) (tabela 3.1.4, em anexo) a evolução da concentração de Cr e Ni na superfície lateral das amostras. Na Figura 6.24(b) (tabela 3.2.4 e item 5.4, em anexo) é apresentada a evolução da quantidade aproximada de Cr e Ni depositada e difundida para dentro das amostras de ferro, representada pelas áreas sob as curvas dos perfis de concentração. A análise conjunta destes resultados permite afirmar que o parâmetro em estudo apresenta uma influência muito pequena no processo de enriquecimento superficial, uma vez que foram observadas quantidades de elementos de liga praticamente idênticas nas condições estudadas. As medidas da Figura 6.24(a) indicam uma leve tendência de aumento da concentração superficial de elementos de liga com o aumento do espaço-a. Isto provavelmente deve-se ao aumento da área lateral interna do C.E. utilizado para compor a condição $a = 9,2$ mm, a qual resulta numa maior oferta de átomos metálicos (Fe, Cr e Ni) na descarga. Associado a isso, tem-se um menor efeito de cátodo oco e conseqüentemente uma menor taxa de “sputtering”, em ambos os cátodos, apesar do t_{LIG} ser maior. Neste caso, pode-se esperar na

descarga elétrica uma relação de átomos Cr/Fe e Ni/Fe ligeiramente maior para o espaço $a = 9,2$ mm, em função da diminuição da quantidade de átomos de ferro arrancados no C.C..

A hipótese acima encontra forte apoio quando se analisam os resultados apresentados nas Figuras 6.24(c, d). Na Figura 6.24(c) (tabela 3.3.4, em anexo) tem-se representada a alteração da composição química das superfícies laterais externas e internas dos C.E., em função do espaço- a . Pode-se observar nas superfícies internas, uma redução significativa nas quantidades relativas de Cr e Ni bem como um aumento na quantidade de átomos de Ar, com a diminuição do espaço- a . A redução das quantidades relativas de Cr e Ni é atribuída à contaminação dos C.E. por meio de átomos de ferro que são arrancados do C.C. e que se depositam no C.E.. Na Figura 6.24(d) (tabela 4.4, em anexo) têm-se as medidas de perda de massa das amostras de ferro, para as três condições estudadas. Fica evidenciado o aumento da quantidade de átomos de ferro arrancados do C.C., com a diminuição do espaço- a , confirmando a hipótese em questão. Por outro lado, as composições das superfícies externas mantiveram-se praticamente inalteradas, como já observado nos estudos anteriores (Figura 6.24c).

A caracterização feita por MEV das superfícies das amostras sinterizadas com espaços $a = 3,2$, $5,8$ e $9,2$ mm é apresentada no item 6.4, em anexo. A título de comparação tem-se a caracterização da mesma região nas condições a verde e sinterizada, para o aumento de 200x. A análise das figuras confirma a tendência de redução significativa no volume dos poros superficiais para tempos longos de sinterização (120 minutos). Note-se que para a condição espaço $a = 3,2$ mm, tanto o "sputtering" como o transporte de matéria são bastante significativos, o que é evidenciado pela alteração do tamanho e morfologia do poro superficial detalhado.

A Figura 6.25 procura ilustrar o acabamento superficial das amostras sinterizadas com espaços $a = 3,2$ (a) e $a = 9,2$ mm (b). Os aspectos evidenciados com o aumento utilizado (de 100x) não indicam quaisquer diferenças significativas. Por outro lado, com um aumento maior pode-se constatar uma tendência de aumento da rugosidade superficial com a diminuição do espaço- a (comparar as figuras do item 6.4, em anexo), o que confirma os resultados da Figura 6.24(d), ou seja, o de uma maior perda de massa ocorrendo para espaços- a menores.

Este aspecto tende a ser importante, em termos práticos, principalmente quando do processamento de peças com geometrias diferentes da cilíndrica. Neste caso, para a pressão adotada de 3 Torr, poder-se-ia esperar graus de acabamentos diferenciados além da possibilidade de sobreaquecimento em posições diversas de uma mesma amostra. Quanto à composição superficial, um estudo detalhado específico seria recomendado. Para o caso de peças com geometria cilíndrica (situação em estudo), tais implicações exigem um rigor elevado em termos de posicionamento concêntrico entre os cátodos.

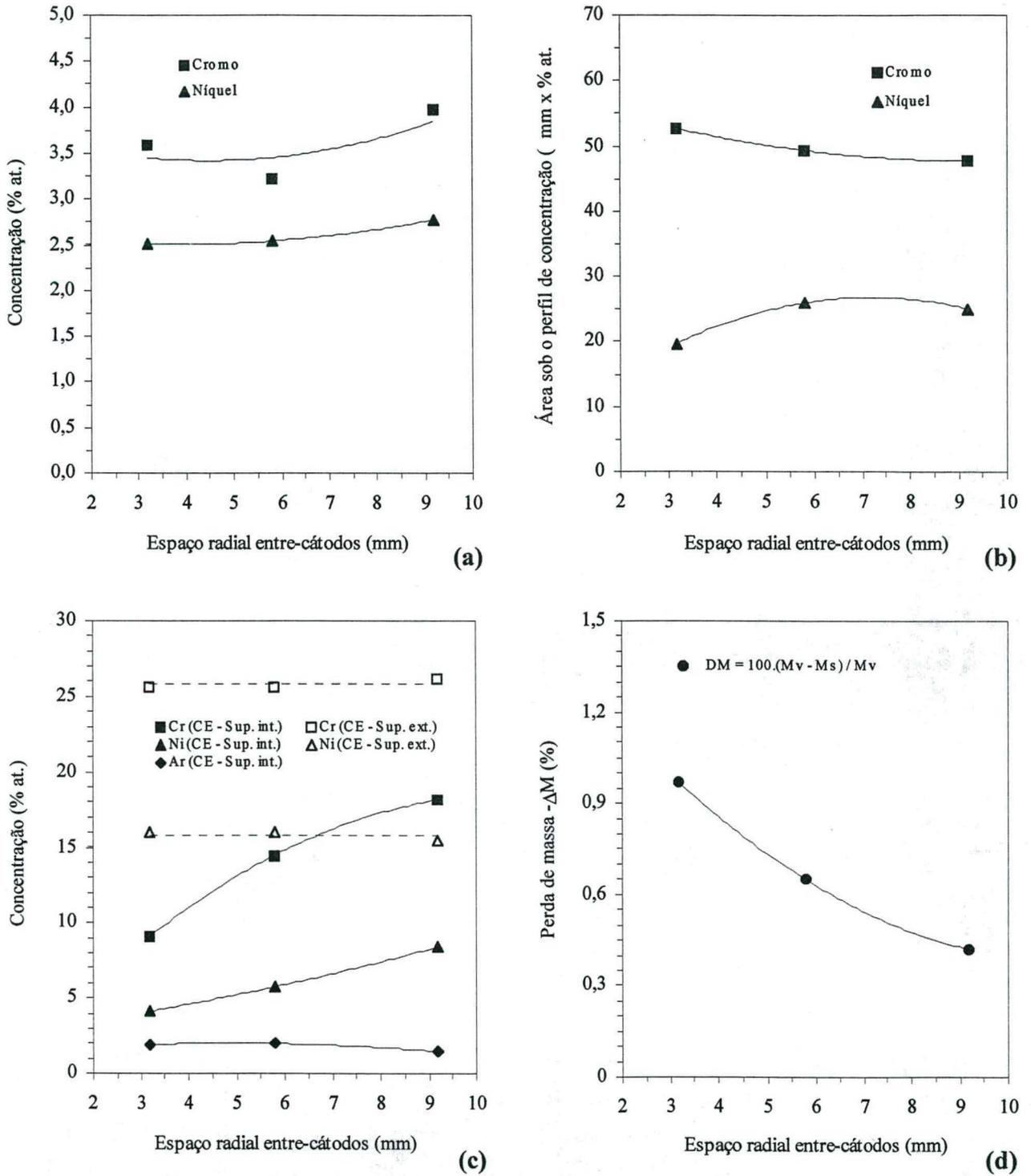


Figura 6.24 - Influência do espaço radial entre-cátodos sobre: (a) a concentração de Cr e Ni na superfície das amostras; (b) a área sob o perfil de concentração de Cr e Ni das amostras; (c) a alteração da composição das superfícies laterais externas e internas dos C.E.; (d) a perda de massa percentual (ΔM)

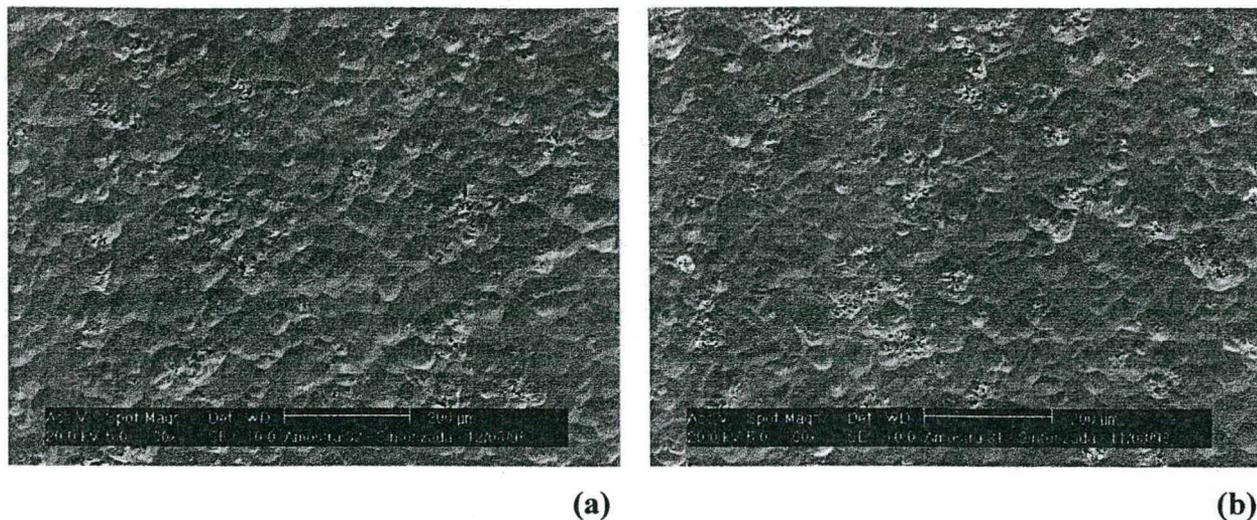


Figura 6.25 - Aspecto do acabamento superficial de amostras sinterizadas com diferentes espaços radiais entre-cátodos: (a) $a = 3,2$, e (b) $a = 9,2$ mm.

6.3.5 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE TRABALHO

As sinterizações foram realizadas por 60 minutos, a $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$, com fluxo de $5\text{ cm}^3/\text{s}$, na mistura gasosa de 80% Ar + 20% H_2 . Os parâmetros de processo foram $a = 5,8$ mm (cátodo externo de aço ABNT 310), para as pressões de 1, 1,5, 3, 6 e 9 Torr. Procurou-se sinterizar compactados de ferro sem estearato de zinco. O procedimento, conforme previamente apresentado, constou do uso da resistência de carga em série, com $V_p = 568 \pm 5$ V na saída da fonte de potência. A evolução dos parâmetros e variáveis de tratamento ao longo do tempo para as cinco situações estudadas estão apresentadas no item 2.5, em anexo.

i) Evolução das variáveis de processamento

Na Figura 6.26 (tabela 2.5.1, em anexo) tem-se representada a evolução comparativa dos valores médios das variáveis de processamento em função da pressão, relativos aos 20 minutos finais no patamar de $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os resultados apresentados na Figura 6.26 evidenciam a conhecida relação existente nas descargas elétricas entre o potencial da descarga e a pressão do gás de trabalho. Analisando a curva da V_m (ou do t_{LIG}) em função da pressão, pode-se observar a ocorrência de um ponto de mínimo que otimiza o efeito de ionização na descarga, para uma determinada temperatura no C.C..

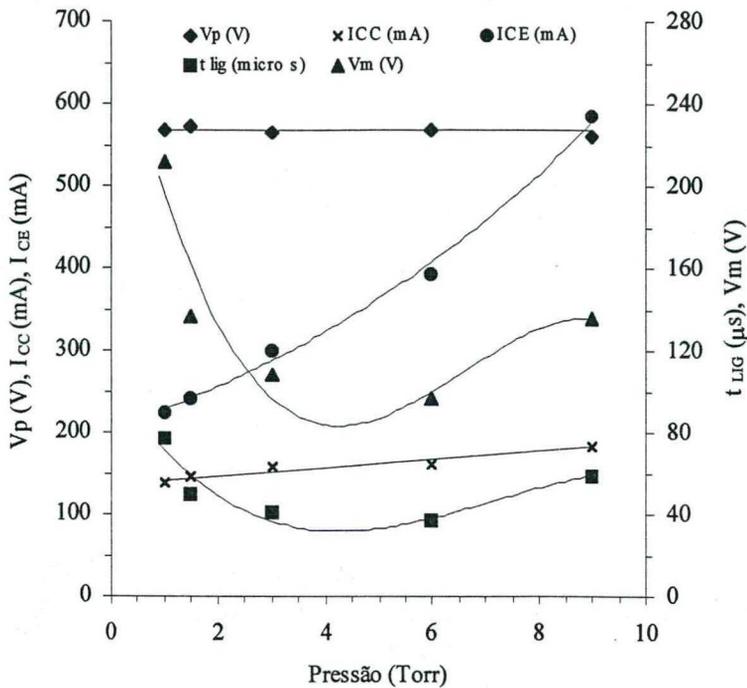


Figura 6.26 - Gráfico comparativo dos valores médios das variáveis de processamento em função da pressão, relativos aos 20 minutos finais no patamar de sinterização.

No caso da DECO, dois aspectos concorrem diretamente na obtenção de uma V_m mínima (ou t_{LIG} mínimo), em função da pressão do gás da descarga: o efeito de cátodo oco representado pelo produto $a.p$ e o efeito isolado da pressão (tal qual verificado nas descargas lineares). Voltando à Figura 3.6, fica evidenciado, para um espaço- a constante, que a pressão age no sentido de diminuir o efeito de cátodo oco (representado pela razão j/j_n). Por outro lado, conforme visto, o aumento da pressão resulta no incremento da densidade de átomos ou moléculas neutras e, deste modo, em uma tendência de aumento na ionização da descarga. Este último aspecto representa uma influência típica da pressão nas descargas lineares.

A explicação para o comportamento observado na curva $V_m \times p$ (ou $t_{LIG} \times p$) pode ser dividida em duas etapas:

- para pressões entre 1 e 4 Torr: nesta faixa de pressões, verifica-se que o aumento da densidade de íons, decorrente do aumento da pressão, sobrepõe-se à tendência de diminuição do efeito de cátodo oco (de acordo com os resultados da Figura 5.3b). Consequentemente a V_m (ou t_{LIG}) deve ser diminuída afim de manter a temperatura da amostra constante;
- para pressões entre 4,5 e 9 Torr: nesta faixa, a diminuição do efeito de cátodo oco torna-se bastante acentuada, sobretudo a 9 Torr, sobrepondo-se à tendência de aumento da ionização decorrente do aumento da pressão. Em função disso, verifica-se a necessidade de aumentar a V_m (ou do t_{LIG}) afim de manter a temperatura da amostra constante.

Deve-se frisar, por fim, que para uma tensão constante aplicada na bainha, um aumento significativo da pressão resulta na diminuição do livre percurso médio e no incremento do número de colisões entre as espécies, diminuindo-se sensivelmente a energia média dos elétrons. Neste sentido, seria necessário o aumento da V_m (ou do t_{LIG}) afim manter de forma adequada a ionização na região luminescente. Este último aspecto complementa a explicação do segundo caso considerado (para pressão entre 4,5 e 9 Torr).

Resultados semelhantes à estes (aspecto da curva $V \times p$) foram apresentados por Simon, Michel et alli [100], a partir do estudo de descargas cilíndricas com diâmetro interno do cátodo de 7 mm.

Considerando-se ainda a Figura 6.26, em termos de corrente, fica evidenciado um crescimento significativo para a I_{CE} com o aumento da pressão. Deve-se ressaltar que a superfície lateral externa do C.E. não foi isolada eletricamente. Portanto o valor da I_T está influenciado pela parcela de corrente resultante da descarga linear que envolve todo o sistema de cátodos. Com relação à I_{CC} , verifica-se uma tendência de leve crescimento com a pressão do gás da descarga.

ii) Influência da pressão de trabalho sobre a composição e o acabamento superficial de amostras de ferro sinterizadas em DECO

Na Figura 6.27 é apresentado o quadro geral dos resultados obtidos no estudo da influência da pressão sobre as características de amostras de ferro sinterizadas em DECO.

Pode-se observar na Figura 6.27(a) (tabela 3.1.5, em anexo) a evolução da concentração de Cr e Ni na superfície lateral das amostras. Na Figura 6.27(b) (tabela 3.2.5 e item 5.5, em anexo) é apresentada a evolução da quantidade aproximada de Cr e Ni depositada e difundida para dentro das amostras de ferro, representada pelas áreas sob as curvas dos perfis de concentração. A análise conjunta destes resultados permite evidenciar uma tendência de diminuição na concentração superficial de elementos de liga com o aumento da pressão do gás de trabalho. Este resultado parece ser bastante aceitável, uma vez que com o aumento da pressão,

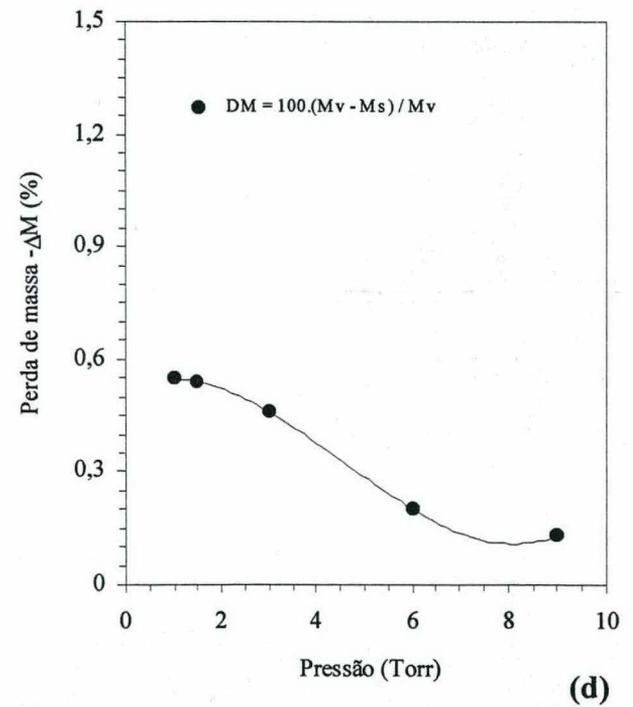
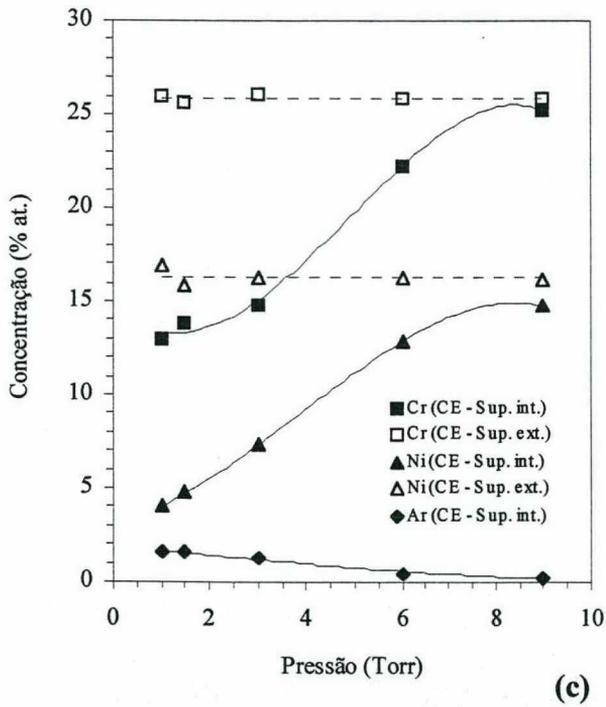
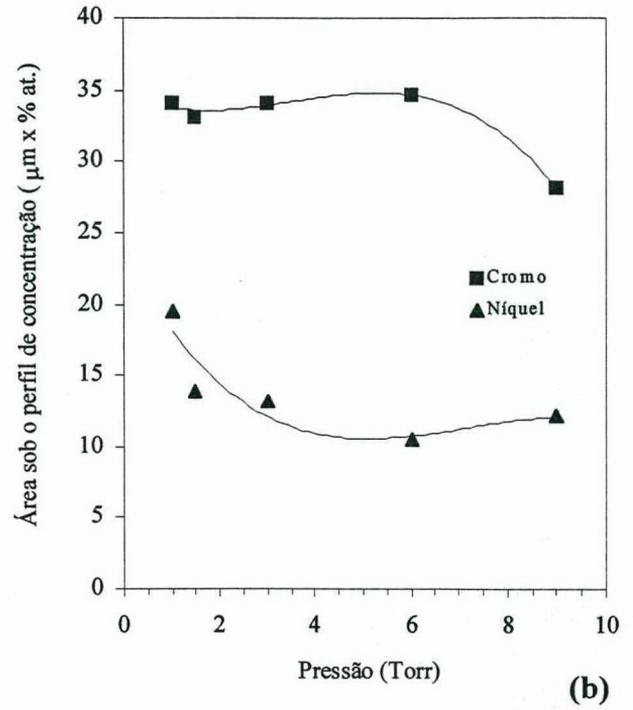
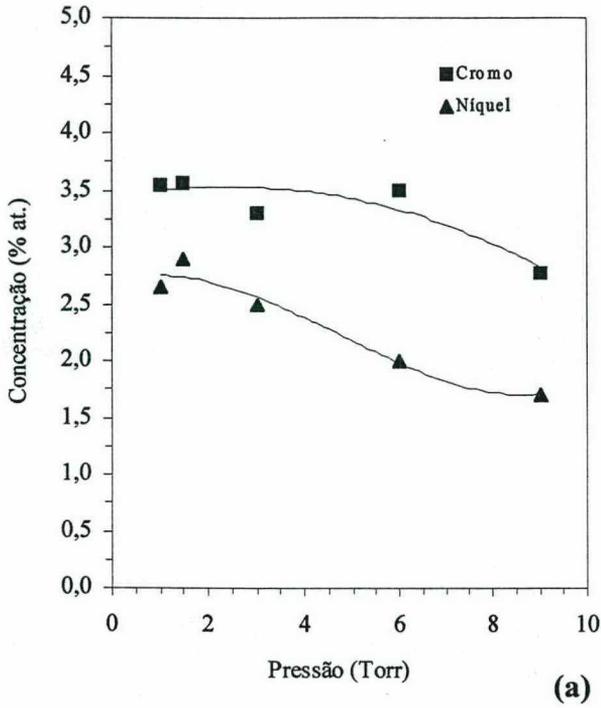


Figura 6.27 - Influência da pressão de trabalho sobre: (a) a concentração de Cr e Ni na superfície das amostras; (b) a área sob o perfil de concentração de Cr e Ni das amostras; (c) a alteração da composição das superfícies laterais externas e internas dos C.E.; e (d) a perda de massa percentual (ΔM) das amostras de ferro.

o efeito de retrodifusão, decorrente da maior densidade de espécies no plasma, torna-se mais efetivo. Com a diminuição do livre percurso médio entre colisões, aumenta-se a seção de choque entre os átomos metálicos arrancados dos cátodos e as espécies gasosas circundantes, elevando em muito a probabilidade de recondensação na superfície de origem.

A hipótese explicativa acima apresentada é confirmada ao se analisar os resultados das Figuras 6.27(c, d). Na Figura 6.27(c) (tabela 3.3.5, em anexo) tem-se representada a alteração da composição química das superfícies laterais externas e internas dos C.E., em função da pressão. Pode-se observar nas superfícies internas que, com o aumento da pressão, alterações cada vez menores são verificadas nas quantidades tanto de Cr como de Ni, quando comparadas com a composição inicial dos C.E..

Evidencia-se, para o C.E. processado com a condição de 9 Torr, praticamente a manutenção da composição original de sua superfície interna, indicando claramente o efeito de retrodifusão de átomos de ferro arrancados do C.C.. Com o uso de pressões menores o efeito de retrodifusão é cada vez menos significativo, implicando em modificações de composições relativas cada vez maiores, pela contaminação por átomos de ferro provenientes do C.C..

A menor quantidade de átomos de Ar verificada nas superfícies internas processadas com pressões mais elevadas pode estar relacionada a dois aspectos distintos. Em primeiro, a um bombardeamento menos energético pelas espécies incidentes. Em segundo, ao aumento da temperatura do C.E., conforme já discutido, que aumenta a mobilidade atômica e a difusão superficial. É importante ressaltar que nenhuma das amostras de ferro sinterizadas em DECO, neste trabalho, apresentou qualquer contaminação por átomos de Ar. Por fim, as composições das superfícies externas mantiveram-se praticamente inalteradas, como já observado nos estudos anteriores (Figura 6.27c).

Na Figura 6.27(d) (tabela 4.5, em anexo) têm-se as medidas de perda de massa das amostras de ferro, para as cinco condições estudadas. Fica evidenciada a diminuição da quantidade de átomos de ferro arrancados do C.C., com o aumento da pressão do gás da descarga, confirmando a hipótese baseada no aumento do efeito de retrodifusão.

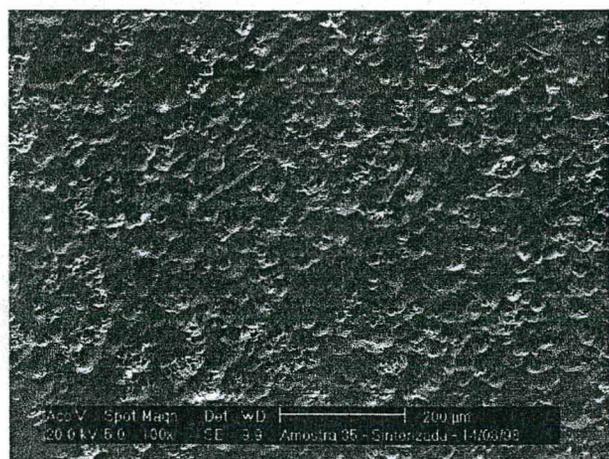
Os resultados obtidos no estudo da pressão confirmam o processo de difusão na fase gasosa regendo o mecanismo pelo qual os átomos metálicos de Cr, Ni e Fe são transportados ao longo da descarga e depositados nos materiais dos cátodos. Esta afirmação é fundamentada nos resultados das Figuras 6.27(a, b) que indicam pequenas diferenças nas quantidades de elementos de liga adicionados nas amostras de ferro, mesmo variando-se a pressão de aproximadamente 1 ordem de grandeza, dentro da faixa estudada.

A caracterização feita por MEV das superfícies das amostras sinterizadas com as pressões de 1, 3, 6 e 9 Torr é apresentada no item 6.5, em anexo. A título de comparação tem-se a caracterização da mesma região nas condições a verde e sinterizada, para o aumento de 200x. A análise das figuras evidencia uma tendência de redução significativa no volume dos poros superficiais quando do uso de pressões mais baixas (inferiores a 3 Torr). Para estas condições o “sputtering” tende a ser mais rigoroso resultando em um transporte de matéria mais efetivo. Pode-se observar um arrancamento preferencial de átomos junto às bordas dos poros superficiais, o que leva à formação de chanfros suaves. É possível que uma parte dos átomos arrancados destas regiões seja transportada para posições adjacentes interiores do poro, o que explicaria a redução do tamanho ou volume de poros superficiais. Em contrapartida, com o uso de pressões elevadas (acima de 6 Torr) não se verificou uma redução efetiva do tamanho dos poros. É possível que o efeito de retrodifusão, evidenciado para tais condições, diminua a eficácia do transporte de átomos metálicos junto aos poros.

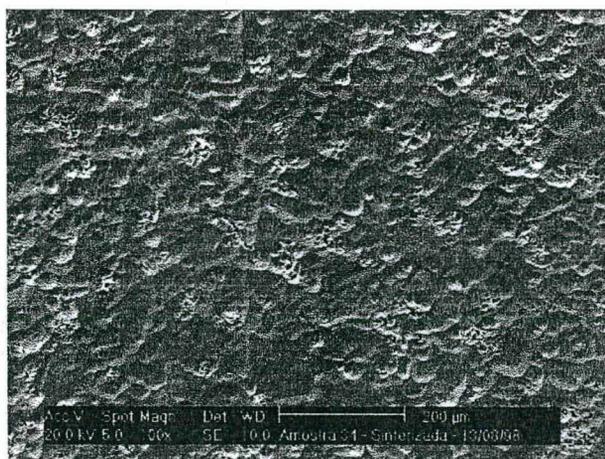
A Figura 6.28 procura ilustrar, de forma comparativa, o acabamento superficial de amostras sinterizadas com pressões de 1, 1,5, 3, 6 e 9 Torr em relação a uma amostra a verde. Observa-se que quanto maior a pressão do gás da descarga melhor é o acabamento superficial obtido na amostra de ferro. Para a amostra processada com a pressão de 9 Torr (Figura 6.28e) verificou-se uma pequena modificação na morfologia do relevo superficial, mantendo-se praticamente o acabamento obtido na matriz de compactação (Figura 6.28f). É importante lembrar que na metalurgia do pó convencional a qualidade superficial dos componentes sinterizados é uma das principais vantagens da citada técnica e depende quase que exclusivamente do grau de acabamento das superfícies da matriz e dos punções. No processo em estudo, a interação plasma-superfície torna-se uma variável adicional no controle de qualidade das superfícies expostas à descarga elétrica. Torna-se imprescindível neste caso o processamento sob condições que não alterem as condições de acabamento iniciais do compactado a ser sinterizado. Deve-se ressaltar também que um acabamento de qualidade é fundamental em componentes especificados para condições de trabalhos severos, onde a resistência ao desgaste é a principal propriedade do material.

As considerações acima evidenciam a importância dos resultados obtidos no estudo da pressão de trabalho. As micrografias da Figura 6.28 confirmam também os resultados da Figura 6.27(d), ou seja, o de uma menor perda de massa ocorrendo para pressões mais elevadas.

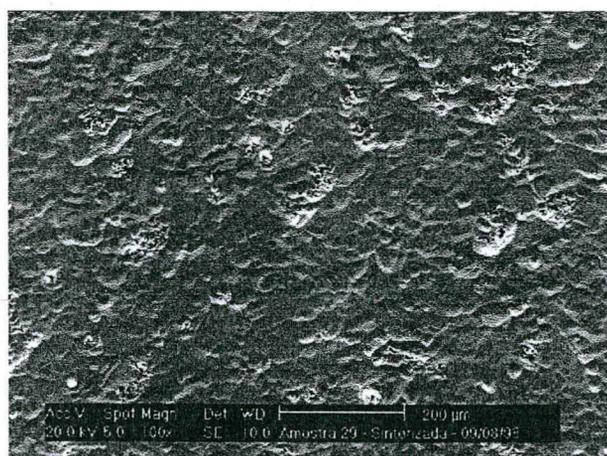
Um outro aspecto que não foi ainda discutido diz respeito ao efeito de cátodo oco no acabamento superficial da amostra sinterizada. Baseando-se nos resultados da Figura 5.3, pode-se constatar que para a faixa de pressão de 1 a 3 Torr, onde o efeito de cátodo oco é



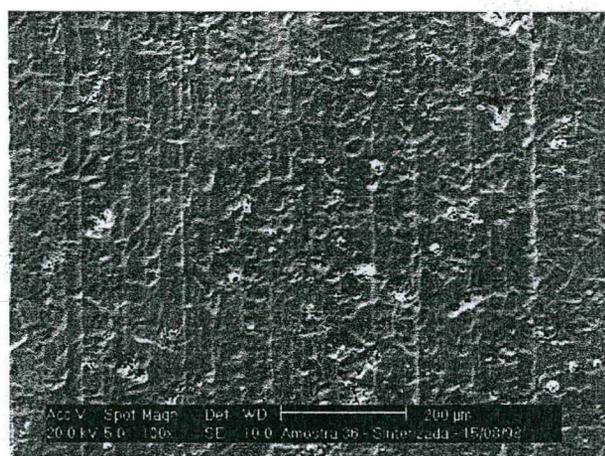
(a)



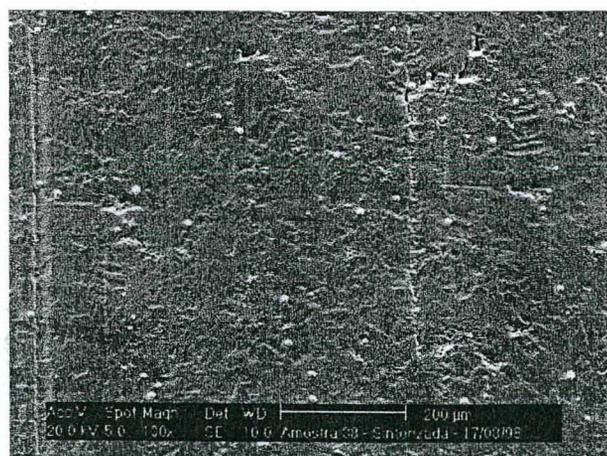
(b)



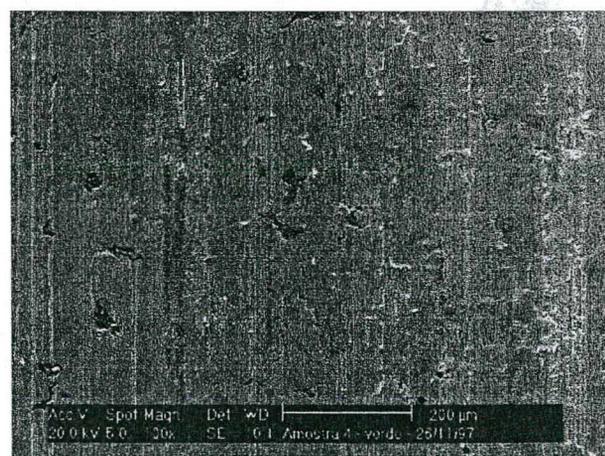
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 6.28 - Aspecto do acabamento superficial de amostras sinterizadas com pressões de: (a) 1; (b) 1,5 ; (c) 3; (d) 6; e (e) 9 Torr. A micrografia (f) corresponde ao aspecto da superfície de uma amostra a verde.

predominante, o mecanismo de “sputtering” tende a ser muito rigoroso. Para pressões mais elevadas (acima de 6 Torr), onde o efeito de cátodo oco é reduzido, a intensidade do bombardeamento pelas espécies do plasma tende a ser suavizado. Conforme visto, este comportamento é provavelmente fruto da tendência de separação das regiões luminescentes dos cátodos com o aumento da pressão do gás da descarga. As superfícies dos cátodos expostas inicialmente à DECO, para pressões baixas, passariam a interagir com suas respectivas regiões luminescentes independentes, quando do aumento da pressão. Pode-se neste caso supor que para a condição $p = 9$ Torr, a superfície do C.C. foi submetida a um bombardeamento semelhante àquele verificado em descargas luminescentes lineares. As micrografias apresentadas na Figura 6.28 confirmam, por fim, os resultados evidenciados no estudo de aquecimento, quando da discussão dos dados apresentados na Figura 5.3b.

6.3.6 - CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ÓTICA

A caracterização por microscopia ótica foi realizada com o objetivo de comparar o tamanho de grão dos materiais sinterizados em DECO e pela técnica convencional. A amostra processada em DECO foi sinterizada a $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 60 min, com espaço $a = 5,8$ mm, pressão de 3 Torr, fluxo de $5\text{ cm}^3/\text{s}$ e C.E. de aço ABNT 310. A amostra processada de modo convencional foi sinterizada nas mesmas condições de temperatura e tempo, em forno resistivo, dentro de um tubo de alumina. A atmosfera consistiu de um fluxo de H_2 pré-purificado a uma pressão ligeiramente superior a 760 Torr (1 atm), de acordo com procedimento detalhado em [9].

Na Figura 6.29 são apresentadas micrografias obtidas através da análise metalográfica da amostra de ferro sinterizada em DECO (a) e da amostra de ferro sinterizada convencionalmente (b). Pode-se constatar um crescimento de grão abusivo na amostra processada em DECO. Este comportamento pode estar relacionado à ativação dos mecanismos de sinterização quando do uso da técnica de sinterização por plasma [12]. Comparativamente ao processo convencional, foi observado em [12] um arredondamento mais efetivo dos poros quando da sinterização de amostras de ferro por plasma. Na tentativa de explicar este resultado, os autores sugerem um possível mecanismo adicional de transporte de matéria incrementando a difusão junto à região de contato entre as partículas de pó do compactado (“necks”). Tal mecanismo é atribuído à propagação de fônons ao longo do material, sendo estes produzidos por transferência de momento quando do bombardeamento da amostra pelas espécies do plasma. No referido trabalho não é feita qualquer menção sobre tamanho de grão médio dos materiais

sinterizados pelas duas técnicas. Todavia, a hipótese apresentada em [12] pode ser válida também na tentativa de explicar o efeito de crescimento de grão verificado na Figura 6.29(a).

A compreensão deste efeito é um pouco mais complicada, sendo necessário considerar os possíveis eventos metalúrgicos que levariam à obtenção de um crescimento de grão excessivo.

Centrando a atenção apenas na questão metalúrgica, dois estudos podem auxiliar no melhor entendimento do efeito de crescimento de grão. Estes estudos, complementares entre si, fundamentam-se no mecanismo de difusão em contornos de grão [145] e no desaparecimento de contornos de grão durante a sinterização [146].

A teoria formulada neste último trabalho ([146]), com o modelo de duas esferas em contato, demonstra a possibilidade de desaparecimento de contornos de grão através de dois modos distintos. Inicialmente, cada contato entre partícula resulta em um contorno de grão, em função da orientação aleatória do reticulado cristalino de cada partícula. Tal configuração corresponde a um local (a região de contato) de mínima energia livre, dado que o contorno de grão posiciona-se em uma região cuja área é mínima. Nesta condição, no início da sinterização, o contorno está ancorado não podendo se mover. O ancoramento deixa de existir quando o contato (“neck”) e conseqüentemente o respectivo contorno de grão crescem para um tamanho igual ao do diâmetro da esfera menor, com a evolução da sinterização. Neste ponto, onde o tamanho do contorno de grão coincide com o diâmetro da esfera menor, a área de contorno torna-se máxima e o sistema tende a minimizar este excesso de energia. Como resultado direto, tem-se o desancoramento do contorno de grão. O contorno fica livre para se mover e a força motora para a sua movimentação ao longo do reticulado cristalino passa a ser a redução na área de contorno de grão [146]. A evolução da sinterização continuará até que o contorno de grão desapareça no vazio adjacente à partícula menor ou até que o referido contorno encontre e se coalesça com um outro contorno de grão.

Considerando os resultados da Figura 6.29, pode ser que a hipótese baseada na propagação de fônons [12] incremente o mecanismo de desaparecimento de contornos de grão [146], pela simples ativação dos mecanismos de difusão superficial, intercristalina (em contornos de grão) e transcristalina. Estas colocações de certa forma auxiliariam na melhor compreensão dos efeitos evidenciados quando da comparação dos tamanhos de grão médio obtidos nas duas condições estudadas e no crescimento de grão abusivo verificado na amostra sinterizada em DECO. Fica a sugestão, como tema para trabalhos futuros, o desenvolvimento de um estudo visando o melhor entendimento de tais efeitos.

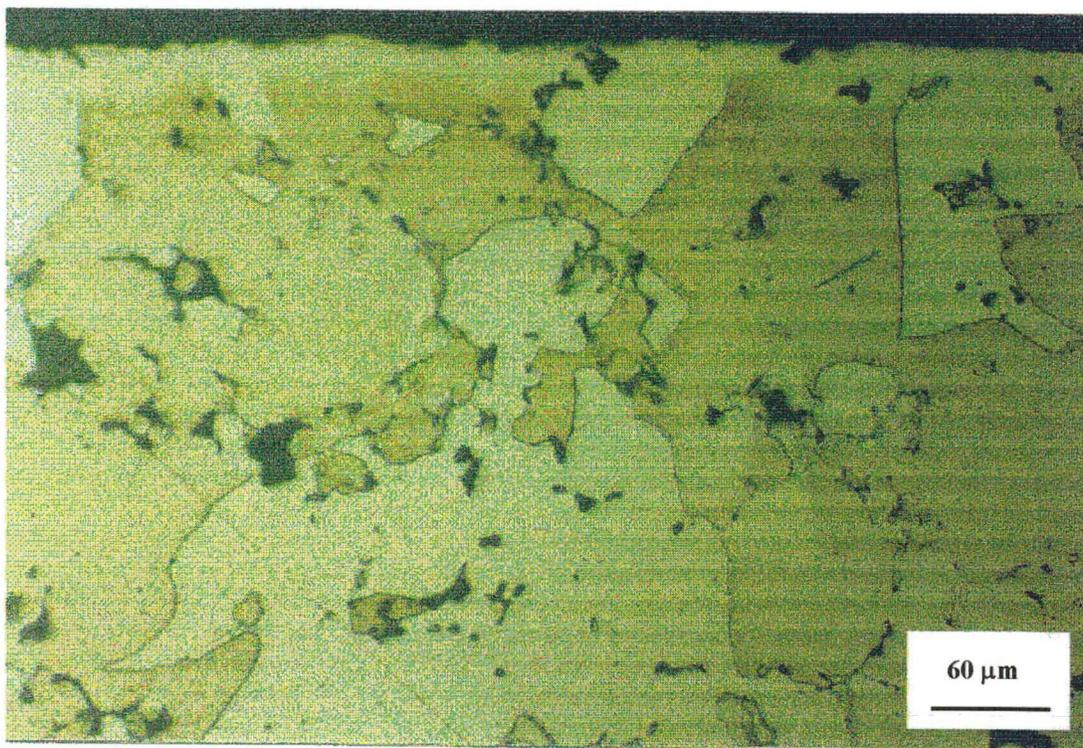
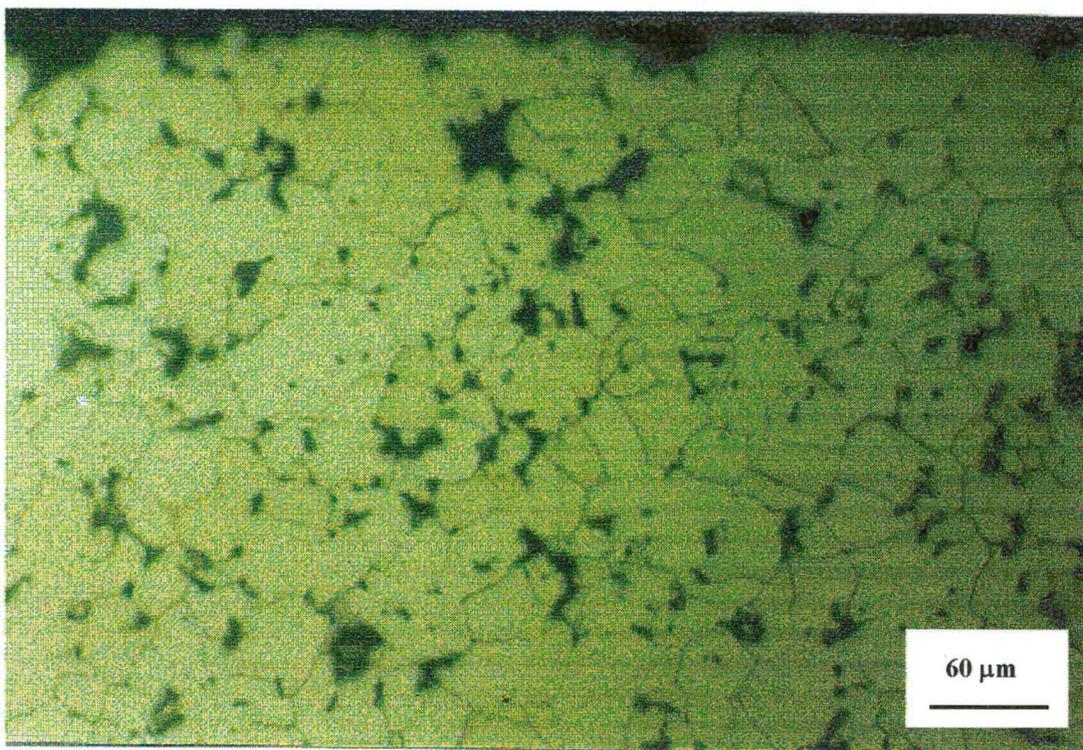
**(a)****(b)**

Figura 6.29 - Micrografias da seção transversal da amostra de ferro sinterizada: **(a)** em DECO; e **(b)** da amostra sinterizada convencionalmente. Ataque químico: Nital-2%.

6.3.7 - PROCEDIMENTO ALTERNATIVO: DEPOSIÇÃO + SINTERIZAÇÃO

Este estudo foi realizado com o objetivo de verificar a influência de um tratamento de deposição na quantidade final de elementos de liga depositada e difundida na amostra de ferro. Para tanto o procedimento foi dividido em duas etapas distintas: uma etapa de deposição e outra de sinterização.

i) Evolução dos parâmetros de processamento

Antecedendo à sinterização da amostra, foi primeiramente realizado um tratamento de deposição de átomos metálicos arrancados do C.E. (de aço ABNT 310). Neste caso, o C.C. foi desconectado do negativo e aterrado junto ao positivo da fonte de potência (passando a atuar como ânodo). A ligação elétrica do C.E. não foi alterada, permanecendo o mesmo conectado ao negativo da fonte. O tratamento de deposição foi realizado durante 60 minutos, para uma temperatura da amostra de 850 °C, pressão de 3 Torr e fluxo de 5 cm³/s. A V_p na saída da fonte de potência foi ajustada em 715 ± 5 V, com resistência de carga em série a 50 Ω. O aquecimento da amostra à temperatura de 850 °C foi realizado com a resistência de carga ajustada a 100 Ω, com permanência de 10 minutos à temperatura de 450 °C.

O controle de temperatura da amostra foi realizado de forma indireta, regulando-se o t_{LIG} e, deste modo, o calor irradiado do C.E.. A pressão de 3 Torr foi adotada com o objetivo de diminuir o efeito de retrodifusão. Na tentativa de evitar a formação de eventuais óxidos na superfície da amostra durante a deposição, por desestabilização térmica, especificou-se a maior temperatura possível (no caso, 850 °C). A elevada V_p adotada procurou garantir uma maior eficiência de “sputtering”. Como não se tinha o controle de temperatura do C.E., foi estipulado um limite máximo de corrente no sentido de eliminar qualquer possibilidade de fusão do referido cátodo. Este limite foi baseado nas condições de maior rigor experimental verificadas para o estudo com a condição p = 9 Torr (I_{CE} = 650 mA).

Na Figura 6.30(a) tem-se representada a evolução dos parâmetros e variáveis de processo obtidas ao longo de uma experiência de deposição.

A escolha dos parâmetros para a realização da etapa de sinterização em DECO foi baseada nos resultados obtidos do estudo da influência da pressão (item 6.3.5). Procurou-se, aqui, repetir todas as condições adotadas no experimento da amostra sinterizada com p = 9 Torr.

Na Figura 6.30(b) tem-se representada a evolução dos parâmetros e variáveis de

processo obtidas ao longo de uma experiência completa de deposição e sinterização. Neste caso, procurou-se garantir a continuidade da experiência, evitando-se a abertura do reator entre as duas etapas distintas.

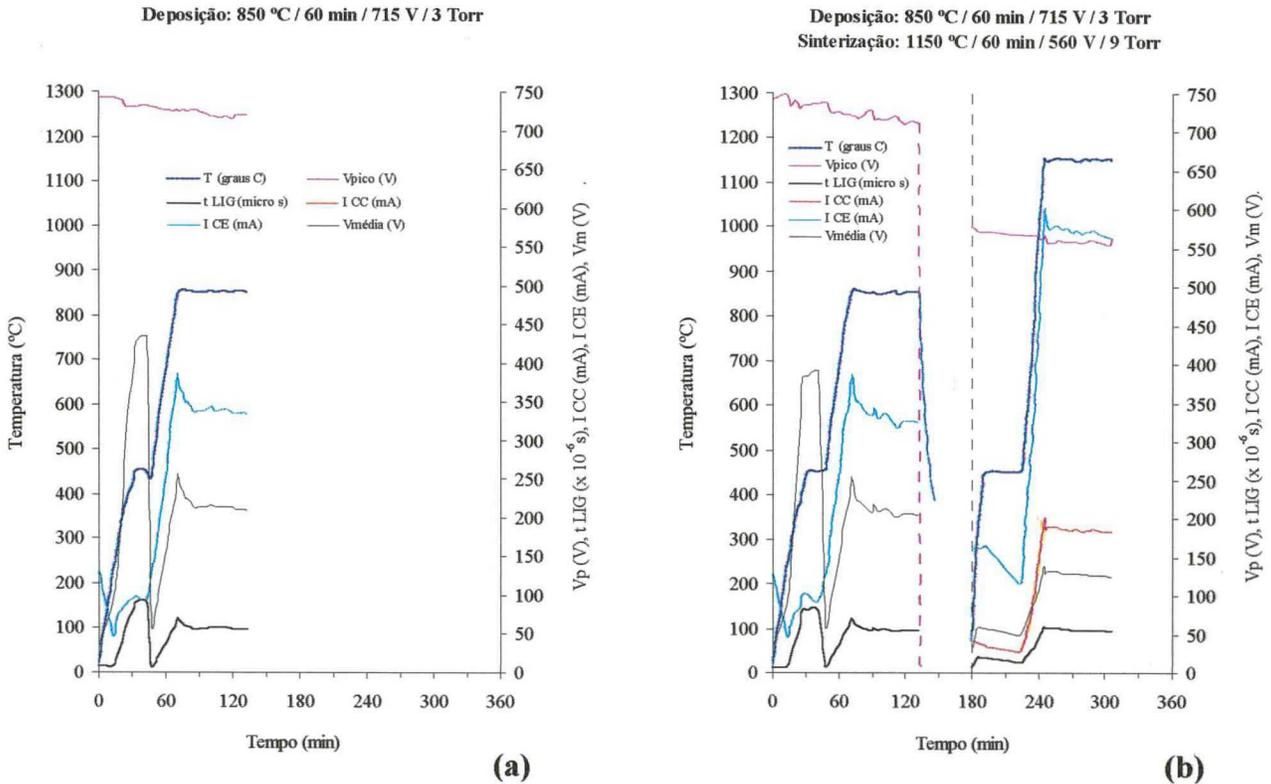


Figura 6.30 - Evolução dos parâmetros e variáveis de processo obtidas ao longo de uma experiência: (a) de deposição; e (b) completa de deposição e sinterização.

ii) Caracterização das amostras processadas

Na Figura 6.31 são apresentados os espectros de análise e as respectivas tabelas de composição química média da superfície lateral das amostras de ferro, processadas de acordo com as condições apresentadas na Figura 6.30.

Para a amostra submetida apenas ao tratamento de deposição a 850 °C (Figura 6.31a) fica evidenciada na superfície uma deposição significativa de Cr e Ni, da ordem de 15,5% e 16,2%, em átomos, respectivamente. A presença de traços de oxigênio, na camada depositada, deve-se provavelmente à menor temperatura do C.C., quando comparada com a temperatura do C.E.. Além da estabilidade de fases óxidas aumentar com a diminuição da temperatura, impurezas tendem a se condensar junto às paredes mais frias e, devido a ausência de bombardeamento no C.C., não ocorre a remoção das mesmas pelo efeito de “sputtering”.

Por outro lado, o espectro da superfície da amostra sinterizada após a etapa de deposição prévia em DECO (Figura 6.31b) evidencia uma diminuição na quantidade de átomos de Cr e Ni para $6,45 \pm 0,30\%$ e $6,85 \pm 0,30\%$, respectivamente. Esta diminuição pode ser explicada pela difusão dos átomos de Cr e Ni para o interior do material, que efetivamente ocorre na temperatura de sinterização de $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Como durante a etapa de sinterização a amostra passa a ser bombardeada pelas espécies do plasma, pode-se esperar também uma certa perda de átomos de elementos de liga para a descarga elétrica, devido ao efeito de “sputtering”.

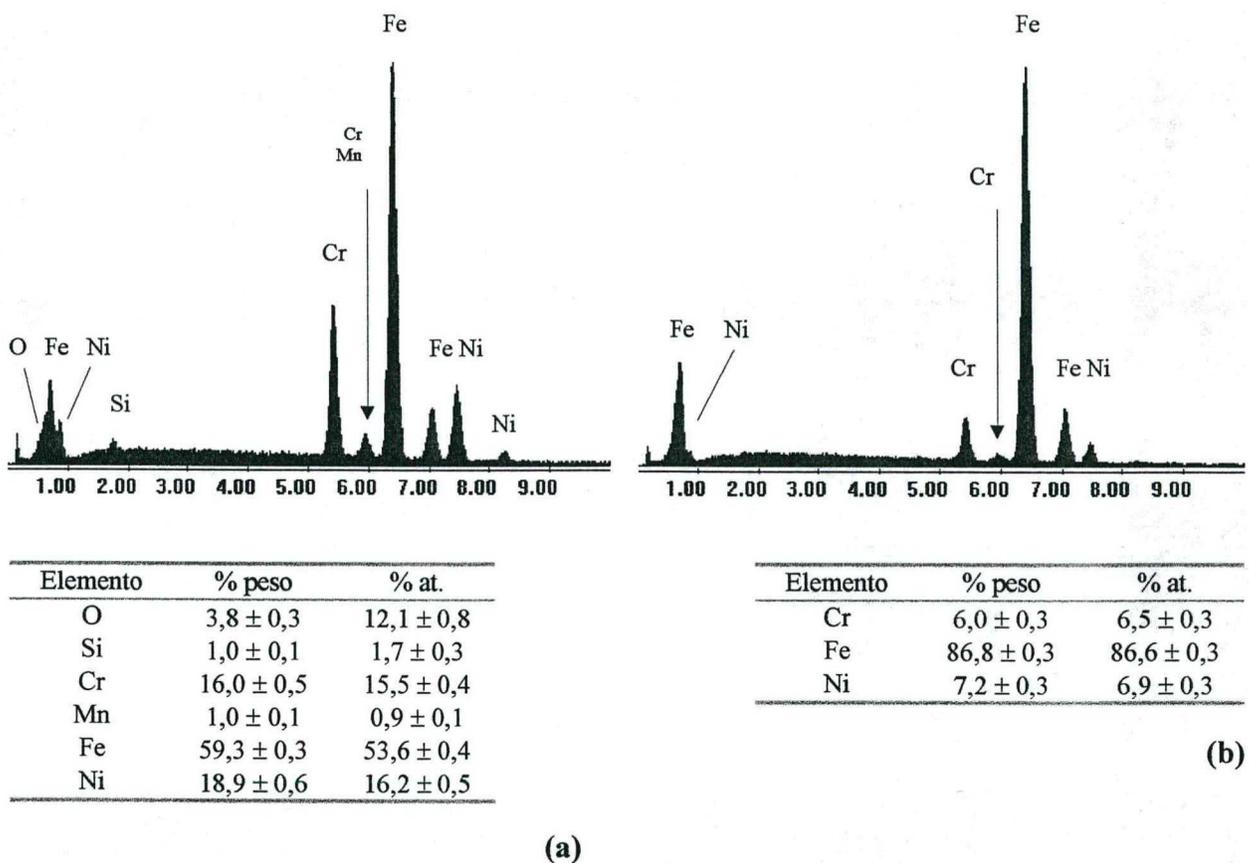


Figura 6.31 - Espectros de análise química da superfície lateral da amostra: (a) obtida na experiência de deposição e (b) obtida na experiência completa de deposição e sinterização.

Os resultados da Figura 6.31(b) indicam que a quantidade de elementos de liga que se deposita na superfície de uma amostra sinterizada em DECO pode ser otimizada através da modificação do tratamento a que a mesma é submetida. Comparando-se com os resultados dos estudos anteriores, a quantidade de elementos de liga observada na superfície da amostra sinterizada praticamente dobrou.

O perfil de concentração apresentado na Figura 6.32(a), por sua vez, evidencia a

influência direta que o gradiente de concentração tem na profundidade de difusão de um elemento de liga. O maior enriquecimento superficial obtido com a etapa de deposição permite a formação de gradientes de concentração de Cr e Ni mais elevados, junto à superfície da amostra, resultando em profundidades de difusão maiores quando da etapa de sinterização. Este resultado está de acordo com os princípios da difusão, respeitando o que prevê a 2ª Lei de Fick. A título de comparação é apresentado na Figura 6.32(b) o perfil obtido para a amostra processada com $p = 9$ Torr, quando do estudo da influência da pressão do gás da descarga (item 5.5, em anexo).

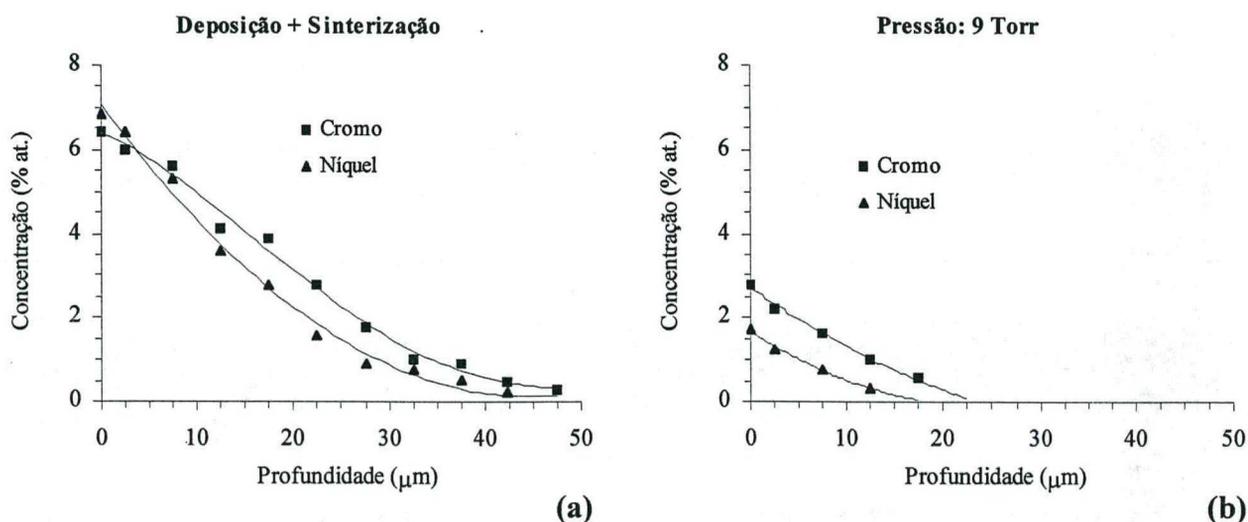


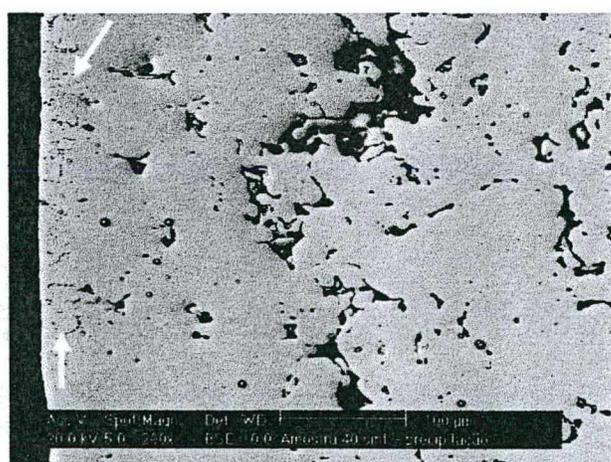
Figura 6.32 - Perfis de concentração de Cr e Ni da amostra: (a) processada com as etapas de deposição e sinterização; e (b) sinterizada com $p = 9$ Torr, sem a etapa de deposição.

iii) Considerações sobre a presença de óxidos nas amostras sinterizadas após a etapa de deposição

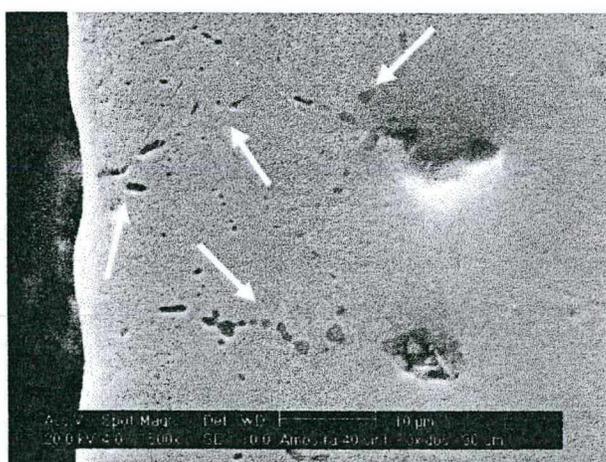
Na Figura 6.33 são apresentadas duas micrografias da seção transversal polida da amostra processada de acordo com as condições apresentadas na Figura 6.30(b). Pode-se observar na Figura 6.33(a), junto à superfície lateral da amostra, uma rede interligada de partículas de segunda fase (indicada com setas). A ocorrência desta segunda fase fica melhor caracterizada com o detalhamento da região superficial com um aumento maior (Figura 6.33b). A análise química pontual destas partículas permitiu confirmar a presença de óxidos complexos de Cr e Fe, precipitados ao longo da camada de difusão (Figura 6.33c).

A presença da fase óxida no material provavelmente deve-se à etapa de deposição prévia, conforme já discutido (item ii). A possibilidade de contaminação por oxigênio decorrente de algum vazamento no sistema pode ser seguramente descartada, uma vez que foi observada a

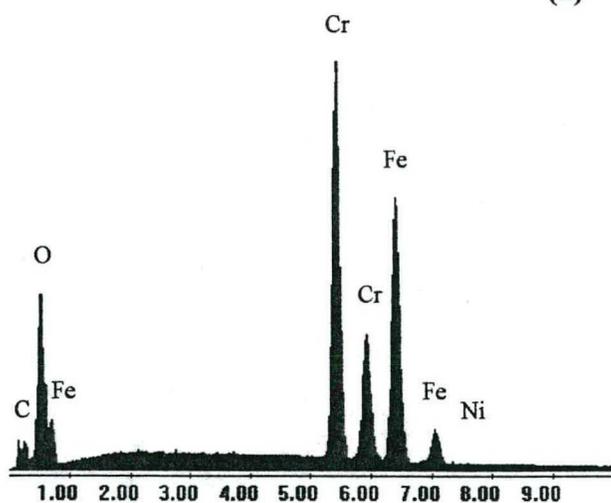
repetibilidade dos parâmetros e variáveis da descarga elétrica, além da não contaminação do cátodo externo. Na Tabela 6.3 é apresentada, a título de comparação, a evolução dos parâmetros da descarga relativos aos 20 minutos finais no patamar de sinterização, para amostra processada com as etapas de deposição e sinterização e para a amostra sinterizada com $p = 9$ Torr, sem a etapa de deposição. Estes resultados garantem que as partículas óxidas observadas no material sinterizado são decorrentes do processo modificado a que o mesmo foi submetido.



(a)



(b)



Elemento	% peso	% at.
O	16,1	39,2
Cr	40,8	30,7
Fe	42,5	29,7
Ni	0,6	0,4
Total	100	100

(c)

Figura 6.33 - Micrografias da seção transversal polida da amostra processada de acordo com as condições apresentadas na Figura 6.30(b) com aumentos de: (a) 200x; (b) 1500x; e (c) análise química pontual da fase precipitada junto à superfície lateral da amostra.

Objetivando a eliminação da precipitação de óxidos, uma possível solução seria manter o C.C. ligado ao negativo da fonte de potência, porém com um potencial significativamente menor que o aplicado no C.E.. Tal procedimento poderia resultar em uma DECO de menor

intensidade, considerando o bombardeamento do C.C., resultando numa deposição e limpeza efetiva da superfície do mesmo. Neste caso, seria necessário utilizar uma segunda resistência de carga posicionada em série entre os dois cátodos (C.E. e C.C.), o que levaria à redução do potencial aplicado junto ao C.C.. Este procedimento evitaria o uso de uma segunda fonte de potência e todo um estudo na busca de um casamento de impedâncias entre as duas fontes utilizadas. Fica como sugestão para trabalhos futuros.

Tabela 6.3 - Evolução dos parâmetros da descarga relativos aos 20 minutos finais no patamar de sinterização, para amostra processada com as etapas de deposição e sinterização e para a amostra sinterizada com $p = 9$ Torr, sem a etapa de deposição.

CONDIÇÃO	T (°C)	V _p (V)	t LIG (μs)	V _m (V)	I _{CC} (mA)	I _{CE} (mA)	I _T (mA)
Deposição + Sinterização	1151 / 1,0	560 / 3,5	55 / 1,0	126 / 1,5	184 / 1,5	567 / 4,5	752 / 6,0
Sinterização a 9 Torr	1150 / 3,0	560 / 0,5	59 / 1,0	136 / 0,5	184 / 2,0	586 / 5,5	770 / 6,0

iv) Aspecto das superfícies das amostras processadas

Na Figura 6.34 são apresentadas duas micrografias que ilustram o aspecto superficial da amostra submetida à etapa de deposição. A região demarcada da Figura 6.34(a) está ampliada na Figura 6.34(b). É interessante notar a formação de partículas micrométricas como produto da deposição de átomos metálicos arrancados do C.E..

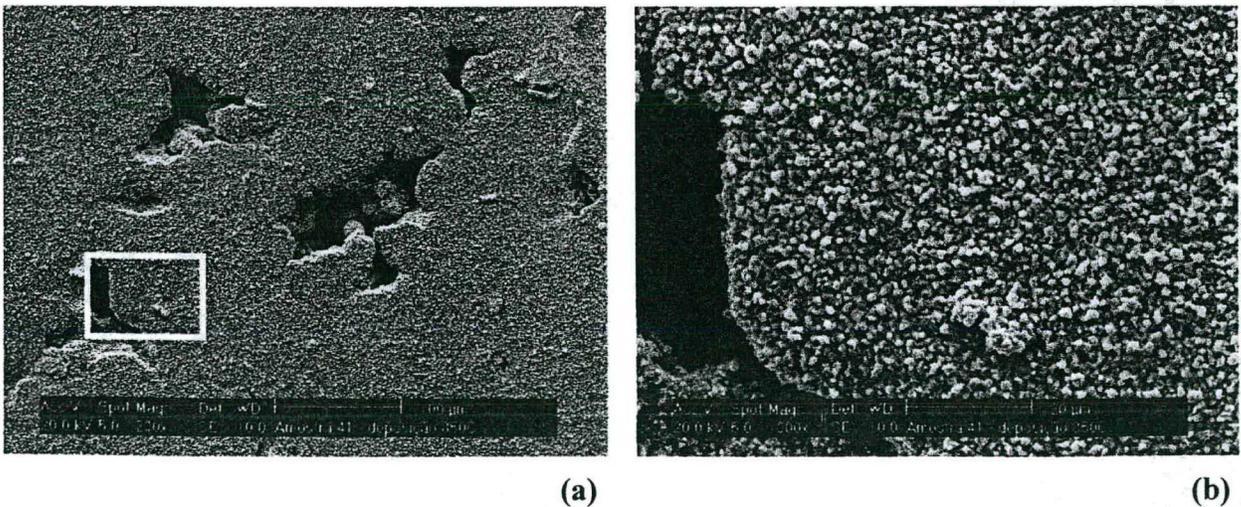


Figura 6.34 - Micrografias ilustrando o aspecto superficial da amostra submetida à etapa de deposição: (a) com aumento de 200x; e (b) detalhe de (a) com aumento de 1000x.

É interessante ressaltar que na literatura especializada, a obtenção de uma camada de depósito com a morfologia típica de partículas de pó, tal qual aqui obtida, tem sido destacada em estudos envolvendo técnicas de plasma pulsado reativo [147]. Neste caso, tem-se procurado investigar a obtenção de camadas de TiN a partir da deposição de “clusters” + íons formados no próprio plasma e a respectiva sinterização (“coagulation or sintering”) dos mesmos na superfície do substrato.

Na Figura 6.35 tem-se a caracterização feita por MEV da superfície da amostra sinterizada após a etapa de deposição, de acordo com as condições da Figura 6.30(b). A título de comparação tem-se a caracterização da mesma região nas condições a verde (Figura 6.35a) e sinterizada (Figura 6.35b), para o aumento de 200x. Conforme esperado, pode-se observar um grau de acabamento similar àquele obtido para a amostra sinterizada com $p = 9$ Torr (ver item 6.5, em anexo).

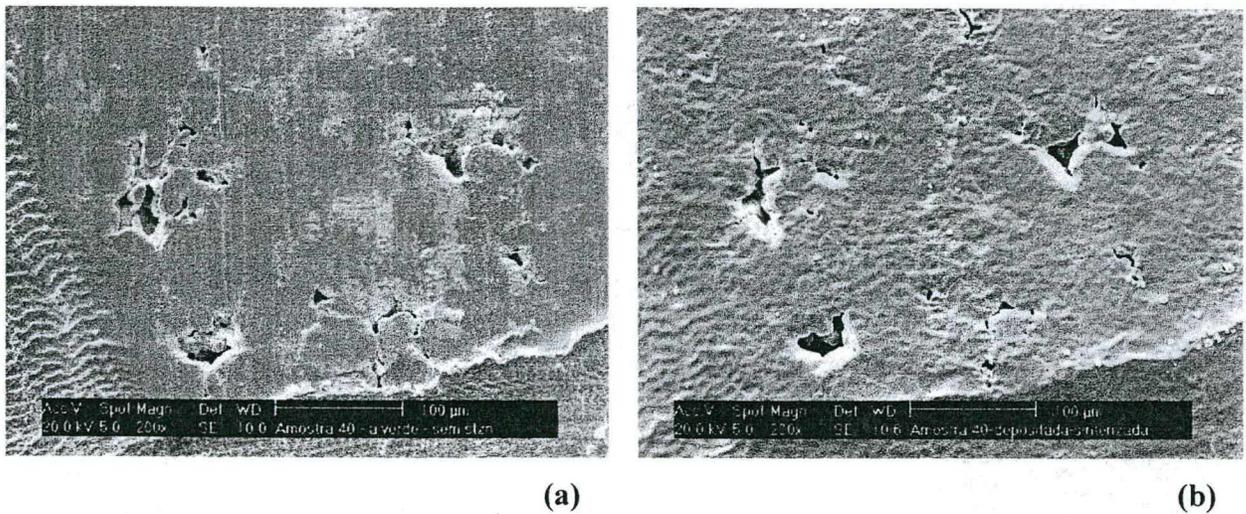


Figura 6.35 - Caracterização da superfície da amostra sinterizada após a etapa de deposição, de acordo com as condições da Figura 6.30(b): (a) região a verde; e (b) a mesma região após sinterização.

6.3.8 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO COM CÁTODO EXTERNO DE TITÂNIO

O estudo utilizando C.E. de titânio foi realizado com dois objetivos distintos. Em primeiro, conforme já visto, o de verificar a influência da oferta de elementos de liga na descarga sobre a quantidade depositada e difundida nas amostras de ferro. Em segundo, visando enfatizar a influência da temperatura de sinterização na difusividade de um determinado elemento de liga,

junto ao ferro. As sinterizações foram realizadas por 60 minutos, nas temperaturas de 1050, 1150 e 1250 °C, com fluxo de 5 cm³/s, na mistura gasosa de 80% Ar + 20% H₂. A pressão utilizada foi de 3 Torr e o espaço a = 5,8 mm, com C.E de titânio. Procurou-se sinterizar compactados de ferro sem estearato de zinco. O procedimento, conforme previamente apresentado, constou do uso da resistência de carga em série, com $V_p = 558 \pm 3$ V na saída da fonte de potência. A evolução dos parâmetros e variáveis de tratamento ao longo do tempo para as três situações estudadas estão apresentadas no ítem 2.6, em anexo.

i) Evolução das variáveis de processamento

Na Figura 6.36 (tabela 2.6.1, em anexo) tem-se representada a evolução comparativa dos valores médios das variáveis de processamento em função da temperatura, relativos aos 20 minutos finais no patamar de sinterização.

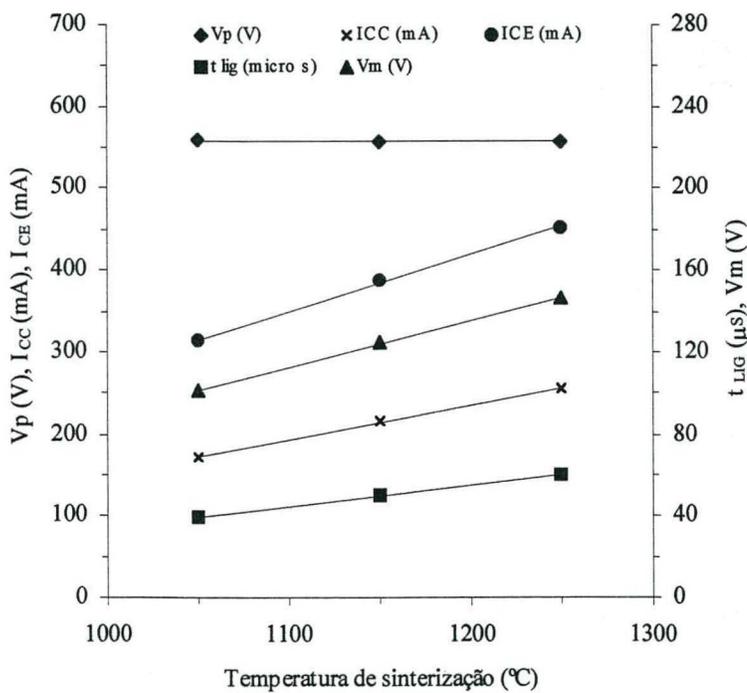


Figura 6.36 - Gráfico comparativo dos valores médios das variáveis de processamento em função da temperatura de sinterização, relativos aos 20 minutos finais no patamar de sinterização.

Foi observado um comportamento idêntico ao verificado para o estudo de temperatura utilizando C.E. de aço ABNT 310 (ítem 6.3.3). Conforme esperado, a obtenção de temperaturas mais elevadas no C.C. requer o uso de t_{LIG} e/ou V_m maiores, associado a valores de corrente mais elevadas. Para as temperaturas de 1050, 1150 e 1250 °C foram verificadas densidades de

corrente, junto ao C.C., de 21,8 , 27,4 e 32,6 mA/cm², respectivamente. Os maiores valores de densidade de corrente obtidos quando do estudo com C.E. de titânio (comparando-se aos respectivos valores de 16,7 , 20,3 e 24,6 mA/cm², obtidos para o estudo com C.E. de aço) deve-se provavelmente a um menor coeficiente de emissão de elétrons secundários do titânio. A redução neste coeficiente pode estar relacionada com a ocorrência de uma película muito fina de óxido de alta estabilidade, na superfície do titânio (não evidenciada por microsonda, com relação à presença de oxigênio no material). Isto explicaria também o porque da necessidade de se utilizar t_{LIG} e V_m mais elevados para o presente caso (comparar com a tabela 2.3.1, em anexo). Um coeficiente de emissão de elétrons secundários menor implicaria na necessidade de um potencial mais elevado na descarga, afim de manter a ionização necessária para a obtenção de uma determinada temperatura junto ao C.C..

ii) Influência da temperatura de sinterização sobre a composição e o acabamento superficial de amostras de ferro sinterizadas em DECO

Na Figura 6.37 é apresentado o quadro geral dos resultados obtidos no estudo da influência da temperatura de sinterização sobre as características de amostras de ferro sinterizadas em DECO, com o uso de C.E. de titânio.

Pode-se observar na Figura 6.37(a) (tabela 3.1.6, em anexo) a evolução da concentração de Ti na superfície lateral das amostras. Os resultados indicam uma tendência de diminuição da concentração superficial de Ti com o aumento da temperatura de sinterização. Este comportamento pode estar associado à maior intensidade de bombardeamento na superfície da amostra ou ao aumento da difusividade do Ti no Fe, com a temperatura, conforme será discutido à frente.

Na Figura 6.37(b) (tabela 3.2.6 e item 5.6, em anexo) é apresentada a evolução da quantidade aproximada de Ti depositada e difundida para dentro das amostras de ferro, representada pelas áreas sob as curvas dos perfis de concentração. Através destes resultados pode-se evidenciar dois aspectos importantes no presente estudo: a) a influência da temperatura de sinterização em conjunto com a influência do t_{LIG} (ou V_m); e b) a influência da oferta de elementos de liga na descarga sobre a quantidade efetivamente depositada na amostra. Os resultados indicam quantidades de elementos de liga sensivelmente maiores que as verificadas quando do uso de C.E. de aço, podendo chegar a 250 $\mu\text{m} \times \% \text{at.}$. Note-se que com a utilização do C.E. de aço (contendo aproximadamente 50% Fe, 25% Cr, 20% Ni e traços de Si e Mn), para as mesmas temperaturas, foram verificadas áreas inferiores a 40 $\mu\text{m} \times \% \text{at.}$ (Figura 6.19b).

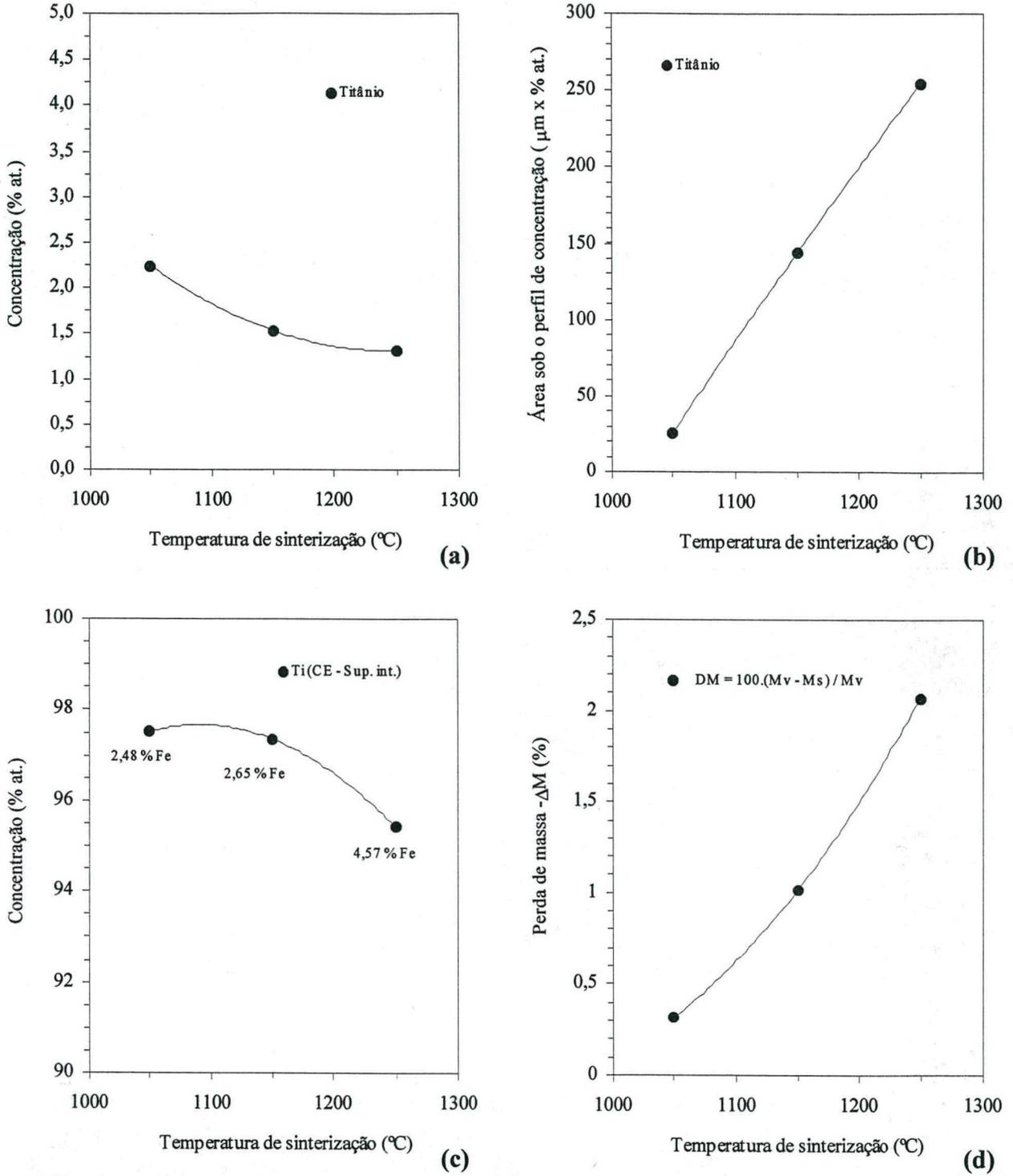


Figura 6.37 - Influência da temperatura de sinterização sobre: (a) a concentração de Ti na superfície das amostras; (b) a área sob o perfil de concentração de Ti das amostras; (c) a alteração da composição da superfície lateral interna dos C.E.; e (d) a perda de massa percentual (ΔM) das amostras de ferro.

Os perfis de concentração de Ti apresentados na Figura 6.38(a, b, c) evidenciam a obtenção de profundidades médias da ordem de 20, 100 e 180 μm , para as temperaturas de 1050,

1150 e 1250 °C, respectivamente. Além da maior oferta de elementos de liga para a descarga, possibilitada a partir do uso de C.E. de Ti (100%) e de um maior t_{LIG} , as maiores profundidades de difusão obtidas para as condições de 1150 e 1250 °C podem estar associadas também a uma possível mudança de fase, junto à superfície do compactado de Fe, à medida em que o processo de sinterização evolui. Da análise do diagrama de equilíbrio Fe-Ti (Figura 2.9), para a faixa de temperaturas consideradas, observa-se que a deposição e difusão do Ti no Fe, para quantidades superiores a 0,8% em átomos, possibilita uma mudança de fase da matriz austenítica (CFC) para ferrítica (CCC), junto à frente de difusão. Os respectivos perfis (Figuras 6.38b e 6.38c) indicam valores superiores à este limite, de modo que tal hipótese é bastante provável.

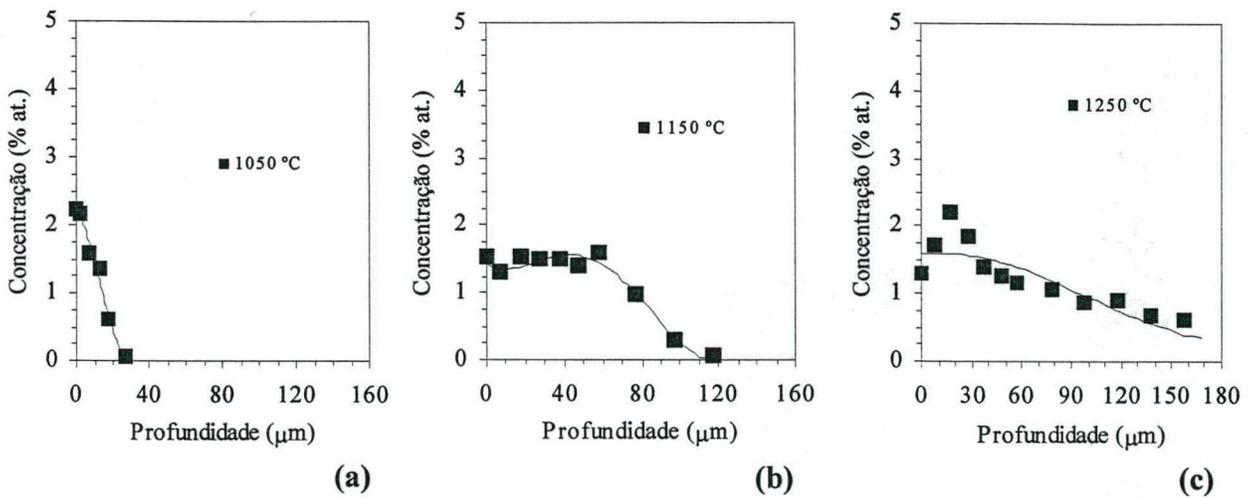


Figura 6.38 - Perfis de concentração de titânio das amostras sinterizadas a: (a) 1050; (b) 1150; e (c) 1250 °C.

Considerando-se os coeficientes de difusão do Ti em ambas as fases do Fe, apresentados na Tabela 2.2 (item 2.2.3), verifica-se que o coeficiente de difusão do Ti na ferrita é cerca de 27 vezes maior do que na austenita. O aumento da difusividade do Ti associado ao efeito de estabilização da ferrita, à medida em que o Ti se difunde no Fe, é uma das causas que possibilita a explicação das elevadas profundidades obtidas nos perfis considerados.

Deve-se lembrar que o efeito da estrutura cristalina da matriz no processo de autodifusão do Fe é muito mais acentuado. A partir dos dados da Tabela 2.2, verifica-se que o coeficiente de difusão do Fe na ferrita é cerca de 130 vezes maior do que na austenita. Pode-se esperar, assim, junto à superfície, uma evolução muito mais efetiva do processo de sinterização.

A elevada difusividade do Ti no Fe, observada através dos perfis de concentração das amostras sinterizadas a 1150 e 1250 °C (Figura 6.38), pode explicar também o porque de se ter verificado na superfície apenas cerca de 1,5% Ti (Figura 6.37a). A comparação com o caso

verificado para a amostra sinterizada com C.E. de aço, a 1150 °C (Figura 6.19a), onde se observa a presença de 3,3% Cr e 2,5% Ni, tende confirmar a ocorrência de Fe- α na superfície da amostra enriquecida com Ti, à medida em que o compactado é sinterizado isotermicamente.

Para a amostra processada a 1050 °C (Figura 6.37b), apesar da maior difusividade associada à estabilização da ferrita junto à superfície, a menor quantidade de Ti verificada parece ser um resultado da menor temperatura de tratamento e dos menores t_{LIG} e V_m aplicados. Pode-se esperar, neste caso, uma menor quantidade de átomos de Ti enriquecendo a descarga e, conseqüentemente, a superfície do material em tratamento. Considerando-se apenas a temperatura de sinterização, os coeficientes de difusão do Ti na ferrita são da ordem de 5×10^{-10} , 25×10^{-10} e 100×10^{-10} nas temperaturas de 1050, 1150 e 1250 °C, respectivamente (ver Tabela 2.2).

Deve estar claro que, sob o ponto de vista mecânico-estrutural de componentes mecânicos, a obtenção de profundidades maiores de difusão de elementos de liga é bastante desejável. Tal resultado possibilita projetar materiais com temperabilidades superficiais mais elevadas além de preparar adequadamente a superfície do material para tratamentos termoquímicos posteriores à etapa de sinterização do mesmo.

Será visto que as quantidades de Ti indicadas nos perfis de concentração correspondem a um valor médio. Este fato é devido à presença de partículas de segunda fase dispersas ao longo da matriz, indicando que o Ti não está presente no material apenas na forma de solução sólida.

Voltando à análise da Figura 6.37, nas Figuras 6.37(c, d) têm-se representado respectivamente os resultados de contaminação da superfície lateral interna do C.E. por átomos de Fe arrancados do C.C. e as medidas de perda de massa das amostras processadas em função das temperaturas de sinterização. Conforme esperado para a pressão adotada neste estudo, foram observadas perdas de massa e níveis de contaminação crescentes com a temperatura de sinterização. Os aspectos já discutidos quando da apresentação dos resultados das Figuras 6.19(c, d) são válidos também para o presente caso em estudo.

A Figura 6.39 procura ilustrar de forma comparativa o acabamento superficial das amostras sinterizadas nas temperaturas de 1050 (a) e 1250 °C (b). Fica evidenciado que quanto maior o t_{LIG} (ou a V_m), e conseqüentemente a temperatura de sinterização, maior é a rugosidade superficial causada pelo "sputtering", na pressão utilizada de 3 Torr, conforme esperado.

A caracterização feita por MEV das superfícies das amostras sinterizadas nas temperaturas de 1050, 1150 e 1250 °C é apresentada no item 6.6, em anexo. A título de comparação têm-se a caracterização da mesma região nas condições a verde e sinterizada, para o aumento de 200x. A análise das figuras confirma a tendência de redução do volume dos poros superficiais além de modificação da morfologia dos mesmos.

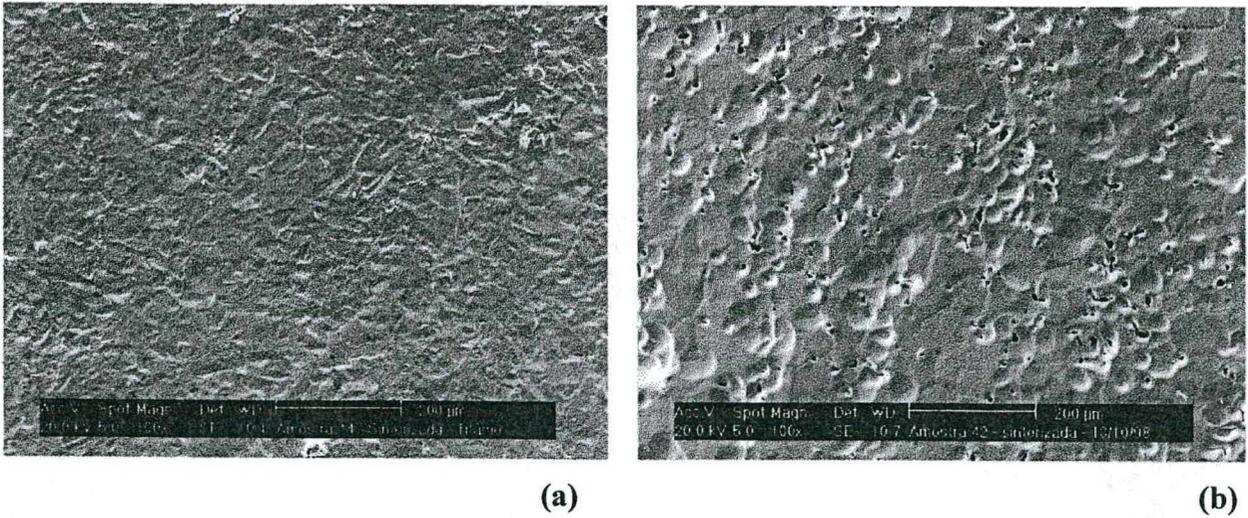


Figura 6.39 - Acabamento superficial das amostras sinterizadas com C.E. de titânio nas temperaturas de: (a) 1050; e (b) 1250 °C.

iii) Considerações sobre a presença de fases precipitadas nas amostras sinterizadas

Diferentemente quando da utilização de C.E. de aço ABNT 310, no presente estudo foi observada a ocorrência de fases precipitadas ao longo da camada de difusão das amostras enriquecidas superficialmente com Ti. Este comportamento pode estar diretamente associado à elevada afinidade do titânio ao oxigênio. A pressão parcial de oxigênio na atmosfera da câmara de descarga, para o vácuo limite de 10^{-2} Torr, é muito alta, implicando consequentemente na possível formação de óxidos (ver Figura 6.40). A título de comparação, em sistemas de “magnetron sputtering” o vácuo limite pode atingir 10^{-7} Torr, dependendo do procedimento utilizado, garantindo a eliminação do problema de oxidação, quando da deposição de TiN em substratos de aço [82]. A possibilidade destes precipitados serem compostos intermetálicos do tipo $TiFe_2$ tende a ser reduzida em função do limite de solubilidade de Ti no Fe - α não ter sido superado, além da estequiometria não corresponder à referida fase (ver Figura 2.9).

Na Figura 6.40 são apresentadas micrografias da seção transversal polida das amostras sinterizadas a 1050 (a) e a 1250 °C (b). Nesta figura são apresentados também os respectivos resultados da análise química pontual realizada junto às partículas precipitadas, indicadas por setas. Dos dados obtidos, a hipótese destas partículas serem constituídas por fases óxidas tende a ser confirmada. Por fim, a observação da região visualizada na micrografia da amostra sinterizada a 1250 °C (b) permite evidenciar a ocorrência de precipitados para profundidades consideráveis. Para o perfil obtido com profundidade da ordem de 180 μm foi possível identificar precipitados à profundidades de até 80 μm , com o aumento utilizado de 1500x

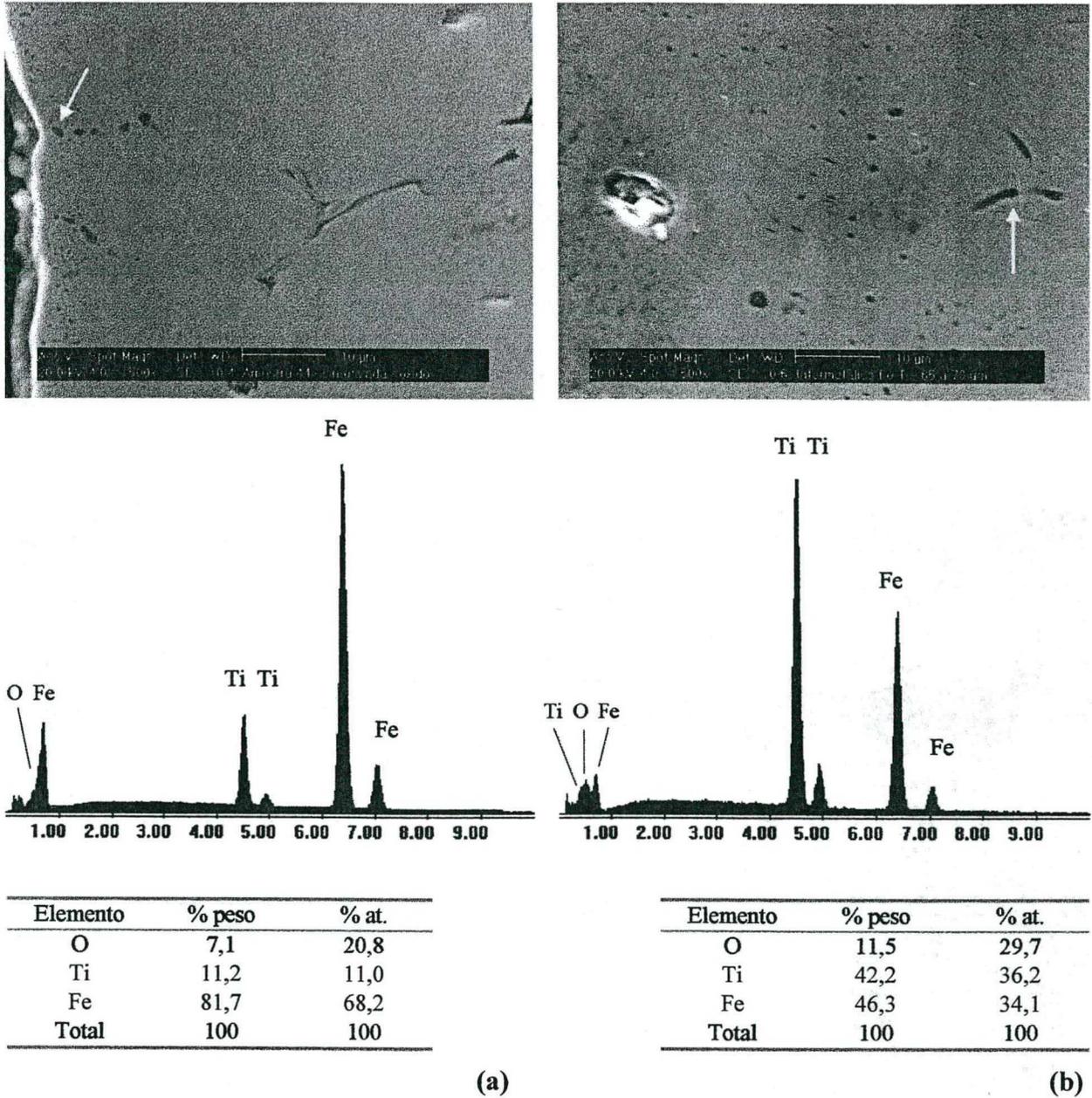


Figura 6.40 - Micrografias da seção transversal polida das amostras sinterizadas: (a) a 1050; e (b) a 1250 °C, para o aumento de 1500x, com os respectivos espectros de análise pontual das fases precipitadas indicadas.

(Figura 6.40b). Este resultado indica que a quantidade relativa destes precipitados em relação à fase matriz tende a ter a sua distribuição diminuída à medida em que se aumenta a distância da superfície previamente exposta à descarga.

Uma possível forma de se eliminar a formação de fases óxidas junto ao sinterizado, quando do uso do C.E. de titânio, poderia advir de uma pequena modificação no procedimento

experimental adotado. Talvez a realização do resfriamento do sistema de cátodos sob descarga de H_2 até temperaturas suficientemente baixas, após o término da sinterização isotérmica, poderia impedir a difusão de eventuais átomos de oxigênio para o interior do material. Esta hipótese é baseada no fato de que a descarga aberta durante o resfriamento manteria uma população de átomos de hidrogênio (além de espécies excitadas), os quais eventualmente tenderiam a se combinar preferencialmente com os átomos de oxigênio, sendo eliminados da descarga pela ação do fluxo de mistura gasosa.

iv) Distribuição do elemento Ti depositado ao longo das amostras de ferro

Tal qual observado no item 6.3.1.iv (página 81), procurou-se verificar também a dependência da distribuição dos elementos de liga depositados nas amostras em função do posicionamento dos cátodos adotados neste estudo. Apesar dos perfis de concentração de Ti obtidos para a amostra processada a 1050 °C apresentarem uma boa repetibilidade ao longo do comprimento da mesma (Figura 6.38a), o mesmo não ocorreu para a amostra processada a 1250 °C (o perfil apresentado na Figura 6.38c corresponde ao perfil de concentração médio, obtido à meia altura da amostra). Neste caso, provavelmente devido à maior oferta de Ti na descarga elétrica, os três perfis de concentração de Ti obtidos ao longo do comprimento da amostra variaram significativamente. Para as alturas de 2, 5 e 8 mm (de acordo com a Figura 6.5, da página 82), os perfis obtidos acusaram a presença de Ti para profundidades de até 80, 180 e 250 μm , respectivamente. Estes resultados indicam que a dependência, acima considerada, é tanto mais significativa quanto maior for a oferta de elementos de liga na descarga. Tal efeito não foi evidenciado para os estudos realizados com C.E. de aço e também para a amostra processada a 1050 °C com C.E. de Ti, provavelmente devido a oferta de elementos de liga ter sido consideravelmente menor, para estes casos.

6.3.9 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Os resultados obtidos da análise por difratometria de raios-x permitiram confirmar a ocorrência de solução sólida substitucional rica em Fe para todas as amostras sinterizadas. Mesmo para as amostras que apresentaram fases precipitadas (do tipo óxido - ver itens 6.3.7 e 6.3.8) os difratogramas não evidenciaram a ocorrência de segundas fases.

Este resultado é um indicativo importante no sentido de confirmar a limpeza do sistema

e a relativa pureza da atmosfera gasosa. Pode-se afirmar com segurança, para estes casos, que a presença de oxigênio na descarga elétrica ocorreu apenas aos níveis de traços. A título de ilustração são apresentados na Figura 6.41 os difratogramas das duas amostras processadas no item 6.3.7.

Nas Figuras 6.41(a) e (b) tem-se respectivamente os resultados da amostra submetida à etapa de deposição e da amostra submetida ao processo completo de deposição + sinterização. Estes difratogramas confirmam a presença de solução sólida rica em Fe não evidenciando a ocorrência de uma eventual segunda fase.

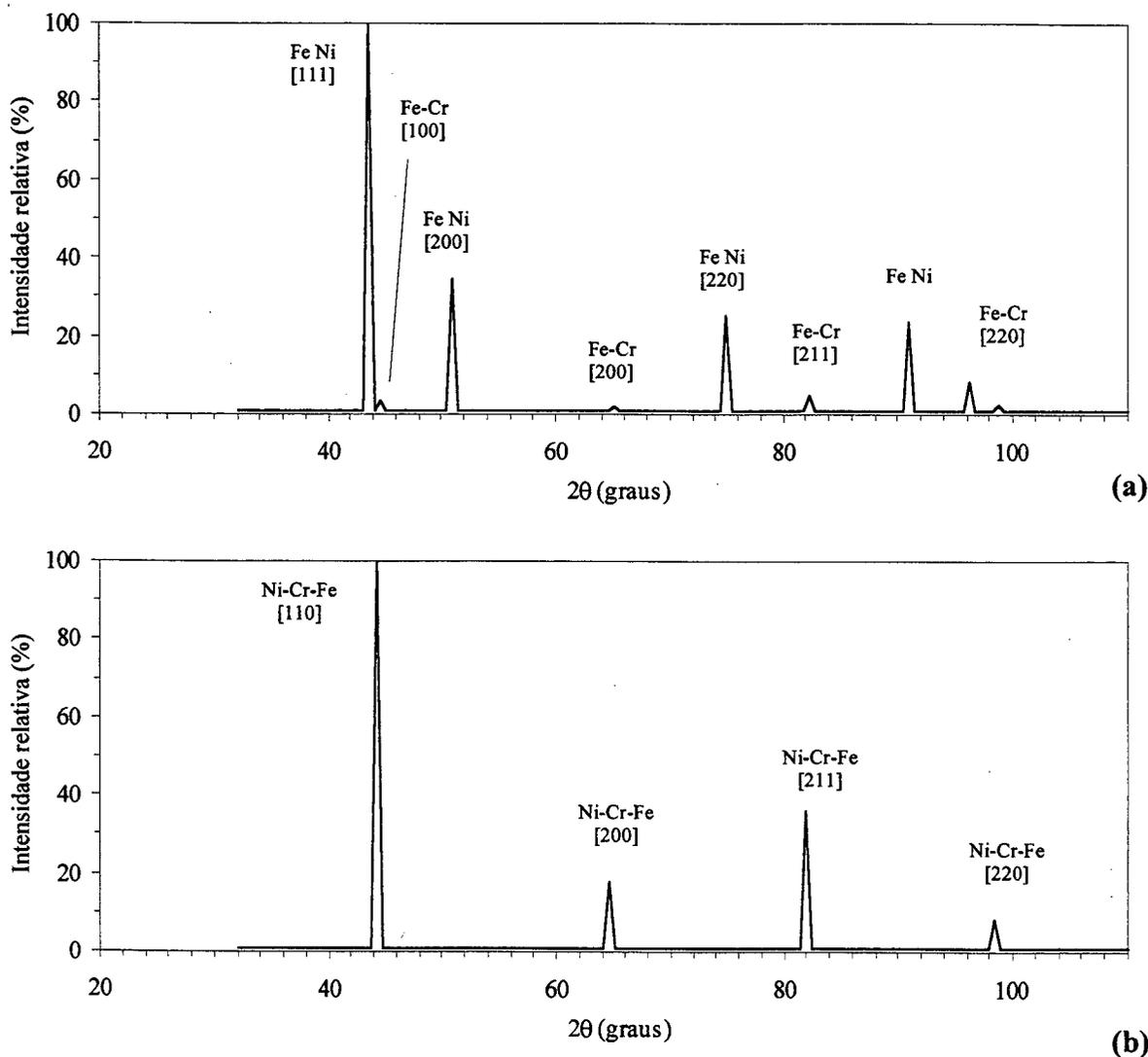


Figura 6.41- Difratogramas da amostra: (a) submetida apenas à etapa de deposição; e (b) da amostra submetida ao processo completo de deposição + sinterização.

7 - CONCLUSÃO

O presente trabalho possibilitou a comprovação da viabilidade de se realizar simultaneamente, em Descarga Elétrica de Cátodo Oco (DECO), a sinterização de amostras de ferro com enriquecimento superficial de elementos de liga. As conclusões aqui apresentadas têm por objetivo enfatizar os aspectos práticos e aplicativos da técnica em estudo.

O estudo da caracterização do processo de aquecimento de amostras cilíndricas de ferro permitiu constatar que as propriedades da DECO, em uma cavidade anular, permitem a obtenção de temperaturas elevadas (de até 1300 °C) no cátodo central (C.C.), mesmo à pressões consideradas baixas (de 1 a 3 Torr), combinando-se adequadamente os diferentes parâmetros estudados (espaço-a, p, t_{LIG} e V_p);

O processo de aquecimento em DECO, do modo em que foi estudado, é muito sensível à variação dos parâmetros da descarga e da pureza da atmosfera de tratamento;

A faixa de valores para o produto a.p variando entre 0,375 e 3,75 cm.Torr, segundo a qual o efeito de cátodo oco ocorre considerando as diversas geometrias possíveis, foi confirmada no presente trabalho para o seu limite inferior. Para as condições de estudo envolvendo a = 3,2 mm e p = 1 Torr (produto a.p = 0,32 cm.Torr) e a = 5,8 mm e p = 0,6 Torr (produto a.p = 0,348 cm.Torr) a descarga elétrica evoluiu para uma condição de não-estabilidade, não sendo possível o trabalho em DECO para tais condições;

O estudo comparativo do aquecimento para dois diâmetros diferentes do C.C., mantendo-se constante o espaço-a evidencia de forma clara e conclusiva dois aspectos importantes na prática: a) a superfície do material que constitui o cátodo, efetivamente exposta à descarga elétrica, tende a ser mais quente que o núcleo do mesmo; b) o aumento da massa térmica do C.C. a ser aquecida (peças maiores) necessariamente não implica na obtenção de temperaturas menores, quando do uso de condições similares envolvendo valores idênticos de espaço a, p, V_p , t_{LIG} , e fluxo;

Na prática, cuidados especiais devem ser tomados no sentido de evitar a interrupção do processo causada pela mudança do regime da descarga de luminescente para arco. Foi constatado neste trabalho que a evolução metalúrgica da sinterização do compactado apresenta papel relevante no comportamento da descarga. O problema de mudança de regime é inerente ao processo de sinterização. O processo de redução de óxidos presentes nas superfícies dos cátodos e a presença de compostos orgânicos, como o estearato de zinco, tendem a facilitar a mudança de regime da descarga. Dois aspectos importantes devem ser ressaltados: a) a interrupção da

descarga leva a uma queda brusca da temperatura do C.C. - o pronto restabelecimento do regime luminescente deve ser garantido afim de não comprometer a qualidade do processo (isto pode ser contornado otimizando os aspectos relacionados ao projeto de fontes e da geometria dos cátodos ou, ainda, implementando a automatização de todo o processo; b) como a alimentação de átomos metálicos para a descarga elétrica é feita pelo mecanismo de “sputtering”, a interrupção da mesma pode causar variações grandes na quantidade média de elementos de liga depositados e difundidos na superfície das amostras, comprometendo a repetibilidade dos resultados;

O fluxo de mistura gasosa é um parâmetro importante no processo de sinterização em DECO. O fluxo atua no sentido de manter a pureza da atmosfera gasosa a níveis suficientemente elevados, garantindo a eficiência do aquecimento e a diminuição na potência fornecida ao processo, necessária para manter a temperatura de sinterização da amostra. Neste estudo a adoção de um fluxo de $5 \text{ cm}^3/\text{s}$ mostrou-se eficaz na busca dos objetivos propostos, otimizando inclusive o enriquecimento superficial da amostra com os elementos de liga adotados;

O conhecido fenômeno de segregação superficial de elementos de liga de aços tratados termicamente foi verificado também no presente estudo. Constatou-se, junto ao aço ABNT 310, uma difusão preferencial para a superfície de elementos de liga formadores de óxidos estáveis (Cr e Si), mesmo à pressões parciais de oxigênio baixas. Este fato, evidenciado quando da utilização de um fluxo de mistura gasosa pequeno ($2 \text{ cm}^3/\text{s}$), torna-se relevante por possibilitar uma explicação adequada para as mudanças das quantidades de Cr e Ni depositadas nas superfícies das amostras de ferro, para diferentes fluxos;

De forma genérica, a sinterização em DECO tende a promover um aumento significativo da rugosidade e uma diminuição efetiva do volume dos poros abertos na superfície do componente sinterizado. O bombardeamento da amostra pode resultar num mecanismo adicional de transporte de matéria, o que explica a tendência de redução de poros grandes. Devido à distribuição aleatória da porosidade em compactados de pó, deve-se ressaltar a possibilidade de surgimento de uma porosidade muito pequena (secundária) como resultado do intenso bombardeamento pelas espécies do plasma, aflorando na superfície poros sub-superficiais;

A possibilidade de obtenção de uma pressão parcial constante de átomos metálicos na fase vapor, durante o processo em DECO, implica em um parâmetro de difícil controle em função da lenta porém progressiva alteração estequiométrica da fonte de elementos de liga (C.E.) além do contínuo arrancamento de átomos metálicos do C.C.. Este efeito é mais pronunciado quando do uso de pressões baixas, inferiores a 9 Torr. O controle adequado deste parâmetro tende a ser muito importante para o processo, visando ampliar as possibilidades de uso desta

técnica, especificamente no que se refere ao projeto de ligas e de novos materiais. Abre-se aqui um campo grande para pesquisas futuras;

A obtenção de um gradiente de concentração de elementos de liga na superfície da amostra depende de vários fatores, tais como:

- ◆ do coeficiente de “sputtering” real dos átomos metálicos presentes no material dos cátodos;
- ◆ da interação entre os átomos metálicos arrancados em ambos os cátodos e a descarga elétrica;
- ◆ da possibilidade de arrancamento subsequente (“resputtering”) pelo bombardeamento dos átomos metálicos que estão sendo depositados nos cátodos;
- ◆ da presença de impurezas na descarga, uma vez que as mesmas apresentam influência significativa no processo de deposição, conforme verificado;

De modo genérico a quantidade de elementos de liga depositada e difundida para o interior das amostras de ferro é pouco sensível à variação dos parâmetros estudados no presente trabalho (tempo, temperatura, espaço radial entre-cátodos, pressão). Neste caso, o principal parâmetro recai na composição química do material do C.E., conforme observado na utilização do cátodo de titânio, onde foi possível constatar quantidades de deposição muito superiores àquelas verificadas quando do uso do cátodo de aço ABNT 310. Este comportamento está diretamente associado às propriedades características da DECO, indicando que o elevado grau de ionização destas descargas, resultando em bombardeamentos bastante intensos, sobrepõe-se aos demais parâmetros, diminuindo a importância dos mesmos (ao menos no que se refere ao enriquecimento superficial das amostras);

De forma isolada, com relação ao tempo de sinterização foi observada uma tendência de enriquecimento superficial máximo ocorrendo para tempos entre 60 e 120 minutos, tendo sido medidos cerca de 3,3% Cr e 2,5% Ni nas superfícies das amostras de ferro. A quantidade média de elementos de liga depositada e difundida na amostra também apresenta um máximo, em função do tempo de sinterização. Para tempos muito longos (> 120 min), o contínuo bombardeamento pelas espécies do plasma tende a arrancar os átomos presentes na superfície das amostras (de Fe, Cr e Ni), impedindo o crescimento do gradiente de concentração ou até mesmo suprimindo a ocorrência do mesmo, caso a exposição à DECO seja prolongada ao extremo;

Quanto maior o tempo de sinterização maiores são as perdas de massa medidas nas amostras de ferro e, conseqüentemente, maiores também as alterações na composição química da superfície interna dos C.E.. Foi constatada uma dependência praticamente linear entre o tempo de sinterização e a perda de massa das amostras sinterizadas em DECO;

Os efeitos de enriquecimento superficial da amostra de ferro com elementos de liga arrancados do C.E. e de contaminação do C.E. com átomos de ferro arrancados do compactado, podem ser atribuídos aos mecanismos de “sputtering”, de difusão de átomos metálicos na fase gasosa (plasma), e deposição e difusão nas superfícies dos materiais dos cátodos;

A rugosidade superficial aparente da amostra sinterizada em DECO aumenta com o aumento do tempo e da temperatura de sinterização, já que esta última é uma função direta do t_{LIG} (ou da V_m). Em contrapartida, a utilização de pressões mais elevadas implica na contínua redução da rugosidade final, uma vez que o efeito de retrodifusão passa a ser cada vez mais relevante, o que garante um acabamento de melhor qualidade para o sinterizado;

Com relação à temperatura de sinterização, constatou-se a necessidade de estudos complementares afim de melhor isolar os efeitos relativos a este parâmetro. Esta afirmação é baseada na forte dependência da temperatura com o t_{LIG} (ou V_m);

Apesar disso, foi constatado que a perda de massa medida nas amostras de ferro aumenta sensivelmente com a temperatura de sinterização (ou com o t_{LIG}), no processamento em DECO. Como consequência, maiores são também as alterações na composição química da superfície interna dos C.E.;

Conforme esperado, o uso de temperaturas de sinterização mais elevadas resulta numa melhor sinterabilidade do material, o que é evidenciado pelo arredondamento e isolamento dos poros, não se distinguindo mais os contornos originais das partículas de pó de ferro do compactado;

Considerando-se o estudo da influência do espaço radial entre-cátodos (a), pode-se dizer que este parâmetro apresenta uma influência muito pequena tanto no processo de enriquecimento como no acabamento superficial das amostras sinterizadas em DECO;

Em termos práticos, o espaço radial entre-cátodos tende a ser um parâmetro crítico, principalmente quando do processamento de peças com geometrias diferentes da cilíndrica. A variação neste parâmetro pode resultar em graus de acabamentos diferenciados além da possibilidade de sobreaquecimento em posições diversas de uma mesma peça. Para o caso de peças com geometria cilíndrica, tais implicações exigem um rigor elevado em termos de posicionamento concêntrico entre os cátodos, afim de se evitar a possibilidade de acabamentos diferenciados;

Com relação à pressão de trabalho, verificou-se com o aumento da mesma uma tendência de diminuição na quantidade de elementos de liga depositada e difundida na superfície das amostras. Este comportamento é devido à intensificação do efeito de retrodifusão, decorrente da maior densidade de espécies no plasma;

Pequenas alterações na composição inicial das superfícies internas dos C.E. tendem a ocorrer com o uso de pressões elevadas ($p > 9$ Torr). Neste caso, a perda de massa tende a ser minimizada e o acabamento superficial das amostras de ferro otimizado. Tem-se, assim, a manutenção do acabamento superficial obtido na etapa de compactação, garantindo-se praticamente a repetibilidade do acabamento da matriz;

O mecanismo de “sputtering” tende a ser muito rigoroso para a faixa de pressão de 1 a 3 Torr, onde o efeito de cátodo oco é predominante, aumentando a rugosidade superficial das amostras sinterizadas em DECO;

O estudo da pressão permitiu concluir também que, o mecanismo pelo qual os átomos metálicos são transportados ao longo da descarga e depositados nos materiais dos cátodos é regido por um processo de difusão na fase gasosa;

Comparativamente à técnica convencional de sinterização, foi constatado um crescimento de grão exagerado nas amostras processadas em DECO. Este comportamento pode estar relacionado à ativação dos mecanismos de sinterização quando do uso da técnica de sinterização por plasma;

A realização do processo em duas etapas distintas, deposição + sinterização, permitiu evidenciar a possibilidade de se otimizar a quantidade de elementos de liga depositados e difundidos na superfície das amostras. Com tal procedimento praticamente duplicou-se as quantidades depositadas;

Cuidados adicionais devem ser tomados no sentido de se evitar a formação de partículas óxidas dispersas ao longo da matriz, junto à superfície do material exposta ao plasma. Tal recomendação é válida tanto para o procedimento alternativo de deposição + sinterização como também para o processo que objetiva a deposição de Ti na superfície das amostras de ferro (quando do uso de C.E. de titânio);

7.1- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Desenvolvimento de um trabalho de fundamentação em descarga elétrica no sentido de evidenciar e caracterizar a influência da transformação alotrópica do ferro, no C.C., sobre a curva característica da descarga elétrica e sobre o processo de aquecimento da amostra;

Aplicar modelos matemáticos na área de ciências térmicas, mais precisamente sobre transferência de calor, nos resultados do estudo comparativo do aquecimento para dois diâmetros diferentes do C.C., mantendo-se constante o espaço a (item 5.1.7);

Utilizar técnicas de caracterização de plasma como a espectrometria de massa e a

espectroscopia ótica objetivando determinar a evolução e a ocorrência na descarga elétrica das diferentes espécies gasosas e metálicas, ao longo do processo de sinterização;

Utilizar medidores como o de ponto de orvalho (“dew point”), posicionado na saída do reator, objetivando determinar de forma indireta a quantidade em volume de vapor de água da mistura gasosa que levaria à oxidação do C.E.;

O procedimento adotado na determinação da composição química média da superfície lateral das amostras de ferro sinterizadas em DECO permitiu evidenciar uma tendência de enriquecimento de elementos de liga (Cr/Ni ou Ti) ligeiramente maior junto à base da amostra. Um estudo interessante seria modificar a altura útil do sistema de cátodos, para diferentes valores, e determinar, de forma indireta, uma região na qual a oferta de elementos de liga ao longo do comprimento da DECO fosse constante;

Otimizar a distribuição de tamanho de partículas do pó de ferro base, visando obter grupos de compactados com diferentes tamanhos médios de poros, objetivando determinar condições da DECO em que a porosidade superficial viesse a ser totalmente eliminada. Evidenciou-se, pois, com a técnica em estudo, uma possibilidade real de ganho de densificação superficial em componentes sinterizados em DECO.

Estudar de modo detalhado o problema de crescimento de grão evidenciado nas amostras sinterizadas em DECO, uma vez que não era o objetivo principal do presente trabalho;

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Thümmler F., Oberacker R. *Introduction to Powder Metallurgy*. 1st ed., London, UK, **The Institute of Materials**, 332 p., 1993.
- [2] Reinshagen J. H., Mason, R. P. *Recent Developments in Alloy Powders for High Performance Structural Applications*. **The International Journal of Powder Metallurgy**, V. 30, n. 2, p. 165-172, 1994.
- [3] Johnson P. K. *P/M Technology Trends - 1998*. **The International Journal of Powder Metallurgy** V. 34, n. 3, p. 17 - 24, 1998.
- [4] HÖGANÄS AB, *New Water Atomized Iron Powder Notice*. **The International Journal of Powder Metallurgy** V. 35, n. 1, p. 13, 1999.
- [5] Lall, C. *Principles and Applications of High Temperature Sintering*. **Reviews in Particulate Materials**, V. 1, p. 75 - 107, 1993.
- [6] Kühn Arroyo, I. *Homogeneização de Compactados de Misturas de Pós: Estudo da Cinética, Modelação e Determinação Experimental*. **Tese de Doutorado**, CPGEM, UFSC, Florianópolis - SC - Brasil, setembro de 1992.
- [7] Shohet, J. L. *Plasma Aided - Manufacturing*. **IEEE Transactions on Plasma Science**, V. 19, n. 5, p. 725 - 733, 1991.
- [8] Hirvonen, J.-P., et alli. *A Barometer of Plasma- and Ion- Assisted Methods of Surface Modification*. **Surface and Coatings Technology**, n. 84, p. 600 - 604, 1996.
- [9] Brunatto S. F. *Nitreção por Plasma de Ferro Sinterizado*. **Dissertação de Mestrado**, CPGEM, UFSC, Florianópolis - SC - Brasil, março de 1993.
- [10] Michel H., et alli. *Progress in the Analysis of the Mechanisms of Ion Nitriding*. **Surface and Coatings Technology**, n. 72, p. 103 - 111, 1995.
- [11] Muzart, J. L. R., et alli. *Plasma Sintering of AISI 316L Stainless Steel: The influence of the Processing Cycle on the Sample Density*. **Proceedings of Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials - 1997**, Part 3, p.77 - 84, MPIF, 1997.
- [12] Batista, V. J. et alli. *Sintering Iron Using an Abnormal Glow Discharge*. **The International Journal of Powder Metallurgy**, V. 34, n. 8, p. 55 - 62, 1998.
- [13] Lawall, I.T, et alli. *Plasma Sintering and Nitriding of Unalloyed Iron*. **Proceedings of the 5th International Conference on Advances in Surface Engineering and 2nd International Seminar on Surface Engineering**, Mogi das Cruzes - SP, Brasil, dezembro, 1998.
- [14] Grün R. *Combination of Different Plasma Assisted Processes with Pulsed D. C.: Cleaning, Nitriding and Hardcoatings*. **Surface and Coatings Technology**, n. 74 -75, pp. 598 - 603, 1995.
- [15] Chapman B. *Glow Discharge Processes*. New York, USA, **John Wiley & Sons**. 406 p., 1980.
- [16] Ricard, A. *Reactive Plasmas*. 1st ed., Paris, França, **Société Française du Vide**, 180 p., 1996.
- [17] Raizer, Y. P., *Gas Discharges Physics*. 1st ed., Berlin, Germany, **Springer - Verlag Berlin Heidelberg**, 445 p., 1991 (Corrected 2nd printing 1997).
- [18] Roth, J. R., *Industrial Plasma Engineering - V. 1 - Principles*. London, UK, **The Institut of Physics**, 538 p., 1995.
- [19] v. Engel, A. *Ionized Gases*. 2nd ed., New York, USA, **American Institut of Physics**, 325 p., 1965 (ed. 1994).

- [20] Muzart, J. L. R. *Notas de Aulas da Disciplina "Processamento de Materiais por Plasma"*, CPGEM, UFSC, 3º Trimestre de 1995.
- [21] Kolobov, V. I., Tsendin, L. D. *Analytical Model of the Hollow Cathode Effect*. **Plasma Sources Sci. Technol.**, V. 4, p. 551 - 560, 1995.
- [22] Hashiguchi, S., Hasikuni, M. *Theory of the Hollow Cathode Glow Discharge*. **Japanese Journal of Applied Physics**, V. 26, n. 2, p. 271 - 280, february, 1987.
- [23] Lawall, I. T. *Nitretação por Plasma do Aço ABNT 4340*. **Dissertação de Mestrado**, CPGEM, UFSC, Florianópolis - SC - Brasil, setembro de 1991.
- [24] Terakado, K., et alli. *Simultaneous Plasma Treatment for Carburising and Carbonitriding using Hollow Cathode Discharge*. **Metallurgical and Materials Transactions A**, V. 27A, p.401 - 405, 1996.
- [25] Benda M., Vlcek J., Cibulka V., Musil J. *Plasma Nitriding Combined With a Hollow Cathode Discharge Sputtering at High Pressures*. **J. Vac. Sci. Technol. A**, V. 15, n. 5, p. 2636 - 2643, 1997.
- [26] Koch, H., Friedrich, L. J., et alli. *Hollow Cathode Discharge Sputtering Device for Uniform Large Area Thin Film Deposition*. **J. Vac. Sci. Technol. A**, V. 9, n. 4, p. 2374 - 2377, 1991.
- [27] Dunaev, V. V., Zhiglinskii, A. G., et alli. *Determination of Absolute Selective Sputtering Coefficients in a Hollow - Cathode Hydrogen Plasma*. **Sov. Phys. Tech. Phys.**, V. 32, n. 2, p. 134 - 136, 1992.
- [28] Timanyuk V. A., Tkachenko V. M. *Study of a Glow Discharge in an Annular Cathode Cavity*. **Sov. Phys. Tech. Phys.**, V. 34, n. 7, p. 832 - 834, 1989.
- [29] White, D. G. *The Challenges of Growth: State-of-the P/M Industry: North America*. **The International Journal of Powder Metallurgy**, V. 34, n. 5, p. 27 - 35, 1998.
- [30] Whittaker, D. *Process Economics and Technological Advances in P/M Automotive Parts*. **The International Journal of Powder Metallurgy**, V. 34, n. 4, p. 53 - 62, 1998.
- [31] White, D.G., et alli. *Experts Report Global Growth Trends at PM98 in Granada*. **The International Journal of Powder Metallurgy**, V. 34, n. 8, p. 9 - 11, 1998.
- [32] Jhonson, P. K. *P/M Technology Trends - 1998*. **The International Journal of Powder Metallurgy**, V. 34, n. 3, p. 17 - 24, 1998.
- [33] Furukawa, N. *P/M in Japan*. **The International Journal of Powder Metallurgy**, V. 33, n. 4, p. 17 - 21, 1997.
- [34] Jhonson. P. K. *Höganäs Corporation, Company Profile*. **The International Journal of Powder Metallurgy**, V. 34, n. 8, p. 27 - 29, 1998.
- [35] Jones, P. K., et alli. *Developing P/M Gear Tooth and Bearing Surfaces For High Stress Applications*. **The International Journal of Powder Metallurgy**, V. 34, n. 1, p. 26 - 33, 1998.
- [36] Jinka, A. G. K., Bellet, M. *Hot Forging of a P/M Connecting Rod: Three-Dimensional Computer Model*. **The International Journal of Powder Metallurgy**, V. 32, n. 3, p. 255 - 258, 1996.
- [37] Jones, P., et alli. *Densification Strategies for High Endurance P/M Components*. **The International Journal of Powder Metallurgy**, V. 33, n. 3, p. 37 - 44, 1997.
- [38] Lenel, F. V. *Powder Metalurgy - Principles and Applications*. New York, USA, **Metal Powder Industries Federation**, 588 p., 1980.
- [39] Klein, A. N. *Notas de Aulas da Disciplina "Metalurgia do Pó"*, CPGEM, UFSC, 1990.
- [40] Kaufman, S. M. *Oxygen in Iron and Steel Powder*. **Proceedings of Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials - 1994**, V. 1, p. 135 - 149, MPIF, 1994.

- [41] HÖGANÄS AB. *Atomized Steel Powders for High Performance Powder Metallurgy Applications Catalogue: Ancorsteel 1000, 1000B, 1000C Grades.*
- [42] Peterson, J. E., Small, M. *Physical Behavior of Water-Atomized Iron Powders: Particle Size Distribution and Apparent Density. The International Journal of Powder Metallurgy*, V. 29, n. 2, p. 131 - 137, 1993.
- [43] Smith L. N., Midha, P. S. *On-line Control of Apparent Density: Computer Simulation and Analysis. The International Journal of Powder Metallurgy*, V. 34, n. 3, p. 47 - 55, 1998.
- [44] Iacocca, R. G., German, R. M. *A Comparison of Powder Particle Size Measuring Instruments. The International Journal of Powder Metallurgy*, V. 33, n. 8, p. 35 - 48, 1997.
- [45] Griffò, A., et alli. *Statistical Analysis of Lubricant Particle Size Effect on Ferrous P/M Alloys. The International Journal of Powder Metallurgy*, V. 34, n. 5, p. 55 - 65, 1998.
- [46] Ball, W. G., et alli. *New Die Wall Lubrication System. The International Journal of Powder Metallurgy*, V. 33, n. 1, p. 23 - 30, 1997.
- [47] Haynes, R. *Development of Sintered Low Alloy Steels. Powder Metallurgy*, V. 32, n. 2, p. 140 - 146, 1989.
- [48] Kühn, I. A., et alli. *Recentes Avanços na Técnica de Liga na Metalurgia do Pó Ferrosa. Anais do 7º CBECIMAT, UFSC, Florianópolis - SC, p. 357 - 361, dez. 1986.*
- [49] Klein, A. N., Kühn, I. A. *Técnicas de Liga na Metalurgia do Pó Ferrosa. Anais do Seminário "Metalurgia do Pó - Estado da Arte no Brasil", São Paulo - SP, p. 85 - 98, ago. 1987.*
- [50] Klein, A. N., et alli. *Development of New High Strength Sintered Steel Containing Silicon and Manganese. MPR*, V. 39, n. 6, 1984.
- [51] Bergquist, B. *Property Variation in Sintered Steel: Design of Experiments. The International Journal of Powder Metallurgy*, V. 33, n. 2, p. 30 - 40, 1997.
- [52] Lindstedt, U., et alli. *Influence of Porosity on Deformation and Fatigue Behavior of P/M Austenitic Stainless Steel. The International Journal of Powder Metallurgy*, V. 33, n. 8, p. 49 - 61, 1997.
- [53] Degoix, C. N., et alli. *Effect of Lubrication Mode and Compaction Temperature on the Properties of Fe-Ni-Cu-Mo-C. The International Journal of Powder Metallurgy*, V. 34, n. 2, p. 29 - 33, 1998.
- [54] Öveçoglu, M. L., et alli. *Microstructural Characterization of a High Carbon Fe-C Alloy During Attrition Milling and Sintering. The International Journal of Powder Metallurgy*, V. 34, n. 6, p. 47 - 56, 1998.
- [55] Gethin, D. T., et alli. *An Investigation of Powder Compaction Processes. The International Journal of Powder Metallurgy*, V. 30, n. 4, p. 385 - 407, 1994.
- [56] Hamiuddin, M. *Correlation Between Mechanical Properties and Porosity of Sintered Iron and Steels - A Review. Powder Metallurgy International*, V. 18, n. 2, p. 73 - 76, 1986.
- [57] Bocchini, G. F. *Influences of Porosity on the Characteristics of Sintered Materials. MPR*, p. 829 - 832, nov. 1986.
- [58] Tandon, R., German, R. M. *Sintering and Mechanical Properties of a Boron-Doped Austenitic Stainless Steel. The International Journal of Powder Metallurgy*, V. 34, n. 1, p. 40 - 49, 1998.
- [59] Degoix, C. N., et alli. *Effects of Sintering Parameters on the Mechanical Properties of a Fe-2Cu-2Ni-0,9Mo-0,8C Steel. The International Journal of Powder Metallurgy*, V. 34, n. 6, p. 57 - 67, 1998.
- [60] Reed-Hill, R. E., Abbaschian, R. *Physical Metallurgy Principles*. 3rd ed., Boston, USA, PWS Publishing Company, p. 369, 1994.
- [61] Snoeijer, B. *Notas de Aulas da Disciplina "Estrutura e Propriedades dos Materiais" CPGEM, UFSC, 1990.*
- [62] Hull, D. *Introduction to Dislocations*. 1st ed., Oxford, London, Pergamon Press Ltd., 259 p., 1969.

- [63] Dudrova, E., et alli. *Theory and Technology of Sintering, Thermal and Chemicothermal Treatment Processes*. **Poroshkovaya Metallurgiya**, n. 3(327), p. 15 - 20, (translation), 1990.
- [64] Schatt, W., Friedrich, E. *Dislocation Activated Sintering Processes*. **Powder Metallurgy**, V. 28, n. 3, p. 140 - 144, 1985.
- [65] Eadie, R. L., Chen, X. *Lattice Diffusion from the Grain Boundary in the Sintering of Metal Powders*. **The International Journal of Powder Metallurgy**, V. 32, n. 3, p. 265 - 275, 1996.
- [66] German, R. M. *Liquid Phase Sintering*. New York, USA, **Plenum Press**, 1985.
- [67] Kaufman, S. M. *Consultant Corner Section*. **The International Journal of Powder Metallurgy**, V. 34, n. 3, p. 25 - 27, 1998.
- [68] Zenger, D. C., Cai, H. *Common Causes of Cracks in P/M Compacts*. **The International Journal of Powder Metallurgy**, V. 34, n. 4, p. 33 - 52, 1998.
- [69] Arnhold, V., et alli. *Parameters Affecting the Dimensional Change of Sintered Components*. **Proceedings of Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials - 1994**, V. 3, p. 237 - 249, MPIF, 1994.
- [70] Takata, J., Kawai, N. *Dimensional Changes During Sintering of Iron Based Powders*. **Powder Metallurgy**, V. 38, n. 3, p. 209 - 213, 1995.
- [71] Thelning, K-E. *Steel and its Heat Treatment*. 2nd ed., London, GB. **Butterworth & Co.**, p. 94 - 95, 1984.
- [72] Ferguson, H. *The Heat Treatment of P/M Steels - an Overview*. **Proceedings of the 16th ASM Heat Treatment Society Conference & Exposition**, Cincinnati, Ohio, 19 - 21 march, p. 319 - 322, 1996.
- [73] Parker, T. A., et alli. *Determination of the Hardenability of Fully Dense and Porous Steels*. **Proceedings of Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials - 1994**, V. 2, p. 27 - 35, MPIF, 1994.
- [74] James, W. B., Causton, J. *Surface-Hardenable Heat Treated P/M Steels*. **Industrial Heating**, october, p. 33 - 36, 1992.
- [75] Bell, T. *Surface Treatment and Coating of PM Components*. **Powder metallurgy**, V. 34, n. 4, p. 253 - 258, 1991.
- [76] *Metallography, Structures and Phase Diagrams - Metals Handbook*, 8th ed., V. 8. **ASM**, p. 425, 1973.
- [77] Rothery, W. H. *Estruturas das Ligas de Ferro*, São Paulo, Brasil, **Edgard Blücher Ltda.**, 214 p., 1968.
- [78] Eckstein, H. J. *Wärmebehandlung von Stahl - Metallkundliche Grundlagen*. Leipzig, Deutscher, **VEB Deutscher - Verlag für Grundstoff-Industrie**, 1980.
- [79] Folkhard, E. *Welding Metallurgy of Stainless Steel*. Rev. Trans. Ed., Viena, Áustria, **Springer-Verlag/Wien**, p. 5 - 51, 1988.
- [80] Hansen, M., et alli. *Constitution of Binary Alloys*. New York, USA. **McGrall-Hill**, 1958.
- [81] Eckstein, H. J. *Wärmebehandlung von Sthal - Metallkundliche Grundlagen*. Leipzig, Detscher. **VEB Detscher, Verlag für Grundstoff - Industrie**, 1980.
- [82] Fontana, L. C. *Estudo da Deposição de Filmes de Ti e TiN e Desenvolvimento do Sistema Modificado Triodo Magnetron-Sputtering*. **Tese de Doutorado**, CPGEM, UFSC, Florianópolis - SC - Brasil, agosto de 1997.
- [83] Mason R. S., Allott, R. M. *The Theory of Cathodic Bombardment in a Glow Discharge by Fast Neutrals*. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, V. 27, p. 2372 - 2378, 1994.
- [84] Abril, I., et alli. *Energy Transfer Processes in Glow Discharges*. **J. Vac. Sci. Technol. A**, V. 4, n. 3, p. 1773 - 1778, 1986.
- [85] Mason, R. S., Pichilingi, M. *Sputtering in a Glow Discharge Ion Source - Pressure Dependence: Theory and Experiment*. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, V. 27, p. 2363 - 2371, 1994.

- [86] Petitjean, L., et alli. *Emission Spectroscopy Study of N_2 - H_2 Glow Discharge for Metal Surface Nitriding*. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, V. 17, p. 919 - 929, 1984.
- [87] Chaudhri, R. M., et alli. *Role of Photons in the Glow Discharge in Hollow Cylindrical Cathodes*. **Int. J. Electronics**, V. 62, n. 5, p. 679 - 683, 1987.
- [88] Hanzal, V., et alli. *The axial Dependence of the Current Density in the Longitudinal Hollow Cathode Discharge*. **Czechoslovak Journal of Physics**, V. 46, n. 1, p. 97 - 111, 1996.
- [89] Schaefer, G., et alli. *Pulsed Hollow Cathode Discharge with Nanosecond Risetime*. **IEEE Transactions on Plasma Science**, V. PS-12, n. 4, 1984.
- [90] Valentini, H. -B. *Electron Kinetics in the Cathode Region of a Glow Discharge and in Hollow Cathodes*. **Contrib. Plasma Phys.**, V. 27, n. 5, p. 331-345, 1987.
- [91] Leborgne, C. B., et. alli. *A Spectroscopic Study of a He-Cd Discharge Created in a Concentric CylinderHollow Cathode Structure*. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, V. 21, p. 390 - 402, 1988.
- [92] Bukvic, S., et alli. *Contribution to Studies on Hollow Cathode Discharges*. **Physica Scripta**, V. 46, p. 57 - 62, 1992.
- [93] Boeuf, J. P., et alli. *Modelling of Discharges and non-Thermal Plasmas - Applications to Plasma Processing*. **Surface and Coatings Technology**, V. 59, p. 32 - 40, 1993.
- [94] Donkò, Z., et alli. *Monte Carlo Analysis of the Electrons Motion in a Segmented Hollow Cathode Discharge*. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, V. 29, p. 105 - 114, 1996.
- [95] Schoenbach K. H., et alli. *Microhollow Cathode Discharges*. **Appl. Phys. Lett.**, V. 1, n. 1, p. 13 - 15, 1996.
- [96] Arslambekov, R. R., et alli. *Electron Density and Temperature Balance in a Cylindrical Hollow-Cathode Discharge*. **Sov. Phys. Tech. Phys.**, V. 37, n. 10, p. 1004 - 1008, 1992.
- [97] Pavelescu, G., et alli. *Influence of a Magnetic Field on the Cathode Fall Space in a Discharge with a Cylindrical Hollow Cathode*. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, V. 16, p. 2205 - 2211, 1983.
- [98] Iova, I., et alli. *On a Pulsed Hollow Cathode Discharge in Cylindrical Geometry*. **Rev. Roum. Phys.**, V. 29, n. 6, p. 519 - 524, 1984.
- [99] Nikulin, S. P. *Characteristics of a Low-Pressure Glow Discharge in a Cylindrical Hollow Cathode in the Case of a Wide Cathode Sheath*. **Sov. Phys. Tech. Phys.**, V. 37, n. 12, p. 1142 - 1145, 1992.
- [100] Simon, C., Heurax, S., Michel, H., et alli. *Materials Effect of Titanium and Titanium Alloys on Hollow Cathode Discharge Characteristics*. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, V. 24, p. 672 - 676, 1991.
- [101] Vossen, J. L., Kern, W. *Thin Film Processes II*. 1st ed., Boston, USA, **Academic Press, Inc.**, 866 p., 1991.
- [102] Whang, K. W., Seo, Y. W. *Characteristics of Hollow Cathode Discharge Plasma and its Application for the Reactive Ion Plating of TiN and TiC*. **J. Vac. Sci. Technol. A**, V. 11, n. 4, p. 1496 - 1500, 1993.
- [103] Kawai, C., Nomura, T. *Preparation of Ti-TiC Functionally Gradient Material by Hollow Cathode Discharge Ion Plating*. **Journal of Materials Science Letters**, V. 14, p. 176 - 177, 1995.
- [104] Sato, M., Nishiura, M., et alli. *A New System of TiN Coating on Interior Surface of Cylindrical Vacuum Chamber by Hollow Cathode Discharge Method*. **Vacuum**, V. 47, n. 6 - 8, p. 753 - 756, 1996.
- [105] Zhao, J., et alli. *Reactive Sputter Deposition of Carbon Nitride Films by Using Hollow-Cathode Discharge*. **Chin. Phys. Lett.**, V. 13, n. 4, p. 305 - 308, 1996.
- [106] Bengisu, M., Inal, O. T. *Sintering of MgO and MgO-TiC Ceramics by Plasma, Microwave and Conventional Heating*. **Journal of Materials Science**, V. 29, p. 5475 - 5480, 1994.

- [107] Johnson, D. L., et alli. *Advances in Plasma Sintering of Alumina*. **Science of Sintering**, V. 20, n. 2 / 3, p. 109 - 113, 1988.
- [108] Page R. A., et alli. *Pore Evolution During Glow Discharge Sintering of Alumina*. **J. Am. Ceram. Soc.**, V. 71, n. 12, p. 1125 - 1129, 1988.
- [109] Drobyshev, A. I. *Layer-by-Layer Atomic Emission Spectral Analysis in Light Sources with Cathode Sputtering of Samples*. **Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii** (translation), V. 56, n. 1, p. 7 - 12, 1992.
- [110] Mavrodineanu, R. *Hollow Cathode Discharges - Analytical Applications*. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, V. 89, n. 2, p.143 - 185, 1984.
- [111] Donkó, Z., et alli. *The Segmented Hollow Cathode Discharge: A Pumping Source for UV Metal Ion Lasers*. **IEEE Transactions on Plasma Science**, V. 24, n. 1, p. 33 - 34, 1996.
- [112] Li, J., et alli. *Monte Carlo Simulation of Electron Behaviour in a Magnetic Hollow-Cathode Discharge*. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, V. 27, p. 2508 - 2514, 1994.
- [113] Rae, S. C., Tobin, R. C. *Sputtering in the Presence of a Rapid Gas Flow*. **J. Appl. Phys.**, V. 64, n. 3, p. 1418 - 1424, 1988.
- [114] Jung, T., Westphal, A. *High Rate Deposition of Alumina Films by reactive Gas Flow Sputtering*. **Surface and Coatings Technology**, V. 59, p. 171 - 176, 1993.
- [115] Deininger, W. D., et alli. *Hollow Cathode Plasma Source for Active Spacecraft Charge Control*. **Rev. Sci. Instrum.**, V. 58, n. 6, p. 1053 - 1062, 1987.
- [116] Tandian, N. P., Pfender, E. *Heat Transfer in RF Plasma Sintering: Modeling and Experiments*. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, V. 17, n. 3, p. 353 - 370, 1997.
- [117] Park, Y. S., McNallan, M. J. *Chemical Reactions in Mullite Matrix SiC Whisker Reinforced Composites in RF Plasma*. **Journal of Materials Science**, V. 32, p. 523 - 528, 1997.
- [118] Paik, S., Pfender, E. *Modeling of the Plasma Sintering Process at Reduced Pressures*. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, V. 10, n. 2, p. 305 - 319, 1990.
- [119] Upadhya, K. *Sintering Kinetics of Ceramics and Composites in the Plasma Environment*. **Journal of Metals**, p. 11 - 13, december, 1987.
- [120] Su, H., Johnson, D. L. *Sintering of Alumina in Microwave-Induced Oxygen Plasma*. **J. Am. Ceram. Soc.**, V. 79, n. 12, p. 3199 - 3210, 1996.
- [121] Matsumoto, A., et alli. *Research and Development of Novel Materials by Plasma Discharge Sintering Process*. **Corrosion Engineering**, V. 44, p. 751 - 766, 1995.
- [122] Kimura, H., Toda, K. *Design and Development of Functionally Graded Material by Pulse Discharge Resistance Consolidation with Temperature Gradient Control*. **Powder Metallurgy**, V. 39, n. 1, p. 59 - 62, 1996.
- [123] Onagawa, J., et alli. *Corrosion Resistance of Titanium-Platinum Alloy Prepared by Spark Plasma Sintering*. **Materials Transactions, JIM**, V. 37, n. 11, p. 1699 - 1703, 1996.
- [124] Jones, G., et alli. *Plasma Activated Sintering (PAS) of Tungsten Powders*. **Materials and Manufacturing Processes**, V. 9, n. 6, p. 1105 - 1114, 1994.
- [125] Lasday, S. *Plasma Activated Sintering Combined with Resistance Heating Provides New Method for Densifying Powdered Metals and Ceramics in Minutes*. **Industrial Heating**, p. 41 - 43, april 1993.
- [126] Bardos, L. *Radio Frequency Hollow Cathode Discharges for the Plasma Processing Technology*. **Surface and Coatings Technology**, V. 86 - 87, p. 648 - 656, 1996.

- [127] ECIL S. A. *Catálogo Geral de Pirometria* (1998).
- [128] Nanigian, J. *Eliminate Temperature Errors*. **Advanced Materials & Processes**, V. 12, p. 66 - 68, 1994.
- [129] MPIF Standard 42. *Determination of Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy Products*, 1997.
- [130] ASTM designation: B 748 - 90. *Standard Test Method for Measurement of Thickness of Metallic Coatings by Measurement of Cross Section with a Scanning Electron Microscopy*, 1990.
- [131] Simon, C., et alli. *Influence of the Phase Transformation of a Metal on Hollow Cathode Discharge Characteristics*. **Materials Science and Engineering A**, V. 139, p. 29 - 32, 1991.
- [132] Maliska, A. M., et alli. *Influence of Oxygen in a Plasma Nitriding Process*. **Journal of Materials Science**, V. 32, p. 6375 - 6382, 1997.
- [133] Amemiya, H., Ogawa K. *Characteristics of a Hollow-Cathode Discharge Containing Negative Ions*. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, V. 30, p. 879 - 888, 1997.
- [134] Kreindel', Y. E., Nikulin, S. P. *Hollow Cathode Glow Discharge with Partial Filling of the Hollow by Plasma*. **Sov. Phys. Tech. Phys.**, V. 37, n. 4, p. 408 - 410, 1992.
- [135] Gilchrist, J. D. *Extraction Metallurgy*. Great Britain, UK, **Pergamon Press**. 431 p., 1989.
- [136] Stillwell, R. P., et alli. *experimental Investigation of an Argon Hollow Cathode*. **J. Spacecraft**, V. 22, n. 1, p. 85 - 90, 1985.
- [137] Lall, C. *Fundamentals of High Temperature Sintering: Application to Stainless Steels and Soft Magnetic Alloys*. **The International Journal of Powder Metallurgy**, V. 27, n. 4, p. 315 - 329, 1991.
- [138] Grabki, H. J., Leroy, V., Viehhaus, H. *Segregation on the Surface of Steels in Heat Treatment and Oxidation*. **ISIJ International**, V. 35, n. 2, p. 95 - 113, 1995.
- [139] Kuchinskii, V. V., Sheikin, E. G. *Metal-Atom Concentration Formation in a Hollow-Cathode Discharge*. **Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Fizika**, (translation) n. 3, p. 92 - 96, 1989.
- [140] Eltoukhy, A. H., Greene, J. E. *Diffusion Enhancement Due to Low-Energy Ion Bombardment During Sputter Etching and Deposition*. **J. Appl. Phys.**, V. 51, n. 8, p. 4444 - 4452, 1980.
- [141] Musil, J., Vlcek J., Jezek, V., Benda M., Weiss, Z. *Mutual Interdiffusion of Elements in Steel and Ti Coating and Aluminium and Ti Coating Couples During Plasma Nitriding*. **Surface and Coatings Technology**, V. 74 - 75, p. 609 - 613, 1995.
- [142] MPIF Standard 02. *Determination of Loss of Mass in Hydrogen for Metal Powders (Hydrogen Loss)*, 1995.
- [143] Dunaev, V. V., Zhiglinskii, A. G., Sukhomlinov, V. S., Fafurina, É. N. *Evolution of the Density of Metallic Atoms in a Discharge with a Hollow Cathode*. **Sov. Phys. Tech. Phys.**, V. 37, n. 1, p. 34 - 37, 1992.
- [144] Jung, Th., et alli. *Gas Flow Sputtering of Oxide Coatings: Practical Aspects of the Process*. **Surface and Coatings Technology**, V. 86 - 87, p. 218 - 224, 1996.
- [145] Peterson, N. L. *Grain-boundary Diffusion in Metals*. **International Metals Reviews**, V. 28, n. 2, p. 65 - , 1983.
- [146] Berry, R. S., Bernholc, J., Salamon, P. *Disappearance of Grain Boundaries in Sintering*. **Appl. Phys. Lett.**, V. 58, n. 6, p. 595 - 597, 1991.
- [147] Romanowsky, Z., Wronikowski, M. *Specific Sintering by Temperature Impulses as a Mechanism of Formation of a TiN Layer in the Reactive Pulse Plasma*. **Journal of Materials Science**, V. 27, p. 2619 - 2622, 1992.

PRIMEIROS ARTIGOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS A PARTIR DO PRESENTE TRABALHO

Brunatto, S. F., Kühn, I. e Muzart, J.L.R. *Sintering of Iron Compacts with Simultaneous Surface Enrichment of Alloy Elements in Hollow Cathode Discharge*. Resumo enviado ao secretariado do "Powder Metallurgy World Congress - 2000" a ser realizado em Novembro de 2000, Kyoto - Japão (aceite só será confirmado após 28 de fevereiro de 2000).

Brunatto, S. F., Kühn, I. e Muzart, J.L.R. *Influência do Tempo de Processo sobre a Composição e o Acabamento Superficial de Amostras de Ferro Sinterizadas em Descarga Elétrica de Cátodo Oco*. **CD-room COBEM-99**, Águas de Lindóia - SP, 22 a 26 novembro de 1999.

Brunatto, S. F., Kühn, I. e Muzart, J.L.R. *Influence of Sintering Time on Composition and Surface Finishing of Iron Samples Processed in a Hollow Cathode Discharge*. Anais do XVII Congresso da SBMM, 13 - 16 outubro de 1999, Santos - SP: **Acta Microscopica** (ISSN: 0798-4545), V. 8, Suplem. A, Oct. 1999, p. 273 - 274.

Brunatto, S. F., Kühn, I. e Muzart, J.L.R. *Sinterização de Ferro com Incorporação Superficial de Cromo e Níquel em Descarga Elétrica de Cátodo Oco: Influência do Fluxo de Mistura Gasosa sobre o Processo*. **CD-room 13° CBECIMAT**, Curitiba - PR, 6 - 9 de dezembro de 1998.

Brunatto, S. F., Pereira, M. F., Kühn, I. e Muzart, J.L.R. *Hollow Cathode Discharge as an Alternative Technology for Sintering Metallic Products*. Anais do MICROMAT 98 - 6th Brazilian Conference on Microscopy of Materials, 25 - 27 de outubro de 1998, Águas de Lindóia - SP: **Acta Microscopica** (ISSN: 0798-4545), V. 7, Suplem. A, Oct. 1998, p. 93 - 96.

Brunatto, S. F., Kühn, I. e Muzart, J.L.R. *Sinterização de Ferro em Descarga Elétrica de Cátodo Oco: Influência da Estabilidade da Descarga sobre a Composição Superficial das Amostras*. **Anais do 8° Congresso Chileno de Engenharia Mecânica**, 27 - 30 de outubro de 1998, Concepción - Chile, Vol. 1, p. 535 - 540.

Brunatto, S. F., Kühn, I. e Muzart, J.L.R. *Sinterização de Ferro em Descarga Elétrica de Cátodo Oco: Efeito do Mecanismo de Sputtering sobre a Textura e a Composição Superficial*. **CD-room V CEM-NNE 98**, 27 - 30 de outubro de 1998, Fortaleza - CE.

Brunatto, S. F., Kühn, I. e Muzart, J.L.R. *Sinterização de Ferro em Descarga Elétrica de Cátodo Oco: Caracterização do Processo de Aquecimento*. Resumo publicado nos Anais do XIX CBRAVIC, 21 - 23 de julho de 1998, Campinas-SP, (enviado à Revista da Sociedade Brasileira de Vácuo em julho de 1998, aceito e aguardando publicação).

ANEXO

**TABELAS E GRÁFICOS DAS EXPERIÊNCIAS E DOS
RESULTADOS DA PRESENTE TESE**

ÍNDICE

1- CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE AQUECIMENTO.....	1
2- PARÂMETROS DE TRATAMENTO DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DE FERRO EM DESCARGA ELÉTRICA DE CÁTODO OCO.....	4
3- RESULTADOS DA ANÁLISE QUÍMICA OBTIDOS POR MICROSSONDA.....	14
4- CONTROLE DA PERDA DE MASSA DAS AMOSTRAS DE FERRO.....	22
5- CÁLCULO DAS ÁREAS SOB AS CURVAS DOS PERFIS DE CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA DAS AMOSTRAS DE FERRO.....	24
6 - CARACTERIZAÇÃO REALIZADA POR MEV DE UMA MESMA REGIÃO DA AMOSTRA NAS CONDIÇÕES A VERDE E SINTERIZADA.....	31

1- CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE AQUECIMENTO

1.1- CURVAS DE AQUECIMENTO EM FUNÇÃO DA PRESSÃO ($t_{LIG} = 40 \mu s$)

p (Torr)	$T_{a=3,2 \text{ mm}} (^{\circ}\text{C})$ ($V_p = 475 \pm 3 \text{ V}$)	$T_{a=5,8 \text{ mm}} (^{\circ}\text{C})$ ($V_p = 470 \pm 3 \text{ V}$)	$T_{a=9,2 \text{ mm}} (^{\circ}\text{C})$ ($V_p = 470 \pm 4 \text{ V}$)	$T_{\text{sem C.E.}} (^{\circ}\text{C})$ ($V_p = 467 \pm 2 \text{ V}$)	$\Delta T (^{\circ}\text{C}) = T_{a=3,2 \text{ mm}} - T_{\text{sem C.E.}}$	$\Delta T (^{\circ}\text{C}) = T_{a=5,8 \text{ mm}} - T_{\text{sem C.E.}}$	$\Delta T (^{\circ}\text{C}) = T_{a=9,2 \text{ mm}} - T_{\text{sem C.E.}}$
0,6	-	570	510	205	-	365	305
1,0	570	800	630	265	305	535	365
1,4	855	-	-	-	-	-	-
1,5	945	-	-	330	615	-	-
1,6	1035	-	-	-	-	-	-
1,8	1105	-	-	-	-	-	-
2,0	1150	930	695	410	740	520	285
2,5	1210	-	-	475	735	-	-
3	-	965	720	535	-	430	185
4	-	1005	765	635	-	370	130
5	-	1035	805	695	-	340	110
6	-	1070	865	755	-	315	110

1.2- CURVAS DE AQUECIMENTO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE PULSO LIGADO ($V_p = 460 \pm 10 \text{ V}$)

1.2.1- PARA A PRESSÃO DE 3 Torr

$t_{LIG} (\mu s)$	$T_{a=3,2 \text{ mm}} (^{\circ}\text{C})$ ($V_p = 455 \pm 6 \text{ V}$)	$T_{a=5,8 \text{ mm}} (^{\circ}\text{C})$ ($V_p = 450 \pm 5 \text{ V}$)	$T_{a=9,2 \text{ mm}} (^{\circ}\text{C})$ ($V_p = 450 \pm 8 \text{ V}$)	$T_{\text{sem C.E.}} (^{\circ}\text{C})$ ($V_p = 455 \pm 3 \text{ V}$)
8,5	730	505	400	375
20	900	782	555	468
40	1270	1020	705	600
50	-	1110	-	-
60	-	1180	-	665
70	-	1220	-	-
80	-	1280	887	716
120	-	-	1050	770
140	-	-	1105	-
160	-	-	-	808
183	-	-	1200	830

1.2.2- PARA A PRESSÃO DE 1 Torr

$t_{LIG} (\mu s)$	$T_{a=3,2 \text{ mm}} (^{\circ}\text{C})$ ($V_p = 450 \pm 4 \text{ V}$)	$T_{a=5,8 \text{ mm}} (^{\circ}\text{C})$ ($V_p = 465 \pm 3 \text{ V}$)	$T_{a=9,2 \text{ mm}} (^{\circ}\text{C})$ ($V_p = 455 \pm 4 \text{ V}$)	$T_{\text{sem C.E.}} (^{\circ}\text{C})$ ($V_p = 465 \pm 5 \text{ V}$)
8,5	524	450	-	-
20	612	-	465	229
30	645	-	-	-
40	650	788	625	272
50	660	-	-	-
60	665	864	-	-
80	670	892	793	315
100	-	950	-	-
120	-	964	865	384
140	-	1002	900	408
160	-	1040	-	-
183	-	1100	965	448

1.2.3- PARA A PRESSÃO DE 0,6 Torr

t_{LIG} (μ s)	$T_{a=5,8\text{ mm}}$ ($^{\circ}$ C) ($V_p = 475 \pm 3$ V)	$T_{a=9,2\text{ mm}}$ ($^{\circ}$ C) ($V_p = 455 \pm 3$ V)	$T_{sem\ C.E.}$ ($^{\circ}$ C) ($V_p = 465 \pm 3$ V)	$T_{a=5,8\text{ mm}}$ ($^{\circ}$ C) ($V_p = 730 \pm 2$ V)
8,5	385	265	-	660
20	475	367	169	740
40	575	500	200	765
60	615	-	-	770
80	625	617	242	770
100	640	-	-	770
120	642	735	270	-
140	642	762	276	-
160	641	-	278	-
183	637	805	282	-

1.3- CURVAS DE AQUECIMENTO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE PULSO LIGADO PARA DIFERENTES TENSÕES DE PICO DE PULSO ($p = 1$ Torr)

1.3.1- PARA ESPAÇO ENTRE-CÁTODOS DE 5,8 mm

t_{LIG} (μ s)	$T_{a=5,8\text{ mm}}$ ($^{\circ}$ C) ($V_p = 570 \pm 5$ V)	$T_{a=5,8\text{ mm}}$ ($^{\circ}$ C) ($V_p = 465 \pm 3$ V)	$T_{sem\ C.E.}$ ($^{\circ}$ C) ($V_p = 560 \pm 6$ V)	$T_{sem\ C.E.}$ ($^{\circ}$ C) ($V_p = 465 \pm 5$ V)
8,5	765	450	265	-
20	900	-	291	229
40	1035	788	350	272
60	1135	864	-	-
70	1175	-	-	-
80	1195	892	440	315
90	1220	-	-	-
100	1250	950	-	-
120	-	964	505	384
140	-	1002	530	408
160	-	1040	-	-
183	-	1100	585	448

1.3.2- PARA ESPAÇO ENTRE-CÁTODOS DE 9,2 mm

t_{LIG} (μ s)	$T_{a=9,2\text{ mm}}$ ($^{\circ}$ C) ($V_p = 710 \pm 10$ V)	$T_{a=9,2\text{ mm}}$ ($^{\circ}$ C) ($V_p = 455 \pm 3$ V)	$T_{sem\ C.E.}$ ($^{\circ}$ C) ($V_p = 725 \pm 2$ V)	$T_{sem\ C.E.}$ ($^{\circ}$ C) ($V_p = 465 \pm 3$ V)
8,5	-	265	-	-
20	750	367	-	169
40	825	500	350	200
60	900	-	-	-
80	-	617	440	242
100	1030	-	-	-
120	1075	735	505	270
140	1120	762	530	276
160	1175	-	-	278
183	1210	805	560	282

1.4- MEDIDAS DE TEMPERATURA DO CÁTODO CENTRAL COM AS RESPECTIVAS DENSIDADES DE CORRENTE PARA DIVERSAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO

T (°C)	ρ (mA/cm ²)	ρ (mA/cm ²)	ρ (mA/cm ²)				
	a = 3,2 mm / 1 Torr / 450 ± 4 V	a = 3,2 mm / 3 Torr / 455 ± 6 V	a = 5,8 mm / 1 Torr / 465 ± 3 V	a = 5,8 mm / 3 Torr / 455 ± 5 V	a = 9,2 mm / 0,6 Torr / 455 ± 3 V	a = 9,2 mm / 1 Torr / 460 ± 4 V	a = 9,2 mm / 3 Torr / 450 ± 8 V
265	-	-	-	-	1,02	-	-
315	-	-	-	-	-	1,40	-
368	-	-	-	-	1,66	-	-
400	-	-	-	-	-	-	1,91
450	-	-	2,55	-	-	-	-
465	-	-	-	-	-	2,55	-
500	-	-	-	-	2,68	-	-
505	-	-	-	3,19	-	-	-
525	3,06	-	-	-	-	-	-
555	-	-	-	-	-	-	3,44
615	4,21	-	-	-	-	-	-
617	-	-	-	-	4,46	-	-
625	-	-	-	-	-	4,59	-
650	4,85	-	-	-	-	-	-
665	5,10	-	-	-	-	-	-
670	5,36	-	-	-	-	-	-
705	-	-	-	-	-	-	5,99
730	-	7,78	-	-	-	-	-
735	-	-	-	-	6,63	-	-
762	-	-	-	-	7,40	-	-
775	-	-	8,29	-	-	-	-
782	-	-	-	8,80	-	-	-
803	-	-	-	-	8,29	-	-
815	-	-	-	-	-	8,93	-
865	-	-	10,46	-	-	-	-
885	-	-	-	-	-	11,22	-
887	-	-	-	-	-	-	10,71
905	-	12,11	-	-	-	-	-
920	-	-	-	-	-	11,86	-
936	-	-	12,88	-	-	-	-
980	-	-	14,54	-	-	-	-
985	-	-	-	-	-	14,92	-
1020	-	-	-	15,69	-	-	-
1050	-	-	-	-	-	-	17,09
1100	-	-	20,28	-	-	-	-
1105	-	-	-	-	-	-	20,02
1110	-	-	-	20,40	-	-	-
1180	-	-	-	24,10	-	-	-
1200	-	-	-	-	-	-	25,25
1220	-	-	-	27,16	-	-	-
1270	-	29,33	-	-	-	-	-
1280	-	-	-	29,97	-	-	-

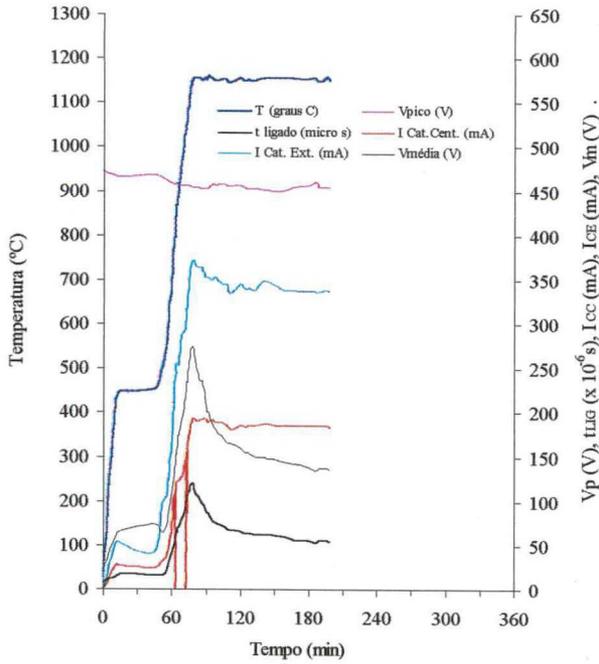
1.5- AQUECIMENTO DO C.C. EM FUNÇÃO DA CONFIGUR. ELÉTRICA DO C.E. (a = 9,2 mm / 3 Torr)

t_{LIG} (μs)	T _{a=9,2mm} (°C) (V _p = 450 ± 8 V)	T _{C.E. FLUT.} (°C) (V _p = 460 ± 5 V)	T _{C.E. ATER.} (°C) (V _p = 465 ± 5 V)	T _{sem C.E.} (°C) (V _p = 455 ± 3 V)
8,5	400	355	400	375
20	555	455	490	468
40	705	575	580	600
60	-	-	-	665
80	887	680	682	716
120	1050	770	736	770
140	1105	790	780	-
160	-	-	-	808
183	1200	870	850	830

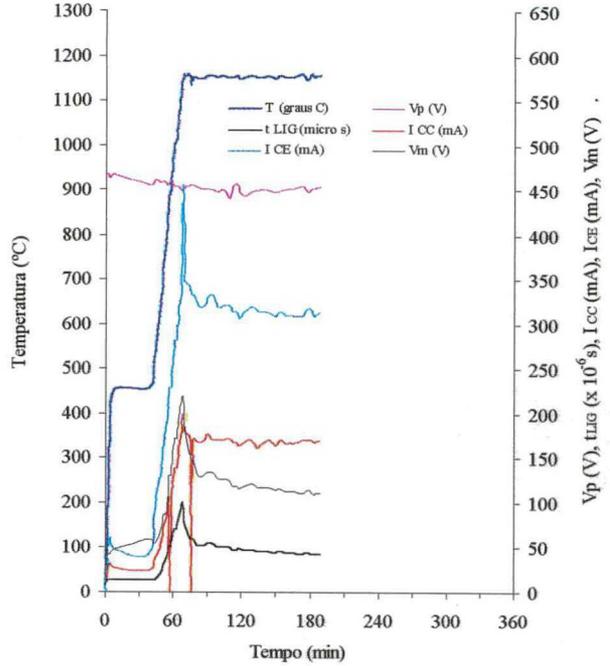
2- PARÂMETROS DE TRATAMENTO DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DE FERRO EM DESCARGA ELÉTRICA DE CÁTODO OCO

2.1- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO FLUXO DE MISTURA GASOSA

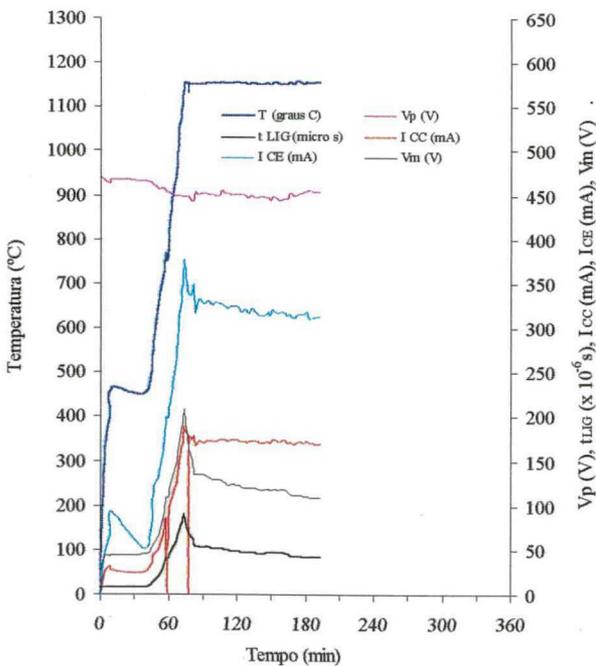
Fluxo: 2 cm³/s



Fluxo: 5 cm³/s



Fluxo: 8 cm³/s



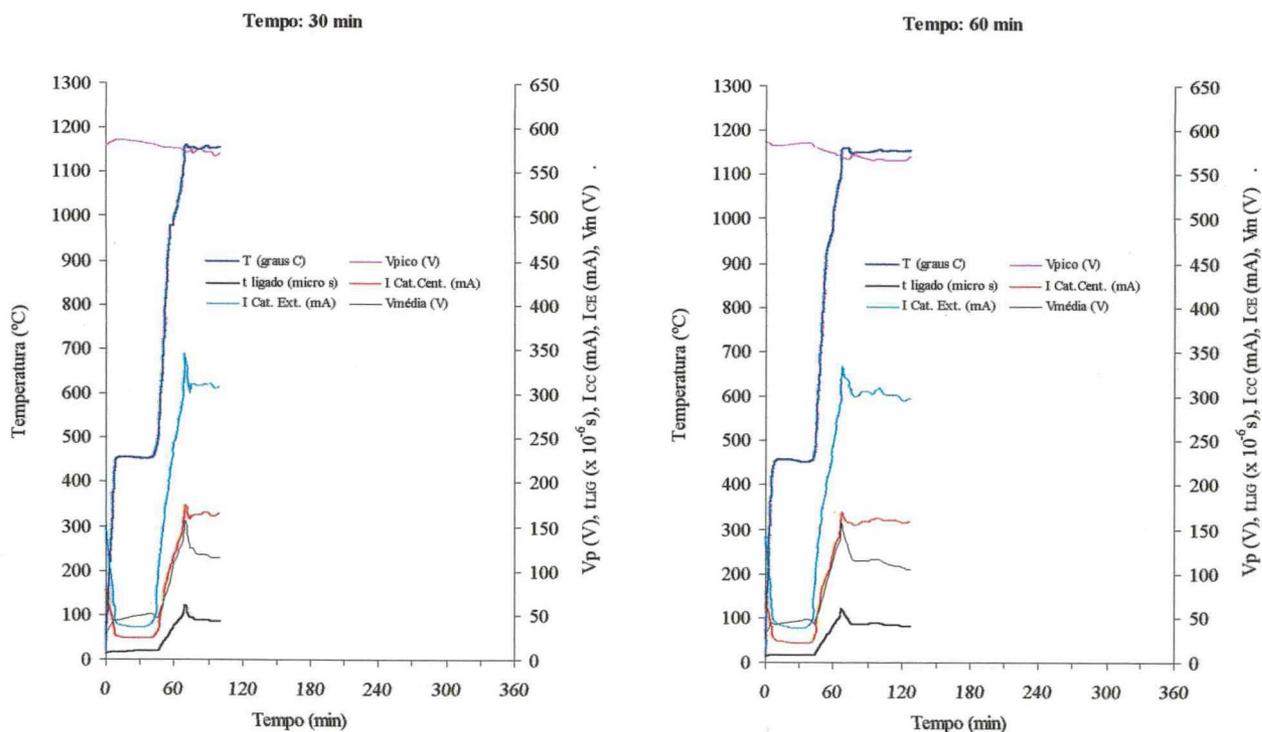
2.1.1- TABELA COMPARATIVA DOS VALORES MÉDIOS DAS VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO (relativos aos 20 minutos finais no patamar de sinterização)

Parâmetros de estudo: $a = 5,8 \text{ mm}$; $p = 3 \text{ Torr}$; $V_p = 450 \text{ V}$;
 $T = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 2 \text{ horas}$; (sem resistência em série)

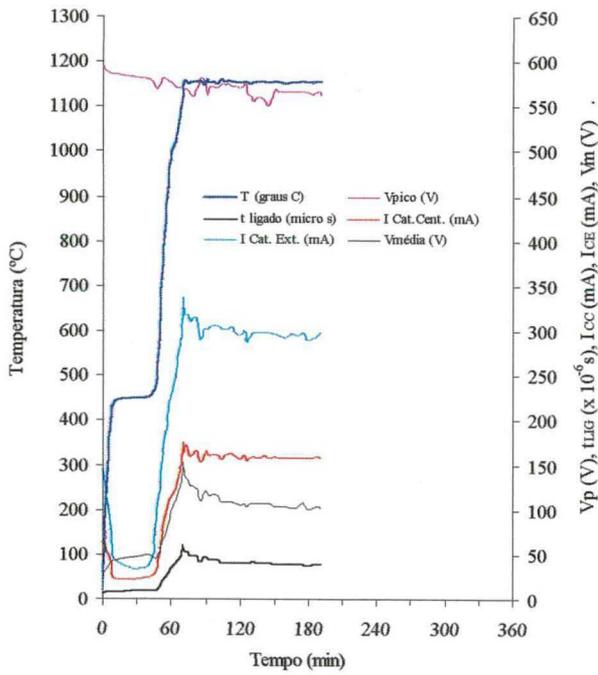
Nota: os valores referentes às variáveis de tratamento, indicados nas respectivas tabelas, correspondem ao par x_m / s ($x_m =$ média aritmética; $s =$ desvio padrão), para o conjunto de medidas tomadas a cada 2 minutos, durante os 20 minutos finais no patamar de sinterização.

FLUXO (cm^3/s)	T ($^\circ\text{C}$)	V_p (V)	t LIG (μs)	V_m (V)	I CC (mA)	I CE (mA)	I T (mA)
2	1152 / 3,5	455 / 2,5	54,5 / 1,0	136 / 1,5	184 / 1,0	336 / 1,0	520 / 1,5
5	1153 / 5,5	452 / 2,0	43 / 1,0	111 / 2,0	170 / 1,5	312 / 3,5	482 / 5,0
8	1153 / 3,0	454 / 1,0	42 / 0,5	110 / 1,0	170 / 1,5	313 / 2,5	483 / 3,0

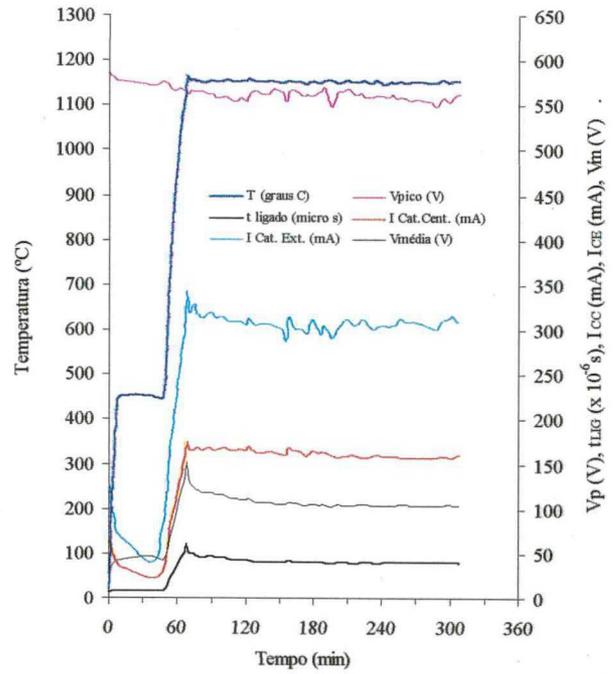
2.2- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO



Tempo: 120 min



Tempo: 240 min



2.2.1- TABELA COMPARATIVA DOS VALORES MÉDIOS DAS VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO (relativos aos 20 minutos finais no patamar de sinterização)

Parâmetros de estudo:

a = 5,8 mm; p = 3 Torr; Vp = 565 V;

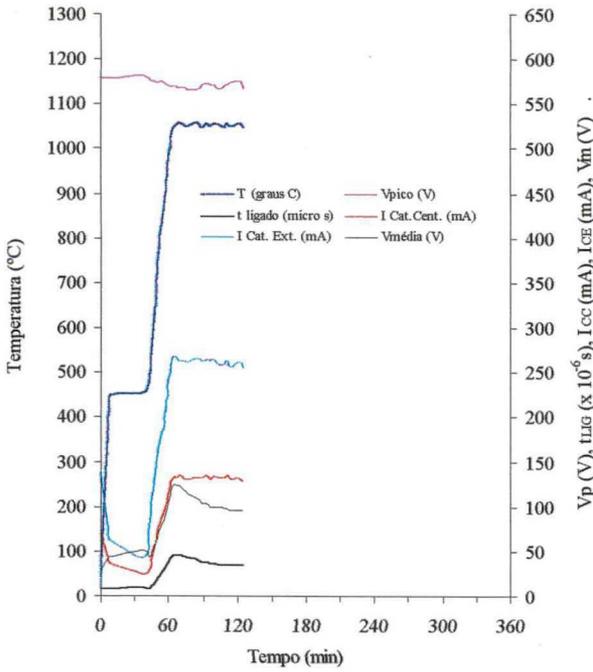
T = 1150 °C; fluxo = 5 cm³/s;

Resistência a 50 Ω disposta em série entre o reator e a fonte;

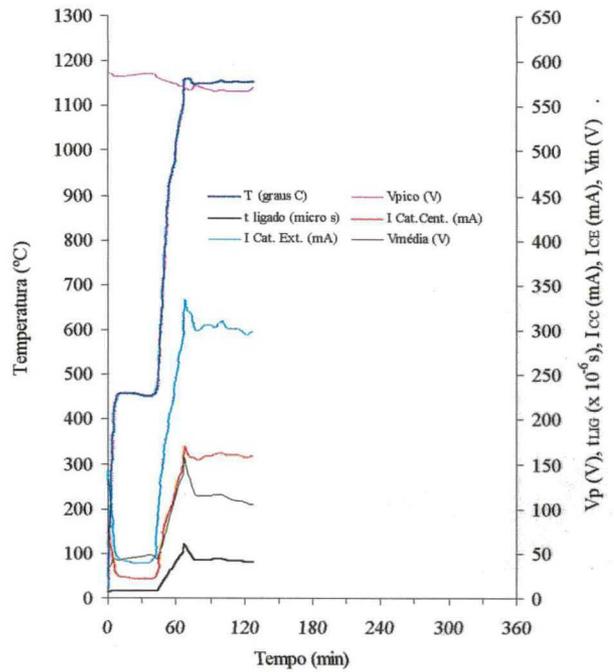
TEMPO (min)	T (°C)	Vp (V)	t LIG (μs)	Vm (V)	ICC (mA)	ICE (mA)	IT (mA)
30	1153 / 3,0	572 / 2,0	44 / 1,0	116 / 2,5	163 / 2,0	308 / 2,0	471 / 3,0
60	1153 / 1,0	567 / 1,5	41 / 1,0	108 / 3,0	159 / 1,0	299 / 3,5	458 / 4,5
120	1153 / 2,0	565 / 2,0	39 / 0,5	103 / 3,0	157 / 1,0	294 / 3,0	452 / 3,5
240	1152 / 4,0	557 / 5,5	40 / 0,5	104 / 1,0	159 / 1,0	310 / 5,0	469 / 5,0

2.3- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO

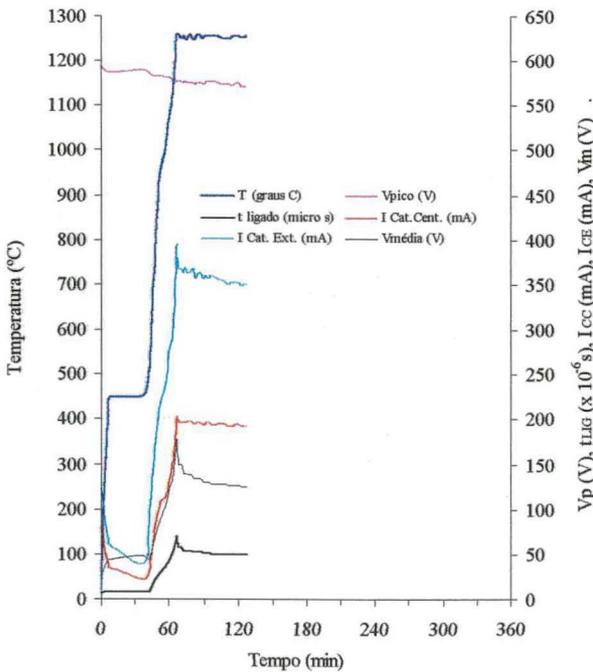
Temperatura: 1050 °C



Temperatura: 1150 °C



Temperatura: 1250 °C

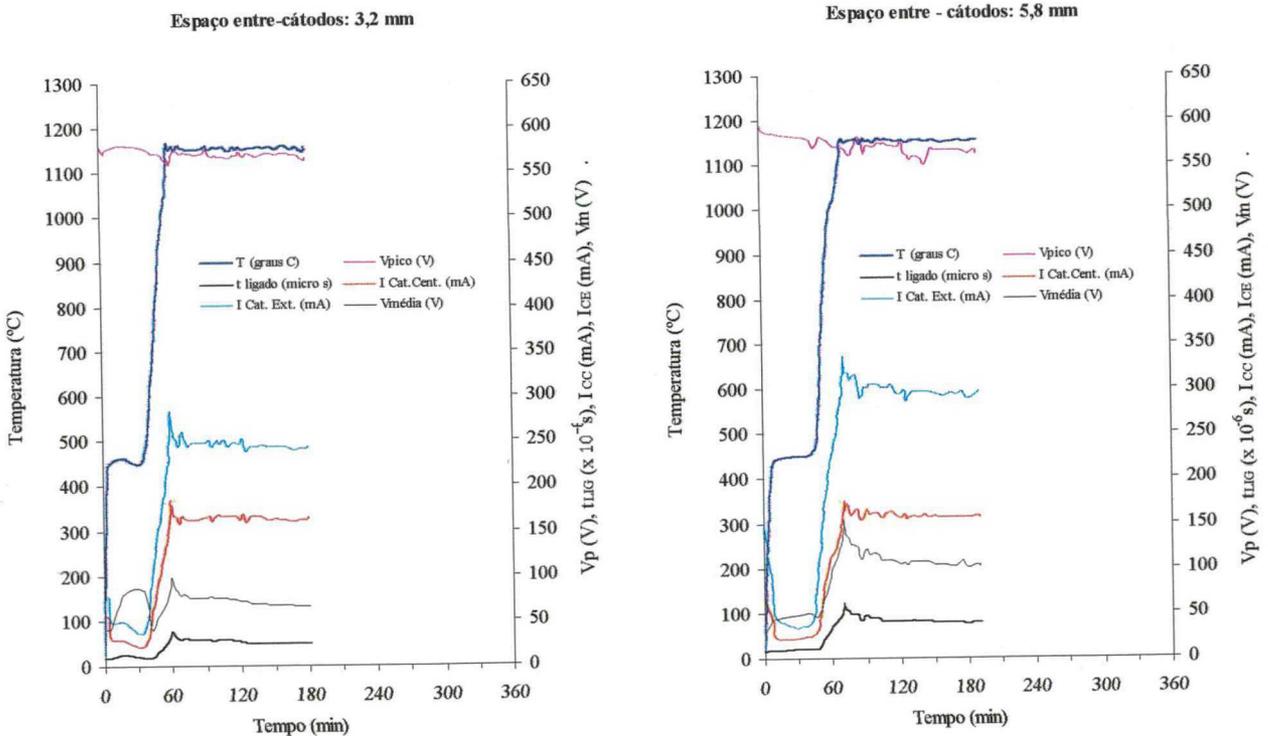


2.3.1- TABELA COMPARATIVA DOS VALORES MÉDIOS DAS VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO (relativos aos 20 minutos finais no patamar de sinterização)

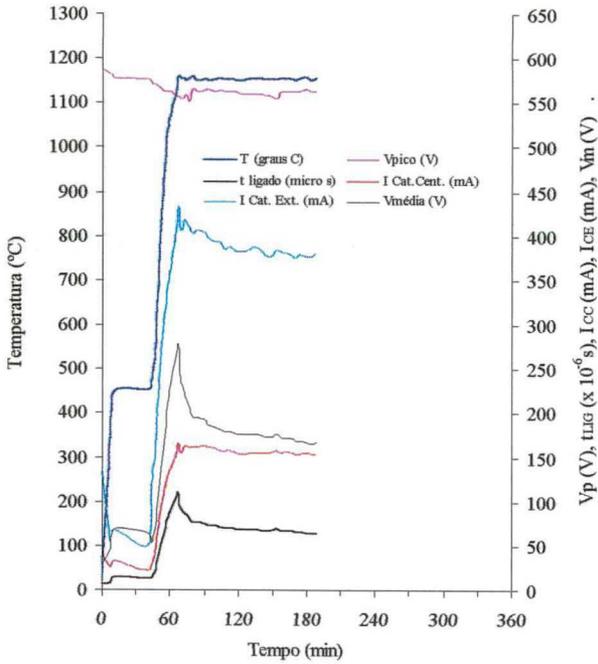
Parâmetros de estudo: a = 5,8 mm; p = 3 Torr; Vp = 565 V;
 t = 1 hora; fluxo = 5 cm³/s;
 Resistência a 50 Ω disposta em série entre o reator e a fonte.

T _R (°C)	T (°C)	Vp (V)	t LIG (μs)	Vm (V)	I CC (mA)	I CE (mA)	IT (mA)
1050	1051 / 3,5	571 / 3,0	35 / 0,5	97 / 1,5	131 / 2,0	258 / 4,0	390 / 4,5
1150	1153 / 1,0	567 / 1,5	41 / 1,0	108 / 3,0	159 / 1,0	299 / 3,5	458 / 4,5
1250	1252 / 2,0	572 / 2,0	49,5 / 0,5	126 / 1,0	193 / 1,0	351 / 2,0	544 / 3,0

2.4- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ESPAÇO RADIAL ENTRE - CÁTODOS (a)



Espaço entre-cátodos: 9,2 mm



2.4.1- TABELA COMPARATIVA DOS VALORES MÉDIOS DAS VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO (relativos aos 20 minutos finais no patamar de sinterização)

Parâmetros de estudo:

p = 3 Torr; Vp = 565 V; T = 1150 °C;

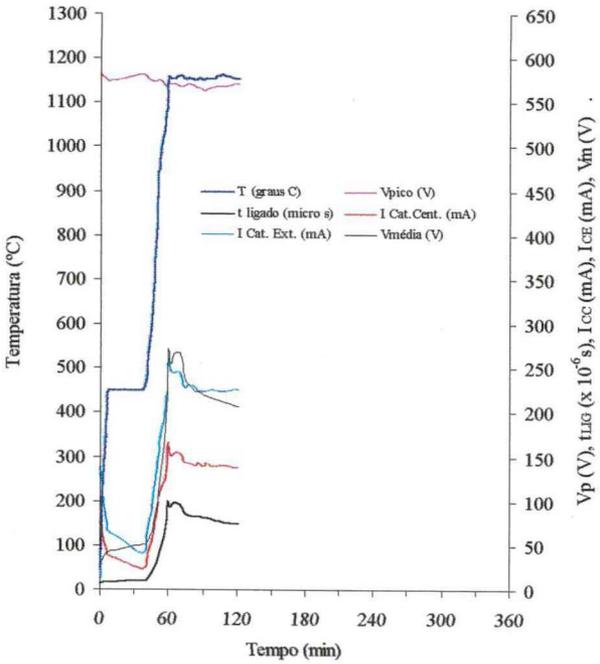
t = 2 horas; fluxo = 5 cm³/s;

Resistência a 50 Ω disposta em série entre o reator e a fonte.

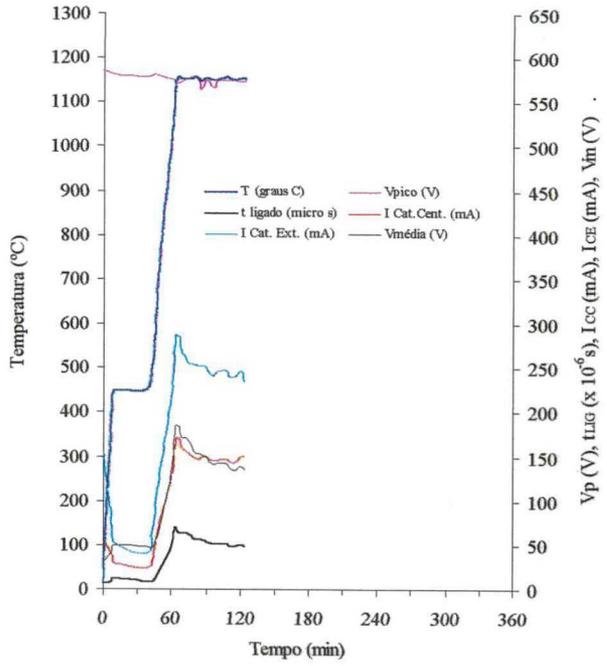
a (mm)	T (°C)	Vp (V)	t LIG (μs)	Vm (V)	ICC (mA)	ICE (mA)	IT (mA)
3,2	1152 / 6,0	567 / 3,0	24 / 0,2	66,5 / 0,5	162 / 1,5	242 / 1,5	404 / 2,8
5,8	1153 / 2,0	565 / 2,0	39 / 0,5	103 / 3,0	157 / 1,0	294 / 3,0	451 / 3,5
9,2	1153 / 3,5	563 / 1,0	65 / 1,0	168 / 2,0	154 / 1,0	378 / 2,0	532 / 2,5

2.5- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA PRESSÃO

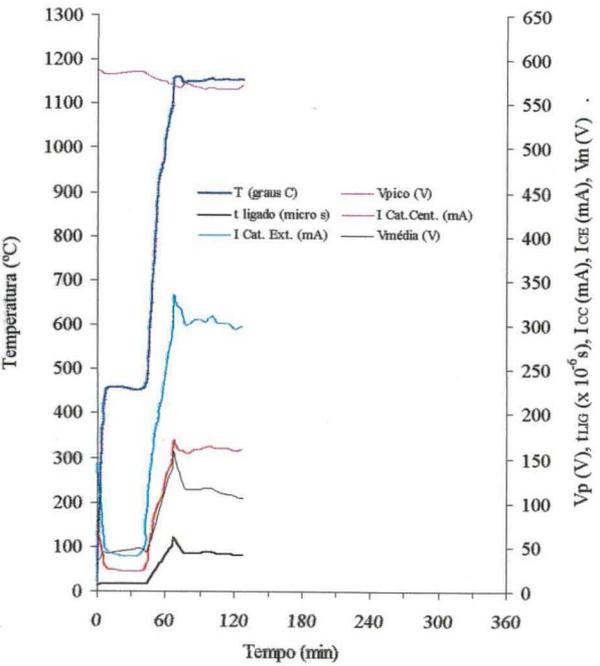
Pressão: 1 Torr



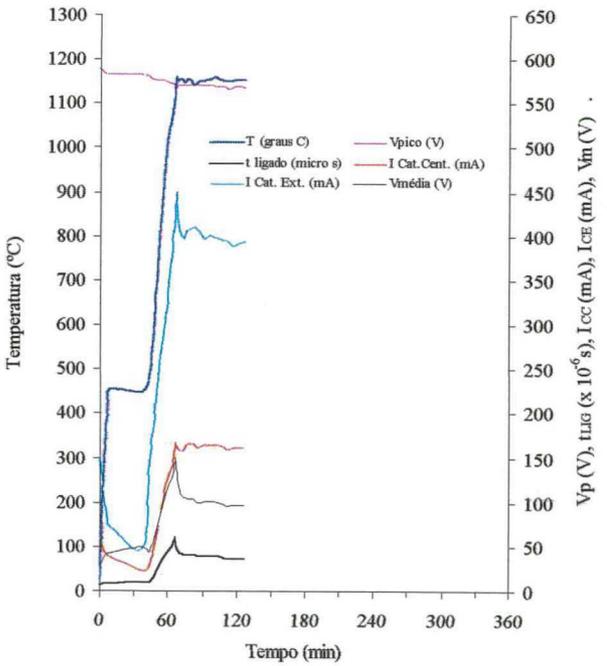
Pressão: 1,5 Torr



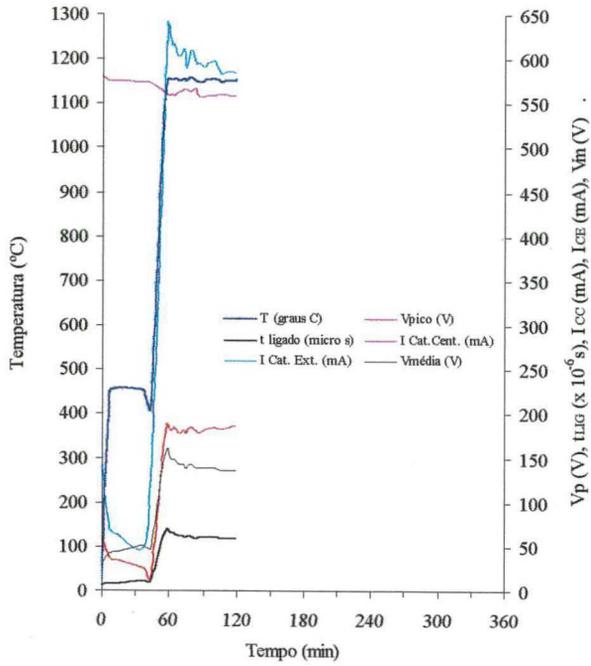
Pressão: 3 Torr



Pressão: 6 Torr



Pressão: 9 Torr



2.5.1- TABELA COMPARATIVA DOS VALORES MÉDIOS DAS VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO (relativos aos 20 minutos finais no patamar de sinterização)

Parâmetros de estudo:

a = 5,8 mm; Vp = 565 V; T = 1150 °C;

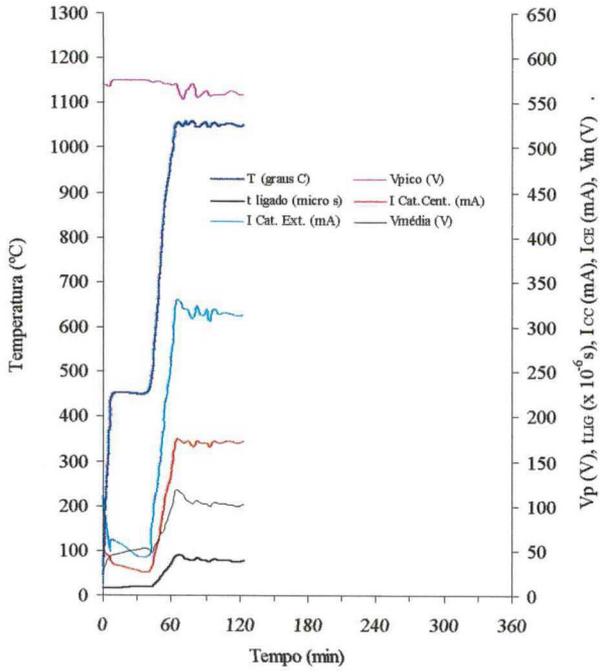
t = 1 hora; fluxo = 5 cm³/s;

Resistência a 50 Ω disposta em série entre o reator e a fonte.

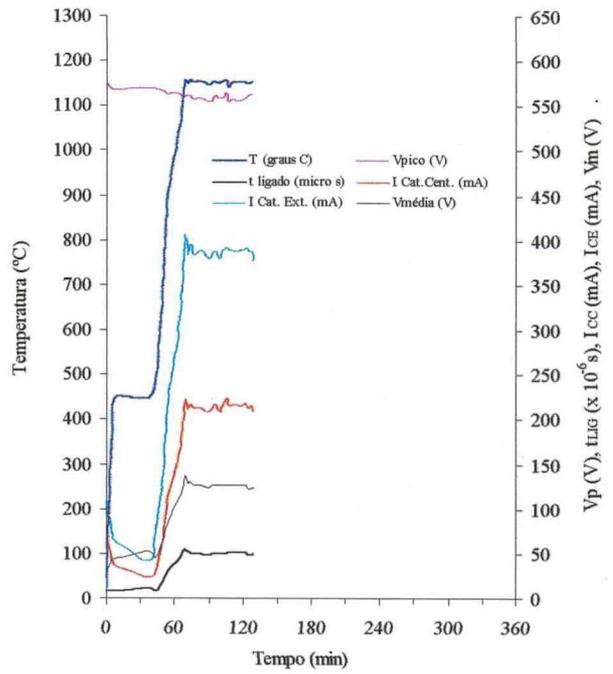
PRESSÃO (Torr)	T (°C)	Vp (V)	t LIG (μs)	Vm (V)	I CC (mA)	I CE (mA)	IT (mA)
1	1155 / 5,0	569 / 3,0	77 / 2,0	212 / 4,5	138 / 1,5	225 / 1,5	363 / 0,5
1,5	1153 / 3,5	574 / 1,0	49,5 / 1,5	137 / 3,5	147 / 3,5	242 / 5,5	389 / 6,0
3	1153 / 1,0	567 / 1,5	41 / 1,0	108 / 3,0	159 / 1,0	299 / 3,5	458 / 4,5
6	1151 / 2,0	568 / 1,0	37 / 0,5	97 / 0,5	161 / 1,5	393 / 2,5	554 / 3,5
9	1150 / 3,0	560 / 0,5	59 / 1,0	136 / 0,5	184 / 2,0	586 / 5,5	770 / 6,0

2.6- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO (Cátodo externo de titânio)

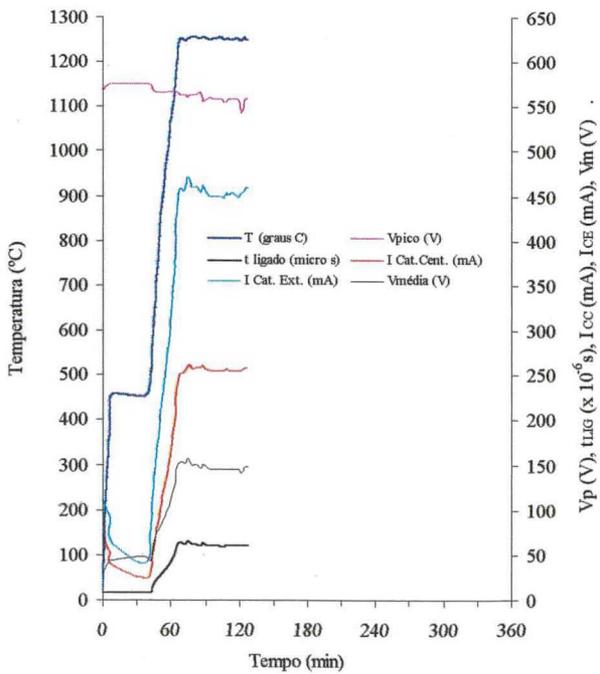
Temperatura: 1050 °C (CE: titânio)



Temperatura: 1150 °C (CE: titânio)



Temperatura: 1250 °C (CE: titânio)



2.6.1- TABELA COMPARATIVA DOS VALORES MÉDIOS DAS VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO
(relativos aos 20 minutos finais no patamar de sinterização)

Parâmetros de estudo: a = 5,8 mm; p = 3 Torr; Vp = 565 V;
 t = 1 hora; fluxo = 5 cm³/s;
 Resistência a 50 Ω disposta em série entre o reator e a fonte.
 Material do cátodo externo: titânio

T _R (°C)	T (°C)	V _p (V)	t LIG (μs)	V _m (V)	I _{CC} (mA)	I _{CE} (mA)	I _T (mA)
1050	1050 / 1,5	560 / 2,0	39 / 0,5	101 / 1,0	171 / 1,0	314 / 1,0	485 / 2,0
1150	1150 / 3,5	558 / 3,0	50 / 1,0	125 / 2,0	215 / 2,0	388 / 2,0	604 / 3,0
1250	1250 / 2,5	557 / 2,0	60 / 0,5	146 / 2,0	256 / 2,0	453 / 4,0	709 / 6,0

3- RESULTADOS DA ANÁLISE QUÍMICA OBTIDOS POR MICROSSONDA

3.1- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SUPERFÍCIE LATERAL DAS AMOSTRAS DE FERRO

O procedimento estatístico adotado na organização dos dados está indicado abaixo. Procurou-se determinar o intervalo de confiança de 95% para a média populacional μ , para o caso em que o desvio padrão populacional σ é desconhecido.

Considerando-se uma amostra aleatória: x_1, x_2, \dots, x_n , obtida de uma população normal com média μ e variância σ^2 (condição admitida para o conjunto de dados), então a estatística

$$t = (x_m - \mu) / (s^2/n)^{1/2}$$

é distribuída segundo uma distribuição t de Student com parâmetro $v = n - 1$, denominado de graus de liberdade desta estatística.

O intervalo de confiança, apresentando uma probabilidade conhecida de conter o verdadeiro valor do parâmetro, para a média populacional μ é dado por:

$$x_m - t_{\alpha/2} \cdot s / n^{1/2} \leq \mu \leq x_m + t_{\alpha/2} \cdot s / n^{1/2}$$

sendo:

n (número de análises químicas realizadas em cada amostra de ferro) = 9;

x_m = valor da média aritmética amostral para cada tipo de elemento de liga;

s = desvio padrão amostral (raiz quadrada positiva da variância);

$t_{\alpha/2}$ = (retirado da tabela para a distribuição t de Student, com os argumentos v (8) e $\alpha/2$ (0,025));

$x_m \pm t_{\alpha/2} \cdot s / n^{1/2}$ = extremos do intervalo de confiança de 95% estimado para a média populacional μ (teor ou quantidade de cada tipo de elemento de liga depositado na superfície; unidade: % em átomos ou % em peso).

Nas tabelas a seguir, os extremos do intervalo de confiança de 95% variando em torno da média amostral x_m são representados pelos valores $\pm t$.

Para todas as medidas envolvendo amostras de ferro e / ou cátodos externos de aço ABNT 310, o balanço (complemento de 100% em átomos ou em peso, da liga), não indicado, corresponde ao componente ferro.

3.1.1- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO FLUXO DE MISTURA GASOSA

FLUXO (cm ³ /s)	n	Cromo		Níquel	
		$x_m / s / \pm t$ (% at.)	$x_m / s / \pm t$ (% peso)	$x_m / s / \pm t$ (% at.)	$x_m / s / \pm t$ (% peso)
2	9	2,50 / 0,11 / \pm 0,09	2,34 / 0,10 / \pm 0,08	0,94 / 0,09 / \pm 0,07	0,99 / 0,09 / \pm 0,07
5	9	2,95 / 0,10 / \pm 0,08	2,75 / 0,09 / \pm 0,07	2,76 / 0,13 / \pm 0,10	2,91 / 0,14 / \pm 0,11
8	9	2,96 / 0,08 / \pm 0,06	2,76 / 0,08 / \pm 0,06	2,77 / 0,15 / \pm 0,11	2,92 / 0,16 / \pm 0,13

3.1.2- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO

TEMPO (min)	n	Cromo		Níquel	
		$x_m / s / \pm t$ (% at.)	$x_m / s / \pm t$ (% peso)	$x_m / s / \pm t$ (% at.)	$x_m / s / \pm t$ (% peso)
30	9	2,72 / 0,16 / \pm 0,13	2,53 / 0,15 / \pm 0,12	1,85 / 0,18 / \pm 0,14	1,95 / 0,18 / \pm 0,14
60	9	3,30 / 0,18 / \pm 0,14	3,07 / 0,17 / \pm 0,13	2,49 / 0,30 / \pm 0,23	2,61 / 0,32 / \pm 0,25
120	9	3,22 / 0,09 / \pm 0,07	3,00 / 0,09 / \pm 0,07	2,54 / 0,11 / \pm 0,09	2,68 / 0,11 / \pm 0,09
240	9	2,75 / 0,17 / \pm 0,13	2,56 / 0,17 / \pm 0,13	1,89 / 0,11 / \pm 0,09	1,99 / 0,12 / \pm 0,09

3.1.3- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO

T (°C)	n	Cromo		Níquel	
		$x_m / s / \pm t$ (% at.)	$x_m / s / \pm t$ (% peso)	$x_m / s / \pm t$ (% at.)	$x_m / s / \pm t$ (% peso)
1050	9	3,10 / 0,13 / \pm 0,10	2,90 / 0,12 / \pm 0,09	0,98 / 0,14 / \pm 0,11	1,04 / 0,15 / \pm 0,11
1150	9	3,30 / 0,18 / \pm 0,14	3,07 / 0,17 / \pm 0,13	2,49 / 0,30 / \pm 0,23	2,61 / 0,32 / \pm 0,25
1250	9	1,56 / 0,10 / \pm 0,08	1,45 / 0,09 / \pm 0,07	2,26 / 0,14 / \pm 0,11	2,38 / 0,15 / \pm 0,11

3.1.4- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ESPAÇO RADIAL ENTRE - CÁTODOS (a)

a (mm)	n	Cromo		Níquel	
		$x_m / s / \pm t$ (% at.)	$x_m / s / \pm t$ (% peso)	$x_m / s / \pm t$ (% at.)	$x_m / s / \pm t$ (% peso)
3,2	9	3,58 / 0,18 / \pm 0,14	3,34 / 0,17 / \pm 0,13	2,51 / 0,16 / \pm 0,13	2,64 / 0,17 / \pm 0,13
5,8	9	3,22 / 0,09 / \pm 0,07	3,00 / 0,09 / \pm 0,07	2,54 / 0,11 / \pm 0,09	2,68 / 0,11 / \pm 0,08
9,2	9	3,98 / 0,08 / \pm 0,06	3,71 / 0,08 / \pm 0,06	2,78 / 0,25 / \pm 0,20	2,93 / 0,26 / \pm 0,20

3.1.5- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA PRESSÃO

PRESSÃO (Torr)	n	Cromo		Níquel	
		$x_m / s / \pm t$ (% at.)	$x_m / s / \pm t$ (% peso)	$x_m / s / \pm t$ (% at.)	$x_m / s / \pm t$ (% peso)
1	9	3,55 / 0,16 / \pm 0,12	3,31 / 0,15 / \pm 0,12	2,65 / 0,14 / \pm 0,11	2,79 / 0,14 / \pm 0,11
1,5	9	3,57 / 0,12 / \pm 0,09	3,33 / 0,11 / \pm 0,09	2,89 / 0,25 / \pm 0,20	3,04 / 0,26 / \pm 0,20
3	9	3,30 / 0,18 / \pm 0,14	3,07 / 0,17 / \pm 0,13	2,49 / 0,30 / \pm 0,23	2,61 / 0,32 / \pm 0,25
6	9	3,49 / 0,19 / \pm 0,15	3,26 / 0,18 / \pm 0,14	2,00 / 0,14 / \pm 0,11	2,10 / 0,15 / \pm 0,11
9	9	2,78 / 0,18 / \pm 0,14	2,59 / 0,17 / \pm 0,13	1,71 / 0,21 / \pm 0,16	1,80 / 0,22 / \pm 0,17

3.2.5- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA PRESSÃO

Pressão:	1 Torr				1,5 Torr			
Profund.	Cromo		Níquel		Cromo		Níquel	
(μm)	% at.	% p.	% at.	% p.	% at.	% p.	% at.	% p.
0	3,55	3,31	2,65	2,79	3,57	3,33	2,89	3,04
0 - 5	3,15	2,94	2,39	2,51	2,85	2,66	1,76	1,85
5 - 10	2,28	2,12	1,03	1,09	1,73	1,62	0,47	0,49
10 - 15	0,93	0,86	0,51	0,53	0,96	0,89	0,39	0,41
15 - 20	0,48	0,45	-	-	0,61	0,57	-	-
20 - 25	-	-	-	-	0,40	0,38	-	-
25 - 30	-	-	-	-	-	-	-	-

Pressão:	3 Torr				6 Torr				9 Torr			
Profund.	Cromo		Níquel		Cromo		Níquel		Cromo		Níquel	
(μm)	% at.	% p.										
0	3,30	3,07	2,49	2,61	3,49	3,26	2,00	2,10	2,78	2,59	1,71	1,80
0 - 5	2,74	2,55	1,72	1,81	2,58	2,40	1,38	1,45	2,21	2,06	1,23	1,29
5 - 10	1,85	1,73	0,53	0,56	1,83	1,70	0,39	0,41	1,64	1,53	0,78	0,82
10 - 15	1,18	1,10	0,32	0,33	1,21	1,13	0,28	0,29	1,02	0,95	0,32	0,34
15 - 20	0,58	0,54	-	-	0,64	0,60	-	-	0,57	0,53	-	-
20 - 25	0,44	0,41	-	-	0,44	0,41	-	-	-	-	-	-
25 - 30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

3.2.6- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO (Cátodo externo de titânio)

Temperatura:	1050 °C		1150 °C		1250 °C	
Profundidade	Titânio		Titânio		Titânio	
(μm)	% at.	% peso	% at.	% peso	% at.	% peso
0	2,24	1,93	1,53	1,31	1,31	1,12
0 - 5	2,17	1,87	1,26	1,09	1,25	1,07
5 - 10	1,58	1,36	1,29	1,11	1,71	1,47
10 - 15	1,34	1,15	1,33	1,14	1,76	1,51
15 - 20	0,61	0,52	1,52	1,31	2,21	1,90
25 - 30	-	-	1,48	1,27	1,84	1,59
35 - 40	-	-	1,50	1,29	1,39	1,20
45 - 50	-	-	1,39	1,20	1,28	1,10
55 - 60	-	-	1,58	1,36	1,17	1,01
75 - 80	-	-	0,99	0,85	1,08	0,93
95 - 100	-	-	0,30	0,26	0,89	0,76
115 - 120	-	-	-	-	0,90	0,77
135 - 140	-	-	-	-	0,69	0,59
155 - 160	-	-	-	-	0,62	0,53

Nota: a amostra processada a 1250 °C, com o cátodo externo de titânio, apresentou sensível diferença na profundidade de difusão do titânio ao longo de seu comprimento. O perfil acima apresentado é o perfil medido na metade da amostra. Profundidades menores de difusão foram observadas junto ao topo (55-60 μm / 0,67% at. Ti), sendo que maiores profundidades foram verificadas junto à base da mesma (255-260 μm / 0,56% at. Ti). O mesmo ocorreu para a amostra processada a 1150 °C, porém de forma menos pronunciada.

3.3- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS SUPERFÍCIES LATERAIS DOS CÁTODOS EXTERNOS

Composição média superficial dos tubos de aço ABNT 310 (n = 9 amostras), para a confecção dos cátodos externos após acabamento com lixa 1000 (composição inicial):

Elemento	Cromo	Níquel	Silício	Manganês	Oxigênio	Ferro
x_m / s (% at.)	24,55 / 0,21	16,18 / 0,25	1,48 / 0,13	1,47 / 0,11	11,19 / 0,63	bal.
x_m / s (% p.)	25,28 / 0,22	18,82 / 0,19	0,82 / 0,08	1,59 / 0,11	3,55 / 0,22	bal.

obs.: o oxigênio está presente apenas na superfície do material, onde ocorre uma camada óxida estável e passiva, típica dos aços inoxidáveis. Os valores para este componente não são confiáveis, em função da técnica de medição utilizada (microsonda - EDAX) não ser adequada na detecção de elementos leves. Portanto, para o oxigênio, estas medidas apresentam um caráter mais qualitativo do que quantitativo.

Em função das pequenas quantidades no aço ABNT 310, os elementos manganês e silício não foram levados em consideração no estudo da modificação da composição das superfícies do cátodo externo (sendo, neste caso, seus respectivos teores adicionados ao valor do balanço em ferro).

Nas tabelas abaixo estão representadas as composições das superfícies laterais interna e externa do cátodo, após cada tratamento.

3.3.1- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO FLUXO DE MISTURA GASOSA

Fluxo - Superfície	n	Cromo		Níquel		Argônio		Oxigênio	
		x_m / s (% at.)	x_m / s (% p.)	x_m / s (% at.)	x_m / s (% p.)	x_m / s (% at.)	x_m / s (% p.)	x_m / s (% at.)	x_m / s (% p.)
2 cm^3/s - int.	5	6,58 / 1,62	6,17 / 1,51	4,54 / 0,60	4,81 / 0,63	1,67 / 1,00	1,21 / 0,71	-	-
5 cm^3/s - int.	5	14,30 / 1,36	13,42 / 1,28	5,36 / 0,42	5,68 / 0,45	1,77 / 0,30	1,28 / 0,22	-	-
8 cm^3/s - int.	5	13,79 / 1,13	12,94 / 1,06	5,26 / 0,43	5,57 / 0,46	1,85 / 0,10	1,34 / 0,07	-	-
2 cm^3/s - ext	5	23,60 / 1,79	33,28 / 4,25	6,33 / 1,96	9,58 / 2,99	-	-	38,87 / 2,17	16,02 / 1,27
5 cm^3/s - ext	5	23,64 / 1,08	24,62 / 0,09	14,92 / 0,59	17,55 / 0,21	-	-	10,95 / 7,41	3,54 / 2,50
8 cm^3/s - ext	5	24,17 / 1,15	25,03 / 0,10	15,24 / 0,85	17,82 / 0,30	-	-	11,97 / 1,25	3,81 / 0,74
Cond. Inic.	9	24,55 / 0,21	25,28 / 0,22	16,18 / 0,25	18,82 / 0,19	-	-	11,19 / 0,63	3,55 / 0,22

3.3.2- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO

Tempo - Superfície	n	Cromo		Níquel		Argônio		Oxigênio	
		x_m/s (% at.)	x_m/s (% p.)						
30 min - int.	3	16,96 / 1,20	15,91 / 1,13	9,00 / 0,67	9,54 / 0,71	0,90 / 0,11	0,65 / 0,08	-	-
60 min - int.	3	14,80 / 1,42	13,88 / 1,33	7,29 / 0,58	7,72 / 0,62	1,30 / 0,04	0,94 / 0,03	-	-
120 min -int	3	14,46 / 1,45	13,57 / 1,36	5,74 / 0,72	6,08 / 0,76	1,99 / 0,07	1,44 / 0,05	-	-
240 min -int	3	12,61 / 1,11	11,83 / 1,04	3,78 / 0,45	4,00 / 0,48	2,05 / 0,26	1,49 / 0,19	-	-
30 min - ext.	1	25,86	25,88	16,24	18,36	-	-	7,68	2,37
60 min - ext.	1	26,07	26,17	16,28	18,45	-	-	7,83	2,42
120 min -ext	1	25,57	25,68	16,03	18,18	-	-	7,65	2,36
240 min -ext	1	26,84	25,51	17,14	18,40	-	-	0,59	0,17
Cond. Inic.	9	24,55 / 0,21	25,28 / 0,22	16,18 / 0,25	18,82 / 0,19	-	-	11,19 / 0,63	3,55 / 0,22

3.3.3- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO

Temperatura - Superfície	n	Cromo		Níquel		Argônio		Oxigênio	
		x_m/s (% at.)	x_m/s (% p.)						
1050 °C - int	3	16,08 / 1,01	15,09 / 0,95	8,62 / 1,07	9,13 / 1,13	0,43 / 0,05	0,31 / 0,04	-	-
1150 °C - int	3	14,80 / 1,42	13,88 / 1,32	7,29 / 0,48	7,72 / 0,62	1,30 / 0,04	0,94 / 0,03	-	-
1250 °C - int	3	14,87 / 2,34	13,95 / 2,20	5,05 / 0,59	5,35 / 0,63	1,35 / 0,08	0,98 / 0,06	-	-
1050 °C -ext	1	26,29	26,88	15,61	18,02	-	-	9,97	3,14
1150 °C -ext	1	26,07	26,17	16,28	18,45	-	-	7,83	2,42
1250 °C -ext	1	25,27	25,38	16,24	18,41	-	-	7,83	2,42
Cond. Inic.	9	24,55 / 0,21	25,28 / 0,22	16,18 / 0,25	18,82 / 0,19	-	-	11,19 / 0,63	3,55 / 0,22

3.3.4- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ESPAÇO RADIAL ENTRE - CÁTODOS (a)

a (mm) - Superfície	n	Cromo		Níquel		Argônio		Oxigênio	
		x_m/s (% at.)	x_m/s (% p.)						
3,2 mm - int	3	9,10 / 2,06	8,54 / 1,93	4,15 / 0,42	4,40 / 0,45	1,93 / 0,19	1,40 / 0,14	-	-
5,8 mm - int	3	14,46 / 1,45	13,57 / 1,36	5,74 / 0,72	6,08 / 0,76	1,99 / 0,07	1,44 / 0,05	-	-
9,2 mm - int	3	18,16 / 0,89	17,04 / 0,84	8,42 / 0,56	8,92 / 0,59	1,48 / 0,26	1,07 / 0,19	-	-
3,2 mm -ext	1	25,61	25,82	15,99	18,20	-	-	8,16	2,53
5,8 mm -ext	1	25,57	25,68	16,03	18,18	-	-	7,65	2,36
9,2 mm -ext	1	26,17	26,05	15,46	17,38	-	-	6,87	2,11
Cond. Inic.	9	24,55 / 0,21	25,28 / 0,22	16,18 / 0,25	18,82 / 0,19	-	-	11,19 / 0,63	3,55 / 0,22

3.3.5- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA PRESSÃO

Pressão - Superfície	n	Cromo		Níquel		Argônio		Oxigênio	
		x_m / s (% at.)	x_m / s (% p.)	x_m / s (% at.)	x_m / s (% p.)	x_m / s (% at.)	x_m / s (% p.)	x_m / s (% at.)	x_m / s (% p.)
1 Torr - int.	3	13,02 / 1,13	12,22 / 1,06	4,00 / 0,33	4,24 / 0,35	1,56 / 0,10	1,13 / 0,07	-	-
1,5 Torr -int	3							-	-
3 Torr -int.	3	14,80 / 1,42	13,88 / 1,32	7,29 / 0,58	7,72 / 0,62	1,30 / 0,04	0,94 / 0,03	-	-
6 Torr - int.	3	22,28 / 1,74	20,90 / 1,63	12,86 / 0,37	13,62 / 0,39	0,45 / 0,32	0,33 / 0,23	-	-
9 Torr - int.	3	25,22 / 1,01	23,66 / 0,95	14,75 / 0,31	15,63 / 0,33	0,19 / 0,03	0,14 / 0,02	-	-
1 Torr - ext.	1	25,96	24,58	16,96	18,14	-	-	0	0
1,5 Torr -ext	1					-	-		
3 Torr -ext.	1	26,07	26,17	16,28	18,45	-	-	7,83	2,42
6 Torr - ext.	1	25,84	25,89	16,32	18,46	-	-	7,58	2,34
9 Torr - ext.	1	25,85	25,87	16,15	18,25	-	-	7,44	2,29
Cond. Inic.	9	24,55 / 0,21	25,28 / 0,22	16,18 / 0,25	18,82 / 0,19	-	-	11,19 / 0,63	3,55 / 0,22

3.3.6- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO (Cátodo externo de titânio)

Temperatura - Superfície	n	Ferro		Titânio	
		x_m / s (% at.)	x_m / s (% p.)	x_m / s (% at.)	x_m / s (% p.)
1050 °C - int	3	2,48 / 0,86	2,88 / 1,00	bal.	bal.
1150 °C - int	3	2,65 / 0,85	3,08 / 0,98	bal.	bal.
1250 °C - int	3	4,57 / 1,46	5,29 / 1,68	bal.	bal.
Cond. Inic.	1	0	0	100	100

obs.: o titânio utilizado na confecção dos cátodos externos apresenta pureza comercial (99,99%).

4- CONTROLE DA PERDA DE MASSA DAS AMOSTRAS DE FERRO

4.1- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO FLUXO DE MISTURA GASOSA

Fluxo:	M_V (g)	M_S (g)	$\Delta M = 100.(M_V - M_S) / M_V$ (%)	ρ_V (g/cm ³)	ρ_S (g/cm ³)
2 cm ³ /s	5,0567	4,9992	1,14	6,89	6,90
5 cm ³ /s	4,8925	4,8460	0,95	7,03	7,04
8 cm ³ /s	5,0076	4,9621	0,91	7,03	7,06

4.2- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO

Tempo:	M_V (g)	M_S (g)	$\Delta M = 100.(M_V - M_S) / M_V$ (%)	ρ_V (g/cm ³)
30 min	4,9993	4,9855	0,28	7,01
60 min	5,0753	5,0521	0,46	6,91
120 min	4,8859	4,8541	0,65	7,08
240 min	4,8072	4,7462	1,26	7,07

4.3- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO

Temperatura:	M_V (g)	M_S (g)	$\Delta M = 100.(M_V - M_S) / M_V$ (%)	ρ_V (g/cm ³)
1050 °C	5,0549	5,0438	0,22	7,05
1150 °C	5,0753	5,0521	0,46	6,91
1250 °C	4,8848	4,8308	1,10	7,08

4.4- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ESPAÇO RADIAL ENTRE - CÁTODOS (a)

a:	M_V (g)	M_S (g)	$\Delta M = 100.(M_V - M_S) / M_V$ (%)	ρ_V (g/cm ³)
3,2 mm	5,0950	5,0453	0,97	6,90
5,8 mm	4,8859	4,8541	0,65	7,08
9,2 mm	5,1346	5,1130	0,42	7,00

4.5- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA PRESSÃO

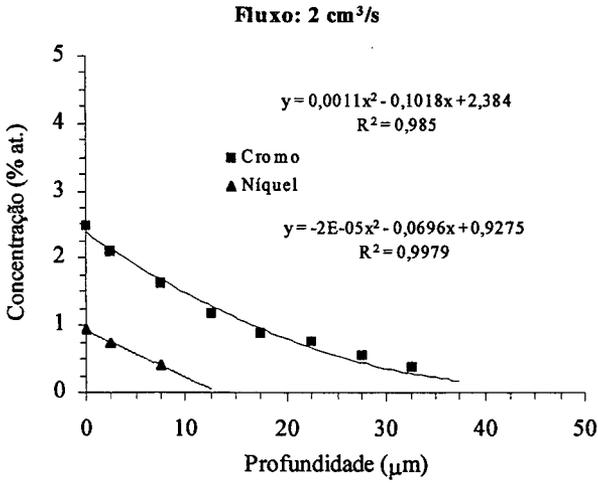
Pressão:	M_V (g)	M_S (g)	$\Delta M = 100.(M_V - M_S) / M_V$ (%)	ρ_V (g/cm ³)
1 Torr	5,0225	4,9950	0,55	7,05
1,5 Torr	5,0231	4,9960	0,54	7,04
3 Torr	5,0753	5,0521	0,46	6,91
6 Torr	4,9552	4,9454	0,20	7,03
9 Torr	4,9936	4,9870	0,13	7,01

4.6- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO (Cátodo externo de titânio)

Temperatura:	M_v (g)	M_s (g)	$\Delta M = 100.(M_v - M_s) / M_v$ (%)	ρ_v (g/cm ³)	ρ_s (g/cm ³)
1050 °C	5,1185	5,1020	0,32	6,99	6,99
1150 °C	4,9371	4,8867	1,02	7,14	7,14
1250 °C	5,0832	4,9781	2,07	7,07	7,09

5- CÁLCULO DAS ÁREAS SOB AS CURVAS DOS PERFIS DE CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA DAS AMOSTRAS DE FERRO

5.1- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO FLUXO DE MISTURA GASOSA

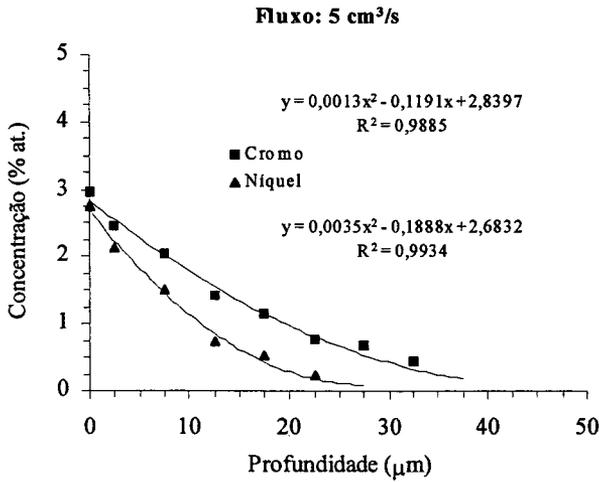


Área sob o perfil de concentração de cromo ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{37.5} 0.0011 \cdot x^2 - 0.1018 \cdot x + 2.384 \, dx = 37.158$$

Área sob o perfil de concentração de níquel ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{12.5} -0.00002 \cdot x^2 - 0.0696 \cdot x + 0.9275 \, dx = 6.143$$

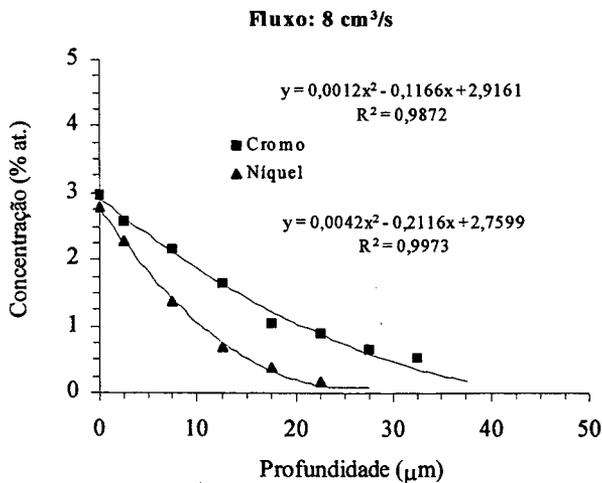


Área sob o perfil de concentração de cromo ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{37.5} 0.0013 \cdot x^2 - 0.1191 \cdot x + 2.8397 \, dx = 45.598$$

Área sob o perfil de concentração de níquel ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{27.5} 0.0035 \cdot x^2 - 0.1888 \cdot x + 2.6832 \, dx = 26.661$$



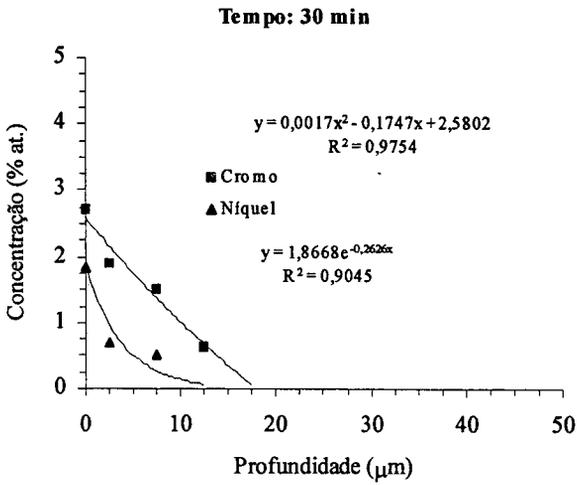
Área sob o perfil de concentração de cromo ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{37.5} 0.0012 \cdot x^2 - 0.1166 \cdot x + 2.9161 \, dx = 48.463$$

Área sob o perfil de concentração de níquel ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{27.5} 0.0042 \cdot x^2 - 0.2116 \cdot x + 2.7599 \, dx = 25.002$$

5.2- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO

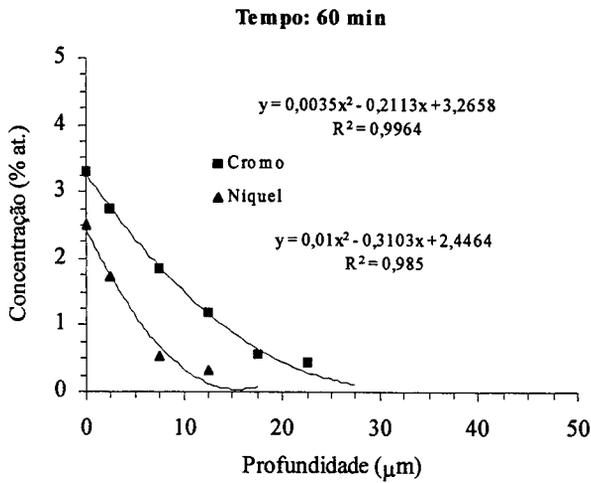


Área sob o perfil de concentração de cromo ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{17.5} 0.0017 \cdot x^2 - 0.1747 \cdot x + 2.5802 \, dx = 21.44$$

Área sob o perfil de concentração de níquel ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{12.5} 1.8668 \cdot e^{-0.2626 \cdot x} \, dx = 6.842$$

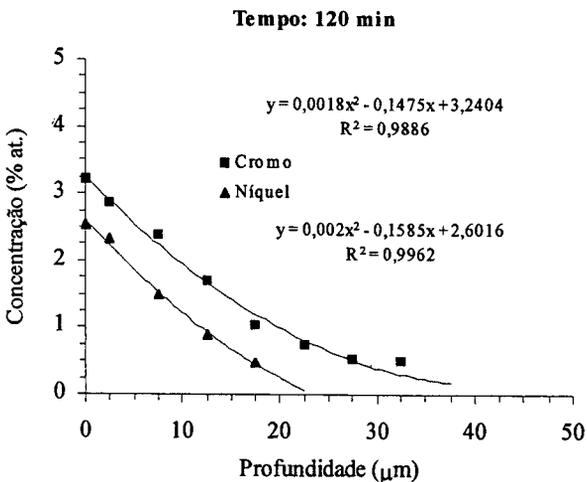


Área sob o perfil de concentração de cromo ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{27.5} 0.0035 \cdot x^2 - 0.2113 \cdot x + 3.2658 \, dx = 34.175$$

Área sob o perfil de concentração de níquel ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{17.5} 0.01 \cdot x^2 - 0.3103 \cdot x + 2.4464 \, dx = 13.162$$

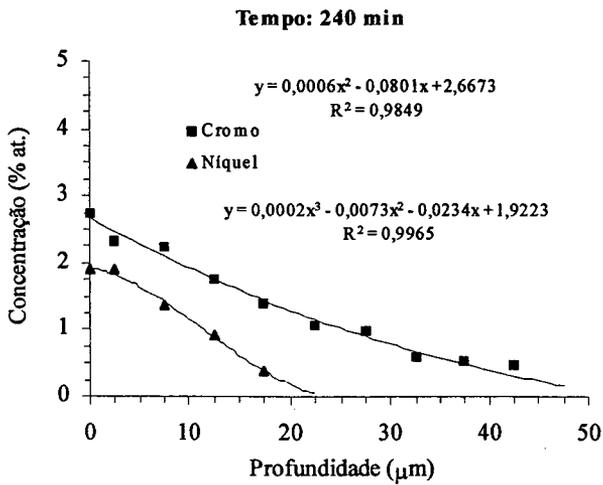


Área sob o perfil de concentração de cromo ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{37.5} 0.0018 \cdot x^2 - 0.1475 \cdot x + 3.2404 \, dx = 49.445$$

Área sob o perfil de concentração de níquel ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{22.5} 0.002 \cdot x^2 - 0.1585 \cdot x + 2.6016 \, dx = 26.009$$



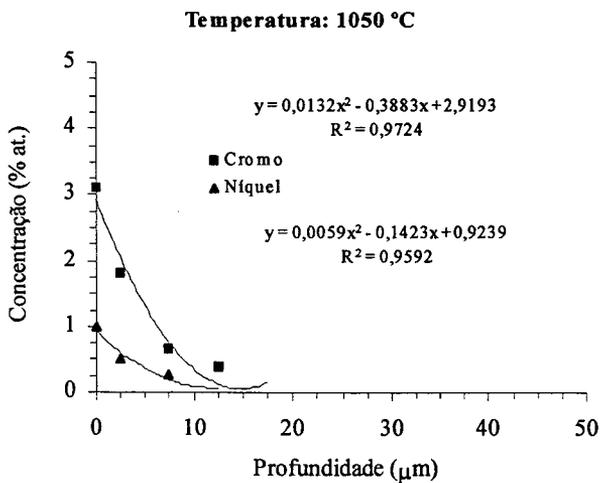
Área sob o perfil de concentração de cromo ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{47.5} 0.0006 \cdot x^2 - 0.0801 \cdot x + 2.6673 \, dx = 57.768$$

Área sob o perfil de concentração de níquel ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{22.5} 0.0002 \cdot x^3 - 0.0073 \cdot x^2 - 0.0234 \cdot x + 1.9223 \, dx = 22.426$$

5.3- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO

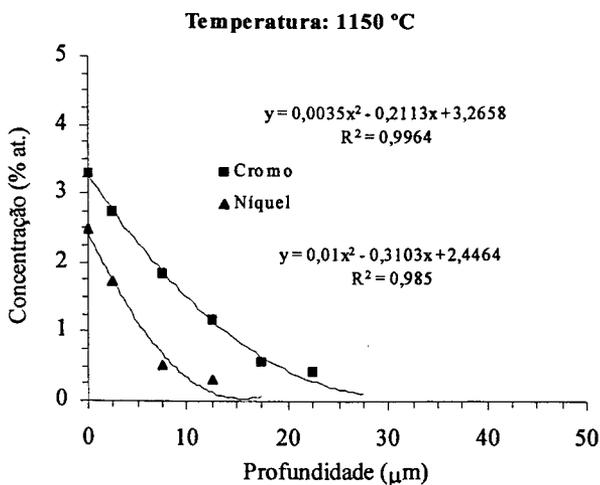


Área sob o perfil de concentração de cromo ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{17.5} 0.0132 \cdot x^2 - 0.3883 \cdot x + 2.9193 \, dx = 15.211$$

Área sob o perfil de concentração de níquel ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{12.5} 0.0059 \cdot x^2 - 0.1423 \cdot x + 0.9239 \, dx = 4.273$$



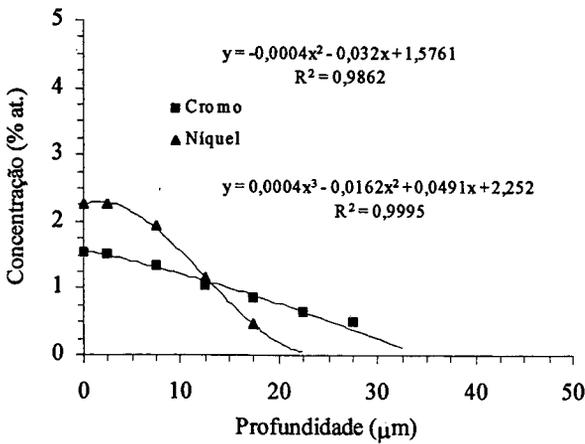
Área sob o perfil de concentração de cromo ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{27.5} 0.0035 \cdot x^2 - 0.2113 \cdot x + 3.2658 \, dx = 34.175$$

Área sob o perfil de concentração de níquel ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{17.5} 0.01 \cdot x^2 - 0.3103 \cdot x + 2.4464 \, dx = 13.162$$

Temperatura: 1250 °C



Área sob o perfil de concentração de cromo ($\mu\text{m} \times \% \text{at.}$):

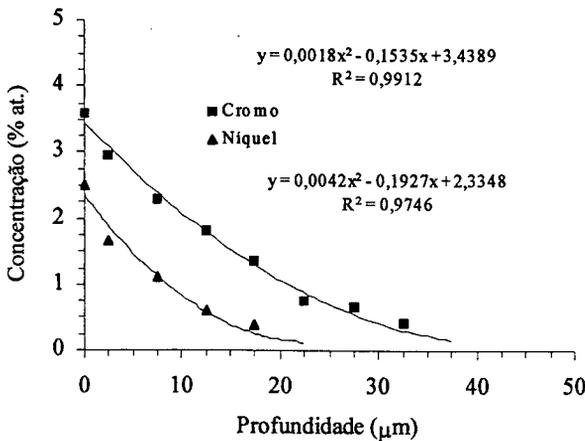
$$\int_0^{32.5} -0,0004 \cdot x^2 - 0,032 \cdot x + 1,5761 \, dx = 29,746$$

Área sob o perfil de concentração de níquel ($\mu\text{m} \times \% \text{at.}$):

$$\int_0^{22.5} 0,0004x^3 - 0,0162 \cdot x^2 + 0,0491 \cdot x + 2,252 \, dx = 27,218$$

5.4- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ESPAÇO RADIAL ENTRE - CÁTODOS (a)

Espaço entre-cátodos: 3,2 mm



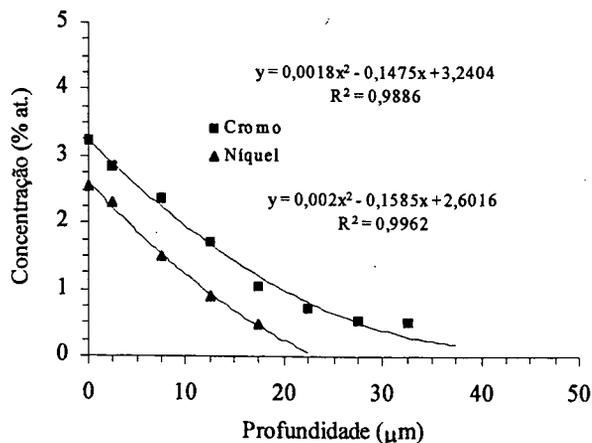
Área sob o perfil de concentração de cromo ($\mu\text{m} \times \% \text{at.}$):

$$\int_0^{37.5} 0,0018 \cdot x^2 - 0,1535 \cdot x + 3,4389 \, dx = 52,67$$

Área sob o perfil de concentração de níquel ($\mu\text{m} \times \% \text{at.}$):

$$\int_0^{22.5} 0,0042 \cdot x^2 - 0,1927 \cdot x + 2,3348 \, dx = 19,703$$

Espaço entre-cátodos: 5,8 mm

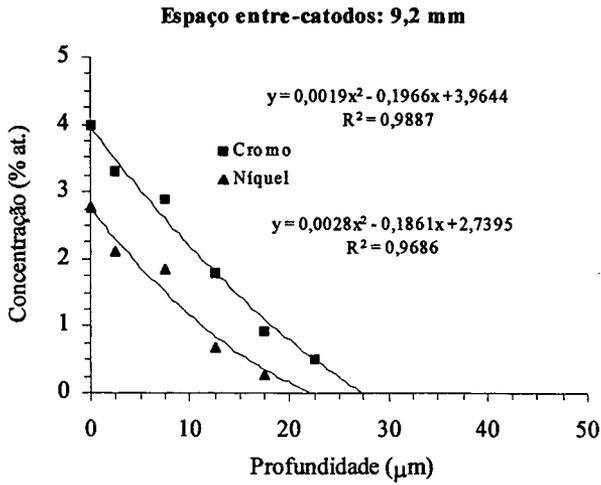


Área sob o perfil de concentração de cromo ($\mu\text{m} \times \% \text{at.}$):

$$\int_0^{37.5} 0,0018 \cdot x^2 - 0,1475 \cdot x + 3,2404 \, dx = 49,445$$

Área sob o perfil de concentração de níquel ($\mu\text{m} \times \% \text{at.}$):

$$\int_0^{22.5} 0,002 \cdot x^2 - 0,1585 \cdot x + 2,6016 \, dx = 26,009$$



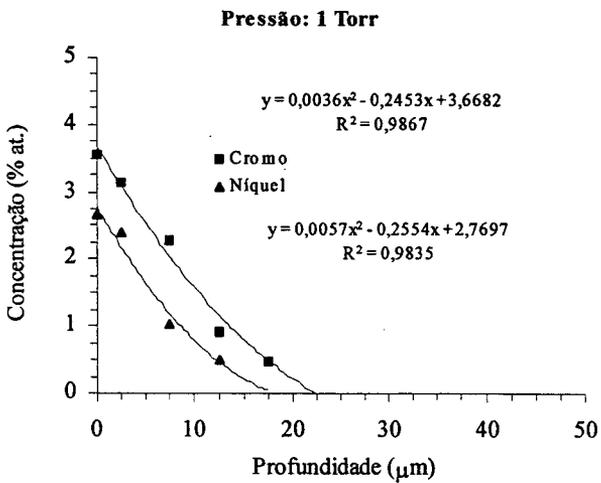
Área sob o perfil de concentração de cromo ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{27.5} 0.0019 \cdot x^2 - 0.1966 \cdot x + 3.9644 \, dx = 47.853$$

Área sob o perfil de concentração de níquel ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{22.5} 0.0028 \cdot x^2 - 0.1861 \cdot x + 2.7395 \, dx = 25.163$$

5.5- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA PRESSÃO

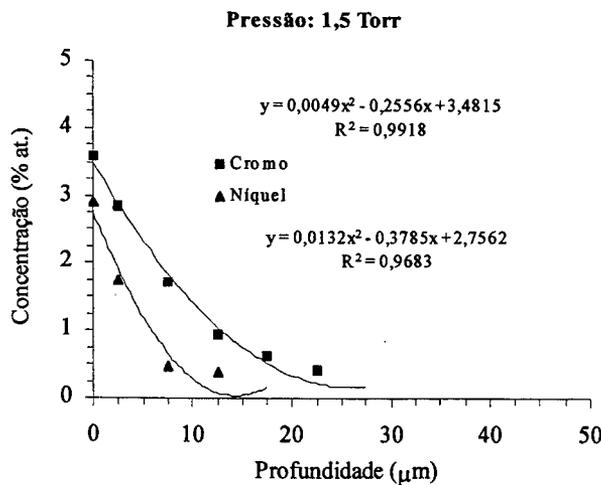


Área sob o perfil de concentração de cromo ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{22.5} 0.0036 \cdot x^2 - 0.2453 \cdot x + 3.6682 \, dx = 34.112$$

Área sob o perfil de concentração de níquel ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{17.5} 0.0057 \cdot x^2 - 0.2554 \cdot x + 2.7697 \, dx = 19.544$$



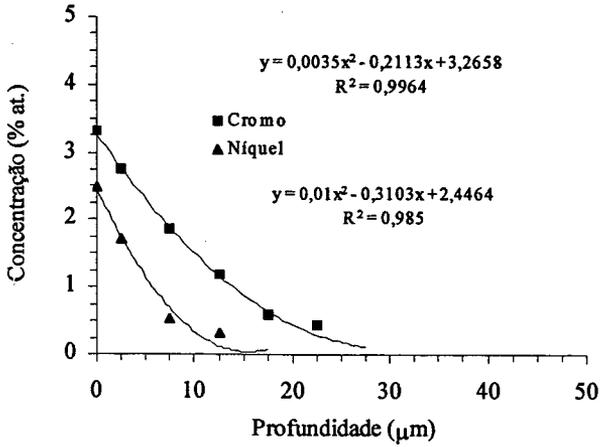
Área sob o perfil de concentração de cromo ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{27.5} 0.0049 \cdot x^2 - 0.2556 \cdot x + 3.4815 \, dx = 33.061$$

Área sob o perfil de concentração de níquel ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{17.5} 0.0132 \cdot x^2 - 0.3785 \cdot x + 2.7562 \, dx = 13.857$$

Pressão: 3 Torr



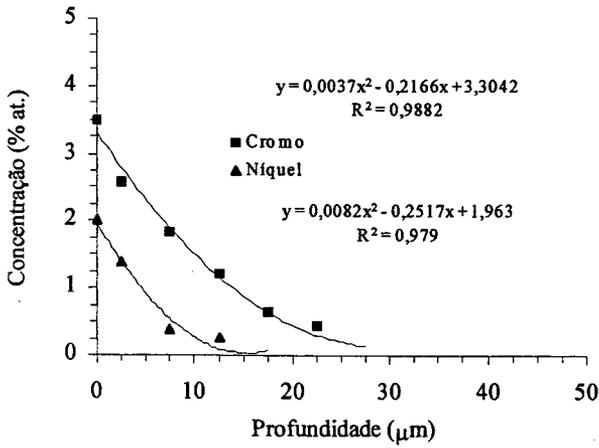
Área sob o perfil de concentração de cromo ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{27.5} 0.0035 \cdot x^2 - 0.2113 \cdot x + 3.2658 \, dx = 34.175$$

Área sob o perfil de concentração de níquel ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{17.5} 0.01 \cdot x^2 - 0.3103 \cdot x + 2.4464 \, dx = 13.162$$

Pressão: 6 Torr



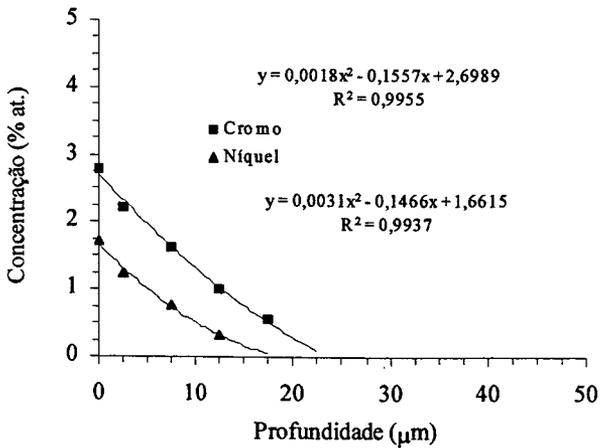
Área sob o perfil de concentração de cromo ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{27.5} 0.0037 \cdot x^2 - 0.2166 \cdot x + 3.3042 \, dx = 34.613$$

Área sob o perfil de concentração de níquel ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{17.5} 0.0082 \cdot x^2 - 0.2517 \cdot x + 1.963 \, dx = 10.46$$

Pressão: 9 Torr



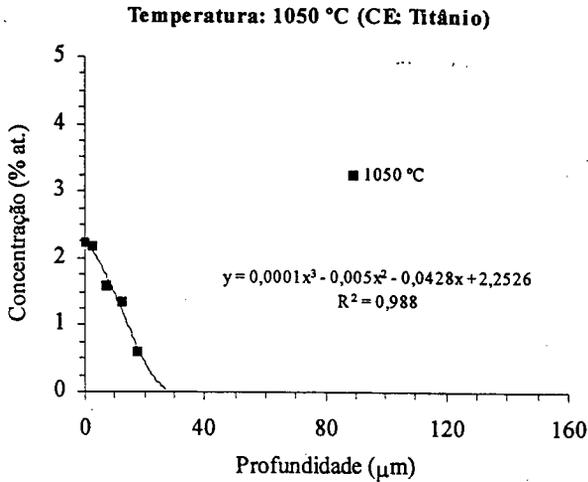
Área sob o perfil de concentração de cromo ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

$$\int_0^{22.5} 0.0018 \cdot x^2 - 0.1557 \cdot x + 2.6989 \, dx = 28.148$$

Área sob o perfil de concentração de níquel ($\mu\text{m} \times \% \text{ at.}$):

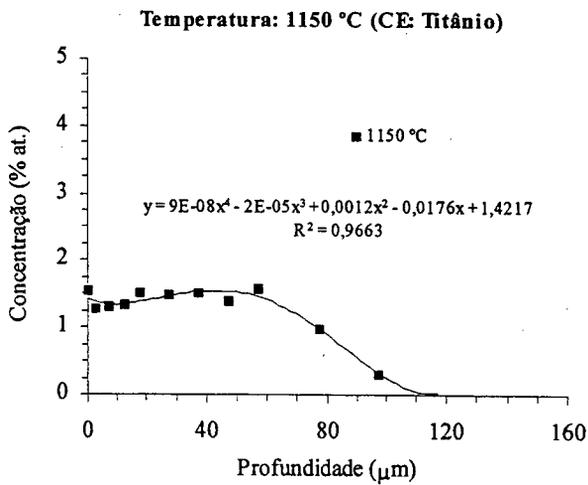
$$\int_0^{17.5} 0.0031 \cdot x^2 - 0.1466 \cdot x + 1.6615 \, dx = 12.166$$

5.6- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO (Cátodo externo de titânio)



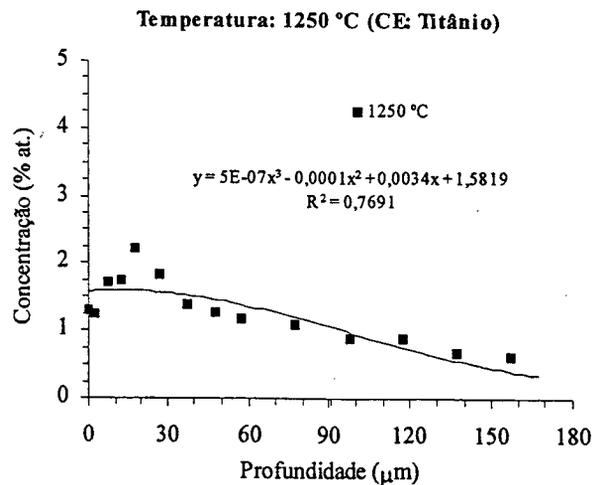
Área sob o perfil de concentração de titânio (μm x % at.):

$$\int_0^{27.5} (0,0001 \cdot x^3 - 0,005 \cdot x^2 - 0,0428 \cdot x + 2,2526) dx = 25,399$$



Área sob o perfil de concentração de titânio (μm x % at.):

$$\int_0^{117.5} y(x) dx = 144,525$$



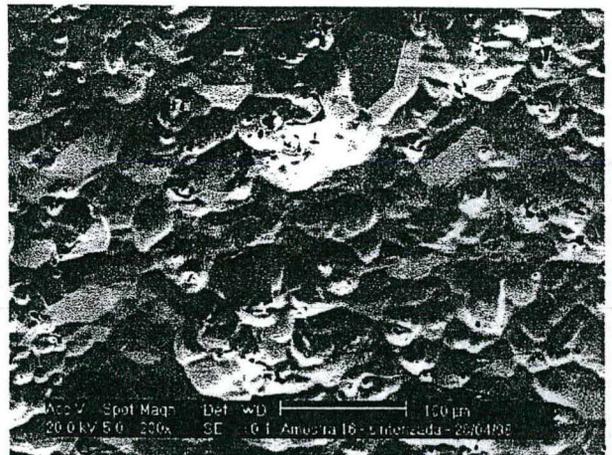
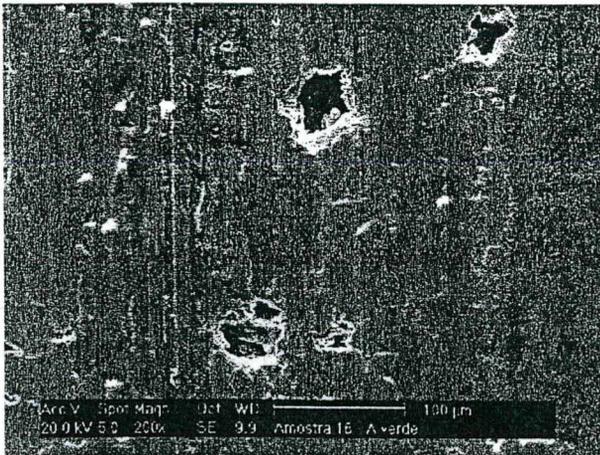
Área sob o perfil de concentração de titânio (μm x % at.):

$$\int_0^{167.5} (0,0000005x^3 - 0,0001x^2 + 0,0034x + 1,5819) dx = 254,411$$

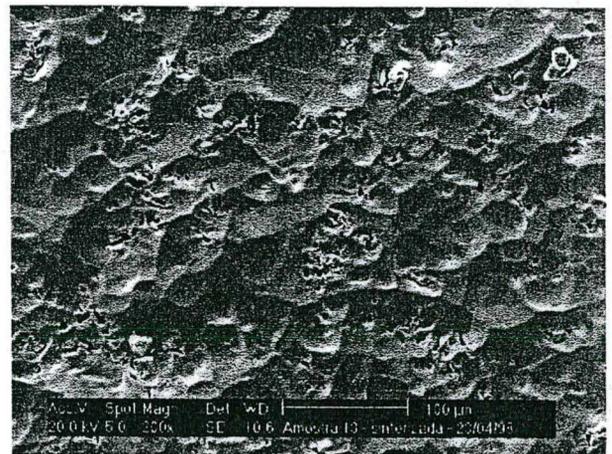
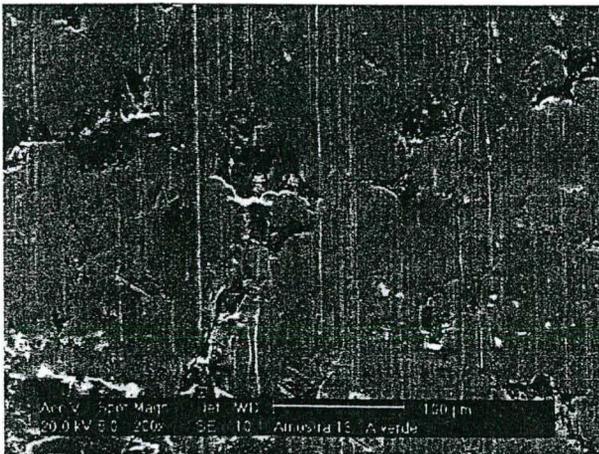
6 - CARACTERIZAÇÃO REALIZADA POR MEV DE UMA MESMA REGIÃO DA AMOSTRA NAS CONDIÇÕES A VERDE E SINTERIZADA

6.1- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO FLUXO DE MISTURA GASOSA

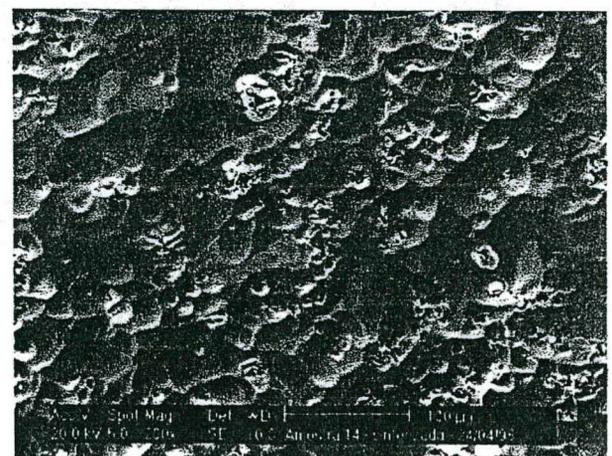
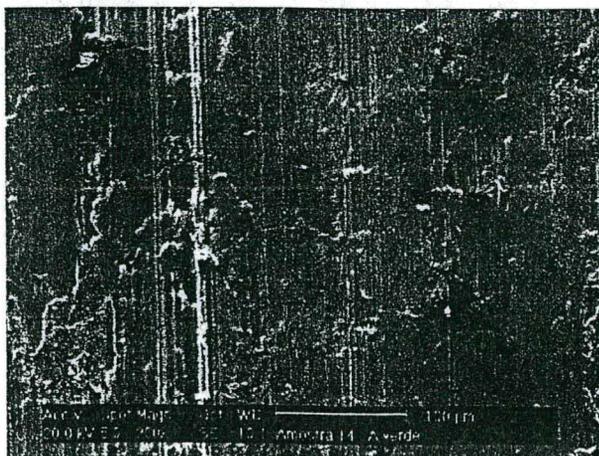
Fluxo de 2 cm³/s



Fluxo de 5 cm³/s

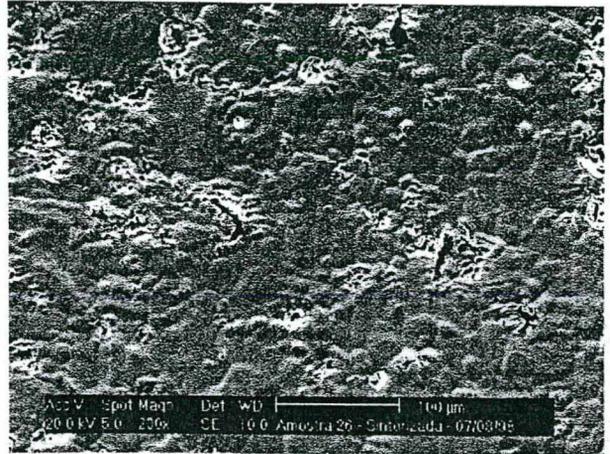
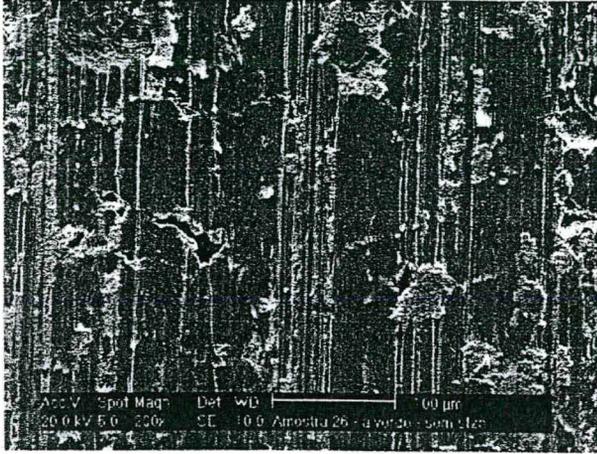


Fluxo de 8 cm³/s

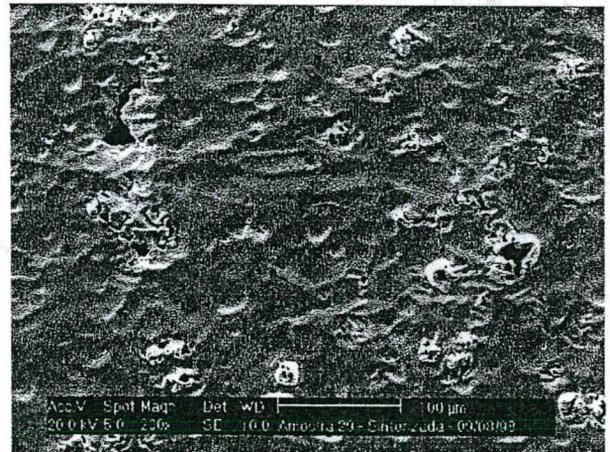
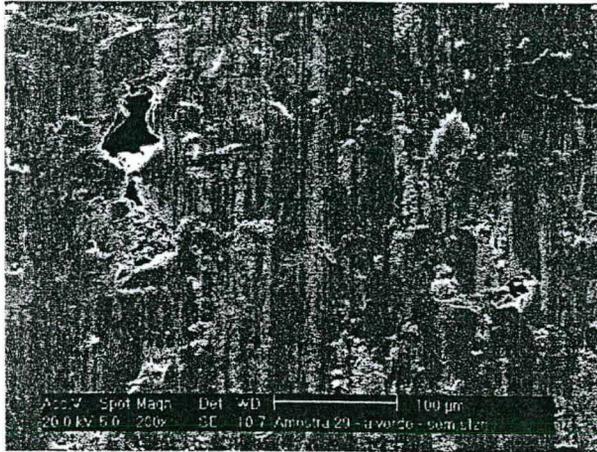


6.2- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO

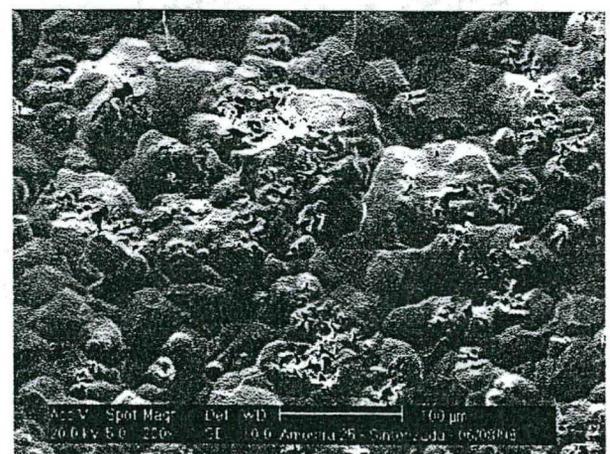
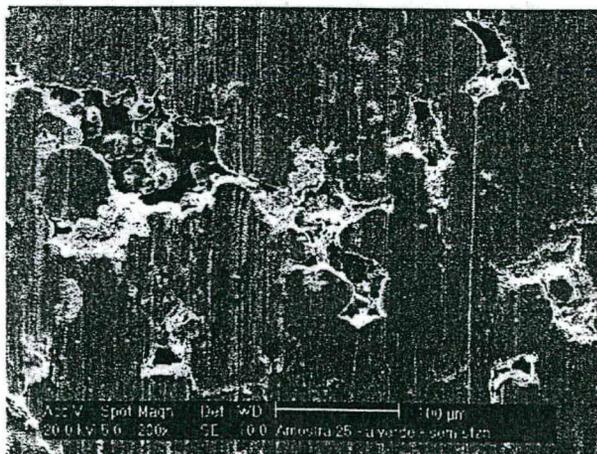
Tempo de 30 minutos



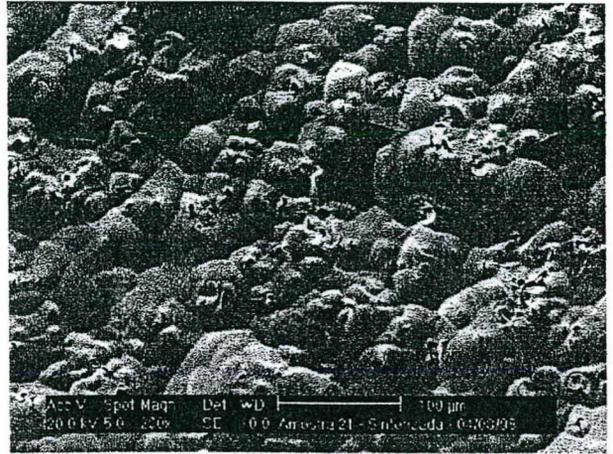
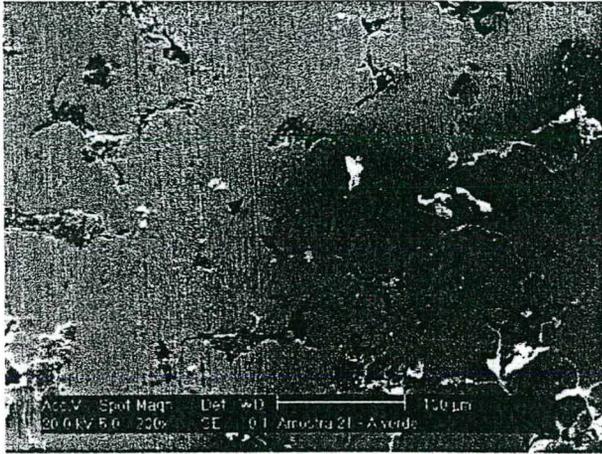
Tempo de 60 minutos



Tempo de 120 minutos

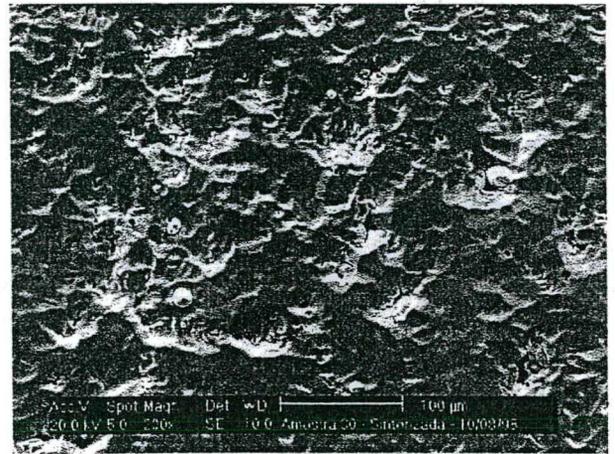
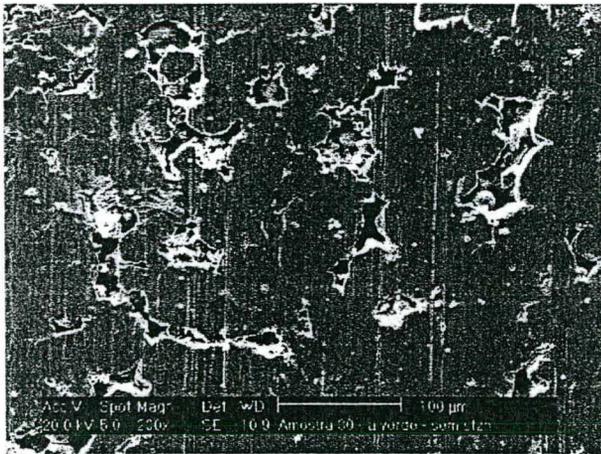


Tempo de 240 minutos

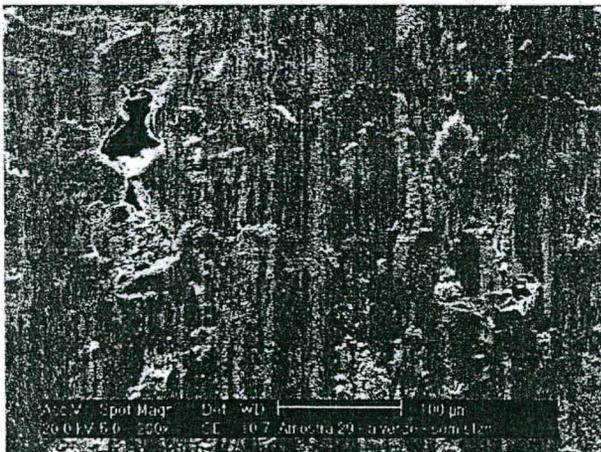


6.3- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO

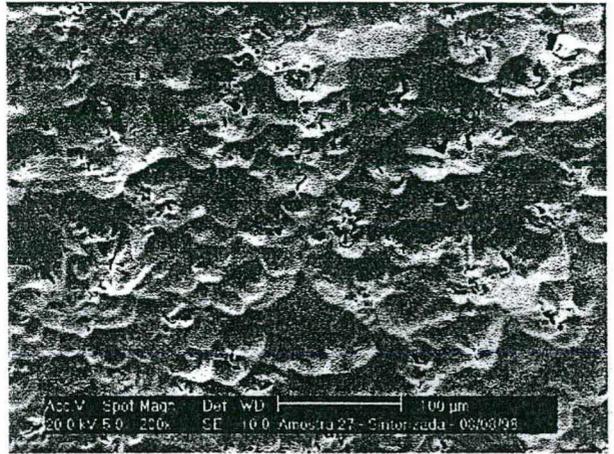
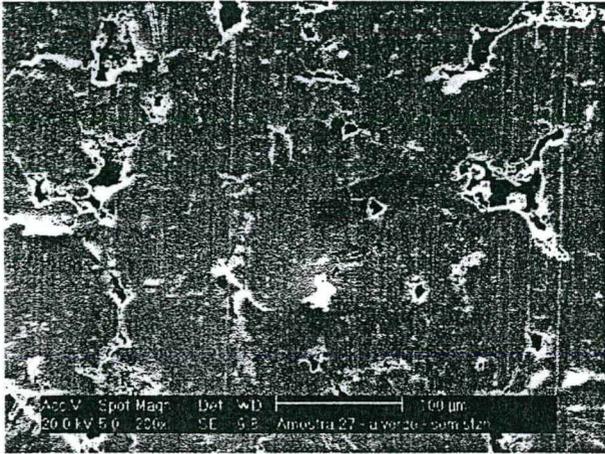
Temperatura de 1050 °C



Temperatura de 1150 °C

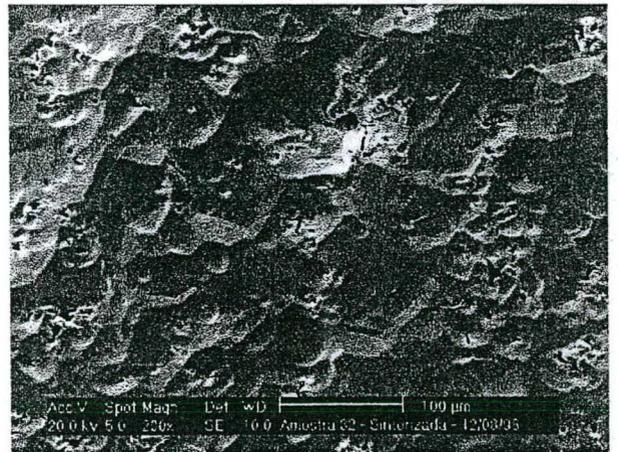
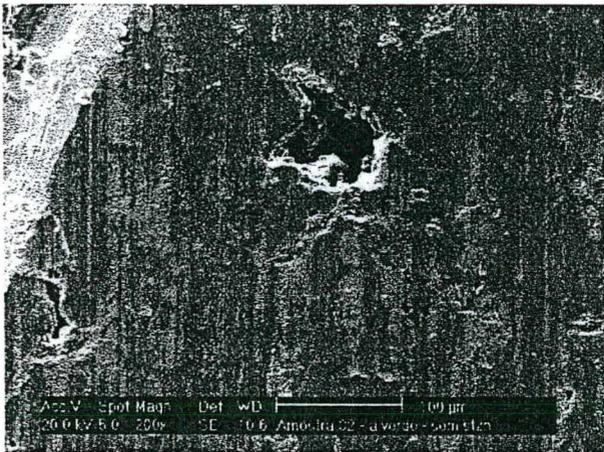


Temperatura de 1250 °C

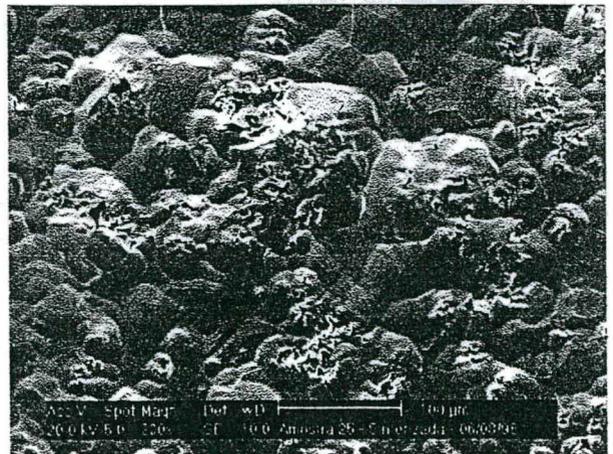
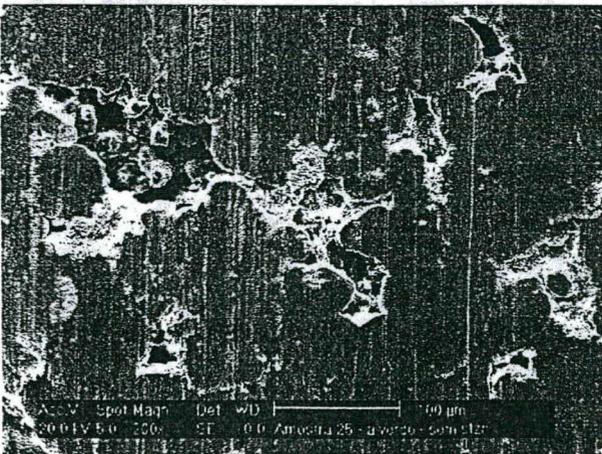


6.4- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ESPAÇO RADIAL ENTRE - CÁTODOS (a)

Espaço a = 3,2 mm



Espaço a = 5,8 mm

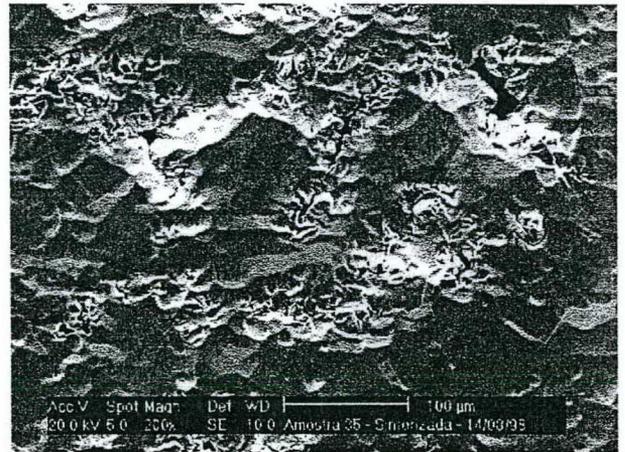
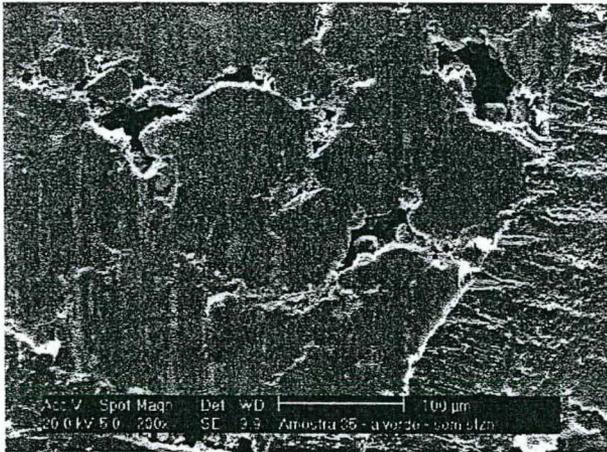


Espaço a = 9,2 mm

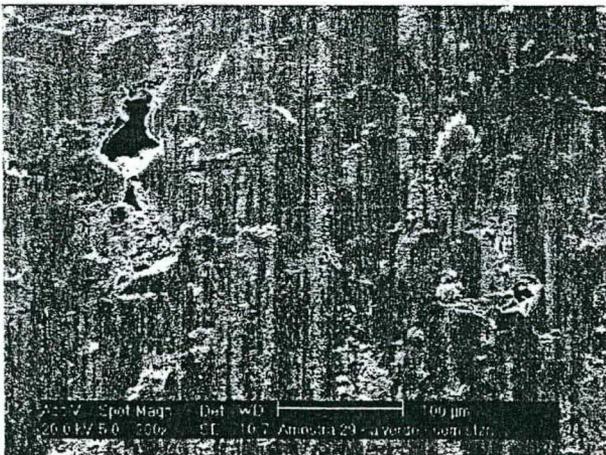


6.5- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA PRESSÃO

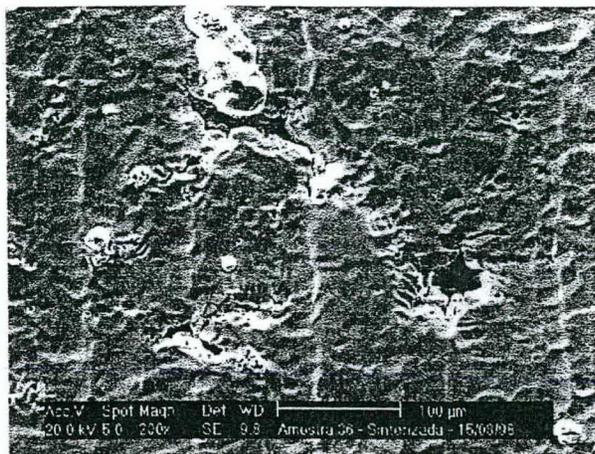
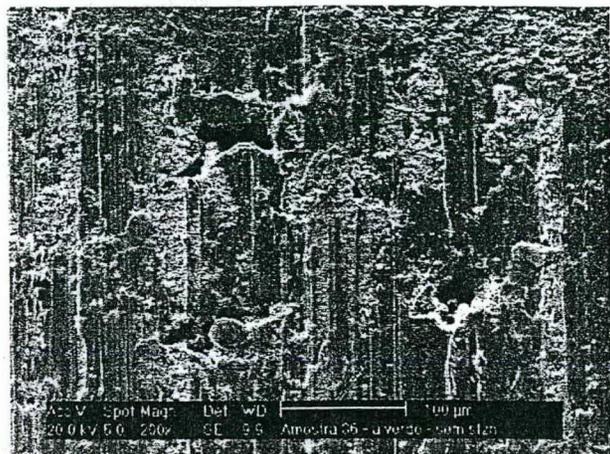
Pressão de 1 Torr



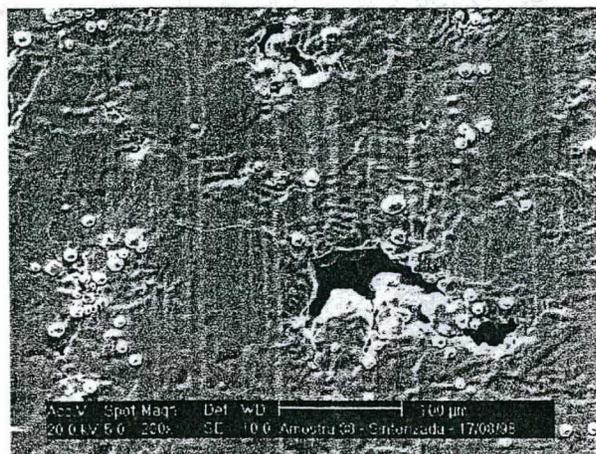
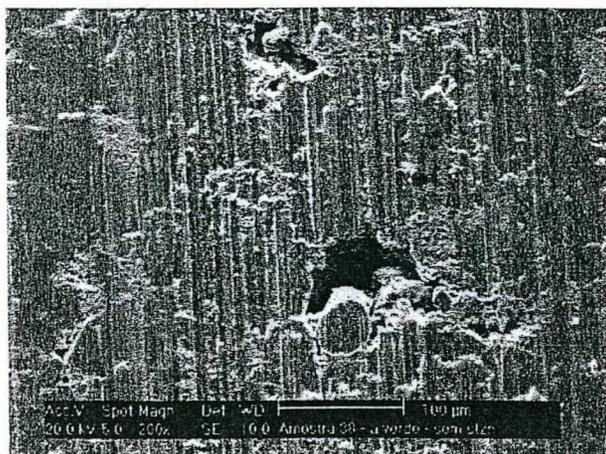
Pressão de 3 Torr



Pressão de 6 Torr

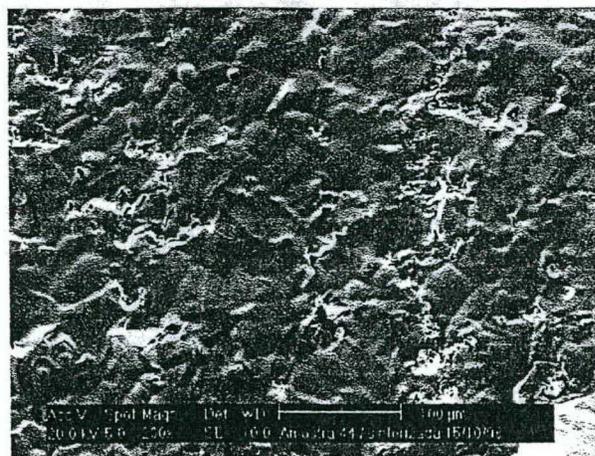
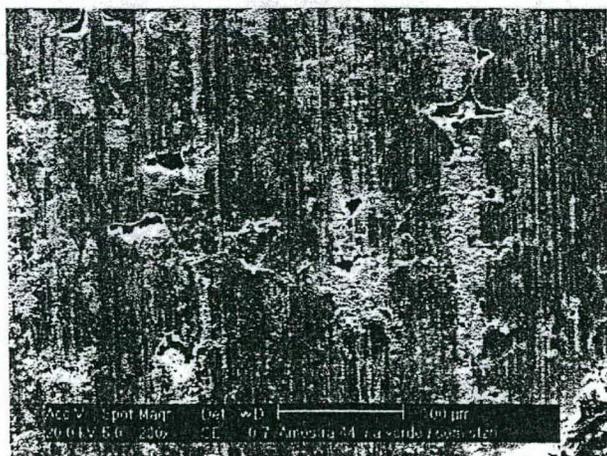


Pressão de 9 Torr

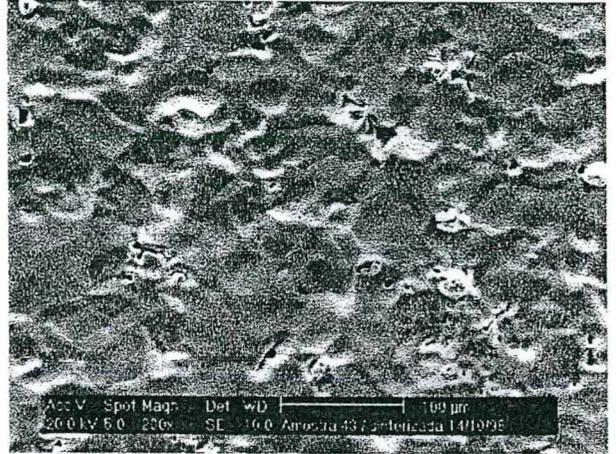
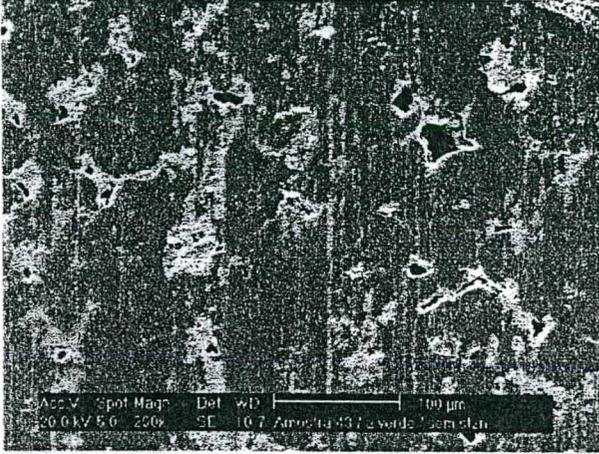


6.6- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO (Cátodo externo de titânio)

Temperatura de 1050 °C



Temperatura de 1150 °C



Temperatura de 1250 °C

