

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

**MANUTENÇÃO DO TEOR DE CARBONO NA SINTERIZAÇÃO
POR PLASMA Ar-H₂-CH₄ DE INJETADOS EM AÇO AO
CARBONO BAIXA LIGA**

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

JULIO CESAR KLEIN DAS NEVES

FLORIANÓPOLIS, ABRIL 1999.

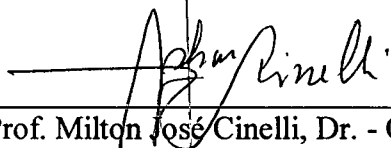
**MANUTENÇÃO DO TEOR DE CARBONO NA SINTERIZAÇÃO
POR PLASMA Ar-H₂-CH₄ DE INJETADOS EM AÇO AO
CARBONO BAIXA LIGA**

Julio Cesar Klein Das Neves

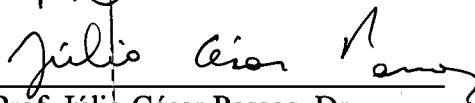
Esta Dissertação Foi Julgada para a Obtenção do Título de

MESTRE EM ENGENHARIA

**ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO CURSO DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

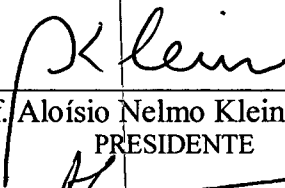


Prof. Milton José Cinelli, Dr. - Orientador

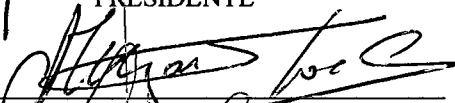


Prof. Júlio César Passos, Dr.
Coordenador do Curso - CPGEM/UFSC

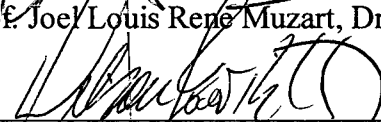
Banca Examinadora



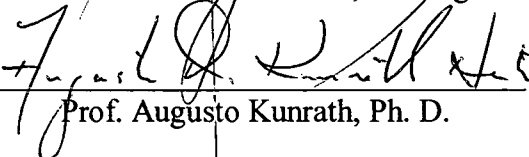
Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr. Ing.
PRESIDENTE



Prof. Joel Louis Rene Muzart, Dr.



Prof. Vilson João Batista, Dr. Eng.



Prof. Augusto Kunrath, Ph. D.

DEDICATÓRIA

A Nery Antonio Matos das Neves, meu pai, por ter constituído uma família na qual o respeito ao ser humano e a educação sempre foram valores fundamentais.

À Ritta Klein das Neves, minha mãe, pelo apoio e confiança irrestritos em todos os passos que conduziram à esta e a todas conquistas na minha vida.

PENSAMENTOS

“Nos meus sonhos, os grandes inventos da humanidade estão a serviço de toda a sociedade. Não são apropriados apenas pelas elites dominantes. Em vez de desemprego e exclusão social, as novas tecnologias geram menores jornadas de trabalho, mais tempo para a cultura e o lazer, mais harmonia e felicidade para os povos”.

Luiz Inácio da Silva

*“Todos esses que aí vão
atravancando meu caminho
eles passarão, eu passarinho”.*

Mario Quintana

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Milton José Cinelli, meu orientador e grande amigo, por sua participação constante em todos os momentos da execução deste trabalho. Agradeço-lhe também pela riqueza das inúmeras discussões, as quais fizeram com que os rumos deste trabalho fossem sempre determinados a partir do convencimento mútuo e jamais da convicção unilateral. Enfim, meu muito obrigado ao Prof. Milton por ter sido de forma irrestrita o orientador da dissertação que está aqui apresentada.

Agradeço aos Professores Aloísio Nelmo Klein e Joel Louis Rene Muzart, por terem me recebido em seu grupo de trabalho, pela proposição de um tema totalmente compatível com minha formação, por suas contribuições na condição de membros da banca e, sobretudo, pelo aprendizado que me possibilitaram.

Ao Prof. Vilson João Batista agradeço por sua paciência e dedicação em me transmitir uma parte importante do conhecimento operacional necessário à realização da fase experimental, bem como, pela participação na banca que avaliou este trabalho. Não posso deixar de agradecer-lhe também, pelo privilégio de longas conversas a respeito dos mais variados temas.

Ao Prof. Augusto Kunrath pelo enriquecimento que propiciou a este trabalho, tanto no momento de sua discussão, quanto na forma de sugestões. Particularmente, destaco a satisfação que sua participação me trouxe, uma vez que tenho especial carinho pelo Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, local de minha formação.

Ao Prof. Thierry Belmonte, da École de Mine de Nancy, França, pelas análises de perfil de carbono.

À empresa Lupatech S.A., de Caxias do Sul – RS, na pessoa do M.Sc. Waldir Ristow, por ter contribuído para a proposição do tema e pela confecção das amostras injetadas.

À Brasimet S.A. divisão de São Leopoldo – RS, na pessoa do Eng. Carlos, agradeço pela realização dos tratamentos térmicos nas amostras sinterizadas.

Ao Prof. Telmo Roberto Strohäecker, responsável pelo Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS, por ter disponibilizado a infra-estrutura de seu laboratório para as medidas de microdureza e, ao M.Sc. Márcio Levi Kramer de Macedo, mais conhecido como Surfí, por ter acompanhado estas medições.

À Fundação Tupy S.A., na pessoa do colega e amigo Eng. Jeferson Alexandre Brzostek, agradeço pela realização das análises químicas.

Ao Prof. Paulo Antônio Pereira Wendhausen pela colaboração logística, fundamental à execução do trabalho.

À toda a sociedade brasileira, que através da Capes financiou meu curso de mestrado durante dois inesquecíveis anos na belíssima cidade de Florianópolis.

À Ritta Klein das Neves, minha mãe, por seu apoio, confiança e participação em todos os momentos que conduziram até aqui.

À Cristina Weinheimer Rodrigues, pelo carinho e companheirismo iniciados na graduação e que acompanharam toda esta etapa de minha vida. Agradeço-lhe também por ter disponibilizado meios para que eu pudesse redigir este trabalho de forma mais rápida e confortável e, sobretudo, pela paciência, compreensão e pelo privilégio de sua companhia durante os dois anos de mestrado.

À Yara Alves das Neves por toda a atenção e carinho.

À senhora Therezinha Carvalho Machado de Souza por ter dispensado a mim a atenção que se dá a um filho.

Ao amigo Sandro Tomaz Martins pelo companheirismo, cumplicidade e pelos inúmeros cafés da tarde na impagável companhia de sua família.

Ao amigo Eduardo Reimbrecht Gonçalves pelas caminhadas do Pida até a agrônômica, pelas discussões sobre cinema, por seu constante bom humor e pela criteriosa revisão do texto que virá a seguir.

Ao amigo Márcio Mafra pela maturidade na união de esforços nos vários trabalhos que realizamos juntos – e também nos que não realizamos.

Ao amigo Luciano Mendes pela divisão do espaço e recursos.

Aos amigos Jairo Escobar e Claudia Rojas, pela integração cultural Brasil-Colômbia e pela ajuda com as transparências.

As amigas Merlin Bandeira e Sandra Duarte pelas diversas promoções socioculturais, fundamentais para a quebra do ritmo de trabalho e, por terem sido uma extensão de minha família em Florianópolis.

Aos que eventualmente contribuíram para este trabalho e não foram citados, peço encarecidamente que aceitem minhas desculpas e lhes digo muito obrigado.

SUMÁRIO

RESUMO	ix
ABSTRACT	x
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiv
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 – Fundamentos de plasma	3
2.1.1 – Principais fenômenos em um plasma pouco ionizado	5
2.1.2 – Interações plasma-superfície	7
2.2 – Fundamentos de metalurgia do pó	9
2.3 – Transferência de carbono sólido ↔ gás	10
2.3.1 – Na condição de equilíbrio termodinâmico	11
2.3.2 – No processamento por plasma	13
2.4 – Espectroscopia ótica de emissão	14
2.4.1 – Fragmentação do metano	15
2.5 – Ensaio de microdureza	16
2.5.1 – Aplicação a materiais porosos	18
2.6 – Dureza máxima e temperabilidade de aços ao carbono baixa liga	18

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS, MONTAGEM E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	21
3.1 – O reator de plasma	22
3.1.1 – Fonte de tensão elétrica	24
3.1.2 – Alimentação de gases.....	25
3.1.3 - Câmara do reator	25
3.1.4 - Sistema de vácuo.....	27
3.2 – Material selecionado	27
3.2.1 – Forma e dimensões das amostras	28
3.2.2 – Composição química do pó utilizado na injeção das amostras.....	28
3.2.3 – Características físicas do pó	29
3.3 – Características elétricas da descarga	31
3.4 – Análise do plasma por espectroscopia ótica de emissão.....	32
3.5 – Ciclos de sinterização: etapa I.....	33
3.5.1 – Escolha da temperatura de sinterização.....	33
3.5.2 – Procedimento operacional da sinterização por plasma.....	34
3.5.3 – Identificação das amostras	36
3.6 – Caracterização das amostras obtidas na etapa I.....	37
3.6.1 – Microscopia ótica.....	37
3.6.2 – Microsonda eletrônica WDS (wavelength dispersion spectroscopy)	38
3.6.3 – Ensaio de microdureza Vickers	38
3.7 – Ciclos de sinterização: etapa II	42
3.8 – Caracterização das amostras obtidas na etapa II	43
3.8.1 – Microdureza Vickers.....	43
3.8.2 – Análise do carbono total.....	43
3.8.3 – Medidas de densidade	44
3.8.4 – Microscopia eletrônica de varredura.....	45
3.9 – Experimentos de determinação do potencial de carbono efetivo do plasma	45
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
4.1 – Características elétricas da descarga	48
4.2 – Análise do plasma via espectroscopia ótica de emissão.....	50
4.3 – Ciclos de sinterização: etapa I.....	54
4.3.1 – Análise de microscopia ótica.....	54

4.3.2 – Microanálise WDS.....	59
4.3.3 – Ensaio de microdureza Vickers.....	60
4.4 - Ciclos de sinterização: etapa II.....	63
4.4.1 - Microdureza Vickers	64
4.4.2 – Medida do carbono total.....	65
4.4.3 - Medidas de densidade.....	65
4.4.4 - Microscopia eletrônica de varredura	66
4.5 - Experimentos de determinação do potencial de carbono efetivo do plasma.....	70
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....	75
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS.....	77

Resumo

Neste trabalho foi estudada a manutenção do teor de carbono na sinterização por plasma de injetados de aço ao carbono baixa liga, utilizando-se uma mistura gasosa de Ar-H₂-CH₄. Na sinterização de um aço contendo carbono a mistura Ar-H₂ favorece a descarbonetação. Por isso, foi necessária a utilização de um gás portador de carbono, a fim de estabelecer no plasma um potencial efetivo de carbono que tornasse nulo o fluxo líquido deste elemento entre o material e o volume gasoso. O plasma foi caracterizado através de medidas elétricas e por espectroscopia ótica de emissão. A seguir, efetuaram-se sinterizações a 1150°C / 60 min, com diferentes teores de CH₄ na mistura gasosa Ar-20%H₂. Análises de microsonda WDS, ensaios metalográficos e de microdureza Vickers, permitiram obter uma relação entre a quantidade de carbono na superfície das amostras e os parâmetros do processo. Finalmente, medidas do teor de carbono total em amostras de 1,35 mm de espessura, de um aço ao carbono baixa liga, foram relacionadas com o potencial efetivo de carbono do plasma em função da quantidade de metano injetado na mistura Ar-20%H₂.

Abstract

In this work studied the maintenance of the carbon content in plasma sintering of MIM low alloy steel, being used a gaseous mixture of Ar-H₂-CH₄. The Ar-H₂ mixture results decarburizing in carbon steel sintering. Therefore, it was necessary to use a gas with carbon, in order to establish in the plasma an effective carbon potential to become null the net carbon flow between the sample and the gaseous volume. The plasma was characterized by electric measures and optical emission spectroscopy technique. The sintering cycles to 1150°C/60min was made in Ar-20%H₂ mixture with different contents of CH₄. Microprobe analysis (WDS), metallographic and Vickers microhardness testing, allow to obtain a relationship among the amount of carbon in the surface of the samples and the process parameters. Finally, measures of the total carbon content in 1,35 mm thickness samples of low alloy steel, were related with the effective carbon potential as a function of the methane amount injected in the Ar-20%H₂ mixture.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Curva característica tensão x corrente para uma descarga de corrente contínua.....	4
Figura 2 - Distribuição de potenciais numa descarga luminescente anormal.....	5
Figura 3 - Representação esquemática das interações plasma/ superfície do cátodo	8
Figura 4 – Efeito de diferentes relações CH_4/H_2 em aços de vários teores de carbono, a diversas temperaturas.	12
Figura 5 - Aspecto da impressão de microdureza Vickers.....	17
Figura 6 - Dureza máxima aproximada de aços ao carbono com estrutura totalmente martensítica em função do teor de carbono.	19
Figura 7 - Temperabilidade, medida pelo ensaio Jominy, para dois níveis de porosidade num aço sinterizado	20
Figura 8 - Reator de sinterização por plasma com monocromador acoplado.	23
Figura 9 – Representação esquemática da fonte de alimentação elétrica e sua ligação à câmara do reator.....	24
Figura 10 – Detalhe da montagem do suporte das amostras sobre a extremidade superior da ponteira.	26
Figura 11 - Forma e dimensões das amostras fornecidas pela empresa Lupatech S.A.....	28
Figura 12 - Distribuição de tamanho de partícula do pó 4365.	30
Figura 13 – Morfologia do pó utilizado na injeção das amostras (MEV).....	30
Figura 14 – Morfologia do pó utilizado na injeção das amostras (MEV).....	31
Figura 15 - Ciclo base de sinterização por plasma do 4340	35
Figura 16 - Curva de resfriamento do catodo após o desligamento da descarga.....	39
Figura 17 – Diagrama TTT para o aço ABNT 4340.....	40

Figura 18 - Montagem do disco de aço ABNT 4340 sobre a ponteira do termopar nos experimentos de determinação do potencial efetivo de carbono do plasma.	46
Figura 19 – Curvas de tensão e corrente da descarga Ar-H ₂ com diferentes teores de metano, na temperatura de 850°C e pressão de 10 Torr.....	48
Figura 20 - Curvas de tensão e corrente da descarga Ar-H ₂ com diferentes teores de metano, na temperatura de 1150°C e pressão de 15 Torr.....	49
Figura 21 – Espectro de emissão de um plasma Ar-20%H ₂ -0,6%CH ₄ no intervalo de comprimento de onda de 400 à 500nm.	50
Figura 22 – Detalhe do espectro de emissão da banda CH(A ² Δ - X ² Π).	50
Figura 23 – Evolução da banda CH(A ² Δ-X ² Π) em função da porcentagem de metano injetada na mistura Ar-20%H ₂ , mantida a 850°C/10Torr.	52
Figura 24 - Evolução da banda CH(A ² Δ-X ² Π) em função da porcentagem de metano injetada na mistura Ar-20%H ₂ , mantida a 1150°C/15Torr.....	52
Figura 25 - Micrografia da amostra 02 (1150°C - 60min - 0,0 %CH ₄) com ampliação de 280x. Ataque: nital 2%.....	53
Figura 26 - Micrografia da amostra 03 (1150°C - 60min - 0,4 %CH ₄) com ampliação de 280x. Ataque: nital 2%.....	54
Figura 27 - Micrografia da amostra 04 (1150°C - 60min - 0,6 %CH ₄) com ampliação de 280x. Ataque: nital 2%.....	54
Figura 28 - Micrografia da amostra 05 (1150°C - 60min - 0,8 %CH ₄) com ampliação de 280x. Ataque: nital 2%.....	55
Figura 29 - Micrografia da amostra 08 (1150°C - 60min - 2,0 %CH ₄) com ampliação de 280x. Ataque: nital 2%.....	55
Figura 30 - Diagrama Fe-Fe ₃ C.	57
Figura 31 – Efeito do teor de cromo sobre o campo austenítico.	57
Figura 32 - Perfis de carbono de amostras sinterizadas a 1150°C, durante 1 hora, com diferentes teores de metano na mistura base.	59

Figura 33 - Perfis de microdureza Vickers das amostras sinterizadas em plasma (1150°C-60min) sem a presença de metano na mistura gasosa e da amostra sinterizada em forno a vácuo.....	61
Figura 34 - Perfis de microdureza Vickers das amostras sinterizadas em plasma (1150°C-60min) com diferentes teores de metano na mistura Ar-20%H ₂	62
Figura 35 - Perfis de microdureza Vickers das amostras sinterizadas em plasma com diferentes 0,6% de metano na mistura base, nos tempos de uma e duas horas.	63
Figura 36 - Amostra 12, sinterizada em plasma 1150°C durante 1 hora.	66
Figura 37 - Amostra 15, sinterizada em plasma 1150°C durante 2 horas.	66
Figura 38 - Amostra 17, sinterizada em plasma 1250°C durante 1 hora.....	67
Figura 39 - Amostra 19, sinterizada em plasma 1250°C durante 2 horas.	67
Figura 40 - Amostra 01, sinterizada em plasma 1275°C durante 3 horas.	68
Figura 41 – Potencial efetivo de carbono do plasma em função da do %CH ₄ na mistura Ar-20%H ₂ , na temperatura de 1250°C.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Faixa de composição química do pó pré-ligado.....	28
Tabela 2 - Identificação das amostras segundo as características de processamento	36
Tabela 3 - Identificação das amostras segundo as características de processamento.....	43
Tabela 4 - Identificação das amostras segundo as características de processamento.....	46
Tabela 5 - Valores de densidade relativa das amostras sinterizadas nos diferentes ciclos.	65
Tabela 6 - Teor de carbono total das amostras utilizadas no experimento de determinação do potencial efetivo de carbono do plasma, em função do teor de metano injetado na mistura.....	69
Tabela 7 – Resultados do potencial efetivo de carbono do plasma.	71

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

O processo de sinterização de materiais metálicos por plasma que vem sendo desenvolvido no Labmat\Divisão de Plasma, apresenta-se como uma alternativa aos processos de sinterização em fornos à vácuo ou com atmosfera gasosa, com algumas vantagens relevantes, tais como: a economia de energia inerente ao aquecimento em plasma e a possibilidade do emprego econômico de gases mais puros, devido à baixa pressão aplicada ao sistema. Quanto as características do sinterizado obtido, resultados utilizando ferro e níquel puro demonstraram que o processamento em plasma é, no mínimo, equivalente ao convencional.

Uma vez que a capacidade do processo em promover o transporte de matéria necessário à consolidação das partículas é um aspecto confirmado, é suscitado o interesse de verificar os mecanismos relacionados à presença de outros fenômenos durante o processamento.

Neste sentido, e levando-se em conta a importância dos aços com médio teor de carbono e baixo teor em liga dentro da metalurgia do pó, optou-se por desenvolver um trabalho cujo

objetivo é determinar um conjunto de parâmetros que possibilitem a sinterização em plasma Ar- H_2-CH_4 de um injetado em aço baixa liga com composição equivalente a série ABNT43xx, mantendo o teor inicial de carbono no material de modo uniforme através de toda a sua secção. Sob uma ótica um pouco mais ampla, este desenvolvimento fornecerá informações a respeito das condições de equilíbrio do carbono entre o plasma e o material, a partir de análises microestruturais e medidas de espectroscopia ótica de emissão de espécies hidrocarbonadas presentes no meio.

Após este capítulo introdutório ao tema de estudo, o trabalho desenvolvido será apresentado em mais cinco capítulos. A divisão utilizada segue o clássico modelo de apresentação de trabalhos científicos. Inicialmente faz-se uma revisão bibliográfica abordando conceitos fundamentais ao desenvolvimento do trabalho. A seguir, descreve-se os recursos – materiais e equipamentos – e a metodologia utilizados. Após isto, são apresentados e discutidos os resultados obtidos na fase experimental. Com base nestas discussões é feito o fechamento do trabalho mediante a apresentação das conclusões. No último capítulo, são apresentadas as referências utilizadas.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Fundamentos de plasma

Plasma pode ser definido como um gás parcialmente ionizado e eletricamente neutro, ou seja, que contém um número de cargas positivas (N_i) igual ao de cargas negativas (N_e) e ainda, um certo número de moléculas ou átomos neutros (N_0) ^[1], onde a ionização é obtida pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos num sistema mantido a baixa pressão. Os mecanismos de manutenção da descarga envolvem a formação de pares elétron-íon e subseqüentes interações entre partículas do gás e elétrons energéticos.

Neste trabalho, foi utilizado um plasma pouco ionizado gerado pela descarga denominada luminescente anormal. O grau de ionização η , dado por $N_i/(N_i + N_0)$ é da ordem de 10^{-4} .

Esta descarga apresenta a propriedade de envolver completamente o cátodo e possuir uma relação entre tensão e corrente que facilita o controle do processo. Na figura 1 é mostrada uma curva característica de tensão *versus* corrente para diversos tipos de descargas ^[2]. Em particular,

chama-se a atenção para a relação entre tensão e corrente da descarga luminescente anormal, referida anteriormente.

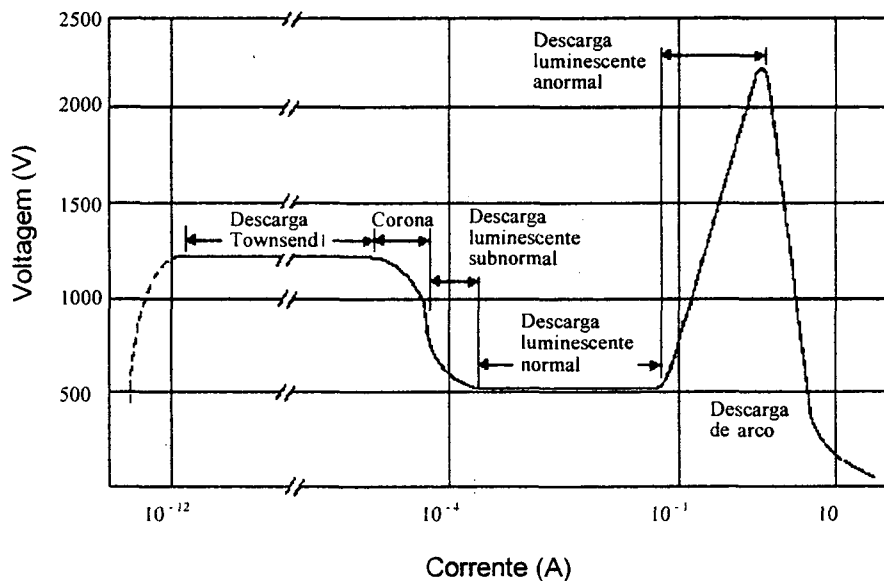


Figura 1 - Curva característica tensão x corrente para uma descarga de corrente contínua.

Neste tipo de descarga estabelecem-se três regiões distintas, definidas segundo suas distribuições de potenciais, conforme pode ser visto na figura 2 ^[1]. As regiões 1, 2 e 3 são respectivamente, região catódica (bainha catódica), região luminescente e região anódica.

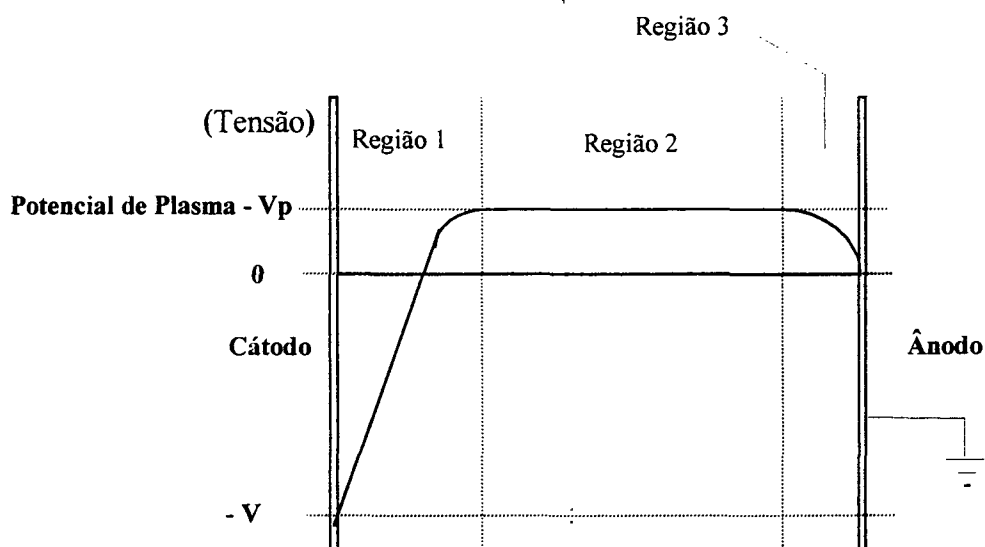


Figura 2 - Distribuição de potenciais numa descarga luminescente anormal. As regiões 1, 2 e 3 são respectivamente, região catódica (bainha catódica), região luminescente e região anódica.

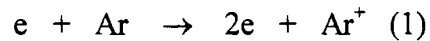
2.1.1 – Principais fenômenos em um plasma pouco ionizado

Uma série de fenômenos ocorre em um plasma pouco ionizado, no entanto, quatro deles são preponderantes sobre os demais: a ionização, a excitação, a recombinação e a relaxação. A seguir, é apresentada uma descrição de cada um destes fenômenos ^[1].

Ionização

Dentre as possíveis formas de ionização, é a ionização por colisão eletrônica a de maior importância na manutenção da descarga, a qual ocorre principalmente na região luminescente. O processo consiste em um elétron energético, com energia no mínimo igual ao potencial de ionização do átomo ou molécula envolvido, colidir com a espécie neutra promovendo a retirada

de um elétron. Isto pode ocorrer, por exemplo entre um elétron e um átomo de argônio, como mostra a equação 1.

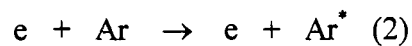


O elétron arrancado do átomo, elétron primário, pode ganhar energia através de interações com os elétrons oriundos da região catódica, elétrons secundários, e promover novas ionizações. Maiores detalhes sobre este processo podem ser obtidos no capítulo sobre descargas luminescentes do livro *Glow Discharge Processes* de Brian Chapman^[1].

Existem ainda outros processos de ionização, como por exemplo fotoionização, ionização Penning e colisão entre metaestáveis^[1], contudo a contribuição global destes é bem menos importante e eles não serão abordados.

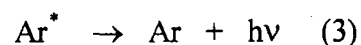
Excitação

Numa colisão inelástica entre um elétron e um átomo, ou molécula, ocorre a passagem deste último a um nível mais alto de energia, tornando a espécie excitada, conforme a equação 2.



Relaxação

Uma vez que os estados excitados são instáveis, eles tendem a retornar para o estado fundamental. Neste decaimento energético ocorre a emissão de um fóton cuja energia é igual a diferença entre os níveis excitado e fundamental. Caso esta emissão encontre-se na faixa do visível, ela contribuirá para o caráter luminescente da descarga. A equação 3 descreve o processo.

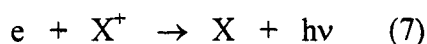


Recombinação

Este é o processo inverso a ionização, ou seja, um elétron e um íon coalescem para formar uma espécie neutra. No entanto, cálculos demonstram que o simples choque de um íon positivo e de um elétron tem probabilidade muito pequena de resultar em recombinação. Devido a isto, as recombinações mais freqüentemente com a participação de um terceiro corpo. Geralmente a parede é o local onde mais ocorre recombinação, equação 4, embora também possa ser um outro átomo do plasma.



Também pode ocorrer recombinação íon + íon em dois estágios, equações 5 e 6, ou ainda, recombinação radioativa, equação 7, que na verdade são recombinações a três corpos.



2.1.2 – Interações plasma-superfície

Na região luminescente são gerados a maior parte dos íons e também algumas moléculas dissociadas, havendo portanto a criação de espécies ativas que poderão reagir com o cátodo, o qual pode ser a própria peça. Os íons, por sua vez, ao chegarem na fronteira entre as regiões 1 e 2, figura 2, são acelerados pelo forte campo elétrico da bainha catódica, na direção do catodo, com o qual colidirão. No percurso, no entanto, um íon poderá colidir sucessivamente,

com diversas partículas neutras. Devido a transferência de energia, estas partículas tornam-se rápidas e também colidirão com o catodo.

Nas colisões entre íons e partículas rápidas com o catodo pode ocorrer uma série de eventos, conforme esquematizado na figura 3 [1]. Dentre estes eventos, devem ser ressaltados a geração de calor, a qual possibilita o aquecimento até temperaturas usuais de sinterização, e a emissão de elétrons secundários, fundamental à manutenção da descarga.

Os elétrons secundários, gerados a partir da colisão de íons com o catodo, são acelerados no campo elétrico da bainha catódica na direção da região luminescente. Estes elétrons podem sofrer colisões já na bainha catódica, na região luminescente, ou ainda, serem recolhidas pelo ânodo sem sofrer colisões. No entanto, ao cruzarem a região luminescente estes interagem com os elétrons desta região. Esta interação aquece os elétrons da região luminescente, tornando-os suficientemente energéticos para produzir a ionização necessária à manutenção da descarga.

Além disso, podem ocorrer colisões entre elétrons e moléculas capazes de produzir espécies com alta energia potencial e, conseqüentemente, alta reatividade química.

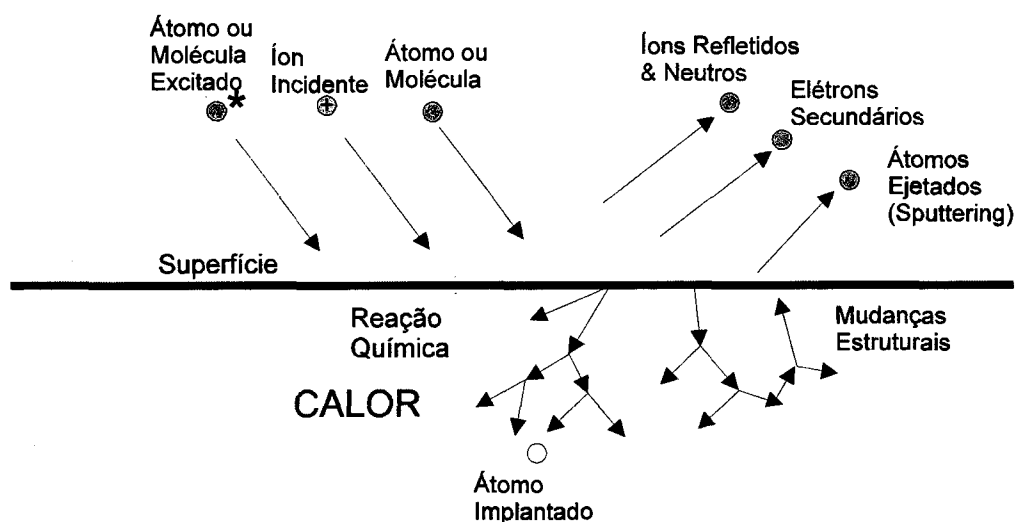


Figura 3 - Representação esquemática das interações plasma/ superfície do cátodo.

2.2 – Fundamentos de metalurgia do pó

A metalurgia do pó é um processo de fabricação que possibilita a obtenção de peças já na forma final, ou muito próxima dela, com alto aproveitamento do material utilizado. Estes aspectos muitas vezes tornam o processo economicamente mais atrativo que as técnicas concorrentes, como por exemplo fundição sob pressão e microfundição. Além disso, em algumas aplicações em que se deseja controlar a microestrutura, a metalurgia do pó é a técnica mais adequada.

As etapas básicas do processo constam da mistura dos pós, sua compactação em uma matriz para a obtenção da forma desejada e finalmente, da sinterização. De acordo com as exigências do produto, uma série de operações adicionais podem ser realizadas após a etapa de sinterização, tais como: impregnação com óleo, tratamentos térmicos, recompactação, etc. [3].

Em acréscimo ao processo convencional de compactação, a moldagem por injeção estabeleceu-se na década passada como um processo de fabricação competitivo para pequenos componentes de precisão, cuja fabricação seria dispendiosa através de outros métodos. Este processo tem capacidade para produzir tanto em grandes como em pequenos volumes, as mais complexas formas de quase todos os tipos de materiais, incluindo metais, cerâmicas, compostos intermetálicos e compósitos. Em princípio o processo de injeção, no caso de pós metálicos é relativamente simples: o pó metálico é misturado intimamente com um ligante orgânico para produzir uma massa que apresente comportamento plástico a uma certa temperatura, a qual é injetada em um molde, de maneira semelhante a injeção de plástico. Evidentemente, a introdução de um ligante plástico à mistura criou a necessidade da etapa de remoção deste aditivo antes da sinterização [4].

Ainda, a respeito da sinterização, esta pode ser definida de um modo prático como um tratamento térmico aplicado a uma massa de pó ou compactado poroso com o objetivo de

produzir modificações em suas propriedades, capazes de deixá-lo equiparável ao material totalmente denso. A força motriz deste processo é a redução da área superficial total do sistema ^[5].

Por ser um processo termicamente ativado, a sinterização necessita essencialmente de aquecimento para se desenvolver, e é como eficiente fonte de aquecimento que o plasma tem seu papel na consolidação de materiais metálicos, pois a energia fornecida ao reator é gasta diretamente no aquecimento das peças que são montadas em um sistema no qual funcionam como cátodo de uma descarga luminescente anormal. Ainda, devido a baixa pressão de trabalho, da ordem de 10 Torr, a perda de calor se dá predominantemente por radiação, o que pode ser diminuído pelo uso de anteparos refletores ^[6, 7, 8, 9, 10, 11, 12].

Um importante aspecto relacionado a sinterização de materiais metálicos é a redução de óxidos, já que estes atuam como barreira no processo de difusão. Quanto a isto, na sinterização por plasma tem-se trabalhado com uma mistura de argônio e hidrogênio, a qual tem apresentado bons resultados ^[8, 13, 14, 15].

2.3 – Transferência de carbono sólido ↔ gás

A transferência de carbono através da interface sólido-gás é fundamentalmente uma função da diferença de potencial químico deste elemento entre os dois meios. A composição gasosa e a temperatura são reconhecidamente parâmetros determinantes do potencial químico do carbono na fase gasosa. Por outro lado, é bem estabelecido que no plasma a temperatura eletrônica pode ser da ordem de 100 vezes superior a energia média das moléculas, o que pode ocasionar uma série de reações que não seriam esperadas considerando-se apenas o equilíbrio termodinâmico ^[16].

Por isso, a transferência de carbono através da interface metal-gás é abordada em dois tópicos, o primeiro no qual é considerado o equilíbrio termodinâmico, e o segundo, onde é considerada a reatividade do plasma e interação deste com a superfície do material.

2.3.1 – Na condição de equilíbrio termodinâmico

A manutenção do teor de carbono em um aço durante qualquer tratamento térmico a que este seja submetido é um fator de grande importância, pois propriedades como resistência mecânica e ao desgaste estão diretamente relacionadas à concentração deste elemento. Uma vez que peças produzidas por metalurgia do pó, especialmente as obtidas pelo processo de moldagem por injeção, caracterizam-se geralmente por serem sinterizadas em sua forma final, os cuidados em relação à perda de carbono são essenciais para que o produto apresente suas melhores características.

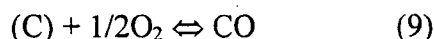
Fundamentalmente, serão aqui abordados rapidamente o efeito do hidrogênio, do vapor d'água e do oxigênio sobre a descarbonetação ^[17, 18], o primeiro por ser um dos constituintes da mistura proposta neste trabalho e os dois últimos por comporem a atmosfera residual.

O efeito descarbonetante do hidrogênio sobre o aço depende da temperatura do forno, do teor de hidrogênio contido na mistura, do tempo de exposição e do teor de carbono no aço. Em temperaturas inferiores a 700°C o efeito da descarbonetação pelo hidrogênio pode ser desprezado, mas aumenta consideravelmente com a elevação da temperatura acima deste valor.

O hidrogênio reage com o carbono do aço formando metano, segundo a reação representada pela equação 8.



O oxigênio: reage com o carbono do aço formando monóxido de carbono, equação 9.



O vapor d'água: reage com o carbono do aço para formar monóxido de carbono e hidrogênio, equação 10:



Evidentemente, em cada um destes casos, atuando-se sobre o meio pode-se deslocar o equilíbrio em qualquer um dos sentidos. E é justamente este o princípio da introdução de metano na mistura gasosa, ou seja, encontrar uma composição de gás que a uma dada temperatura esteja em equilíbrio com uma determinada concentração de carbono no aço. A figura 4 mostra algumas curvas deste tipo para temperaturas usuais de tratamento térmico ^[19]. Uma composição à direita de uma curva é carbonetante para o aço considerado e uma composição à esquerda é descarbonetante.

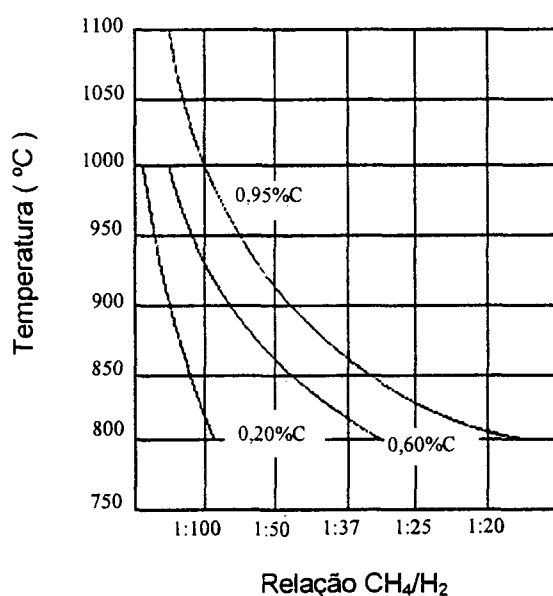


Figura 4 – Efeito de diferentes relações CH₄/H₂ em aços de vários teores de carbono, a diversas temperaturas ^[19].

2.3.2 – No processamento por plasma

Conforme foi visto na figura 3, a colisão dos íons e/ou elétrons contra o substrato, ou bombardeamento iônico, pode provocar a ejeção de átomos do material. São ejetados tanto átomos de ferro, quanto de elementos de liga, como cromo, molibdênio e carbono. Elementos pequenos e leves, tais como, carbono, hidrogênio e oxigênio, são ejetados mais facilmente que os átomos metálicos. A região próxima a superfície torna-se então pobre nestes elementos, embora uma parte deles possa ser retrodepositado sobre o substrato [20].

Um outro modo de ocorrer a diminuição do teor superficial de carbono num aço submetido a um tratamento em plasma é através de reações superficiais entre o material e o gás. Neste sentido, a presença de hidrogênio no plasma contribui para a descarbonetação, pois os átomos de carbono do material podem reagir com o hidrogênio altamente reativo do plasma, para formar espécies como CH_x [21]. A ocorrência de descarbonetação também foi constatada quando quantidades de oxigênio inferiores a 6% foram utilizadas em uma mistura Ar- O_2 propiciaram a formação das espécies CO e CO_2 [22, 23].

Naturalmente, na sinterização por plasma de um aço de médio teor de carbono, pretende-se suprimir a ocorrência de descarbonetação. Para a obtenção deste resultado deve-se criar, no meio, um potencial químico de carbono que compense a saída deste elemento do material ou, em outras palavras, tornar nulo o fluxo líquido de carbono entre o sinterizado e o volume gasoso.

No entanto, informações a este respeito não são encontradas na literatura, pois de um lado estudos relacionam a descarbonetação à nitretação por plasma [23, 24, 25, 26, 27], e de outro a cementação em plasma, a qual vem sendo discutida pelo menos desde o início da década de setenta [16]. Tanto num processo quanto no outro, potenciais químicos a favor da saída ou da entrada de carbono no material podem ser obtidos dentro de uma larga faixa operacional. As condições de equilíbrio, entretanto, como o próprio significado da palavra nos sugere, requerem

um conjunto de parâmetros bem mais estreitos. Some-se a isto o fato de que as informações extraídas do processo de cementação em plasma referem-se a temperaturas abaixo da faixa usual utilizada na sinterização, 1100 a 1400°C.

Contudo, no desenvolvimento deste trabalho foram essencialmente utilizadas informações e técnicas relacionadas a cementação em plasma, visto que os fenômenos de transporte de carbono através da superfície metal-gás que ocorrem naquele processo são de grande interesse a este estudo. Particularmente, o trabalho publicado por Martins ^[28] traz um conceito de fundamental importância no estudo da manutenção do teor de carbono de um aço, o “potencial de carbono efetivo do plasma”. Na aplicação relatada, cementação, este potencial é tão elevado que atingi-se o limite de solubilidade do carbono no ferro com poucos minutos de tratamento. O termo “efetivo” empregado nesta expressão é bastante oportuno, pois as condições de funcionamento do plasma não permitem a utilização do conceito clássico de “potencial de carbono da atmosfera cementante”, por não se tratar de condições de equilíbrio.

2.4 – Espectroscopia ótica de emissão

Esta técnica baseia-se no fenômeno de emissão de luz em uma série de estreitos intervalos de comprimento de onda que ocorre quando espécies químicas são criadas e excitadas no plasma. Estes intervalos formam o espectro de emissão padrão, o qual é característico de cada espécie excitada presente no meio.

Desta forma, o estudo da radiação luminosa emitida pelo plasma constitui uma forma simples de evidenciarmos os processos de excitação e relaxação espontânea com emissão de fótons característicos das diferentes espécies atômicas, moleculares e radiculares presentes no meio.

A expressão geral da intensidade luminosa $I_i(\lambda)$ emitida pela espécie i excitada de densidade n_i pode ser escrita na forma da equação 11 ^[29, 30],

$$I_i(\lambda) = C(\lambda).A_i.n_i.h\nu_i.d\Omega/4\pi \quad (11)$$

onde:

$C(\lambda)$ é a resposta espectral do sistema de medida (função do aparelho);

A_i é o coeficiente de emissão espontânea;

n_i é a densidade do estado quântico emissor;

$h\nu_i$ é a energia do fóton emitido;

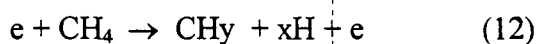
$d\Omega/4\pi$ é o ângulo sólido no qual a luz é emitida.

O acompanhamento das espécies de interesse pode então ser feito pela focalização da luminosidade oriunda da descarga em um monocromador acoplado a uma fotomultiplicadora.

2.4.1 – Fragmentação do metano

A transferência de energia entre as colisões elétron-molécula são bem mais eficazes que nas colisões elétron-átomo. Isto porque os sistemas moleculares possuem quantidades de graus de liberdade superior aos átomos e também pela menor diferença existente entre os níveis de energia (transições vibracionais e rotacionais). Em relação a isto, pode ser verificado experimentalmente que a temperatura eletrônica de um plasma de argônio decresce exponencialmente com a adição de quantidades inferiores a 5% de um gás molecular, por exemplo H_2 , CH_4 ou N_2 ^[30].

De fato, o comportamento da descarga elétrica é regido pelo gás molecular presente no volume gasoso. Os átomos ou moléculas poderão ser excitados por uma colisão com elétron que cede parte de sua energia cinética. No caso em que o metano é injetado na descarga elétrica, a dissociação poderá ocorrer por impacto eletrônico formando radicais ativos hidrocarbonados do tipo CH_y segundo a equação 12,



onde um dos fragmentos poderá ser criado num estado excitado.

Dentre as diferentes espécies formadas pela fragmentação do metano, C, CH, CH_2 ou CH_3 , o radical CH pode ser monitorado por espectroscopia ótica, pois sua banda de emissão é relativamente intensa e está dentro da faixa de operação dos equipamentos disponíveis no Labmat/Divisão de Plasma.

2.5 – Ensaio de microdureza

A propriedade mecânica denominada dureza encontra diferentes definições, as quais variam de acordo com a experiência do grupo que a está utilizando. Segundo nossos propósitos, é suficiente a definição de que dureza é uma medida da resistência que um material oferece a penetração por um outro material mais duro ^[31], o diamante por exemplo, e que pode ser relacionada à resistência mecânica deste.

Mais especificamente a microdureza Vickers é um método amplamente utilizado para, por exemplo, medir profundidade de camadas superficiais e perfil de durezas em materiais

temperados. Neste método utiliza-se como penetrador uma pirâmide de base quadrada com ângulos de 136° entre faces opostas, a carga é inferior a 1kgf e a impressão deve ser observada com o auxílio de um microscópio acoplado. O aspecto da impressão pode ser observado na figura 5.

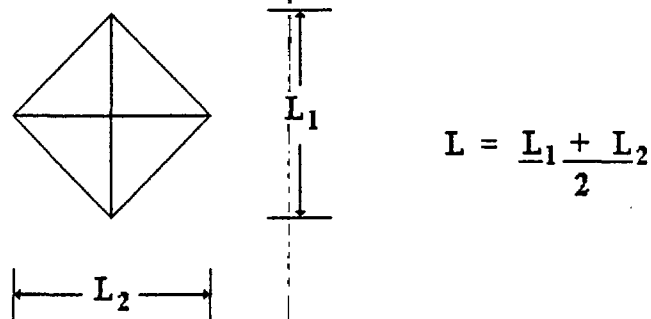


Figura 5 - Aspecto da impressão de microdureza Vickers.

A superfície da peça a ser ensaiada deve ser polida metalograficamente. A necessidade de um bom acabamento é aumentada na medida que diminui o tamanho da impressão obtida após a aplicação da carga, uma vez que o valor de dureza Vickers depende da medida das diagonais de tal impressão. A equação 13 mostra como é calculado o valor de dureza Vickers.

$$HV = \frac{1,8544 Q}{L^2} \quad (13)$$

onde:

Q é a carga aplicada em gf;

L é a média do comprimento das diagonais da impressão.

O método de microdureza Vickers fornece valores de dureza inferiores aos reais quando as cargas aplicadas são inferiores a 100gf, por isso comparações ou conversões de durezas abaixo deste limite não são aconselháveis ^[32].

2.5.1 – Aplicação a materiais porosos

Medidas acuradas de dureza (macro) em peças obtidas por metalurgia do pó são difíceis de serem obtidas, pois a porosidade residual, inerente ao processo, gera erros na leitura, os quais são dependentes do nível de porosidade. O valor obtido em um teste de dureza convencional fornecem um valor chamado “dureza aparente”, obtido da contribuição de partículas do metal e de poros. Valores mais representativos da realidade podem ser obtidos pelo ensaio de microdureza, embora este também apresente limitações, pois abaixo de uma área aparentemente sólida, pode haver um vazio [33, 34].

2.6 – Dureza máxima e temperabilidade de aços ao carbono baixa liga

A máxima dureza que um aço ao carbono pode atingir na têmpera depende do teor de carbono deste aço. No entanto, para que a máxima dureza possível seja atingida é absolutamente necessário que a taxa de resfriamento imposta ao material seja suficientemente alta para a produção de martensita em toda sua secção. A figura 6 mostra a relação entre o teor de carbono e a dureza obtida em aços com a transformação total da austenita em martensita [35]. A região hachurada nesta figura representa a possível perda de dureza decorrente da presença de austenita retida na microestrutura.

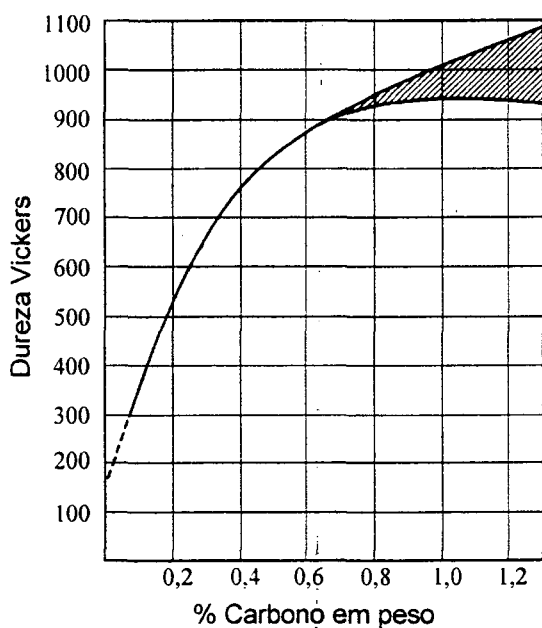


Figura 6 - Dureza máxima aproximada de aços ao carbono com estrutura totalmente martensítica em função do teor de carbono. A região hachurada nesta figura representa a possível perda de dureza decorrente da presença de austenita retida na microestrutura [35].

A adição de elementos de liga aos aços, diminui a taxa de resfriamento necessária a obtenção total de martensita num aço. Todos os elementos de liga adicionados aos aços têm este efeito, a exceção do cobalto.

Nos aços da série 43xx, as adições de cromo, níquel e molibdênio fazem com que este seja um dos aços de construção mecânica de maior temperabilidade, ou seja, capacidade de manter valores de dureza altos até maiores profundidades, para uma mesma taxa de resfriamento.

Estas características dos aços baixa liga são de grande importância neste estudo pois, uma das formas pela qual se pretende avaliar a manutenção do teor de carbono nas amostras sinterizadas é justamente através de medidas de dureza. Assim, como foi visto na figura 6, se houver total formação de martensita na amostra sinterizada, as variações de dureza serão dependentes unicamente do teor de carbono.

Entretanto, espera-se que a taxa de resfriamento necessária a obtenção de 100% de martensita em aços sinterizados, deva ser superior àquela que normalmente seria utilizada para um produto siderúrgico. Isto se explica pela diminuição da condutividade térmica decorrente da presença de poros no corpo sinterizado. Este comportamento é ilustrado na figura 7, onde a temperabilidade medida através do ensaio Jominy é fortemente influenciada pela porosidade ^[34].

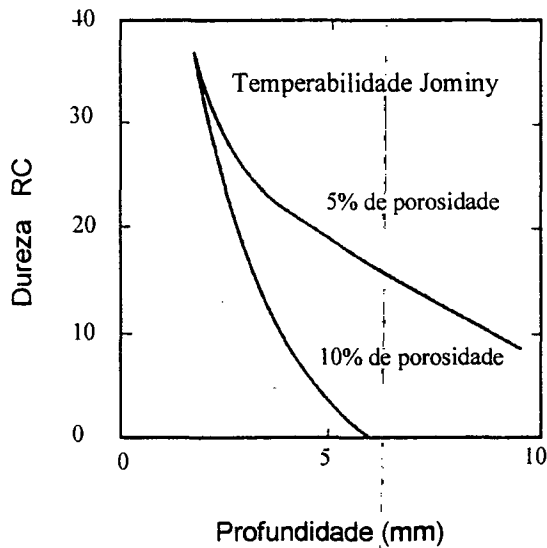


Figura 7 - Temperabilidade, medida pelo ensaio Jominy, para dois níveis de porosidade de um mesmo aço sinterizado ^[6].

Capítulo 3

MATERIAIS, MONTAGEM E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

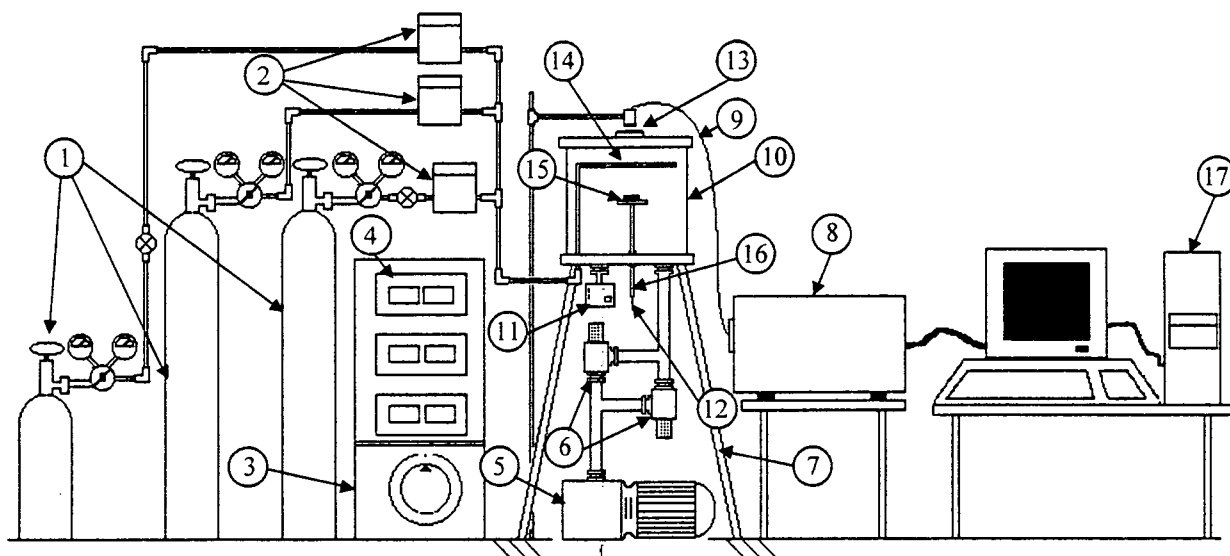
Uma das características dos materiais sinterizados por Batista [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15] é que eles não apresentavam em sua composição elementos que pudessem passar à fase gasosa, ou pelo menos não ao ponto de modificar as características básicas do material e, por isso, a mistura gasosa composta de Ar-20% H_2 foi satisfatória àquele desenvolvimento. Neste trabalho, no entanto, utilizou-se uma liga ferrosa contendo carbono, cuja tendência de se transferir à fase gasosa constitui uma fonte de preocupação aos que trabalham com tratamentos térmicos de aços em geral. Frente a isto, estabeleceu-se a necessidade de criar um ambiente de sinterização no qual o carbono dissolvido no material não fosse perdido para o volume gasoso, ou seja, evitar a decarbonetação. Por outro lado, o potencial químico de carbono no plasma não pode ser elevado ao ponto de promover o enriquecimento superficial do material processado, ou seja, cementá-lo.

Neste capítulo é apresentada a metodologia utilizada a fim de obter a manutenção do teor de carbono no material, bem como a descrição dos materiais e do aparato experimental utilizado.

3.1 – O reator de plasma

O reator de plasma utilizado neste estudo foi o desenvolvido por Batista ^[9,12] em seu trabalho de doutorado. A arquitetura do sistema é tal que as peças a serem sinterizadas funcionam como catodo da descarga, ou seja, são polarizadas com um potencial negativo. A única modificação introduzida no sistema foi a inserção de uma linha de gás metano.

O reator está representado de forma esquemática na figura 8, bem como seus principais componentes e o equipamento utilizado nas análises por espectroscopia ótica de emissão (o monocromador HR640 Jobin-Yvon, a fotomultiplicadora Hamamatsu R928 e um microcomputador tipo PC). Nas seções seguintes são descritos cada um dos conjuntos que compõem o reator.



- | | |
|---|--|
| 1- Cilindros de gás. | 10- Câmara de vácuo: 50 litros. |
| 2- Controladores de fluxo: Ar 500scm, H ₂ 500scm, CH ₄ 10scm. | 11- Sensor de Pressão. |
| 3- Fonte de Energia (DC): 600V, 1,5kW. | 12- Termopar: tipo K. |
| 4- Indicadores de tensão, corrente, pressão e fluxo. | 13- Janela de observação: quartzo . |
| 5- Bomba de vácuo: 18 m ³ /h. | 14- Entrada dos gases. |
| 6- Válvulas. | 15- Suporte das amostras. |
| 7- Estrutura de sustentação. | 16- Ponteira. |
| 8- Monocromador e fotomultiplicadora. | 17- Multímetro digital. |
| 9- Fibra Óptica. | 18- PC para aquisição dos dados de espectroscopia óptica de emissão. |

Figura 8 - Reator de sinterização por plasma com monocromador acoplado.

3.1.1 – Fonte de tensão elétrica

Como já foi dito, o reator é montado de modo que as amostras constituam o cátodo da descarga. Para tanto, a fonte de tensão elétrica é constituída de três elementos básicos: um controlador de voltagem (variac), um transformador e uma ponte de diodos. O controlador de voltagem, alimentado pela rede local, é ligado ao transformador, cujas saídas são ligadas a uma ponte de diodos. A saída positiva da fonte é aterrada, bem como a carcaça da câmara de vácuo e, a saída negativa ao cátodo, permitindo a obtenção de tensões que variam de 0 a -600V. Há ainda, um reostato entre o negativo da fonte e o cátodo, cuja finalidade é proteger o sistema de picos de corrente na eventual ocorrência de arcos voltaicos.

A potência nominal do sistema é de 1,5kW e uma representação esquemática pode ser visualizada na figura 9, onde também são indicados os pontos de medida dos parâmetros corrente e voltagem.

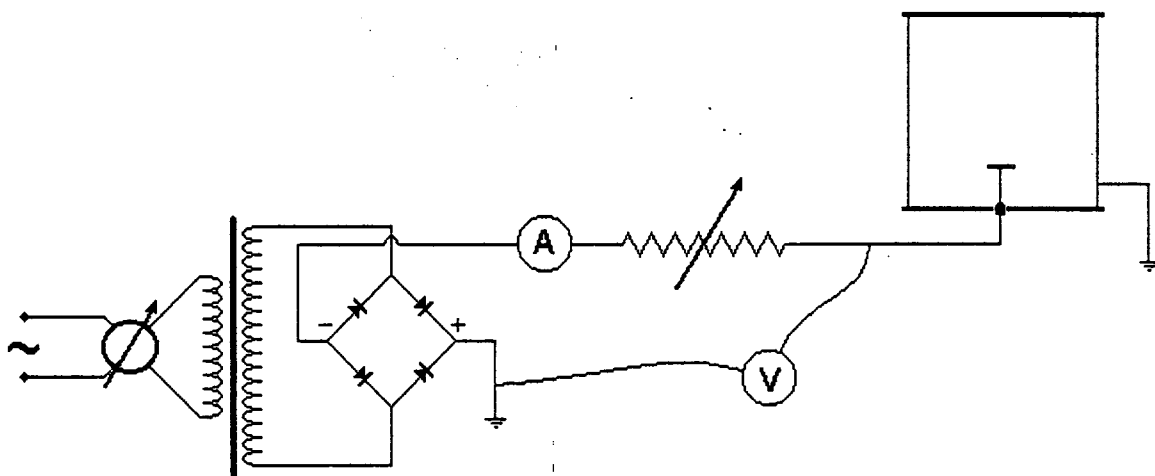


Figura 9 – Representação esquemática da fonte de alimentação elétrica e sua ligação à câmara do reator.

3.1.2 – Alimentação de gases

O sistema de alimentação de gases consta de cilindros de argônio, hidrogênio e metano, controladores de fluxo com suas respectivas fontes, além de válvulas para a interrupção rápida do fluxo.

A pureza nominal dos gases argônio e hidrogênio é de 99,999% e a do metano é de 99,97%, segundo o fabricante.

Entre a câmara de vácuo e os cilindros de gases, existem três controladores de fluxo. Dois deles têm fundo de escala de 500sccm (centímetro cúbico padrão por minuto) e um terceiro, utilizado para o gás metano, de 10sccm. Estes valores de fundo de escala referem-se ao gás utilizado na calibração do equipamento, ou seja, nitrogênio. Todos os controladores de fluxo são alimentados por fontes CC de 5V. Os elementos constitutivos do sistema de suprimento de gases estão representados esquematicamente na figura 8, juntamente com os demais componentes do reator.

3.1.3 - Câmara do reator

A câmara do reator é constituída por um tubo de borossilicato transparente, de 400mm de diâmetro, 400mm de altura e 10 mm de espessura, o qual é isolado do meio externo pelo fechamento de suas extremidades, inferior e superior, por dois flanges metálicos planos. O item 10 da figura 8, representa a câmara de vácuo. Nesta mesma figura pode ser visto que no flange inferior encontram-se conexões com a linha de gases, o sensor de pressão e a bomba de vácuo. O contato elétrico do cátodo é feito através da passagem pelo flange inferior de um componente denominado ponteira, item 16 da figura 8, o qual é constituído por elementos tubulares e em cujo

interior encontra-se o sensor de temperatura, um termopar tipo K. Na extremidade da ponteira, interna ao reator, é apoiado o suporte sobre o qual são colocadas as amostras a serem processadas. Este conjunto é montado de modo que a extremidade do termopar fique posicionado no interior do suporte das amostras. Uma representação esquemática desta montagem está apresentada na figura 10. No flange superior existe uma pequena janela de inspeção, item 13 da figura 8. Esta janela permite a captação da luz emitida na descarga, a qual é investigada por de espectroscopia ótica de emissão.

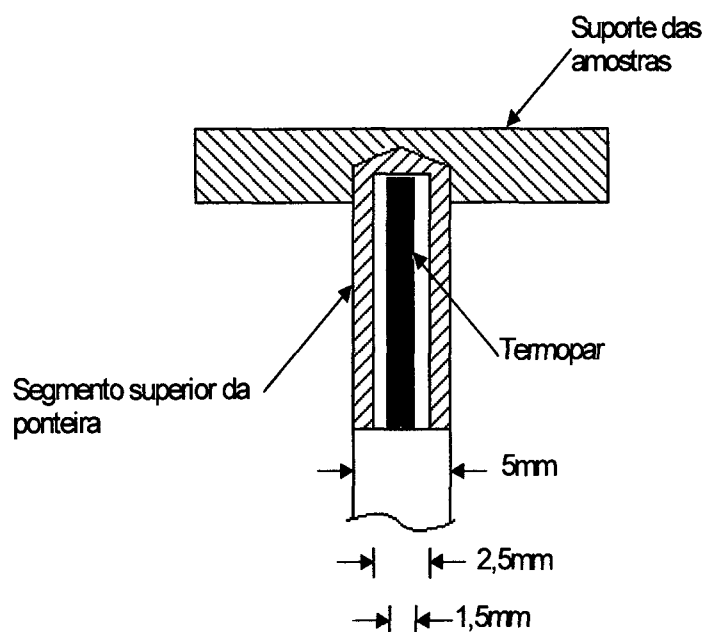


Figura 10 – Detalhe da montagem do suporte das amostras sobre a extremidade superior da ponteira. O termopar, que passa no interior da ponteira, mede a temperatura no interior do suporte das amostras.

3.1.4 - Sistema de vácuo

O sistema de vácuo é composto por um conjunto de componentes destinados a vedação da câmara, conexões, *o'rings*, flanges e abraçadeiras, pela bomba de vácuo e por um sensor de pressão. A evacuação é feita por uma bomba mecânica de dois estágios, com capacidade de bombeamento de $18\text{m}^3/\text{h}$. A medição da pressão no interior da câmara é feita por um manômetro a capacitância fabricado pela Edwards, capaz de medir a pressão absoluta independentemente da mistura gasosa.

3.2 – Material selecionado

As amostras utilizadas neste estudo foram obtidas junto a empresa Lupatech S.A.. Uma vez que o trabalho propõe-se a estudar a manutenção do teor de carbono durante a sinterização em plasma, optou-se por não atuar sobre as operações anteriores a esta etapa. Portanto, as amostras fornecidas encontravam-se na condição de pré-sinterizadas e pertenciam todas a um mesmo lote. Para efeito comparativo, solicitou-se também o fornecimento de algumas amostras sinterizadas deste mesmo material – as quais foram sinterizadas em forno à vácuo na Empresa Lupatech S.A.. A seguir serão apresentadas as principais características destas amostras.

3.2.1 – Forma, dimensões e densidade das amostras

As amostras têm forma de paralelepípedo, com dimensões nominais de 10x55x3 mm, conforme pode ser visto na figura 11.

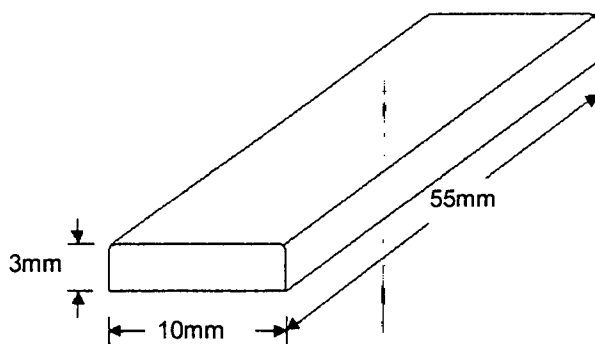


Figura 11 - Forma e dimensões das amostras fornecidas pela empresa Lupatech S.A.

As densidades das amostras são de 4,65 e 7,13 g/cm³, para as condições pré-sinterizada e sinterizada, respectivamente.

3.2.2 – Composição química do pó utilizado na injeção das amostras

O pó utilizado na produção das amostras é pré-ligado, ou seja, cada partícula contém a composição especificada e, foi produzido por atomização a gás. A composição química é equivalente a um aço ABNT da série 43xx e pode ser vista na tabela 1.

Tabela 1 - Faixa de composição química do pó pré-ligado.

Elemento	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	O
Concentração	--	0,15	0,60	0,70	1,65	0,20	--
(% em peso)	0,63	0,35	0,80	0,80	2,00	0,30	0,1

Comercialmente, este pó é designado como sendo um 4365 mas, na empresa Lupatech, é utilizado para a fabricação de peças com composição especificada equivalente ao aço 4340. Isto está relacionado a perdas de carbono que ocorrem tanto na etapa de extração do ligante, quanto na de sinterização. O teor de carbono das amostras após a pré-sinterização é de 0,61% e após a sinterização de 0,55%.

A manutenção do teor de carbono proposta neste trabalho deverá portanto, resultar na obtenção de um sinterizado com teor de carbono próximo ao 0,61%, uniformemente distribuído por toda a secção da amostra.

3.2.3 – Características físicas do pó

A distribuição granulométrica do pó é apresentada na figura 12, onde podemos constatar que há uma variação relativamente estreita de tamanho de partícula, se comparado aos pós metálicos da metalurgia do pó tradicional. A distribuição foi obtida pelo método do espalhamento de luz e o tamanho médio de partícula é de 7 μ m.

Uma amostra deste mesmo pó foi analisada no microscópio eletrônico de varredura Phillips XL30, integrante da estrutura do Labmat. Nas figuras 13 e 14, fica clara a morfologia esférica do pó, além da concordância com o gráfico da figura 12, quanto a variação do tamanho de partícula.

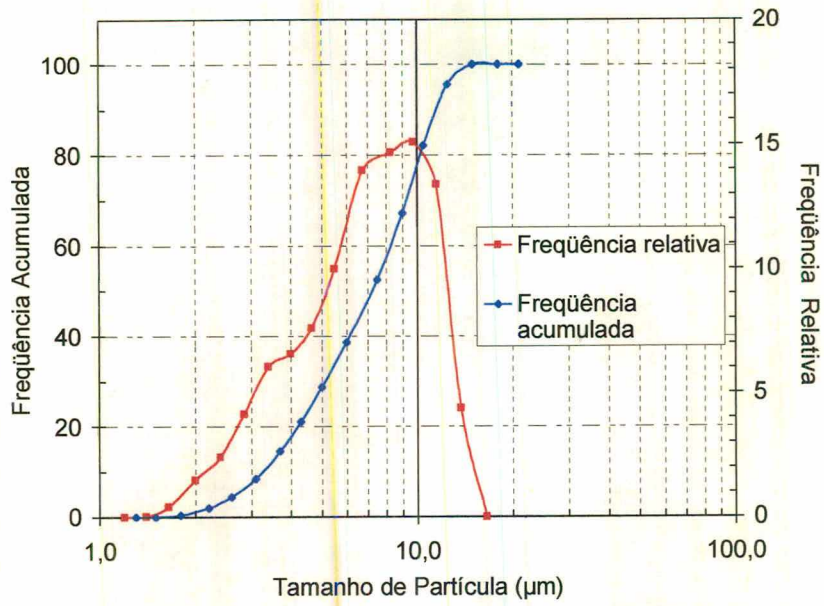


Figura 12 - Distribuição de tamanho de partícula do pó 4365.

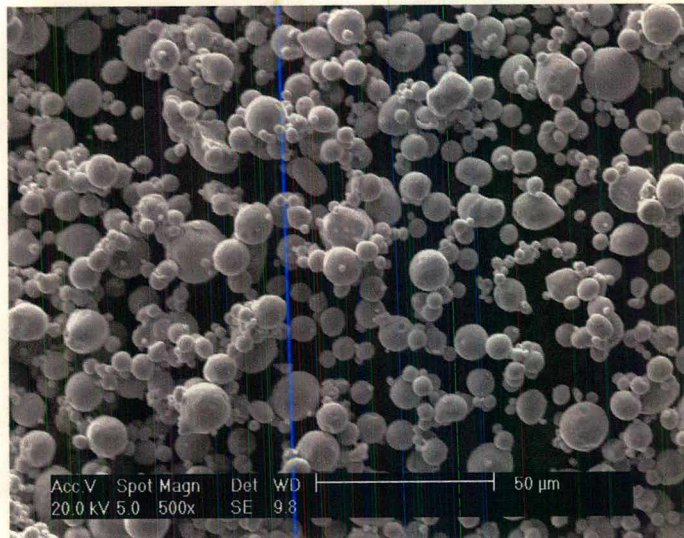


Figura 13 – Morfologia do pó utilizado na injeção das amostras (MEV).

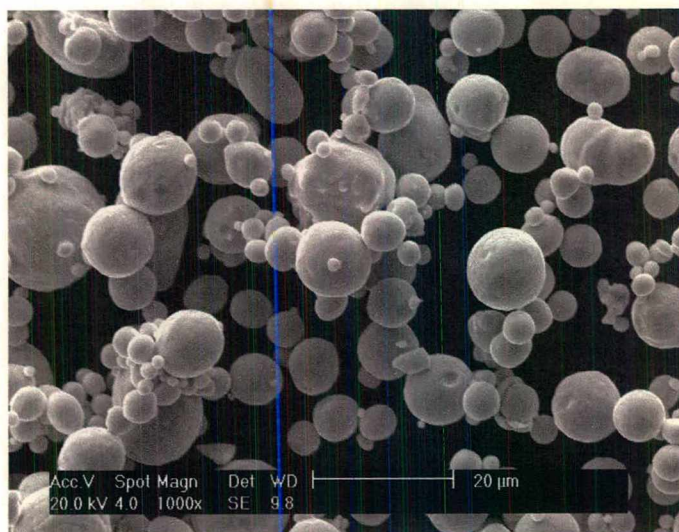


Figura 14 – Morfologia do pó utilizado na injeção das amostras (MEV).

3.3 – Características elétricas da descarga

Foram feitas medidas sistemáticas dos parâmetros elétricos da descarga nas temperaturas de 850°C e 1150°C com pressões de 10 e 15 Torr, respectivamente, variando-se o teor de metano entre 0 e 2% na mistura gasosa Ar-20%H₂. O objetivo destas medidas foi verificar a influência da adição de metano sobre o funcionamento da descarga.

Em cada ciclo de sinterização realizado neste trabalho foram registrados os parâmetros elétricos, a fim de padronizar a rotina operacional e de tornar possível a consulta aos parâmetros de processo para o possível estabelecimento de relações entre estes e as características do material processado.

3.4 – Análise do plasma por espectroscopia ótica de emissão

A radiação luminosa emitida pelo plasma foi focalizada na fenda de entrada do monocromador por intermédio de um sistema ótico composto de uma fibra ótica e uma lente de comprimento focal de 100mm.

O monocromador utilizado é o HR640 Jobin-Yvon de comprimento focal de 640mm sendo equipado de uma rede de difração holográfica (1200 linhas/mm) de poder de resolução $\lambda/\Delta\lambda = 15000$ no comprimento de onda de $\lambda = 500$ nm permitindo explorar no domínio espectral de 190 à 900 nm.

Uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928 de rendimento quântico máximo à $\lambda = 400$ nm foi conectada na fenda de saída do monocromador, transformando o sinal luminoso em sinal elétrico que, por sua vez foi coletado e digitalizado por um computador do tipo PC 486 Dx100MHz, acoplado ao controlador de interfaceamento (spectralink).

O objetivo da análise da luminosidade emitida pelo plasma foi o de conhecer as evoluções relativas das concentrações das espécies ativas na descarga argônio-hidrogênio-metano em função dos parâmetros de descarga, tais como: pressão, temperatura, diluição de metano na mistura. Para isso, foram feitas medidas sistemáticas utilizando a técnica de espectroscopia ótica de emissão. Em particular, a evolução do radical CH, formado pela fragmentação do metano, conforme equação 12 do capítulo anterior, permitiu-nos obter informações microscópicas do plasma. Mais adiante, estas medidas foram comparadas às medidas de teor de carbono total em discos de aço carbono baixa liga tratadas em uma descarga de Ar-20%H₂-CH₄ com diferentes diluições de metano.

3.5 – Ciclos de sinterização: etapa I

Feitas as adaptações necessárias ao sistema e determinadas as características elétricas na temperatura de sinterização, prosseguiu-se o trabalho com a realização de uma série de ciclos de sinterização com o objetivo de buscar correlações entre a composição gasosa e as características do material processado. Para tanto, foram adicionados a uma composição base de Ar-20% H_2 teores de metano variando de 0 a 2,0 %, sempre que a amostra atingia o patamar de sinterização.

A seguir, serão descritos detalhadamente os procedimentos utilizados nesta etapa, assim como justificados alguns parâmetros escolhidos.

3.5.1 – Escolha da Temperatura de Sinterização

Tendo em vista que o objetivo central deste estudo é a obtenção de um sinterizado homogêneo quanto a sua composição química, não houve preocupação inicial com a procura de parâmetros que otimizassem a densificação do material; o que por si só se constituiria em um outro trabalho.

Desta forma, escolheu-se *a priori* a temperatura de 1150°C para a realização das sinterizações. Embora esta temperatura esteja abaixo daquelas citadas na literatura para aços da série 43xx obtidos por moldagem por injeção^[37, 38] e mesmo do praticado na indústria, a escolha é justificada pela facilidade em operar-se a descarga nesta temperatura, o que numa primeira investigação é bastante desejável. Além disso, todo o desenvolvimento realizado para a temperatura de 1150°C, servirá de base para investigações em temperaturas mais elevadas.

3.5.2 – Procedimento operacional da sinterização por plasma

Os parâmetros tempo, temperatura e mistura gasosa costumam ter forte influência tanto nos processos de sinterização, quanto em tratamentos que envolvam transporte de carbono através da interface metal/gás. Então, a fim de tornar o processo reprodutível, foi sistematizado um roteiro básico para a realização das sinterizações, conforme descrito a seguir e sumarizado na figura 15.

1. **Evacuar a câmara:** a amostra é colocada no reator e inicia-se o bombeamento até que a pressão atinja 0,1 Torr.
2. **Iniciar a descarga:** abre-se totalmente o controlador de fluxo de hidrogênio, 500 sccm; com isto a pressão na câmara estabiliza-se em aproximadamente 1,3 Torr. Em seguida, aplica-se uma tensão no cátodo de aproximadamente -270 V, para iniciar a descarga (tensão de ignição). Nos primeiros minutos constata-se a ocorrência de microarcos sobre a amostra, devido a existência de óxidos em sua superfície. Em geral este fenômeno tem duração da ordem de cinco minutos.
3. **Adição da mistura base (Ar-20%H₂):** estando a descarga estável, procede-se gradualmente a introdução de argônio na câmara e a diminuição do fluxo de hidrogênio, de modo a estabelecer-se a relação 80/20, a um fluxo total de 240 sccm. Simultaneamente à adição da mistura base, ajusta-se a pressão em 3 Torr.
4. **Patamar de desoxidação:** visando a efetiva limpeza da superfície do cátodo faz-se um patamar de 30 minutos na temperatura de 400°C, a qual é atingida aproximadamente 10 minutos após a pressão alcançar 3 Torr, quando então deve-se atuar sobre a tensão para manter a temperatura no nível desejado.

5. **Elevação de temperatura para o patamar de sinterização:** promove-se o aumento conjunto da pressão e da tensão até que a pressão atinja 15 Torr e a temperatura 1150°C. A taxa média de aquecimento utilizada foi de 18°C/min.
6. **Patamar isotérmico de sinterização:** Assim que a temperatura do patamar foi alcançada, introduziu-se a quantidade desejada de metano à mistura gasosa Ar-20%H₂. Neste trabalho foram utilizados patamares com uma e duas horas de duração.
7. **Resfriamento:** transcorrido o tempo de sinterização, interrompeu-se a alimentação elétrica da descarga, fechou-se a entrada de metano e elevou-se a pressão para 30 Torr. Quando a temperatura atingiu 400°C foi fechada a entrada de argônio e seguiu-se o resfriamento até a temperatura ambiente utilizando-se apenas hidrogênio, sob os mesmos 30 Torr.

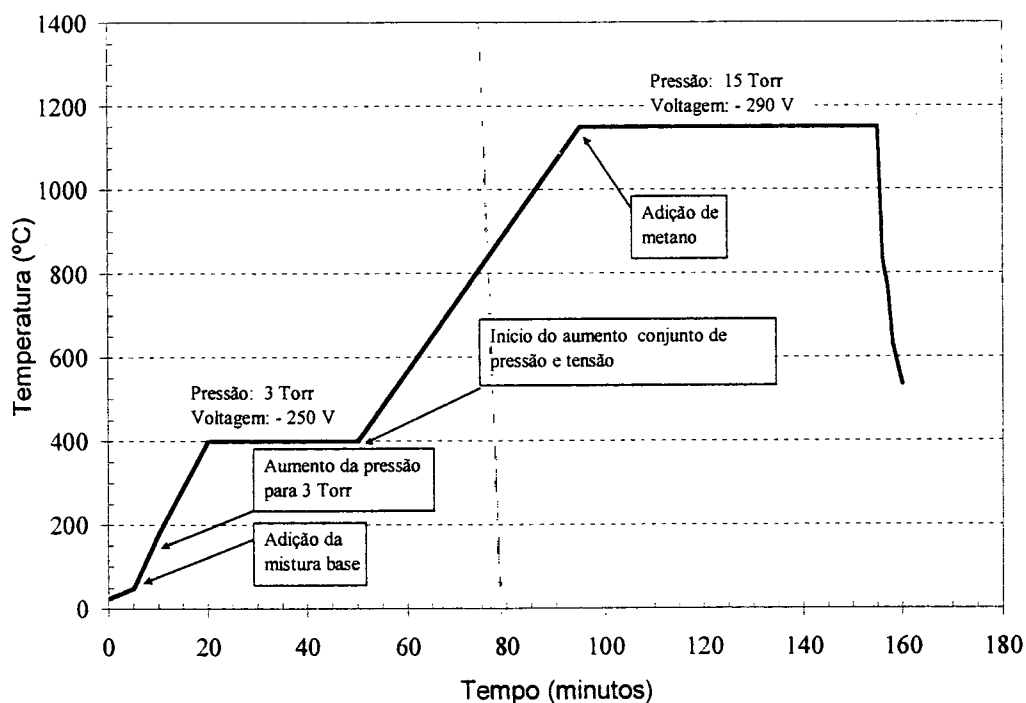


Figura 15 - Ciclo base de sinterização por plasma.

3.5.3 – Identificação das amostras

Na etapa I de sinterizações foram utilizados teores de metano de 0, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2 e 2,0 %, na mistura base Ar-20%H₂. O patamar de sinterização teve 60 minutos de duração e temperatura de 1150°C.

Adicionalmente, foram conduzidas sinterizações onde a mistura base foi substituída pelas misturas 100%Ar e Ar-70%H₂, com o objetivo de correlacionar a descarbonetação à presença de maior ou menor quantidade de hidrogênio na mistura gasosa.

Na tabela 2 são apresentadas as identificações das amostras, segundo as variáveis de processamento da etapa I. Também está incluída nesta tabela a identificação de uma amostra sinterizada em forno à vácuo, a qual será diversas vezes referenciada ao longo do texto.

Tabela 2 - Identificação das amostras segundo as características de processamento

Amostra	Mistura gasosa	Tempo e Temperatura
01	Vácuo	3 horas / 1275°C
02	Ar-20%H ₂ -0 %CH ₄	1 hora / 1150°C
03	Ar-20%H ₂ -0,4 %CH ₄	1 hora / 1150°C
04	Ar-20%H ₂ -0,6 %CH ₄	1 hora / 1150°C
05	Ar-20%H ₂ -0,8 %CH ₄	1 hora / 1150°C
06	Ar-20%H ₂ -1,0 %CH ₄	1 hora / 1150°C
07	Ar-20%H ₂ -1,2 %CH ₄	1 hora / 1150°C
08	Ar-20%H ₂ -2,0 %CH ₄	1 hora / 1150°C
09	30 %Ar - 70 %H ₂	1 hora / 1150°C
10	100 %Ar	1 hora / 1150°C

3.6 – Caracterização das amostras obtidas na etapa I

A avaliação dos gradientes de carbono nas amostras é uma etapa importante na seleção do conjunto de parâmetros de sinterização mais adequado, visto que o alcance do objetivo deste trabalho passa pelo estabelecimento de uma acurada relação entre condições de processamento e características obtidas. Entretanto, a determinação de perfis de composição de carbono em aços é uma tarefa em geral bastante complexa devido a dificuldade de detecção deste elemento. Em virtude disto, foi necessária a utilização de diversas técnicas de caracterização de materiais, na busca da complementação e mesmo da confirmação de resultados em relação ao teor de carbono.

A seguir, será descrito o procedimento de análise das amostras da etapa I, juntamente com as considerações que conduziram a escolha de alguns parâmetros de análise.

3.6.1 – Microscopia Ótica

Todas as amostras processadas na etapa I passaram por exame metalográfico. O procedimento de preparação constou de corte com disco diamantado, embutimento em baquelite, lixamento até a lixa 600, polimento com alumina e polimento com diamante. Os ataques químicos para a revelação da microestrutura foram feitos com nital 2%. Sempre que possível, terminada a preparação, as amostras foram imersas em acetona e submetidas a um ciclo de limpeza no ultra-som.

Na observação e registro fotográfico das amostras foi utilizado o microscópio Neophot 35.

3.6.2 – Microsonda eletrônica WDS (wavelength dispersion spectroscopy)

Graças à cooperação existente entre Labmat e a École de Mine de Nancy, França, pôde ser obtido o perfil de carbono das amostras 02, 04, 06 e 08, desde a superfície até a profundidade de 700 μ m. As amostras foram embutidas numa resina especialmente destinada a esta finalidade, a fim de não ocorrerem contaminações com carbono, e levadas a um microscópio eletrônico de varredura, ao qual está acoplado a um analisador WDS.

3.6.3 – Ensaio de microdureza Vickers

As informações fornecidas pelos ensaios de microdureza são extremamente relevantes na avaliação da cementação, ou descarbonetação de aços, já que há uma estreita relação entre a dureza da martensita e seu teor de carbono, conforme foi visto no capítulo 2. No entanto, devemos ter em mente que variações de dureza também podem ser causadas por velocidades de resfriamento diferentes, como normalmente se verifica entre superfície e núcleo em uma peça. Isto significa que se a velocidade de resfriamento das amostras, ao final da sinterização, não foi suficientemente alta para produzir martensita em toda a secção, a condição “como sinterizado” não é adequada para a investigação de dureza, pois neste caso duas fontes de variação de dureza podem estar sobrepostas, o teor de carbono e a taxa de resfriamento. Por exemplo, numa amostra pouco descarbonetada, a superfície resfriada mais rapidamente que o núcleo pode ter dureza equiparável a do centro apesar deste possuir um maior teor de carbono. Acrescentando-se a isto o fato de que leves descarbonetações, ou leves cementações, nem sempre são perceptíveis no exame metalográfico, torna-se imperativa a obtenção de informações a respeito do resfriamento das amostras no reator.

Na figura 16 mostra-se a curva de resfriamento das amostras de 4365 sinterizadas em plasma. Comparando-se esta curva com a figura 17, diagrama TTT para este aço ^[19], conclui-se que não há tempo suficiente para a transformação total da austenita em martensita na amostra, já que o tempo de resfriamento entre 700 e 400°C, cerca de 10 minutos, é bem superior aos, aproximadamente, 15 segundos requeridos à formação de martensita em toda a secção.

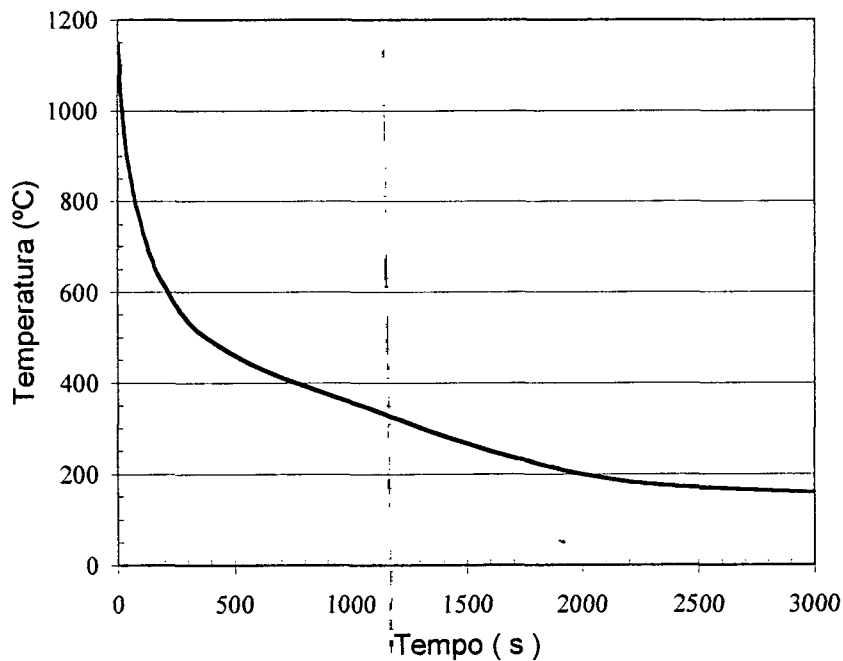


Figura 16 - Curva de resfriamento do catodo após o desligamento da descarga.

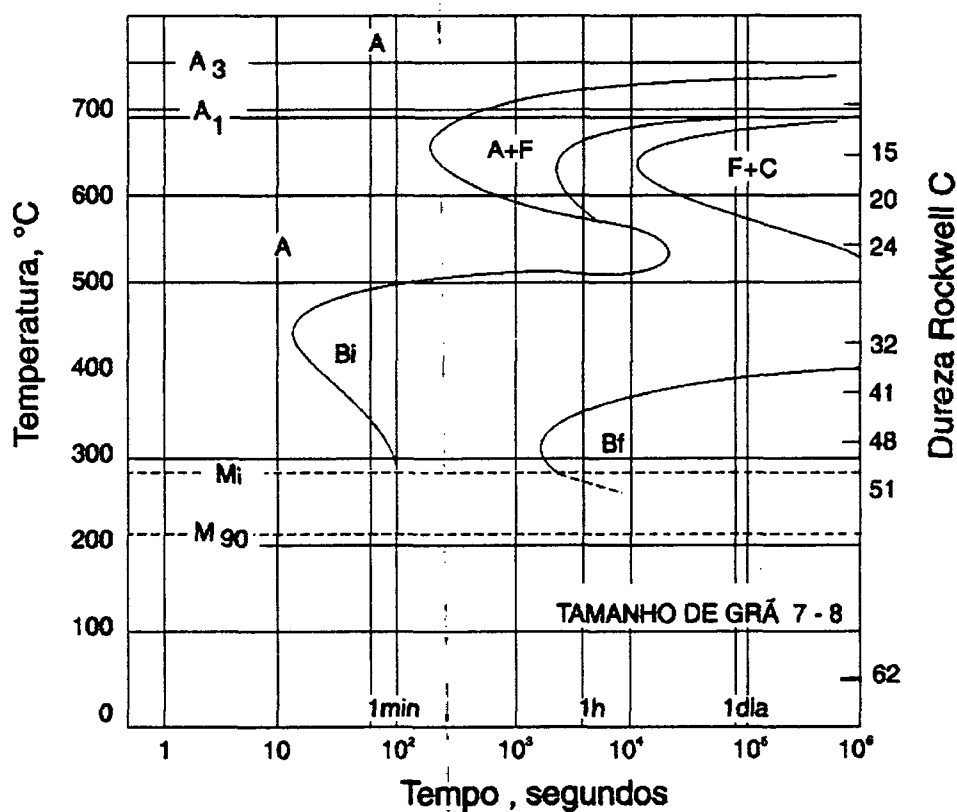


Figura 17 – Diagrama TTT para o aço ABNT 4340.

Desta forma, para que os ensaios de microdureza pudessem ser utilizados como indicadores da variação do teor de carbono ao longo da secção, foi necessário excluir a variável resfriamento. Isto foi conseguido submetendo-se as amostras a um tratamento térmico de têmpera, seguido de revenido a 160°C. Este tratamento foi realizado pela empresa Brasimet/São Leopoldo-RS e constou de um aquecimento para austenitização de 20 minutos a 860°C, em banho de sal neutro (Brasimet - GS660), seguido de resfriamento em banho de sal (Brasimet - AS140) de martêmpera a 160°C; o revenimento foi de uma hora a 160°C. Salienta-se ainda que a utilização de banhos de sais é bastante adequada para esta finalidade, uma vez que a elevada transferência de calor do banho de sal faz com que o tempo de manutenção da amostra em altas temperaturas seja minimizado, o que aliado a composição neutra do meio (quanto a transferência de carbono para a superfície), torna desprezível a redistribuição de carbono.

Finalmente, as amostras encontravam-se em condições de serem submetidas a ensaios de microdureza. A preparação se deu do mesmo modo que para análise metalográfica. A carga empregada neste ensaio foi de 300g. Optou-se por este valor, apesar do inconveniente de não permitir deslocamentos muito pequenos entre medidas, com base em algumas observações, a saber:

- segundo Lysight ^[32], a conversão de valores de dureza Vickers para outras escalas, só é aconselhada quando são aplicadas cargas acima de 100g e, sendo este um aspecto tecnológico de grande importância, optou-se pela solução que fortalece o caráter aplicado deste trabalho;
- a heterogeneidade microestrutural resultante da presença de poros residuais, inerentes ao processo de fabricação, exerce influência nos resultados de microdureza, levando a valores menores que nos materiais isentos de poros. Como no momento do ensaio só pode ser visualizada a porosidade que aflora à superfície, a utilização de cargas muito baixas pode fazer com que algumas impressões não sejam afetadas pela porosidade. Ocorrendo isto, introduz-se uma nova fonte de variação às medidas e, novamente fica comprometido o estabelecimento de uma correlação entre dureza e qualquer outra característica. Assim, partiu-se da premissa de que empregando-se uma carga de maior valor, o que gera uma impressão maior, as medidas de dureza sempre receberão a contribuição da porosidade. Como esta é uniformemente distribuída em materiais injetados, o decréscimo da dureza em relação ao material consolidado será aproximadamente constante, permitindo a correlação desta medida com a variação do teor de carbono.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Metalurgia Física do Departamento de Metalurgia da UFRGS, num microdurômetro Buehler 1600, acoplado a uma câmara CCD, para leitura da impressão diretamente no monitor.

Foram determinados perfis com medições em sete profundidades: 50, 100, 200, 300, 500, 800 e 1200 μ m, com quatro indentações em cada profundidade.

3.7 – Ciclos de sinterização: etapa II

Numa segunda etapa foram feitas sinterizações utilizando as condições que levaram ao melhor resultado de perfil de carbono obtido na etapa I. Os objetivos desta nova série de experimentos foram verificar a repetibilidade do processo e produzir uma amostra destinada a análise do teor de carbono total do sinterizado. Realizaram-se também, alguns visando-se investigar, em caráter preliminar, os efeitos das variáveis tempo e temperatura sobre o avanço da sinterização das amostras.

A mistura gasosa que na etapa I produziu amostras com menor variação de dureza foi então, novamente utilizada. Desta vez, além de ciclos de uma hora, fez-se também ciclos de duas horas a 1150°C. A utilização de um ciclo mais longo, sob a mesma composição gasosa, torna mais fácil a identificação de pequenas diferenças entre o potencial efetivo de carbono do plasma e o teor de carbono da amostra, já que na difusão a importância do parâmetro tempo se acentua na medida que a diferença entre os potenciais diminui. Adicionalmente, as amostras sinterizadas por duas horas contribuíram para a verificação do efeito da variável tempo sobre o avanço da sinterização.

Ainda, a fim de investigar-se o avanço da sinterização, foram realizadas sinterizações na temperatura de 1250°C, também com tempos de uma e duas horas. A avaliação do grau de sinterização das amostras foi feita através de medidas de densidade por imersão em mercúrio e de microscopia eletrônica de varredura, as quais foram descritas mais a frente. É importante salientar ainda, que nestes ciclos não houve preocupação com a manutenção do teor de carbono,

visto que esta avaliação necessitaria de todo um conjunto de análises. Na tabela 3 está apresentada a identificação de cada amostra em função da mistura gasosa e das variáveis de processamento da etapa II.

Tabela 3 - Identificação das amostras segundo as características de processamento.

Amostras	Mistura gasosa	Tempo e Temperatura
11,12 e 13	Ar-20% H_2 -0,6 % CH_4	1 hora / 1150°C
14 e 15	Ar-20% H_2 -0,6 % CH_4	2 horas / 1150°C
16 e 17	Ar-20% H_2 -0,0% CH_4	1 hora / 1250°C
18 e 19	Ar-20% H_2 -0,0 % CH_4	2 horas / 1250°C

3.8 – Caracterização das amostras obtidas na etapa II

3.8.1 – Microdureza Vickers

As amostras 12, e 15 foram submetidas à tratamento térmico e posteriormente mediu-se a microdureza Vickers. Os procedimentos tanto de tratamento térmico, quanto do ensaio de microdureza mantiveram-se iguais aos descritos na etapa I.

3.8.2 – Análise do carbono total

A amostra 11, sinterizada com a mistura Ar-20% H_2 -0,6% CH_4 durante 60 minutos na temperatura de 1150°C, foi submetida a análise de carbono total. A medida foi obtida através do ensaio de combustão em alta temperatura, efetuado pela Fundação Tupy, em um analisador Leco.

O objetivo deste ensaio foi comparar o teor de carbono total da amostra sinterizada em plasma com o teores de carbono das amostras pré-sinterizada, 0,61%, e sinterizada em forno à vácuo, 0,55%.

3.8.3 – Medidas de densidade

Efetuar-se medidas de densidade por imersão em mercúrio em todas as amostras produzidas na etapa II. Neste ensaio utilizou-se uma balança com precisão de 0,01g e um dispositivo para imersão das amostras. O dispositivo possui uma haste regulável na direção vertical, a qual é utilizada para a imersão da amostra no líquido.

O procedimento consta em colocar o mercúrio num recipiente, sobre a balança. Ajusta-se em zero a sua leitura e coloca-se a amostra dentro do recipiente. Atuando-se com a haste, imerge-se totalmente a amostra no mercúrio. O valor lido, descontando o efeito da haste, é a razão entre o empuxo que o líquido exerce sobre a amostra e a aceleração da gravidade. Usando-se a equação 14,

$$E = \mu g V \quad (14)$$

onde,

E é o empuxo,

μ a densidade do líquido e,

g a aceleração da gravidade,

V, o volume de líquido deslocado (ou volume do corpo imerso),

e sabendo-se que a densidade do mercúrio é $13,6\text{g/cm}^3$, pode-se determinar o volume do corpo imerso e, finalmente a densidade das amostras pela razão entre sua massa e seu volume.

3.8.4 – Microscopia eletrônica de varredura

Uma amostra de cada diferente ciclo tempo x temperatura foi analisada no microscópio eletrônico de varredura visando, através da análise microestrutural, estudar a influência dos parâmetros de processo sobre o avanço da sinterização.

O procedimento utilizado na preparação das amostras foi idêntico ao utilizado na preparação de amostras para microscopia ótica, descrito na página 37.

3.9 – Experimentos de determinação do potencial de carbono efetivo do plasma

Embora os métodos empregados anteriormente possibilitem uma boa aproximação das variações do teor de carbono a partir da superfície, a necessidade de estabelecer uma relação mais estreita entre os parâmetros de processamento e o teor de carbono superficial, ainda não foi preenchida.

A fim de atender esta necessidade, foi montado um experimento objetivando medir o potencial “efetivo de carbono do plasma”, em cada condição de processamento utilizada. A idéia do experimento foi aquecer no plasma corpos de prova de aço ABNT4340, siderúrgico, até a temperatura usada na sinterização, em atmosfera Ar-H₂ com adições crescentes de metano e, por tempo suficientemente longo para que o teor de carbono se tornasse constante em toda a secção. Na seqüência, estes corpos de prova foram submetidos a determinação do teor de carbono total. O valor obtido é submetido a algumas aproximações, para então ser relacionado ao teor de carbono que o plasma conseguiu transferir para o material, ou seja, ao potencial de carbono efetivo, para as condições empregadas.

Os corpos de prova utilizados nestes experimentos tiveram forma de disco e foram seccionados de um barra de aço ABNT 4340 com diâmetro de 26mm e lixados até a espessura de 1,35mm. A seguir, fez-se um furo passante de 5mm de diâmetro em seu centro e, finalmente, um segundo furo de 6mm de diâmetro, concêntrico ao primeiro, até aproximadamente metade da espessura. Estes furos têm por finalidade a acomodação dos corpos de prova sobre a ponteira do termopar. O esquema é mostrado na figura 18.

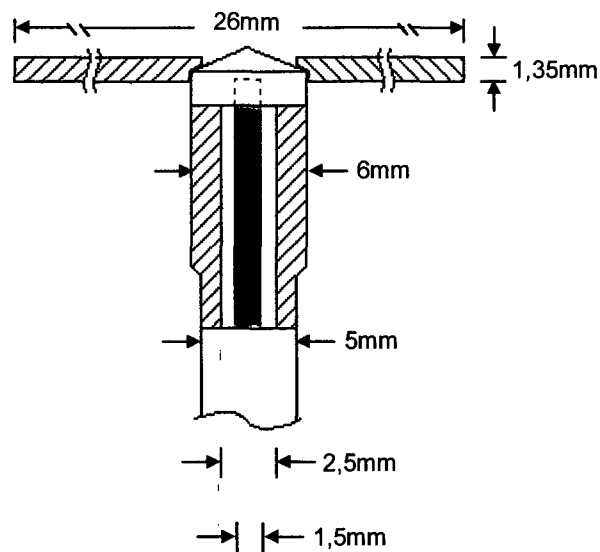


Figura 18 – Esquema de montagem do disco de aço ABNT 4340 sobre a ponteira do termopar nos experimentos de determinação do potencial efetivo de carbono do plasma.

Com estas amostras foram realizados ciclos na temperatura de 1250°C, com quatro diluições de metano na misturas Ar-20%H₂. A identificação dos corpos de prova e os respectivos parâmetros de processamento são apresentados na tabela 4.

Tabela 4 - Identificação das amostras segundo as características de processamento.

Amostras	Mistura gasosa	Tempo e Temperatura
Disco 01	0,0 %CH ₄ na mistura base	2 horas / 1250°C
Disco 02	0,2 %CH ₄ na mistura base	2 horas / 1250°C
Disco 03	0,4 %CH ₄ na mistura base	2 horas / 1250°C
Disco 04	0,6 %CH ₄ na mistura base	2 horas / 1250°C

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos na fase experimental. As discussões são conduzidas sempre no sentido de serem estabelecidas relações entre os parâmetros da descarga e as características do material processado.

4.1 – Características elétricas da descarga

Nas figuras 19 e 20 são apresentadas as curvas de tensão e corrente para dois conjuntos de temperatura e pressão, 850°C/10Torr e 1150°C/15Torr, em função do teor de metano adicionado à mistura.

Na temperatura de 850°C a corrente e a tensão variam muito pouco até adições de aproximadamente 1% de metano, a partir deste valor, ocorre um aumento rápido nas duas grandezas, ou seja, da potência necessária a estabilização da temperatura, conforme pode ser verificado na figura 19. Este comportamento é, provavelmente, devido a perda de potência por

aumento da irradiação, decorrente da formação de fuligem, a qual aumenta tanto a emissividade do cátodo, visto que o carbono tem maior emissividade que o aço polido, quanto a superfície livre do mesmo. Além disso, os aumentos de tensão e corrente podem também estar relacionados com modificações da dinâmica reacional do plasma devido a presença de metano em maior quantidade (mudança de regime).

Por outro lado, este comportamento não é observado a 1150°C, figura 20, uma vez que nesta temperatura o substrato tem maior capacidade de absorver carbono, suprimindo então a formação de fuligem verificada no caso anterior, figura 19.

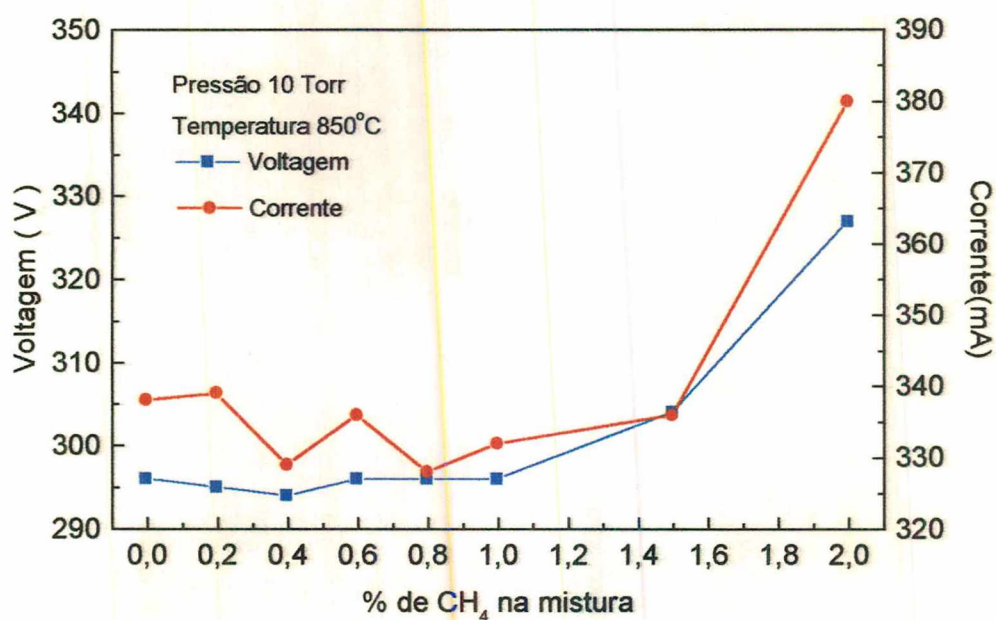


Figura 19 – Curvas de tensão e corrente da descarga Ar-H₂ com diferentes teores de metano, na temperatura de 850°C e pressão de 10 Torr.

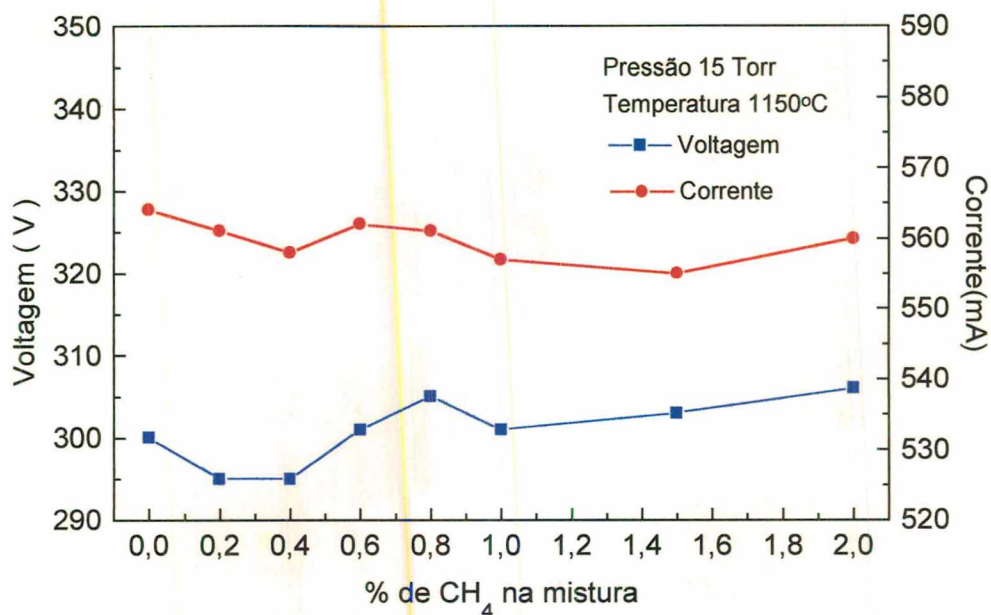


Figura 20 - Curvas de tensão e corrente da descarga Ar-H₂ com diferentes teores de metano, na temperatura de 1150°C e pressão de 15 Torr.

4.2 – Análise do plasma via espectroscopia ótica de emissão

Na figura 21 é apresentado um espectro de emissão obtido num plasma Ar-20%H₂-0,6CH₄ no intervalo de comprimento de onda de 400nm à 500nm com identificação das principais espécies emissivas. Neste espectro pode ser observado, entre outras espécies, o radical CH formado pela fragmentação do metano. Na figura 22 a banda de emissão CH (A²Δ - X²Π) é apresentada em detalhe, podendo-se verificar que a máxima intensidade (cabeça de banda, transição $v'=0 \rightarrow v''=0$) está posicionada em 431,4nm.

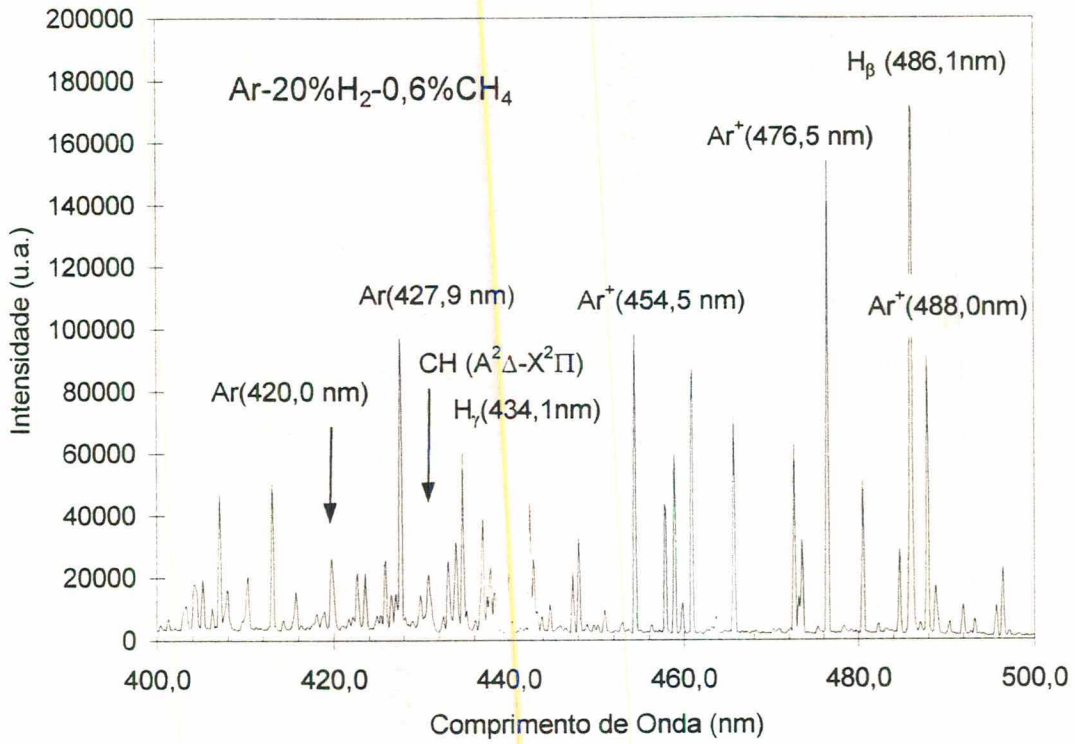


Figura 21 – Espectro de emissão de um plasma Ar-20%H₂-0,6%CH₄ no intervalo de comprimento de onda de 400 à 500nm.

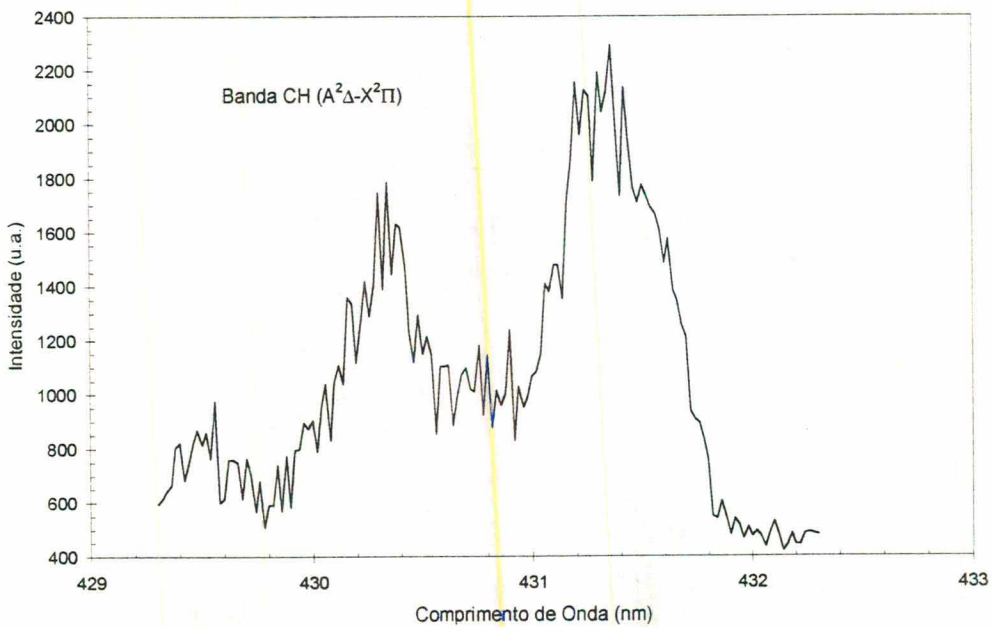


Figura 22 – Detalhe do espectro de emissão da banda CH($A^2\Delta - X^2\Pi$).

As figuras 23 e 24, mostram as evoluções da banda CH em função da porcentagem de metano injetada para duas pressões e temperaturas de funcionamento da descarga, 10Torr/850°C e 15Torr/1150°C, respectivamente.

Pode-se observar na figura 23 que a medida que a porcentagem de metano aumenta, o valor integrado da intensidade da banda CH, área obtida sobre o espectro de emissão, também aumenta, até 0,8%CH₄. Observe que neste intervalo a evolução do valor integrado da banda CH difere consideravelmente da evolução do máximo de intensidade (cabeça de banda 431,4 nm). Este fato, provavelmente está relacionado a redistribuição dos níveis vibracionais superiores do radical CH. Para valores acima de 1% de metano é verificado um aumento acentuado da intensidade e da integral da banda CH. Este comportamento é relacionado as modificações dos parâmetros da descarga, tensão e corrente, em função do metano injetado, conforme discutido na seção anterior.

Na descarga fixada em 1150°C/15Torr a evolução da integral da banda CH difere apreciavelmente da intensidade da cabeça de banda para teores de metano superiores a 1%, conforme pode ser visto na figura 24. No entanto, a intensidade relativa do CH(431,4nm) oscila numa estreita faixa, mesmo para porcentagens de metano superiores a 1%. Este comportamento é relacionado as variações de tensão e corrente, conforme figura 20, do mesmo modo que no caso anterior.

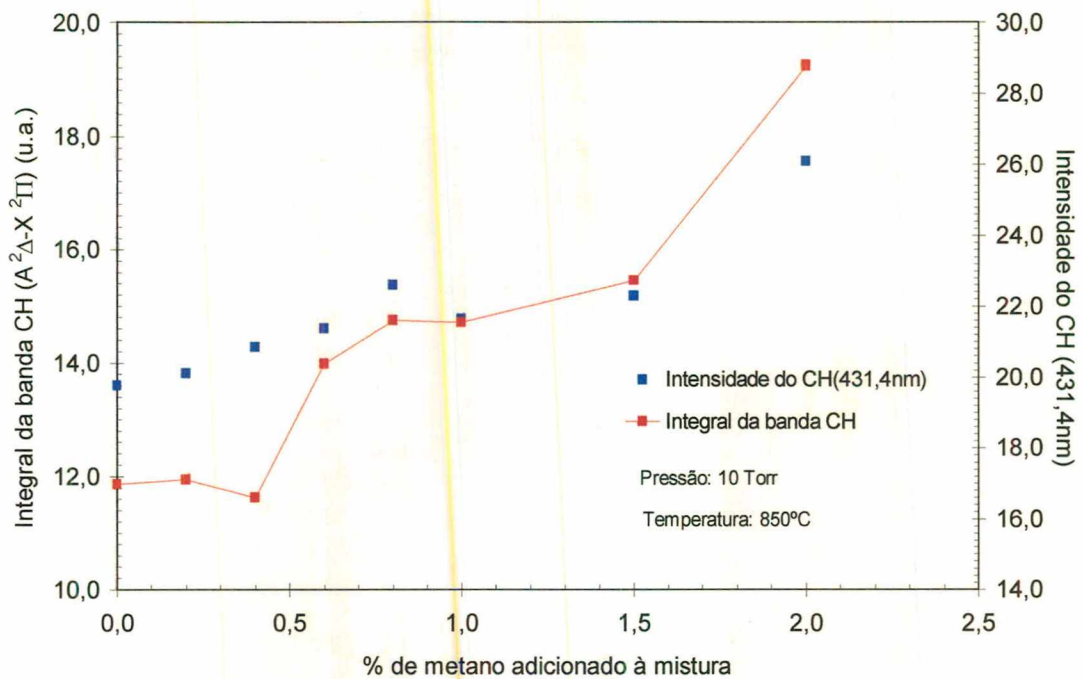


Figura 23 – Evolução da banda CH($A^2\Delta-X^2\Pi$) em função da porcentagem de metano injetada na mistura Ar-20% H_2 , mantida a 850°C/10Torr.

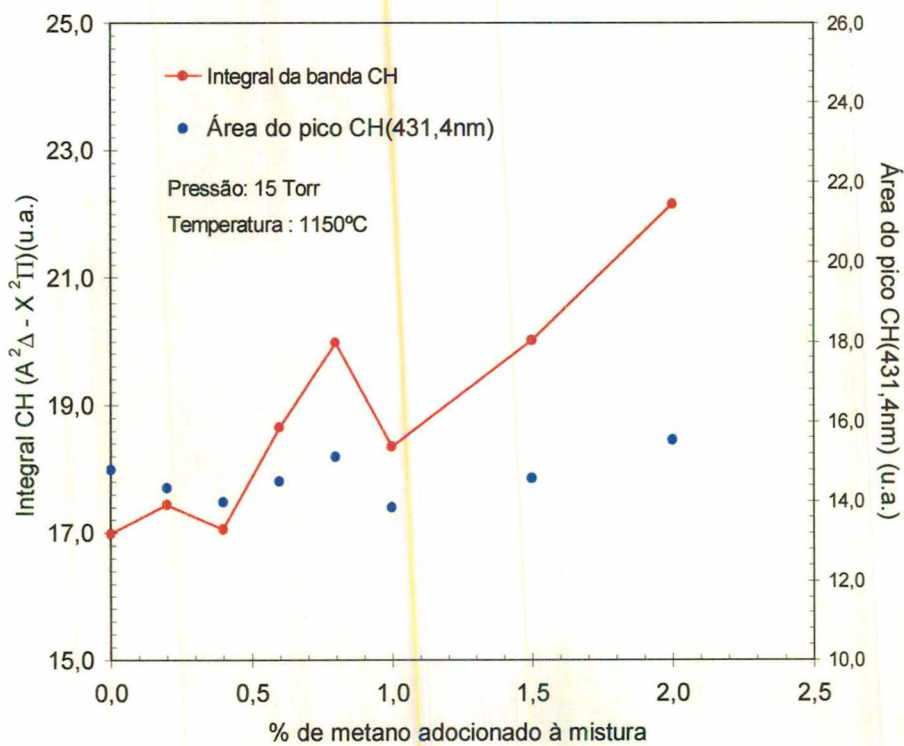


Figura 24 - Evolução da banda CH($A^2\Delta-X^2\Pi$) em função da porcentagem de metano injetada na mistura Ar-20% H_2 , mantida a 1150°C/15Torr.

4.3 – Ciclos de sinterização: etapa I

4.3.1 – Análise de microscopia ótica

A análise de microscopia ótica foi eficaz na determinação dos valores limites da diluição de metano na mistura gasosa. As figuras 25 a 29 são micrografias de amostras sinterizadas à 1150°C/60min, variando-se a concentração de metano. Na figura 25, pode-se notar que na superfície a microestrutura difere do centro. Enquanto o centro é predominantemente martensítico, na superfície podemos notar o não surgimento desta fase e a ocorrência de alguns precipitados. Este comportamento é atribuído ao menor nível de carbono na periferia da amostra, já que a diminuição do teor deste elemento torna o material menos temperável.

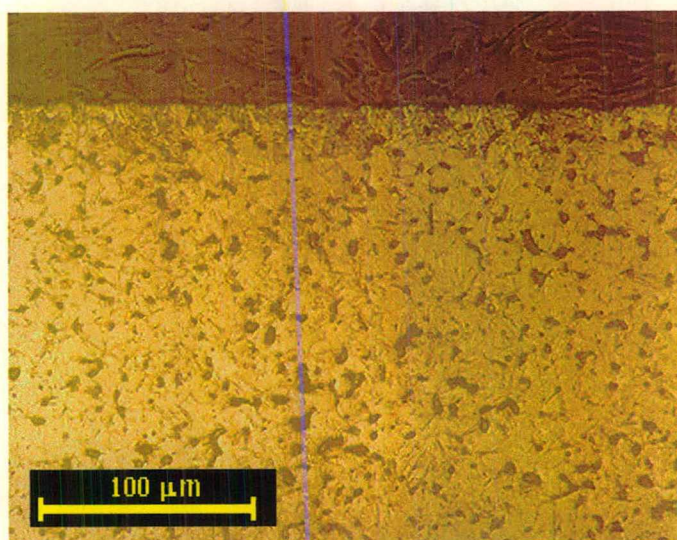


Figura 25 - Micrografia da amostra 02 (1150°C/60min/0,0 %CH₄/temperada e revenida) com ampliação de 280x. Ataque: nital 2%.

Nas figuras 26, 27 e 28 observa-se a formação martensítica homogênea, não indicando variações na concentração de carbono.

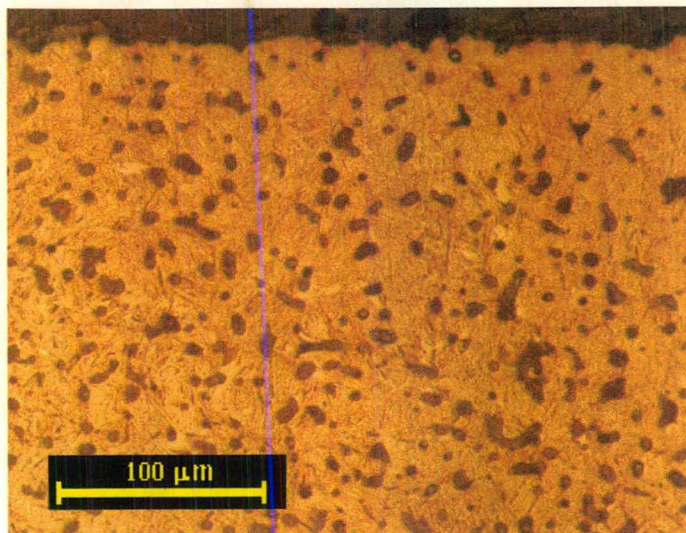


Figura 26 - Micrografia da amostra 03 (1150°C/60min/0,4 %CH₄/temperada e revenida) com ampliação de 280x. Ataque: nital 2%.

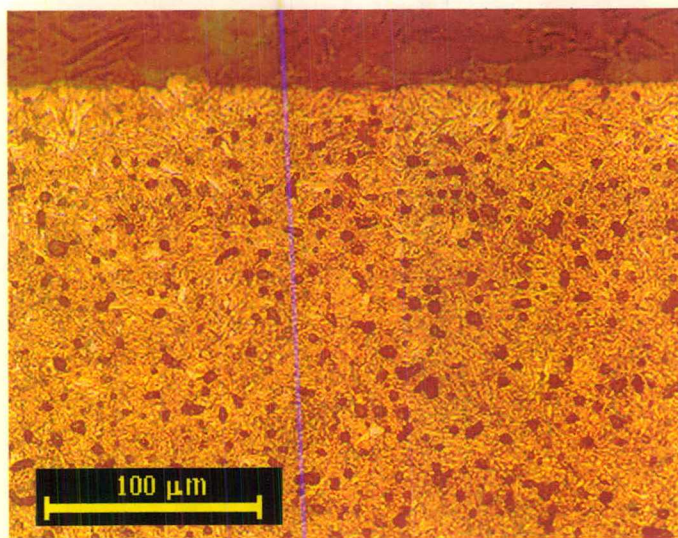


Figura 27 - Micrografia da amostra 04 (1150°C/60min/0,6 %CH₄/temperada e revenida) com ampliação de 280x. Ataque: nital 2%.

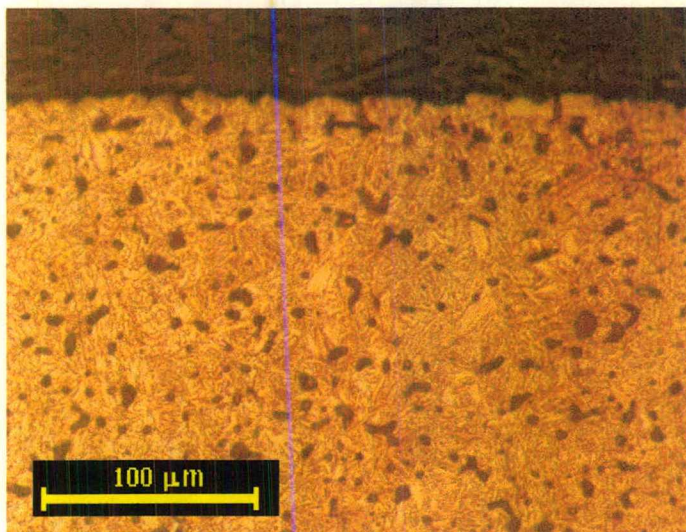


Figura 28 - Micrografia da amostra 05 (1150°C/60min/0,8 %CH₄/temperada e revenida) com ampliação de 280x. Ataque: nital 2%.

Na figura 29 é mostrado o canto superior da amostra 08. A microestrutura desta região torna evidente a ocorrência de fusão localizada, visto que uma pequena faixa junto à superfície apresenta uma microestrutura constituída de dendritas de austenita, parcialmente transformada em martensita devido ao resfriamento, envoltos por ledeburita. Outro aspecto a ser notado é a eliminação quase total de porosidade nesta região, decorrente da formação de fase líquida.

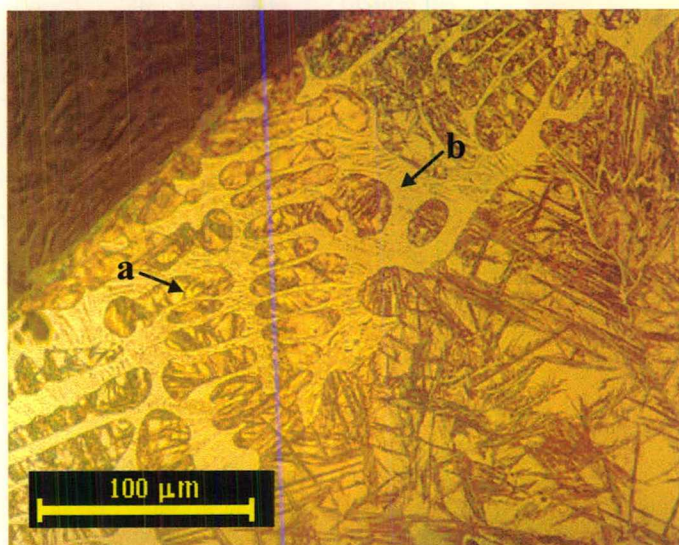


Figura 29 - Micrografia da amostra 08 (1150°C/60min/2,0 %CH₄/temperada e revenida) com ampliação de 280x. (a) dendrita de austenita onde houve transformação martensítica parcial; (b) ledeburita. Ataque: nital 2%.

A ocorrência de fase líquida na amostra 08, figura 29, demonstra que sob as condições de processamento utilizadas, o potencial químico de carbono gerado no plasma é suficientemente alto para transferir ao material mais carbono do que é possível dissolver na fase sólida. Isto é mais facilmente compreendido observando-se o diagrama Fe-Fe₃C da figura 30 ^[39]. Supondo uma liga Fe-C com teor inicial de carbono de 0,5% em peso, na temperatura de 1150°C. O enriquecimento em carbono faz com que a composição na superfície se desloque para a direita. Segundo o diagrama, ao ser atingida a concentração de aproximadamente 2,1% de carbono, inicia-se a transição sólido/líquido. No entanto, para uma liga ABNT 4340, devido ao efeito das adições de elementos de liga, a linha que separa os campos γ e $\gamma +$ líquido sofre um deslocamento para a esquerda, tornando menor o valor de saturação da fase sólida. Este deslocamento pode ser visto na figura 31, onde a região austenítica varia de tamanho conforme o teor de cromo, em aços ao carbono ^[19]. Nota-se nesta figura que mesmo para 0% de cromo a linha que separa os campos γ e $\gamma +$ líquido já está mais à esquerda que no caso do diagrama Fe-Fe₃C, devido a presença de outros elementos de liga.

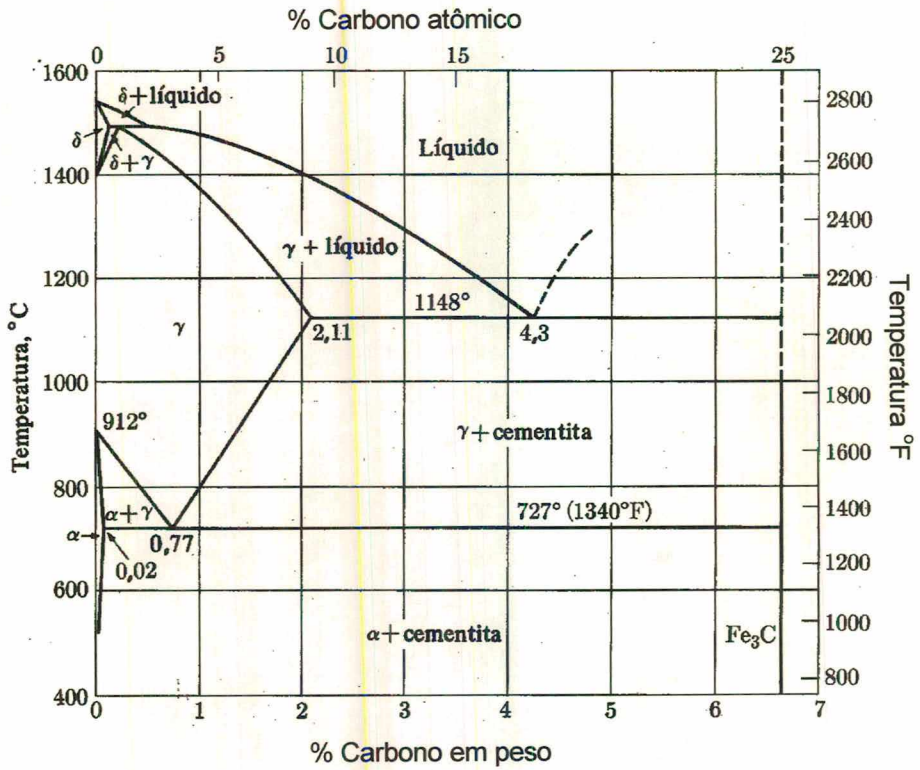


Figura 30 - Diagrama Fe-Fe₃C [39].

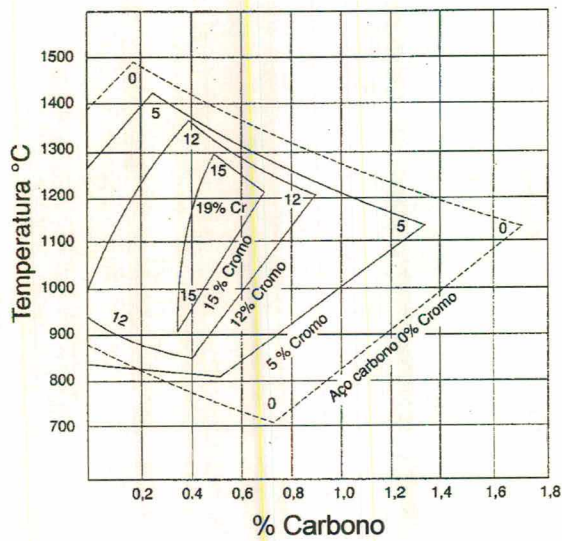


Figura 31 – Efeito do teor de cromo sobre o campo austenítico [19].

Este resultado estabelece a concentração de 2% de metano na mistura, como um primeiro limite superior para a temperatura de 1150°C. É importante ainda destacar que esta fusão ocorrida localmente resultou em um pequeno arredondamento nos cantos da amostra, o que pôde ser constatado através de exame visual.

4.3.2 – Microanálise WDS

Os perfis de concentração de carbono das amostras 02, 04, 06 e 08, sinterizadas a 1150°C/60min com teores de metano de 0, 0,6 , 1,0 e 2,0, respectivamente, estão apresentados na figura 32. Embora os valores fornecidos pela microanálise WDS estejam sujeitos a uma série de interferências, conforme já discutido, os perfis obtidos demonstram claramente que o aumento do teor de metano na mistura gasosa causou um aumento do teor de carbono dissolvido no aço.

Para o perfil da amostra sinterizada com 0,6% CH₄ há uma notável concordância entre os valores desde a superfície até o centro. Mesmo que os menores teores de carbono do centro estejam acima do valor inicial da amostra, os resultados podem ser comparados entre si, fornecendo uma evolução relativa do teor de carbono com a profundidade, em função dos parâmetros utilizados.

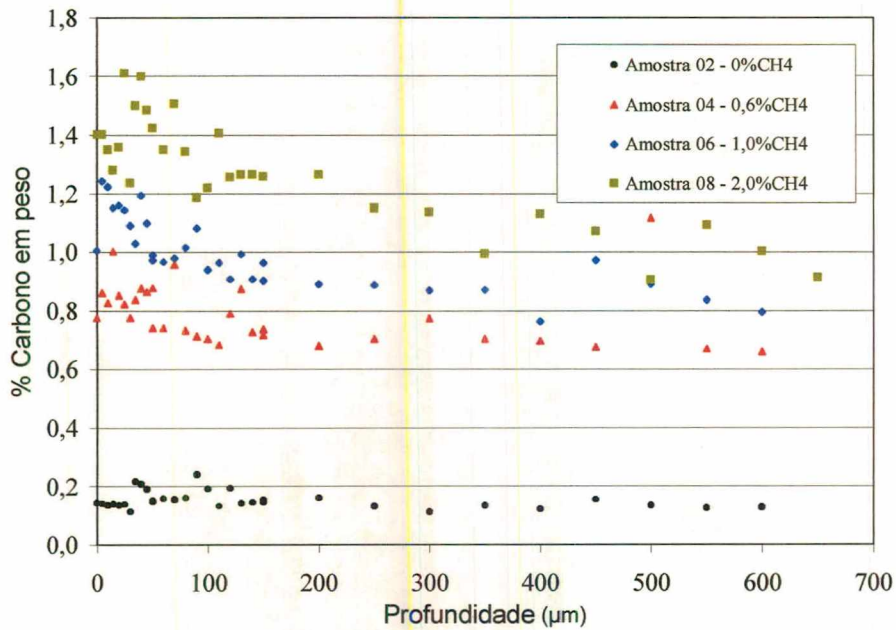


Figura 32 - Perfis de concentração de carbono de amostras sinterizadas a 1150°C, durante 1 hora, com diferentes teores de metano na mistura base.

4.3.3 – Ensaios de Microdureza Vickers

A fim de facilitar a visualização dos resultados, os perfis de microdureza foram divididos em dois gráficos; o primeiro, figura 33, com as amostras sinterizadas sem metano e a amostra sinterizada em forno à vácuo e, o segundo, figura 34, com as amostras sinterizadas com diferentes adições de metano na mistura Ar-20% H₂. Deve-se lembrar que todas as amostras foram temperadas para a obtenção de máxima dureza, afim de que variações de dureza possam ser relacionadas com variações no teor de carbono.

Na figura 33 podemos claramente constatar a queda de dureza junto a superfície, das amostras 01, 02, 09 e 10. Com relação as amostras sinterizadas em plasma, nota-se que com ou sem hidrogênio na mistura ocorre redução de dureza, ou seja, descarbonetação. Aparentemente, na amostra sinterizada em argônio puro, 10, o nível de descarbonetação foi menor.

Atribui-se a descarbonetação das amostras 02 e 09, essencialmente, a reações de superfície que ocorrem entre o hidrogênio existente na mistura e o carbono do material, formando espécies hidrocarbonadas. Uma segunda possibilidade está relacionada a presença de uma quantidade mínima constante de impurezas no meio, como vapor d'água e oxigênio, as quais dependem das condições dos materiais processados e do limite de vedação da câmara de vácuo. A descarbonetação da amostra 10 é atribuída ao segundo fator apresentado.

Ainda que hajam outros mecanismos que possam contribuir para a descarbonetação superficial, o que deve ser ressaltado é que os ciclos utilizados não servem à manutenção do teor de carbono das amostras e assim, não permitem que o material seja aproveitado em todas as suas potencialidades.

Quanto a descarbonetação da amostra sinterizada em forno à vácuo, 01, deve ser lembrado que o seu ciclo de sinterização tem duração de três horas e ocorre sob uma pressão de hidrogênio de 0,3mTorr, ou seja, a pressão de hidrogênio é baixa, mas o tempo de exposição do material a este gás é bastante longo, o que possibilita a perda de carbono para a fase gasosa.

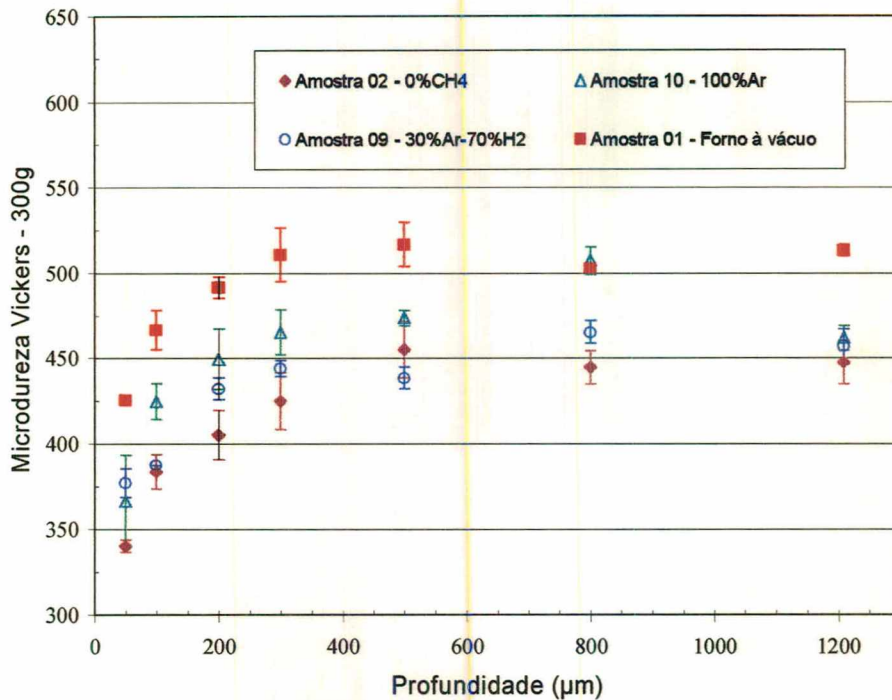


Figura 33 - Perfis de microdureza Vickers das amostras sinterizadas em plasma (1150°C/60min) e da amostra sinterizada em forno a vácuo.

O perfil de microdurezas da amostra 01 apresenta ainda um aspecto a ser ressaltado. O fato de seus valores estarem ligeiramente acima dos demais perfis não significa descarbonetação em menor nível, pois os resultados de dureza são dependentes do nível de porosidade. Assim, já que a mostra 01 foi sinterizada por mais tempo e em temperatura maior que a amostras do plasma, espera-se que ela possua menor nível de porosidade e portanto, maior dureza.

Na figura 34 podem ser vistos os perfis de microdureza das amostras 04, 03, 05 e 07. A maior dureza superficial da amostra 07 demonstrada no gráfico, está seguramente relacionada ao aumento do teor de carbono superficial. Logo, o valor de 1,2% de metano na mistura foi suficiente para enriquecer em carbono a superfície do material, do mesmo modo que a utilização do teor de 1%CH₄ foi suficiente para cementar a amostra 06, conforme demonstrado na figura 32. Esta amostra também apresentou pequeno arredondamento dos cantos superiores, devido a um início de fusão, como já discutido para a amostra 08.

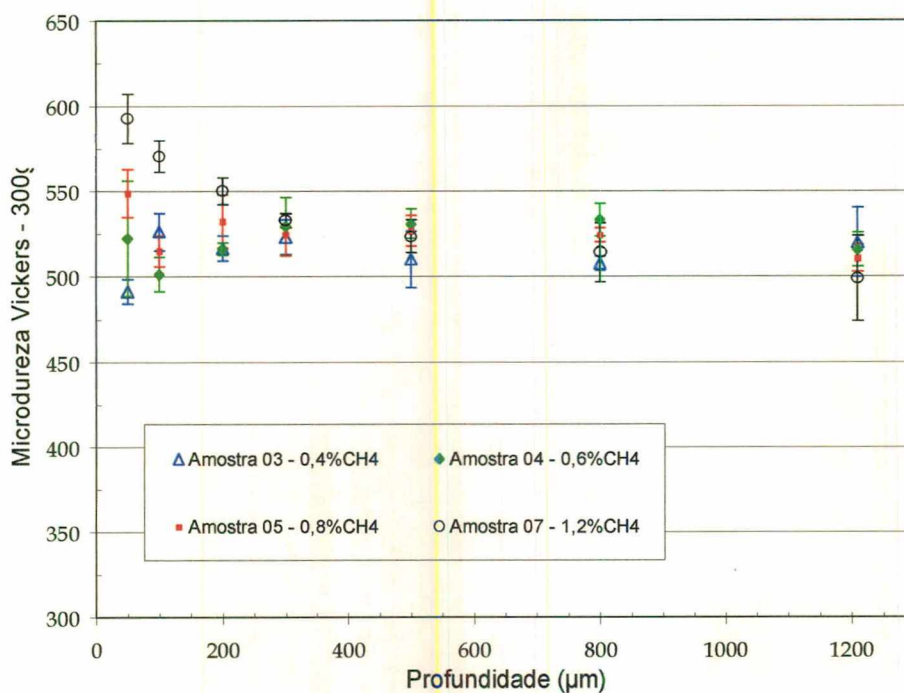


Figura 34 - Perfis de microdureza Vickers das amostras sinterizadas em plasma (1150°C-60min) com diferentes teores de metano na mistura Ar-20%H₂.

Os perfis das amostras 04, 03 e 05 estão bastante próximos, no entanto, estas curvas sinalizam a possibilidade de obter-se homogeneidade da dureza na sinterização por plasma deste material. Assim, o valor intermediário de 0,6% CH₄ será utilizado no prosseguimento do estudo.

4.4 - Ciclos de sinterização: etapa II

Os experimentos da etapa II objetivaram não apenas a confirmação da composição gasosa Ar-20%H₂-0,6%CH₄ como adequada à manutenção do teor de carbono, mas igualmente a verificação do avanço da sinterização em função dos parâmetros tempo e temperatura. A seguir serão apresentados e discutidos estes resultados.

4.4.1 - Microdureza Vickers

Os resultados dos ensaios de microdureza Vickers nas amostras 12 e 15, podem ser vistos na figura 35. Ambas foram sinterizadas na temperatura de 1150°C com 0,6 % de metano na mistura gasosa; a primeira por uma hora e a segunda por duas horas. Os dois perfis demonstraram um comportamento bastante homogêneo da dureza, através da secção transversal, o que pode ser entendido como constância no teor de carbono. Os valores de microdureza superiores da amostra 15, são atribuídos ao ganho de densificação decorrente do aumento no tempo de sinterização.

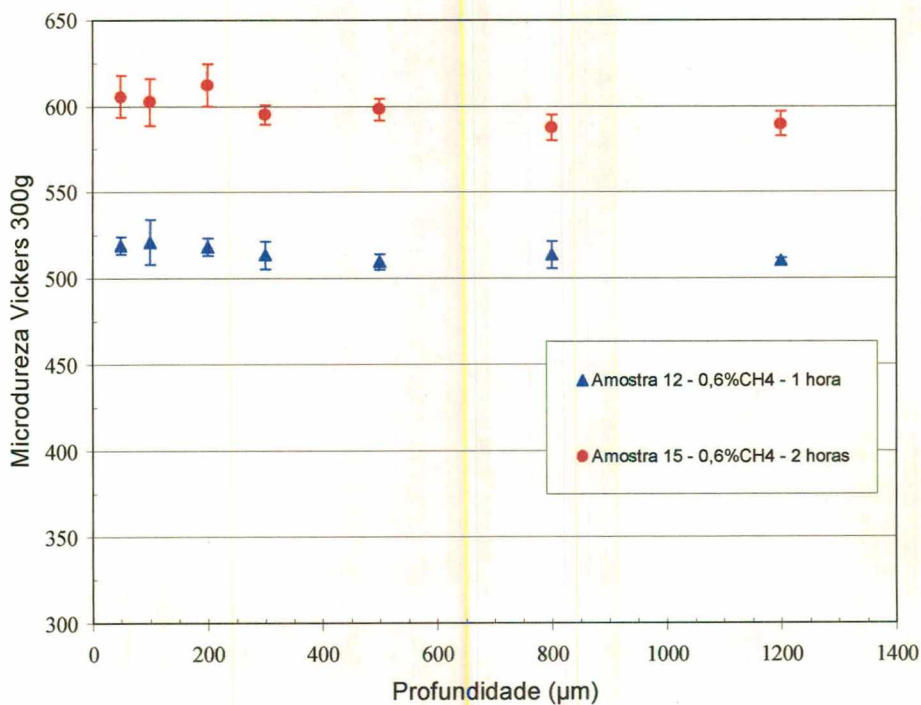


Figura 35 - Perfis de microdureza Vickers das amostras sinterizadas em plasma com 0,6% de metano na mistura Ar-H₂, nos tempos de uma e duas horas a 1150°C.

4.4.2 – Medida do carbono total

A análise do teor de carbono total da amostra 11, forneceu o valor de 0,66% em peso de carbono. Como se pode ver, este valor é superior aos 0,61% da amostra pré-sinterizada, demonstrando que durante o processo de sinterização o material se enriqueceu com cerca de 0,05% de carbono.

Por outro lado, os resultados da etapa I indicam que nas condições de processamento utilizadas para a amostra 11, ou seja, sinterização a 1150°C/60min com 0,6% de metano na mistura Ar-20%H₂, o carbono se distribuiu de modo aproximadamente uniforme através da secção da amostra.

A análise conjunta destes resultados indica que a espessura da amostra utilizada foi pequena o suficiente, considerando-se a temperatura de 1150°C, para que pudesse ser notado um aumento do teor de carbono de modo aproximadamente uniforme, ao longo de toda sua secção.

4.4.3 - Medidas de Densidade

Na tabela 5, estão apresentados os valores de densidade relativa obtidos nos diferentes ciclos realizados. A densidade teórica do material é 7,86 g/cm³. A densidade das amostras sinterizadas em forno vácuo, com patamar de 3 horas a 1275°C, é de 7,13 g/cm³ ou 91,1 % da densidade teórica.

Tabela 5 - Valores de densidade relativa das amostras sinterizadas nos diferentes ciclos.

Temperatura de Sinterização	Tempo de Sinterização	
	1 hora	2 horas
1150°C	(12) - 83,7%	(14) - 88,3%
	(13) - 84,7%	(15) - 88,1%
1250°C	(16) - 86,5%	(18) - 88,9%
	(17) - 87,9%	(19) - 89,3%

Estes valores indicam claramente o avanço da sinterização, na medida em que são aumentados o tempo e a temperatura. Todavia, não atingiu-se o nível de densificação da amostra processada no forno à vácuo.

Densidades relativas da ordem de 94 % , no entanto, são reportadas na literatura para o processamento a temperatura de 1400°C ^[38], ou para misturas de pós atomizados em gás e em água ^[37].

4.4.4 - Microscopia eletrônica de varredura

Adicionalmente às medidas de densidade, as amostras sinterizadas em diferentes ciclos de tempo e temperatura foram observadas no MEV, a fim de verificar-se a evolução da sinterização através da microestrutura. As imagens obtidas estão apresentadas nas figuras 36 a 40.

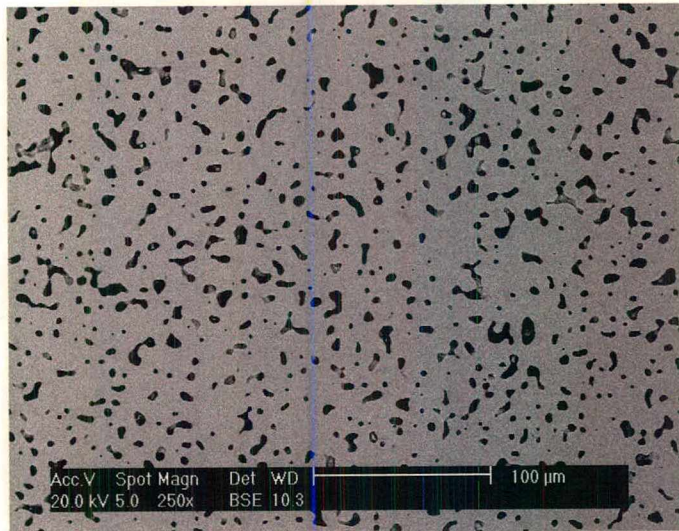


Figura 36 - Amostra 12, sinterizada em plasma 1150°C/60min.

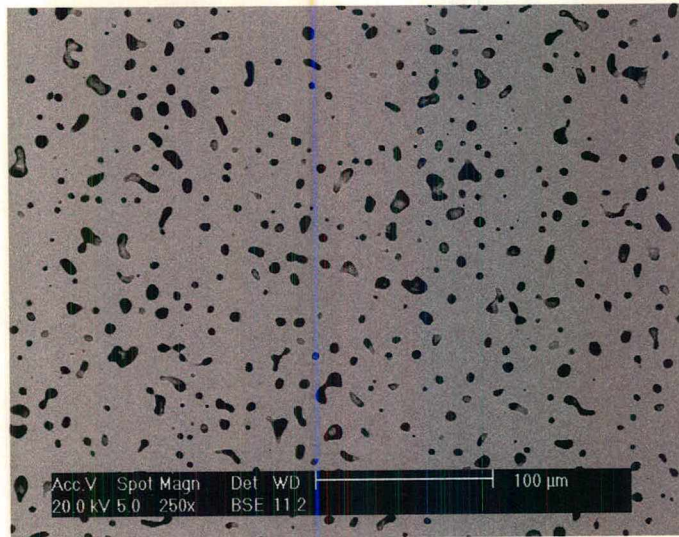


Figura 37 - Amostra 15, sinterizada em plasma 1150°C /120min.

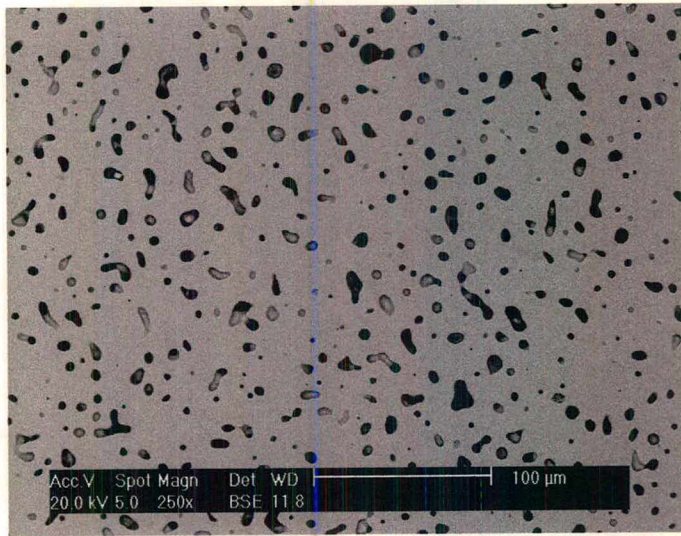


Figura 38 - Amostra 17, sinterizada em plasma 1250°C/60min.

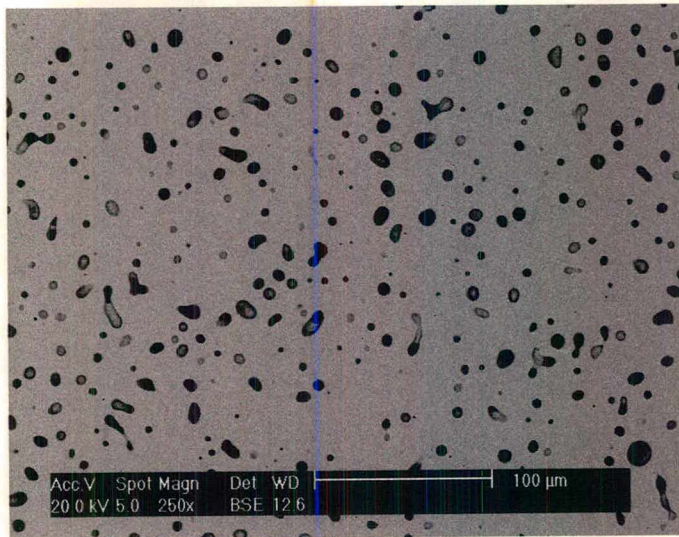


Figura 39 - Amostra 19, sinterizada em plasma 1250°C/120min.

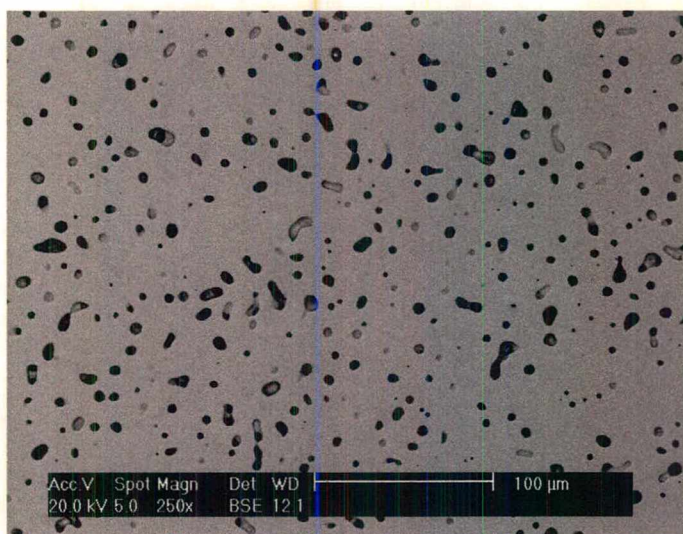


Figura 40 - Amostra 01, sinterizada em forno à vácuo 1275°C/180min.

É bastante clara a relação entre as figuras anteriores e as medidas de densidade por imersão em mercúrio. Na figura 36, notável a grande quantidade de poros, bem como sua forma irregular. As amostras 15 e 17, figuras 37 e 38 respectivamente, não apresentam diferenças perceptíveis entre si, embora seja evidente a evolução da sinterização em relação a amostra 12, figura anterior, principalmente pelo arredondamento dos poros. A amostra 19, apresentada na figura 39, é a que apresenta maior nível de sinterização dentre as processadas em plasma, o que se constata tanto pela menor quantidade de poros e por sua forma arredondada, quanto pelas medidas de densidade, já apresentadas. Finalmente, na figura 40 pode-se observar que a micrografia da amostra 01 concorda com as medidas de densidade.

A constatação do aumento de densidade das amostras, com o aumento do tempo de sinterização, corrobora com a discussão da figura 35, onde o maior nível de dureza da amostra 15, em relação a amostra 12, foi atribuído a diminuição da porosidade.

4.5 - Experimentos de determinação do “potencial efetivo de carbono” do plasma

A tabela 6 apresenta os resultados das análises de carbono total das amostras utilizadas neste experimento. A técnica de análise foi a da combustão a alta temperatura.

Tabela 6 - Teor de carbono total das amostras utilizadas no experimento de determinação do potencial efetivo de carbono do plasma, em função do teor de metano injetado na mistura Ar-H₂.

Amostra	% CH ₄ na mistura	% Carbono Total
Disco 1	0,0	0,30
Disco 2	0,2	0,64
Disco 3	0,4	0,73
Disco 4	0,6	1,07

A rigor, o tempo de 2 horas utilizado neste experimento, mesmo considerando a espessura da amostra, não pode ser considerado como "tempo infinito", necessário à equalização do teor de carbono através da secção do disco utilizado. Por isso, foi necessário utilizar-se uma aproximação para compensar esta diferença.

A solução da 2ª equação de Fick aplicada à cementação^[40] é dada pela equação 15,

$$C(x) = C_s - (C_s - C_0)\text{erf}(x/2\sqrt{Dt}) \quad (15)$$

onde,

$C(x)$ é a concentração de carbono a uma distância “x” da superfície;

C_s é a quantidade de carbono na superfície ou, o potencial de carbono do meio;

C_0 é o teor de carbono inicial do aço;

D é o coeficiente de difusão para a temperatura de trabalho;

t é o tempo à temperatura de trabalho;

erf é a função erro dada por $\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-y^2) dy$

O coeficiente de difusão “D” pode ser calculado através da equação 16, a seguir ^[39].

$$D = D_0 \exp(-E/kT) \quad (16)$$

onde,

D_0 é uma constante de proporcionalidade independente da temperatura;

E é a energia de ativação, ou $0,236 \times 10^{-18}$ J/átomo, para o caso da difusão de carbono no ferro com estrutura CFC;

k é a constante de Boltzman, $13,8 \times 10^{-24}$ J/átomo . K;

T é a temperatura em Kelvin.

Para a temperatura de 1250°C tem-se que o coeficiente de difusão é igual a $2,66 \times 10^{-10}$ m²/s. Este valor é cerca de 15 vezes superior ao coeficiente na temperatura de 950°C , usualmente empregada em processos de cementação.

Considerando-se então, o valor do coeficiente de difusão na temperatura de 1250°C , e que se as duas faces do disco de espessura “e” igual a 1,35 mm estão expostas ao plasma, o que faz com que a máxima profundidade difusão seja de $e/2$, introduz-se a seguinte aproximação, equação 17,

$$C_{\text{tot}} = \frac{1}{2} [C_s + C(e/2)] \quad (17)$$

onde,

C_{tot} é o teor de carbono total do disco após decorrido o processo.

Ou seja, supõe-se que o carbono total, C_{tot} , obtido por análise química, é na verdade uma média entre o valor do centro, $C(e/2)$, e o valor da superfície, C_s .

O erro associado a esta aproximação relaciona-se a utilização da média aritmética como forma de avaliação, já que não há dúvidas que o valor de C_{tot} deva realmente ser intermediário entre C_S e $C(e/2)$. O erro será, no entanto, menos significativo na medida que se aproximarem os valores de C_S e $C(e/2)$.

Dados a respeito de cementação gasosa de oito tipos de aços, entre os quais um 4320, obtidos por Harris ^[41], corroboram com esta aproximação, especialmente, por estar-se usando uma temperatura elevada, 1250°C, o que torna a profundidade $e/2$ relativamente pequena para um aço com teor inicial de 0,39% de carbono.

Definidas as aproximações a serem aplicadas, pode-se finalmente resolver o sistema formado pelas equações (15) e (17). Os resultados destes cálculos são apresentados na tabela 7 e a curva resultante na figura 41.

Tabela 7 – Resultados do potencial efetivo de carbono do plasma.

Amostra	% CH ₄ na mistura	% Carbono Total	% C _S (potencial efetivo de carbono)
Disco 1	0,0	0,30	0,28
Disco 2	0,2	0,64	0,67
Disco 3	0,4	0,73	0,78
Disco 4	0,6	1,07	1,17

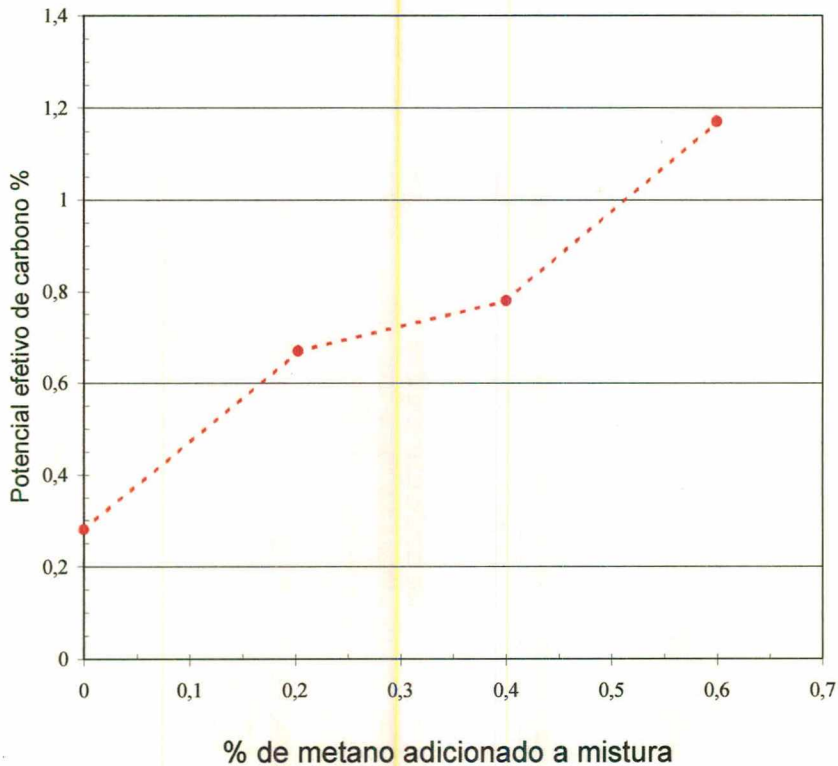


Figura 41 – Potencial efetivo de carbono do plasma em função do %CH₄ na mistura Ar-20%H₂, na temperatura de 1250°C.

Estes resultados deixam bastante clara a existência de uma relação entre o teor de metano injetado na mistura e o potencial de carbono gerado no plasma. No caso da amostra processada na mistura sem metano, o teor final de carbono, apresentado na tabela 7, demonstra a ocorrência de descarbonetação, pois é inferior ao teor inicial de 0,39%. Por outro lado, os experimentos realizados com adições crescentes de metano resultaram em valores também crescentes do potencial efetivo de carbono do plasma, como pode ser visto na figura 41.

Particularmente, na amostra processada na mistura Ar-H₂-0,6%CH₄, disco 4, verificou-se uma situação extrema. Na periferia da amostra houve a formação de pequena quantidade de fase líquida. Este comportamento é, no entanto, perfeitamente compatível com o valor estimado para o potencial efetivo de carbono nesta condição, ou seja, 1,17%. Como pode ser visto na figura 31, na temperatura de 1250°C um aço com este teor de carbono está praticamente dentro do campo

austenita+líquido. Se este aço contiver cromo, como é o caso do ABNT4340, a região onde o sólido é estável diminui em favor da região austenita+líquido, o que favorece ainda mais a formação de fase líquida no material.

A ocorrência de fase líquida no disco 4 suscita a discussão de dois aspectos bastante importantes relacionados a este trabalho. Primeiro, a formação de fase líquida numa temperatura conhecida possibilita o confronto da metodologia utilizada com diagramas clássicos de composição dos aços, o que é fundamental no sentido de fortalecer o caráter tecnológico deste estudo.

Outro aspecto a ser considerado é que entre uma faixa de 0 a 0,6% de metano, à temperatura de 1250°C, ocorreram fenômenos tão distintos quanto descarbonetação e fusão por enriquecimento excessivo de carbono. Isto significa que a condução do processo de sinterização em plasma com misturas Ar-H₂-CH₄ metano requer um rígido controle da composição da mistura gasosa.

Numa observação um pouco mais ampla, deve-se dizer que além do controle da mistura gasosa, o que está relacionado a utilização de uma instrumentação adequada, é importante buscar no plasma informações que permitam identificar comportamentos como o exibido na figura 41. Um exemplo de que estas informações podem ser retiradas, foi apresentado na figura 24, no subcapítulo denominado "análise do plasma por espectroscopia ótica de emissão". Naquela figura percebe-se que há, em geral, um aumento da área da banda CH com o aumento do teor de metano na mistura, similarmente ao que ocorre para o teor efetivo de carbono do plasma.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

Após a análise dos resultados obtidos neste trabalho foi possível concluir que:

- ◆ Existe uma relação entre o comportamento das evoluções da intensidade relativa das medidas de espectroscopia ótica e de emissão do radical CH, formado pela fragmentação do metano adicionado na mistura Ar-H₂ à 10Torr/850°C e 15Torr/1150°C, e as características elétricas da descarga.
- ◆ É plenamente possível manter o teor de carbono na sinterização por plasma de um aço injetado através da adição de quantidades de metano inferiores a 2% na mistura gasosa Ar-H₂, ou seja, existe uma relação bem definida entre o teor de metano injetado na mistura e o potencial de carbono efetivo do plasma, o que permite conduzir processos sem que haja cementação ou descarbonetação do material que está sendo sinterizado.

♦ A ocorrência de fase líquida no material processado para algumas concentrações de metano, tanto na temperatura de 1150 como a 1250°C, aponta para a necessidade de um rígido controle da composição da mistura gasosa.

Capítulo 6

REFERÊNCIAS

- [1] CHAPMAN, B. N.; "Glow Discharge Process", New York, John Wiley & Sons, 1980
- [2] O'BRIEN, J. M.; Goodman, D.; "Plasma (Ion) Nitriding", ASM Handbook, v.4, 1994.
- [3] MPIF; Powder Metallurgy Design Manual, 1995.
- [4] EPMA, Metallurgia, v. 72, n. 4, £20.45, p.165, 1995.
- [5] THÜMMLER, F.; Oberacker, R - "Introduction to Powder Metallurgy". The Institute of Materials Series on Powder Metallurgy, 1993.
- [6] BATISTA, V. J.; Silva, J. H. E.; Klein, A. N.; Muzart, J. L. R.; "Desenvolvimento do processo de sinterização por plasma: Estudos preliminares"; 50o Congresso Anual da ABM, São Paulo, 01-04 de agosto, 1995, p. 311-318.
- [7] BATISTA, V. J.; Cinelli, M. J.; Mafra, M; Muzart, J. L. R.; Klein A. N. - "Sinterização do Fe puro por Plasma DC Ar-H₂ em Regime Anormal Monitorado através Espectroscopia de Emissão". 18º CBRAVIC, Petrópolis, 1997.
- [8] BATISTA, V. J.; Mafra, M.; Muzart, J. L. R.; Klein, A. N.; Back, N.; "Plasma sintering: A novel process for sintering metallic components"; First Inter. Latin American Conf. on Powder Technol, nov. 10-12, Águas de Lindóia, São Paulo, Brazil, 1997. Aceito em Trans. Tech. Publications.

- [9] BATISTA, V. J.; Binder, R.; Klein, A. N.; Muzart, J. L. R.; "Sintering Iron Using an Abnormal Glow Discharge", International Journal of Powder Metal, APMI International, vol. 34, n. 8, 1998, p. 55-62.
- [10] BATISTA, V. J.; Silva, J. H. E.; Mafra, M.; Muzart, J. L. R.; Klein, A. N.; "Resultados experimentais da sinterização do aço inoxidável AISI 316L em reator de plasma", Máquinas e Metais, ABM, 1998, In press.
- [11] BATISTA, V. J.; Mafra, M.; Muzart, J. L. R.; Klein, A. N.; Back, N.; "Plasma sintering: A novel process for sintering metallic components". Trans. Tech. Publications. (1998) In press.
- [12] BATISTA, V. J.; "Desenvolvimento do Processo de Sinterização de Materiais Metálicos por Plasma". Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, SC, 1998.
- [13] BATISTA, V. J.; Silva, J. H. E.; Mafra, M.; Muzart, J. L. R.; Klein, A. N.; "Sinterização pelo processo plasma de aço inoxidável 316L"; XII CBECIMAT, Águas de Lindóia, São Paulo, 08-12 de dezembro, 1996, p. 916-919.
- [14] BATISTA, V. J.; Cinelli, M. J.; Neves, J. C. K. das; Mafra, M.; Muzart, J. L. R.; Klein, A. N.; "Sinterização do titânio em um plasma Ar-H₂: resultados preliminares"; 13^a CBCIMAT, Curitiba, Paraná, 6-9 de dezembro, 1998, CD ROM.
- [15] MUZART, J. L. R.; Batista, V. J.; Franco, C. V.; Klein, A. N.; "Plasma sintering of AISI 316L stainless steel: The influence of the processing cycle on the sample density", Advances in Powder Metallurgy & Particulate Material, MPIF, 1997, 3-77 - 3-84.
- [16] GRUBE, W. L.; GAY, J.; "High-Rate Carburizing in a Glow-Discharge Methane Plasma"; Metallurgical Transactions A; American Society and The Metallurgical Society of Aime, v.9A, October 1978, p.1421-1429.
- [17] ASM Committee on Furnace Atmospheres; "Furnace Atmospheres and carbon Control"; Metals Handbook, 8th edition, ASM, v.8, 1964.
- [18] BEISS, P.; "Thermodynamics of Protective Atmosphere Control", Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials; MPIF, v.3, 1996, p.11/253-11/275.

- [19] CHIAVERINI, V.; "Aços e Ferro Fundidos"; ABM, São Paulo, 1996.
- [20] LAMPE, Th.; Eisenberg, St.; Laudien, G.; "Verbindungsschichtbildung während der Plasmanitrierung und – nitrocarburierung", Härterei Technische Mitteilungen; v.46, 1991, p. 308-316.
- [21] NEMENYI, R.; Bennet, G.; "Controlled Atmospheres for Heat Treatment"; Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [22] SEEBER, A.; "Desenvolvimento de Um Sistema Experimental para o Estudo da Interação Plasma-Superfície Utilizando a Técnica de Espectrometria de Massa"; Dissertação de Mestrado: Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, SC, 1997.
- [23] SPELLLER, C. V.; Egert, P.; Maliska, A. M.; "Mass Spectrometry Study of the influence of Oxygen in a Plasma Nitriding Process: Steel Decarburization and CO₂ Formation", 3rd International Conference on Reactive Plasmas and 14th Symposium on Plasma Processing, Nara, Japan, January 21-24, 1997, p. 313-314.
- [24] HAGMANN, M.; "Plasma Decarburizing and Plasma Nitriding of Low Alloy Steels"; Birmingham University, 1994.
- [25] EGERT, P.; Seeber, A.; Maliska, A. M.; Speller, C. V.; "Decarburization during sputtering in steels in a DC glow electrical discharge", 11th International Colloquium on Plasma Processes, Le Mans, France, may 25-29, 1997, p. 125-128.
- [26] SPELLLER, C. V.; Egert, P.; Maliska, A. M.; "Análise da Descarbonetação Superficial no processo de Nitretação por plasma", Jornadas SAM'98 IBEROMET V, Rosario, Rep. Argentina, 14 –18 de setiembre, 1998.
- [27] EGERT, P.; Maliska, A. M.; Silva, H. R. T.; Speller, C. V.; Decarburization during the plasma nitriding process. Aceito dem Surface Coating and Technology.
- [28] MARTINS, J. M.; "Cementação em plasma: teoria, prática e benefícios industriais"; Metalurgia & Materiais; junho 1994, p.590-595.
- [29] PECKER-WIMEL, C.; "Introduction à la spectroscopie des plasmas." Paris - Dunod 1966.

- [30] SETSER, D. W.; "Reactive Intermediates in the gas phase - Generation and monitoring." Academic Press, Inc. Ltd., London 1979.
- [31] SOUZA, S. A.; "Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos", São Paulo, Edgard Blücher, 1974.
- [32] LYSIGHT, V.; "The How and Why of Microhardness Testing", Metal Progress, v.78, n.2, august 1960, p.93-97 and 124.
- [33] BOYER, H.; "Heat Treating of Powder metallurgy Parts"; Metals Handbook, 9th edition, ASM, v.4, 1987.
- [34] ESPER, F. J.; "Fatigue Design for PM Components"; EPMA, 1994.
- [35] SMITH, W. F.; "Structure and Properties of Engineering Alloys", second edition; McGraw-Hill, 1993.
- [36] GERMAN, R. M.; "Powder Metallurgy Science"; MPIF, Princeton, New Jersey, 1994.
- [37] FRIDMAN, G.; Zimring, T.; "Some Aspects of 4340 Steel Manufacturing by Powder Injection Molding"; Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials; MPIF, v.2, 1995, p.6/261-6/270.
- [38] KYOGOKU, H.; Komatsu, S.; "Effect of Debinding Conditions on Carbon Control of Sintered 4340 Steel Compacts by Injection Molding"; Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials; MPIF, v.5, 1996, p.19/55-19/62.
- [39] VAN VLACK, L. H.; "Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais"; Campus, Rio de Janeiro, 1984.
- [40] PORTER, D. A.; Easterling, K.; "Phase Transformation in Metals and Alloys"; Chapman & Hall, London, 1981.
- [41] HARRIS, F. E.; "Carburizing and Diffusion Data", Metal Progress, may 1944, p.910B.