

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

**DESENVOLVIMENTO DO
PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DE
MATERIAIS METÁLICOS POR PLASMA**

**Tese submetida à Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do título de
Doutor em Engenharia Mecânica**

Vilson João Batista

Florianópolis - Santa Catarina - Brasil

Outubro de 1998


DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DE MATERIAIS METÁLICOS POR PLASMA

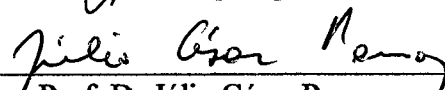
Vilson João Batista

Esta Tese foi Julgada Para a Obtenção do Título de
Doutor em Engenharia

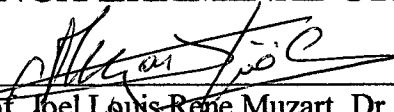
Especialidade em Engenharia Mecânica e Aprovada na Sua forma
Final Pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica



Orientador: Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr Ing.


Orientador: Prof. Joel Louis Rene Muzart, Dr


Prof. Dr Júlio César Passos
Coordenador do CURSO - CPGEM/UFSC

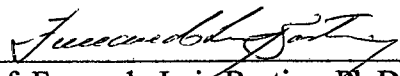
BANCA EXAMINADORA



Prof. Joel Louis Rene Muzart, Dr.
PRESIDENTE


Prof. Berend Snoeijer, Dr. Ing.


Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr Ing.


Prof. Nelson Back, Ph D.


Prof. Fernando Luiz Bastian, Ph D.


Prof. Telmo Roberto Strohaecker, Dr. Ing.

*“O objetivo da ciência não é somente aumentar o conhecimento,
mas o de aumentar as nossas possibilidades de
continuar aumentando o conhecimento”.*

Ackoff, R. L.

*“A cooperação é uma verdadeira cura para a solidão.
É impossível ficar isolado quando nossos talentos
e habilidades estão a serviço da alegria de trabalhar
juntos por um objetivo comum”.*

Café, S.

*“Com a qualidade da paciência,
sabermos seguir o fluxo da energia passo a passo,
em direção ao sucesso de nossas realizações.
Se manifestamos uma paciência amorosa,
sem esperar que as coisas aconteçam rapidamente,
estaremos conscientes de que tudo o que fazemos tem um valor real.
A natureza nos dá o grande exemplo de amorosa paciência
através dos maravilhosos tesouros que cria”.*

Carey, K.

Aos Meus Entes Mais Queridos Nesta Vida

Eleonora
Manoel, em memória

<i>Liane</i>	<i>Rodrigo</i>
<i>Lúcia</i>	<i>Vitória</i>
<i>Luiz</i>	
<i>Sirlei</i>	<i>Caroline</i>

Patrícia
Sophia

Agradecimentos

- À Patrícia M. V. de Lima, pela contínua troca e companheirismo humano.
- À Sophia de Lima Batista, pelos mais recentes e riquíssimos aprendizados.
- Aos amigos companheiros de ideais e sonhos, Milton, Sandro, Júlio, Márcio, Luciano e Fontana, pelas inestimáveis discussões que nos fizeram construir o crescimento mútuo.
- Aos amigos filósofos do espaço “Quinta sem Lei”, Jorge, Pedro, Martinelli, João Batista, Binder, Adriano, Pablo, Valner, Adilson que alimentavam as discussões informais necessárias ao espírito do discente pós-graduando.
- Aos colegas e professores do Laboratório de Materiais & Laboratório de Plasma da UFSC, pelo clima de cordialidade, amizade, discussões e cooperação.
- Ao Professor Aloísio Nelmo Klein, pela amizade, orientação e as ricas discussões de estratégias no uso dos materiais que auxiliaram no desenvolvimento deste Tema.
- Ao Professor Joel Rene Louis Muzart, pela amizade, orientação e a sua inestimável presença no chão do laboratório durante todo o estudo e aprendizado do plasma.
- Ao Professor Nelson Back, pelo clima de cordialidade, amizade, discussões e cooperação que auxiliaram no desenvolvimento de projeto conceitual do reator de laboratório.
- Aos bolsistas IC do LabMat, Flávia Bertocco e Levi Souto Jr., pela cooperação nas infinitas preparação das amostras.
- Aos funcionários do LabMat Renata C. Santos, Paulo Bodnar, Cristiano Binder e Sidnei Schimtd, pela sempre e pronta cooperação.
- Aos técnicos mecânicos Srs. João Rodrigues e Joaquim D. Coelho, pela habilidosa colaboração no confecção de componentes especiais.
- Ao Departamento de Engenharia Mecânica – DEMEC/EE/UFRGS, representado pelos seus Professores e Funcionários que apoiaram a execução deste trabalho.
- À Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS e ao programa PICD – CAPES – Divisão de Apoio Institucional, pelo suporte financeiro via bolsa durante os 48 meses.

ÍNDICE

Título		i
Banca Examinadora		ii
Pensamento		iii
Dedicatória		iv
Agradecimentos		v
Índice		vi
Lista de Figuras		ix
Lista de Tabelas		xi
Símbolos		xii
Resumo		xiii
Abstract		xiv
Capítulo 1	DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DE MATERIAIS METÁLICOS POR PLASMA	1
1.1	Introdução	1
1.2	Estado da Arte da Sinterização por Plasma	3
1.3	Justificativas	3
1.4	Objetivos	4
Capítulo 2	FUNDAMENTOS DA METALURGIA DO PÓ	5
2.1	Introdução	5
2.2	Etapas do Processo	6
2.3	Metalurgia do Pó Ferrosa & Aços Sinterizados	7
2.4	Metalurgia do Pó do Titânio e suas Ligas	9
2.5	Mecanismos de Sinterização	9
	2.5.1 Sinterização dos Materiais Monocomponentes	10
	2.5.2 Sinterização dos Materiais Multicomponentes	10
Capítulo 3	FUNDAMENTOS DAS DESCARGAS ELÉTRICAS	11
3.1	Introdução	11
3.2	A Física das Descargas Elétricas	12
3.3	Curva Característica de uma Descarga Elétrica	12
3.4	Descarga Elétrica Em Regime Anormal	13
	3.4.1 Descrição da Descarga Anormal	14
	3.4.2 Reações na Região (Bainha) Catódica	16
	3.4.3 Reações na Região Luminescente	17
	<i>Ionização</i>	17
	<i>Excitação</i>	18
	<i>Relaxação ou emissão</i>	18
	<i>Recombinação</i>	18
	3.4.4 Reações na Região (Bainha) Anódica	19
	3.4.5 Reações no Plasma com a Superfície	19

Capítulo	4	DESENVOLVIMENTO DO REATOR A PLASMA	21
4.1		Introdução	21
4.2		Metodologia de Trabalho	21
4.3		Montagem do Reator de Laboratório	21
4.4		Fonte de Tensão	23
4.5		Câmara do Reator	24
4.6		Sensores de Temperatura	26
4.7		Sistema de Acoplamento dos Sensores	27
4.8		Sistema de Vácuo e Limpeza da Câmara	29
4.9		Mistura Gasosa	29
4.10		Pressões de Trabalho	30
4.11		Sinterização por Plasma	31
4.12		Sinterização com Forno Elétrico	33
4.13		Caracterização das Amostras Sinterizadas	34
Capítulo	05	MEDIDAS EXPERIMENTAIS NO REATOR DE PLASMA	35
5.1		Introdução	35
5.2		Medidas de Acoplamento entre Suporte e Sensores	35
5.3		Curvas características do Reator	38
	5.3.1	Conjunto de Parâmetros de Controle da Descarga Elétrica	38
	5.3.2	Influência da Mistura Gasosa na Temperatura final das Amostras	39
	5.3.3	Influência da Pressão no Ciclo de Trabalho	42
	5.3.4	Influência da Tensão de Trabalho	44
5.4		Espectroscopia Óptica de Emissão	45
	5.4.1	Ciclo Térmico Típico de uma Sinterização por Plasma	46
	5.4.2	Avaliação do Efeito Redutor do Hidrogênio Atômico	47
	5.4.3	Estudo da Descarga Ar + H ₂ por Espectroscopia de Emissão	48
Capítulo	06	VALIDAÇÃO DO PROCESSO METODOLOGIA & MATERIAIS	50
6.1		Materiais Selecionados	50
6.2		Metodologia de Trabalho para a Validação do Processo	51
6.3		Matéria Prima Utilizada para a Produção das Amostras	53
	6.3.1	Ferro Puro – Amostras de Laboratório	53
	6.3.2	Ferro Puro – Componentes Industriais	53
	6.3.3	Ni Puro	55
	6.3.4	Aço Inoxidável AISI 316L	55
	6.3.5	Titânio Comercial	57
6.4		Produção das Amostras	57
Capítulo	07	RESULTADOS EXPERIMENTAIS & DISCUSSÕES	59
7.1		Introdução	59
7.2		Resultados do Estudo do Ferro Puro e Ni Puro	60

7.2.1	Discussão dos Resultados	62
7.3	Estudo em Componente Industriais de Pó de Ferro Puro (Bielas)	63
7.3.1	Introdução	63
7.3.2	Procedimento Experimental	63
	Sinterização em Forno Contínuo Industrial	63
	Sinterização por Plasma	63
7.3.3	Resultados e Discussões	64
	Componentes Industriais	64
	Resultados com Fração Menor que 40 μm	67
7.4	Estudo da Liga AISI 316L – Aço Inoxidável Austenítico	71
7.4.1	Introdução	71
7.4.2	Procedimento Experimental	72
	Produção das Amostras	72
	Sinterização por Plasma	72
7.4.3	Resultados e Discussões	73
7.5	Estudo do Titânio Puro	77
7.5.1	Introdução	77
7.5.2	Procedimento Experimental	77
	Preparação das Amostras	77
	Sinterização por Plasma	78
7.5.3	Resultados Obtidos e Discussões	78
Capítulo 08	CONCLUSÕES	82
8.1	Conclusões do Desenvolvimento do Reator de Plasma	82
8.1.1	Reator	82
8.1.2	Temperatura	82
8.1.3	Robustez Térmica e Dielétrica	82
8.1.4	Cátodo/Suporte	83
8.1.5	Mistura Gasosa	83
8.1.6	Fator de Escala	83
8.1.7	Flexibilização do Tamanho de Lote	83
8.2	Conclusões em Relação aos Materiais Sinterizados por Plasma	83
8.2.1	Ferro e Ni Puros	83
8.2.2	Estudo da Liga AISI 316L – Aço Inoxidável	84
8.2.3	Estudo do Titânio Puro	85
	Sugestões	85
	Bibliografia	86

Lista de Figuras

- Figura 3.1** – Desenho esquemático de uma câmara a baixa pressão utilizada em descargas elétricas luminescentes.
- Figura 3.2** – Curva característica tensão X corrente de uma descarga luminescente.
- Figura 3.3** – a) Montagem experimental típica para obtenção de uma descarga elétrica e regime anormal. b) Curva característica do potencial de plasma em uma descarga.
- Figura 3.4** – Representação das colisões íon-partícula na bainha catódica [20].
- Figura 3.5** – Interação dos íons com uma superfície.
- Figura 4.1** – Desenho de conjunto do reator de laboratório montado no LabMat/UFSC, utilizado para desenvolver o processo de sinterização por plasma dos pós metálicos ferro, aço AISI 316L e titânio.
- Figura 4.2**– a) Circuito esquemático da fonte de tensão com saída CC, retificada de onda completa. b) Forma de onda da tensão de 0 a - 600 V que alimenta a descarga.
- Figura 4.3** – a) Desenho esquemático da câmara de um reator com capacidade para atingir temperaturas de 1400 °C em atmosfera de 0,8 Ar + 0,2 H₂, pressão de 34 Torr e tensão de até - 600 V. b) Conjunto de quatro cilindros concêntricos que servem de anteparo térmico.
- Figura 4.4** – Corte longitudinal com detalhes de montagem.
- Figura 4.5** – Desenho de conjunto mostrando detalhes da concepção do projeto executado para passagem dos sensores pelo flange suporte do reator.
- Figura 4.6** – Desenho de conjunto com detalhes do acoplamento de montagem do suporte com os termopares T_A, T_B e T_C.
- Figura 4.7** – Ciclo típico utilizado para processamento por plasma de um pó metálico, com tempos de 10 e 30 minutos e patamares de limpeza e sinterização em temperaturas de 500 a 900 (em função do material) e 1200 °C, respectivamente.
- Figura 4.8** – Mapa para registro do evolução dos parâmetros no tempo que controlam a descarga durante um ciclo de sinterização por plasma.
- Figura 4.9** – Desenho esquemático do forno tubular, utilizado para a sinterização convencional do Ferro (pós ASC 100.29 e HD 177) e do Níquel (pó carbonila).
- Figura 5.1** – Vista em corte do conjunto de cilindros que compõem o suporte, utilizado para acoplamento em diferentes profundidades para monitorar a estabilidade de temperatura.
- Figura 5.2** – Desenho esquemático do plasma recobrimdo o suporte a 1370 C; a) Vista frontal em corte; b) Vista superior; c) Foto de uma descarga luminescente em regime anormal.
- Figura 5.3** - Curva experimental da evolução de temperatura e da corrente elétrica em função de percentuais relativos dos gases H₂ e Ar que compõem a mistura gasosa da descarga luminescente em regime anormal, conforme parâmetros da tabela 5.2.
- Figura 5.4** - Evolução dos parâmetros temperatura e corrente elétrica em função da pressão em uma mistura gasosa H₂ e Argônio, numa descarga luminescente anormal, conforme parâmetros da tabela 5.3.
- Figura 5.5** - Curva experimental da evolução de temperatura e da corrente elétrica em função da tensão elétrica da descarga luminescente em regime anormal, conforme parâmetros da tabela 5.4. Medidas realizadas com mistura gasosa já otimizada - H₂ 20 % + Ar 80 %.
- Figura 5.6** - Ciclo térmico típico de sinterização por plasma. No patamar intermediário - T_{LR} (faixa: 500 a 900 °C) é executada a etapa de “limpeza”. O segundo patamar de temperatura - T_S (faixa: 1050 a 1350 °C), é o da sinterização isotérmica.
- Figura 5.7** – Registros da evolução em tempo real das ofertas de H_α e do radical OH para uma amostra de ferro puro mantida no patamar com temperatura fixa de 500 °C.

- Figura 5.8** - Evolução da raia H_{α} ($\lambda = 656.3 \text{ nm}$) em função da porcentagem de hidrogênio presente na mistura Ar- H_2 para as temperaturas mantidas fixas em 1000 e 1200 °C.
- Figura 6.1** – Pó de ferro atomizado ASC 100.29. MEV 100 X.
- Figura 6.2** – Morfologia do pó de ferro atomizado HD 177. MEV 100 X.
- Figura 6.3** – Classificação por peneiramento em distribuição por frequência de tamanho de partícula.
- Figura 6.4** – Morfologia do pó de níquel carbonila. MEV 1660 X.
- Figura 6.5** – Morfologia do pó da liga AISI 316L atomizado. MEV 800 X.
- Figura 6.6** – Classificação de distribuição por frequência de tamanho de partícula.
- Figura 6.7** – Morfologia do pó de titânio. MEV 300 X.
- Figura 7.1** - Amostra NP2: Ni sinterizada por plasma. MEV 1000x.
- Figura 7.2** - Amostra NF4-Ni sinterizada em forno tubular de laboratório. MEV 1000x.
- Figura 7.3** - Amostra FP2-Fe sinterizada por plasma. MEV 1000x.
- Figura 7.4** - Amostra FF4-Fe sinterizada em forno. MEV 1000x.
- Figura 7.5** – Parte do componente mostrando as faces transversal e longitudinal, onde se fez as respectivas análises de imagem.
- Figura 7.6** – Medidas do fator de forma dos poros das peças de ferro puro sinterizadas em forno industrial e por plasma.
- Figura 7.7** – Microestrutura do componente de ferro puro sinterizado em forno industrial com rota de 1120 °C por 20 min. MEV 200 X.
- Figura 7.8** – Microestrutura do componente de ferro puro sinterizado em reator de plasma com rota de 1120 °C por 20 min. MEV 200 X.
- Figura 7.9** – Microestrutura da região lateral de uma amostra de ferro puro sinterizado em plasma com descarga de Ar puro e rota de 1120 °C por 20 min. MEV 200 X.
- Figura 7.10** – Microestrutura da região da base de uma amostra de ferro puro sinterizado em plasma com descarga de Ar puro e rota de 1120 °C por 20 min. MEV 200 X.
- Figura 7.11** – Microestrutura da região lateral de uma amostra de ferro puro sinterizado em plasma com descarga de 80% Ar + 20% H_2 e rota de 1120 °C por 20 min. MEV 200 X.
- Figura 7.12** - Amostra 02inox/14, sinterizada por plasma em 1050 °C por 60 min. MEV 400X.
- Figura 7.13** - Amostra 04inox/10, sinterizada por plasma em 1150 °C por 60 min. MEV 400X.
- Figura 7.14** - Amostra 06inox/12, sinterizada por plasma em 1270 °C por 60 min. MEV 400X.
- Figura 7.15** - Amostra 07inox/15, sinterizada por plasma em 1270 °C por 150 min. MEV 400X.
- Figura 7.16** - Amostra 08inox/16*, sinterizada por plasma em 1270 °C por 150 min. MEV 400X.
*(Etapa de redução em 920 C por 60 min.)
- Figura 7.17** - Amostra 09inox/17*, sinterizada por plasma em 1320 °C por 150 min. MEV 400X.
*(Etapa de redução em 920 C por 60 min.)
- Figura 7.18** – Evolução do livre caminho médio entre os poros como função do ciclo de sinterização.
- Figura 7.19** – Medida do tamanho de grão como função do ciclo temperatura/tempo de sinterização.
- Figura 7.20** – Ciclo utilizado para a sinterização por plasma de titânio: tempos de 10, 30 e 60 minutos e temperatura de 1200 °C.
- Figura 7.21** - Amostra de titânio Ti-03, sinterizado por plasma no ciclo de 1200 °C por 10 minutos - MEV 200X.
- Figura 7.22** - Amostra de titânio Ti-04, sinterizado por plasma no ciclo de 1200 °C por 30 minutos - MEV 200X.
- Figura 7.23** - Amostra de titânio Ti-05, sinterizado por plasma no ciclo de 1200 °C por 60 minutos - MEV 200X.
- Figura 7.24** - Perfil de porosidade das amostras Ti-03, Ti-04 e Ti-05. As medidas foram realizadas a partir da superfície até a profundidade de 100 μm .

Lista de Tabelas

Tabela 5.1 - Resultados experimentais das medições de temperaturas realizadas até 1370 °C, com diferentes profundidades de acoplamentos entre termopares/suportes.

Tabela 5.2 - Variação percentual dos gases H₂ e Ar para a formação da mistura gasosa em fluxo de 4 cm³/s e tensão fixa para obtenção da temperatura máxima.

Tabela 5.3 - Variação da pressão com os parâmetros fixos da mistura gasosa (20% H₂ + 80% Ar), em fluxo de 4 cm³/s e tensão elétrica U = 250 V, na busca da temperatura máxima.

Tabela 5.4 - Variação da tensão com os parâmetros fixos da mistura gasosa (20% H₂ + 80% Ar) em fluxo de 4 cm³/s e pressão de 10 Torr, na busca da temperatura máxima.

Tabela 7.1 - Resultados das densidades a verde e após sinterização em forno tubular de laboratório das amostras de Fe e Ni.

Tabela 7.2 - Resultados médios das densidades a verde e após sinterização em reator de plasma das amostras de Fe e Ni.

Tabela 7.3 - Comparação da porosidade média resultante dos lotes de componentes de Fe puro sinterizados em forno industrial e por plasma.

Tabela 7.4 - Parâmetros a verde das amostras compactadas.

Table 7.5 - Densidade final como uma função que resulta do ciclo de sinterização por plasma.

Tabela 7.6 - Características a verde das amostras compactadas de titânio.

Tabela 7.7 - Evolução da densidade do titânio, obtidas pela variação volumétrica entre as amostras a verde e sinterizadas por plasma.

Lista de Símbolos e Abreviaturas

m_v	- Massa a verde.
d_v	- Diâmetro a verde.
h_v	- Altura a verde.
ρ_v	- Densidade a verde.
ρ_s	- Densidade do sinterizado.
ρ_t	- Densidade teórica.

Resumo

Este trabalho apresenta e discute o estudo experimental do Tema: **“Desenvolvimento do Processo de Sinterização de Materiais Metálicos por Plasma”**. Inicialmente avaliou-se o potencial tecnológico de um reator de plasma, aplicado na fabricação de amostras e componentes metálicos pela técnica de metalurgia do pó. Este novo ambiente de processamento, “Reator de Plasma”, foi desenvolvido para executar a etapa térmica da metalurgia do pó, denominada de sinterização.

O reator de laboratório foi projetado e construído, considerando-se as características necessárias para atender tecnicamente a execução controlada da etapa térmica de sinterização que consiste das fases de aquecimento, temperatura de patamar e resfriamento. Como a sinterização é uma etapa governada pela temperatura, o reator de plasma foi desenvolvido para funcionar com uma descarga luminescente operada em regime estável, por períodos de até 6 horas. Executou-se diversos ciclos de sinterização com patamares de temperaturas de até 1370 °C.

Após construído o reator de laboratório e em plena operação, iniciou-se os estudos de processamento com os pós de Fe e Ni puros, devido a facilidade de sinterização destes. Numa fase intermediária, utilizou-se o pó de aço inoxidável austenítico AISI 316L, classificado como um material com médio grau de dificuldade para o seu processamento por sinterização, dada a presença do cromo. Por fim, utilizou-se um pó de titânio comercial de pureza de 99,5 %, material este, classificado como de elevado grau de dificuldade para ser sinterizado. A ordem na utilização destes materiais; ferro, níquel, aço inoxidável e titânio, representa uma classificação estratégica na escala de dificuldade crescente para o processamento dos mesmos. Cada um destes pós exige um conjunto de condições para a sua sinterização como: tempo, temperatura, pressão, mistura gasosa e um rígido controle da pureza da atmosfera.

Os resultados apresentaram-se bastante promissores, onde se constatou um conjunto de diferenciais tecnológicos positivos que podem ser atribuídos a esta nova técnica de processamento. A sinterização por plasma mostrou elevada eficiência na sinterização do elenco de materiais utilizados, sobretudo naqueles estudos comparativos com rotas industriais. Na sinterização por plasma, do pó de ferro puro até o titânio, houve redução quantitativa e coalescimento dos poros remanescentes. Outro efeito observado e quantificado, foi a ausência de poros em camadas de até 100 µm de profundidade junto a superfície das amostras. Além disso, o reator de plasma opera a descarga com gases em fluxo, permitindo a constante renovação da sua atmosfera e garantido a sua elevada pureza. Finalmente, dada a eficiência térmica do novo processo que resulta do aquecimento direto do componente, a sinterização por plasma apresentou uma redução no tempo de ciclo. Mesmo não tendo medidas sistemáticas, há diversos indicativos da redução no consumo de energia que resulta do menor tempo de processo.

Abstract

This work presents and the experimental study of the Theme discusses: " Development of the Process of Sintering of Metallic Materials for Plasm ". Initially the technological potential of a plasm reactor was evaluated, applied in the production of samples and metallic components by the technique of metalurgia of the powder. This new processing environment, " Reactor of Plasm ", it was developed to execute the thermal stage of the metalurgia of the powder, denominated of sinterização.

The laboratory reactor was projected and built, being considered the necessary characteristics to assist the controlled execution of the thermal stage of sinterização that consists of the heating phases, landing temperature and cooling technically. As the sintering is a stage governed by the temperature, the plasm reactor was developed to work with a luminescent discharge operated in stable regime, for periods of up to 6 hours. It was executed several sintering cycles with landings of temperatures of up to 1370 °C.

After having built the laboratory reactor and in full operation, he/she began the processing studies with the powders of Faith and pure Ni, due to sintering easiness of these. In an intermediary phase, the powder of stainless steel AISI 316L was used, classified as a material with medium degree of difficulty for its processing for sintering, given the presence of the chromium. Finally, a powder of commercial titanium of purity of 99,5%, material this was used, classified as high degree of difficulty to be sinterizado. The order in the use of these materials; iron, nickel, stainless steel and titanium, represent a strategic classification in the scale of growing difficulty for the processing of the same ones. Each one of these powders demands a group of conditions for its sinterização as: time, temperature, pressure, mixes gaseous and a rigid control of the purity of the atmosphere.

The results came quite promising, where a group was verified of you differentiate technological positive that can be attributed to this new processing technique. The sintering process for plasm showed high efficiency in the cast's of used materials sintering, above all in those comparative studies with having broken industrial. In the sintering for plasm, of the powder of pure iron to the titanium; there were quantitative reduction and coalescimento of the remaining pores. Another observed effect and quantified, it went to absence of pores in layers of up to 100 μm depth close to surface of the samples. Besides, the plasm reactor operates the discharge with gases in flow, allowing the constant renewal of its atmosphere and guaranteed its high purity. Finally, given the thermal efficiency of the new process that results of the direct heating of the component, the sintering for plasm presented a reduction in the time of cycle. Same not having measured systematic, there is several indicative of the reduction in the consumption of energy that results of the smallest time of process.

Capítulo 1

DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DE MATERIAIS METÁLICOS POR PLASMA

1.1 INTRODUÇÃO

A metalurgia do pó é uma tecnologia de fabricação que apresenta elevada economicidade na produção seriada de peças com uma razoável complexidade geométrica. Enquanto a forma e a complexidade geométrica do produto são ditadas pelos limites das ferramentas e das prensas de compactação disponíveis (conformação dos pós), as características mecânica/metalúrgicas do produto final são desenvolvidas fundamentalmente na etapa de sinterização. Componentes de aço obtidos por metalurgia do pó apresentam custos significativamente mais baixos se comparados com os processos de fabricação tais como fundição, conformação e usinagem; principalmente na produção de grandes séries e com estreitas tolerâncias dimensionais. Como consequência, nas últimas décadas tem ocorrido um acelerado crescimento na utilização da metalurgia do pó para a fabricação de componentes industriais.

No caso de aços sinterizados, a maior demanda está na indústria automobilística. Esta utiliza uma gama bastante diversificada que compreende, desde pequenas peças, até os componentes de elevada responsabilidade como biela de motor, êmbolos de amortecedores e anéis separadores/sincronizadores de caixas de câmbio. Outros segmentos industriais também são usuários da metalurgia do pó, como os fabricantes de eletrodomésticos, áudio/vídeos e som, armamento leve, setores de alta tecnologia como as indústrias de informática (hardware) e aeronáutica/aeroespacial [1]. Hoje as áreas biomédicas também utilizam produtos sinterizados. A medicina faz uso de próteses ortopédicas em ligas de Ti [2]. A odontologia faz uso de implantes de Titânio com pureza comercial. Pequenos componentes, tipo tensores, são utilizados como corretivos da arcada dentária, sendo estes produzidos em aço inoxidável austenítico sinterizado [3]. O amplo espectro de aplicações dos produtos sinterizados nos diversos setores industriais, tem crescido graças aos avanços tecnológicos propiciados por trabalhos sistemáticos de investigação realizados pela comunidade científica e tecnológica.

As peças produzidas por metalurgia do pó, apresentam porosidade residual que é inerente ao processo de fabricação. Entretanto, mesmo com a presença de poros, estes componentes atendem as solicitações de projeto para uma diversidade de aplicações. Para muitas aplicações é utilizado o ferro puro sinterizado. Para aquelas aplicações de peças produzidas por metalurgia do pó onde as solicitações exigem melhores propriedades mecânicas dos componentes sinterizados, utiliza-se elementos de liga. Os elementos de liga mais utilizados industrialmente na metalurgia do pó ferrosa são: Cu, Ni, C, P e Mo. Outros elementos, tais como Si, Mn, Ti, V, Al, Cr, embora tenham apresentado excelentes resultados em laboratório, não passaram ao uso industrial em razão das dificuldades de utilizá-los devido à sua elevada afinidade com o oxigênio, exigindo atmosferas de sinterização muito puras em relação a presença de gases oxidantes como CO₂, H₂O e O₂. Estas atmosferas são tecnicamente difíceis de serem mantidas em fornos industriais, onde o fluxo de gás necessário é muito elevado, onerando o custo do produto final.

Outra limitação está na elevada temperatura de sinterização de alguns aços, exigindo fornos especiais de alto custo para a produção de componentes considerados tipicamente de baixo custo. Um problema igualmente encontrado, é que algumas ligas sinterizam com dificuldades e necessitam muitas vezes de aditivos para ativar a etapa de sinterização.

1.2 ESTADO DA ARTE DA SINTERIZAÇÃO POR PLASMA

Embora não haja nenhuma publicação específica anterior sobre o processo desenvolvido neste trabalho; alguns autores como F. THÜMLER e [7] J.L.SHOHET [16], fazem comentários genéricos da possibilidade de processamento assistido por plasma, a “alta pressão” (2 a 10 atmosferas), ou ainda a “baixa pressão” no caso de materiais cerâmicos.

1.3 JUSTIFICATIVAS

A sinterização via plasma apresenta-se como uma idéia atrativa devido a vários aspectos que tornam este processo de grande flexibilidade comparativamente aos métodos convencionais. Teoricamente é esperado um menor consumo de energia específica, além disso, a natureza interdisciplinar que exige no domínio do processo, oferece inúmeras perspectivas no desenvolvimento de ciência básica [7]. A perspectiva de ampliar as aplicações tecnológicas do plasma para depósitos superficiais vem sendo pesquisadas e aplicadas no exterior, bem como no Brasil [51, 52, 62]. Já são de uso corrente na indústria automobilística, os componentes de aço que são tratados por nitretação iônica em reatores de plasma. Em especial, esta técnica vem ampliando sua aplicação na fabricação de ferramentas de corte [15, 17, 18]. Assim, os resultados aqui discutidos são preliminares e fazem parte de um tema mais amplo que é o “Desenvolvimento do Processo de Sinterização por Plasma de Materiais Metálicos”.

1.4 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como propósito principal, o desenvolvimento do projeto e construção de um reator de plasma em escala de laboratório para ser utilizado como fonte de calor. Este novo ambiente, ou forno a plasma, após construído e calibrado foi utilizado para executar a etapa de sinterização de um conjunto de materiais metálicos. Como metodologia de trabalho este Tema, “Desenvolvimento do Processo de Sinterização de Materiais Metálicos por Plasma”, foi executado como um estudo de caráter totalmente interdisciplinar. Após a primeira fase que consistiu do projeto e construção do reator de laboratório, procedeu-se a caracterização do equipamento através de um estudo sistemático da descarga elétrica. Numa Segunda fase, ajustou-se o processo de sinterização por plasma de

materiais metálicos, comparando-o ao forno elétrico, através das características dos produtos obtidos nos dois ambientes. Constatou-se que com um pequeno fluxo da mistura gasosa, (como é o caso do reator de plasma), é possível obter uma atmosfera de elevada pureza, onde são minimizados os riscos de oxidação dos componentes processados. Na terceira fase, com o novo processo por plasma sobre controle, sinterizou-se componentes industriais de Fe puro, bem como a liga autêntica do aço inoxidável AISI 316L, contendo 17 % em peso de Cr. Na sequência foi sinterizado o Ti comercial de pureza de 99,5 %, revelando o potencial tecnológico do processo desenvolvido, sobretudo a qualidade de pureza da atmosfera presente.

Desta forma esta Tese está estruturada de maneira que neste Capítulo 1 está apresentado a introdução ao Tema desta pesquisa, bem como as razões / justificativas técnico/científicas, assim como os objetivos para a sua execução. No Capítulo 2 são apresentados, de forma sucinta, os fundamentos da metalurgia do pó e da etapa de sinterização. O Capítulo 3 aborda os fundamentos das descargas elétricas em CC, enfatizando o regime anormal que foi utilizado neste desenvolvimento. O Capítulo 4 apresenta o desenvolvimento do reator a plasma, onde se discute a metodologia de projeto, a construção e o funcionamento do reator. No Capítulo 5 encontram-se os resultados das diversas medidas que serviram como base para definição do ciclo de trabalho para a operação do reator, ou seja, processar a sinterização de materiais metálicos utilizando-se uma descarga elétrica operada em regime anormal. O Capítulo 6 apresenta os materiais que foram estudados. No Capítulo 7 encontram-se os resultados dos delineamentos experimentais realizados e a análise dos mesmos. Finalmente, as conclusões e as sugestões estão apresentadas no Capítulo 8.

Capítulo 2

FUNDAMENTOS DA METALURGIA DO PÓ

2.1 INTRODUÇÃO

Ferro, aços, bronze e compósitos particulados são exemplos de materiais amplamente usados na produção de componentes automotivos como também em uma variedade de peças para máquinas e eletrodomésticos via metalurgia do pó. A sinterização é uma etapa importante no processamento destes materiais. Em geral, esta etapa é realizada em fornos elétricos contínuos, normalmente sob atmosferas controladas ou em fornos de alto vácuo, ditos de batelada. Pesquisas em desenvolvimento sugerem o uso alternativo de uma descarga de arco pulsada, o chamado processo PAS - Plasma Activated Sintering [28, 29, 30, 54], para o processamento de alguns compósitos cerâmicos a base de alumina e nitretos. O uso da metalurgia do pó ferrosa vem aumentando na fabricação de peças para aplicações diversas, devido ao interesse de inúmeros setores industriais [43]. Entretanto, pode-se dizer que a ampliação na utilização desta técnica de fabricação, está associada ao desenvolvimento de ambientes de processamento com atmosfera controlada e de baixo custo. Esta nova técnica de sinterização por plasma, pretende auxiliar na elevação da produção, com a utilização de outros materiais, sobretudo aqueles considerados de média e difícil sinterização, e de peças pequenas de alto valor agregado, como aquelas produzidas por moldagem de pós por injeção (processo - PIM).

Pode-se didaticamente dizer que na metalurgia do pó, a etapa de sinterização é um tratamento térmico que tem por objetivo ativar termicamente o transporte de massa para gerar continuidade de matéria entre as partículas de pó. Como consequência do transporte de matéria ocorre uma redução do volume poroso do compactado, bem como a redução dos estados de não equilíbrio termodinâmico. Para tanto, esta etapa deve ser executada numa atmosfera tecnicamente “limpa” e, se possível consumir o mínimo de energia e de tempo de tratamento. A tecnologia de sinterização por plasma promete atender melhor a vários destes aspectos.

2.2 ETAPAS DO PROCESSO

A técnica de fabricação de peças por metalurgia do pó apresenta as seguintes etapas básicas: - obtenção dos pós (fabricação da matéria prima) - mistura dos componentes desejados (formulação da liga) - conformação / compactação (shaping) - sinterização. Com relação a matéria prima, deve-se considerar as características tecnológicas do pó com as propriedades que se pretende atingir no material ou componente sinterizado.

Na etapa de mistura se processa a “homogeneização” das partículas de pó dos componentes ou fases, bem como dos lubrificantes sólidos adicionados ao pó da matriz que é o componente presente em maior quantidade [4, 5]. O lubrificante adicionado tem como função, minimizar o atrito entre as partículas da massa de pós durante a etapa de compactação, e desta com o ferramental de compactação, bem como, facilitar a extração do compactado verde da matriz.

A compactação ou conformação dos pós para a produção de peças acabadas, é realizada com aplicação de carga mecânica em matrizes rígidas. Técnicas como a moldagem por injeção, a extrusão, e a laminação de pós também são utilizadas. Para a obtenção e consolidação da geometria da peça ou do material (em caso de produtos semi-acabados), também existem processos sem aplicação de carga, como por exemplo: colagem de barbotina, vibração e acomodação do pó em formas, etc. Na compactação ocorre densificação da massa de pós, sendo que o valor desta depende da carga específica aplicada e das características do

pó como: ductilidade, tamanho e formato das partículas. Na compactação a frio em matrizes resultam gradientes de porosidade em função do atrito entre as partículas. Tal efeito é minimizado no processo de moldagem de pós por injeção (Powder Injection Molding - PIM- ou Metal Injection Molding – MIM); Neste processo, pós são misturados a ligantes e lubrificantes, formando uma massa viscosa que é injetada na cavidade de uma matriz rígida [3]. Desta forma, esta técnica, quando corretamente conduzida, evita gradientes de densidade na peça injetada. Entretanto, para a fabricação de componentes acabados em aço sinterizado, a compactação a frio unidirecional em matrizes fechadas de duplo efeito, ainda é a mais utilizada. Apesar de simples, esta etapa deve ser cuidadosamente projetada levando-se em conta o sistema de ferramental disponível. O projeto deve considerar as limitações das prensas e matrizes, sobretudo os níveis de pressão a que estas últimas serão submetidas. No caso dos aços sinterizados, na prática, trabalha-se na faixa de 88 a 92 % de densidade teórica (TD). Quando for necessária densidade mais elevada, isto é, menor porosidade, pode-se obtê-la pela utilização da dupla compactação. Neste procedimento as peças são compactadas, pré-sinterizadas, recompactadas e, finalmente, sinterizadas, podendo-se atingir densidades de até 95 % da teórica - (TD). Para casos especiais, pode-se recorrer a compactação assistida por calor, atingindo-se densidades teóricas entre 96 a 98 % [6]. A sinterização é uma etapa de alta complexidade, onde estão envolvidos vários mecanismos de transporte de massa, interações gás / sólido e ocorrência simultânea de reações químicas [7].

2.3 METALURGIA DO PÓ FERROSA & AÇOS SINTERIZADOS

O ferro e os aços sinterizados representam uma classe de materiais dentre as mais importantes na metalurgia do pó (metalurgia do pó ferrosa). Na produção de aços sinterizados, da mesma forma que na metalurgia convencional, utiliza-se uma série de elementos de liga para melhorar o desempenho dos componentes sinterizados, em especial, as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão. Os elementos de liga mais utilizados industrialmente são o Cu, Ni, C, P e Mo. Vários outros elementos como o Si, Mn, Ti, V, Al e Cr, embora tenham apresentado excelentes resultados em testes de laboratório, não passaram ao uso industrial em escala devido a elevada estabilidade de seus óxidos, exigindo atmosferas

de sinterização muito puras em relação ao CO_2 , H_2O e O_2 . Estas atmosferas são onerosas e difíceis serem mantidas em fornos contínuos industriais, onde o fluxo de gás utilizado durante os processos de pré-sinterização e sinterização é muito elevado. Outra limitação está na elevada temperatura de sinterização necessária para ocorrer a homogeneização devido a baixa difusividade na matriz ferrosa de alguns elementos de liga (Mo, Cr, W, etc); em função da necessidade de manter a compactabilidade dos pós suficientemente elevada, na maior parte dos casos não se utiliza pós ligados (pós em que cada partícula possui a composição final da liga) e sim misturas de pós (são exceções o aço inox e o aço rápido). Os fornos de alta temperatura custam mais e consomem mais energia, diminuindo a vantagem competitiva do baixo custo de produção de peças sinterizadas de ferro e aço.

Tradicionalmente, a sinterização de ferro e aços é efetuada abaixo da temperatura de $1150\text{ }^\circ\text{C}$. Acima desta, arbitrariamente se define com o termo - de sinterização em alta temperatura. Esta diferenciação se faz em função da capacidade das máximas temperaturas de operação dos fornos industriais utilizados na metalurgia do pó. Para a sinterização realizada abaixo de $1150\text{ }^\circ\text{C}$, utiliza-se os fornos de alimentação contínua. Estes são equipados com correias do tipo malha de arame, não sendo técnico/economicamente conveniente que operem acima desta faixa, devido ao acelerado desgaste. Para temperaturas acima dos $1150\text{ }^\circ\text{C}$, utiliza-se fornos equipados com sistemas de alimentação intermitente do tipo “empurrador” ou “viga móvel”, ou ainda de “batelada”, como os fornos a vácuo.

A melhoria da qualidade e do desempenho dos componentes sinterizados em aço inox, passam necessariamente pela controle efetivo dos elementos carbono, oxigênio e nitrogênio. Conforme sugerem alguns pesquisadores [13, 14], uma forma de contornar as influências negativas do trio de elementos “C-O-N”, seria a utilização de altas temperaturas de sinterização. Esta prática apresenta-se factível para laboratório, entretanto, tem limitações tecnológicas que são a redução da vida útil dos componentes estruturais dos fornos industriais como os elementos de aquecimento, refratários e sistemas de alimentação.

Industrialmente utiliza-se fornos a vácuo para produzir aços sinterizados com diversos e elevados teores de liga; cita-se como exemplo os aços inoxidáveis com até 17 % em peso de Cr. Estes equipamentos são tecnologicamente viáveis, entretanto, representam elevado investimento. Operam sob forma de batelada, isto é, não são contínuos e tem custo operacional

alto por utilizarem atmosferas controladas e baixa produtividade (ciclos de sinterização longos). Sua existência só é justificada diante da necessidade de sinterizar uma variedade de componentes especiais, com alto valor agregado, notadamente os de pequenas dimensões, frequentemente produzidas pela tecnologia de moldagem de pós por injeção (Metal Injection Molding - MIM ou Powder Injection Molding - PIM) [3, 39].

2.4 METALURGIA DO PÓ DE TITÂNIO E SUAS LIGAS

Industrialmente o titânio é produzido por redução de um composto de cloreto de magnésio ou sódio. O produto resultante é um material em forma de esponja que é a matéria prima para iniciar o processamento de pó. O pó de titânio puro e/ou pré-ligado, é obtido a partir de lingotes fundidos e processado através da técnica de eletrodo rotativo [39]. Estes pós, obtidos por atomização, possuem forma de partícula predominantemente esférico. São consolidados, preferencialmente, via compactação isostática a quente (HIP - Hot Isostatic Pressing), em cápsulas a 920 °C, com 2 kbar e num ciclo de tempo entre 1 e 3 horas, podendo atingir até 100% da densidade teórica [6]. Esta tecnologia tem sido usada para a manufatura de peças e componentes de Ti e suas ligas. Devido ao seu elevado custo a moldagem de pós por injeção só é justificada para geometrias de média a elevada complexidade e grandes séries. O titânio e suas ligas proporcionam uma relação de resistência densidade bastante elevada o que é de interesse da indústria aeroespacial. Especificações muito estreitas podem ser atendidas com o uso do titânio, especialmente com relação ao limite de resistência mecânica e à fadiga. Como as impurezas metálicas ou não metálicas são cumulativas e podem agir como centros de nucleação e propagação de trincas durante as condições de serviço, devem ser evitadas ao máximo durante a fabricação do pó, bem como, durante o processamento do componente.

2.5 MECANISMOS DE SINTERIZAÇÃO

A seguir serão abordados os conceitos relativos aos mecanismos básicos que ocorrem na etapa de sinterização envolvendo a cinética das reações e a formação dos necks.

2.5.1 Sinterização dos Materiais Monocomponentes

O processo de sinterização de materiais monocomponentes ocorre no estado sólido. Neste caso, a força motriz do processo está no excesso de energia livre da superfície e dos defeitos cristalinos. Estes encontram-se maximizados pelos gradientes de tensões resultantes do trabalho mecânico realizado pela operação de compactação.

2.5.2 Sinterização de Materiais Multicomponentes

No caso de materiais multicomponentes, ligas metálicas e compósitos, o processo de sinterização apresenta maior complexidade; ocorrem mudanças de estrutura - formação de novas fases - que resultam de reações físico / químicas das partículas presentes na massa do pó. Para a sinterização no estado sólido a difusão é o principal mecanismo de transporte. Esta pode ser ativada pela mistura de aditivos. Entretanto, a adição destes é inconveniente para muitas aplicações, porque a presença dos mesmos na microestrutura pode interferir negativamente em algumas das propriedades, muitas vezes essenciais para a aplicação do componente. A intensificação do transporte de matéria na sinterização de sistemas multicomponentes, também podem ser alcançada pela redução do tamanho de partícula dos pós utilizados. A presença de fase líquida intensifica a cinética do processo de sinterização quando esta possui elevada molhabilidade, levando a densificação por rearranjo das partículas e pelo transporte de massa via fase líquida [8, 9, 10].

Desta forma, o uso da sinterização com presença de fase líquida transiente e/ou permanente, é uma prática bastante utilizada para acelerar o transporte de matéria na sinterização e aumentar a densificação dos materiais processados [11, 12]. Esta pode ser decorrente da presença de aditivos que fundem ou da existência de eutéticos na temperatura de sinterização.

Capítulo 3

FUNDAMENTOS DAS DESCARGAS ELÉTRICAS

3.1 INTRODUÇÃO

A utilização de reatores de plasma para o processamento de materiais metálicos a nível industrial já é uma realidade, sobretudo no tratamento de nitretação dos aços e ferramentas de metal duro. A crescente adesão a esta nova tecnologia é justificada pelos inúmeros diferenciais como: processo limpo, fácil controle da atmosfera, baixo consumo de energia e redução do tempo de processamento [15, 16, 17, 18].

Frente a estas vantagens, o presente trabalho concentrou-se no desenvolvimento e na aplicação da tecnologia de plasma ao processo de metalurgia do pó. Para tanto a etapa de sinterização, hoje realizada em fornos elétricos, será executada utilizando-se um reator de plasma como fonte de calor. Na seqüência apresenta-se um breve resumo descritivo das principais características físicas da descarga elétrica obtida em um reator de plasma.

3.2 A FÍSICA DAS DESCARGAS ELÉTRICAS

Aplicando-se uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos, localizados no interior de uma câmara contendo gás a baixa pressão, resultará na formação de uma descarga elétrica luminescente. Entretanto, a natureza desta descarga apresentará características que lhe serão peculiares, as quais, resultam dos parâmetros utilizados como: arquitetura da câmara, dimensões geométricas do cátodo, tipo de gás ou mistura gasosa, pressão interna e tensão elétrica aplicada [20]. A figura 3.1 apresenta um esquema de uma câmara de baixa pressão para produzir descargas elétricas luminescentes.

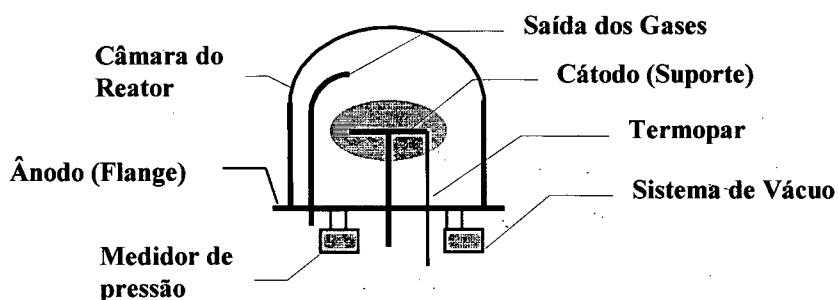


Figura 3.1 - Desenho esquemático de uma câmara de baixa pressão utilizada em descargas elétricas luminescentes.

3.3 CURVA CARACTERÍSTICA DA DESCARGA ELÉTRICA

A figura 3.2 apresenta uma curva característica de uma descarga elétrica em diferentes regimes que resultam dos parâmetros de tensão e corrente fornecidos pela fonte [20, 21, 22]. Com uma tensão elétrica aplicada, inicialmente constata-se o surgimento de uma pequena corrente elétrica (da ordem de mA), provocada pela presença de íons e elétrons gerados em pequenas quantidades a partir dos choques entre as partículas do gás. Da relação entre a voltagem (U) e a corrente (I), pode-se obter os vários regimes da descarga, sendo algumas delas de extrema relevância para estudos fundamentais. Pode-se destacar a região de potencial constante, onde a tensão e a corrente evoluem de forma independente. Entretanto, estas diversas regiões nominadas pelas descargas de Townsend, corona, luminescente subnormal e normal, não são relevantes neste trabalho por apresentarem baixa densidade de corrente.

A região da descarga luminescente em regime anormal apresenta-se como a única indicada para o processamento de sinterização. Suas características relacionam a corrente e a tensão, permitindo que se varie a densidade de corrente e com isso o aporte de energia sobre a superfície das peças a serem processadas com o ajuste da tensão.

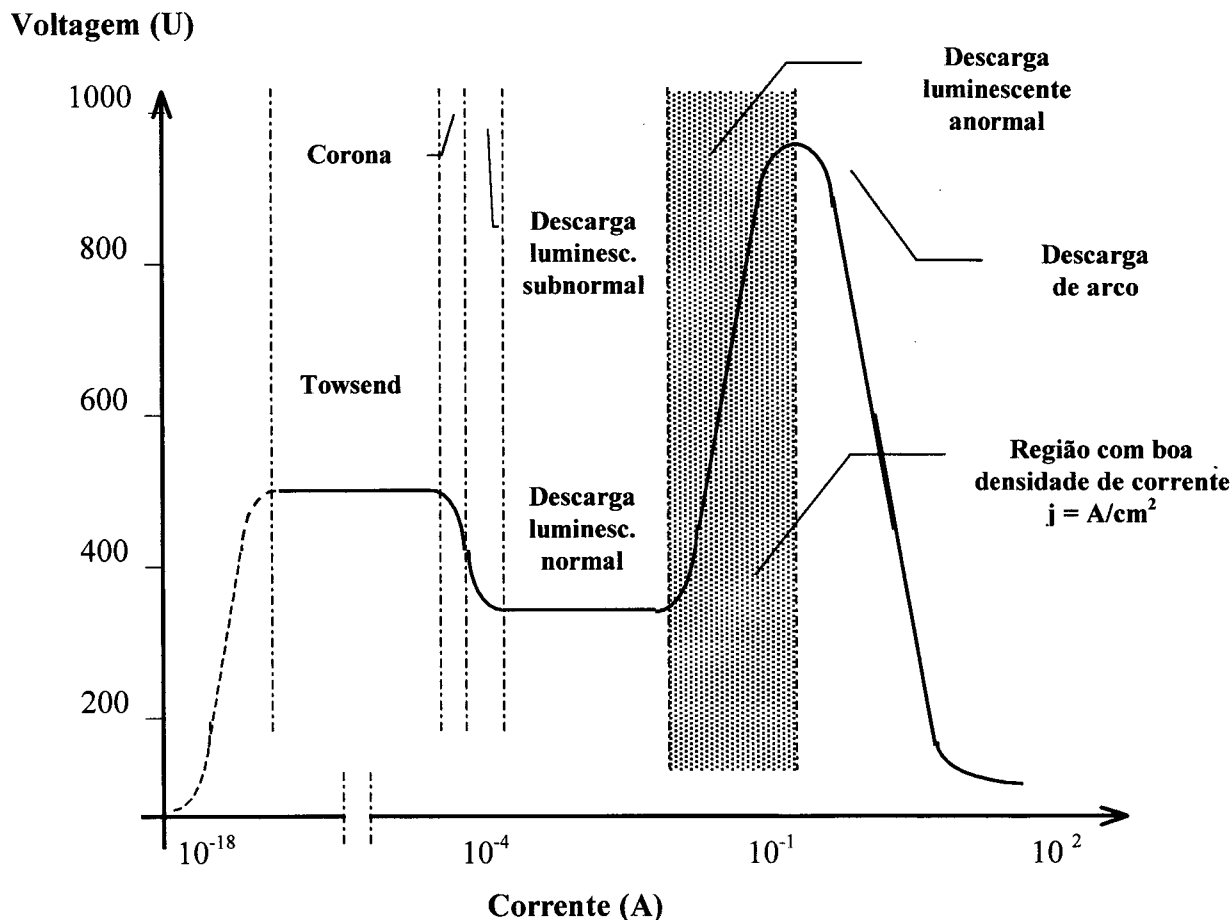


Figura 3.2 - Curva característica tensão X corrente de uma descarga luminescente.

3.4 DESCARGA ELÉTRICA EM REGIME ANORMAL

Dentro da metalurgia do pó a etapa de sinterização normalmente ocorre na presença de temperaturas elevadas, acima de 1000 °C. Dos diferentes regimes, a descarga em regime anormal é aquela que apresenta as características necessárias para realizar o processo de sinterização. Neste regime, a amostra que constitui o cátodo do reator, é envolvida pela descarga elétrica de maneira uniforme, a qual resulta no aquecimento da

peça. Com o aumento da tensão fornecida pela fonte, eleva-se a densidade de corrente até atingir-se as temperaturas de trabalho, por exemplo 1400 °C.

3.4.1 Descrição da Descarga Anormal

Na operação com uma descarga em regime anormal, elevando-se a tensão aumentará a energia das partículas carregadas propiciando suas colisões com os eletrodos e com os átomos e moléculas do gás contidos na câmara, resultando assim na produção de elétrons e íons. Desta forma, mais cargas são criadas provocando uma elevação da corrente elétrica, sendo a voltagem limitada pela impedância de saída da fonte de potência da descarga elétrica.

Na figura 3.3a é mostrada uma montagem experimental típica para obtenção de uma descarga elétrica em regime anormal. O cátodo é ligado ao potencial negativo da fonte, enquanto que o ânodo é aterrado.

A figura 3.3b apresenta uma curva característica do potencial de plasma entre dois eletrodos, onde as regiões das extremidades são conhecidas como bainha catódica e anódica [20]. O potencial da bainha anódica decresce de V_p até o ânodo que está no potencial $V =$ zero. O potencial da bainha catódica decresce de V_p até o potencial do cátodo dado pela fonte. Por exemplo, tendo-se uma fonte fornecendo uma tensão V de 0 a 600 Volts, a queda de potencial resultante na bainha catódica será de $-(600 + V_p)$.

Ressaltam-se as propriedades importantes neste tipo de descarga:

- O ânodo aterrado tem potencial $V = 0$,
- O potencial do plasma é V_p ,
- A queda de potencial na bainha catódica é $-(V + V_p)$,
- A descarga envolve totalmente o cátodo.

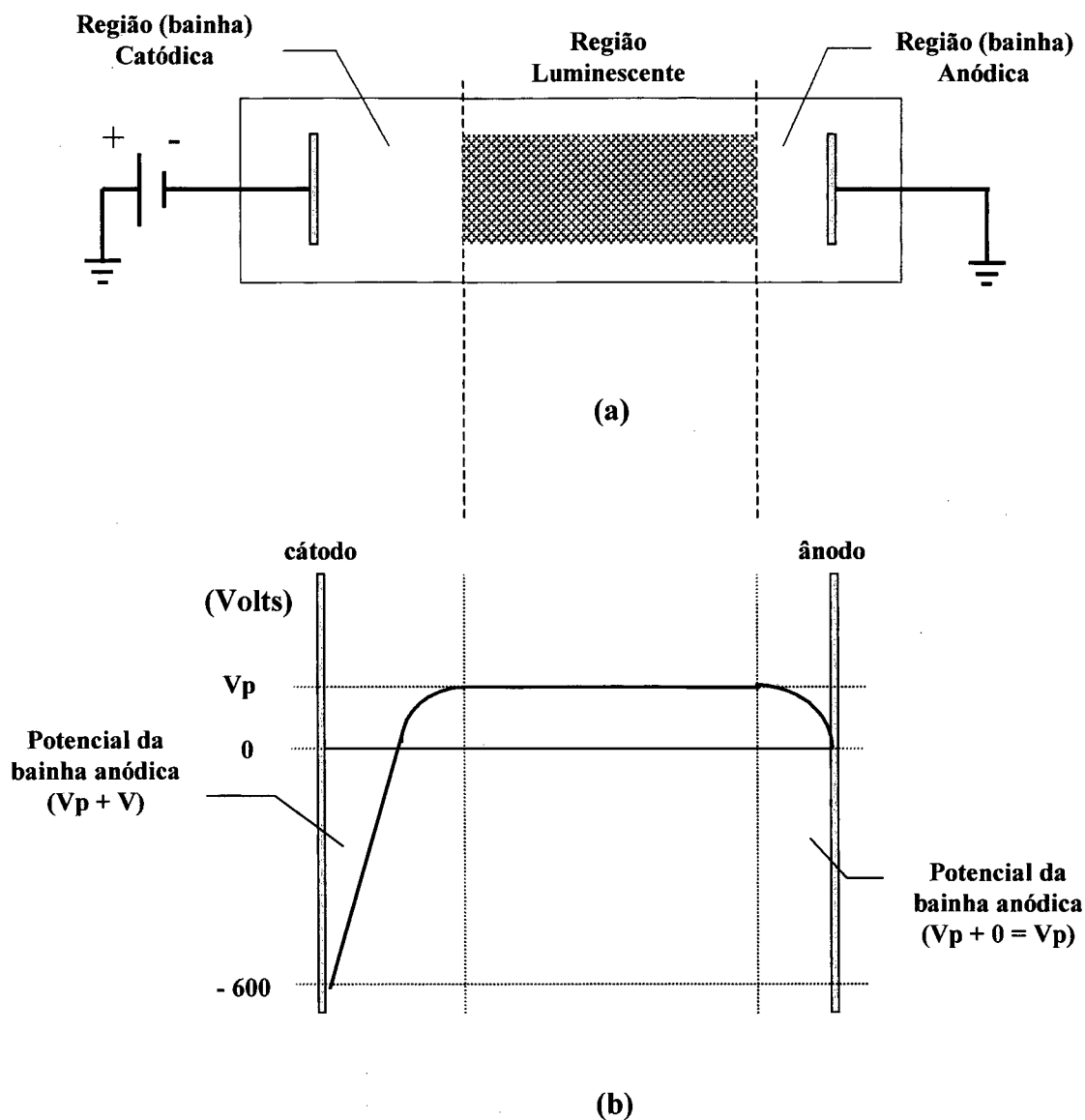


Figura 3.3 - a) Montagem experimental típica para obtenção de uma descarga elétrica em regime anormal.

b) Curva característica do potencial de plasma em uma descarga.

Os íons ao entrarem na bainha catódica, são fortemente acelerados pelo campo elétrico, e ao colidirem com o catodo emitem elétrons secundários. Estes por sua vez são fortemente acelerados pelo mesmo campo elétrico em direção a região luminescente. Colisões elásticas destes elétrons secundários energéticos com os elétrons primários da região luminescente, produzem uma transferência de energia cinética a estes últimos. Desta

forma, a potência fornecida pela fonte de alta tensão é transferida para o plasma. Estes elétrons da região luminescente colidindo com átomos e moléculas, produzem ionização necessária para a manutenção da descarga. Neste momento a descarga torna-se auto-sustentada pois, se for considerado um estado estacionário, haverá um equilíbrio numérico na produção de íons e elétrons com a perda de ambos nos eletrodos e paredes do reator.

No processo de sinterização por plasma, as amostras são colocadas sobre um suporte metálico que compõe o cátodo; o ânodo é composto pelas paredes do reator. Serão consideradas somente as reações mais relevantes, ocorrendo nas regiões luminescentes e catódicas, para o processo de sinterização numa descarga em regime anormal.

3.4.2 Reações na Região (Bainha) Catódica

Os íons ao entrarem na bainha catódica, são fortemente acelerados pelo campo elétrico, e ao colidirem com o catodo emitem elétrons secundários. Estes por sua vez são fortemente acelerados pelo mesmo campo elétrico em direção a região luminescente. Colisões elásticas destes elétrons secundários energéticos com os elétrons primários da região luminescente, produzem uma transferência de energia cinética a estes últimos. Desta forma, a potência fornecida pela fonte de alta tensão é transferida para o plasma. Estes elétrons da região luminescente colidindo com átomos e moléculas, produzem ionização necessária para a manutenção da descarga. Neste momento a descarga torna-se auto-sustentada pois, se for considerado um estado estacionário, haverá um equilíbrio numérico na produção de íons e elétrons com a perda de ambos nos eletrodos e paredes do reator [20].

Devido a elevada massa dos íons, suas velocidades são inferiores; entretanto, a seção de choque não é desprezível. Assim, ocorrem várias colisões íon-molécula na bainha catódica resultando numa distribuição de velocidade dos íons que irão colidir com o cátodo. Destas colisões íon-molécula, também, resultará um fluxo de moléculas rápidas em direção ao cátodo, conforme mostrado na figura esquemática 3.4.

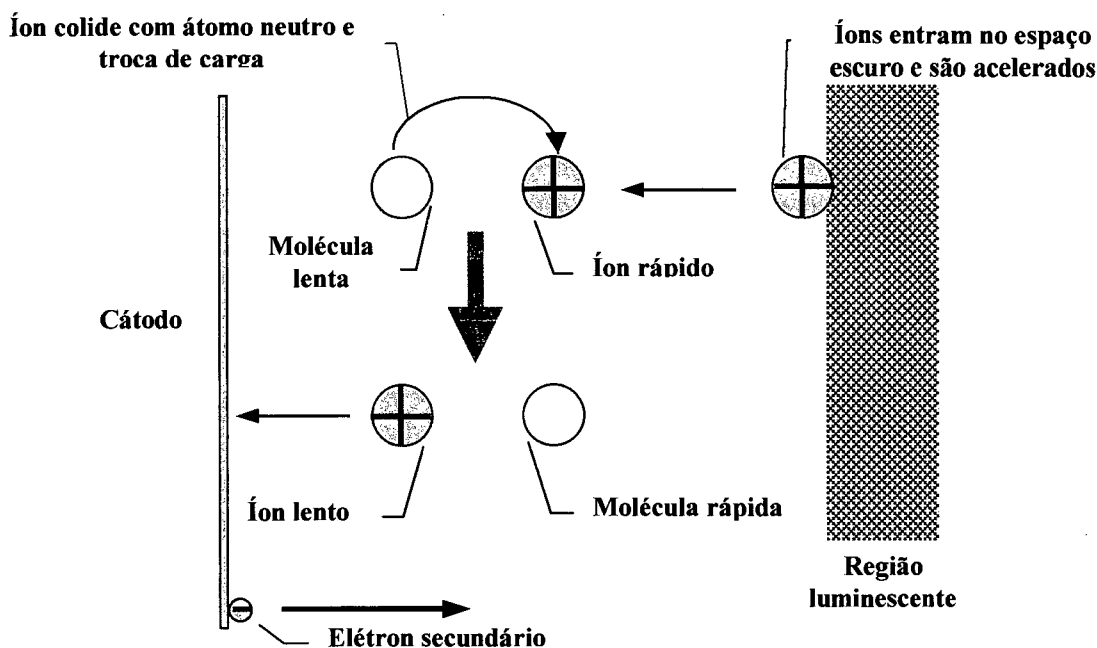


Figura 3.4 - Representação das colisões íon-partícula na bainha catódica [20].

3.4.3 Reações na Região Luminescente

Nesta região formam-se os íons e as espécies excitadas que irão reagir na superfície do cátodo. Os elétrons energéticos colidem com moléculas do gás, causando os fenômenos de ionização, dissociação e excitação das moléculas, tornando-as mais reativas. Na mistura gasosa utilizada para o processo de sinterização $Ar + H_2$, as reações de maior ocorrência na região luminescente são as de colisões entre elétron-átomos e molécula.

Ionização

Os elétrons mais energéticos ao colidirem com o átomo ou molécula do gás, provocam a remoção de um elétron resultando em um íon e dois elétrons; as principais reações são:



O potencial de ionização dessas espécies é da ordem de 10 a 20 eV.

Excitação

As colisões entre elétron-átomos e molécula do gás, também podem produzir a excitação que resultam nas principais reações:



onde, * representa os estados excitados.

Na ionização ou excitação das espécies, é necessária uma energia mínima para que ocorra esta reação que é variável para cada estado excitado.

Relaxação ou emissão

As moléculas ou os átomos no estado excitado tendem a retornar ao seu estado fundamental ou de menor energia. Isto ocorre pelo decaimento dos elétrons ao estado inferior de energia, resultando na emissão de luz. Deste fenômeno, emissão de fótons, resulta a luminescência da descarga:



Recombinação

A recombinação é o processo inverso da ionização. Para que esta reação ocorra, há necessidade de um terceiro corpo que normalmente é a parede do reator [20].





3.4.4 Reações na Região (bainha) Anódica

A região anódica apresenta uma estrutura semelhante à região catódica. A queda de potencial é da ordem de 10 V e sua arquitetura está configurada numa pequena espessura. Nesta região são encontrados íons e elétrons provenientes da região luminescente, além de elétrons secundários, vindos da região catódica, que atravessaram a região luminescente sem perder a totalidade de sua energia cinética.

3.4.5 Reações do Plasma com a Superfície

As reações que ocorrem na interface plasma/superfície da amostra são complexas. Nos vários tipos de aplicações tecnológicas que utilizam o plasma, haverá a formação de espécies como elétrons, íons negativos e positivos, partículas neutras e radicais livres que farão parte do processo em questão. A figura 3.5 apresenta uma série de fenômenos que podem ocorrer quando uma partícula energética, íon ou átomo neutro, se projeta sobre uma superfície, conforme demonstrado por Chapman [20].

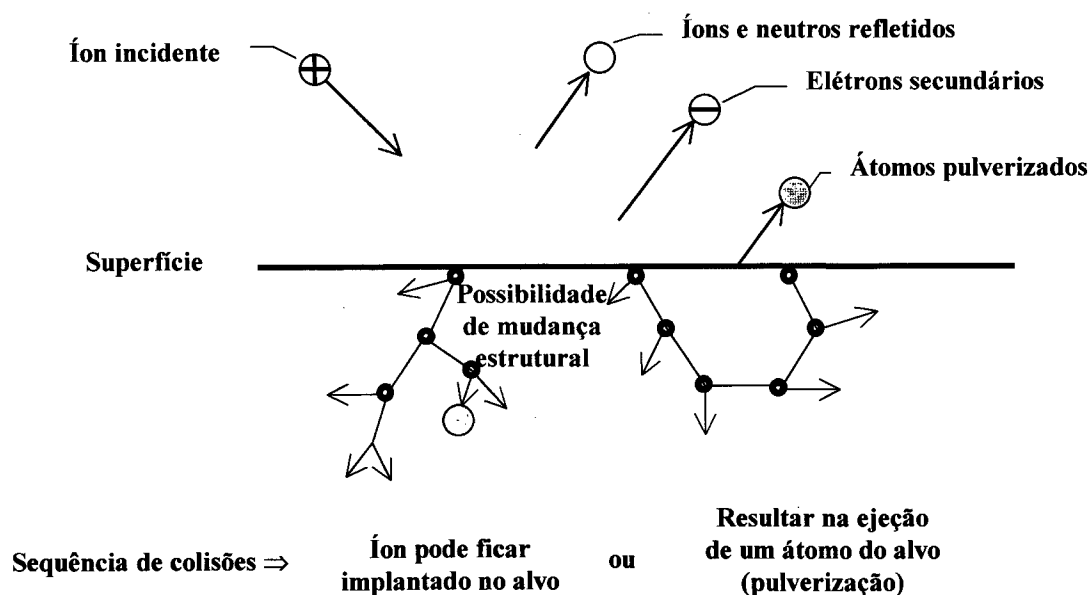


Figura 3.5 - Interação dos íons com uma superfície.

No caso da sinterização, parte da energia de colisão dos íons com o cátodo é convertida em calor, aquecendo as amostras, e parte dessa energia é utilizada nos seguintes processos:

- O íon incidente pode ser refletido, provavelmente neutralizado no processo.
- O impacto do íon na superfície pode causar a emissão de um elétron secundário.
- O íon pode ficar implantado no substrato.
- O bombardeio iônico pode dar início a uma série de colisões entre os átomos da rede cristalina do substrato provocando a ejeção destes (fenômeno de pulverização).
- Os impactos sucessivos podem provocar colisões em cascata, resultando em rearranjos estruturais na superfície do substrato. Estes e o bombardeio iônico sistemático produzem uma instabilidade termodinâmica bem como alterações químicas na região superficial.

O fluxo de partículas energéticas sobre o substrato é o responsável pela interação física entre os íons e a superfície da amostra (que é uma rede cristalina). Estes efeitos conjugados com a elevada mobilidade da rede cristalina são os principais responsáveis pelo surgimento da pulverização, rearranjo químico, adsorção e o fenômeno de difusão.

Capítulo 4

DESENVOLVIMENTO DO REATOR A PLASMA

4.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo trata dos diversos delineamentos experimentais executados no desenvolvimento deste tema. As informações levantadas auxiliaram na concepção, no projeto e montagem, na operação e no controle do reator de plasma. Com o equipamento em funcionamento, realizou-se uma série de experimentos para determinar a influência dos parâmetros do processo no funcionamento do reator e poder estabelecer condições corretas de operação deste para a sinterização de materiais metálicos.

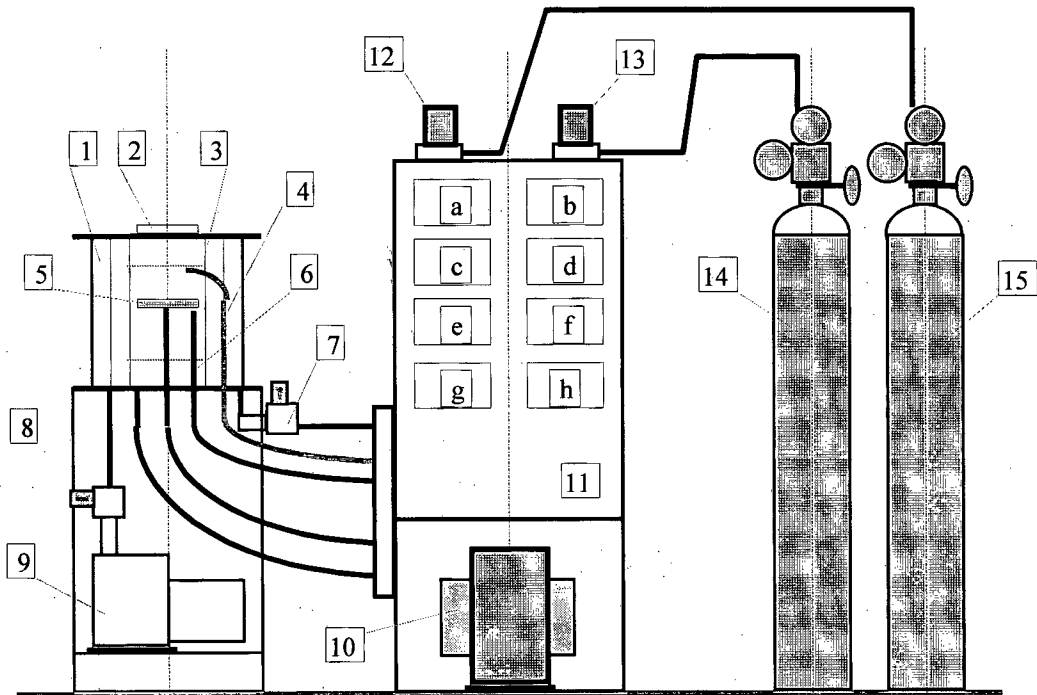
4.2 METODOLOGIA DE TRABALHO

O método de trabalho utilizado para este estudo “Desenvolvimento do Processo de Sinterização de Materiais Metálicos por Plasma”, foi executado pelo desdobramento em diversas etapas. Cada uma foi desenvolvida segundo uma seqüência lógica no tempo, formando um conjunto interligado de execução / resultados necessários para alcançar os objetivos da pesquisa proposta. Com o conhecimento dos parâmetros básicos para o funcionamento do plasma, desenvolveu-se o projeto conceitual, a construção e montagem do reator de laboratório [55]. Na etapa seguinte, com o reator já em funcionamento, realizou-se diversas séries de medidas que combinavam os conjuntos de parâmetros que governam o plasma como: pressão e mistura dos gases Ar e H₂, tensão de alimentação e corrente elétrica. De posse dos resultados destas medidas sistemáticas experimentais preliminares, levantou-se os perfis térmicos radial e longitudinal da câmara do reator. Finalmente, com o controle dos parâmetros do plasma, pode-se monitorar a temperatura no tempo e atender às necessidades de controle na etapa de sinterização.

4.3 MONTAGEM DO REATOR DE LABORATÓRIO

A figura 4.1 apresenta um desenho esquemático de todo o conjunto do reator de laboratório utilizado no desenvolvimento do processo de sinterização de materiais

metálicos por plasma. No quadro de legenda, pode-se observar os diversos equipamentos acessórios e componentes que formam os conjuntos de apoio para o funcionamento do reator. Com estes equipamentos é possível monitorar e controlar os parâmetros que governam a descarga do plasma, os patamares de temperatura e finalmente o ciclo de sinterização.



Legenda

Equipamentos	Parâmetros da Descarga
01 - Reator	a - Fluxo de H ₂ (cm ³ /s)
02 - Janela de Inspeção (visor de quartzo)	b - Fluxo de Ar (cm ³ /s)
03 - Anteparos Térmicos (tubos de inox)	c - Temperatura (°C)
04 - Difusor da Mistura de Gases	d - Pressão (Torr)
05 - Cátodo (Suporte Para Amostra)	e - Voltagem (V)
06 - Termopar (Tipo "k")	f - Corrente (mA)
07 - Medidor de pressão (Baratron capacitivo)	g - Tempo (s)
08 - Válvula Controladora da Pressão (p)	h - Fluxo Total da mistura gasosa
09 - Bomba de Vácuo (Mecânica de dois Estágios)	
10 - Fonte de Tensão	
11 - Painel de Controle	
12 - Fluxímetro de H ₂ (fundo de escala 500 ccm)	
13 - Fluxímetro de Ar (fundo de escala 500 ccm)	
14 - Cilindro de H ₂ (Gás Hidrogênio)	
15 - Cilindro de Ar (Gás Argônio)	

Figura 4.1 - Desenho de conjunto do reator de laboratório montado no LabMat/UFSC, utilizado para desenvolver o processo de sinterização por plasma de materiais metálicos como: Ferro, aço AISI 316L e Titânio.

4.4 FONTE DE TENSÃO

O cátodo, sobre o qual são montadas as amostras a serem sinterizadas, é polarizado negativamente por uma fonte de tensão com saída CC. Esta possui fundo de escala de - 600 V e potência de 1,5 kW. Sua montagem consta de um controlador de voltagem (variac) que está ligado a um transformador e este a uma ponte de diodos retificadora de onda completa, conforme esquema da figura 4.2a. A figura 4.2b, apresenta a forma de onda da tensão que alimenta a descarga elétrica formadora do plasma. Entre a fonte e o reator encontra-se uma carga resistiva regulável (reostato) que atua como sistema de proteção para a própria fonte e os equipamentos na eventualidade de ocorrer um arco voltaico da descarga. Através do ajuste da tensão fornecida pelo controlador de voltagem (variac), obtêm-se uma tensão de saída de 0 a - 600 V que alimenta a descarga.

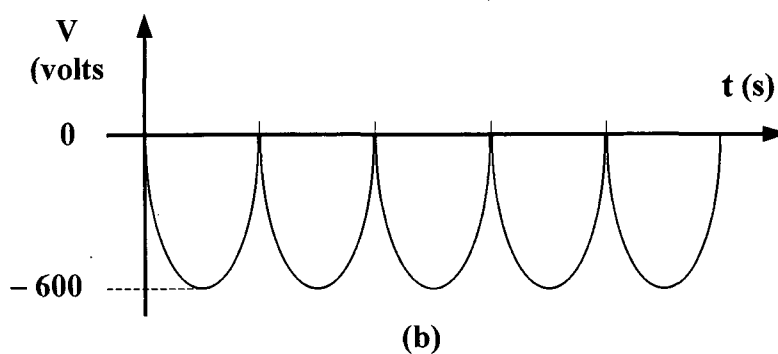
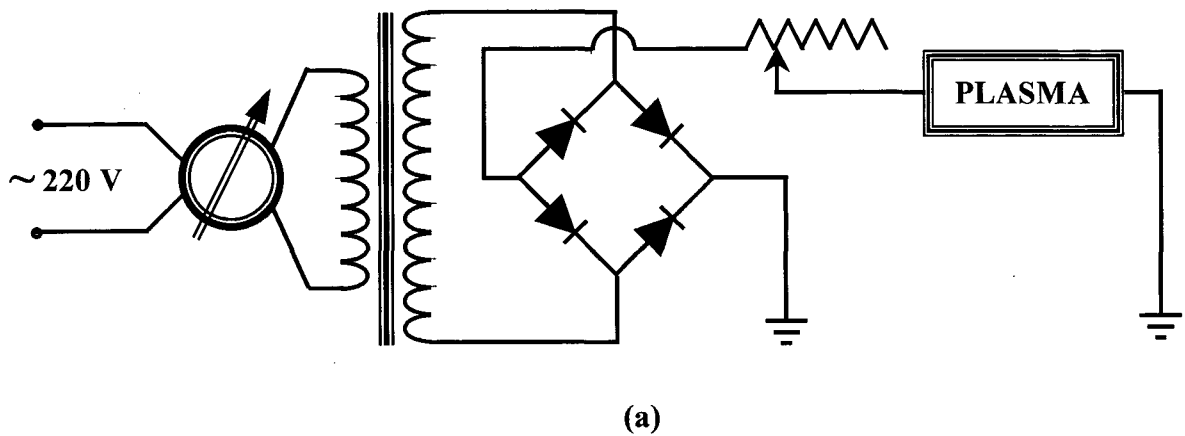


Figura 4.2 - a) Circuito esquemático da fonte de tensão com saída CC, retificada de onda completa. **b)** Forma de onda da tensão de 0 a - 600 V que alimenta a descarga.

4.5 CÂMARA DO REATOR

A câmara do reator é composta de um conjunto de componentes dispostos no seu interior que podem ser visualizados no desenho de conjunto do reator na figura 4.1. A figura 4.3a apresenta uma vista esquemática em corte da câmara, em que o elemento central é formado pelo cátodo onde são colocadas as amostras para serem processadas. Este é constituído por segmentos tubulares formando o que se chamou “ponteira”, com a sua extremidade interna finalizada pela mesa do cátodo. Nesta região, denominada “câmara de processamento”, o plasma envolve toda a superfície do cátodo e também das amostras metálicas colocadas sobre ele. Um conjunto de quatro tubos de aço inoxidável, montados na configuração concêntrica no interior da câmara, formam a blindagem térmica para atuar durante o ciclo de trabalho, conforme desenho 4.3b. A carcaça externa, que dá rigidez mecânica e confere um volume de 50 litros a câmara, é formada por um tubo de borosilicato transparente, com diâmetro de 400 mm, altura de 400 mm e espessura de 10 mm. Em suas extremidades são dispostos flanges metálicos planos, superior e inferior, que isolam a câmara do meio ambiente. No flange superior está montado uma janela de inspeção de quartzo. O flange inferior fixa a câmara no suporte que sustenta o reator. A ponteira com termopar, a tensão elétrica e a tubulação com o difusor da mistura gasosa também passam para a câmara pela parte inferior. A figura 4.4 mostra um corte longitudinal do corpo do reator, apresentando os detalhes de montagem dos diversos elementos que compõem o sistema.

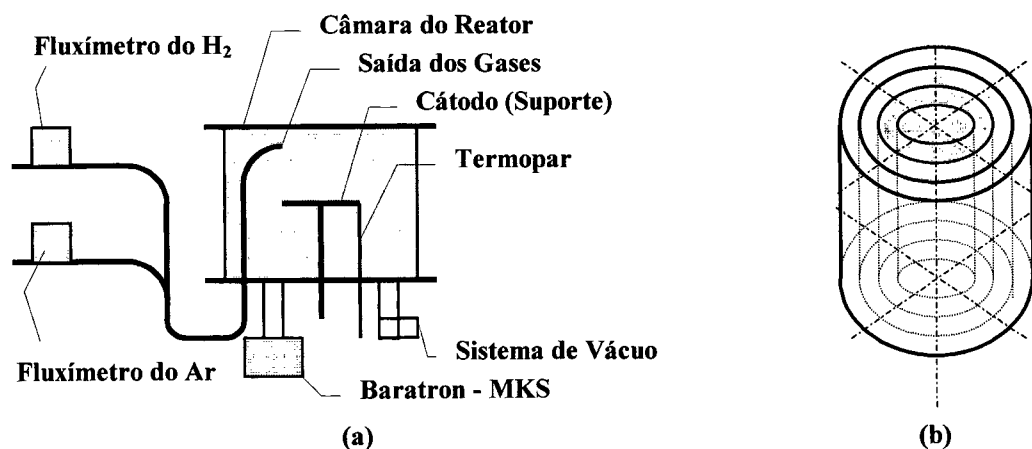
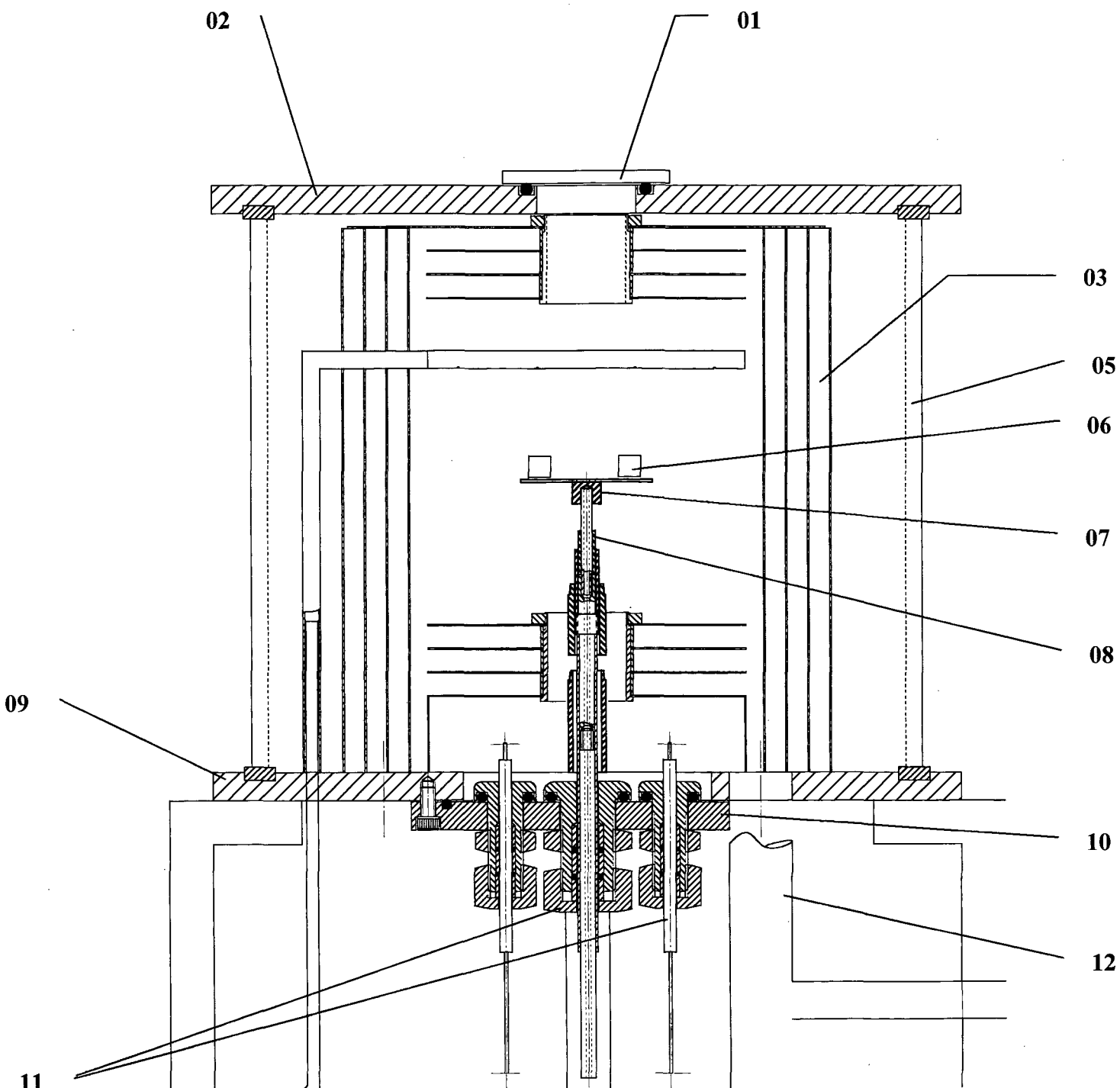


Figura 4.3 - (a) Desenho esquemático da câmara do reator com capacidade para atingir temperaturas de 1400 °C em atmosfera de 0,8 Ar + 0,2 H₂, pressão de 34 Torr e tensão de até 600 V; **(b)** Conjunto de quatro cilíndricos concêntricos que servem de anteparo térmico.



Legenda

01	Janela de Inspeção,	06 / 07	Amostras e Suporte (Cátodo),
02 / 09	Flanges Superior e Inferior,	08	Ponteira Revestida com Cerâmica,
03	Blindagem Térmica,	10	Base dos Conectores,
04	Difusor de gases da mistura,	11	Conectores para Termopares,
05	Tubo da Carcaça (Pyrex),	12	Saída para a bomba de Vácuo.

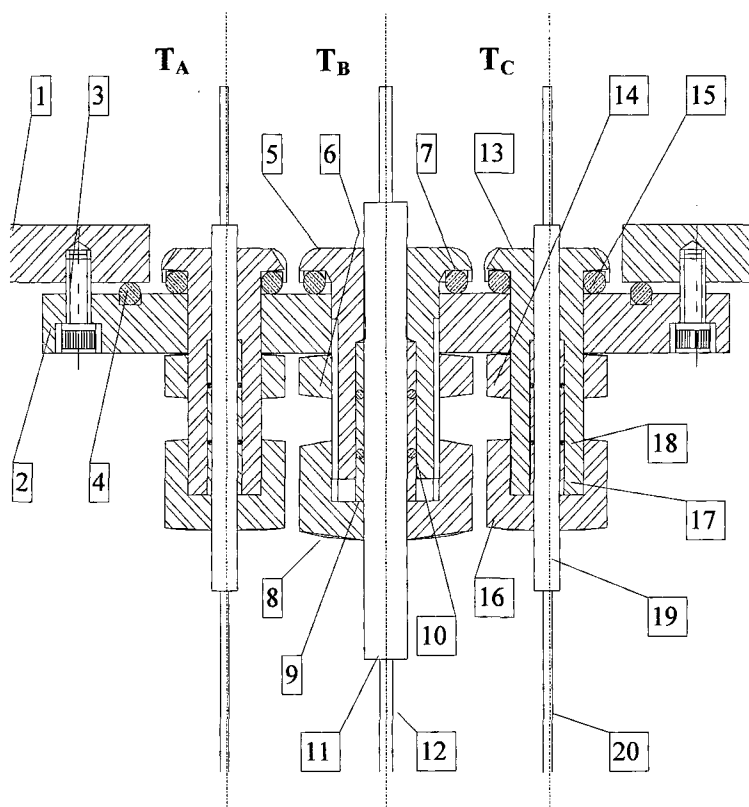
Figura 4.4 - Corte longitudinal do reator com detalhes de montagem.

4.6 SENSORES DE TEMPERATURA

No processamento de materiais por metalurgia do pó, a etapa de sinterização é uma etapa fundamental, onde o controle da temperatura apresenta extrema relevância. Assim, necessita-se conhecer o perfil térmico da câmara, principalmente na região onde se encontram as amostras a serem sinterizadas. Para determinação deste, medidas simultâneas de temperatura em vários pontos de referência foram obtidas pela colocação de um conjunto de três termopares encapsulados com bainha metálica de aço inoxidável AISI 310, com saídas independentes. Para estabelecer a configuração mais adequada foram considerados os seguintes aspectos:

- facilidade de acesso para montagem e desmontagem dos termopares durante a intervenção de manutenção;
- isolamento elétrico destes com a carcaça do reator, resultando em robustez dielétrica frente aos campos elétricos e possibilidades de ocorrência eventual de arcos elétricos;
- vedação eficiente contra entrada de ar atmosférico, mesmo diante de prolongados ciclos de trabalho em temperaturas de 1300 C por períodos de até 6 horas;
- proteção da vedação contra temperaturas elevadas.

A figura 4.5, apresenta um desenho do conjunto, em detalhes, da solução proposta para o projeto da colocação dos termopares. Os três sensores foram montados em conectores individuais que após rosqueados contra anéis de borracha (O’rings), permitiram a vedação da câmara de vácuo. Os termopares foram distribuídos de forma simétrica em linha, sobre um flange plano removível. Este conjunto foi fixado por parafusos na base inferior do reator. Os sensores são conectados diretamente ao cátodo, suporte das amostras, localizado no interior da câmara do reator conforme Figura 4.6. Utilizou-se termopares do tipo “K”, blindados com bainha de aço inoxidável AISI 310 dotados de isolamento mineral. O termopar central T_B , possui um diâmetro de 3 milímetros, os dois laterais simétricos, T_A e T_C são de 1,5 milímetros, todos com fundo de escala de 1370 °C. Para isolar eletricamente e vedar contra a entrada do ar, cada termopar foi envolvido por um tubo de quartzo. Na extremidade inferior, fora da câmara do reator, os tubos isoladores foram fixados e vedados aos termopares com cola do tipo epoxi comercial. Este procedimento de montagem foi executado para garantir robustez ao conjunto de sensores durante o manuseio do suporte e das amostras na câmara do reator.



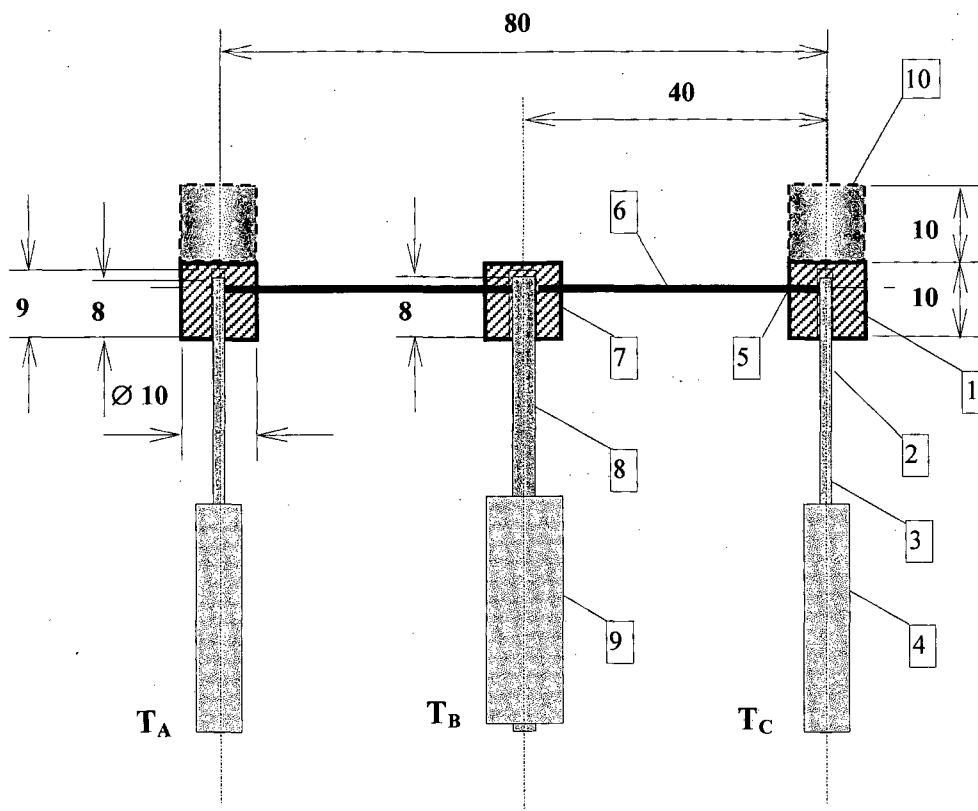
Legenda

1 - Base inferior do reator, # 1/4"	12 - Termopar tipo "K" \varnothing 3 x 500 mm
2 - Flange plana - chapa de # 1/4"	13 - Conectores para os termopares T_A e T_C
3 - Parafuso allen (seis unidades)	14 - Porca de fixação dos conectores T_A e T_C
4 - "O'ring" da flange plana	15 - "O'ring" dos conectores T_A e T_C
5 - Conector para o termopar T_B	16 - Porca de vedação
6 - Porca de fixação do conector T_B	17 - Anel de vedação para os conectores T_A e T_C
7 - "O'ring" do conector T_B	18 - "O'ring" de vedação dos conectores T_A e T_C
8 - Porca de vedação	19 - Tubo isolante (Quartzo)
9 - Anel de vedação para o conector T_B	20 - Termopares tipo "K" \varnothing 1,5 x 500 mm
10 - "O'ring" de vedação do conector T_B	21 - Vedação/fixação com cola epoxi.
11 - Tubo isolante (Quartzo)	

Figura 4.5 - Desenho de conjunto mostrando detalhes da concepção do projeto executado para passagem dos sensores pelo flange suporte do reator.

4.7 SISTEMA DE ACOPLAMENTO DOS SENSORES

Com o objetivo de facilitar a montagem e desmontagem para limpeza e manutenção após cada ciclo de sinterização, os termopares foram introduzidos nos suportes ou cátodos do plasma conforme mostrado na figura 4.6. O acoplamento é feito através de um furo no suporte com dimensões de 0,2 mm somados ao diâmetro nominal do termopar.



Legenda

- 01 – Suporte para amostras (cátodo);
- 02 – Furo com \varnothing de 1,7 mm para acoplamento sensor/suporte;
- 03 – Termopares laterais T_A e T_C com \varnothing de 1,5 mm;
- 04 – Tubo de “Quartzo” \varnothing 6,0 mm, para isolamento elétrico a frio e a quente;
- 05 – Acoplamento com interferência haste/suporte;
- 06 – Haste de montagem do suporte;
- 07 – Fixação central do suporte;
- 08 – Termopar central T_B com \varnothing 3,0 mm;
- 09 – Tubo de “Quartzo” \varnothing 10,0 mm, para isolamento elétrico a frio e a quente;
- 10 – Amostra a ser sinterizada.

Sensores

- T_A = Termopar tipo “K” acoplado ao suporte lateral esquerdo;
- T_B = Termopar tipo “K” acoplado ao suporte central;
- T_C = Termopar tipo “K” acoplado ao suporte lateral direito.

Figura 4.6 - Desenho de conjunto com detalhes do acoplamento de montagem do suporte com os termopares T_A , T_B e T_C .

4.8 SISTEMA DE VÁCUO E LIMPEZA DA CÂMARA

O sistema de vácuo é composto de uma bomba de vácuo mecânica de dois estágios que está ligada em série com a base da câmara do reator conforme mostra a Figura 4.1. Durante a operação do reator esta bomba permite alcançar um vácuo limite de 10^{-2} Torr que evacua o sistema logo após o fechamento do reator. Na seqüência, faz-se a lavagem do interior da câmara com H_2 de pureza 5.0 analítico, em fluxo a $500 \text{ cm}^3/\text{min}$, durante 10 minutos. Esta lavagem com fluxo de hidrogênio reduz a fração residual dos gases contaminantes presentes no interior da câmara. Em seguida eleva-se a pressão em 1 Torr através da válvula manual de restrição do fluxo, localizada entre o reator e a bomba de vácuo. Com esta pressão de 1 Torr em fluxo de H_2 puro, abre-se uma descarga de limpeza por 10 minutos que tem a função de reduzir os resíduos gasosos adsorvidos nas diversas superfícies. Finalizada a descarga de limpeza, inicia-se o aquecimento até a temperatura de sinterização. Isto é realizado aumentando-se o percentual do gás Ar até a proporção previamente escolhida, dando início ao ciclo térmico de trabalho.

4.9 MISTURA GASOSA

A temperatura do plasma é influenciada pelo conjunto de parâmetros que governam a descarga, bem como pela natureza do gás ou mistura gasosa utilizada. Desta forma utilizou-se os gases H_2 e Ar em separado e, também, na forma de misturas devido as suas características na descarga elétrica em função das suas massas. O gás hidrogênio, desempenha um triplo papel. Num primeiro momento facilita a ignição da descarga e sua manutenção [25]. Aliado a isto, oferece ao sistema uma atmosfera com oferta de hidrogênio atômico, muito reativo. Este mesmo hidrogênio atômico promove a redução de eventuais óxidos presentes no material em sinterização, quando a constante de equilíbrio da reação entre o óxido e o metal favorece a reação no sentido da redução. No caso, devido a presença de hidrogênio, a constante de equilíbrio será dada pela razão entre a pressão parcial de H_2 e a pressão parcial de H_2O (nas temperaturas de trabalho, em presença de H_2 , o oxigênio reage para H_2O). Já o gás argônio, devido a sua elevada massa atômica, quando ionizado, bombardeia o cátodo e as amostras, promovendo o seu aquecimento. Devido a sua natureza não reativa, não interfere na composição química do material ou liga metálica a ser sinterizado. A figura 4.7 apresenta um ciclo térmico típico, como os utilizados no

presente trabalho para a sinterização por plasma de compactados metálicos, onde pode-se ver dois patamares isotérmicos. O primeiro, denominado aqui de “limpeza” tem a função de permitir remoção de películas de óxido (eventualmente presentes na superfície das partículas do compactado) por redução, no interior do compactado, enquanto os poros não são obstruídos por sinterização. O segundo patamar é o da sinterização isotérmica.

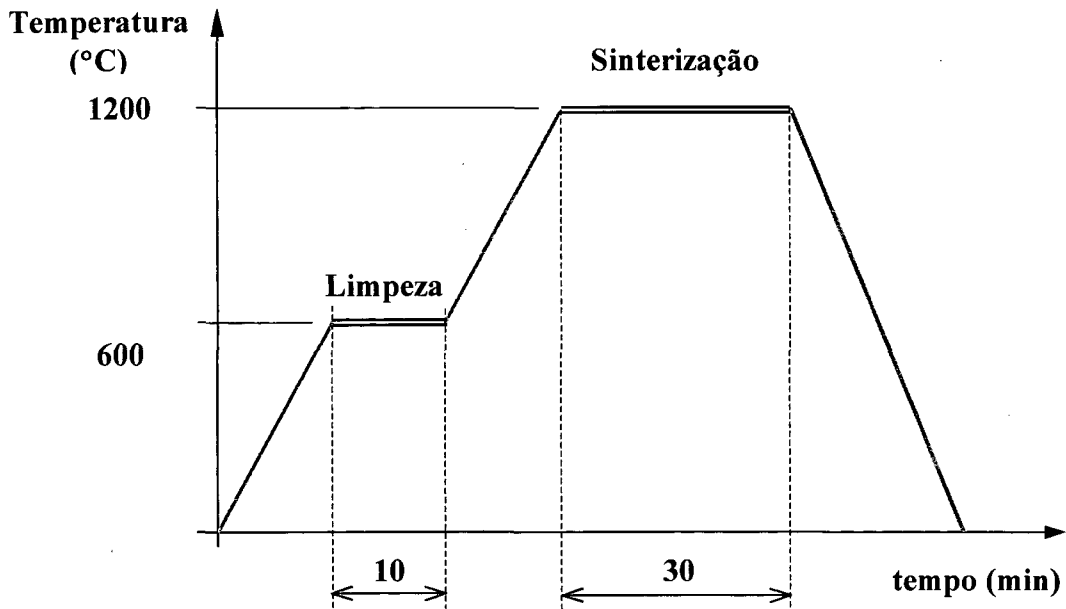


Figura 4.7 – Ciclo típico utilizado para processamento por plasma de um material metálico, com tempos de 10 e 30 minutos e patamares de limpeza e sinterização em temperaturas de 500 a 900 (em função do material) e 1200 °C, respectivamente.

4.10 PRESSÕES DE TRABALHO

A pressão de trabalho é um dos parâmetros que influenciam a corrente da descarga e, conseqüentemente, a temperatura da amostra, bem como a manutenção da descarga elétrica. Como se trabalha com gases em fluxo contínuo para renovação da mistura gasosa, o controle da pressão é realizado pela restrição de uma válvula localizada no duto de bombeamento, conforme mostrada na figura 4.1. A manutenção da descarga pode ser afetada pelo livre caminho médio das espécies o qual é função da pressão interna da câmara. Operacionalmente faz-se a compatibilização da tensão com a pressão que resulte em uma descarga contínua, sem arco para o sistema, e que mantenha a estabilidade da temperatura. A medida e monitoramento da pressão é realizado através de um medidor absoluto do tipo capacitivo “Baratron” com faixa de operação: 0 – 100 Torr.

4.11 SINTERIZAÇÃO POR PLASMA

Com o objetivo de sistematizar os diversos experimentos de sinterização ao longo do desenvolvimento do trabalho experimental, elaborou-se um mapa de procedimentos para a operação do reator durante os ciclos de sinterização. Neste mapa, após a identificação das amostras, são registrados as evoluções dos seguintes parâmetros no tempo: mistura gasosa, pressão da câmara, voltagem da fonte de potência, corrente elétrica, taxa de aquecimento e a permanência na temperatura para o ciclo completo de sinterização. A figura 4.8, apresenta um mapa típico utilizado, com oito etapas, utilizado em um experimento de sinterização por plasma. Em cada uma destas etapas faz-se o monitoramento e controle dos diversos parâmetros que governam a descarga, como segue:

1ª ETAPA: Bombeamento dos gases contidos na câmara do reator e nos dutos, até a pressão atingir 10^{-2} Torr; Lavagem do reator, com fluxo de H_2 em 500 ccm durante 1 a 10 minutos, sem descarga elétrica;

2ª ETAPA: Abertura da descarga elétrica, em pressão de 1 Torr de H_2 , para promover a etapa de limpeza da câmara do reator;

3ª ETAPA: Com a descarga em funcionamento, adição do gás Ar em % crescente, dando início a fase de aquecimento;

4ª ETAPA: Com a mistura na proporção adequada dos gases $H_2 + Ar$, restringe-se o fluxo até a pressão $p = 1$ a 3 Torr, resultando na elevação da temperatura;

5ª ETAPA: Regime de aquecimento com a mistura composta de 80%Ar + 20% H_2 em fluxo total de $4 \text{ cm}^3/\text{s}$, a pressão de 15 Torr;

6ª ETAPA: Regime de sinterização em pressão $p = 15$ Torr; através do variac da fonte de potência ajusta-se a tensão e, conseqüentemente, a temperatura de trabalho e a densidade de corrente elétrica, iniciando-se assim o tempo de patamar;

7ª ETAPA: Em intervalos de tempo previamente escolhidos, é realizada uma leitura, tipo varredura, dos parâmetros fixados na 6ª etapa. Se necessário, faz-se a correção da temperatura através da regulagem da pressão por uma pequena válvula auxiliar, e/ou da regulagem de tensão pelo variac da fonte de potência;

8ª ETAPA: Terminado o tempo de sinterização, desliga-se a descarga, dando início ao resfriamento das amostras sinterizadas, sob fluxo do gás, com composição previamente fixada.

O ciclo completo composto das oito etapas é realizado em tempos que dependem do material particular que está sendo processado.

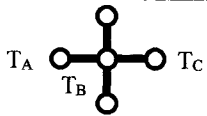
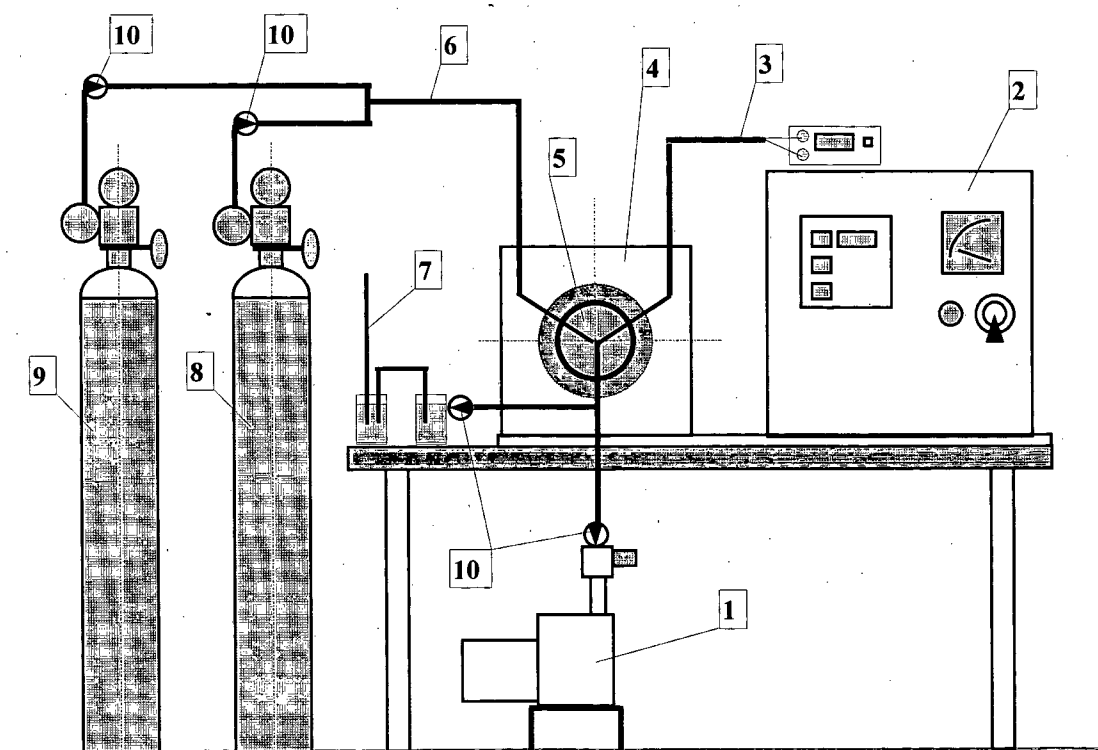
LabMat/Plasma – Desenvolvimento do Processo de Sinterização por Plasma data / / AM / PM			
Amostra Nº: _____ Material: _____ Temperatura de Sinterização: _____ °C _____ mV Tempo de patamar: _____ minutos Pressão: _____ Torr _____ MPa	Posição das Amostras no Suporte Obs.: 		
1ª Etapa HORA h min.			
Procedimento ⇒ Bombeamento do reator e tubulações até a pressão $p = 10^{-2}$ Torr. Lavagem da câmara com fluxo de H ₂ puro, sem descarga elétrica.			
2ª Etapa HORA h min.			
Procedimento ⇒ Limpeza do reator com descarga elétrica, em pressão $p = 1$ Torr de H ₂ .			
HORA h min. Leitura dos parâmetros da descarga.		HORA h min. Leitura dos parâmetros da descarga.	
Tensão = _____ (Volts)	Observações:	Tensão = _____ (Volts)	Observações:
Corrente = _____ (mA)		Corrente = _____ (mA)	
Pressão = _____ (Torr)		Pressão = _____ (Torr)	
Temperatura = _____ (mV) _____ (°C)		Temperatura = _____ (mV) _____ (°C)	
3ª Etapa HORA h min.			
Procedimento ⇒ Início do aquecimento com descarga de H ₂ + Ar, em pressão $p = 1$ a 3 Torr.			
HORA h min. Leitura dos parâmetros da descarga.		HORA h min. Leitura dos parâmetros da descarga.	
Tensão = _____ (Volts)	Observações: (Introdução do gás Ar em % crescentes)	Tensão = _____ (Volts)	Observações:
Corrente = _____ (mA)		Corrente = _____ (mA)	
Pressão = _____ (Torr)		Pressão = _____ (Torr)	
Temperatura = _____ (mV) _____ (°C)		Temperatura = _____ (mV) _____ (°C)	
4ª Etapa HORA h min.			
Procedimento ⇒ Regime de aquecimento com descarga de 0,2 %H ₂ + 0,8 %Ar, em pressão $p = 1$ a 3 Torr.			
HORA h min. Leitura dos parâmetros da descarga.		HORA h min. Leitura dos parâmetros da descarga.	
Tensão = _____ (Volts)	Observações: (Mistura de 0,2 %H ₂ + 0,8 %Ar)	Tensão = _____ (Volts)	Observações:
Corrente = _____ (mA)		Corrente = _____ (mA)	
Pressão = _____ (Torr)		Pressão = _____ (Torr)	
Temperatura = _____ (mV) _____ (°C)		Temperatura = _____ (mV) _____ (°C)	
5ª Etapa HORA h min.			
Procedimento ⇒ Regime de aquecimento com descarga de 0,2 %H ₂ + 0,8 %Ar, em pressão $p = 15$ Torr, ou....			
HORA h min. Leitura dos parâmetros da descarga.		HORA h min. Leitura dos parâmetros da descarga.	
Tensão = _____ (Volts)	Observações: (Elevação da pressão $p = 15$ Torr ou)	Tensão = _____ (Volts)	Observações:
Corrente = _____ (mA)		Corrente = _____ (mA)	
Pressão = _____ (Torr)		Pressão = _____ (Torr)	
Temperatura = _____ (mV) _____ (°C)		Temperatura = _____ (mV) _____ (°C)	
6ª Etapa HORA h min.			
Procedimento ⇒ Regime de sinterização com descarga de 0,2 %H ₂ + 0,8 %Ar, em pressão $p = 15$ Torr, ou....			
HORA h min. Leitura dos parâmetros da descarga.		HORA h min. Leitura dos parâmetros da descarga.	
Tensão = _____ (Volts)	Observações: (Sinterização)	Tensão = _____ (Volts)	Observações:
Corrente = _____ (mA)		Corrente = _____ (mA)	
Pressão = _____ (Torr)		Pressão = _____ (Torr)	
Temperatura = _____ (mV) _____ (°C)		Temperatura = _____ (mV) _____ (°C)	
7ª Etapa HORA h min.			
Procedimento ⇒ Regime de sinterização com descarga de 0,2 %H ₂ + 0,8 %Ar, em pressão $p = 15$ Torr, ou....			
HORA h min. Leitura dos parâmetros da descarga.		HORA h min. Leitura dos parâmetros da descarga.	
Tensão = _____ (Volts)	Observações: (Sinterização)	Tensão = _____ (Volts)	Observações:
Corrente = _____ (mA)		Corrente = _____ (mA)	
Pressão = _____ (Torr)		Pressão = _____ (Torr)	
Temperatura = _____ (mV) _____ (°C)		Temperatura = _____ (mV) _____ (°C)	
8ª Etapa HORA h min.			
Procedimento ⇒ Regime de sinterização ⇒ Final da etapa ⇒ Resfriamento em fluxo do gás conveniente.			
HORA h min. Leitura dos parâmetros da descarga.		HORA h min. Leitura dos parâmetros da descarga.	
Tensão = _____ (Volts)	Observações: (Sinterização final de patamar)	Tensão = _____ (Volts)	Observações: (Resfriamento em fluxo.....)
Corrente = _____ (mA)		Corrente = _____ (mA)	
Pressão = _____ (Torr)		Pressão = _____ (Torr)	
Temperatura = _____ (mV) _____ (°C)		Temperatura = _____ (mV) _____ (°C)	

Figura 4.8 – Mapa para registro da evolução dos parâmetros no tempo que controlam a descarga durante um ciclo de sinterização por plasma.

4.12 SINTERIZAÇÃO COM FORNO ELÉTRICO

Para a comparação de resultados, foram igualmente sinterizadas amostras pelo processo convencional (sinterização em forno elétrico resistivo). O processo de sinterização convencional foi realizado em câmara tipo tubo de aço inoxidável AISI 310, em um forno tubular de laboratório, com 5 kW de potência. A taxa de aquecimento, bem como a temperatura de trabalho, foram monitoradas por um controlador lógico programável – CLP, conforme mostra a figura 4.9 a seguir. Este sistema é equipado com dois termopares tipo “K”. Um dos sensores fica junto as amostras e o outro junto a câmara de aquecimento para controlar a temperatura de trabalho. Completado o ciclo de sinterização, a câmara com as amostras é mantida fechada e resfriada até a temperatura ambiente; normalmente a uma taxa média de 40 °C / minutos, mantendo-se o mesmo fluxo de gás utilizado durante a sinterização.



Legenda

- | | |
|--|--|
| 1 - Bomba de vácuo; | 6 - Entrada do fluxo de gás; |
| 2 - Controle da taxa de aquecimento (CLP); | 7 - Saída do fluxo de gases (tipo borbulho); |
| 3 - Termopar tipo “K” (junto amostras); | 8 - Cilindro de H ₂ ; |
| 4 - Forno elétrico tubular (15 kW); | 9 - Cilindro de Ar ; |
| 5 - Câmara tipo tubo de aço AISI 310; | 10 - Válvula tipo agulha. |

Figura 4.9 - Desenho esquemático do forno tubular, utilizado para a sinterização convencional do Ferro (pós ASC 100.29 e HD 177) e do Níquel (pó carbonila).

4.13 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

Após a sinterização, visando comparar os resultados obtidos na sinterização por plasma com os obtidos na sinterização em forno convencional, foi feita a caracterização microestrutural, por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram feitas as seguintes medidas:

- Determinação quantitativa do percentual volumétrico, tamanho e distribuição de tamanho, bem como fator de forma dos poros, através do sistema de análise de imagens acoplado ao MEV;
- Determinação dos perfis de densificação/gradientes de porosidade (da superfície para o centro) ao longo das amostras obtidas na sinterização por plasma.
- As imagens foram digitalizadas e posteriormente analisadas com os softwares IDBMS - Image Database e o ANALYS - Philips XL - PROF.

Capítulo 5

MEDIDAS EXPERIMENTAIS NO REATOR A PLASMA

5.1 INTRODUÇÃO

Conforme apresentado no Capítulo 3 (Fundamentos das Descargas Elétricas), o ciclo de trabalho foi desenvolvido utilizando-se uma descarga elétrica operada em regime anormal. Com o reator de laboratório apresentado na Figura 4.1, executou-se diversas configurações de montagens entre sensores e suporte, para realizar as medidas experimentais das temperaturas de trabalho. Como no processo de sinterização as temperaturas ultrapassaram os 1000 °C, testou-se a repetibilidade desta grandeza e a robustez térmica da câmara durante um ciclo de até seis horas. Na seqüência, realizou-se um estudo sistemático para o levantamento experimental do conjunto de “parâmetros ótimos” da descarga, para alcançar as temperaturas de sinterização. Considerando a mistura gasosa Ar + H₂, fez-se medidas de espectroscopia ótica, durante uma série de ciclos de trabalho, para monitorar, em tempo real, a oferta de hidrogênio atômico, bem como a evolução do OH (presença de umidade).

5.2 MEDIDAS DE ACOPLAMENTO ENTRE SUPORTE E SENSORES

As recomendações de alguns procedimentos para a medição de temperatura, utilizando-se sensores do tipo termopares embainhados [34, 35], enfatizam o acoplamento e a profundidade no componente ou suporte metálico. Assim, as montagens entre os termopares

T_A , T_B e T_C com os cilindros do suporte foram acoplados em seis profundidades distintas. O suporte é composto de um conjunto com três cilindros com dimensões nominais de: 10 mm de diâmetro e 32 mm de altura que são montados em linha por hastes metálicas. Os furos para a colocação dos sensores foram executados com 5 mm de profundidade para o primeiro conjunto de medidas. O segundo conjunto de medidas foi realizado com furos de 10 mm de profundidade. A série completa constituiu-se de 6 conjuntos de medidas. Para completar a série de seis conjuntos de medidas, fez-se furos escalonados a cada 5 mm, ou seja; 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mm de profundidade. A figura 5.1, apresenta uma vista em corte dos acoplamentos entre os três termopares, T_A , T_B e T_C , com o suporte composto dos três cilindros, montados entre si por encaixe de interferência, permitindo fácil montagem / desmontagem.

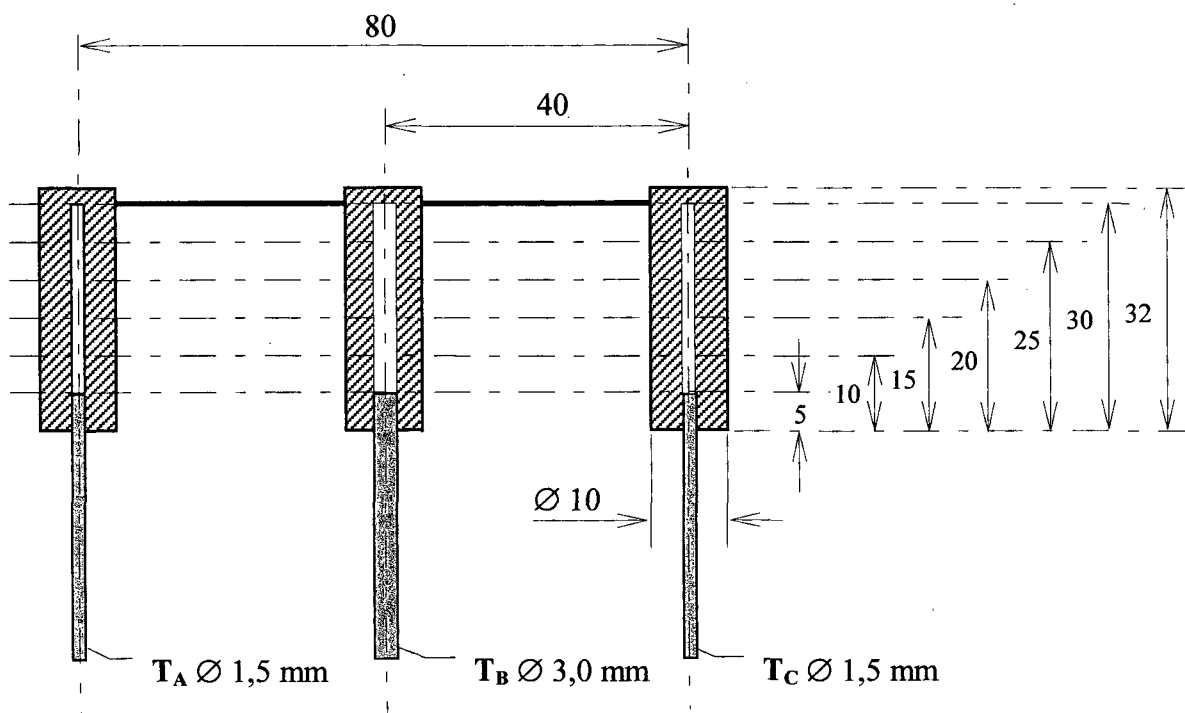


Figura 5.1 – Vista em corte do conjunto de cilindros que compõem o suporte, utilizado para acoplamento em diferentes profundidades para monitorar a estabilidade de temperatura.

Como os termopares T_A e T_C apresentavam um diâmetro nominal de 1,5 mm, os furos foram executados com o diâmetro de 1,7 mm. Para o termopar central T_B , com diâmetro nominal de 3,0 mm, o furo no suporte foi executado com 3,2 mm. A prática definiu estas dimensões como sendo as mais adequadas, pois esta pequena folga facilita a montagem e troca dos sensores no suporte.

A cada nova medida, o suporte com os três cilindros era devidamente montado nos termopares T_A , T_B e T_C e estes, conectados individualmente a um milivoltímetro de $3\frac{1}{2}$ dígitos. A descarga do reator foi operada conforme mapa de procedimento descrito na figura 4.6. Foram executados três testes para cada uma das profundidades de acoplamento, até a temperatura de $1370\text{ }^\circ\text{C}$, fundo de escala deste tipo de sensor. A tabela 5.1, apresenta os resultados médios dos testes realizados com os respectivos desvios das temperaturas medidas nos sensores T_A , T_B e T_C . Estas médias resultam de três medidas em cada uma das seis diferentes profundidades de acoplamentos termopare/suporte, totalizando um conjunto de dezoito medidas.

Tabela 5.1 - Resultados experimentais das medições de temperaturas realizadas até $1370\text{ }^\circ\text{C}$, com diferentes profundidades de acoplamentos entre termopares/suportes.

Medida	Profundidade em (mm) do acoplamento suporte/sensores			Medida da temperatura no suporte ($^\circ\text{C}$)	Desvios médios da temperatura entre os sensores T_A , T_B , e T_C - ($^\circ\text{C}$ / %)	
	T_A	T_B	T_C		($^\circ\text{C}$) *	(%)
1	5	5	5	1370	30	$\approx 2,0$
2	10	10	10	1370	20	$\approx 1,6$
3	15	15	15	1370	10	$\approx 1,0$
4	20	20	20	1370	$T_A = T_B = T_C$	---
5	25	25	25	1370	$T_A = T_B = T_C$	---
6	30	30	30	1370	$T_A = T_B = T_C$	---

Com os resultados dos testes acima apresentados, realizou-se, também, medidas com cargas de duas e três amostras sobre o novo suporte, repetindo a estabilidade e o controle do patamar de temperatura na câmara do reator durante o processo de sinterização. Nas figuras 5.2a e 5.2b estão apresentados de forma esquemática os perfis térmicos observados que resultam do recobrimento do plasma sobre o suporte a $1370\text{ }^\circ\text{C}$.

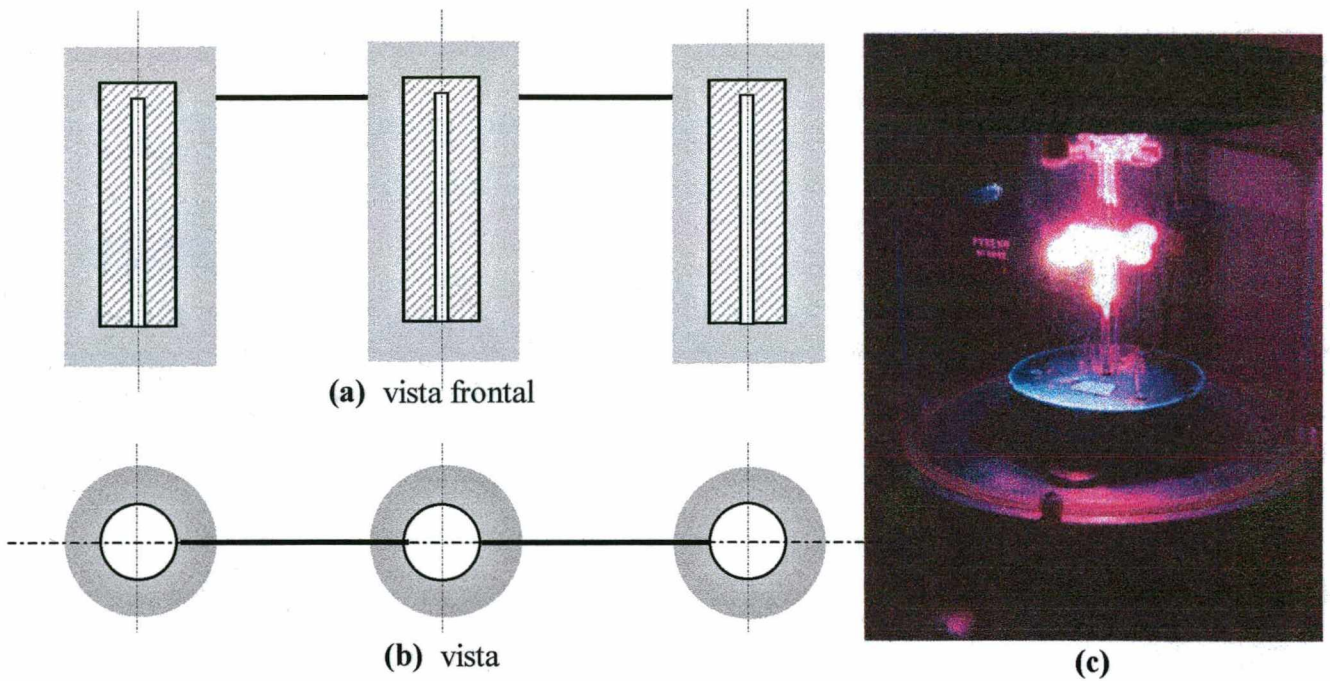


Figura 5.2 – Desenho esquemático do plasma recobrindo o suporte a 1370 °C; **a)** Vista frontal em corte; **b)** Vista superior; **c)** Foto de uma descarga luminescente em regime anormal.

5.3 CURVAS CARACTERÍSTICAS DO REATOR

Como todo equipamento elétrico, o reator apresenta um conjunto de curvas de resposta que são características da voltagem e corrente relacionadas com os respectivos parâmetros para funcionamento do plasma. A relação funcional entre a voltagem e corrente na operação do reator; combinadas com os parâmetros pressão interna da câmara e mistura gasosa, vão resultar na densidade de corrente elétrica e na temperatura, sendo seus valores ajustados para que amostras sejam processadas convenientemente.

5.3.1 Conjunto dos Parâmetros de Controle da Descarga Elétrica

Para a abertura e manutenção da descarga elétrica no interior do reator, visando a sinterização das amostras, foi necessário identificar individualmente a influência de cada parâmetro utilizado. O conjunto destes parâmetros determinam as condições para se fixar as taxas de aquecimento, patamares das temperaturas de trabalho na câmara do reator e tempo de processo. Desta forma, foram estudados os seguintes parâmetros que governam a descarga elétrica operada em regime anormal:

- **Tensão U (Volts):** Tensão elétrica média fornecida pela fonte de potência retificada de onda completa, aplicada entre os dois eletrodos no interior do reator. O polo negativo é ligado ao porta amostras que é o cátodo; já o polo aterrado é ligado no interior da câmara de vácuo e carcaça do reator.
- **Corrente I (mA):** O valor da corrente elétrica medida é resultante do seguinte conjunto de parâmetros: tensão elétrica aplicada, pressão interna da câmara, tipo de gás ou mistura gasosa utilizada e área total da amostra + suporte (cátodo). Para as rotas de processamento, considera-se a densidade de corrente que é dada [ρ (I) (mA/cm²)] pela soma da área total das amostras, mais a área do suporte.
- **Pressão p (Torr):** Resulta do fluxo da mistura gasosa utilizada, bem como, da sua vazão controlada pela abertura/fechamento de duas válvulas, uma grande e outra pequena, ligadas em paralelo, localizadas entre o reator e a bomba de vácuo (item 8 da figura 4).
- **Temperatura T (°C):** Resulta do conjunto de parâmetros que controlam o plasma como: tensão elétrica, mistura dos gases Ar + H₂ e pressão interna da câmara, monitorado por até três sensores, termopares tipo k, inseridos nos cilindros que formam o suporte/cátodo (item 6 da figura 4.1).

5.3.2 Influência da Mistura Gasosa na Temperatura final das Amostras

Como discutido no Capítulo 4, seção 4.9, a temperatura é influenciada diretamente pelo gás ou mistura gasosa utilizada na descarga elétrica que é função das suas massas atômicas. O gás argônio com sua massa (40 u.m.a.), apresenta elevada eficiência no processo de aquecimento do sistema. O gás hidrogênio auxilia na manutenção da descarga [25] e oferece ao sistema um caráter redutor, considerado de fundamental importância no desempenho da sinterização dos materiais metálicos. Finalmente, a mistura gasosa utilizada favorece a manutenção da composição química das amostras que apresentavam, em alguns casos, diversos elementos de liga.

A tabela 5.2 apresenta as variações percentuais dos gases utilizados nas diversas misturas, onde se manteve os parâmetros tensão “U” e pressão “p” constantes, 320 V e 10 Torr, respectivamente, para determinar a temperatura máxima de patamar. Do conjunto das medidas experimentais realizadas, verificou-se que para quantidades de hidrogênio $\leq 30\%$ na mistura Ar + H₂, ocorre a estabilização da temperatura.

Tabela 5.2 - Variação percentual dos gases H₂ e Ar para a formação da mistura gasosa em fluxo de 4 cm³/s e tensão fixa para obtenção da temperatura máxima.

Medida N ^o	Mistura		Parâmetros				
	Gasosa (%)		Tensão U (Volts)	Corrente I (mA)	Pressão p (Torr)	Temperatura T (°C)	Densidade de corrente ρ (I) (mA/cm ²)
	H ₂	Ar					
01	70	30	320	160	10,0	960	20,8
02	50	50	320	260	10,0	1230	33,8
03	30	70	320	290	10,0	1340	37,7
04	25	75	320	280	10,0	1340	36,4
05	20	80	320	280	10,0	1350	36,4
06	15	85	320	270	10,0	1340	35,1
07	10	90	320	260	10,0	1340	33,8
08	5	95	320	260	10,0	1350	33,8
09	∅	100	320	270	10,0	1350	35,1

Conforme mostrado na figura 5.3, com uma mistura gasosa composta de 20% H₂ + 80% Ar, atingiu-se a temperatura máxima. Podemos observar que com o aumento da proporção de hidrogênio na mistura gasosa até 30 %, a corrente elétrica da descarga aumenta. Este fato é geralmente atribuído a um efeito superficial no cátodo, como por exemplo redução de óxido, favorecendo a emissão de elétrons secundários [47], e o conseqüente aumento da corrente. Para proporções de hidrogênio maior do que 30 %, o tamanho da bainha catódica aumenta significativamente como discutido por Von Engel [42]. Desta forma, o número de colisões dos íons com átomos ou moléculas aumenta significativamente diminuindo a energia cinética dos íons. Em conseqüência ocorre uma redução da taxa de emissão de elétron secundário com a respectiva redução da corrente elétrica da descarga. Para proporções de hidrogênio maior do que 30 %, o efeito de redução da taxa de emissão de elétron secundário é mais importante que o efeito de limpeza do cátodo.

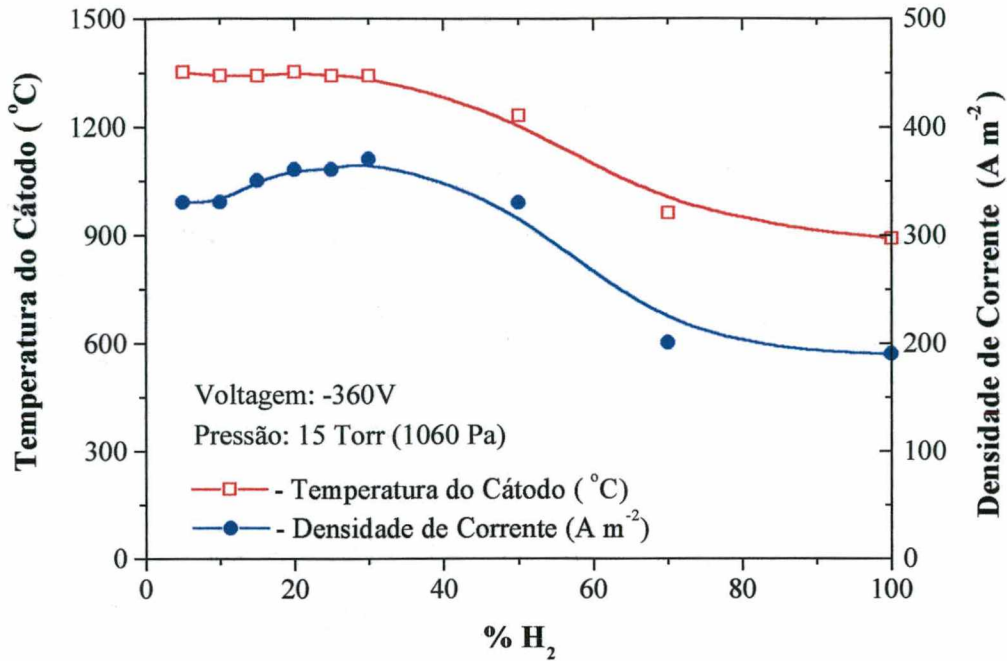


Figura 5.3 - Curva experimental da evolução de temperatura e da corrente elétrica em função do percentuais relativos dos gases H₂ e Ar que compõem a mistura gasosa da descarga luminescente em regime anormal, conforme parâmetros da tabela 5.2.

Na figura 5.3 observa-se que a temperatura da amostra é constante num valor máximo de 1300 °C até 30 % de hidrogênio. Para proporções maiores de hidrogênio, verifica-se uma redução da temperatura. A energia transferida para a amostra pelos íons ou partículas rápidas é reduzida a medida que é aumentada a quantidade de hidrogênio dada as respectivas diferenças entre as massas atômicas (Ar = 40 u.m.a. e H₂ = 2 u.m.a.). Por outro lado, é observado um aumento da corrente até a proporção de 30 %, compensando esta redução de transferência de energia, resultando numa temperatura aproximadamente constante. Para proporções de hidrogênio maior que 30 %, é observada uma redução da corrente que somada à queda de energia transferida, resulta na queda da temperatura.

Os resultados da evolução da temperatura em função da proporção de hidrogênio, indicam que a mistura gasosa adequada para executar a etapa de sinterização consiste da proporção de 20 % H₂ + 80 % Ar. Com esta mistura gasosa, obtém-se a maior eficiência térmica do processo, bem como a oferta de hidrogênio reativo favorecendo a redução dos óxidos.

5.3.3 Influência da Pressão no Ciclo de Trabalho

Uma vez definida a mistura gasosa adequada para o processo, o passo seguinte foi determinar a influência da pressão, considerada relevante para o processo de sinterização por plasma. A relação entre as pressões parciais de hidrogênio e vapor de água (p_{H_2}/p_{H_2O}), também é importante; se adequada, possibilita a limpeza do suporte e das amostras, bem como a redução de óxidos contidos nas amostras, facilitando a sinterização e aumentando a qualidade final do material sinterizado. A tabela 5.3 apresenta as variações da temperatura e da densidade de corrente em função da pressão. Os parâmetros mistura gasosa 20% H_2 + 80% Ar e tensão $U = 250$ V, foram mantidos constantes.

Tabela 5.3 - Variação da pressão com os parâmetros fixos da mistura gasosa (20% H_2 + 80% Ar), em fluxo de $4 \text{ cm}^3/\text{s}$ e tensão elétrica $U = 250$ V, na busca da temperatura máxima.

Medida Nº	Parâmetros				
	Tensão U (Volts)	Corrente I (mA)	Pressão p (Torr)	Temperatura T (°C)	Densidade de corrente ρ (I) (mA/cm ²)
01	250	20	2,0	470	1,0
02	250	60	4,0	640	3,0
03	250	100	6,0	750	5,0
04	250	160	8,0	840	8,0
05	250	210	10,0	920	10,5
06	250	270	12,0	990	13,5
07	250	330	14,0	1060	16,5
08	250	380	16,0	1110	19,0
09	250	440	18,0	1150	22,0
10	250	510	20,0	1200	25,5
11	250	570	22,0	1230	28,5
12	250	640	24,0	1290	32,0
13	250	670	26,0	1300	33,5
14	250	740	28,0	1340	37,0
15	250	770	30,0	1350	38,5
16	250	890	34,0	1390	44,5

Do conjunto das medidas realizadas, pode-se verificar que quando fixados os parâmetros mistura gasosa e a tensão da fonte, tem-se como resultado o aumento da temperatura "T" simultâneo ao aumento da pressão "p". Entretanto, esta relação atinge seu

limite com a extinção da descarga. Isto ocorre devido a um excessivo número de moléculas e átomos, resultando na redução do Livre Percurso Médio - LPM entre elétrons / moléculas ou átomos neutros, com a conseqüente queda da energia cinética dos elétrons. Isto provoca uma redução da taxa de ionização combinada com a crescente taxa de recombinação elétrons-íons resultando no apagamento da descarga.

Na figura 5.4, apresenta-se a evolução da temperatura que resulta do aumento da pressão até o limite de 34 Torr. Pode-se observar, também, o aumento linear da corrente em função da pressão. Já a temperatura não aumenta da mesma forma, ocorrendo uma saturação. Este efeito é atribuído as perdas de calor por convecção quando a pressão atinge valores tipicamente acima de 2000 Pa. Estes resultados indicam que esta pressão da mistura gasosa é a conveniente para o processo de sinterização. Com isto, as perdas de calor são minimizadas através da relação otimizada entre a corrente e a tensão elétrica que ajuda a reduzir a ocorrência de arcos elétricos. Quanto maior a pressão, menor será a tensão necessária para se obter a temperatura de patamar de sinterização, minimizando-se também, o risco de ocorrência de arco (conforme mostra a figura 3.2).

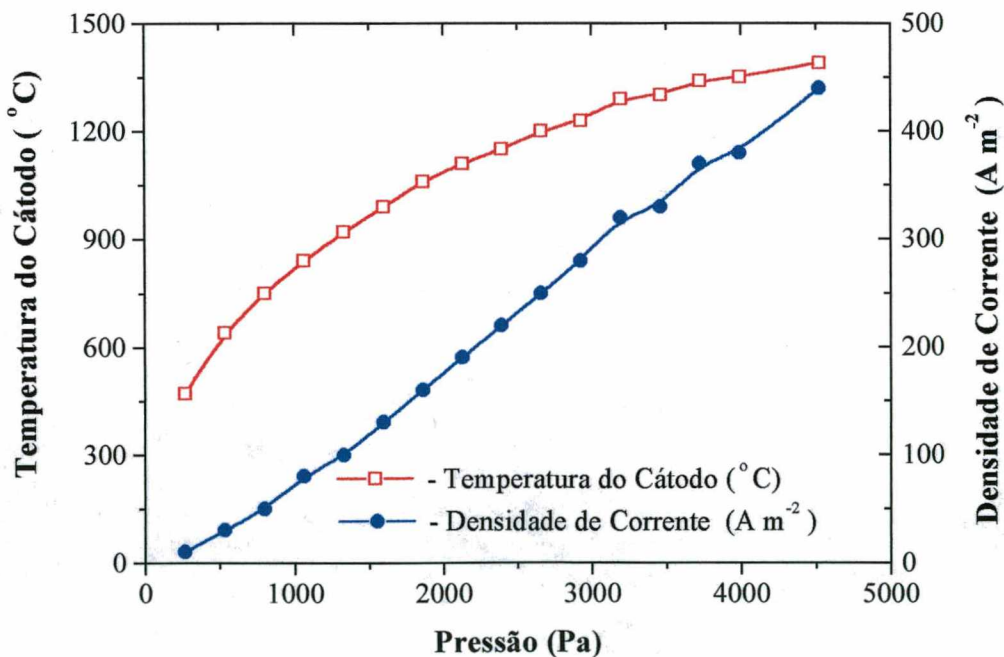


Figura 5.4 - Evolução dos parâmetros temperatura e corrente elétrica em função da pressão em uma mistura gasosa H_2 e Argônio, numa descarga luminescente anormal, conforme parâmetros da tabela 5.3.

5.3.4 Influência da Tensão de Trabalho

Determinada a evolução da temperatura em função dos parâmetros % H₂ na mistura gasosa e pressão de trabalho, realizou-se, também, medidas com a variação da voltagem. A tabela 5.4 apresenta os registros dos parâmetros utilizados para operar a descarga com a gradativa elevação da tensão.

Tabela 5.4 - Variação da tensão com os parâmetros fixos da mistura gasosa (20% H₂ + 80% Ar) em fluxo de 4 cm³/s e pressão de 10 Torr, na busca da temperatura máxima.

Medida N ^o	Tensão U (Volts)	Corrente I (mA)	Parâmetros		
			Pressão p (Torr)	Temperatura T (°C)	Densidade de corrente - ρ (I) (mA/cm ²)
01	225	70	8,0	690	9,1
02	250	100	8,0	820	13,0
03	275	130	8,0	930	16,9
04	300	160	8,0	1030	20,8
05	325	190	8,0	1130	24,7
06	350	210	8,0	1210	27,3
07	375	230	8,0	1250	29,9
08	400	250	8,0	1310	32,5
09	425	260	8,0	1350	33,8
10	450	270	8,0	1370	35,1

A figura 5.5 apresenta os resultados do estudo da influência da voltagem catódica sobre a temperatura do conjunto cátodo/amostra. A pressão foi mantida em 10 Torr e a mistura gasosa em 80% Ar + 20% H₂. Pode-se observar que na pressão de 10 Torr, a corrente e a temperatura apresentaram a mesma evolução crescente em função da voltagem. Assim, durante as rotas de sinterização, sendo determinadas fixas a pressão e a mistura gasosa, a temperatura de patamar poderá ser ajustada através do valor da voltagem sobre o cátodo.

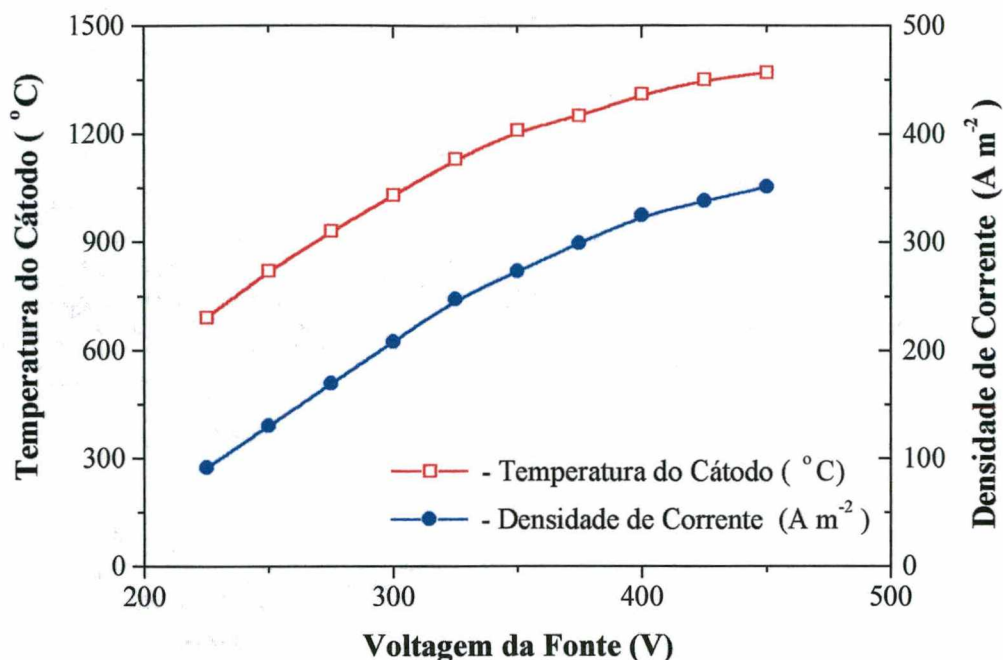


Figura 5.5 - Curva experimental da evolução de temperatura e da corrente elétrica em função da tensão elétrica da descarga luminescente em regime anormal, conforme parâmetros da tabela 5.4. Medidas realizadas com mistura gasosa já otimizada - H₂ 20 % + Ar 80 %.

5.4 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE EMISSÃO

Para a realização das medidas de espectroscopia de emissão no reator de sinterização por plasma, utilizou-se um monocromador HR640 Jobin-Yvon, para registrar as espécies reativas excitadas presentes no meio gasoso. O estudo da radiação luminosa emitida pelo plasma serve para evidenciar os processos de excitação e relaxação espontânea com emissão de fótons resultantes das diferentes espécies atômicas, moleculares e radicais presentes no meio [40]. Esta luminosidade é focalizada na fenda de entrada do monocromador por um sistema ótico composto de uma fibra ótica e uma lente de comprimento focal de $f = 100$ mm. Além disso, a fibra ótica pode ser colocada no ponto focal da lente de maneira a integrar o sinal emitido pelo plasma, resultando numa sonda microscópica e permite acompanhar a evolução das espécies de interesse.

O monocromador utilizado tem um comprimento focal de 640mm e é equipado com rede de difração holográfica de 1200 linhas/mm, conferindo um poder de resolução $\lambda/\Delta\lambda = 15.000$ no comprimento de onda $\lambda = 500$ nm, permitindo explorar no domínio dos espectros

entre 190 a 900 nm. Uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928 com placa (spectralink) faz o interfaciamento de saída do monocromador para um microcomputador do tipo PC, transformando o sinal luminoso em sinal elétrico digitalizado para registro e posterior análise.

5.4.1 Ciclo Térmico Típico de uma Sinterização por Plasma

A figura 5.6, apresenta um ciclo térmico típico durante o processo de sinterização por plasma. Durante o aquecimento, existe um patamar intermediário de temperatura - T_{LR} (faixa: 500 a 900 °C) que é utilizado, quando conveniente, como uma etapa de limpeza e possível redução de óxidos presentes nas superfícies das partículas dos pós metálicos, no interior, ou seja, ao longo de toda a amostra (antes da obstrução dos canais porosos do compactado por sinterização). Após esta etapa, segue-se o aquecimento até a temperatura de patamar - T_S (faixa: 1050 a 1350 °C) que é previamente escolhida para a sinterização. Os tempos de duração dos respectivos patamares, quando utilizados, estão registrados nos resultados apresentados e são função dos materiais que são processados e dos delineamentos experimentais previamente estabelecidos.

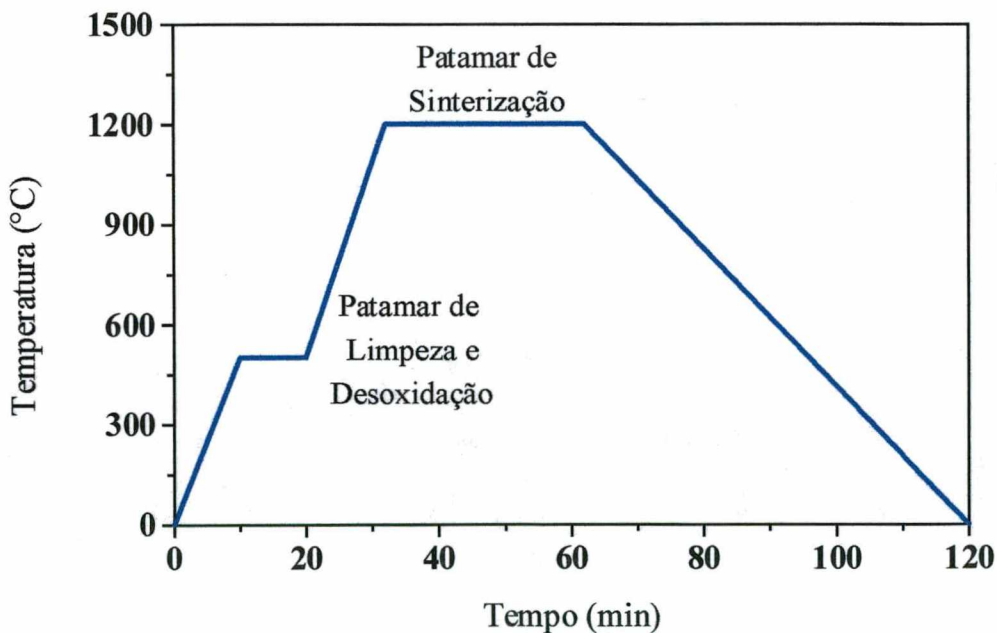


Figura 5.6 - Ciclo térmico típico de sinterização por plasma. No patamar intermediário - T_{LR} (faixa: 500 a 900 °C) é executada a etapa de “limpeza”. O segundo patamar de temperatura - T_S (faixa: 1050 a 1350 °C), é o da sinterização isotérmica.

5.4.2 Avaliação do Efeito redutor do Hidrogênio Atômico

Realizou-se medidas da evolução da oferta do hidrogênio atômico excitado em função do tempo durante a etapa de elevação da temperatura e patamar de limpeza e desoxidação. Através da técnica de espectroscopia óptica de emissão [41], registrou-se a intensidade da raia H_{α} ($\lambda = 656,2$ nm) que é função da concentração de hidrogênio atômico e da intensidade luminosa da banda OH ($\lambda = 306,4$ nm) proveniente da reação do hidrogênio atômico com os óxidos da amostra. Os resultados estão apresentados na figura 5.7. Até o tempo de 10 minutos, é observado um crescimento simultâneo das intensidades de H_{α} e OH, que resulta da excitação dos gases existentes na câmara devido ao aumento de potência transferida ao plasma. No tempo de aproximadamente 10 minutos, quando a temperatura atinge o valor de 500 °C, é observada uma redução da intensidade da linha H_{α} com o crescimento simultâneo da concentração do OH. No tempo de 20 minutos é observado que a intensidade da banda OH está estabilizada num valor menor, enquanto que a intensidade da raia H_{α} ficou constante num valor de máximo indicando que o ciclo de limpeza superficial se completou. Desta forma, para as amostras de Fe ficou escolhido este ciclo de limpeza.

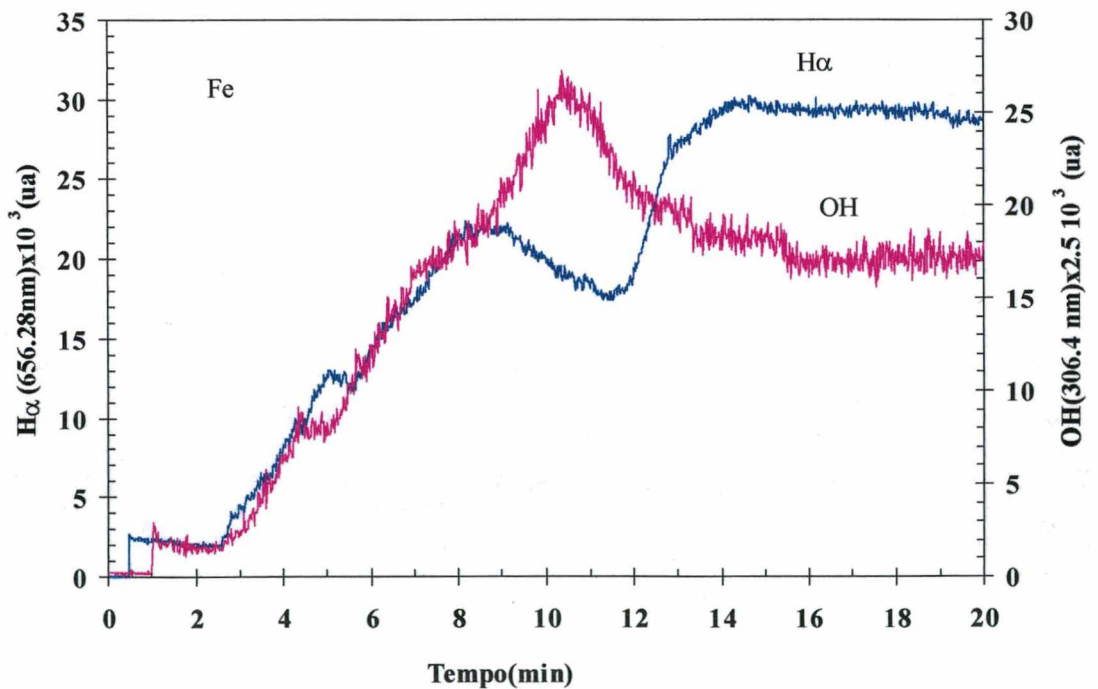


Figura 5.7 – Registros da evolução em tempo real das ofertas de H_{α} e do radical OH para uma amostra de ferro puro mantida no patamar com temperatura fixa de 500 °C.

5.5.3 Estudo da Descarga Ar-H₂ por espectroscopia de emissão

Com a finalidade de obter a máxima oferta de hidrogênio atômico durante o ciclo de sinterização, mediu-se a intensidade da raia H_α ($\lambda = 656.3 \text{ nm}$) da série de Balmer em função do percentual de hidrogênio na mistura gasosa. A pressão da descarga foi mantida a 10 Torr e a temperatura de processo fixada em dois valores: 1000 e 1200 °C. A figura 5.8, apresenta o registro da oferta do H_α na descarga, onde o seu valor máximo ocorre numa faixa de 15 a 40% de hidrogênio na mistura gasosa. O aumento inicial da intensidade da raia H_α até em torno de 20 %, é atribuído, evidentemente, ao aumento de hidrogênio na mistura gasosa. O decréscimo da corrente da descarga observado para proporções de hidrogênio superior a 40% (figura 5.3), justifica a redução desta intensidade e, provavelmente também, da concentração de hidrogênio atômico, ambos resultando das colisões elétrons-hidrogênio.

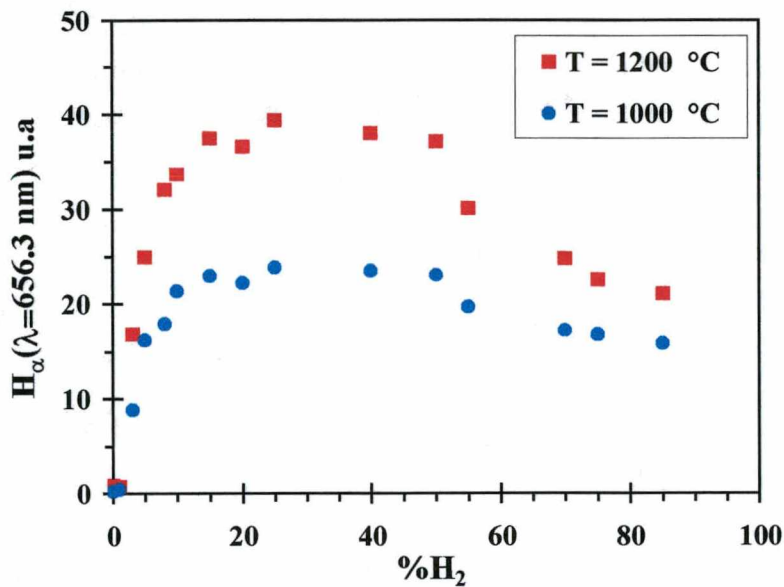


Figura 5.8 - Evolução da raia H_α($\lambda = 656.3 \text{ nm}$) em função da porcentagem de hidrogênio presente na mistura Ar-H₂ para as temperaturas mantidas fixas em 1000 e 1200 °C.

Estas medidas mostram que nas condições de misturas gasosa escolhidas para obter-se a maior eficiência térmica do processo de sinterização, (20% H₂ + 80% Ar), também, é otimizada a oferta de hidrogênio reativo favorecendo a redução dos óxidos e melhorando a sinterabilidade do material.

Cabe salientar que, no âmbito do presente trabalho, não houve intenção de aprofundados estudos sobre os mecanismos de dissociação do hidrogênio; entretanto, como uma primeira aproximação, pode-se dizer que a intensidade da raia H_{α} medida está relacionada diretamente com a concentração de hidrogênio atômico, ou seja, o fato constatado na figura 5.8, apresenta importância tecnológica, pois verifica-se que a ocorrência da maior oferta do hidrogênio atômico coincide justamente com a mistura gasosa de trabalho previamente definida, composta de 20% H_2 + 80% Ar, para a qual se atingiu a máxima temperatura de trabalho com o reator construído, conforme registrado na figura 5.3.

Estas medidas mostram que nas condições de misturas gasosas escolhidas, (20% H_2 + 80% Ar), para obter-se a maior eficiência térmica do processo de sinterização também, é otimizada a oferta de hidrogênio reativo favorecendo a redução dos óxidos e melhorando a sinterabilidade do material.

Capítulo 6

VALIDAÇÃO DO PROCESSO - METODOLOGIA E MATERIAIS

6.1 MATERIAIS SELECIONADOS

Para a validação do processo de sinterização por plasma e avaliação do seu potencial tecnológico foram feitos experimentos de sinterização com diversos materiais metálicos que, na sinterização convencional (forno elétrico resistivo, ou seja não por plasma), apresentam distintos graus de dificuldades tecnológicas em relação ao controle da atmosfera e da temperatura de sinterização. Iniciou-se o estudo com os materiais de fácil sinterização, passando para os de média dificuldade e, finalmente, para o de maior dificuldade. A seqüência dos materiais utilizados foram:

1. Materiais de fácil sinterização: Foram escolhidos os metais Fe e Ni puros. Estes são possíveis de serem sinterizados em temperaturas da ordem de 1100 a 1150 °C, não exigindo atmosfera muito pura em relação à agentes oxidantes (CO₂, H₂O, O₂).

2. Materiais com grau de dificuldade médio para a obtenção por sinterização: Foi escolhido o aço inox AISI 316L. A sinterização deste aço é, industrialmente, feita em temperaturas da ordem de 1260 a 1320 °C, exigindo um ponto de orvalho muito baixo (- 32 °C, em função da temperatura de sinterização utilizada) em atmosfera de hidrogênio [13].
3. Material que apresenta elevado grau de dificuldades para a sinterização: Foi escolhido o titânio metálico. Este exige temperaturas de sinterização 1200 °C, e ponto de orvalho de - 67 °C.

6.2 METODOLOGIA DE TRABALHO PARA A VALIDAÇÃO DO PROCESSO

Como não existe literatura específica, ou seja, não existem resultados a respeito de materiais metálicos sinterizados por plasma na literatura, tomou-se como base de comparação resultados quantitativos obtidos por sinterização convencional. Para tanto foram produzidas amostras em laboratório pelo processo de sinterização convencional, tomando o cuidado de manter condições de tempo e temperatura de sinterização iguais ou muito semelhantes aquelas utilizadas na sinterização por plasma. Iniciou-se pelos metais puros Fe e Ni, porque a fabricação destes metais por metalurgia do pó é dominada no nosso laboratório bem como na indústria. A sinterização destes metais, sob o ponto de vista tecnológico é bastante fácil, uma vez que estes não formam óxidos muito estáveis, não exigindo atmosfera muito pura para redução de eventuais películas de óxido existentes na superfície das partículas de pó e, além disso, apresentam elevada ductilidade e, conseqüentemente, são facilmente compactados.

Foram sinterizados amostras em forno tubular de laboratório, em atmosfera de hidrogênio, e em reator de plasma. As amostras foram produzidas por compactação uniaxial em matriz flutuante (compactação de duplo efeito). No caso do ferro puro, fez-se, também, análises comparativas com componentes sinterizados em forno contínuo industrial. Amostras no estado a verde, compactadas na indústria, foram sinterizadas por plasma no laboratório, mantendo as condições de temperatura e o tempo de sinterização utilizados na indústria.

Na seqüência utilizou-se a liga AISI 316L de aço inoxidável austenítico, material este utilizado para a fabricação de componentes resistentes a corrosão. Na indústria, estes componentes são sinterizados em fornos de alto vácuo ou em fornos contínuos de alta

temperatura, em temperaturas de 1260 a 1320 °C. Finalmente, com objetivo de avaliar o potencial desta nova tecnologia de processamento, fez-se experimentos de sinterização de titânio de pureza comercial. Neste caso, apenas a sinterização por plasma foi aplicada, uma vez que não temos experiência na sinterização convencional deste metal.

Para a avaliação do processo de sinterização, utilizaram-se dados microestruturais quantitativos como: percentual de poros, tamanho e distribuição de tamanho de poros e o fator de forma dos poros. Estas análises quantitativas foram executadas tanto nos materiais sinterizados por plasma como nos materiais sinterizados em fornos convencionais. De posse destes parâmetros microestruturais, fez-se a comparação entre os dois processos, ou seja, sinterização por plasma versus sinterização convencional. Os resultados encontram-se no próximo capítulo, sendo apresentados e discutidos individualmente para cada material estudado.

O Quadro 6.1 apresenta um resumo do plano de amostras produzidas e analisadas.

Quadro 6.1 – Mapa dos materiais utilizados e das amostras compactadas e sinterizadas.

Material	Amostras Compactadas Em:	Amostras sinterizadas Em:
Fe Puro (ASC 100.29)	Dois lotes formados pelas séries: FFx-F e FPX-F, compactados em matriz cilíndrica de laboratório.	Série: FFx-F – Sinterizado em forno. FPx-F – Sinterizado por plasma.
Ni Puro (carbonila)	Dois lotes formados pelas séries: NFx-Ni e NPx-Ni, compactados em matriz cilíndrica de laboratório.	Série: NFx-Ni – Sinterizado em forno. NPx-Ni – Sinterizado por plasma.
Fe Puro (HD 177)	Dois lotes formados pelas séries: MLAF e BSPCF, componentes compactados na indústria.	Séries: MLAF - Sinterizado em forno industrial contínuo. BSPCF - Sinterizado por plasma.
Fe Puro (HD 177 – 40 µm)	Um lote formado pela série: BSE, compactado em matriz cilíndrica de laboratório.	Série: BSE – Sinterizado por plasma em diversos ciclos de temperatura e tempo.
Liga AISI 316L (Aço Inoxidável)	Um lote formado pela série: INOX, compactado em matriz cilíndrica de laboratório.	Série: INOX – Sinterizado por plasma em diversos ciclos de tempo e temperatura.
Titânio Comercial (Pureza 99,5 %)	Um lote formado pela série: Ti, compactado em matriz cilíndrica de laboratório.	Série: Ti – Sinterizado por plasma em diversos ciclos de tempo e temperatura.

6.3 MATÉRIA PRIMA UTILIZADA PARA A PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS

6.3.1 Ferro Puro – Amostras de Laboratório

Foi utilizado o pó de ferro ASC 100.29 atomizado em água e pré reduzido, fabricado pela firma Hoeganaes da Suécia. O pó possui diâmetro médio de partícula de 100 μm e densidade aparente de 2,95 g/cm^3 . A fotografia de uma amostragem do pó, obtida no microscópio eletrônico de varredura, apresentada na figura 6.1, permite observar a morfologia, o tamanho e a distribuição de tamanho, aproximadamente, das partículas do pó.

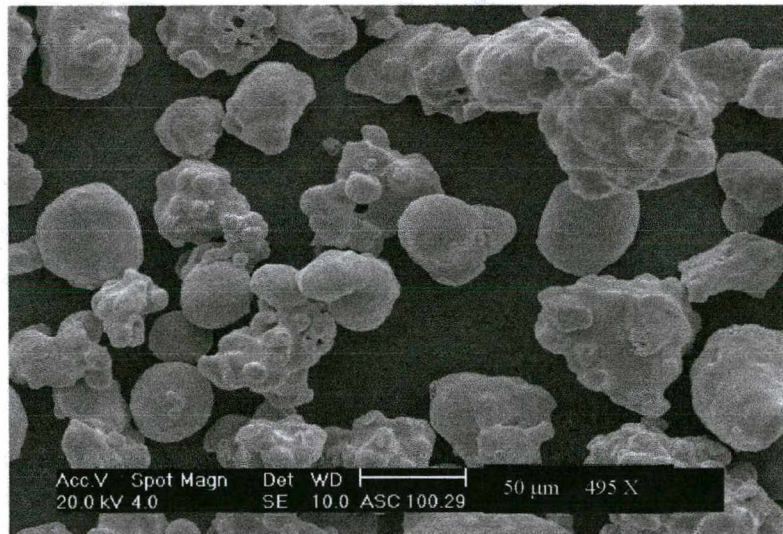


Figura 6.1 – Pó de ferro atomizado ASC 100.29. MEV 100 X.

6.3.2 Ferro Puro – Componentes Industriais

As amostras fabricadas na indústria, utilizadas no presente trabalho, foram confeccionadas com o pó de ferro comercial HD 177, produzido pela firma Belgo-Brasileira, que é um pó atomizado, apresentando tamanho médio de partícula também da ordem de 100 μm e densidade aparente de 2,90 g/cm^3 . As figuras 6.2 e 6.3, apresentam as características da morfologia e distribuição do tamanho das partículas, respectivamente.

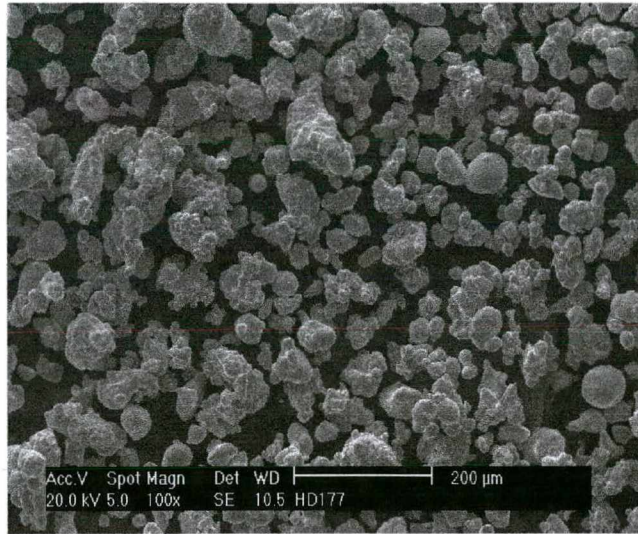


Figura 6.2 – Morfologia do pó de ferro atomizado HD 177. MEV 100 X.

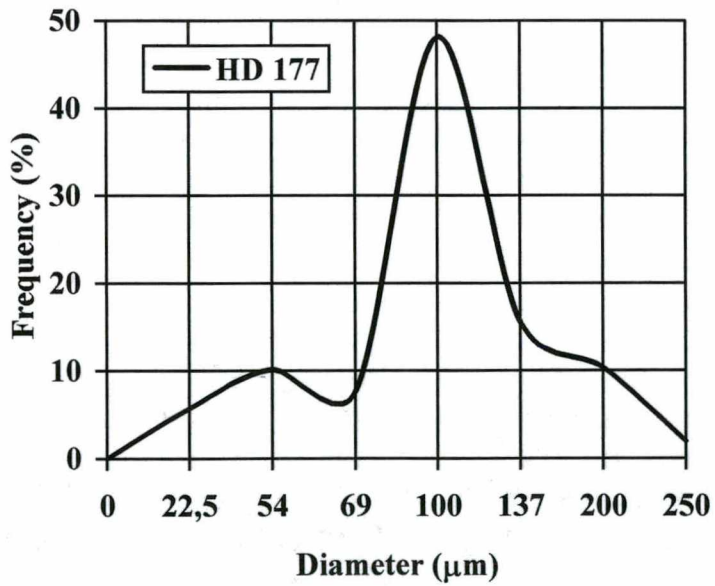


Figura 6.3 – Classificação por peneiramento em distribuição por frequência de tamanho de partícula.

6.3.3 Ni Puro

Foi utilizado o pó de níquel marca INCO, fabricado pelo processo carbonila, com diâmetro médio de partícula de $4,1 \mu\text{m}$ e densidade aparente de $2,23 \text{ g/cm}^3$. A figura 6.4, permite observar qualitativamente a morfologia e a distribuição de tamanho das partículas do pó.

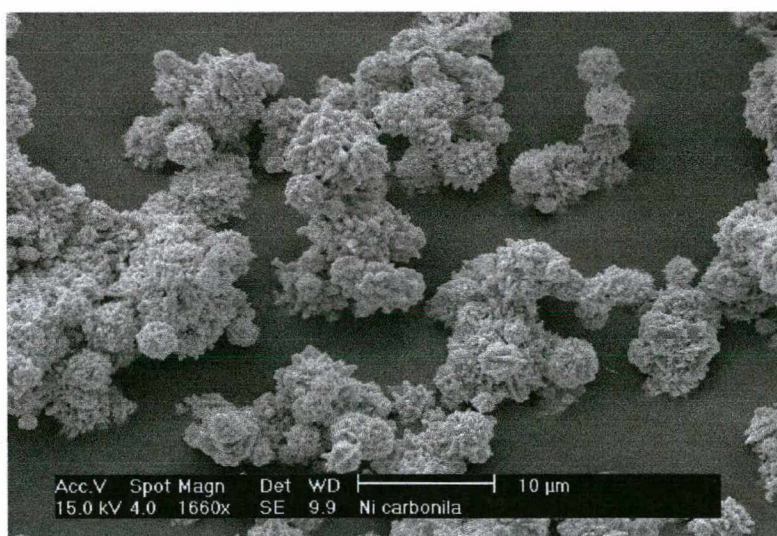


Figura 6.4 – Morfologia do pó de níquel carbonila. MEV 1660 X.

6.3.4 Aço Inoxidável AISI 316L.

O pó da liga AISI 316L Osprey comercial, apresenta densidade aparente $4,80 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$. Suas partículas são arredondadas e apresentam um tamanho médio de $12 \mu\text{m}$, sendo que na totalidade não ultrapassam os $30 \mu\text{m}$. A composição do pó fornecida pelo fabricante é: Cr = 17,00; Ni = 13,50; Mo = 2,50; Mn < 2,00; Si < 1,00; C < 0,04; (wt.%). As figuras 6.5 e 6.6, apresentam as características da morfologia e distribuição do tamanho das partículas, respectivamente

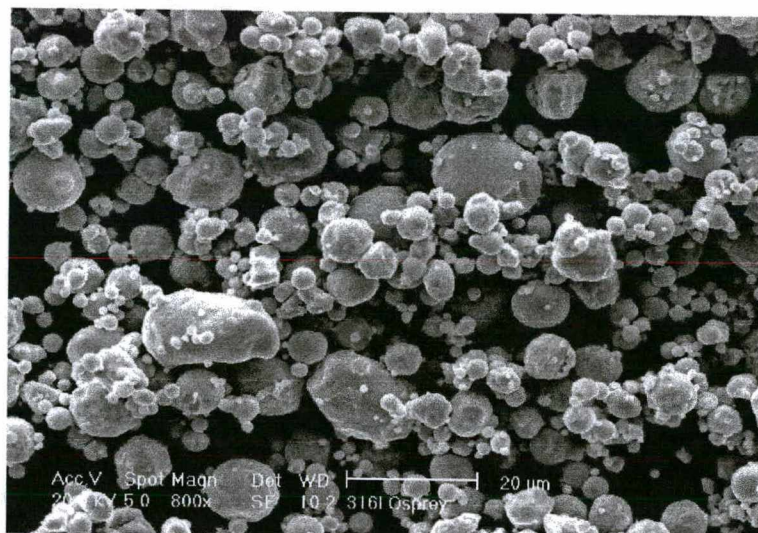


Figura 6.5 – Morfologia do pó da liga AISI 316L atomizado. MEV 800 X.

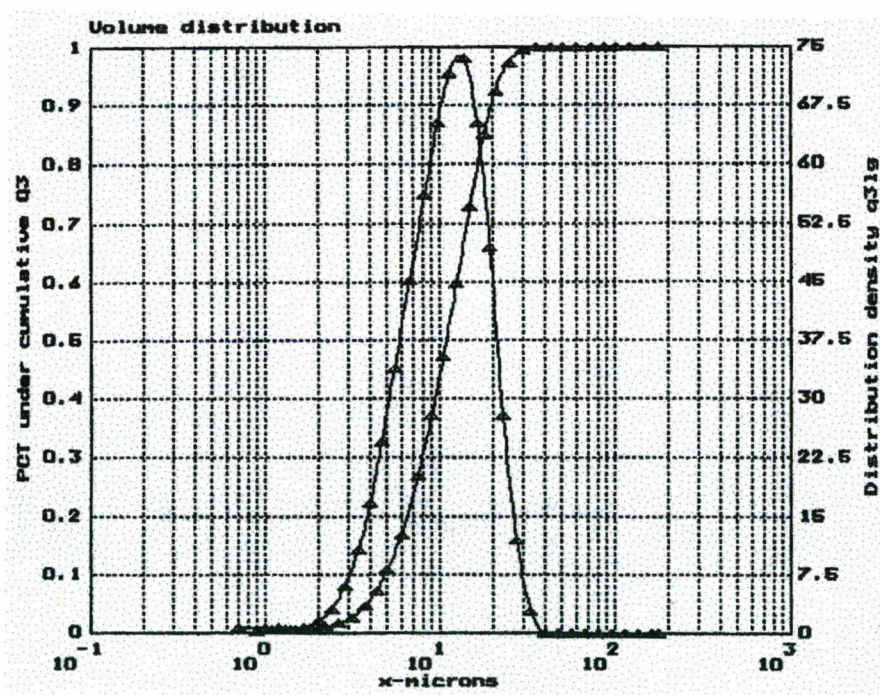


Figura 6.6 – Classificação de distribuição por frequência de tamanho de partícula.

6.3.4 Titânio Comercial

O pó de titânio comercial utilizado apresenta tamanho médio de partícula de 40 μm . A figura 6.7 apresenta as características da morfologia e auxilia na visualização qualitativa da distribuição do tamanho das partículas.

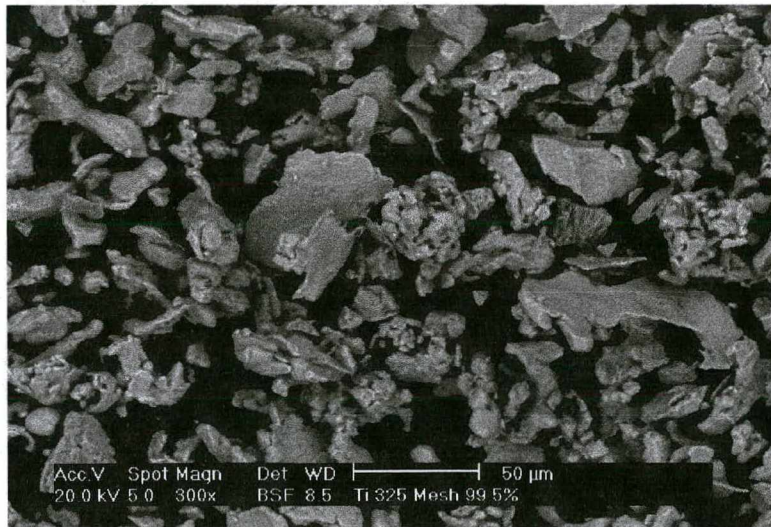


Figura 6.7 – Morfologia do pó de titânio. MEV 300 X.

6.4 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS

Compactação: Todas as amostras produzidas no laboratório foram compactadas em matriz cilíndrica flutuante (duplo efeito) com pressão de 600 MPa, obtendo-se cilindros com dimensões nominais de: diâmetro = 10 mm e altura = 10 mm. As amostras produzidas na indústria foram biela de compressor, igualmente compactadas em matriz flutuante (duplo efeito) com pressão de 600 MPa.

Sinterização convencional: A sinterização convencional em câmara tubular de aço inoxidável AISI 310, instalada em forno elétrico, (conforme figura 4.9), em fluxo contínuo de hidrogênio analítico de pureza 5.0. A taxa de aquecimento foi de 50 $^{\circ}\text{C}$ por minuto e a de

resfriamento 40 °C. O tempo de sinterização (patamar isotérmico) variou de 10 a 120 minutos, de acordo com os propósitos em cada caso.

Sinterização por plasma: A sinterização por plasma foi realizada em um reator de plasma de laboratório conforme mostrado na figura 4.1. As taxas de aquecimento e resfriamento, tempos e temperaturas de sinterização foram semelhantes aquelas utilizadas nas sinterizações convencionais, de acordo com o material e a comparação a ser feita entre os dois processos. A descarga elétrica em regime anormal foi operada, para todos os experimentos, em uma mistura gasosa com 80% de Ar + 20% de H₂.

Capítulo 7

RESULTADOS EXPERIMENTAIS & DISCUSSÕES

7.1 INTRODUÇÃO

Para facilitar a apresentação e a discussão dos resultados experimentais, seguiu-se a mesma ordem seqüencial descrita no capítulo anterior, visando a validação do novo processo. Iniciou-se pelos metais puros Fe e Ni, sinterizados tanto em forno tubular de laboratório quanto em reator de plasma. Na seqüência, foram apresentados os resultados obtidos na sinterização por plasma liga AISI 316L de aço inoxidável austenítico. Finalmente, serão apresentados, ainda, os resultados preliminares de experimentos de sinterização em plasma de titânio com pureza comercial.

As conclusões consideradas pertinentes estão apresentados no Capítulo 8. Algumas sugestões constam no final deste trabalho.

7.2 RESULTADOS DO ESTUDO DO FERRO PURO E NI PURO

As Tabelas 7.1 e 7.2, apresentam os valores das densidades a verde e após sinterização das amostras de Ni e Fe, processadas em forno tubular convencional e por plasma. Para o cálculo do percentual volumétrico de poros, utilizou-se, como referência, as densidades do corpo livre de poros (densidade teórica) fornecidas pela metalurgia convencional (Fe = 7,86 g/cm³ e do Ni = 8,90 g/cm³).

Tabela 7.1 – Resultados médios com imprecisão de 5% nas medidas das densidades a verde e após sinterização em forno tubular de laboratório das amostras de Fe e Ni.

Sinterização em Forno Tubular			
Ciclo: Tempo t = 30 minutos e Temperatura T = 1050 °C			
Amostra / Material	Densidade a verde ρ_v (g/cm ³)	Densidade do sinterizado ρ_s (g/cm ³)	Porosidade (%) [Fe = 7,86 Ni = 8,90] (g/cm ³)
NF4 Níquel	6,89	8,04	9,66
FF4 Ferro	7,01	7,01	10,80

Tabela 7.2 - Resultados médios com imprecisão de 5% nas medidas das densidades a verde e após sinterização em reator de plasma das amostras de Fe e Ni.

Sinterização por Plasma			
Ciclo: Tempo t = 30 minutos e Temperatura T = 1050 °C			
Amostra / Material	Densidade a verde ρ_v (g/cm ³)	Densidade do sinterizado ρ_s (g/cm ³)	Porosidade (%) [Fe = 7,86 Ni = 8,90] (g/cm ³)
NP2 Níquel	6,95	8,38	5,84
FP2 Ferro	6,94	6,98	11,20

As Figuras 7.1 e 7.2 mostram fotografias da microestrutura, obtidas em seções transversais das amostras de Ni puro sinterizados por plasma e em forno convencional, respectivamente. As Figuras 7.3 e 7.4., da mesma forma, apresentam fotografias da microestrutura do Fe.

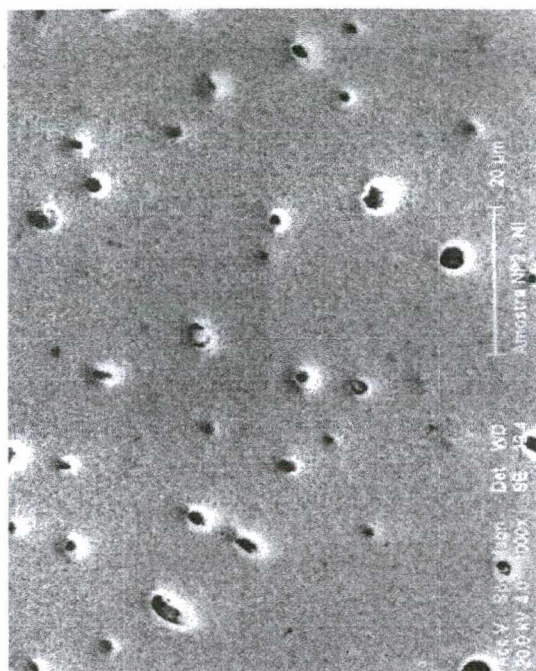


Figura 7.1 - Amostra NP2: Ni sinterizada por plasma. MEV 1000x.

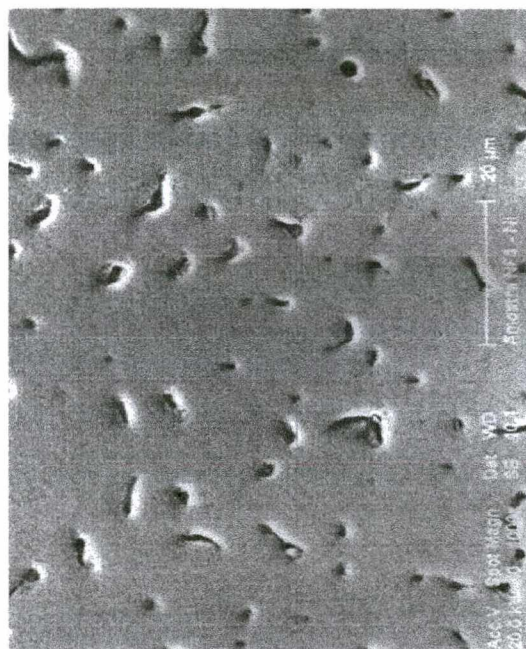


Figura 7.2 - Amostra NF4-Ni sinterizada em forno tubular de laboratório. MEV 1000x.

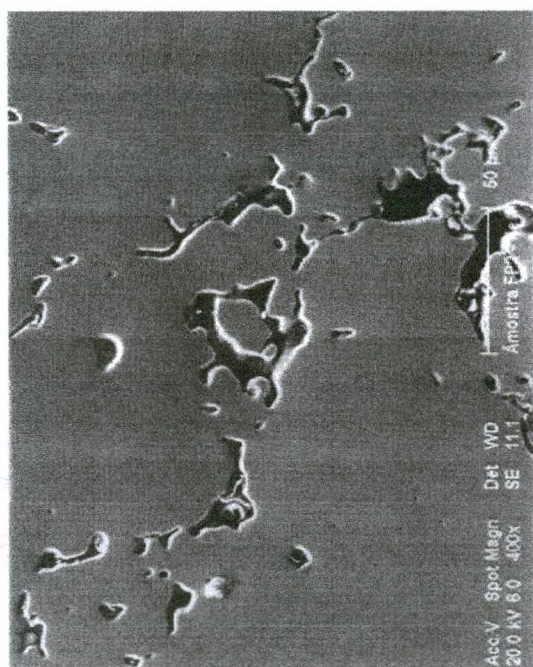


Figura 7.3 - Amostra FP2-Fe sinterizada por plasma. MEV 1000x.

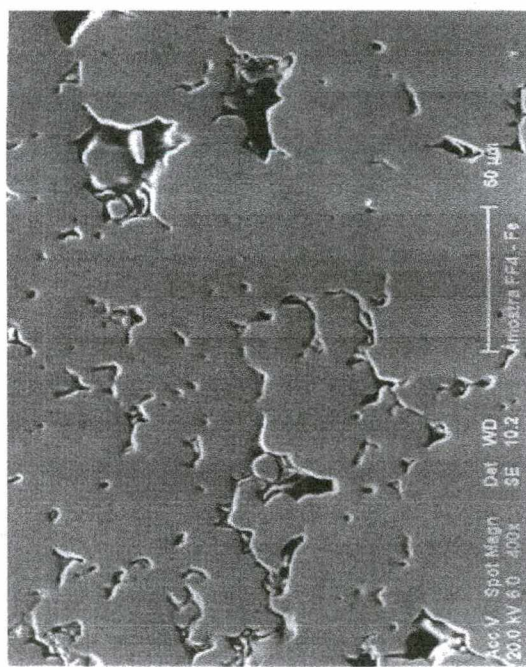


Figura 7.4 - Amostra FF4-Fe sinterizada em forno. MEV 1000x.

7.2.6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O tipo de pó de Fe utilizado (granulometria grosseira), apresenta, em geral, baixa retração para os parâmetros de sinterização utilizados industrialmente e no presente estudo. Em geral, não se deseja, na fabricação seriada de peças de ferro e aço, variação dimensional, visando manter tolerâncias estreitas. Por isso, na metalurgia do pó ferrosa, a principal etapa de densificação é a compactação; esta, em geral, é feita com elevada pressão para atingir o nível de densidade necessário. O nível de densidade alcançado, na faixa de 88 a 89 %, pode ser considerado bom para as condições de compactação e sinterização usadas. Já, para as amostras de Ni, ocorreu maior retração e obteve-se menores níveis de porosidade. Isto deve-se ao pequeno tamanho de partícula do pó utilizado, o qual apresenta maior sinterabilidade.

Uma análise qualitativa das figuras 7.1 e 7.2, permite observar um grau de sinterização mais avançado nas amostras de Ni sinterizadas por plasma; ocorreu maior coalescimento e arredondamento dos poros, bem como uma maior retração nestas amostras em relação aquelas sinterizadas em forno convencional. O parâmetro de densificação resultou num valor de 21 % para as amostras sinterizadas por plasma, e 17% para as amostras sinterizadas em forno convencional, conforme dados das tabelas 7.1 e 7.2.

Já para o ferro, o parâmetro de densificação não variou em função dos distintos processos de sinterização utilizados. Não foram encontradas evidências no ferro sinterizado que permitam uma diferenciação qualitativa e quantitativa entre as microestruturas obtidas nos dois processos. Neste caso, para as amostras de Fe puro (figuras 7.3 e 7.4), pode-se considerar que ambos os processos são equivalentes, ou, pelo menos que, quando da utilização de pó de granulometria grosseira, de baixa sinterabilidade, a eventual diferença de ativação entre os dois processos não é mensurável.

As sinterizações por plasma e convencional foram realizadas seguindo os mesmos ciclos térmicos. Assim, se na sinterização do níquel houve uma ativação diferenciada, esta deve ser atribuída ao processo de sinterização por plasma.

Os resultados, mesmo sendo preliminares, indicam como promissora a nova tecnologia em desenvolvimento, isto é, o processo de sinterização por plasma.

7.3 Estudo em Componentes Industriais de Ferro Puro (bielas)

7.3.1 INTRODUÇÃO

Neste delineamento experimental é feita uma comparação entre componentes de máquinas de Fe puro (bielas de compressor) sinterizados na indústria com a sinterização por plasma. Na busca de mais informações para o novo processo em desenvolvimento, o propósito deste estudo comparativo, foi justamente o de reproduzir no reator de plasma o ciclo utilizado na indústria.

7.3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Sinterização em Forno Contínuo Industrial

Para realizar a efetiva comparação entre os processos de sinterização, rota industrial e plasma, um dos lotes de componentes foi processado em um forno industrial do tipo contínuo. Trata-se de um equipamento composto de um conjunto de câmaras montadas em seqüência e aquecidas por sistema de resistências elétricas. A taxa de aquecimento dos componentes pode alcançar 150 °C/min, isto resulta da combinação da velocidade da esteira de alimentação com a temperatura das câmaras. Estas câmaras operam sob uma atmosfera composta de metanol com nitrogênio. As amostras obtidas junto a indústria, foram captadas na própria linha de produção. Estas foram produzidos na indústria com os seguintes ciclos de sinterização: taxa de aquecimento de 80 °C/min, temperatura de patamar $T = 1120$ °C e período de tempo $t = 20$ minutos. As câmaras dos fornos operaram sob uma atmosfera composta de metanol com nitrogênio. Após sinterizados, os componentes são resfriados na mesma mistura gasosa injetada dentro do forno.

Sinterização por Plasma

Seguindo a sistemática de montagem, as amostras a verde foram colocadas sobre o suporte que é submetido a um potencial negativo da fonte de tensão. Adaptou-se um suporte especial para fixar os componentes industriais junto ao cátodo, de modo a não provocar abertura de arco durante as rotas de sinterização por plasma.

A rota de sinterização por plasma seguiu o mesmo ciclo térmico do forno industrial, ou seja: taxa de aquecimento de 80 °C/min, temperatura de patamar $T = 1120$ °C e período de tempo $t = 20$ minutos. As amostras foram montadas em suporte especial, de forma a mantê-las envolvidas pelo plasma e com temperatura homogênea. A descarga foi mantida em mistura gasosa de argônio + hidrogênio com pressão de 15 Torr.

7.3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Componentes Industriais

A Figura 7.5, apresenta uma parte de um componente industrial onde se fez as respectivas análises de imagem. Os pontos com a letra “A”, representam regiões da seção longitudinal do componente estudado. Já, os pontos com letra “E”, representam regiões da seção transversal do mesmo componente. Para melhorar a base estatística, trabalhou-se sempre com um universo de três amostras. A Tabela 7.3, apresenta os valores médios por ponto medido nas respectivas faces.

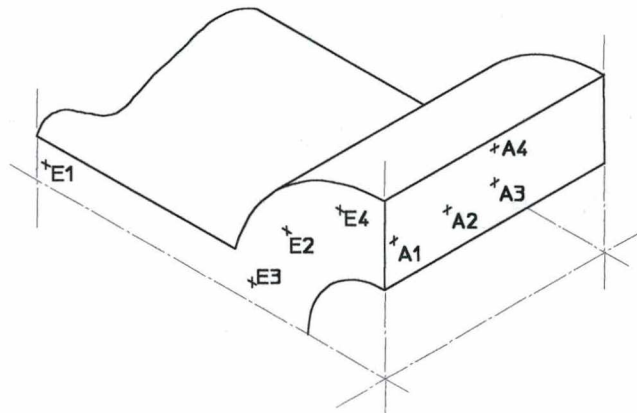


Figura 7.5 – Parte do componente mostrando as faces transversal e longitudinal, onde se fez as respectivas análises de imagem.

Nestas mesmas imagens mediu-se o fator de forma dos poros remanescentes, com a utilização do software instalado ao MEV que faz uso da seguinte equação:

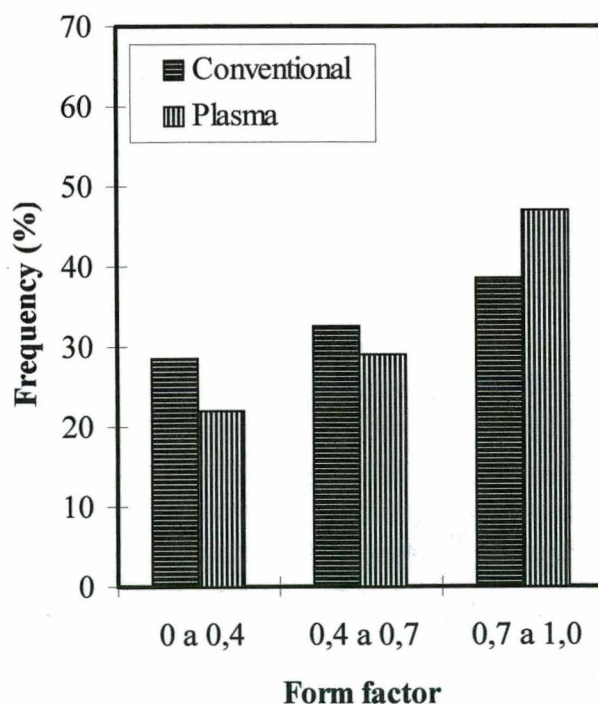
$$Sf = 4\pi A/P^2 \quad [7.1]$$

onde, A é a área do poro considerado, P é o perímetro correspondente.

Tabela 7.3 – Comparação da porosidade média com imprecisão de 5% nas medidas realizadas nos lotes de componentes de Fe puro sinterizados em forno industrial e por plasma.

Posição da Medida:		Porosidade Média nos Componentes de Fe Puro Processados Por:	
Seção:	Região:	Sinterização em Forno Industrial	Sinterização por Plasma
TRANSVERSAL	A1	9,9	7,2
	A2	8,9	8,4
	A3	10,7	8,3
	A4	11,4	7,7
LONGITUDINAL	E1	7,5	6,0
	E2	8,8	9,4
	E3	10,9	9,3
	E4	11,7	10,1
Média		10,0	8,3

O termo S_f , representa o arredondamento do poro que pode variar de 0 a 1, onde o valor 1 corresponde a um poro esférico. As regiões objeto de mediada apresentavam área de $350 \times 450 \mu\text{m}^2$, aquelas já mencionadas na Figura 7.5. O resultado destas medidas estão apresentados na Figura 7.6, onde é verificado a maior frequência de arredondamento para os componentes de ferro puro processados pelo processo plasma.

**Figura 7.6** – Medidas do fator de forma dos poros das peças de ferro puro sinterizadas em forno industrial e por plasma.

As Figuras 7.7 e 7.8, apresentam a microestrutura dos componentes sinterizados por forno industrial e por plasma, respectivamente.

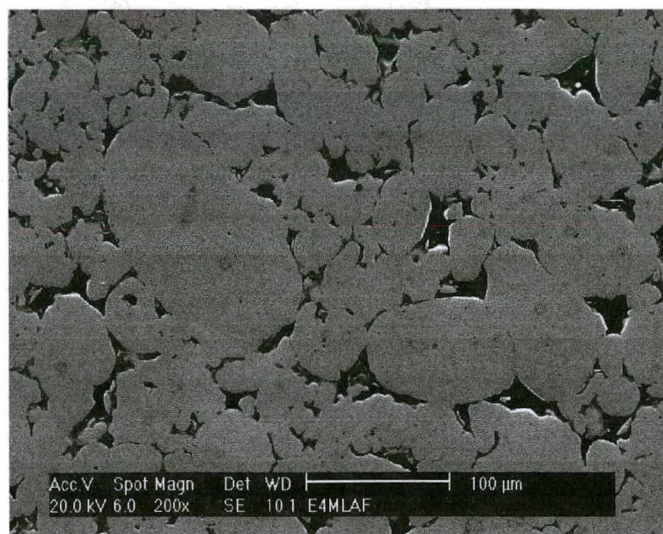


Figura 7.7 – Microestrutura do componente de ferro puro sinterizado em forno industrial com rota de 1120 °C por 20 min. MEV 200 X.

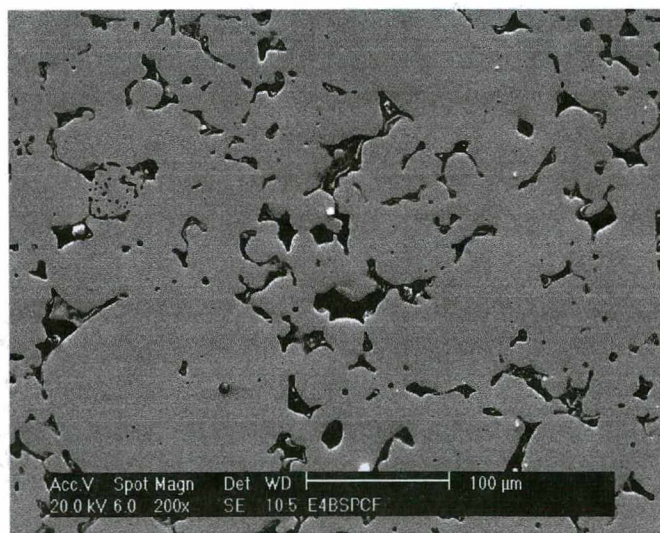


Figura 7.8 – Microestrutura do componente de ferro puro sinterizado em reator de plasma com rota de 1120 °C por 20 min. MEV 200 X.

A partir das medidas de porosidade, Tabela 7.3 e do arredondamento de poros, figura 7.6, realizadas nos componentes sinterizados e, também, através das microestruturas das Figuras 7.7 e 7.8 verifica-se que ocorreu uma melhor sinterização no processo a plasma. Isto pode ser observado, quando se compara as duas metalografias referentes aos dois processos, onde há uma formação mais pronunciada de continuidade entre partículas no processo a plasma, o que significa ter havido maior transporte de matéria. Este maior transporte de massa (difusão ativada) que ocorre no processo a plasma, pode ser atribuído ao seu mecanismo de aquecimento.

Na sinterização em fornos elétricos, os componentes são aquecidos apenas por transmissão do calor; já no processo a plasma o aquecimento resulta do bombardeio direto de íons e neutrons rápidos. Neste processo, pode-se assumir que somente parte da energia dos íons e neutrons rápidos que bombardeiam a superfície da amostra é utilizada para aquece-la; a energia restante seria absorvida pelos mecanismos de transporte responsáveis pelo aumento de difusão de material. Por exemplo, o bombardeio sobre a amostra pode produzir phonons com transferência de momento que se propagam ao longo do material, principalmente próximo a região superficial. Uma análise mais detalhada dos resultados da tabela 7.3 mostram uma maior densidade em pontos próximos a superfície, dando indícios da possibilidade de tal mecanismo de ativação. Evidentemente, estudos adicionais são necessários para elucidar estes fenômenos, correlacionando os mecanismos de transporte de massa com a energia de íons e neutrons rápidos que aquecem a amostra através de bombardeamento.

Com o intuito de verificar se realmente ocorre maior densificação na região superficial quando da sinterização por plasma, fez-se novos experimentos utilizando um pó mais fino, portanto, com maior sinterabilidade, esperando que com este pó o fenômeno se acentuasse. As amostras para realizar este estudo complementar, foram produzidas com uma fração do mesmo pó (Fe HD 177), com tamanho de partícula menor do que 40 μm , separada por peneiramento. Com esta fração de pó foram produzidas amostras com as seguintes dimensões nominais: diâmetro de 10 mm, altura de 10 mm. Para sua compactação, utilizou-se uma matriz uniaxial cilíndrica de laboratório e pressão de compactação de 600 MPa.

Resultados com fração menor que 40 μm

Os resultados do estudo adicional com a fração do pó de ferro menor que 40 μm , estão apresentados nas Figuras 7.9, 7.10 e 7.11. Na Figura 7.9, pode-se observar (ver

seta indicativa), uma camada com espessura média de 70 μm , totalmente densa, junto a superfície. Esta micrografia representa os resultados obtidos nos lotes de amostras sinterizadas no ciclo de 20 minutos por 1120 $^{\circ}\text{C}$, em uma descarga luminescente anormal com pressão de 15 Torr, em atmosfera de Argônio puro e tensão de 310 V. Este fenômeno, densificação superficial, não foi observado na área da base das amostras (Figura 7.10) a qual estava em contato com o suporte / cátodo e que, portanto, não sofreu bombardeamento direto da descarga.

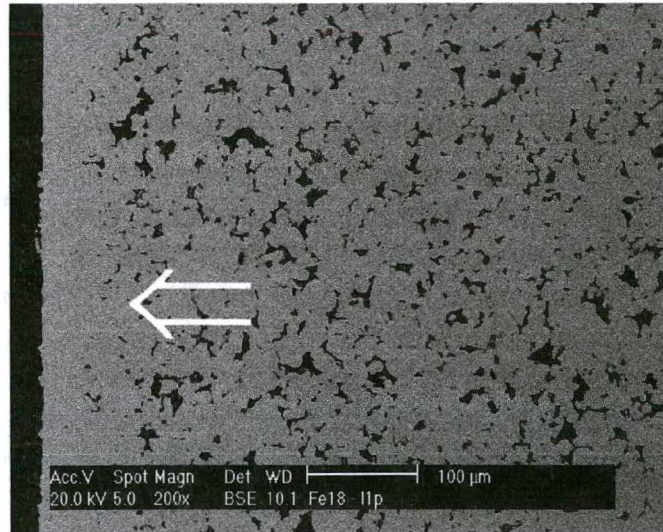


Figura 7.9 – Microestrutura da região lateral de uma amostra de ferro puro sinterizado em plasma com descarga de Ar puro e rota de 1120 $^{\circ}\text{C}$ por 20 min. MEV 200 X.

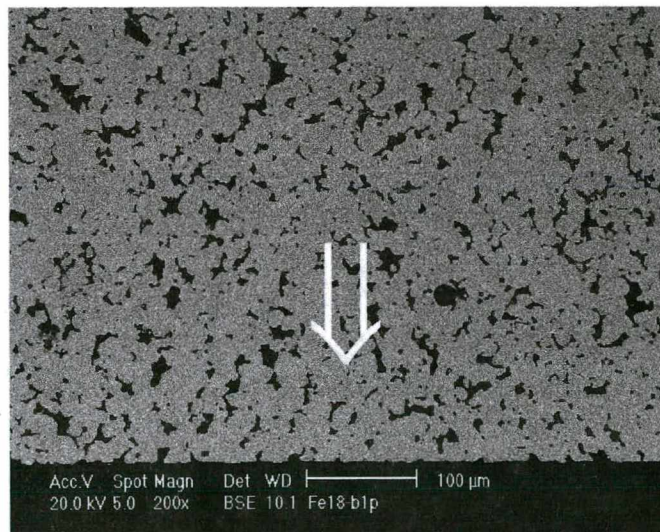


Figura 7.10 – Microestrutura da região da base de uma amostra de ferro puro sinterizado em plasma com descarga de Ar puro e rota de 1120 $^{\circ}\text{C}$ por 20 min. MEV 200 X.

A micrografia da figura 7.11 apresenta os resultados obtidos no lote de amostras sinterizadas no ciclo de 20 minutos por 1120 °C, em atmosfera com mistura gasosa de 80% Ar + 20% H₂, mostrando uma camada superficial densa de apenas de 50 μm (ver seta indicativa).

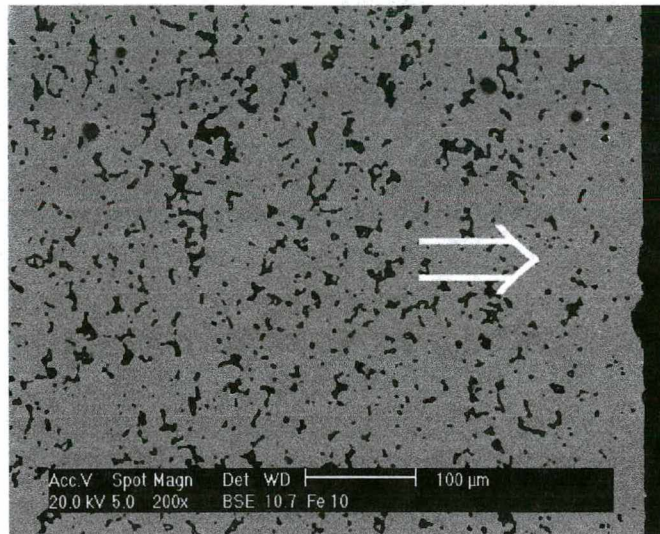


Figura 7.11 – Microestrutura da região lateral de uma amostra de ferro puro sinterizado em plasma com descarga de 80% Ar + 20% H₂ e rota de 1120 °C por 20 min. MEV 200 X.

A camada densificada produzida na sinterização por plasma, pode ser explicada, também, pelo arrancamento (sputtering) de átomos de Fe, resultante do bombardeio da amostra pelos íons e átomos rápidos. Como a descarga é operada a uma pressão de trabalho de 15 Torr (2000 Pa) e tensão de 310 V, a maioria dos átomos de Fe arrancados são redepositados (back-scattering) na própria superfície da amostra. Desta forma, o mecanismo de transporte por evaporação e recondensação, que se desenvolve durante o processo de sinterização convencional, tem no processo a plasma seu efeito reforçado pelo fenômeno do “sputtering” combinado com o “back-scattering” que resulta numa significativa elevação da densidade junto a superfície.

Ainda, comparando-se as camadas densificadas das Figuras 7.9 e 7.11, verifica-se que aquela sinterizada com uma descarga de Ar puro apresenta uma espessura média de 70 μm contra os 50 μm médios na espessura das amostras processadas em uma mistura de hidrogênio+argônio. Tanto para a descarga com a atmosfera de argônio puro ou na mistura

hidrogênio + argônio, foram mantidos os mesmos parâmetros de pressão e voltagem, 15 Torr e 310 V, respectivamente. A explicação está na espessura da bainha catódica que é função do tipo de atmosfera utilizada na descarga [42]. Assim, as colisões entre íons e átomos dentro da bainha catódica resultam num menor número para a descarga de argônio puro em relação aquela da mistura gasosa hidrogênio + argônio. Por conseguinte, a energia cinética dos íons e átomos rápidos é mais elevada para a descarga de argônio puro, em relação a descarga da mistura. Este acréscimo da energia provoca um maior impacto das partículas com a superfície da amostra, elevando a taxa de átomos de Fe arrancados e redepositados, o que aumenta a taxa de transporte de matéria e, conseqüentemente, a densificação superficial.

7.4 Estudo da Liga AISI 316L – Aço Inoxidável Austenítico

7.4.1 INTRODUÇÃO

Neste estudo, foi verificada a eficiência do processo sinterização por plasma, utilizando como material o aço inoxidável. Utilizou-se diferentes ciclos de tempo e temperatura para a sinterização por plasma, analisando a sua influência na densidade final, no tamanho de grão, no livre caminho médio entre poros e no fator de forma dos poros das amostras sinterizadas.

Aços inoxidáveis ferríticos, austeníticos e martensíticos, que tradicionalmente são processados por fundição convencional, podem também ser produzidos através da técnica de metalurgia do pó [43]. Entre várias aplicações, a metalurgia do pó é usado na produção de filtros de aço inoxidável capaz de resistir ambientes corrosivos severos e na produção de componentes para aplicações médico / odontológicas, estes últimos produzidos por injeção de pós.. A estabilidade do óxido de cromo que se apresenta na forma de filme na superfície das partículas, atua como uma barreira para a difusão entre as partículas, diminuindo a cinética de formação e crescimento de contatos de continuidade de matéria entre estas. Por conseguinte, altas temperaturas de sinterização, onde os óxidos são menos estáveis, bem como atmosferas de sinterização com baixos pontos de orvalho, são requeridos para a sinterização do aço inoxidável. Além disso, evitar a oxidação do aço inoxidável durante a sinterização é fundamental, pois a oxidação seletiva do cromo causa a diminuição da quantidade deste presente em solução sólida, reduzindo a resistência à corrosão do material. Para o cromo puro, por exemplo, o ponto de orvalho da atmosfera de sinterização deve ser inferior a $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ para evitar a oxidação na temperatura de patamar, próximo de 1260°C [44]. Como no aço inoxidável o Cr está em solução na matriz Fe, sua atividade é, conseqüentemente, menor que um. Portanto, para a sinterização de pós pré ligados de aço inoxidável, o ponto de orvalho pode ser mais alto, em torno de $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$. Além de fornos contínuos, para sinterizar componentes de aço inoxidável são usados fornos de alto vácuo reduzindo ao máximo a pressão parcial de oxigênio. Na sinterização por plasma, como a descarga é mantida a uma pressão relativamente baixa, com uma mistura gasosa de alta pureza em fluxo, pode-se manter uma atmosfera com elevada pureza durante o processo.

7.4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Produção das Amostras

Após compactadas, com uma pressão de 600 MPa em matriz cilíndrica de duplo efeito, as amostras foram pesadas e medidas individualmente, com imprecisões na faixa de 0,5% , visando determinar a densidade e acompanhar a perda de massa na sinterização. A Tabela 7.4, apresenta os resultados obtidos das medidas a verdes onde: ρ_v , m_v , d_v e h_v que são, respectivamente, a densidade, massa, diâmetro e altura das amostras. A porcentagem da densidade teórica ($\% \rho_{th}$) foi calculado considerando a densidade da liga como sendo $8,0 \times 10^3$ kg/m³. No geral, foram obtidos baixos valores de densidade a verde, em consequência do pequeno tamanho de partícula do pó empregado.

Tabela 7.4 – Resultados médios com imprecisão de 5% nas medidas dos parâmetros a verde das amostras compactadas.

Amostra No.	Parâmetros				
	m_v (g)	d_v (mm)	h_v (mm)	ρ_v (g/cm ³)	% ρ_{th}
02inox/14	4.46	9.98	9.35	6.09	76
04inox/10	4.48	9.98	9.93	6.14	77
06inox/12	4.44	9.98	9.32	6.07	76
07inox/15	4.44	9.98	9.33	6.08	76
08inox/16	4.44	9.98	9.33	6.08	76
09inox/17	4.47	9.98	9.42	6.07	76

Sinterização por plasma

Utilizou-se uma mistura gasosa dos gases Ar + H₂ , para elevar a ionização da composição [42]. Conforme estudos anteriormente realizados [41], utilizou-se alguns ciclos com a máxima oferta de H_α (hidrogênio atômico), para facilitar a redução das películas de óxidos presentes nas partículas de pó das amostras compactadas.

Após a etapa de limpeza e desoxidação, obtida na descarga luminescente mantida a 920°C durante uma hora, verificou-se a influência de redução de óxido por hidrogênio molecular e sua dissociação atômica. Completada a primeira etapa do processo, considerada fase de limpeza/desoxidação, iniciou-se a sinterização propriamente dita. Os seis ciclos de sinterização foram executados com mistura gasosa de proporções variadas, composta dos gases argônio (99.999% puro) e hidrogênio (99.998% puro). A mistura desejada foi ajustada através de dois controladores de fluxo (mass flow), com 500 cm³ de fundo de escala. O fluxo total da mistura gasosa foi fixado em 4 cm³/s para manter uma descarga com atmosfera limpa. A pressão dos ciclos de trabalho oscilou entre 1 e 15 Torr, sendo medida e monitorada com um manômetro capacitivo e regulada através de válvulas manuais. Da mesma forma, as temperaturas e tempos oscilaram de 1050 a 1320 °C e de 60 a 150 minutos, respectivamente.

7.4.3 RESULTADOS

A Tabela 7.5 apresenta os resultados das medidas de densidade obtidas nas amostras sinterizadas por plasma, onde $\Delta(\%)$ representa o aumento percentual da densidade alcançada na sinterização. As Figuras 7.12 a 7.17, apresentam micrografias da microestrutura resultante nos diversos ciclos de sinterização executados. Ainda, é verificada a evolução nos níveis de porosidade como uma função dos tempos e temperaturas de cada ciclo de trabalho. Para medir o livre caminho médio entre os poros, uma das grandezas que define o grau de sinterização alcançado, utilizou-se a técnica da análise de imagens; os resultados são apresentados na Figura 7.18.

Table 7.5 – Resultados médios com imprecisão de 5% nas medidas da densidade final como uma função que resulta do ciclo de sinterização por plasma.

Amostra No.	Ciclo de Sinterização		Parâmetros de Densificação		
	Tempo (t = min)	Temperatura (T = °C)	Densidade (g/cm ³)	Δ (%)	% ρ_{th}
02inox/14	60	1050	7.39	21.4	93
04inox/10	60	1150	7.43	21.0	93
06inox/12	60	1270	7.48	23.2	94
07inox/15	150	1270	7.64	25.7	96
08inox/16*	150	1270	7.72	26.8	97
09inox/17*	150	1320	7.85	29.3	98

* Descarga de limpeza/redução a 920 °C.

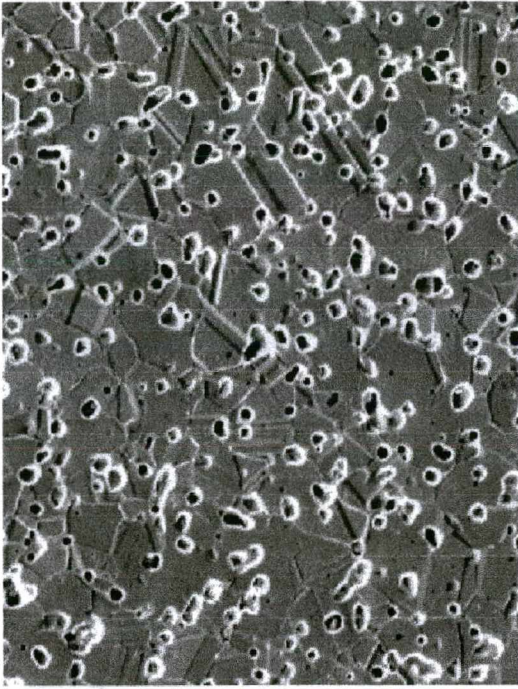


Figura 7.12 - Amostra 02inox/14, sinterizada por plasma em 1050 °C por 60 min. MEV 400X.

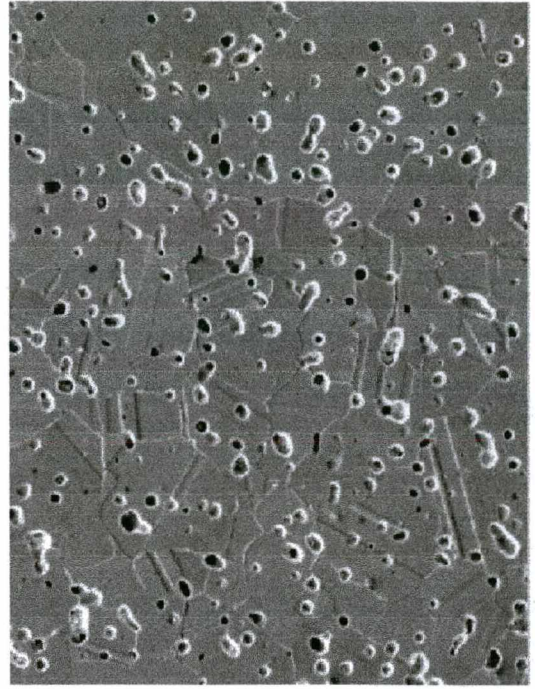


Figura 7.13 - Amostra 04inox/10, sinterizada por plasma em 1150 °C por 60 min. MEV 400X.

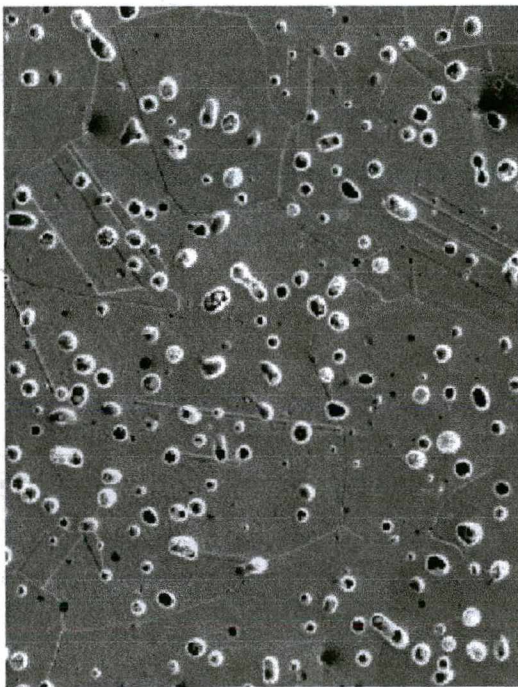


Figura 7.14 - Amostra 06inox/12, sinterizada por plasma em 1270 °C por 60 min. MEV 400X.

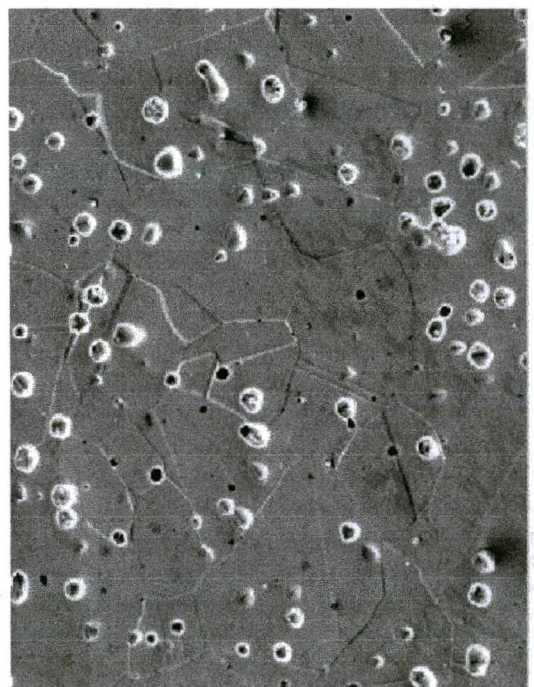


Figura 7.15 - Amostra 07inox/15, sinterizada por plasma em 1270 °C por 150 min. MEV 400X.

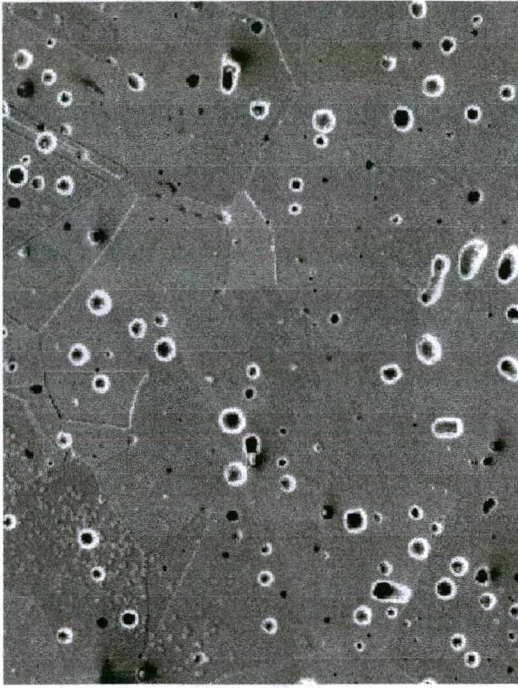


Figura 7.16 - Amostra 08inox/16*, sinterizada por plasma em 1270 °C por 150 min. MEV 400X.
*(Etapa de redução em 920 C por 60 min.)

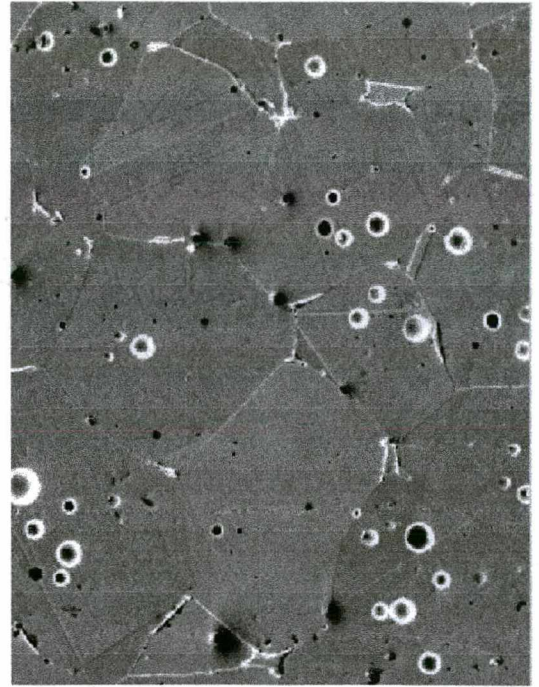


Figura 7.17 - Amostra 09inox/17*, sinterizada por plasma em 1320 °C por 150 min. MEV 400X.
*(Etapa de redução em 920 C por 60 min.)

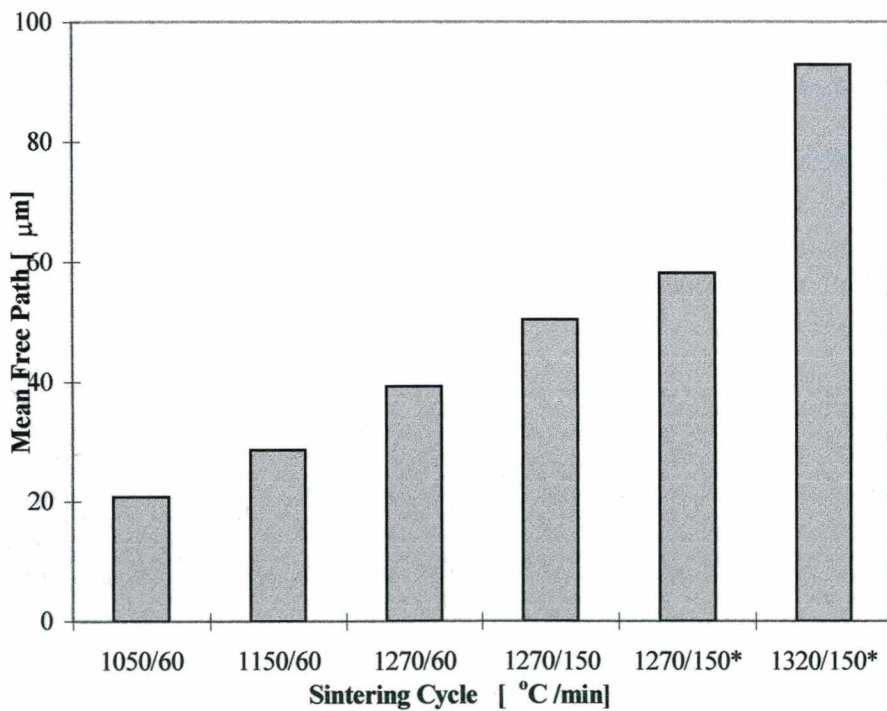


Figure 7.18 – Evolução do livre caminho médio entre os poros como função do ciclo de sinterização.

O crescimento da densidade descrito na Tabela 7.5 e a evolução microestrutural das Figuras 7.12 a 7.17, são resultantes dos distintos ciclos de sinterização utilizados. O aumento da temperatura e do tempo no ciclo de sinterização resultou em uma maior densidade final das amostras. A etapa de limpeza/redução realizada a 920°C nas amostras 16 e 17, elevou ainda mais a densidade final. Para a amostra 17 que foi sinterizada em 1320°C, com etapa de limpeza/redução, obteve-se uma densidade final de 98% da teórica. Entretanto, o aumento da densidade foi acompanhado de acentuado crescimento do tamanho de grão, conforme mostrado na Figura 7.19. Além disso, ocorreu pronunciado coalescimento dos poros, medido pelo correspondente aumento do livre caminho médio, conforme pode ser observado na Figura 7.18.

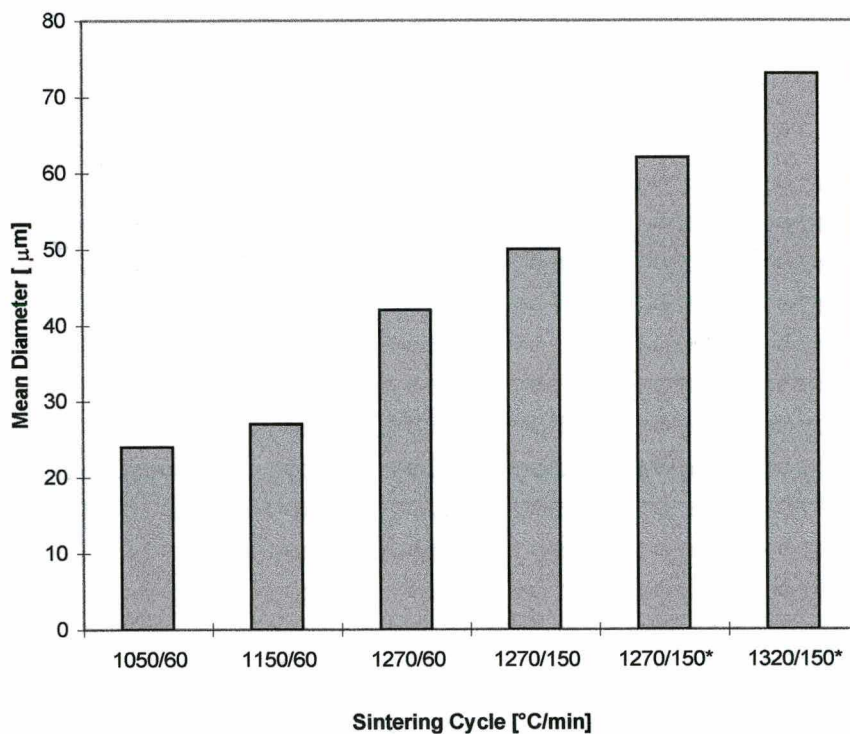


Figura 7.19 – Medida do tamanho de grão como função do ciclo temperatura/tempo de sinterização.

7.5 Estudo do Titânio Puro

7.5.1 INTRODUÇÃO

O titânio é um material classificado como de difícil sinterização. Dentre as diversas aplicações importantes de uso deste material, pode-se enumerar sua utilização em próteses ortopédico/estruturais na área médica, bem como componentes odontológicos. No presente item apresenta-se os resultados preliminares sobre a sinterização de titânio por plasma. Avalia-se a sinterabilidade por plasma deste material, em uma mistura gasosa argônio + hidrogênio. Foram executados ciclos de sinterização, com diferentes tempos de processamento, a uma temperatura de 1200°C. A densificação média resultante variou entre 92 e 94% em relação a densidade teórica. Próximo a superfície, observou-se uma densificação adicional, com porosidade inferior a 2%.

7.5.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Preparação das amostras

As amostras foram confeccionadas em pó de titânio com pureza de 99,5 %, nas dimensões nominais de diâmetro = 9,50 mm e altura = 10 mm. Para a compactação das mesmas, utilizou-se uma matriz cilíndrica de duplo efeito com pressão de 600 MPa. Não foi utilizado nenhum tipo de lubrificante, com o objetivo de não introduzir qualquer elemento residual.

Sinterização por plasma

Foram realizados três ciclos de sinterização por plasma com as amostras de titânio. Cada rota foi executada combinando os diferentes tempos de 10, 30 e 60 minutos, com a manutenção do mesmo patamar de temperatura em 1200 °C, conforme mostrado na Figura 7.20. Após sinterizadas, as amostras foram resfriadas em fluxo de argônio puro.

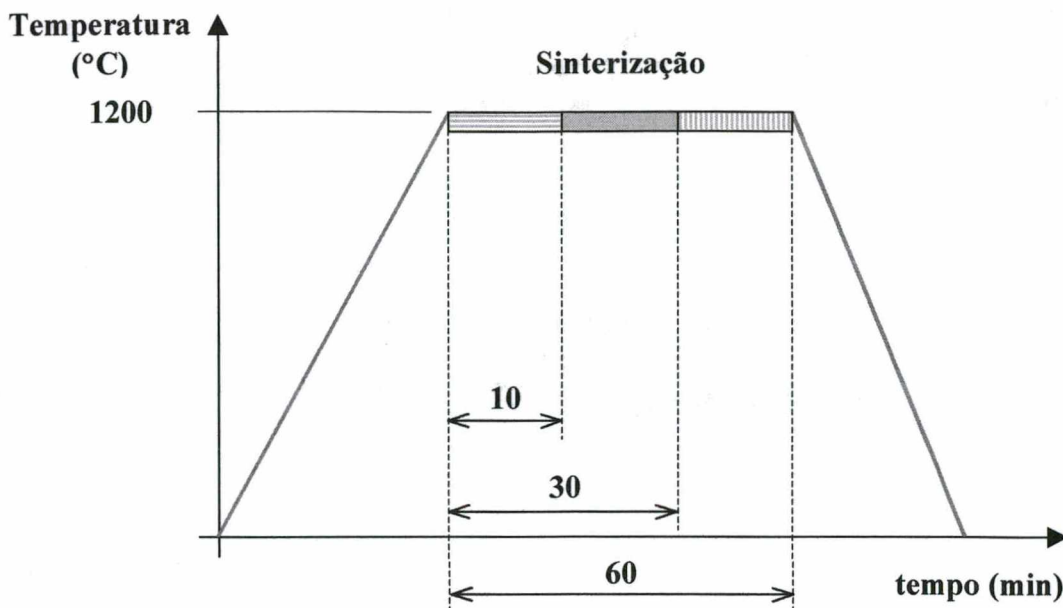


Figura 7.20 – Ciclo utilizado para a sinterização por plasma de titânio: tempos de 10, 30 e 60 minutos e temperatura de 1200 °C.

7.5.3 RESULTADOS OBTIDOS

A tabela 7.6 apresenta as características dimensionais e a densidade a verde das amostras após compactação.

Tabela 7.6 – Resultados médios com imprecisão de 5% nas medidas das características a verde das amostras de titânio compactado.

Amostra	Propriedades a verde com pressão de compactação de 600 MPa.			
	m_v (g)	d_v (mm)	h_v (mm)	ρ_v (g/cm ³)
Ti- 03	2,48	9,52	9,40	3,71
Ti- 04	2,50	9,52	9,50	3,70
Ti- 05	2,58	9,52	10,07	3,60

A Tabela 7.7 apresenta a evolução da densidade que resultou em cada amostra de titânio sinterizada por plasma.

Tabela 7.7 - Resultados médios com imprecisão de 5% nas medidas da evolução da densidade do titânio, obtidas pela variação volumétrica entre as amostras a verde e sinterizadas por plasma.

Amostra	Ciclos de Sinterização		Propriedades Obtidas	
	Tempo (t = min)	Temperatura (T = °C)	Densidade ρ_s (g/cm ³)	% D.T. ρ_v / ρ_t
Ti-03	10	1200	4,10	91
Ti-04	30	1200	4,02	89
Ti-05	60	1200	4,01	89

As Figuras 7.21, 7.22 e 7.23, apresentam as microestruturas das seções transversais das amostras, onde foram feitas as medidas para o estudo da distribuição da porosidade e densificação superficial. A Figura 7.24, apresenta os perfis de porosidade junto a superfície das amostras Ti-03, Ti-04 e Ti-05 que foram medidos até a profundidade de 100 μm .

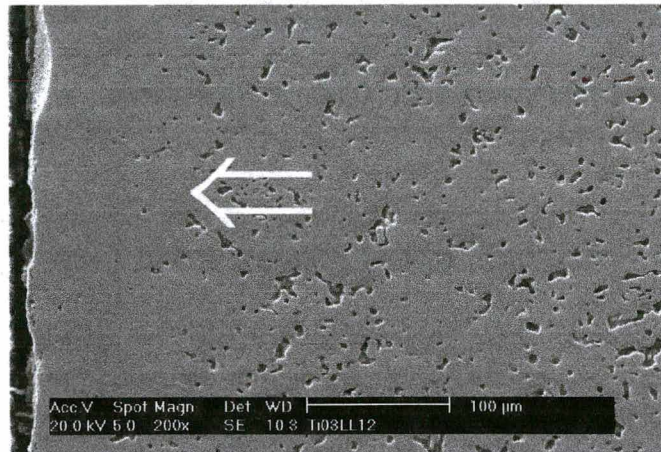


Figura 7.21 - Amostra de titânio Ti-03, sinterizado por plasma no ciclo de 1200 °C por 10 minutos - MEV 200X.

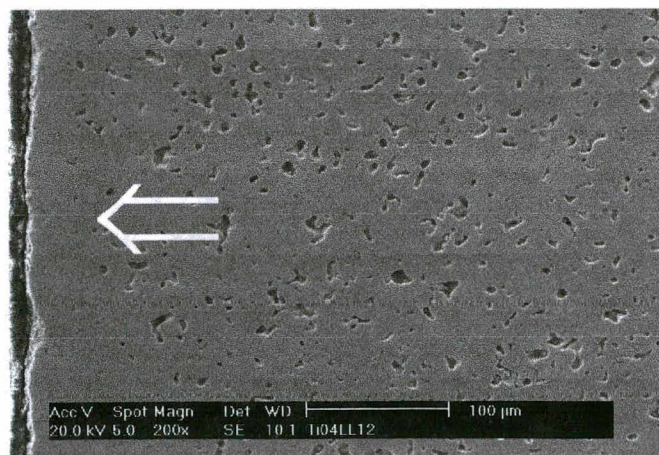


Figura 7.22 - Amostra de titânio Ti-04, sinterizado por plasma no ciclo de 1200 °C por 30 minutos - MEV 200X.

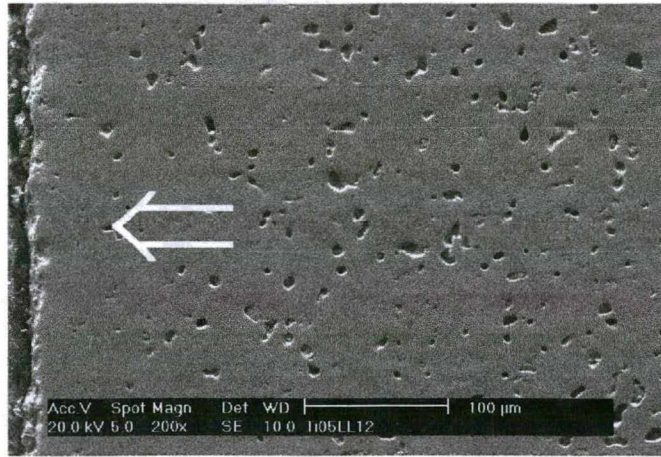


Figura 7.23 - Amostra de titânio Ti-05, sinterizado por plasma no ciclo de 1200 °C por 60 minutos - MEV 200X.

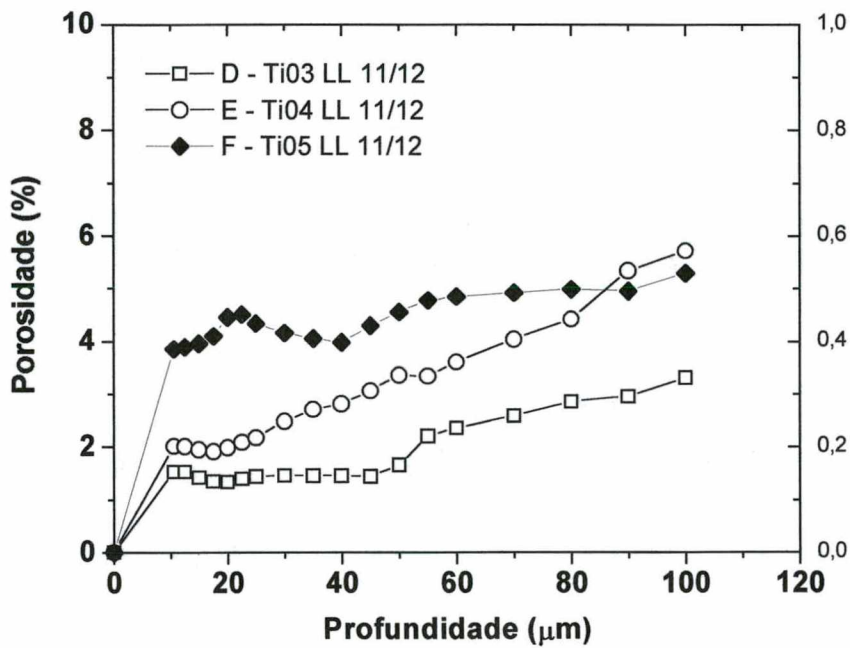


Figura 7.24 - Perfil de porosidade das amostras Ti-03, Ti-04 e Ti-05. As medidas foram realizadas a partir da superfície até a profundidade de 100 μm.

Com base nos resultados apresentados nas Tabelas 7.6 e 7.7, (propriedades a verde e sinterizadas, respectivamente), pode-se verificar que a porosidade remanescente está na faixa de 10 %, independente do tempo de processamento.

Observando-se as Figuras 7.21, 7.22 e 7.23, pode-se visualizar que o tempo de processamento, apesar de ter pouca influência na evolução da densificação final, foi significativo no aumento do arredondamento dos poros, indicando uma maior sinterabilidade no ciclo mais longo.

A Figura 7.24, apresenta os perfis de porosidade das amostras de titânio sinterizado em plasma. Estes perfis mostram a evolução da densificação ao longo de 100 μm . Nesta camada a porosidade diminui de 4% a uma profundidade de 10 μm para 0 junto a superfície.

Capítulo 8

CONCLUSÕES

Por questões didáticas, as conclusões e sugestões serão apresentadas em dois blocos. O primeiro bloco fará as considerações chamadas tecnológicas que resultaram do desenvolvimento do reator, seu funcionamento e as técnicas de medidas utilizadas para o monitoramento, operação e controle do plasma. No segundo bloco, serão apresentadas as conclusões que resultaram durante os processamentos dos diversos materiais metálicos estudados. Faz-se também, algumas sugestões consideradas pertinentes para serem estudadas.

8.1 Conclusões do Desenvolvimento do Projeto do Reator de Plasma, Construção, Validação, Calibração, Especificações e Recomendações

8.1.1 Reator; mesmo sendo um reator de laboratório, constatou-se que é possível ter um plasma operando durante períodos de até 6 horas em patamar de 1300 °C, com temperatura externa de carcaça abaixo dos 100 °C.

8.1.2 Temperatura; as medidas de temperatura realizadas com sensores do tipo termopar embainhado, durante a operação das descargas se mostraram repetitivas. Deve-se ter atenção quanto ao acoplamento mínimo do sensor com o respectivo suporte das amostras. Seria conveniente a utilização de sensores do tipo pirômetros óticos, sem contato físico com o sistema.

8.1.3 Robustez Térmica e Dielétrica: os materiais cerâmicos utilizados junto as fronteiras com temperaturas de até 1390 °C e tensões de até - 600 Volts, foram o quartzo de alta pureza, vidro borosilicato (pyrex) e cerâmica de alta alumina com elevada condutividade

térmica mostraram-se adequados. Os anteparos térmicos, construídos de chapas metálicas, são uma opção técnico/econômica adequada, resultando em baixas temperaturas na carcaça, preservando a integridade dos elementos de vedação.

8.1.4 **Cátodo/suporte:** Estes elementos sofrem fadiga térmica e desgaste provocado por arrancamento (sputtering) da descarga. É conveniente que o material do cátodo/suporte seja o mesmo do material que vai ser sinterizado por plasma.

8.1.5 **Mistura gasosa:** o distribuidor da mistura gasosa deve ser localizado em posição longe do duto de sucção da saída para a bomba de vácuo. A montagem deve ser na seguinte ordem espacial: difusor de gases, suporte com amostras e bomba de vácuo. Com isso, os gases, mesmo em fluxo turbulento passam através do sistema suporte de amostras, proporcionando a constante renovação da atmosfera do plasma.

8.1.6 **Fator de Escala:** mesmo com os resultados de laboratório considerados satisfatórios, apontando para reduções do tempo de processamento e consumo de energia na ordem de 1/4, se comparados com o processo industrial, é recomendável a construção de um reator em escala piloto.

8.1.7 **Flexibilização do tamanho de lote:** devido ao princípio de funcionamento da descarga luminescente anormal, o consumo de energia está vinculado diretamente com a área total do material a ser processado. Isto ocorre devido ao recobrimento do suporte e das amostras pelo plasma, totalizando numa dada densidade de corrente que é função da temperatura a ser atingida.

8.2 Conclusões Qualitativas dos Materiais Sinterizados por Plasma

8.2.1 Ferro e Ni puros

1 A simples comparação dos níveis de porosidade, observados nas micrografias das séries Ni e Fe puros sugerem que, em ciclos térmicos com iguais condições de tempo e temperatura, consegue-se, na sinterização por plasma, resultados melhores ou no mínimo equivalentes, aos obtidas na sinterização convencional. Os resultados da análise quantitativa da porosidade, indicam maior evolução na sinterização em plasma em relação ao coalescimento e arredondamento dos poros, o que implica necessariamente em maior transporte de matéria.

2 Na sinterização por plasma ocorre eliminação total da porosidade na camada superficial. A profundidade desta camada é da ordem do tamanho de partícula do pó utilizado. Este fato representa relevância tecnológica, sobretudo, se considerado dentro da ótica da engenharia de tratamentos superficiais e resistência à corrosão, uma vez que impede o acesso dos agentes agressores ao interior do material.

3 A sinterização por plasma, utilizando uma descarga em regime anormal, tem-se revelado como uma tecnologia em potencial para a aplicação industrial. O conjunto de parâmetros considerados ótimos para operar a descarga, foi obtido com uma pressão de 15 Torr (2000 Pa) em atmosfera com mistura de 80% Ar + 20% H₂. Nestas condições, tem-se o controle através do ajuste de voltagem sobre os diversos patamares de temperatura que compõem o processo. A facilidade de operar a descarga com pequeno fluxo de gás que pode ser de alta pureza, resulta em ambiente de processamento com atmosfera, também, de elevada pureza combinada com custo reduzido. Desta forma, o reator de plasma se apresenta como uma alternativa para processar os materiais considerados de difícil sinterização

8.2.2 Estudo da Liga AISI 316L – Aço Inoxidável

1 Uma avaliação de microestrutura das amostras sinterizadas por plasma demonstram que este processo se apresenta como uma alternativa tecnicamente eficiente para a sinterização do aço inoxidável AISI 316L. Obteve-se no plasma, densidades mais elevadas que nos métodos convencionais de sinterização, empregando-se condições semelhantes de temperatura e tempo. A facilidade de operar a descarga com pequeno fluxo de gás que pode ser de alta pureza, resulta em ambiente de processamento com atmosfera, também, de elevada pureza combinada com custo reduzido. Desta forma, o reator de plasma se apresenta como uma alternativa para processar os materiais considerados de difícil sinterização. Além disso, como o componente é aquecido diretamente pelo bombardeio de íons e nêutrons rápidos, o processo por plasma apresenta um alto rendimento térmico. A elevada reatividade do hidrogênio atômico gerado na atmosfera do plasma, resulta numa alternativa interessante para reduzir os óxidos metálicos de elevada estabilidade, como os óxidos de cromo presentes nas superfícies das partículas de pó do compactado.

8.2.3 Estudo do Titânio Puro

1 Os resultados demonstram uma excelente sinterização do titânio, em 1200 °C, no processo plasma. Tempos maiores do que 10 minutos de sinterização não aumentam a densificação das amostras; no entanto, causam um acentuado coalescimento e arredondamento dos poros. Os níveis de densidade alcançados, bem como o acentuado coalescimento e arredondamento dos poros indicam que ocorreu intenso transporte de massa na sinterização; isto implica na presença de uma atmosfera muito pura, capaz de reduzir as películas de óxido presentes na superfície das partículas do pó de titânio.

2 Finalmente, é necessário destacar que o processo de sinterização por plasma ainda encontra-se em desenvolvimento. Entretanto, os resultados obtidos e apresentados neste estudo com titânio, caracterizado como sendo um material de difícil sinterização, são indicativos positivos do potencial da aplicação tecnológica de plasma para a sinterização de materiais metálicos.

Sugestões

Mais experiências deverão ser realizadas para elucidar o entendimento dos efeitos do uso da reatividade do hidrogênio gerado no plasma na redução de óxidos.

Estudos sistemáticos que variem a temperatura de sinterização e tempo, para correlacionar propriedades das amostras e parâmetros de plasma, deverão ser executados com monitoramento e registro em tempo real dos fenômenos, através de técnicas como: espectroscopia óptica com múltiplos canais e espectrometria de massa de largo espectro.

Desenvolver ciclos sequenciados, ou seja, sinterizar materiais de interesse tecnológico e na seqüência, aplicar tratamentos superficiais, como por exemplo, a nitretação.

Bibliografia

- [1] ZAPATA, W. C., "Estado Atual da Metalurgia do Pó". ABM – Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, vol. 43 (361): p 880-890, 1987.
- [2] OLIVEIRA, V. M.; AGUIAR, M. R.; NUNES, C. A.; CARAN, R. "Obtenção da Liga Ti-6Al-7Nb para Aplicações em próteses Ortopédicas", Cinquentenário da ABM - 50^o CONGRESSO ANUAL, 01 a 04 de agosto de 1995, Água de São Pedro - SP, vol. 6, pp. 173-188.
- [3] RISTOW, W. Jr.; "O Processo de Moldagem por Injeção de Pós Metálicos", 11^o CBECIMAT - Águas de S. Pedro - 11 a 14 de Dezembro de 1994.
- [4] ZAPF, G.; HOFFMAN, G.; DALAL, K.; Effect of additional alloying elements on the properties of sintered manganese steels. Powder Metallurgy, vol. 18 (35): 214-236, 1975.
- [5] KLEIN, A., N.; KLAUSMANN, R.; OBERACKER, R.; THÜMMLER, F.; Relevance of liquid phases in sintering of high-strength PM-steels. Proc. Powder Metallurgy Group Meeting, Harrogate, October 1984.
- [6] LENEL, F., V.; Powder Metallurgy - Principles and Applications, Princeton, New Jersey, Metal Powder Industries Federation, 1980.
- [7] THÜMMLER, F.; OBERACKER, R.; "An Introduction to Powder Metallurgy". The Institute of Materials, Series on Powder Metallurgy, Great Britain, 1993.
- [8] KLEIN, A., N.; OBERACKER, R.; THÜMMLER, F.; High strength Si-Mn-alloyed sintered steels - microstructure and mechanical properties, Powder Metallurgy International, 17 (1): 13-16, 1987.
- [9] KANG, S., J., L.; Elimination of pores during liquid phase sintering of Mo-Ni, Powder Metallurgy, 27(2): 97-100, 1984.
- [10] HUPPMANN, W., J.; Sintering to high density, The International Journal of Powder Metallurgy & Powder Technology, 21(3): 183-191, 1985.
- [11] GERMAN, R., M.; Phase Diagrams in Liquid Phase Sintering Treatments, Journal of Metals, pp 26-29, 1986.
- [12] KAYSSER, W., A.; PETZOW, G.; Present State of Liquid Sintering, Powder Metallurgy, 28(3): 166-168, 1985.
- [13] LALL, C.; Fundamentals of High Temperature Sintering: Application to Stainless Steels and Soft Magnetic Alloys. The International Journal of Powder Metallurgy - Vol. 27, No. 4, pp 315-329, 1991.

- [14] SANDEROW, H., I.; "High Temperature Sintering", New Perspectives in Powder Metallurgy, Vol. 9, 1990, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ.
- [15] SPALVINS, T.; "Plasma Surface Coating/Modification Processes: An Emerging Technology". Proceedings of an Inter. Conf. on Ion Nitriding. ASM International. 15-17 Sept. (1986) 1-8.
- [16] SHOHET, J. L.; "Plasma - Aided Manufacturing", IEEE - Transactions on Plasma Science, Vol. 19, No. 5, October, 1991, 725-733.
- [17] MALISKA, A. M.; Klein, A. N.; Souza, A. R.; "Nitretação por Plasma de Aços Sinterizados Contendo Mn, Si, e Ni". Proc. XII COBEM (1993) 1723-1726.
- [18] MALISKA, A. M.; Klein, A. N.; Souza, A. R.; "Microestructural Characterization of Nitriding Surface of Sintered Steels Containing Si. Surface of Coating Technology" (1993).
- [19] EDENHOFER, B.; Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding, Heat Treatment of Metals, p 23-28, 1974.1.
- [20] CHAPMAN, B. N.; "Glow Discharge Process: Sputtering and Plasma Etching". New York, John Wiley & Sons, 1980.
- [21] NASSER, E.; Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics. New York, John Wiley & Sons, 1971.]
- [22] VOSES, J. L.; AND KERN, W.; Thin Film Processes, Academic Press, 1978.
- [23] LAWALL, I. T.; MUZART, J. L. R.; KUHN-ARROYO, I.; SOUZA, A. R.; Macroscopic Characteristics of Plasma-Nitrided AISI 4340 Steel, Journal of Materials Science, 28, 1993, 5036-5039.
- [24] LAWALL, I. T.; Nitretação Por Plasma do Aço ABNT 4340, Dissertação de Mestrado, UFSC/CTC/PGEM/EMC/LABMAT, Florianópolis 1991.
- [25] RICARD, A., et al; "Nitrogen Atoms in Ar-N₂ Flowing Microwave Discharges for Steel Surface Nitriding, Materials Science and Engineering, Vol. 139, p. 9-14, 1991.
- [26] SICKINGER, A.; MUEHLBERGER, E.; "Advanced Low Pressure Plasma Application in Powder Metallurgy", Paper presented at the conference, Powder Metallurgy Key to Advanced Materials Technology, July 30 - August 1, 1990 in Vancouver, British Columbia, Canada.
- [27] DEARNLEY, P., A.; ROBERTS, K., A.; "Titanium matrix composites via vacuum plasma spraying - Part 2: Plasma Instability and Mechanisms of Co-Spray Deposition", Powder Metallurgy, Vol. 34 No. 2, 1991, 112-118.

- [28] GROZA, J.; RISBUD, S. H.; YAMAZAKI, K.; "Plasma Activated Sintering of Additive Free AlN Powders to Near Theoretical Density in 5 Minutes", *Journal of Material Research*, vol. 7, no. 10, 1992, 2643-2645.
- [29] GROZA, J.; "Consolidation of Atomized NiAl Powders by Plasma Activated Sintering Process", *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 30, pp. 47-52, 1994, USA.
- [30] MISHRA, R. S.; MUKHERJEE, A. K.; "Effects of Additives Plasma Activated Sintering of Nanocrystalline Alumina", *Journal of Material Research*, vol. 7, no. 10, 1992, 2643-2645.
- [31] HENSLEY, J. JR.; RISBUD, S. H.; GROZA, J.; YAMAZAKI, K.; "Plasma-Activated Sintering (PAS) of Aluminum Nitride", *International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials 1995*, USA.
- [32] TRACY, M. J.; GROZA, J. R.; "Nanophase Structure in Nb Rich - Nb₃Al Alloy by Mechanical Alloying", *Nanostructured Materials*, vol. 1, no. 5, (1992) 369-378.
- [33] BATISTA, V. J.; SILVA, J. E.; KLEIN, A. N.; MUZAR, J. L.; "Sinterização por Plasma - Resultados Preliminares", *Cinquentenário da ABM - 50^o CONGRESSO ANUAL* vol. 5, pp. 311-318, de 01 a 04 de ago/1995, Águas de São Pedro - SP.
- [34] BAKER, H. D.; et al. "Temperature Measurement in Engineering", USA, Omega Press, 1953. v. 1 and v.2.
- [35] ICOTRON. Termopares. Boletim Técnico Informativo ICOTRON. 7 (37), Ago/Set, 1981.
- [36] BACK, N.; *Metodologia de Projeto de Produtos Industriais*, Rio de Janeiro, ED. Guanabara Dois, 1983.
- [37] HAUSER, J. R.; CLAUSING, D.; "The House of Quality", *Harverd Business Review*, May-June, 1988, pp. 63-73.
- [38] PAHL, G.; BEITZ, W.; "Engineering Design a Systematic Approach", *The Design Council*, 1988.
- [39] GERMAN, R. M.; "Powder Metallurgy Science", 2nd ed, *Metal Powder Industries Federation - MPIF*, New Jersey, USA, 1994.
- [40] Pecker-Wimel, C. - "Introduction à La Spectroscopie des Plasmas." Paris – Dunod, 1966.
- [41] Batista, V. J.; Mafra, M.; Cinelli, M. J.; Muzart, J. L. R.; Klein, A. N.; "Sinterização de Fe Puro por Plasma DC de Ar-H₂ em Regime Anormal, Monitorado Através da Espectroscopia de Emissão". XVIII Cbravic – Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, Petrópolis - RJ, de 22 a 24 de julho de 1997.

- [42] A. Von Engel, **"Ionized Gases"**. 1965, Oxford University Press, 2nd Edition, Reprinted by the American Institute of Physics, Woodbury, NY, USA, 1994.
- [43] German, R. M.; Powder Metallurgy Science - 2nd ed, Metal Powder Industries Federation - MPIF, New Jersey, USA, 1994. (Titânio)
- [44] C. Lall, "Fundamentals of high Temperature Sintering: Application to Stainless Steels and Soft Magnetic Alloys", *Int. J. Powder Metall.*, Vol. 27, No. 4, 1991, pp. 315-329.
- [45] V. J. Batista, J. L. R. Muzart, A. N. Klein, & A. R. Souza, *Processo de Sinterização de Materiais Metálicos por Plasma - Pedido de Privilégio de Patente de Invenção depositado no INPI/BR (PI N° 9603488-2)*.
- [46] V. J. Batista, R. Binder, A.N. Klein and J.L.R. Muzart, "A Novel Technique for Steel Sintering Using an Abnormal Glow Discharge", Submitted to *Int. J. Powder Metall.*, 1997. (in press)
- [47] J. L. Marchand, H. Michel, M. Gantois and A. Ricard, "Emission Spectroscopy of N₂-H₂ D.C. Discharge for Metal Surface Nitriding", *Proceedings of an International Conference on Ion Nitriding*, Cleveland, Ohio, USA, 15-17 Sept. 1986, Edited by T. Spalvins, ASM International, 1987, pp. 53-60.
- [48] D. K. Otorbaev, A.J.M. Buuron, M.C.M. van de Sanden, R.F.G. Meulenbroeks and D.C. Schram, "Atomic Hydrogen and Argon Ground State Density Determination in a Recombining Plasma using Visible Light Absorption Spectroscopy", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 27, 1995, pp. 1362-1368.
- [49] S. Bockel, J. Amorin, G. Baravian, A. Ricard and P. Stratil, "A Spectroscopic Study of Active Species in D.C. Discharges in N₂-H₂ and Ar-N₂-H₂ Mixtures", *Plasma Sources Sei. Technol.*, Vol.5, 1996, pp. 567-572.
- [50] Batista, V.J.; Mafra, M.; Muzart, J.L.R.; Klein, A.N.; and Back, N.; **"Plasma Sintering: A Novel Process For Sintering Metallic Components"**. First International Latin-American Conference on Powder Technology - São Paulo, Outubro de 1997.
- [51] JOHNSON, P. K.; "POWDER METALLURGY - Applications Diversifying into New Market. *International Journal Powder Metallurgy*, 28 N° 3 (1992) 233-241.
- [52] THORTON, J. A.; "Recente Development in Sputtering: Magnetron Sputtering" *Metal Finishing*. (1979) April, 45-49 and May, 83-87.
- [53] WHITE, D. G.; "Exploring New POWDER METALLURGY Horizons". *International Journal Powder Metallurgy*., 28 N° 3 (1992) 229-232.

- [54] Mishra,R.S.; Schneider,J.A.; Shackelford,J.F.; Mukherjee,A.K. "Plasma Activated Sintering of Nanocrystalline γ -Al₂O₃," *Nanostructured Material*, 1995, Vol.5, no. 5, p. 525.
- [55] L.A. Mendes, V.J. Batista, J.L.R. Muzart, A.N. Klein e N. Back. **Projeto Conceitual de um Reator Piloto para Processamento de Materiais Metálicos por Plasma**. Trabalho apresentado no XIV Brazilian Congress of Mechanical Engineering, Bauru, SP. December 08-12 (1997). CD-ROM.
- [56] DAWES, C.; "La Conception Des Pièces Dans le Secteur Automobile". *Traitement Thermique*, n. 251, 1991: p 43-58.
- [57] Batista, V.J.; Mafra, M.; J.H. Echude Silva; Muzart, J.L.R.; Klein, A.N.; "Sinterização Pelo Processo Plasma de Aço Inoxidável AISI 316L". Trabalho apresentado no 12^o CBECIMAT, 08-12 de dezembro, Aguas de Lindoia - SP, 1996: p 916-919.
- [58] Batista, V.J.; Mafra, M.; Cinelli, M.J.; Muzart, J.L.R.; Klein, A.N.; "Estudo da Densificação Do Aço Inoxidável 316L Sinterizado Em Reator De Plasma". Trabalho apresentado no XIV COBEM97 - Brazilian Congress of Mechanical Engineering, Bauru, SP. December 08-12 (1997). CD-ROM.
- [59] Ristow, W. Jr.; Batista, V. J.; Cinelli M. J.; Mafra, M.; Neves, J. C. K.; Klein, N. A. & Muzart, J. L. R. "Superficial Densification Studies Of Plasma Sintered Stainless Steel". Trabalho apresentado no PM²TEC⁹⁸ - International Conference On Powder Metallurgy & Particulate Materials, Las Vegas - Nevada - USA, May 31 - June 4, 1998.
- [60] V. J. Batista; M. J. Cinelli; L. A. Mendes; J. C. K. Neves; M. Mafra; S.T. Martins; J. R. L. Muzart; A. N. Klein. "Sinterização de Titânio em um Reator de Plasma: Resultados Preliminares". Trabalho a ser apresentado no 130 CBECIMAT, de 8 a 12 de dezembro de 1998, em Curitiba, PR.
- [61] Matéria Jornalística sobre breve histórico da "Sinterização por Plasma", intitulado Técnica Desenvolvida na UFSC Produz Peças Metálicas mais Baratas, abril de 1988. Site da UFSC / Estação Ciência:
URL – <http://www.unaberta.ufsc.br/estacaociencia/ciencia01.html>
- [62] Fontana, L. C.; "Estudo da Deposição de Filmes de Ti e TiNi e Desenvolvimento do Sistema Modificado Triodo-Magnetron-Sputtering". Tese de doutorado, CPGEM/UFSC, Florianópolis, SC, ago 1997.