

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS

ESTUDO DA REMOÇÃO DE LIGANTES ORGÂNICOS EM
AMOSTRAS PRODUZIDAS POR INJEÇÃO DE PÓS-METÁLICOS
USANDO DESCARGAS ELÉTRICAS

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

MARIA ANTONIA DOS SANTOS

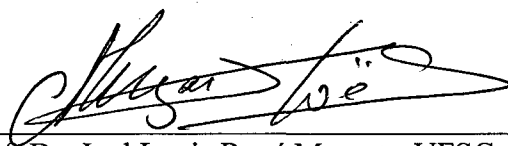
FLORIANÓPOLIS, DEZEMBRO DE 2002.

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE LIGANTES ORGÂNICOS EM AMOSTRAS
PRODUZIDAS POR INJEÇÃO DE PÓS-METÁLICOS
USANDO DESCARGAS ELÉTRICAS**

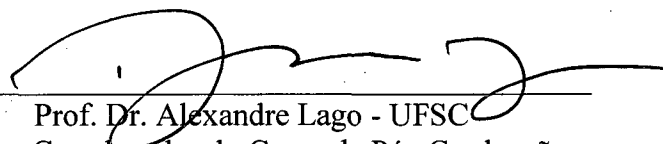
MARIA ANTONIA DOS SANTOS

**ESTA TESE FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
DOUTOR EM CIÊNCIA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**

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

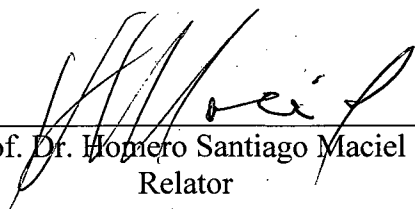


Prof. Dr. Joel Louis René Muzart - UFSC
Orientador

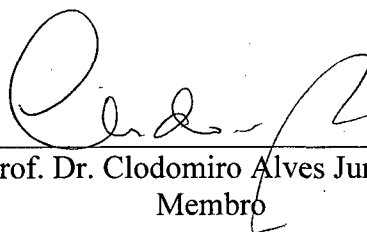


Prof. Dr. Alexandre Lago - UFSC
Coordenador do Curso de Pós-Graduação


BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Homero Santiago Maciel - ITA
Relator



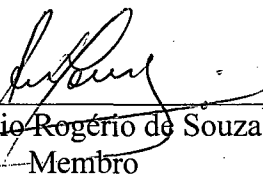
Prof. Dr. Clodomiro Alves Junior - UFRN
Membro



Prof. Dr. Luis Cesar Fontana - UDESC
Membro



Prof. Dr. Aloísio Nelmo Klein - UFSC
Membro



Prof. Dr. Antônio Rogério de Souza - UFSC
Membro

Dedico esta Tese

Aos meus pais, Maria Izabel e Romeu Jorge

Que sempre estiveram ao meu lado.

A minha avó, Maria Antonia Amaral e ao meu avô,

Sebastião Nunes Amaral (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

- *Agradeço a Deus por conceder-me a graça da realização deste trabalho;*
- *Agradeço à minha família em especial meus pais, pela paciência, amor e dedicação que tiveram comigo durante esta etapa da minha vida acadêmica;*
- *Em especial, agradeço ao Professor Joel Louis René Muzart, pela competente orientação, sabedoria e amizade;*
- *Agradeço aos Professores do Curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais que de alguma forma contribuíram para meu crescimento profissional;*
- *Agradeço aos meus amigos “Heloisa Regina Turatti Silva, Carlos Antônio Queiroz, Matheus Piazzalunga Neivock, Alexandre Cassaril e Luís Cesar Fontana”, que souberam me entender, sempre acreditaram no meu potencial e tiveram uma palavra de conforto, coragem para superar todas as dificuldades que surgiram durante esta etapa;*
- *Agradeço à Professora Terezinha Kuhn Junkes, pela amizade e correção deste trabalho;*
- *Agradeço aos Professores Hugo Galhardo, Abio Pinto e Ted Taylor pelo carinho e respeito que sempre demonstraram para comigo;*
- *Agradeço ao José Aguida, pela amizade e carinho;*
- *Agradeço a Universidade Federal de Santa Catarina por ter me concedido a oportunidade de fazer parte dela;*
- *Agradeço à CAPES, pela bolsa de doutorado;*
- *E para os poucos e grandes amigos que fiz, fica minha eterna amizade.*

RESUMO

Neste trabalho é demonstrada a viabilidade do uso da tecnologia do plasma para a extração de ligante ou lubrificante, em amostras produzidas por metalurgia do pó. As amostras metálicas injetadas foram tratadas em descarga luminescente anormal de argônio e hidrogênio. A descarga elétrica foi gerada na configuração anodo-catodo confinada. A tensão negativa da fonte foi conectada no eletrodo externo, sendo então o catodo. A amostra foi colocada em um suporte interno e o aquecimento obtido por radiação térmica, proveniente do catodo. Diferentes geometrias foram usadas:

- Suporte aterrado, funcionando então como o anodo de descarga. Neste caso, na superfície da amostra ocorre o bombardeamento de elétrons, além da interação das espécies reativas geradas no plasma;
- Suporte eletricamente isolado e, portanto, em potencial flutuante. Como na configuração precedente, ocorre a interação das espécies reativas com a amostra, no entanto, a densidade de corrente eletrônica é menor;
- Suporte eletricamente isolado, com uma grade aterrada (anodo) entre a amostra e o catodo. Nesta geometria, somente as espécies reativas interagem com a amostra;
- Suporte eletricamente isolado, com um anteparo aterrado (anodo) entre a amostra e o catodo. Nesta configuração, o efeito térmico é preponderante na remoção dos ligantes orgânicos.

Os estudos foram realizados variando a temperatura, o tempo de processamento, o fluxo gasoso e a pressão. As amostras foram caracterizadas por medidas de perda de massa e análise da superfície por microscopia eletrônica de varredura. É mostrado que o bombardeamento eletrônico da superfície da amostra é de grande importância para dissociar

as moléculas de hidrocarbonetos. A reatividade do hidrogênio atômico gerado na descarga contribui de forma eficiente na remoção dos ligantes orgânicos. Foi observado também que o término do processo de degradação dos ligantes, nas amostras injetadas, é relacionado com a evolução dos parâmetros da descarga: tensão e corrente média. Experimentos realizados em ciclo único mostraram que a extração de ligantes multicomponente e a sinterização podem ser processadas no mesmo equipamento.

A aplicação da tecnologia do plasma em outros processos de gravura também foi estudada. Os resultados mostraram que a extração do estearato de zinco em amostras compactadas foi realizada com sucesso quando a amostra foi colocada no anodo de uma descarga luminescente de hidrogênio. Ainda, foi mostrado que a tecnologia de plasma pode ser aplicada na limpeza, especificamente na remoção de óleo, em superfície de componentes sinterizados. A limpeza prévia é necessária para a realização de tratamentos superficiais, em particular a nitretação por plasma. É mostrado que o ciclo completo, limpeza e nitretação, pode ser processado no mesmo reator e ciclo térmico.

ABSTRACT

It is shown that plasma technology can be successfully used for debinding of samples produced by powder metallurgy techniques. The samples produced by injection moulding were treated in an abnormal glow discharge of argon and hydrogen. The glow discharge was generated in a confined anode-cathode configuration. The negative voltage of the power source was connected to the outer electrode, thus working as the cathode of the discharge. The sample was placed on an inner holder of the confined configuration and heating was provided by thermal radiation from the cathode. Four experimental configurations were used to carry out the debinding:

- The holder was grounded, then working as the anode of the discharge. In such a geometry, the sample surface was submitted to the bombardment of electrons and the reactive species generated in the discharge produced chemical reactions on the organic binder;
- The holder was electrically isolated, at floating potential. Chemical reactions between the binder and reactive species still remained, but the electron current density striking the sample surface was lower than that occurred in the previous configuration;
- The sample holder was at floating potential and surrounded by a grounded grid. Then, the grid worked as the anode, collecting the electrons and only the reactive species were in contact with surface of the sample;
- The sample holder was at floating potential and surrounded by a grounded shutter. By using this configuration, debinding was carried out mainly by thermal mechanism.

Experiments were carried out as a function of the temperature, processing time, gas flow and pressure. Mass loss measurements and SEM image were used to characterize the sample. It is shown that the electrons striking the sample surface are important in order to dissociate the molecules of the binder. In addition, the high reactivity of hydrogen atoms

produced in the glow discharge acted efficiently in the organic binder removal. Moreover, it was demonstrated that the debinding end-point was correlated with the macroscopic parameters of the discharge, specifically the average current and voltage. Removing of multicomponent binders, in a unique thermal cycle and by using the same reactor was successfully carried out.

The application of plasma technology on other etching processes of parts, produced by powder metallurgy technique, was also studied. The removal of the lubricant, zinc stearate, of samples produced by compaction was successfully carried out when the sample was placed on the anode of a confined anode-cathode hydrogen glow discharge. Moreover, it is shown that an abnormal glow discharge could be used for the cleaning, particularly oil removal, of the surface of sintered samples. In order to process the surface treatment, as plasma nitriding, a previous cleaning of the sample must be performed. Results of plasma cleaning and nitriding are presented showing that the complete cycle can be carried out in the same plasma reactor.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Metalurgia do pó.....	5
2.2 Aplicação de plasma no processamento de materiais.....	10
2.2.1 Tratamentos superficiais.....	11
2.2.2 Sinterização	12
2.2.3 Limpeza de superfícies metálicas	13
2.2.4 Processamento de polímeros por plasma.....	15
2.3 Descarga elétrica anormal	16
2.3.1 Região Catódica.....	18
2.3.2 Região Luminescente	18
2.3.2.1 Ionização.....	19
2.3.2.2 Excitação	19
2.3.2.3 Relaxação ou Emissão	19
2.3.2.4 Recombinação	20
2.3.2.5 Dissociação	20
2.3.3 Região Anódica	20
2.3.4 Potencial Flutuante	21
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
3.1 Produção das amostras.....	23
3.1.1 Amostras injetadas com polipropileno e parafina	23
3.1.2 Amostras injetadas com parafina.....	23
3.1.3 Amostras compactadas	24
3.1.4 Amostras sinterizadas	24

3.2 Aparato experimental	25
3.3 Configuração dos eletrodos	26
3.3.1 Anodo-catodo confinado (configuração 1).....	26
3.3.2 Potencial flutuante (configuração 2).....	28
3.3.3 Grade/anodo-catodo confinado (configuração 3).....	29
3.3.4 Anteparo/anodo-catodo confinado (configuração 4).....	29
3.4 Caracterização das amostras.....	31
3.4.1 Balança analítica.....	31
3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura e microsonda	32
3.4.3 Microscopia ótica e difratometria de raios-X.....	33
3.4.4 Espectroscopia ótica de emissão.....	33
3.5 Experimentos realizados.....	34
3.5.1 Caracterização da descarga elétrica.....	34
3.5.2 Interação plasma - polipropileno	34
3.5.3 Extração do polipropileno de amostras metálicas injetadas	35
3.5.4 Extração da parafina de amostras metálicas injetadas.....	36
3.5.5 Extração de ligantes multicomponentes de amostras metálicas injetadas.....	37
3.5.6 Outras aplicações de gravura por plasma	37
3.5.6.1 Extração do estearato de zinco e sinterização de amostras compactadas.....	37
3.5.6.2 Remoção do óleo e nitreção de amostras sinterizadas.....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
4.1 Caracterização macroscópica da descarga elétrica.....	40
4.2 Interação plasma e polipropileno puro	45
4.3 Extração de polipropileno de amostras metálicas injetadas	52

4.3.1	Influência da temperatura na extração do polipropileno em descarga elétrica de hidrogênio e de argônio puro.....	52
4.3.1.1	Configuração anodo-catodo confinado.....	53
4.3.1.2	Configuração potencial flutuante.....	58
4.3.1.3	Configuração grade/anodo-catodo confinado.....	60
4.3.1.4	Configuração anteparo/anodo-catodo confinado.....	62
4.3.1.5	Resumo do estudo da influência da temperatura.....	64
4.3.2	Influência do tempo na extração do polipropileno em descarga elétrica de hidrogênio nas diferentes configurações	67
4.3.3	Influência do fluxo gasoso na extração do polipropileno em descarga elétrica de hidrogênio.....	75
4.3.4	Influência da pressão na extração do polipropileno em descarga elétrica de hidrogênio.....	76
4.3.5	Ciclo completo da retirada do polipropileno e pré-sinterização da amostra metálica injetada.....	80
4.4	Extração da parafina de amostras metálicas injetadas.....	83
4.4.1	Extração da parafina	83
4.4.1.1	Amostras tratadas em diferentes atmosferas	83
4.4.1.2	Influência do tempo na remoção da parafina em descarga de hidrogênio puro.....	86
4.4.1.3	Influência da temperatura na remoção da parafina em descarga de hidrogênio puro.....	88
4.4.2	Ciclo completo da retirada da parafina e sinterização de amostra metálica injetada	90
4.5	Extração de ligantes multicomponentes de amostras metálicas injetadas.....	93

4.5.1 Extração da parafina, do polipropileno e pré-sinterização de amostras metálicas injetadas em um único ciclo	93
4.6 Outras aplicações do processo de gravura por plasma	98
4.6.1 Extração do estearato de zinco e sinterização de amostras compactadas.....	98
4.6.1.1 Influência da temperatura na remoção do lubrificante em descarga de hidrogênio	99
4.6.1.2 Influência do tempo na remoção do lubrificante em descarga de hidrogênio	100
4.6.1.3 Ciclo completo da retirada do lubrificante e sinterização de uma amostra compactada	102
4.6.2 Remoção de óleo e nitretação de amostras sinterizadas	104
4.6.2.1 Influência da atmosfera na limpeza de amostras sinterizadas	105
4.6.2.2 Influência da temperatura na limpeza em descarga de hidrogênio de amostras sinterizadas	106
4.6.2.3 Influência do tempo na limpeza em descarga de hidrogênio de amostras sinterizadas	107
4.6.2.4 Comparação entre a retirada do óleo via plasma e forno resistivo	109
4.6.2.5 Ciclo completo de limpeza e nitretação de amostras sinterizadas.....	110
5. CONCLUSÕES.....	116
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
7. ANEXO	131

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da geometria da descarga elétrica em regime anormal (a) e (b) distribuição do potencial.	17
Figura 2 - Distribuição do potencial de uma descarga elétrica anormal na configuração de potencial flutuante.	21
Figura 3 - Aparato experimental do reator de plasma.	25
Figura 4 - Configuração anodo-catodo confinado: (a) geometria dos eletrodos e (b) descarga elétrica de hidrogênio.	27
Figura 5 - Configuração de potencial flutuante: (a) geometria dos eletrodos anodo-catodo confinado com a mostra colocada na placa eletricamente isolada e (b) descarga elétrica de hidrogênio.	28
Figura 6 - Configuração grade/anodo-catodo confinado: (a) geometria dos eletrodos e (b) descarga elétrica de hidrogênio.	29
Figura 7 - Configuração anteparo/anodo-catodo confinado: (a) geometria dos eletrodos com amostra colocada no potencial flutuante e (b) descarga elétrica de hidrogênio. ...	30
Figura 8 - Organograma das condições de ensaios realizados na caracterização da descarga elétrica.	34
Figura 9 - Organograma das condições de ensaios realizados no estudo da degradação do polipropileno.	35
Figura 10 - Organograma do estudo realizado na extração de polipropileno de amostras injetadas.	36
Figura 11 - Organograma do estudo da extração da parafina de amostras metálicas injetadas.	37

Figura 12 - Evolução da temperatura em função do tempo ligado em diferentes pressões em descarga elétrica de: (a) hidrogênio com tensão de pico de 610V e (b) argônio com tensão de pico de 480V.....	41
Figura 13 - Evolução da temperatura em função da pressão em diferentes tempos ligados em descarga elétrica de: (a) hidrogênio com tensão de pico de 610V e (b) argônio com tensão de pico de 480V.....	42
Figura 14 - Evolução dos parâmetros elétricos da descarga em função do tempo de processamento em descarga de: (a) hidrogênio com tensão de pico de 610V e (b) argônio com tensão de pico de 480V.....	43
Figura 15 - Espectro de emissão evolução da banda do CH (A-X) e da raia do H _δ durante a degradação do polipropileno para várias temperaturas.	47
Figura 16 - Evolução da intensidade da banda de CH (A-X) e da temperatura em função do tempo da degradação do polipropileno tratado em descarga de hidrogênio puro a 3 Torr.	49
Figura 17 - Evolução da intensidade relativa das bandas do CH, H ₂ [*] e da raia do H _δ em função do tempo pulsado, na degradação do polipropileno, tratado em descarga elétrica de hidrogênio a 3 Torr e fluxo de 3,3.10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹	50
Figura 18 - Evolução dos parâmetros da descarga: voltagem, corrente e temperatura em função do tempo pulsado na degradação do polipropileno, tratado em descarga elétrica de hidrogênio a 3 Torr e fluxo de 3,3.10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹	50
Figura 19 - Evolução da remoção de polipropileno em função da temperatura em descarga de hidrogênio e argônio na configuração anodo-catodo confinada para os tempos de processamento: (a) 60 min e (b) 10 min.	53
Figura 20 - Análise de termogravimetria do polipropileno.	55

Figura 21 - Micrografia eletrônica de varredura de amostras: (a) Pó de Ferro puro, (b) injetada (Pó de Ferro puro + polipropileno) sem tratamento e (c) injetada (Pó de Ferro puro + polipropileno) com tratamento em descarga de hidrogênio a 400 °C durante 60 minutos.....	57
Figura 22 - Evolução da remoção de polipropileno em função da temperatura em descarga de hidrogênio na configuração potencial flutuante para os tempos de processamento: (a) 60 min e (b) 10 min.	59
Figura 23 - Evolução da remoção de polipropileno em função da temperatura em descarga de hidrogênio na configuração grade(anodo)-catodo confinada para os tempos de processamento: (a) 60 min e (b) 10 min.	61
Figura 24 - Evolução da remoção de polipropileno em função da temperatura em descarga de hidrogênio na configuração anteparo/anodo-catodo para os tempos de processamento: (a) 60 min e (b) 10 min.	63
Figura 25 - Evolução da remoção de polipropileno em função da temperatura para as amostras tratadas em diferentes configurações em um tempo de processamento de 60 minutos em descarga de: (a) hidrogênio e (b) argônio.	65
Figura 26 - Evolução da remoção de polipropileno em função do tempo de processamento a 400 °C em diferentes configurações em descarga de hidrogênio.	68
Figura 27 - Micrografia eletrônica de varredura e análise química das amostras metálicas injetadas, tratadas a 400 °C durante 10 minutos em descarga elétrica de hidrogênio puro nas configurações: (a) anodo-catodo confinado, (b) potencial flutuante, (c) grade/anodo-catodo confinado e (d) anteparo/anodo-catodo confinado.	70
Figura 28 - Evolução dos parâmetros da descarga elétrica de hidrogênio e da temperatura em função do tempo de processamento na configuração anodo-catodo confinada,	

com e sem amostra injetada, usando a taxa de aquecimento de 20 °C/min até atingir 400 °C.	72
Figura 29 - Evolução da remoção do polipropileno e parâmetros voltagem e corrente média em função do tempo de processamento em descarga elétrica de hidrogênio, na configuração anodo-catodo confinada com taxa de aquecimento de 20 °C/min até 400 °C, mantendo esta temperatura durante 60 minutos.	73
Figura 30 - Evolução da remoção do polipropileno e parâmetros voltagem e corrente média em função do tempo de processamento em descarga elétrica de hidrogênio, na configuração de potencial flutuante anodo-catodo confinada, com taxa de aquecimento de 20 °C/min até 400 °C, mantendo esta temperatura durante 60 minutos.	74
Figura 31 - Evolução da remoção de polipropileno em função do tempo de processamento a 400 °C, em descarga elétrica de hidrogênio com fluxo de 1,65, 3,3 e 6,6.10 ⁻⁶ m.s ⁻¹ , na configuração anodo catodo confinada.....	75
Figura 32 - Evolução da remoção de polipropileno, do tempo ligado (t _{on}) e da corrente média em função da pressão a 400 °C, com tempo de tratamento de 10 minutos, na configuração anodo-catodo confinada em descarga de hidrogênio.	77
Figura 33 - Ciclo de processamento para a remoção do polipropileno e pré-sinterização da amostra, na configuração anodo-catodo confinada em um único ciclo.....	81
Figura 34 - Micrografia eletrônica de uma amostra pré-sinterizada a 860 °C, durante 30 minutos.	82
Figura 35 - Micrografia eletrônica de amostra: (a) pó de Fe-puro, (b) amostras injetada com parafina e (c) amostra injetada tratada em plasma de hidrogênio puro.	85
Figura 36 - Evolução da remoção da parafina em função do tempo em descarga de hidrogênio a 150 °C.	86

Figura 37 - Análises de calorimetria de varredura diferencial (DSC) e termogravimetria (TG) do polipropileno.....	87
Figura 38 - Evolução dos parâmetros da descarga de hidrogênio na retirada da parafina em função do tempo na temperatura de 150 °C.....	87
Figura 39 - Evolução da remoção da parafina em função da temperatura, em descarga de hidrogênio durante 2 horas.	89
Figura 40 - Micrografias eletrônica das amostras tratadas em diferentes temperaturas, durante 2 horas, em descarga de hidrogênio: (a) 150 °C e (b) 400 °C.	89
Figura 41 - Ciclo de processamento para a remoção da parafina e sinterização de amostra, na configuração anodo-catodo confinada, em um único ciclo.	91
Figura 42 - Micrografia eletrônica de uma amostra sinterizada a 1150 °C, durante 30 minutos.	92
Figura 43 - Ciclo térmico para a remoção total do ligante e sinterização em ciclo único.....	94
Figura 44 - Micrografia eletrônica de varredura das amostras: (a) sem tratamento, (b) após a retirada total dos ligantes e (c) pré-sinterizada a 860 °C, durante 30 minutos.	96
Figura 45 - Evolução da remoção do lubrificante em função da temperatura em descarga de hidrogênio.....	99
Figura 46 - Evolução da remoção do lubrificante em função do tempo de processamento, em descarga de hidrogênio, na temperatura de 350 °C.....	101
Figura 47 - Evolução dos parâmetros da descarga em função do tempo de processamento a 50 °C, durante a degradação do lubrificante em descarga de hidrogênio.....	101
Figura 48 - Ciclo de processamento para a remoção do lubrificante e sinterização de amostra, na configuração anodo-catodo em único ciclo.	103
Figura 49 - Micrografia ótica de uma amostra sinterizada a 1050 °C, durante 30 minutos. .	103
Figura 50 - Variação da remoção do óleo em função da temperatura.....	106

Figura 51 - Evolução da retirada do óleo em função do tempo de processamento tratado em descarga elétrica de hidrogênio.....	108
Figura 52 - Evolução dos parâmetros da descarga em função do tempo de processamento durante a retirada do óleo a 250°C, em amostra compactada a 450 MPa.....	109
Figura 53 - Ciclo de processamento para a limpeza e nitretação de amostra sinterizada em um único ciclo.....	111
Figura 54 - Micrografia ótica das amostras armazenadas em óleo, com tratamento de limpeza e nitretação por plasma na configuração: (a) catodo, (b) anodo e (c) amostra não armazenada em óleo e nitretada na configuração catodo.	112
Figura 55 - Difratoformas das amostras armazenadas em óleo, com tratamento de limpeza e nitretação por plasma na configuração: (a) catodo, (b) anodo e (c) amostra não armazenada em óleo e nitretada na configuração catodo.	113
Figura 56 - Perfil de microdureza de amostras compactadas a 600MPa, armazenadas em óleo com tratamento de limpeza e nitretação por plasma na configuração anodo e catodo na geometria confinada.	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados de redução de massa (%) da degradação do polipropileno puro usando descargas elétricas de hidrogênio e argônio.	46
Tabela 2 - Resultados de medidas de massa inicial e final (g) obtidos em descarga de hidrogênio nas temperaturas 350 e 400 °C.	54
Tabela 3 - Resultados de variação de massa e percentual de polipropileno removido.....	54
Tabela 4 - Variação do tempo efetivo em função da pressão.	78
Tabela 5 - Variação da corrente média em função da pressão.	78
Tabela 6 - Variação de massa da amostra e cálculo da extração percentual da parafina em diferentes atmosferas.	84
Tabela 7 - Percentagem de retirada do óleo em atmosfera de argônio e hidrogênio de amostras sinterizadas produzidas em diferentes compactações.....	105
Tabela 8 - Comparação entre a retirada do óleo via plasma e forno resistivo em um tempo de processamento de 10 minutos.	110

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- AISI - “American Iron and Steel Institute”
- MPI - Moldagem de pós por injeção
- M/P - Metalurgia do pó
- MEV - Microscopia eletrônica de varredura
- DSC - Calorimetria de varredura diferencial
- TG - Termogravimetria
- V - Potencial negativo do catodo
- V_p - Potencial do plasma
- J_e - Densidade de elétrons
- J_i - Densidade de íons
- E - Energia cinética do íon incidente
- V_f - Potencial flutuante
- PP - Polipropileno
- ΔM - Medida de perda de massa
- M_{A,T} - Massa da amostra antes do tratamento por plasma
- M_{A,P} - Massa da amostra após o tratamento por plasma
- ton - Tempo de pulso ligado
- scm - “standard cubic centimeter per minute”

1. INTRODUÇÃO

A metalurgia do pó (M/P) é um processo de fabricação que apresenta elevada economicidade na produção seriada de peças com uma razoável complexidade geométrica. Esta técnica é muito empregada tanto na indústria automobilística, como na fabricação de componentes diversos para ferramentas elétricas, eletrodomésticos, equipamentos de escritório e afins. Seu acelerado crescimento nas últimas décadas deve-se ao fato de obter-se produtos com bom controle dimensional, economia de matéria prima, fácil automatização, versatilidade no que se refere à forma dos componentes a produzir e, ainda, funcionando como único processo possível para determinadas aplicações [1-2].

A fabricação dos componentes pela metalurgia do pó consiste em duas etapas principais, isto é, compactação ou moldagem e sinterização. Um lubrificante é misturado ao pó de aço ou de ferro antes da compactação, a fim de minimizar a abrasão da matriz usada para dar forma ao componente, assim como, para obter distribuição de partículas homogêneas na compactação. No entanto, o lubrificante, tipicamente estearato de zinco, deve ser removido antes do processo de sinterização [3-5]. Na metalurgia do pó por compactação, a retirada do lubrificante é feita em uma etapa preliminar à sinterização, chamada de “*dewaxing*”, que é realizada em uma temperatura em torno de 500 °C durante aproximadamente 30 minutos, em atmosfera controlada de hidrogênio [6-7]. A técnica de moldagem de pós por injeção (MPI) é uma outra maneira de processar materiais a partir de pós. A produção de peças, usando esta técnica, constitui-se em uma alternativa importante para a confecção de peças de formas complexas em grande quantidade

[8]. Neste processo, materiais termoplásticos são geralmente utilizados como ligantes para obter uma fluência adequada da mistura que permite a injeção [9-11]. Os ligantes tipicamente empregados são: parafina, polipropileno, poliestireno, polietileno e acetato de polivinil. A remoção destes ligantes é uma etapa crítica neste processo. As técnicas comumente usadas são: química, térmica, supercrítica, catalítica e a vácuo, sendo que necessitam de tempo elevado (podendo chegar a 50 horas) além de usar reagentes normalmente poluentes (hexano ou ácido nítrico) [11-19]. Para reduzir o custo da extração de ligantes é necessário melhorar as taxas de extração sem a geração de defeitos [13]. O mecanismo de degradação térmica do polipropileno é baseado na quebra sucessiva deste polímero em cadeias menores, sendo que a velocidade de extração depende da temperatura. Existe, entretanto, um limite para a taxa de aquecimento, acima da qual ocorrem trincas e deformações na peça [12].

A tecnologia de plasma, como alternativa à extração de lubrificantes, ligantes e limpeza de superfícies, apresenta um conjunto de vantagens, que serão apresentadas e que podem vir a constituir-se em uma técnica inovadora para uma das etapas do processo de fabricação de componentes, produzidos a partir de materiais particulados e por injeção de pós.

As vantagens apresentadas pela tecnologia do plasma são:

- O componente a ser tratado é colocado em um suporte que funciona como anodo de uma descarga elétrica anormal. Com isso, o aquecimento da peça é obtido por radiação de calor proveniente do catodo.
- Constitui-se em uma técnica híbrida, que pode ser denominada termofísico-química, uma vez que o plasma aquece a peça, dissocia e degrada quimicamente o polímero.
- O hidrogênio é o gás reativo da descarga elétrica ambientalmente limpo. No entanto ainda é necessário determinar os produtos formados pela degradação dos ligantes injetados na peça, para comprovar que é uma tecnologia totalmente limpa.

Este trabalho foi realizado no Laboratório de materiais, do Departamento da Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina. Embora este processo já esteja em fase de implantação industrial, é importante ressaltar que pouco se sabe sobre os mecanismos da degradação. Muitas questões foram levantadas, necessitando de respostas com vista a uma melhor definição dos parâmetros macroscópicos do plasma que levem à otimização do processo. Dentre estas questões salientamos algumas que consideramos fundamentais:

- Como ocorre a retirada do lubrificante, ligante ou limpeza da superfície em um sistema usando plasma? Qual é a influência das diversas espécies existentes no plasma (elétrons, espécies reativas, em particular o hidrogênio atômico) durante a degradação destes componentes?
- Qual é a influência do gás e fluxo, da pressão durante a extração dos hidrocarbonetos?
- Como varia a perda de massa em função da temperatura e do tempo de processamento?

A presente tese tem como principal objetivo responder as questões acima formuladas.

1.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é estudar o uso da tecnologia do plasma para extração de ligante ou lubrificante, em amostras produzidas por metalurgia do pó.

1.2 Objetivos específicos

- Determinar a evolução da temperatura em função dos parâmetros macroscópicos da descarga elétrica;
- Definir as espécies produzidas no plasma que resultam na degradação dos ligantes;
- Definir o ciclo adequado para a remoção do polipropileno em amostras injetadas;
- Definir o ciclo adequado para a remoção da parafina em amostras injetadas;
- Definir o ciclo adequado para a remoção de ligantes multicomponentes em amostras injetadas;
- Avaliar a possibilidade de aplicação da tecnologia do plasma em outros processos de gravura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metalurgia do pó

O processo de fabricação de componentes a partir de pó de ferro e aços sinterizados tem apresentado grande desenvolvimento científico e tecnológico. À medida que novos procedimentos foram sendo desenvolvidos para o aprimoramento desta técnica, foi possível obter materiais menos porosos e com melhores propriedades mecânicas.

O maior usuário dos componentes obtidos, via metalurgia do pó (M/P), é a indústria automobilística, que consome 60-70% do total produzido. Neste caso, as peças mais usadas estão no motor, amortecedores e na caixa de câmbio. Outros usuários importantes são os fabricantes de eletrodomésticos, equipamentos de escritório, armas leves, indústria aeronáutica, etc [1-2].

Segundo Whirttaker [21], a metalurgia do pó é um processo de fabricação que teve o seu uso consolidado, pois se tratava do único processo de fabricação viável para a obtenção de determinados produtos como é o caso dos filtros metálicos, buchas autolubrificantes, metal duro e por se tratar de um processo de fabricação de grande viabilidade econômica.

Dadas às características da metalurgia do pó para a obtenção de alta repetibilidade, tolerâncias estreitas e um bom acabamento superficial, os esforços para vencer as dificuldades foram muito grandes. Assim, a busca pelo desenvolvimento de processos de fabricação que permitissem a obtenção, de maneira economicamente viável, de componentes sinterizados com alta resistência mecânica (ao impacto e à fadiga), tornou-se uma necessidade [22]. Estes esforços levaram ao surgimento de diversos processos “híbridos”, assim chamados por combinarem diferentes tecnologias de processamento de materiais a partir da metalurgia

do pó convencional. Dentre eles podem ser citados: laminação de pós, extrusão de pós, compactação de pré-formas sinterizadas (a quente e a frio) e moldagem por injeção de pós (metais e cerâmicos) [8].

Entre esses processos alternativos, a compactação e a moldagem por injeção foram os que mais se consagraram na obtenção de componentes mecânicos. A compactação, em decorrência da acentuada melhoria obtida nas propriedades mecânicas, e a moldagem por injeção, principalmente pela facilidade de obtenção de geometrias complexas onde, em geral, seriam demandadas muitas (e caras) operações de usinagem são exemplos do sucesso da metalurgia do pó. De qualquer forma, ambas as alternativas de processamento propiciam a ampliação do campo da metalurgia do pó para aplicações anteriormente consideradas inviáveis, tanto por questões de propriedades mecânicas como por dificuldades de obtenção das geometrias requeridas [23]. Moldagem por injeção de pós (MPI) tem sido o método mais aceito e adequado à produção de peças pequenas e complexas [8].

Pós-elementares ou pré-ligados são misturados, com controle de temperatura e combinação equilibrada de componentes orgânicos como polímeros, ceras e óleos, chamados de ligantes, para obter uma massa homogênea, conhecida como *feedstock*. A forma desejada para o componente é obtida injetando o *feedstock* em uma matriz, usando uma máquina de injeção convencional para moldar plástico. Após a remoção dos ligantes, a peça é sinterizada até obter a resistência mecânica desejada [8-10, 12].

A remoção dos ligantes, também conhecida por *debinding*, é a etapa crítica do processo e é de fundamental importância no processamento da peça, já que durante esta etapa os riscos de serem introduzidos defeitos nos componentes são maiores. Inicialmente o tempo do *debinding* era muito longo, chegando até 300 horas, para evitar a distorção da amostra. Este era o maior obstáculo para o sucesso do processo de moldagem por injeção de pós,

necessitando, então, que melhorias fossem introduzidas à técnica [8, 12-15].

As técnicas de extração química, térmica e em vácuo, foram adotadas amplamente pelas indústrias de moldagem de pós por injeção (MPI). O *debinding* térmico foi o primeiro processo desenvolvido (1920), sendo ainda muito utilizado pela indústria de MPI atualmente, por causa do baixo investimento de equipamento e a simplicidade do processo [8]. O calor causa a difusão do ligante na forma líquida, através dos poros existentes no componente. A extração térmica pode ser realizada em pressão ambiente ou sob vácuo. A termólise do ligante depende fortemente de sua composição, atmosfera e fluxo de gás em torno do componente e da temperatura. Os componentes de baixo peso molecular (ceras) são extraídos em um ciclo de aquecimento lento, em um forno de circulação forçada de ar até temperatura da ordem de 200 °C. Esta temperatura, está abaixo da temperatura de fusão do polímero principal, responsável pela manutenção da forma da peça. Neste processo, o ciclo de *debinding* é longo podendo se estender até 60 horas. Os principais defeitos apresentados são remoção desigual, que causa tensões e empenamento, além da possibilidade de reações exotérmicas podendo ocasionar a combustão do ligante [24-31].

O processo de extração por solvente químico foi desenvolvido mais tarde (1980) e reduziu significativamente o tempo total de tratamento, sendo logo adotado pelas indústrias de moldagem de pós por injeção. Neste processo, usa-se um solvente (hexano, heptano, octano tetracloreto de carbono) para dissolver os componentes do ligante de baixo peso específico (ceras, óleos e parafinas), que são em sua maioria solúveis em compostos orgânicos. A extração em solventes pode ser realizada imergindo o componente no solvente aquecido. Entretanto, é usual a exposição do componente ao vapor de solvente para diminuir o choque térmico e permitir a condensação de solvente sobre o componente. A temperatura do banho também deverá ser controlada cuidadosamente para evitar o surgimento de defeitos.

Em baixas temperaturas a dissolução do solvente no compactado deve ser muito lenta, para evitar uma expansão diferente entre a superfície e o núcleo, gerando trincas. Para cada conjunto solvente/ligante, existe uma faixa de temperatura mais adequada para a imersão. A saída dos componentes solúveis deixa uma fina rede porosa, facilitando, assim, a remoção do polímero base que será realizada a seguir termicamente. Este processo reduziu o tempo do *debinding* térmico, no entanto, pode ocorrer dano nas peças durante a transferência destas para os fornos de extração [12,14, 17, 25, 27].

A técnica mais recente, utilizando um forno a vácuo, combina o *debinding* e o ciclo de sinterização em uma única etapa. Na extração, à baixa pressão, uma bomba de vácuo é utilizada para coletar continuamente os vapores gerados na câmara de processamento. A extração a vácuo é lenta e utiliza um equipamento caro (forno a vácuo). Além disso, o processo pode gerar variações no teor de carbono que não são admitidas para alguns materiais. Na utilização do forno a vácuo, é utilizada uma temperatura baixa (até 200 °C) para extrair os ligantes orgânicos de baixo peso molecular (parafina), e temperaturas mais elevadas (até 500 °C) para remover o ligante principal (polipropileno). Após o *debinding* as peças são sinterizadas no mesmo forno [17-18, 25-26].

Angerman and Biest [27] estudaram o *debinding* térmico para sistema de multicomponentes de baixo peso molecular como: polipropileno, parafina e o ácido esteárico e observaram que a perda de massa para estes componentes é menor, devido à pequena quantidade de poros abertos, dificultando a evaporação destes componentes, podendo, então, haver surgimento de trincas ou distorções da peça pela formação de vapores inclusos. Estudos cinéticos realizados durante o *debinding* térmico, para componentes de baixo peso molecular, mostraram que a taxa de extração é controlada pelo mecanismo de difusão de cada componente e pela força de interação que ocorre entre os mesmos [31].

Hwang and Tsou [33] estudaram o mecanismo do *debinding* térmico das peças moldadas por injeção de pós. Os resultados das análises com porosímetro de mercúrio, realizados nas amostras de ferro carbonila, mostraram a presença de poros finos, menores que 8 μm , interligados durante o estágio inicial do *debinding*, e que são formados devido à decomposição dos ligantes à baixa temperatura. No estágio intermediário, os poros finos, gerados no estágio inicial, são agora preenchidos pelo ligante base. O aumento da temperatura durante a extração ocasiona uma diminuição da viscosidade do polímero, fazendo com que este difunda para superfície da amostra, deixando a região central livre para que o restante do ligante se redistribua dentro da amostra. No estágio final, estes ligantes em quantidade menor que 20% da quantidade original, são levados até a superfície, devido à força de capilaridade e a seguir são evaporados.

O grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina, vem desenvolvendo a partir de 1996 um processo alternativo de extração de ligantes e pré-sinterização para peças metálicas usando a tecnologia de plasma. Este processo inovador a nível mundial, desenvolvido em parceria com a Steelinject, empresa do grupo Lupatech, de Caxias do Sul (RS), pode substituir o processo térmico convencional. O processo de extração por plasma de ligantes em peças obtidas por moldagem de pós por injeção, gerou uma patente PI 9901512, destacando-se em razão da presença dos elétrons e espécies reativas, o tempo total de tratamento é significativamente reduzido. Outro aspecto relevante a ser considerado, é que em razão da alta reatividade do plasma, o processo é insento de resíduos, contrariamente ao tratamento convencional, melhorando desta forma a eficiência da técnica de extração de ligantes.

Martins [34], mostrou a viabilidade do processo de extração de ligantes orgânicos via plasma, em componentes moldados por injeção de pós, na configuração catodo. Resultados muito positivos foram obtidos, especialmente em baixas temperaturas. No entanto, em razão do bombardeamento iônico da amostra foi observada a ocorrência de defeitos nos componentes após o tratamento.

Neste trabalho, a fim de evitar a extração de ligantes excessivamente agressiva provocada pelo bombardeamento iônico, a remoção será estudada de forma sistemática com a amostra colocada no anodo de uma descarga elétrica anormal.

2.2 Aplicação de plasma no processamento de materiais

O processamento de materiais, utilizando a tecnologia de plasma, vem crescendo cada vez mais. Isso se deve ao fato da possibilidade de variar as microestruturas, composições dos materiais e condições de tratamento, o que torna maior a sua aplicação [35-37]. Algumas das aplicações, usando principalmente descargas elétricas de corrente contínuas, são discutidas a seguir.

2.2.1 Tratamentos superficiais

A nitretação e a nitrocementação são tratamentos termoquímicos que conferem propriedades especiais à superfície de aços, que são de vital importância para aplicações na metalurgia [38-40]. A principal finalidade destes tratamentos é melhorar a resistência ao desgaste e à fadiga do aço. Além disso, também melhoram a resistência à corrosão [40]. O tratamento de nitretação envolve a difusão de nitrogênio na amostra a temperaturas entre 400 e 600°C, e a nitrocementação envolve a difusão do nitrogênio e do carbono à temperatura entre 500 e 900 °C [41]. Estes tratamentos podem ser realizados por diferentes processos: gasoso, líquido ou por plasma. Os processos via plasma vêm ganhando aceitação na indústria por ser pouco ofensivo ao meio ambiente, além do menor consumo de gás e energia, bem como facilidade de controle das variáveis envolvidas [42-49].

O processo mais usual de nitretação a plasma é a nitretação catódica [50]. Neste processo, as peças a serem nitretadas constituem o catodo, que usualmente recebe uma tensão negativa da ordem de 500 V e ficam isoladas eletricamente das paredes da câmara. As paredes da câmara propriamente dita constituem o anodo. Neste caso, os íons positivos do nitrogênio, produzidos na região luminescente, são atraídos em direção às peças polarizadas negativamente, chocando-se com as superfícies das peças e provocando o aquecimento permitindo a difusão do nitrogênio.

Resultados apresentados por Benda, Vlcek and Mussil [51] mostraram que a nitretação anódica também pode ser realizada com sucesso. Neste caso, as amostras a serem nitretadas constituem o anodo, envolvido por dois catodos. Também neste trabalho, foi relatado que a superfície, além de nitretada, pode ser enriquecida com material pulverizado do catodo. Usando catodos de Mo, Cr, Ti ou V, esses elementos depositados resultaram na modificação da composição da superfície com melhoria de dureza.

2.2.2 Sinterização

A sinterização é um processo termicamente ativado, onde se promove a união de partículas de pó por meio de difusão atômica, dando continuidade à matéria nas regiões em que as partículas, inicialmente, apresentam contato puramente mecânico. De um modo geral, o tratamento de sinterização é realizado em fornos resistivos que trabalham normalmente com atmosfera protetora, com o objetivo de evitar a oxidação das peças ou mesmo reduzir os eventuais óxidos contidos nos pós que poderiam prejudicar a sinterização [1,4-5,52-55]. A temperatura ideal de sinterização é da ordem de $2/3$ a $3/4$ da temperatura de fusão da liga considerada.

O processamento de materiais sinterizados usando a tecnologia de plasma tem sido estudado no Brasil, de modo pioneiro, pelo grupo de Plasma do laboratório de materiais (LabMat) da Universidade Federal de Santa Catarina, com o desenvolvimento do processo de Sinterização por Plasma. A amostra a ser processada pode ser colocada em um suporte que funciona como o anodo ou catodo da descarga elétrica anormal. Quando a amostra está no catodo, ocorre o aquecimento pelo bombardeamento direto dos íons e neutros rápidos. Nesta geometria, os mecanismos de difusão superficial e *sputtering*, seguido de condensação, são ativados, resultando na formação de uma camada densificada [56-59]. Se a amostra é colocada no anodo de uma descarga elétrica em configuração confinada, o aquecimento é produzido por radiação térmica proveniente do catodo, o qual é aquecido pelo bombardeamento dos íons e neutros rápidos. Além disso, quando é usado um catodo de aço inoxidável, átomos de Cr e Ni arrancados deste, depositam-se na superfície da amostra, formando por difusão durante a sinterização uma camada de 20 a 50 μm , enriquecendo com elementos de liga [59]. A geometria de catodo oco é uma outra configuração que pode ser

usada para sinterizar amostras metálicas. Aproveitando o elevado grau de ionização obtido nesta geometria [60], altas temperaturas podem ser alcançadas. Também em razão do alto grau de ionização, o efeito de pulverização catódica de átomos do catodo externo e deposição com difusão durante a sinterização são mais acentuados, se comparados com a geometria de catodo-anodo confinada. Usando esta configuração, Brunatto [61-62] mostrou que é possível formar uma camada superficial contendo os elementos Cr, Ni ou Ti. A principal vantagem deste processo é que se obtém uma atmosfera de elevada pureza a baixo custo, já que a descarga elétrica é gerada à baixa pressão em atmosfera contendo hidrogênio com baixo fluxo gasoso ($3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) [57]. Desta forma, materiais que apresentam elevada afinidade com o oxigênio, como por exemplo o titânio, podem ser adequadamente sinterizados [63].

2.2.3 Limpeza de superfícies metálicas

Após a sinterização em forno convencional ou em reator de plasma, as peças podem necessitar de um ajuste dimensional, retornando para a prensa de compactação para uma calibração. Assim, com esta nova compactação, possíveis ajustes dimensionais podem ser feitos [1-2]. Neste caso, óleos lubrificantes são utilizados em prensas de calibração para diminuir o atrito e facilitar extração das peças após seu ajuste. O óleo também tem uma função antioxidante. Particularmente os componentes sinterizados, apresentando uma porosidade superficial, são mais susceptíveis à oxidação. Em ambas as operações, uma impregnação elevada de óleo ocorre nos poros [43]. Por outro lado, a porosidade é prejudicial ao desgaste, corrosão, resistência à fadiga. Tratamentos de superfície, tais como a nitretação ou nitrocementação, que são geralmente usados para melhorar as propriedades das peças, são convenientes [64-65]. O processamento por plasma é a técnica adequada para tratamento superficial de peças sinterizadas [39]. Durante a nitretação por plasma o óleo retido nos poros

difunde para a superfície gerando instabilidade da descarga, contaminando o reator e dificultando a formação da camada nitretada [46,66-67]. Assim, o óleo deve ser removido antes do tratamento superficial. Convencionalmente, as peças com óleo são submetidas a uma limpeza em ultra-som com solvente (acetona, éter de petróleo ou hexano) seguido de um tratamento térmico tipicamente a 400 °C, em um forno resistivo em atmosfera de hidrogênio. O uso da descarga de oxigênio em geometria de catodo oco foi utilizado com sucesso na limpeza de componentes metálicos [68-72]. Descarga de microondas à baixa pressão de oxigênio e hidrogênio também foi testada para limpeza de superfície de peças metálicas [73-77].

Estudos realizados com plasma de hidrogênio à baixa temperatura e pressão mostraram-se muito eficientes para a remoção de óxidos e carbono da superfície de alguns polímeros [76-80]. Tada et al. [81] observaram que, em alguns casos, adicionando gases halogenados como flúor, foi alcançado um aumento da eficiência na remoção de impurezas nos metais.

Segundo Mozetic [82], a limpeza por descarga elétrica tornou-se um método amplamente utilizado para remover impurezas da superfície. Impurezas, em particular óxidos, são removidas efetivamente pelo uso do plasma de hidrogênio produzindo elevada oferta de hidrogênio atômico à baixa pressão. A ação da limpeza é devida, principalmente à interação dos átomos de hidrogênio altamente reativos [73], os quais são gerados no plasma que interagem com as impurezas da superfície, formando moléculas voláteis que são facilmente desorvidas e bombeadas para fora do sistema. Quando um plasma é gerado com uma mistura de vários gases, é possível remover diferentes tipos de impurezas. Para a redução de óxidos as camadas de superfície, o hidrogênio ou a mistura de um gás nobre e hidrogênio é normalmente utilizado [83-90].

2.2.4 Processamento de polímeros por plasma

Os primeiros trabalhos, usando tratamento a plasma para a modificação da superfície visando à adesão de pintura ou depósito metálicos em polímeros, foram iniciados por Hansen e Schonhorn [91-92]. Mais tarde foram revisados por Hudis [93] e, recentemente por Arefi-Khonsari [94]. Nestes trabalhos foi mostrado que o uso do plasma na superfície dos polímeros é um método efetivo para a sua modificação superficial, até a degradação. O tratamento é realizado na superfície do polímero, sendo que as reações resultam em uma quebra parcial da cadeia polimérica [93].

Recentemente, Grant, Dunn and McClure [95] estudaram a degradação do polipropileno em plasma de argônio e oxigênio à baixa pressão. Observaram que o uso de plasma de argônio é mais eficiente para a degradação do polipropileno do que o plasma de oxigênio, pois este último resulta na oxidação na superfície do polímero, sendo necessário fazer uma descarga posterior de hidrogênio, para remover os óxidos na superfície. Resultados similares foram também obtidos por Nowak et al. [96].

Mesmo sendo usada em várias aplicações, a interação plasma-superfície no tratamento de polímeros não é completamente compreendida [35,97-100]. Um grande número de processos elementares no plasma gera muitas espécies reativas (íons, átomos, radicais metaestáveis, partículas excitadas, elétrons), além da radiação que interage com o ambiente e a parede do sistema. Esta interação de espécies reativas, em alguns casos com troca de carga com a superfície é determinada pelos mecanismos de transporte ou através de processos, tais como: adsorção, desorção, reações químicas e emissão de partículas secundárias [35,101-102]. A interação das espécies reativas e fótons com a superfície do polímero ou metal também conduz a múltiplos efeitos, os quais podem ser aplicados na limpeza da superfície [79,103-105].

2.3 Descarga elétrica anormal

Neste trabalho a degradação de hidrocarbonetos foi estudada usando uma descarga elétrica de corrente contínua pulsada em regime anormal que será descrita a seguir.

Segundo Chapman [106], a aplicação de uma diferença de potencial elétrico entre dois eletrodos em um sistema fechado, na presença de um gás à baixa pressão, gera uma descarga elétrica. Neste ambiente, são formados íons, elétrons e partículas neutras reativas. Na região luminescente, a densidade de elétrons é aproximadamente igual à densidade de íons, resultando em um meio macroscopicamente neutro.

Nas descargas elétricas típicas de processos de tratamento de materiais, o grau de ionização é da ordem de 10^{-5} e embora a concentração de elétrons e íons seja pequena, se comparada com a de partículas neutras, as partículas ionizadas constituem as espécies mais importantes para tratamento de materiais por plasma. São os elétrons que produzem por dissociação de moléculas do gás de trabalho as espécies reativas importantes para o processamento de materiais, além de serem responsáveis pela ionização e, portanto, pela manutenção da descarga. Os íons, bombardeando o catodo, produzem o seu aquecimento. Quando a amostra é colocada no catodo, o seu aquecimento é obtido de forma direta. Na geometria de anodo-catodo confinada, com a amostra colocada no anodo ou em um suporte em potencial flutuante, o aquecimento é obtido por radiação.

A seguir é descrita a geometria da descarga elétrica anormal, a distribuição do potencial nas diversas regiões, e é discutida a produção da ionização e das espécies reativas. A descarga elétrica é gerada pela aplicação do potencial negativo da fonte ao catodo com o anodo aterrado.

Na Figura 1-a são representadas a região luminescente, bainha catódica e anódica de uma descarga anormal e a distribuição correspondente do potencial na Figura 1-b.

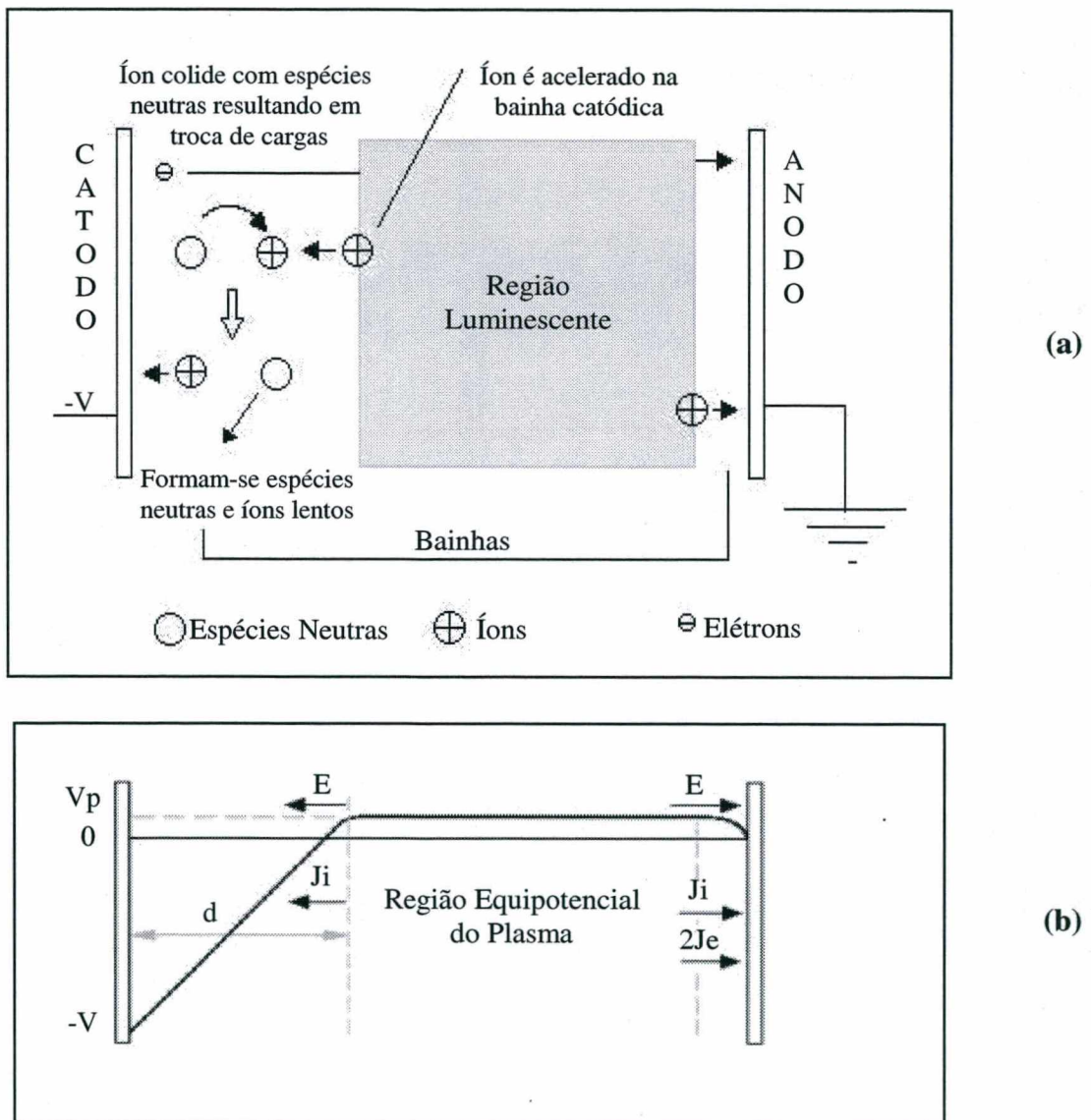
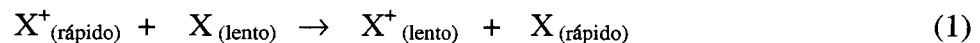


Figura 1 - Representação da geometria da descarga elétrica em regime anormal (a) e (b) distribuição do potencial.

2.3.1 Região Catódica

Na região catódica o potencial sofre uma variação que vai de V_P (potencial do plasma) até o potencial negativo do catodo ($-V$), fornecido pela fonte. Como há um campo elétrico intenso nesta região, os íons provenientes da região luminescente adquirem alta energia cinética e colidem com a superfície do catodo. Também na região catódica ocorrem colisões entre íons e átomos ou moléculas do gás, provocando principalmente reações de troca de carga ou transferência de energia cinética descritas na equação 1 abaixo.



Este fluxo de partículas energéticas (íons e neutros rápidos) colidindo com a superfície do catodo produz dois efeitos importantes:

- ❖ O aquecimento do catodo;
- ❖ A emissão de elétrons secundários.

Os íons, ao se chocarem com o catodo, são geralmente neutralizados pelos elétrons fornecidos pelo gerador e refletidos; parte da energia dos íons e átomos rápidos é transferida para os átomos da rede cristalina do catodo, produzindo o seu aquecimento. A emissão de elétrons é outro efeito importante durante a colisão destas partículas com a superfície do catodo. Esses elétrons, chamados de secundários, adquirem alta energia cinética devido ao intenso campo elétrico da bainha catódica e se dirigem à região luminescente.

2.3.2 Região Luminescente

Na região luminescente observa-se que o potencial é constante, o que caracteriza um plasma. A este potencial dá-se nome de potencial do plasma (V_P). Os elétrons secundários com alta energia cinética, através de colisões elásticas com elétrons da região luminescente, transferem ao plasma a energia necessária para sua manutenção [106].

Os processos colisionais mais importantes que ocorrem na região luminescente são:

2.3.2.1 Ionização

Os elétrons mais energéticos, ao colidirem com átomos ou moléculas do gás, provocam a remoção de um elétron, produzindo um íon e um elétron.



2.3.2.2 Excitação

As colisões elétron-átomo ou molécula, cuja energia é inferior àquela necessária para ionização, podem excitar os diversos componentes da descarga.



Onde * representa os estados excitados.

Como no caso da ionização, a excitação também requer um mínimo de energia necessária e é variável para cada gás e estado excitado. A concentração destas espécies depende basicamente das concentrações e da energia dos elétrons.

2.3.2.3 Relaxação ou Emissão

Quando o estado excitado é um estado instável, o átomo ou a molécula tendem a retornar a um estado de menor energia. No decaimento haverá a emissão de fótons pela descarga resultando na sua luminescência característica.



A análise espectroscópica da luz emitida pela descarga permite identificar e determinar a concentração relativa de espécies presente no meio ionizado, fundamental para o controle de processo.

2.3.2.4 Recombinação

Assim como a relaxação é o processo inverso da excitação, a recombinação é o processo inverso da ionização. Para satisfazer a equação de conservação de energia, no mecanismo de recombinação mais provável, é necessário que a colisão ocorra com um terceiro corpo, sendo normalmente a parede do reator.



As recombinações em volume são desprezíveis nas pressões típicas utilizadas.

2.3.2.5 Dissociação

O processo de dissociação consiste na quebra de uma molécula, resultado na produção de átomos ou moléculas menores com aumento significativo da atividade química. Por exemplo, em descarga de hidrogênio, a reação de dissociação acontece por impacto eletrônico direto:



2.3.3 Região Anódica

A região anódica é semelhante à região catódica na sua estrutura. O potencial decresce de V_p até zero no anodo ($\Delta V < 10V$), apresentando, então, uma diferença de potencial bem menor do que na região catódica. Desta forma, encontram-se nesta região íons e elétrons energéticos, provenientes da região luminescente, além de elétrons secundários da região catódica que atravessaram a região luminescente sem perder a totalidade da sua energia cinética. Portanto, no anodo ocorre o bombardeamento de íons de pouca energia, bombardeamento de elétrons termalizados da região luminescente e também de elétrons secundários de alta energia.

Como ilustrado na Figura 1-b da página 16, a densidade de elétrons alcançando o anodo é o dobro da densidade de íons.

2.3.4 Potencial Flutuante

Quando uma placa eletricamente isolada é colocada no meio da região luminescente, ela fica no chamado potencial flutuante (V_f). Como a placa é eletricamente isolada, a fluxo de elétrons atingindo a superfície é igual ao fluxo de íons. Nesta configuração ocorre o bombardeamento de elétrons e íons de baixa energia. É relevante notar que a superfície de uma placa no potencial flutuante recebe uma densidade de corrente eletrônica, metade daquela que ocorre no anodo.

Na Figura 2, a seguir, é apresentada a distribuição do potencial de uma descarga anormal na configuração de potencial flutuante.

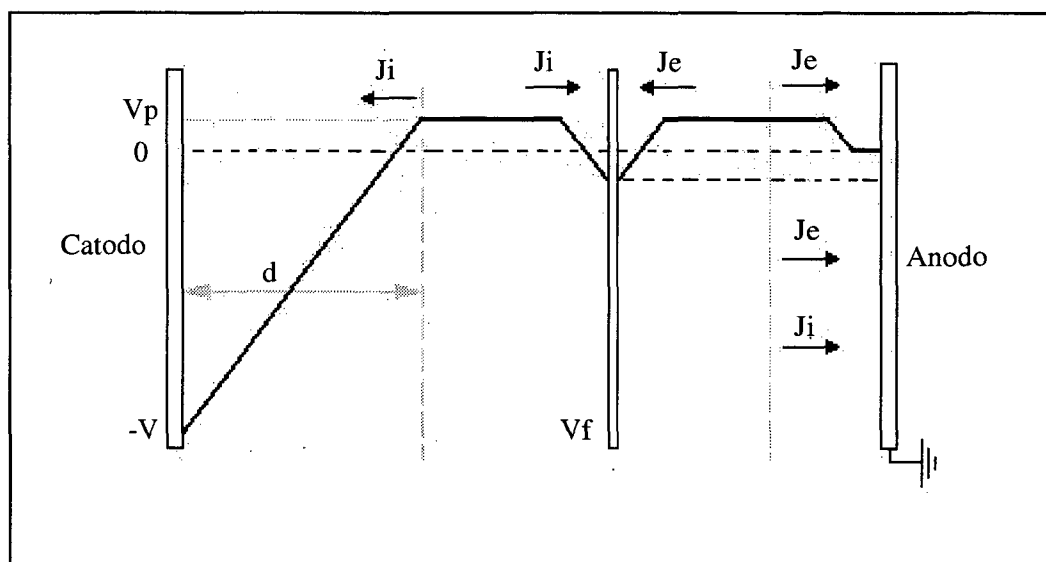


Figura 2 - Distribuição do potencial de uma descarga elétrica anormal na configuração de potencial flutuante.

Em resumo, o material colocado em ambiente de plasma, está em contato com espécies reativas tais como: átomos produzidos pela dissociação de moléculas ou átomos e moléculas excitadas. Quando a amostra é colocada no catodo, ela é submetida ao bombardeamento de íons energéticos e neutros rápidos. Quando a amostra é colocada no anodo, há bombardeamento de íons pouco energéticos e elétrons de alta energia cinética, e no potencial flutuante ocorre o impacto de íons de baixa energia cinética e elétrons em quantidade menor do que no anodo.

Segundo Kaufmann [107], durante a limpeza de superfície metálica, quando a amostra é colocada sobre o catodo, observou-se que o bombardeamento iônico resulta em um “*etching*” (gravura) excessivamente energético, queimando assim os hidrocarbonetos. Os produtos ficam depositados na superfície da amostra, bem como nos eletrodos e nas paredes do reator, com prejuízo para a estabilidade da descarga. Considerando que, o impacto de partículas pesadas, íons de alta energia cinética, produz *etching* muito agressivo, neste trabalho, as amostras serão colocadas no anodo ou no potencial flutuante. Neste caso, será favorecido o bombardeamento da superfície por íons de baixa energia cinética e elétrons particularmente eficientes na dissociação de cadeias de hidrocarbonetos.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Produção das amostras

3.1.1 Amostras injetadas com polipropileno e parafina

As amostras foram produzidas utilizando pó de ferro carbonila (tamanho de partícula de aproximadamente $5\mu\text{m}$), parafina (145P) e polipropileno (Prolen). Os componentes ferro (55,18% Vol.), parafina (23,57% Vol.) e polipropileno (21,25 %Vol.) foram introduzidos em um misturador do tipo duplo planetário, com fluxo de argônio. A mistura foi realizada durante 60 minutos, mantendo a temperatura em $170\text{ }^{\circ}\text{C}$. A seguir, a massa granulada foi injetada em uma máquina injetora de marca *Arburg-320S*. O ciclo de injeção foi de aproximadamente 21 segundos, com uma pressão máxima no sistema de 23 MPa, obtendo-se amostras cilíndricas com 20 mm de comprimento e 5 mm de diâmetro.

Em parte das amostras a parafina foi removida quimicamente após o período de 6 horas usando o hexano como solvente, com aquecimento resistivo a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. A massa total da amostra, após a extração da parafina, era de aproximadamente 2,84058 g, sendo 2,59913 g de ferro e 0,11455 g de polipropileno.

3.1.2 Amostras injetadas com parafina

As amostras de forma cilíndrica com 20 mm de comprimento e 5 mm de diâmetro foram produzidas utilizando pó de ferro carbonila (tamanho de partícula de aproximadamente $5\mu\text{m}$) e parafina (145P) na proporção de 46% em volume de ferro puro e 54% de parafina. Foi usado o mesmo procedimento descrito no item 3.1.1 acima. A massa total da amostra era de aproximadamente 2,289 g, sendo 2,054 g de ferro puro e 0,235 g de parafina.

3.1.3 Amostras compactadas

Amostras de ferro puro de forma cilíndrica com 7 mm de altura e 9,5 mm de diâmetro foram produzidas a partir de pó de ferro 1000 B da Hoeganaes. A mistura do pó de ferro puro com adição de 0,6% de estearato de zinco, como lubrificante sólido, foi efetuada em um misturador em Y, durante 90 minutos. As amostras foram compactadas a frio na pressão de 600 MPa em uma matriz uniaxial de dupla ação. A massa total da amostra compactada era de aproximadamente 2,436 g, sendo 2,421 g de ferro puro e 0,015 g de estearato de zinco.

3.1.4 Amostras sinterizadas

Amostras cilíndricas de 10 mm de altura e 10 mm de diâmetro foram produzidas a partir de ferro puro 1000 B da Hoeganaes, adicionando 0,6% de estearato de zinco, misturados durante 90 minutos. A seguir, a mistura foi compactada a frio em matriz uniaxial de dupla ação sob pressões de 250, 450 e 600 MPa. A sinterização foi realizada em um forno convencional a 1050 °C durante 60 minutos em atmosfera de hidrogênio. Após a sinterização as amostras foram armazenadas em óleo protetivo “aqua micron” 5011-03 durante 30 dias. Dependendo da pressão de compactação, o óleo armazenado na amostra variou de 0,15 a 0,07 g para pressões de compactação de 250 a 600 MPa.

Após a remoção de óleo na descarga de hidrogênio, as amostras foram nitretadas em fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm) de mistura gasosa de nitrogênio e hidrogênio (90% N₂ + 10% H₂). O tratamento foi realizado a 540 °C na pressão de 400 Pa, durante 120 minutos.

3.2 Aparato experimental

O reator de plasma, mostrado na Figura 3 abaixo, consiste de uma câmara de vácuo cilíndrica de pyrex, de 300 mm de diâmetro e 300 mm de altura, com as partes superior e inferior de aço inoxidável 316. A junção do pyrex nas placas foi feita através de anéis de silicone para obter a vedação do reator. Foram adaptados na parte inferior, eletrodos, conexões para a bomba de vácuo e termopar. Na parte superior foi adaptada a entrada de gás.

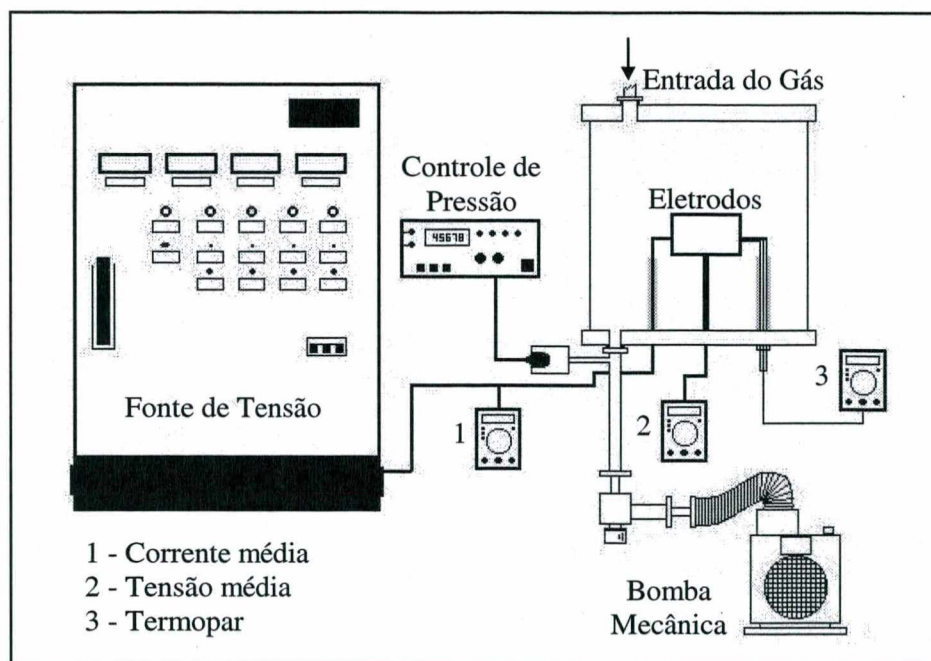


Figura 3 - Aparato experimental do reator de plasma.

Antes do início dos experimentos, o sistema foi evacuado usando uma bomba mecânica de duplo estágio (Edwards-18) até atingir a pressão de 1,3 Pa (0,01 Torr). A descarga foi gerada em atmosfera de hidrogênio (99,999% puro), argônio (99,999% puro) ou nitrogênio (99,996% puro). Controladores de fluxo de massa da marca Edwards/Modelo-825 de fundo de escala de $8,3$ e $3,3 \cdot 10^{-6} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (500 e 200 sccm) foram usados para ajustar o fluxo e a mistura

de gás. A pressão na câmara foi ajustada através de uma válvula manual e foi medida com um Baratron (MKS/ Modelo 122BA-00010AB) de $1,33 \cdot 10^3$ Pa (10 Torr) de fundo de escala.

A descarga elétrica foi gerada utilizando uma fonte de tensão pulsada (CEBRA- Conversores Estáticos), apresentando um período de pulso de 200 μ s (tempo de pulso ligado + tempo de pulso desligado), com corrente máxima de 6 A e tensão de pico variando entre 150 a 750 V. A tensão de pico foi fixada em 610 e 480 V para o hidrogênio e argônio respectivamente e a potência transferida ao plasma foi ajustada, variando o tempo de pulso ligado (t_{on}) de 10 a 180 μ s. As medidas de tensão e corrente média foram obtidas através de multímetros digitais da marca Mimipa, modelo ET-2700. A temperatura da amostra foi medida usando um termopar chromel-alumel (tipo K), protegido por uma bainha de aço inoxidável de 1,5 mm de diâmetro, eletricamente isolado com Al_2O_3 e inserido 5 mm na amostra de referência.

3.3 Configuração dos eletrodos

Neste item, são descritas detalhadamente as diferentes geometrias dos eletrodos usadas neste estudo.

3.3.1 Anodo-catodo confinado (configuração 1)

A configuração anodo-catodo confinada é ilustrada na Figura 4. O eletrodo externo tem uma forma retangular de 50 mm de comprimento, 40 mm de altura e 30 mm de largura. O eletrodo interno consiste de uma placa de 10 mm de largura e 2 mm de espessura, colocado no interior do eletrodo externo. Ambos os eletrodos de aço AISI 1020 foram eletricamente isolados. A amostra foi colocada sobre o eletrodo interno em posição simétrica à amostra de referência (Figura 4-a). Para a remoção dos ligantes, o suporte da amostra foi

aterrado e o eletrodo externo foi conectado à tensão negativa da fonte de tensão. Nesta condição, a amostra funcionou como o anodo da descarga luminescente, em atmosfera de hidrogênio (Figura 4-b).

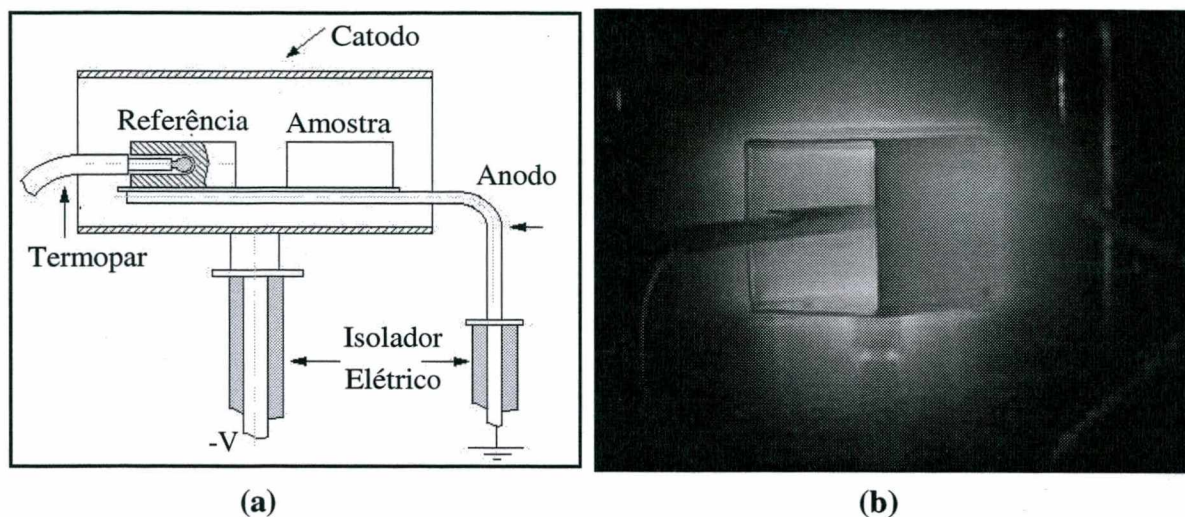


Figura 4 - Configuração anodo-catodo confinado: (a) geometria dos eletrodos e (b) descarga elétrica de hidrogênio.

Nesta geometria, o aquecimento da amostra é obtido por radiação térmica do catodo e é bombardeada por íons de baixa energia e elétrons. Durante os experimentos de nitretação, duas configurações foram usadas. Na primeira, o suporte da amostra foi aterrado e o eletrodo externo conectado no potencial negativo da fonte de tensão. Neste caso, a nitretação foi realizada sem bombardeamento de íons energéticos. Na segunda geometria, o eletrodo externo foi aterrado e o suporte conectado no potencial negativo da fonte, a nitretação sendo então processada de forma convencional.

3.3.2 Potencial flutuante (configuração 2)

A configuração de potencial flutuante conforme ilustrado na Figura 5 abaixo, é formada por um conjunto de eletrodos, anodo-catodo confinado, com as mesmas dimensões descritas no item 3.3.1, na página 22. Quando a amostra está sobre uma placa eletricamente isolada, colocada no meio da região luminescente (Figura 5-a), ela fica no potencial flutuante. Neste caso, a densidade de elétrons atingindo a superfície da amostra é igual à densidade de íons. Pode-se observar que a aparência da descarga, (Figura 5-b), com o suporte das amostras em potencial flutuante, é semelhante à da geometria do anodo.

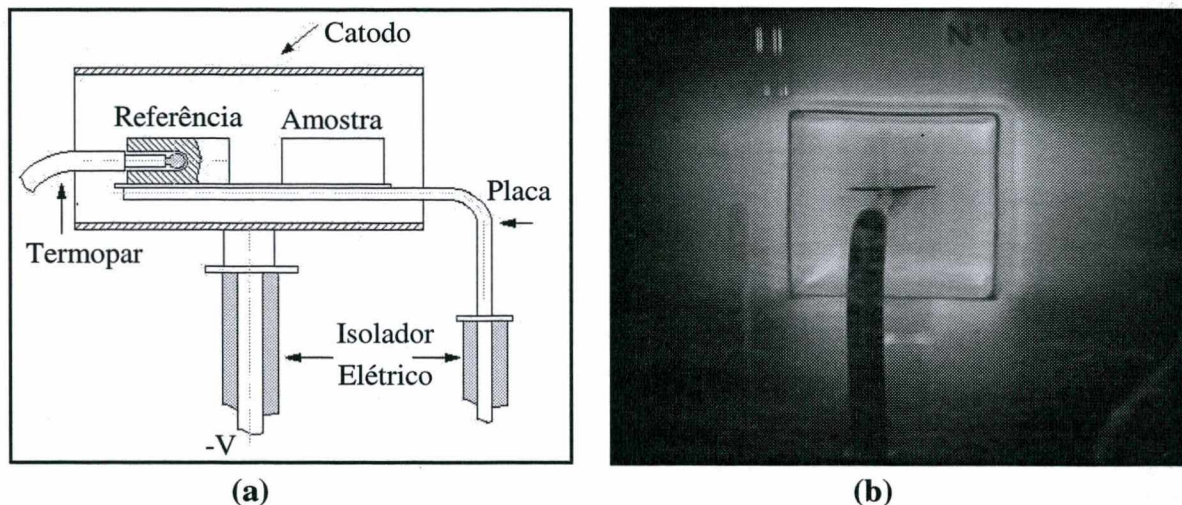


Figura 5 - Configuração de potencial flutuante: (a) geometria dos eletrodos anodo-catodo confinado com a mostra colocada na placa eletricamente isolada e (b) descarga elétrica de hidrogênio.

Da mesma forma que na geometria anodo-catodo, o aquecimento da amostra é proveniente da radiação oriunda do catodo. A superfície da amostra é bombardeada por elétrons e íons de baixa energia, sendo que estes íons possuem mais energia do que na configuração anodo-catodo confinada, quando a amostra é colocada no anodo (Figura 2), da página 20. Por outro lado, nesta configuração, a superfície de uma placa no potencial flutuante recebe uma densidade de corrente eletrônica, metade daquela que ocorre no anodo.

3.3.3 Grade/anodo-catodo confinado (configuração 3)

A configuração grade/anodo-catodo confinada é ilustrada na Figura 6 abaixo. O anodo constituído por uma grade de forma retangular de 70 mm de comprimento superior, 60 mm de comprimento inferior, 20 mm de altura e 15 mm de largura, encontra-se entre o eletrodo externo (catodo) e o suporte da amostra em potencial flutuante.

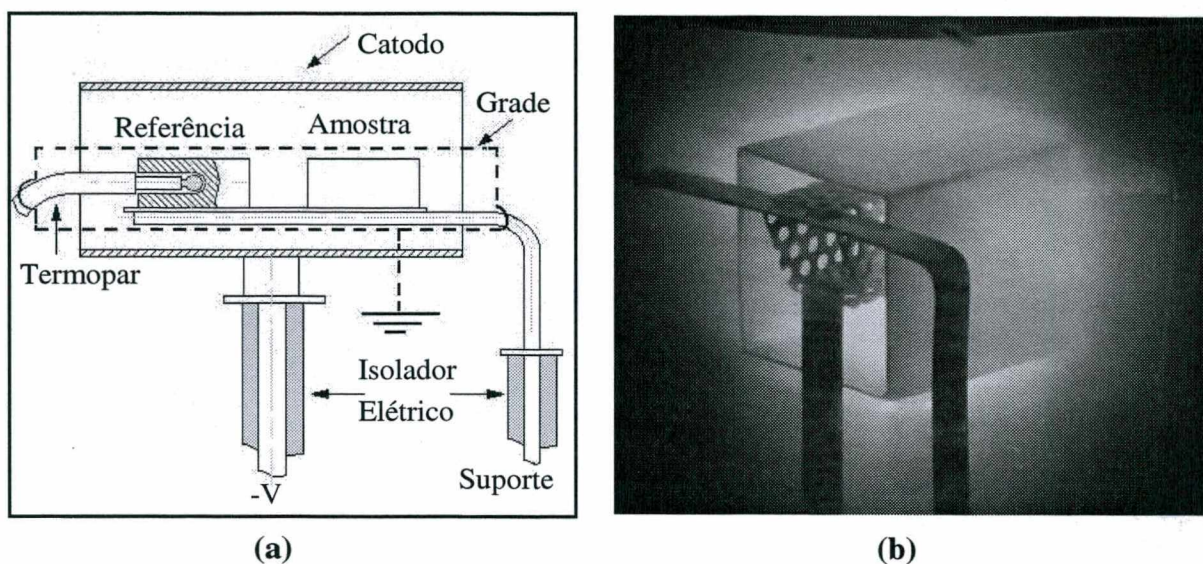


Figura 6 - Configuração grade/anodo-catodo confinado: (a) geometria dos eletrodos e (b) descarga elétrica de hidrogênio.

Nesta configuração grade/anodo-catodo confinada, a grade sendo o anodo coleta os íons de baixa energia e os elétrons. Neste caso, a amostra é submetida unicamente às espécies reativas produzidas no plasma.

3.3.4 Anteparo/anodo-catodo confinado (configuração 4)

A configuração anteparo/anodo-catodo confinada está ilustrada na Figura 7 da página seguinte. O eletrodo externo constitui o catodo e o anteparo aterrado, de mesma dimensão da grade descrita no item 3.3.2, da página 27, que se encontra entre o eletrodo externo e o suporte em potencial flutuante (Figura 7-a).

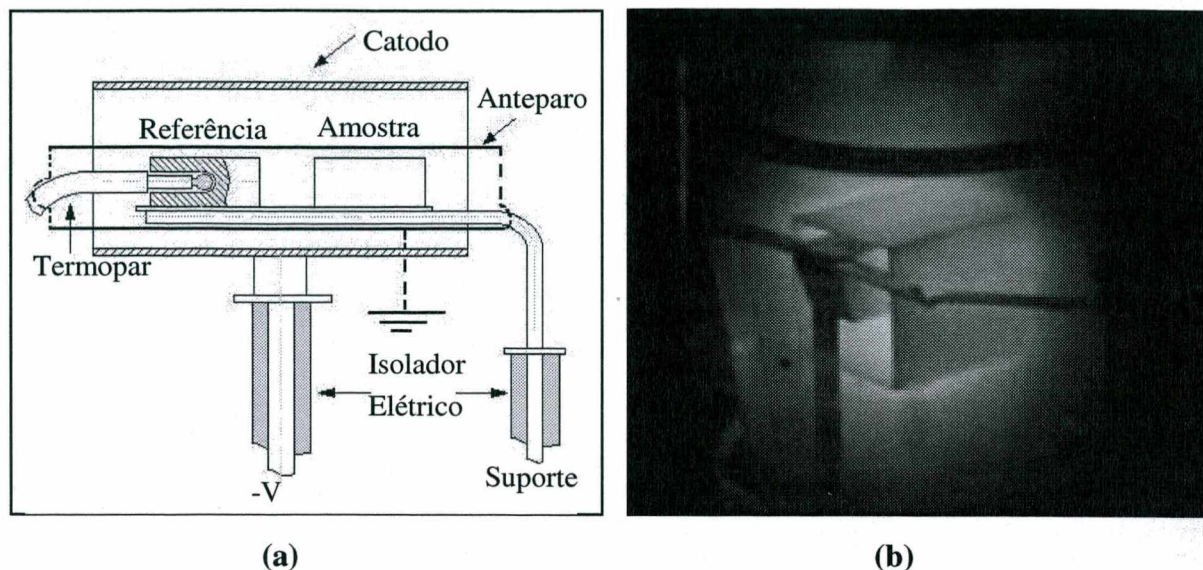


Figura 7 - Configuração anteparo/anodo-catodo confinado: (a) geometria dos eletrodos com amostra colocada no potencial flutuante e (b) descarga elétrica de hidrogênio.

A amostra é aquecida agora por radiação a partir do anteparo e fica submetida principalmente ao efeito térmico. A Figura 7-b ilustra uma descarga luminescente anormal em atmosfera de hidrogênio.

Em resumo, a amostra colocada em ambiente de plasma está em contato com espécies reativas tais como: átomos de hidrogênio produzidos pela dissociação de moléculas ou átomos e moléculas excitados nas configurações 1, 2 e 3. Quando a amostra é colocada no anodo, há bombardeamento de íons pouco energéticos e elétrons. Quando a amostra é colocada em um suporte em potencial flutuante, ocorre o bombardeamento de elétrons com metade da densidade da geometria do anodo e íons de baixa energia cinética. Quando a amostra é colocada em um suporte em potencial flutuante dentro de uma grade aterrada, fica submetida unicamente às espécies reativas produzidas no plasma e quando a amostra é colocada em um suporte no potencial flutuante na configuração anteparo/anodo-catodo confinada, o efeito térmico é preponderante.

Portanto, as diversas configurações de descarga elétrica permitirão definir a importância relativa das espécies reativas e dos elétrons na degradação dos hidrocarbonetos.

3.4 Caracterização das amostras

As amostras foram caracterizadas usando uma balança analítica para quantificar a perda de massa. A superfície das amostras após o tratamento a plasma foi caracterizada usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura e a sua composição química superficial, determinada com auxílio de microsonda de energia dispersiva de raios-X.

A camada nitretada foi analisada através de microscopia ótica e as fases presentes na camada nitretada, por difratometria de raios-X.

3.4.1 Balança analítica

Uma balança analítica (Mettler - H51) com precisão de 1.10^{-5} g foi usada para quantificar a perda de massa. As amostras foram pesadas antes e após o tratamento por plasma. Para o cálculo da perda massa percentual foi utilizada a seguinte fórmula:

$$\Delta M = (M_{A,T} - M_{A,P}) * 100 / M_{A,T} \quad (7)$$

sendo:

ΔM = perda de massa (%)

$M_{A,T}$ = massa da amostra antes do tratamento por plasma (g)

$M_{A,P}$ = massa da amostra após o tratamento por plasma (g)

3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura e microsonda

A caracterização microestrutural das amostras injetadas, compactadas e sinterizadas foi realizada utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura. Esta técnica é muito versátil e usada rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de fácil interpretação. Na microestrutura, a área ou microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, séries de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons auger e fótons. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição e cristalografia). O microscópio eletrônico de varredura tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e de análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região sub micrométrica de incidência do feixe de elétrons.

Neste trabalho, as amostras foram caracterizadas usando um microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, modelo XL30, e a composição química da amostra foi obtida com auxílio de uma microsonda de energia dispersiva de raios-X (EDAX), acoplada ao microscópio eletrônico de varredura.

3.4.3 Microscopia ótica e difratometria de raios-X

A caracterização microestrutural da camada das amostras nitretadas foi obtida com um microscópio ótico (Carl Zeiss – Neophot 30) e as fases presentes foram determinadas por um difratômetro de raios-X (Philips, modelo X' Pert) usando radiação $K\alpha$ do Cu, ($\alpha = 1,54056$), tempo de 1 s, ângulo de varredura de 2θ entre 30 e 100 °, com passo de 0,05°.

3.4.4 Espectroscopia ótica de emissão

Durante a degradação do polipropileno a descarga foi caracterizada por espectroscopia ótica de emissão. Foi utilizado um monocromador *Jobin-Yvon HR 640*, de comprimento focal de 640 mm, com uma rede de difração holográfica de 1200 linhas/mm. A faixa espectral do equipamento varia de 190 a 900 nm. A radiação luminosa proveniente da descarga é captada através de uma fibra ótica e conduzida até a fenda de entrada do monocromador. Na saída, foi conectada uma fotomultiplicadora *Hamamatsu R 928*, com rendimento quântico máximo em $\lambda = 400$ nm. O controle e a aquisição dos dados foram realizados através do programa *PRISM*, instalado em um computador 486 DX2. A comunicação entre o monocromador e o microcomputador foi feita usando um controlador de interfaciamento *Spectralink*. A evolução temporal da intensidade da banda CH ($\lambda = 431,5$ nm) foi usada para avaliar a degradação do polipropileno em descarga elétrica de hidrogênio.

3.5 Experimentos realizados

3.5.1 Caracterização da descarga elétrica

O estudo aqui realizado tem por objetivo conhecer o comportamento do sistema, precisamente a temperatura alcançada em função da variação dos parâmetros macroscópicos do plasma: tempo ligado e pressão. Foram realizados os seguintes experimentos, conforme mostrado na Figura 8.

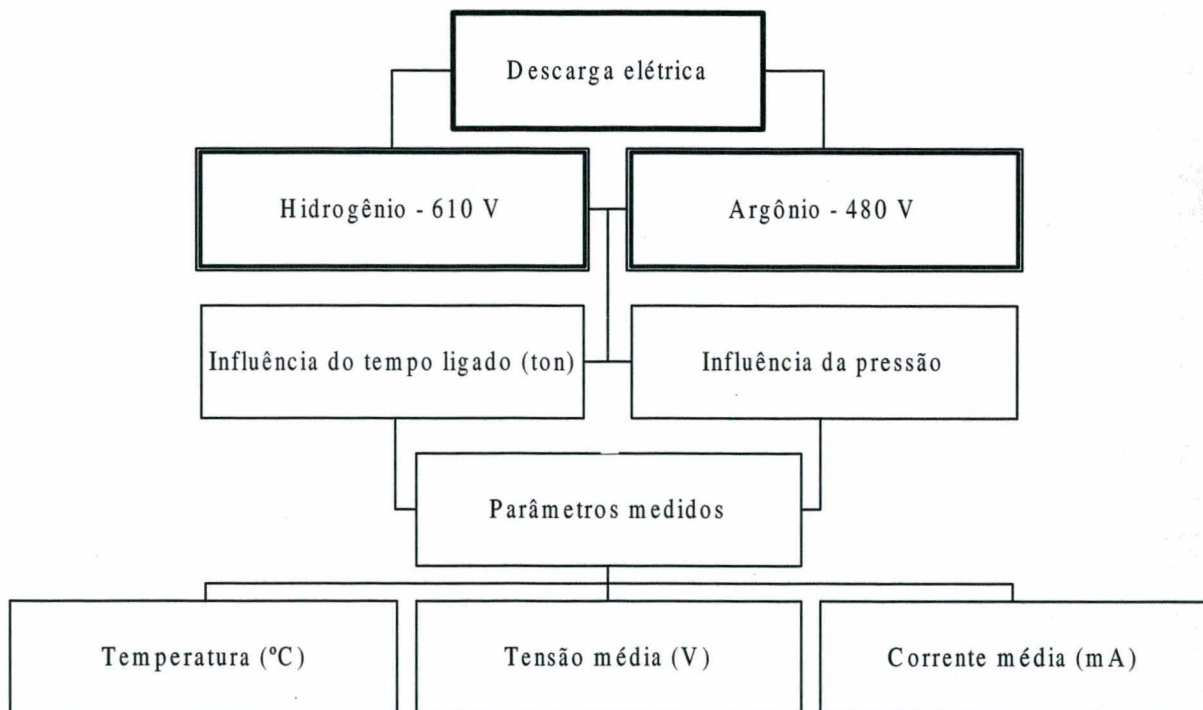


Figura 8 - Organograma das condições de ensaios realizados na caracterização da descarga elétrica.

3.5.2 Interação plasma - polipropileno

O estudo da interação plasma - polipropileno - foi realizado em descargas de hidrogênio e argônio puro, na pressão de 400 Pa (3 Torr) com fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm) variando a temperatura entre 300 a 400 °C. Para cada temperatura, o tempo de

processamento foi variado de 0 a 100 minutos. O estudo foi desenvolvido seguindo o organograma apresentado na Figura 9.

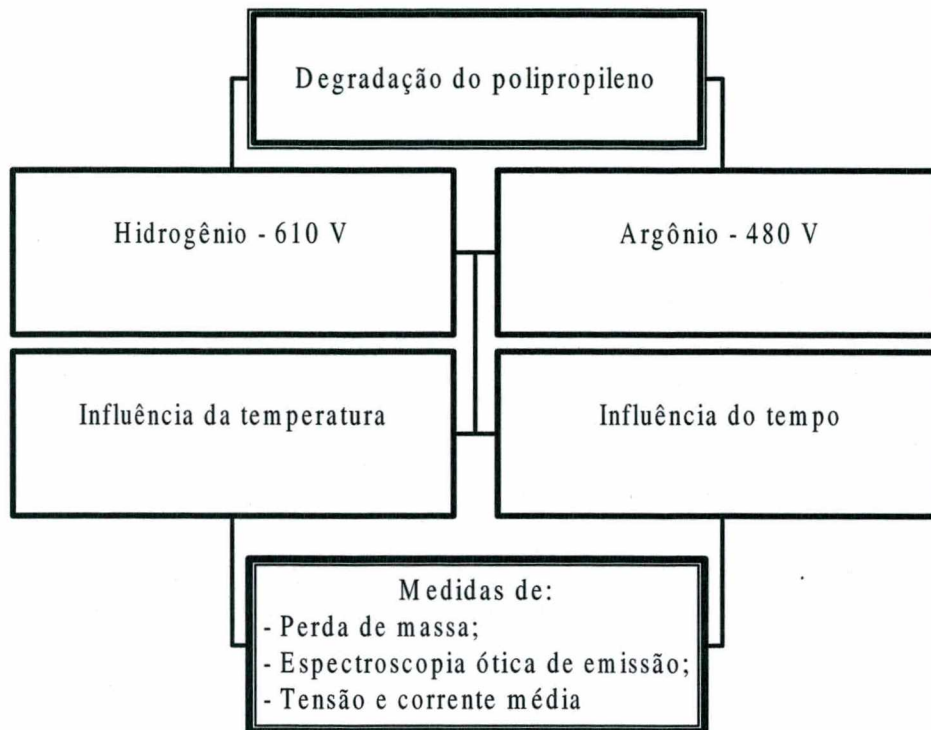


Figura 9 - Organograma das condições de ensaios realizados no estudo da degradação do polipropileno.

3.5.3 Extração do polipropileno de amostras metálicas injetadas

Será apresentado na Figura 10, o organograma das condições de ensaios realizado no estudo da remoção do polipropileno de amostras injetadas. As descargas foram geradas em atmosferas de hidrogênio e argônio puro, nas 4 configurações variando a temperatura. Na descarga de hidrogênio foi variado também o tempo de processamento nas diferentes configurações e variou-se o fluxo gasoso e a pressão na configuração anodo-catodo confinada.

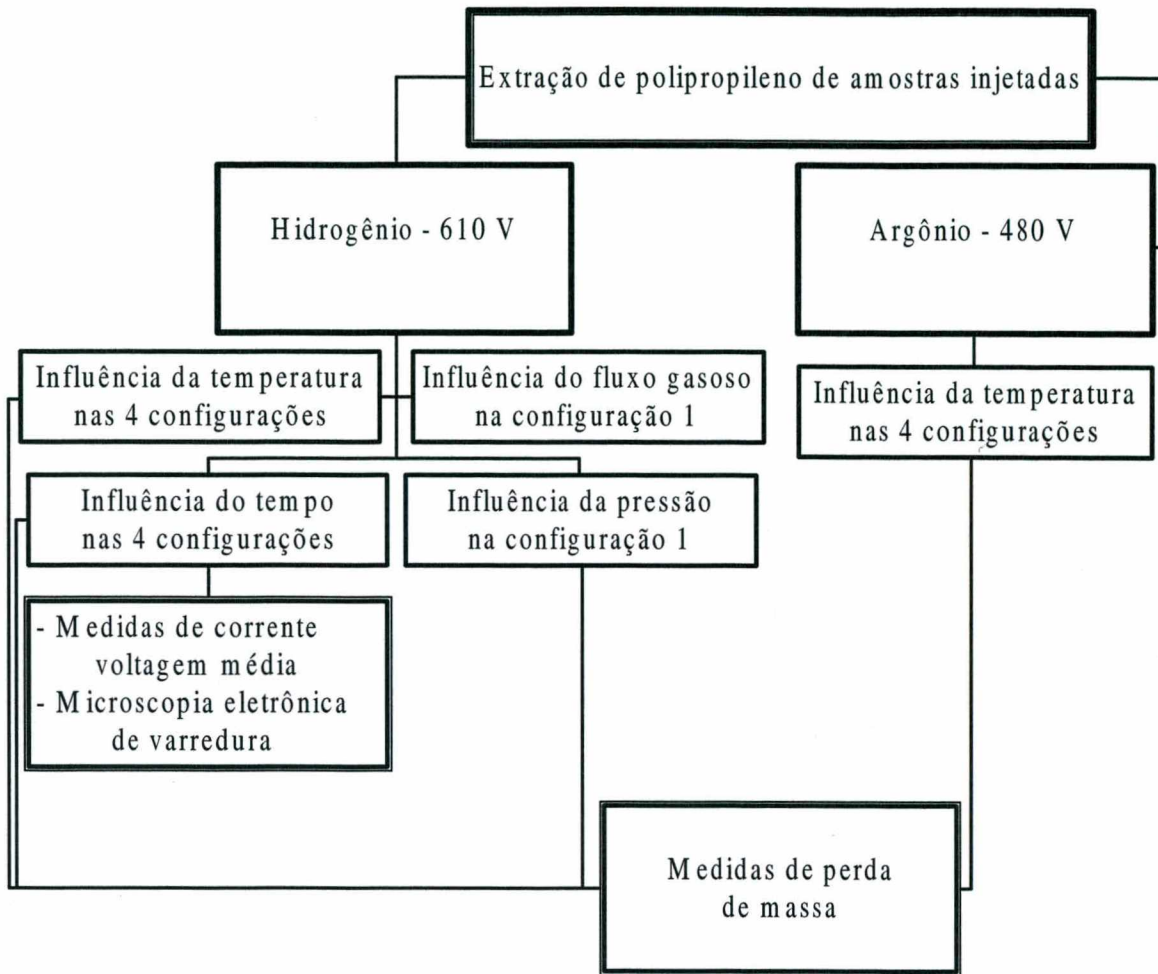


Figura 10 - Organograma do estudo realizado na extração de polipropileno de amostras injetadas.

Após a extração do polipropileno, a amostra foi pré-sinterizada a 860 °C durante 30 minutos, com o objetivo de mostrar a viabilidade da realização do processo em ciclo único.

3.5.4 Extração da parafina de amostras metálicas injetadas

O estudo da extração da parafina foi realizado na configuração anodo-catodo confinada com a amostra colocada sobre o anodo com fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm) na pressão de 400 Pa (3 Torr) conforme mostrado na Figura 11, a seguir.

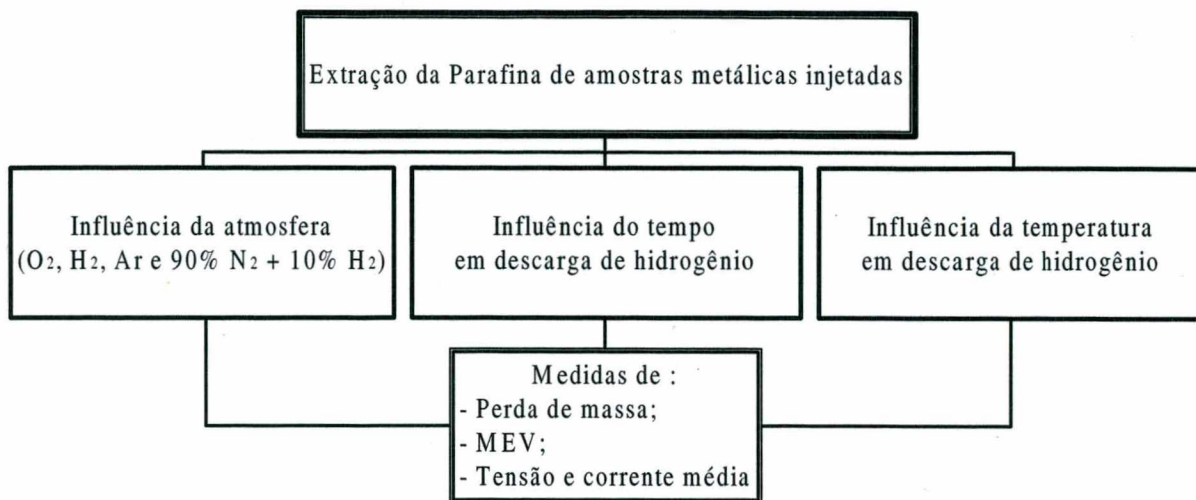


Figura 11 - Organograma do estudo da extração da parafina de amostras metálicas injetadas.

Após a extração da parafina, a amostra foi sinterizada a 1150 °C durante 30 minutos, com o objetivo de mostrar a viabilidade da realização do processo em ciclo único.

3.5.5 Extração de ligantes multicomponentes de amostras metálicas injetadas

Após ter sido realizado o estudo da extração da parafina e do polipropileno separadamente, foi estudada a extração da mistura dos ligantes e processada a pré-sinterização em um único ciclo térmico, usando a configuração anodo-catodo confinada com a amostra colocada no anodo.

3.5.6 Outras aplicações de gravura por plasma

3.5.6.1 Extração do estearato de zinco e sinterização de amostras compactadas

O estudo da extração do estearato de zinco de amostras compactadas foi realizado em descarga de hidrogênio na configuração anodo-catodo confinada com a amostra colocada no anodo, na pressão de 400 Pa (3 Torr) em fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm), variando a

temperatura e tempo de processamento. Após definir os parâmetros adequados de extração do estearato de zinco, o processo completo (extração + sinterização), foi realizado no mesmo equipamento ciclo único.

3.5.6.2 Remoção do óleo e nitretação de amostras sinterizadas

O estudo de limpeza de amostras compactadas em diferentes pressões (250, 450 e 600 MPa) e sinterizadas conforme discutido no item 3.1.4, da página 23, bem como de nitretação, foi realizado no reator de plasma em um único ciclo térmico, variando a atmosfera da descarga e a temperatura.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais da interação do plasma com os hidrocarbonetos usados para a produção de componentes fabricados pelo processo da metalurgia do pó. O estudo da remoção dos hidrocarbonetos foi processado em descarga elétrica de hidrogênio e argônio puro em diferentes geometrias da descarga:

- Anodo-catodo confinado; com amostra colocada no anodo;
- Grade/anodo-catodo confinado; com amostra colocada no anodo;
- Potencial flutuante; com amostra colocada em um suporte no potencial flutuante com catodo confinado;
- Anteparo/anodo-catodo confinado; com amostra colocada em um suporte isolado do plasma, pelo anteparo.

Foram estudadas as seguintes variáveis: temperatura, tempo de processamento, pressão e fluxo do gás.

Para efeito didático, dividiremos a apresentação desta discussão em seis partes. Na primeira parte, será abordado um estudo das variáveis macroscópicas do plasma (temperatura, pressão, voltagem, corrente, tempo ligado da descarga - t_{on}), possibilitando uma melhor escolha destes parâmetros durante a fase de extração.

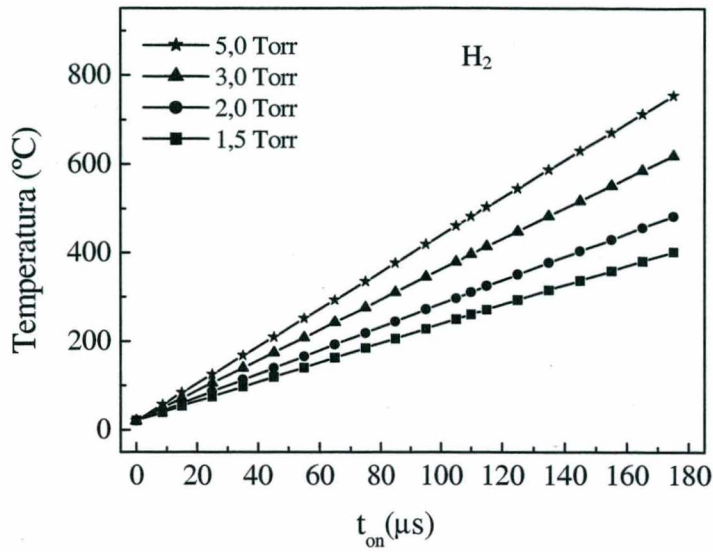
Em seguida, foi estudada a interação das espécies ativas do plasma com o polipropileno. A caracterização da degradação do polipropileno foi realizada através da evolução da intensidade de bandas e raias do H_2^* , CH (A-X), e H_δ , em função dos parâmetros elétricos da descarga.

Nas partes 3 e 4 são apresentados resultados de extração de polipropileno e parafina respectivamente de amostras injetadas. Na parte 5 é definido o ciclo adequado para a remoção de ligantes multicomponentes (parafina + polipropileno) de amostras injetadas. Finalmente, na parte 6, são discutidas outras aplicações do processo de gravura por plasma, tais como a remoção de estearato de zinco de amostras compactadas e limpeza da superfície de amostras sinterizadas.

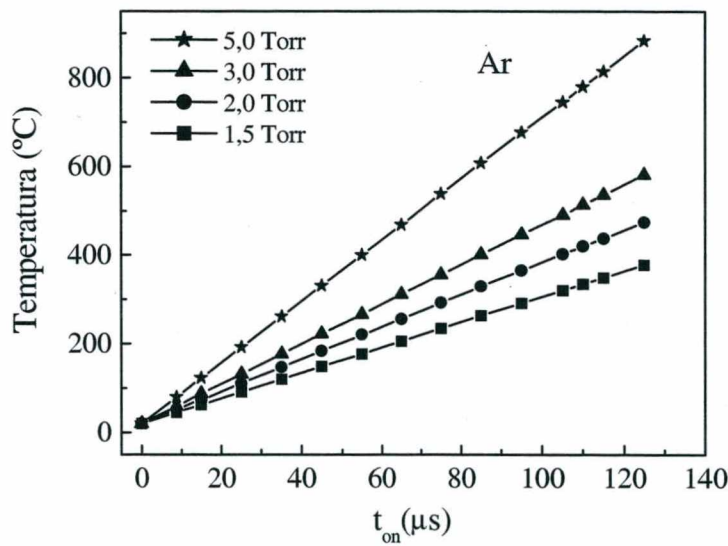
4.1 Caracterização macroscópica da descarga elétrica

Com o objetivo de conhecer o comportamento do sistema usado neste estudo é inicialmente apresentada a variação da temperatura em função dos parâmetros macroscópicos do plasma: tempo ligado, pressão e voltagem. Estes parâmetros influenciam diretamente na eficiência do processamento do material por plasma, em particular o aquecimento e a produção de espécies reativas.

A Figura 12, a seguir, mostra a evolução da temperatura em função do tempo ligado da descarga elétrica para várias pressões. Observa-se que, para ambas as descargas, o aumento da temperatura é obtido com o aumento do tempo ligado. Esta variação do tempo ligado permite um ajuste simples da potência média transferida ao plasma e, portanto, da temperatura. Ao se utilizar descarga de argônio, observa-se que a tensão de pico e o tempo ligado devem ser reduzidos para se obter a mesma temperatura em relação à descarga de hidrogênio. Este efeito é atribuído ao fato de que o íon de argônio, por ter uma massa 20 vezes maior que a do íon molecular do hidrogênio, é mais eficiente na transferência de energia dos íons para o catodo, produzindo um aquecimento maior.



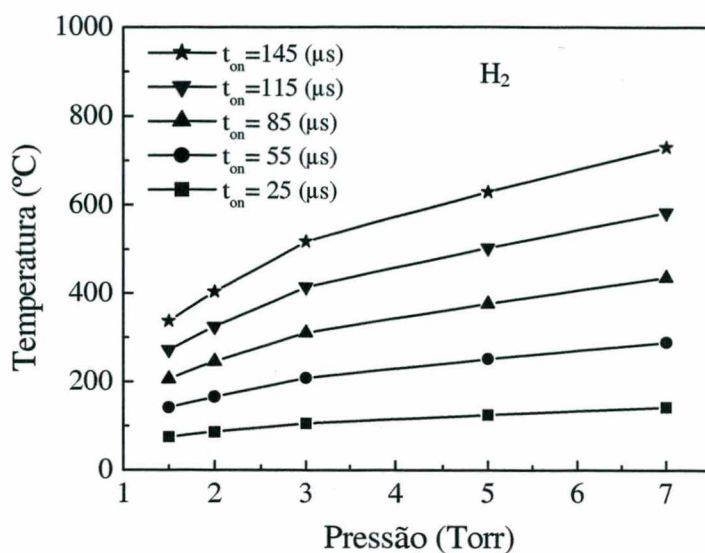
(a)



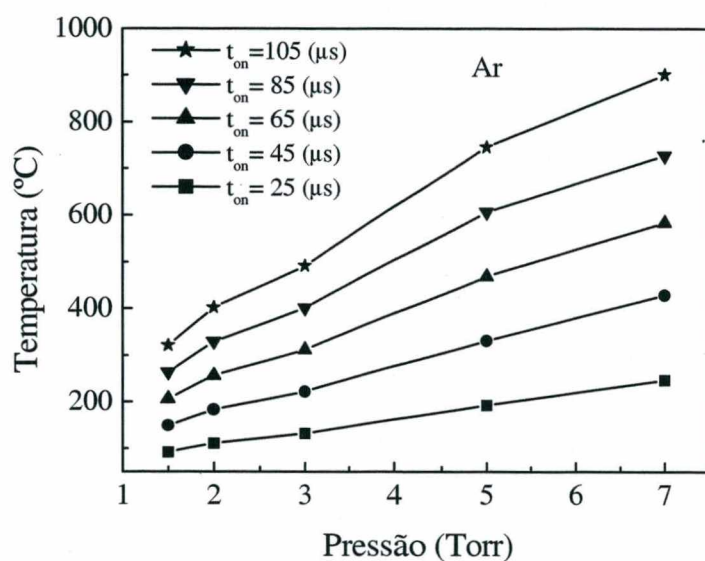
(b)

Figura 12 - Evolução da temperatura em função do tempo ligado em diferentes pressões em descarga elétrica de: (a) hidrogênio com tensão de pico de 610V e (b) argônio com tensão de pico de 480V.

Os resultados apresentados na Figura 13, mostram que um aumento na pressão para um mesmo t_{on} causa também um aumento da temperatura tanto na descarga elétrica de hidrogênio quanto na descarga elétrica de argônio.



(a)



(b)

Figura 13 - Evolução da temperatura em função da pressão em diferentes tempos ligados em descarga elétrica de: (a) hidrogênio com tensão de pico de 610V e (b) argônio com tensão de pico de 480V.

A partir deste estudo, como a temperatura de extração dos ligantes varia tipicamente de 100 a 400 °C, foi escolhida a pressão de 3 Torr com variação do t_{on} de aproximadamente 23 a 110 μs para a descarga de hidrogênio e 18 a 85 μs com argônio. Desta forma, o ajuste da temperatura de trabalho é facilmente obtido, mantendo o tempo desligado da fonte de tensão de pelo menos 70 μs , o que é conveniente para evitar a formação de arcos.

RESULTADOS - CARACTERIZAÇÃO DA DESCARGA ELÉTRICA

A Figura 14 abaixo mostra a evolução da corrente, voltagem e temperatura em função do tempo em descargas elétricas de hidrogênio e argônio na pressão de 400 Pa (3 Torr), com uma taxa de aquecimento de 20 °C/ minutos até atingir a temperatura de 400 °C.

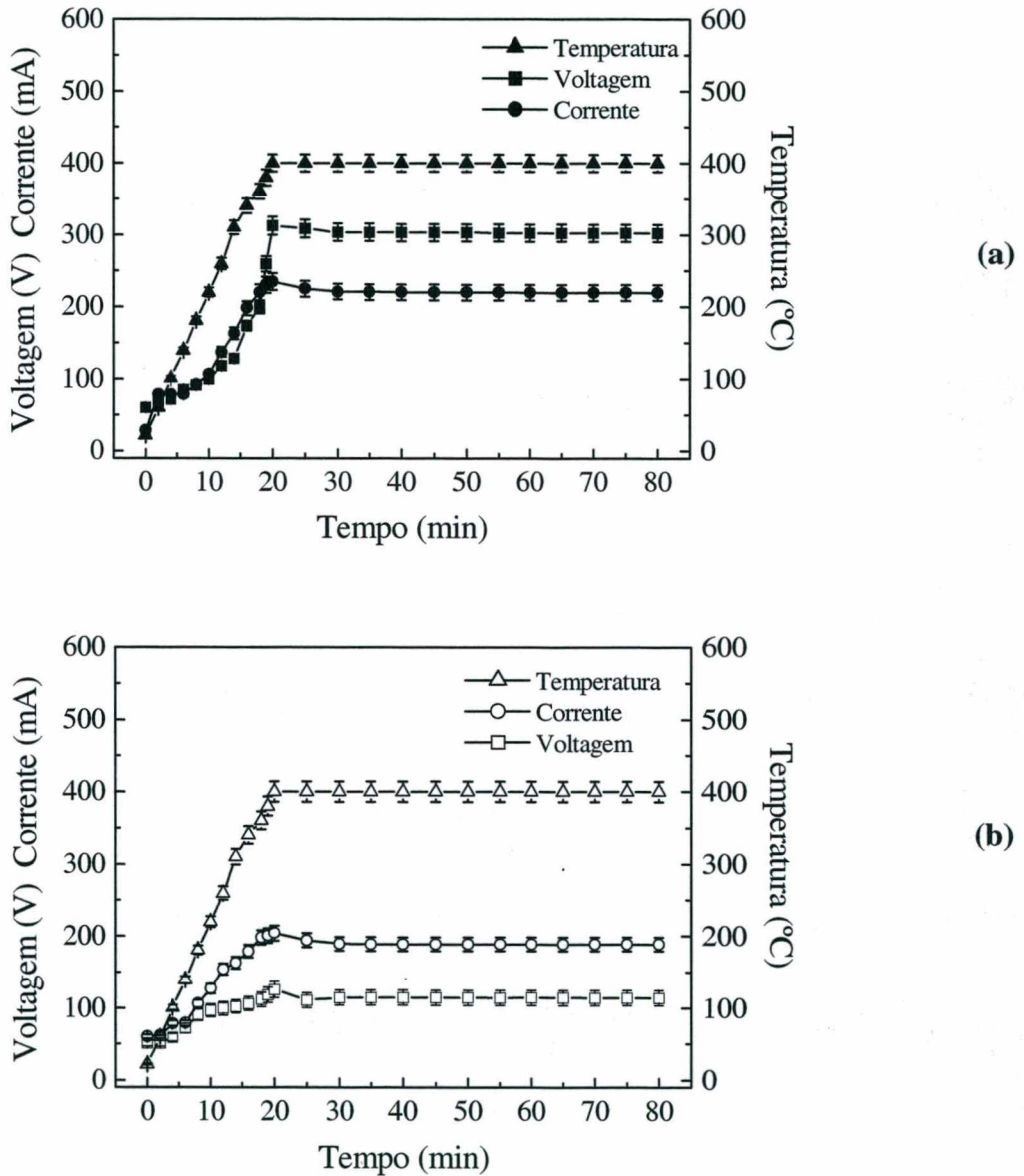


Figura 14 - Evolução dos parâmetros elétricos da descarga em função do tempo de processamento em descarga de: (a) hidrogênio com tensão de pico de 610V e (b) argônio com tensão de pico de 480V.

RESULTADOS - CARACTERIZAÇÃO DA DESCARGA ELÉTRICA

É observado que os parâmetros tensão e corrente média da descarga elétrica de hidrogênio e argônio, acompanharam o aumento da temperatura até 400 °C e se mantêm constantes a partir deste ponto, quando a temperatura é mantida constante. A partir de 400 °C o tempo ligado t_{on} da fonte de tensão foi mantido constante no valor de 110 μ s. A evolução dos parâmetros, tensão e corrente constantes quando a temperatura é mantida em 400 °C, evidenciam a confiabilidade do equipamento usado para o estudo da extração de ligantes em amostras injetadas.

4.2 Interação plasma e polipropileno puro

Parte do estudo realizado durante este trabalho foi dedicada à interação do plasma com o polímero polipropileno puro. Nesta etapa, são apresentados os resultados de perda de massa e de espectroscopia ótica de emissão das espécies ativas, formadas durante o processo de degradação do polipropileno usando descarga na região luminescente anormal pulsada. A descarga elétrica foi gerada na configuração anodo-catodo confinada com as amostras colocadas sobre o anodo. Com a finalidade de estudar a interação das espécies ativas da descarga com o polímero foi medida a evolução da intensidade de bandas e raias do H_2^* , CH (A-X), e H_δ , em função dos parâmetros elétricos da descarga.

Nestes experimentos, foi utilizada uma tensão de pico de 480V, tanto na descarga de argônio como de hidrogênio.

Na Tabela 1, a seguir, são apresentados os resultados de redução de massa do polipropileno em descarga de hidrogênio e argônio puro, nas condições de 3 Torr (400 Pa) com fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm) variando a temperatura entre 300 a 400 °C. Para cada temperatura, o tempo de processamento foi variado de 0 a 100 minutos. A taxa de aquecimento até alcançar a temperatura escolhida foi de 20 °C/min.

Tabela 1 - Resultados de redução de massa (%) da degradação do polipropileno puro usando descargas elétricas de hidrogênio e argônio.

Temperatura (°C)	Tempo (min)									
	0		10		40		70		100	
	H ₂	Ar	H ₂	Ar	H ₂	Ar	H ₂	Ar	H ₂	Ar
300	2.70	1.69	5.80	3.25	10.01	5.70	25.20	13.79	32.71	21.70
350	25.00	14.36	55.48	19.58	95.99	45.35	99.93	62.78	99.84	75.23
360	44.05	21.25	86.97	28.51	99.85	51.25	99.98	74.05	100.0	80.41
370	49.15	28.34	95.23	35.15	99.91	59.15	99.99	80.15	100.0	89.67
380	54.32	37.75	99.93	42.32	99.97	66.82	100.0	88.68	100.0	91.52
400	61.87	43.05	99.95	50.87	99.98	76.87	100.0	94.35	100.0	95.58

Os resultados apresentados na Tabela 1 mostram que na temperatura de 350 °C, usando a descarga de hidrogênio, a degradação total do polipropileno ocorre para o tempo de 70 minutos, enquanto que na temperatura de 380 °C esta degradação se efetua para um tempo de 10min. Já, usando a descarga elétrica de argônio, observa-se que a degradação do polipropileno a 380 °C fica em torno de 42 % no tempo de 10 minutos. Na descarga de argônio puro, não há geração de espécies reativas, mas somente bombardeamento eletrônico do anodo. Esta maior eficiência evidenciada na descarga de hidrogênio é atribuída à alta reatividade dos átomos de hidrogênio produzidos na descarga luminescente.

Analisando os resultados conclui-se que, quanto maior a temperatura menor o tempo necessário para a total degradação do polipropileno, o que era esperado. No entanto, estes resultados devem ser analisados com critério, pois no caso de peças injetadas, para a extração do ligante, existe um limite máximo de temperatura, onde o polipropileno pode ser retirado do material sem que ocorram trincas e deformações na peça.

Devido à maior eficiência, na descarga de hidrogênio para a degradação do polipropileno, demonstrado na Tabela 1 da página anterior, optou-se, então, por estudar a evolução das espécies reativas nesta descarga, por espectroscopia ótica de emissão, para avaliar o comportamento da mesma.

Na Figura 15 abaixo, é apresentada a evolução dos espectros de emissões da banda do CH (A-X) e da raia do H_δ, obtida durante o aquecimento do polipropileno até a temperatura de 380 °C, para as faixas espectrais de 430 a 435 nm. O tempo ligado da fonte de tensão pulsada variou entre 50 a 175 μs e durante a evaporação do polipropileno a pressão oscilou entre 2,8 a 3,0 Torr.

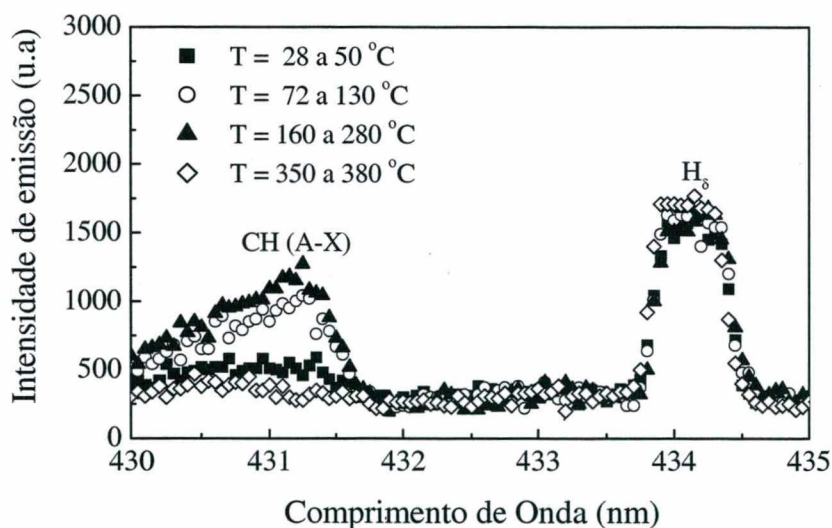


Figura 15 - Espectro de emissão evolução da banda do CH (A-X) e da raia do H_δ durante a degradação do polipropileno para várias temperaturas.

Conforme mostrado na Figura 15, durante a degradação do polipropileno foi medida a intensidade da banda de CH (A-X, $\lambda = 431,5$ nm) e da raia do H_{δ} ($\lambda = 434$ nm) evidenciando um aumento da banda do CH (A-X), decorrente da evaporação do polipropileno na descarga de hidrogênio. A quantidade máxima de CH formada na descarga ocorre na faixa de 160 a 280 °C, pois neste intervalo o polímero atinge a temperatura de amolecimento até evaporar completamente. Com o aumento da temperatura, tem-se uma diminuição da intensidade do CH (A-X) enquanto a raia do H_{δ} não sofre alteração, evidenciando que a 380 °C praticamente todo o polipropileno foi degradado.

Estes resultados são confirmados na Figura 16, onde está relacionada a evolução da banda CH (A-X) com o aumento da temperatura em função do tempo. Observa-se que no início do processo, durante os primeiros 30 min até atingir uma temperatura de 350 °C, tem-se um aumento significativo da intensidade da banda do CH (A-X), pois a perda de massa do polipropileno é mais intensa neste intervalo. A partir de 40 min a intensidade mantém-se constante e apresenta valor não nulo, isto é, não retorna ao seu valor inicial. Este efeito é atribuído ao carbono residual depositado nas paredes da câmara do reator e que por desorção volta ao volume do plasma formando radicais CH, a partir do hidrogênio atômico gerado na descarga.

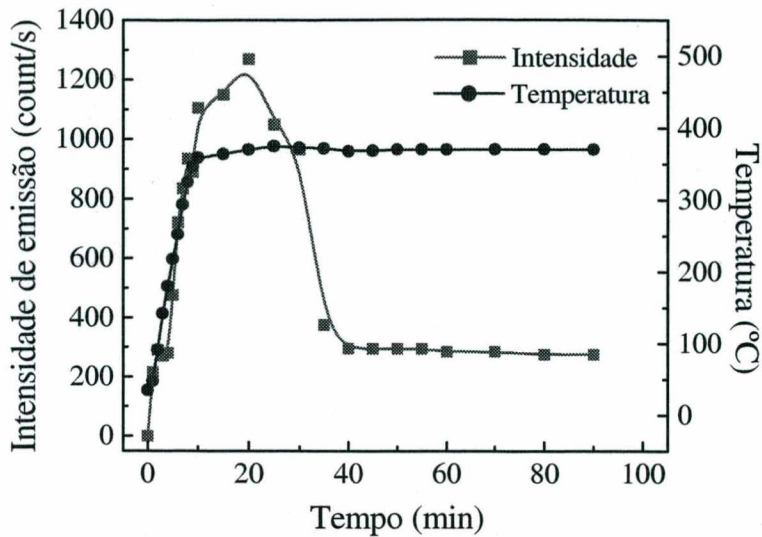


Figura 16 - Evolução da intensidade da banda de CH (A-X) e da temperatura em função do tempo da degradação do polipropileno tratado em descarga de hidrogênio puro a 3 Torr.

Conforme mostrado nas Figuras 17 e 18, a seguir, observa-se que para tempo de pulso entre 50 e 75 μ s ocorre uma elevação brusca da temperatura simultaneamente a elevação da intensidade das emissões das bandas CH (A-X), H_2^* e da raia do H_δ . A 50 μ s que corresponde a pressão de 3 Torr em descarga de hidrogênio a uma temperatura de 160 °C (Figura 18), em que fica evidenciado o início da degradação do polipropileno. A 150 μ s quando a temperatura está acima de 330 °C (Figura 18) tem-se a retirada completa do polipropileno, indicando o ponto final do processo.

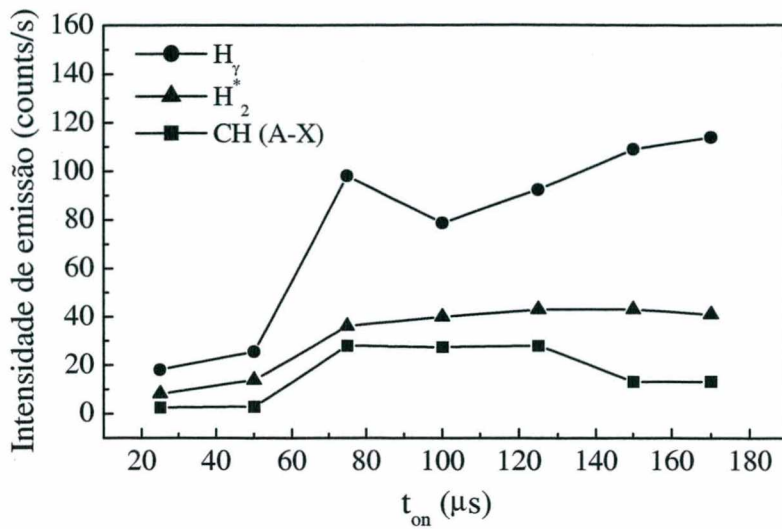


Figura 17 - Evolução da intensidade relativa das bandas do CH, H₂* e da raia do H_γ em função do tempo pulsado, na degradação do polipropileno, tratado em descarga elétrica de hidrogênio a 3 Torr e fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

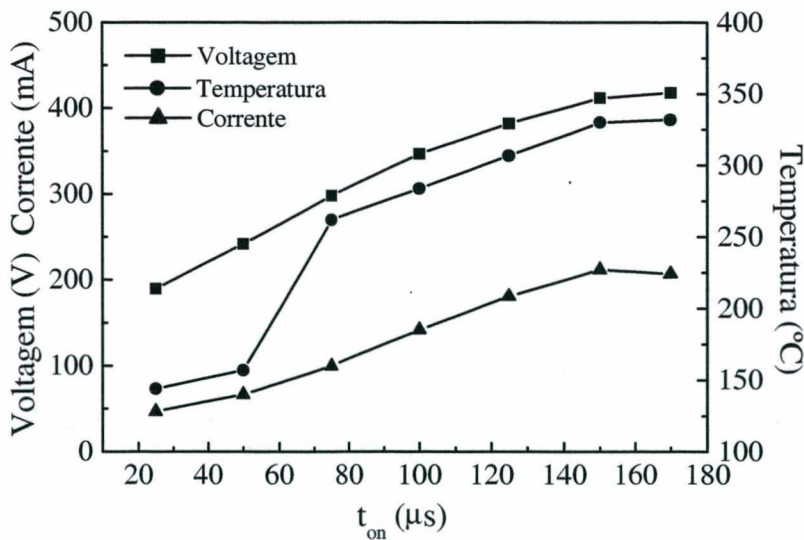


Figura 18 - Evolução dos parâmetros da descarga: tensão, corrente e temperatura em função do tempo pulsado na degradação do polipropileno, tratado em descarga elétrica de hidrogênio a 3 Torr e fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

As colisões dos elétrons com as moléculas da mistura gasosa produzem espécies reativas (CH_x , H_δ , H_2^*), que contribuem para a eficiência da degradação do polipropileno. Esta degradação resulta em radicais CH^- , CH_x^- , mais pesado que o hidrogênio, e que quando ionizados causam um aumento mais acentuado de temperatura do que o aumento da corrente. Isto pôde ser observado na Figura 18, onde a corrente e a tensão são funções lineares da largura do pulso, enquanto que a temperatura sofre um aumento brusco.

O elevado aumento da raia de H_δ evidenciado na Figura 17, ocorre provavelmente devido à grande concentração desta espécie, oriunda da degradação do polipropileno em radicais de menor peso molecular. No final da degradação, a concentração do H_δ acompanha o comportamento linear da corrente.

Os resultados das análises por espectroscopia ótica das espécies emissivas CH_x , H_δ , H_2^* evidenciam a ocorrência da degradação do polipropileno pela descarga de hidrogênio e mostram a viabilidade de monitorar o processo de degradação via espectroscopia ótica de emissão.

Estes resultados da interação plasma – polipropileno - foram fundamentais para se conhecer o comportamento do polímero nas descargas elétricas de hidrogênio e argônio puro, temperatura e tempo de processamento. Observou-se que dentre as descargas estudadas, a de hidrogênio mostrou maior eficiência devido à sua alta reatividade.

Na seqüência deste estudo, serão apresentados resultados da retirada deste polímero em amostras metálicas injetadas.

4.3 Extração de polipropileno de amostras metálicas injetadas

Serão apresentados os resultados da extração de polipropileno de amostras metálicas injetadas nas configurações: anodo-catodo confinado, potencial flutuante, porta amostra - grade/anodo-catodo confinado e porta amostra - anteparo/anodo-catodo confinado, variando a temperatura, o tempo de processamento, o fluxo gasoso e a pressão, em descarga elétrica de hidrogênio e argônio puro. A seguir, serão mostradas as micrografias das amostras tratadas, ilustrando a remoção do polipropileno e, por fim, serão apresentados resultados da extração do polipropileno e a pré-sinterização realizada no mesmo equipamento em um único ciclo térmico.

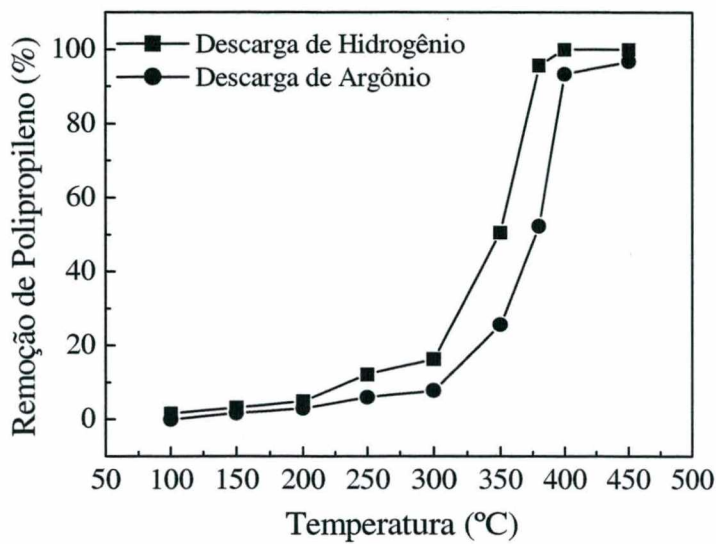
As amostras metálicas foram inicialmente pesadas. Em seguida foi realizada a remoção química da parafina, usando o hexano como solvente sob aquecimento resistivo, mantendo a temperatura a 50 °C por 6 horas. Após a extração da parafina as amostras foram pesadas novamente, para verificar que toda parafina foi removida. Dando seqüência, iniciou-se o tratamento por plasma.

4.3.1 Influência da temperatura na extração do polipropileno em descarga elétrica de hidrogênio e de argônio puro

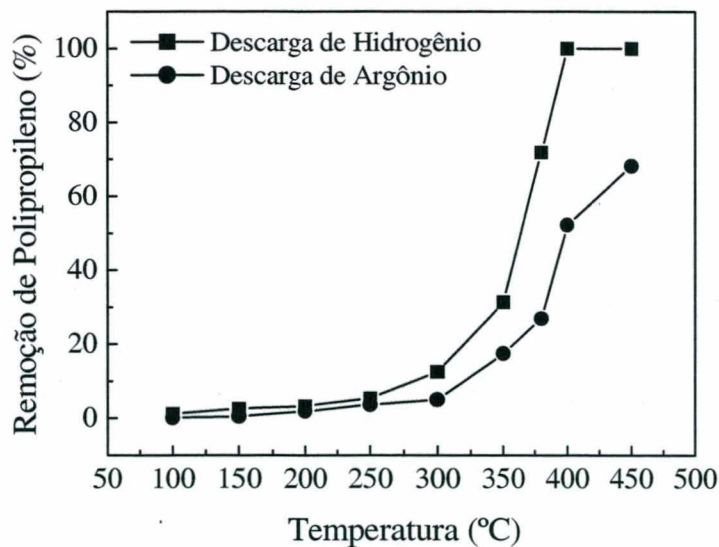
A remoção do polipropileno em função da temperatura foi estudada em descargas de hidrogênio e argônio. As amostras foram tratadas a 400 Pa (3 Torr) com fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm), com tempo de processamento de 10 e 60 minutos nas diferentes configurações. A temperatura foi variada de 100 a 450 °C, ajustando o t_{on} . A tensão de pico foi fixada em 610 e 480 V para a descarga de hidrogênio e argônio respectivamente.

4.3.1.1 Configuração anodo-catodo confinado

Na Figura 19, é mostrada a evolução da remoção do polipropileno em função da temperatura em descarga de hidrogênio e de argônio usando a configuração anodo-catodo confinada com a amostra colocada no anodo, para tempo de processamento de 60 e 10 minutos (Figura 19 a e b respectivamente).



(a)



(b)

Figura 19 - Evolução da remoção de polipropileno em função da temperatura em descarga de hidrogênio e argônio na configuração anodo-catodo confinada para os tempos de processamento: (a) 60 min e (b) 10 min.

RESULTADOS - EXTRAÇÃO DE POLIPROPILENO DE AMOSTRAS METÁLICAS INJETADAS

Com o objetivo de verificar a repetibilidade das medidas de extração de ligantes, os experimentos foram repetidos em três amostras diferentes. Os resultados de massa inicial e final obtidos após o tratamento em descarga de hidrogênio durante 60 minutos, nas temperaturas de 350 e 400 °C, são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados de medidas de massa inicial e final (g) obtidos em descarga de hidrogênio nas temperaturas 350 e 400 °C.

Temperatura (°C)	Amostra	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)
350	1	2,80237	2,74267
	2	2,66263	2,60588
	3	2,70703	2,64938
400	1	2,94393	2,81969
	2	2,71786	2,60272
	3	2,78790	2,67008

Na Tabela 3 são apresentadas as variações de massa e o percentual de polipropileno removido em descarga de hidrogênio durante 60 minutos nas temperaturas de 350 e 400 °C.

Tabela 3 - Resultados de variação de massa e percentual de polipropileno removido.

Temperatura (°C)	Amostra	Massa Inicial de Polipropileno (g)	Variação de Massa (g)	Polipropileno removido (%)
350	1	0,11824	0,05970	50,49
	2	0,11232	0,05675	50,52
	3	0,11419	0,05755	50,48
400	1	0,12418	0,12424	100,05
	2	0,114629	0,11514	100,45
	3	0,11762	0,11782	100,17

RESULTADOS - EXTRAÇÃO DE POLIPROPILENO DE AMOSTRAS METÁLICAS INJETADAS

Observa-se que na retirada de 50% do polipropileno, a perda de massa é aproximadamente de 0,05 g. Portanto, o uso de uma balança com precisão de 1.10^{-5} g resulta em uma grande precisão na medida de percentagem de ligante removido.

A verificação de repetibilidade das medidas foi feita para toda as temperaturas tanto na descarga de hidrogênio como de argônio, obtendo-se resultados similares aos obtidos na Tabela 3. Podemos observar que a dispersão dos resultados é desprezível.

É observado que até 300 °C em descarga de hidrogênio, mesmo com um tempo de tratamento de 60 minutos, uma fração pequena (< 20%) do polipropileno é removida. Este efeito é atribuído à necessidade de alcançar temperaturas superiores a 300 °C de maneira que ocorre uma difusão relativamente importante do polipropileno do interior da amostra para a superfície. Observa-se que na análise de termogravimetria (TG), apresentada na Figura 20, na temperatura de 300 °C, é iniciada a decomposição do polipropileno.

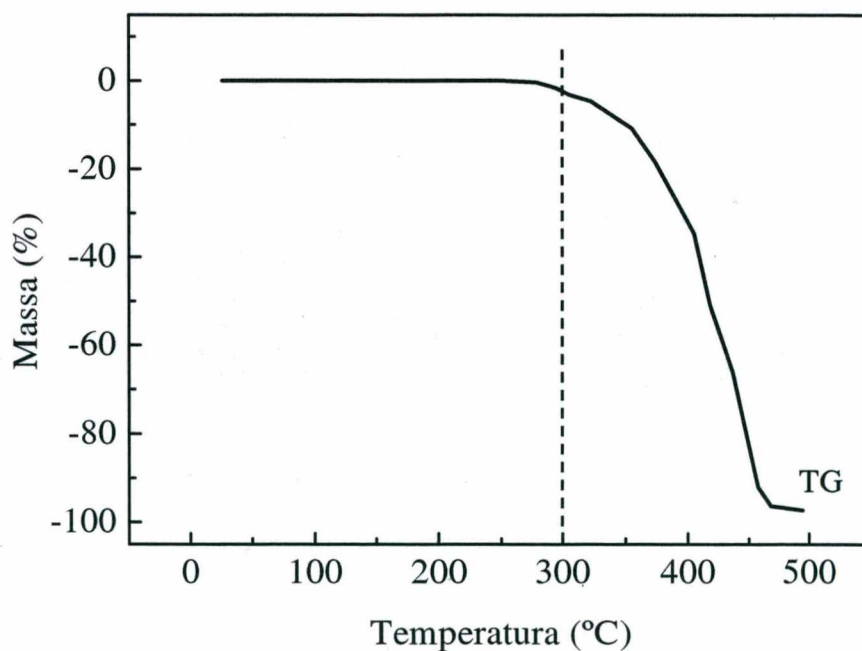
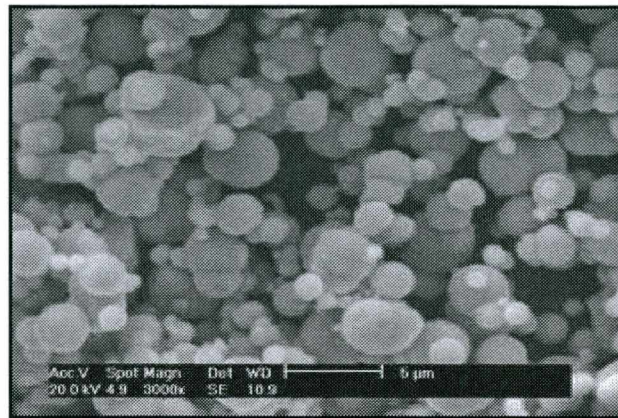


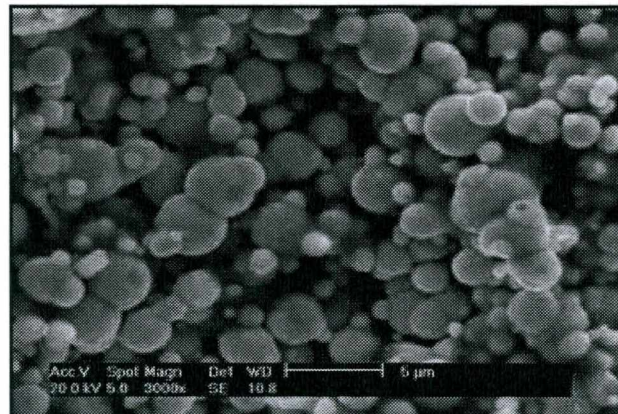
Figura 20 - Análise de termogravimetria do polipropileno.

Para todas as temperaturas estudadas é observada uma maior eficiência na remoção do polipropileno usando a descarga de hidrogênio. Observa-se que para a descarga elétrica de hidrogênio puro a remoção do polipropileno é total em 400 °C, tanto em um tempo de processamento de 60 minutos (Figura 19-a) quanto de 10 minutos (Figura 19-b), enquanto que, usando a descarga elétrica de argônio puro a remoção fica aproximadamente 93 % em 60 minutos e 52 %, quando tratada a 10 minutos. Na descarga de argônio puro, não há geração de espécies reativas, mas somente bombardeamento eletrônico na superfície da amostra, indicando que o efeito dos elétrons é importante na remoção do polipropileno. Na descarga de hidrogênio, além do bombardeamento eletrônico da superfície da amostra é acrescida a alta reatividade dos átomos de hidrogênio produzidos na descarga luminescente anormal, a qual resulta em uma extração mais eficiente. De fato, átomos de hidrogênio gerados na descarga reagem com átomos de carbono produzidos durante a degradação do polipropileno e formam um gás, provavelmente metano, que foi bombeado para fora do sistema. Pode-se concluir que, além da evaporação térmica do polipropileno, o bombardeamento eletrônico na superfície da amostra e a alta reatividade do hidrogênio atômico são os responsáveis pela dissociação da cadeia de hidrocarbonetos do polipropileno.

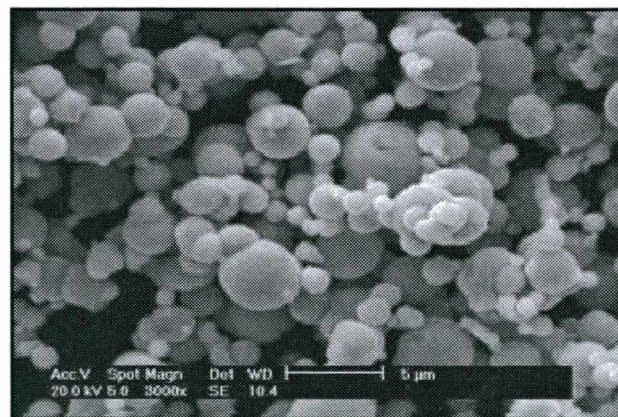
As micrografias mostradas na Figura 21, a seguir, ilustram os resultados obtidos através da medida de perda de massa de polipropileno, demonstradas na (Figura 19-a).



(a)



(b)



(c)

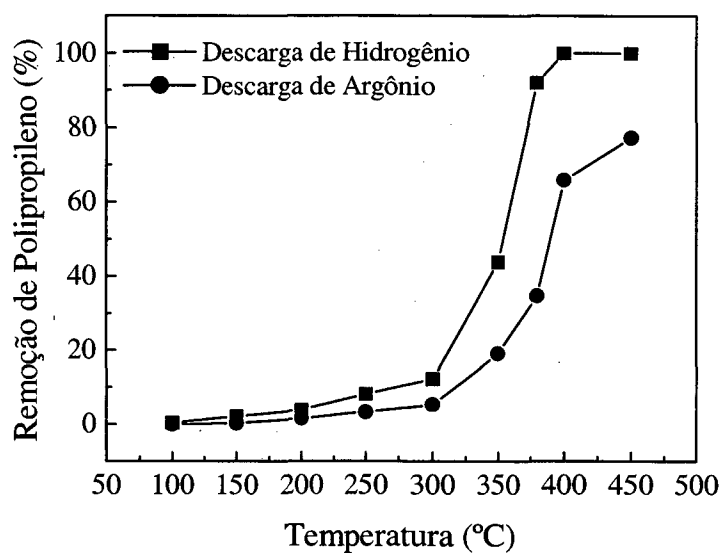
Figura 21 - Micrografia eletrônica de varredura de amostras: (a) Pó de Ferro puro, (b) injetada (Pó de Ferro puro + polipropileno) sem tratamento e (c) injetada (Pó de Ferro puro + polipropileno) com tratamento em descarga de hidrogênio a 400 °C durante 60 minutos.

Na Figura 21-a, é apresentada a micrografia do pó de ferro carbonila antes de ser misturado com os ligantes (parafina e polipropileno), na Figura 21-b é mostrada a micrografia de uma amostra injetada após a extração da parafina (pó de ferro + polipropileno) sem tratamento; observam-se aglomerados de polipropileno entre as partículas de Ferro puro formando região mais escura, nebulosa. A Figura 21-c apresenta micrografia de uma amostra injetada submetida ao tratamento de descarga de hidrogênio puro a 400 °C durante 60 minutos. Pode-se observar que a micrografia da Figura 21-c, depois do tratamento a plasma, tem aspecto similar à Figura 21-a, ambas diferentes da Figura 21-b, evidenciando desta forma que o polipropileno foi totalmente removido da amostra injetada.

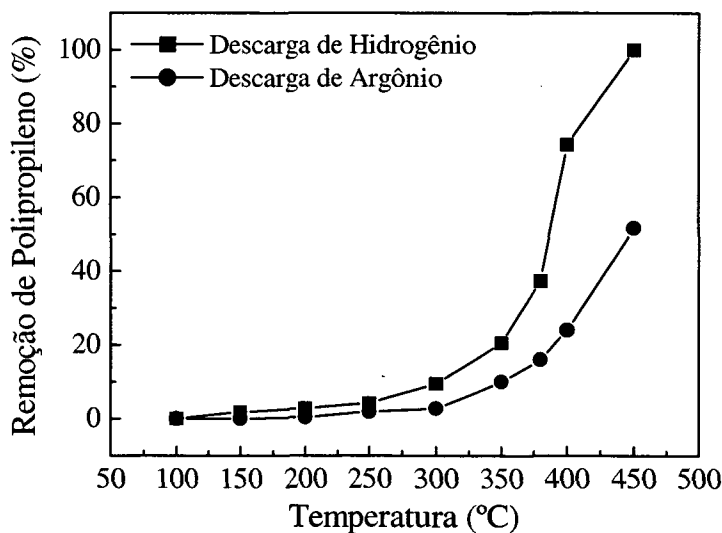
4.3.1.2 Configuração potencial flutuante

Na Figura 22, a seguir, é mostrada a evolução da remoção do polipropileno em função da temperatura em descarga de hidrogênio e argônio usando a configuração de potencial flutuante, com tempo de processamento de 60 e 10 minutos (Figura 22 a e b respectivamente).

Como discutido no capítulo de revisão bibliográfica, na configuração potencial flutuante, a superfície da amostra é bombardeada por elétrons e íons de baixa energia com densidade eletrônica reduzida à metade, em relação à geometria anodo-catodo confinada.



(a)



(b)

Figura 22 - Evolução da remoção de polipropileno em função da temperatura em descarga de hidrogênio na configuração potencial flutuante para os tempos de processamento: (a) 60 min e (b) 10 min.

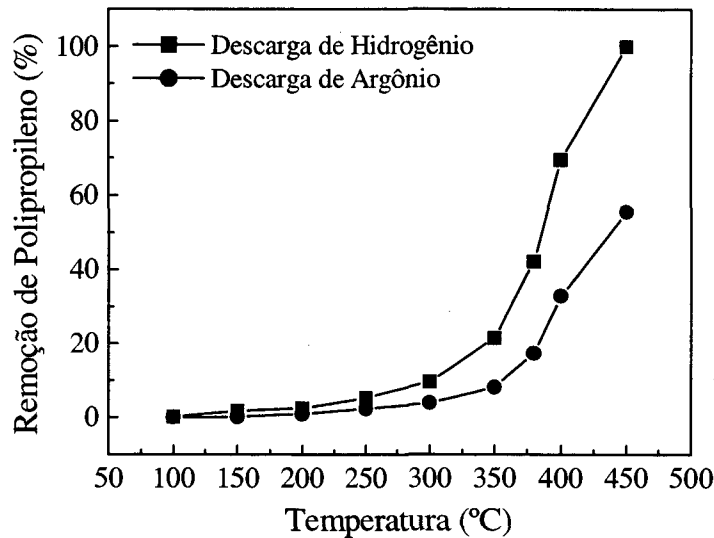
Da mesma forma que na configuração anodo, é observado uma maior eficiência na remoção do polipropileno usando a descarga elétrica de hidrogênio para todas as temperaturas estudadas. Na Figura 22-a, observa-se que a 400 °C, na descarga de hidrogênio a remoção do polipropileno foi total, enquanto que, na descarga de argônio a remoção foi de

65%. Quando as amostras foram tratadas a 400 °C por 10 minutos (Figura 22-b), a remoção de polipropileno foi menor, ficando em torno de 24 e 74% em descarga de argônio e hidrogênio respectivamente.

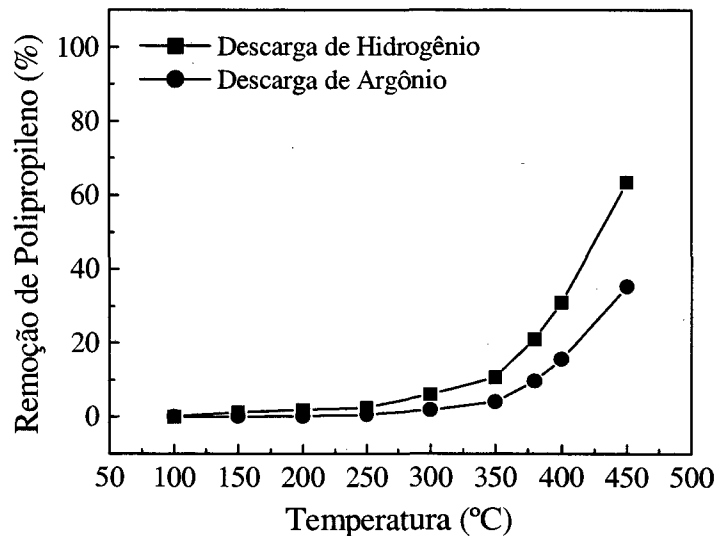
Por outro lado, é observado que se na configuração de potencial flutuante 74% de polipropileno foi removido em descarga de hidrogênio a 400 °C, durante 10 minutos, enquanto na geometria anodo a remoção foi total. Essa diferença é atribuída ao fato que, na configuração potencial flutuante, a densidade de corrente eletrônica na superfície é metade em relação à geometria anodo. Este fato evidencia a importância do bombardeamento dos elétrons na dissociação da cadeia dos hidrocarbonetos, que será confirmada a seguir.

4.3.1.3 Configuração grade/anodo-catodo confinado

Na geometria grade/anodo-catodo confinada, a amostra foi colocada em um suporte em potencial flutuante e a grade está aterrada, funcionando neste caso como o anodo. É importante lembrar que nesta geometria a grade coleta os íons de baixa energia e os elétrons. Nesta configuração, a amostra fica submetida unicamente às espécies reativas produzidas no plasma, em particular o hidrogênio atômico quando foi usada a descarga de hidrogênio. Na Figura 23, será mostrada a evolução da remoção do polipropileno em função da temperatura, em descarga de hidrogênio e argônio, com tempo de processamento de 60 e 10 minutos (Figura 23 a e b respectivamente).



(a)



(b)

Figura 23 - Evolução da remoção de polipropileno em função da temperatura em descarga de hidrogênio na configuração grade(anodo)-catodo confinada para os tempos de processamento: (a) 60 min e (b) 10 min.

Analisando a Figura 23, observa-se claramente a eficiência do hidrogênio na remoção do polipropileno, tanto nas amostras tratadas em 60 minutos quanto em 10 minutos para todas as temperaturas estudadas. Como nesta configuração ocorre a coleta dos íons de baixa energia e dos elétrons, fica evidenciada a importância do hidrogênio atômico, que é uma das espécies produzidas no plasma, contribuindo diretamente para degradação do polipropileno.

Na Figura 23-a, observa-se que a 400 °C, aproximadamente 69% e 32% do polipropileno foram removidos nas descargas elétricas de hidrogênio e argônio, respectivamente.

Por outro lado foi observado na geometria anodo e nas mesmas condições uma remoção do polipropileno de 100% e 93% na descarga de hidrogênio e argônio respectivamente. Ainda na configuração de potencial flutuante, a remoção foi de 100% com hidrogênio e 65% com argônio. Claramente é observado que o bombardeamento dos elétrons na superfície da amostra é muito importante na dissociação do polímero. Os resultados em descarga de hidrogênio, apresentados nas Figuras 19, 22 e 23(b), com processamento de 10 minutos evidenciam de forma ainda mais clara a importância dos elétrons já que foi retirado 100% no anodo, 74% no suporte em potencial flutuante e 31% na configuração com grade.

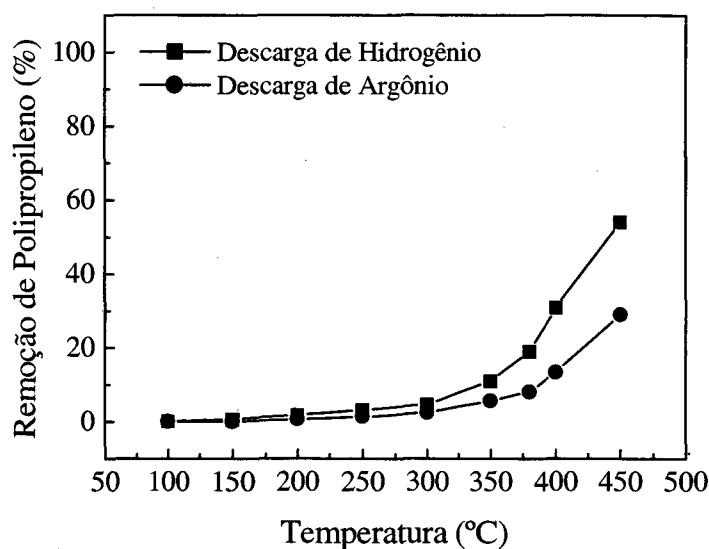
Foi observada também a ocorrência de fuligem sobre a amostra, os eletrodos e as paredes do reator quando o processo foi realizado em descarga de argônio. Este efeito é atribuído, ao fato de que não há hidrogênio atômico reativo em quantidade suficiente na atmosfera de tratamento. De fato, há somente uma pequena quantidade de hidrogênio proveniente da degradação do polipropileno.

4.3.1.4 Configuração anteparo/anodo-catodo confinado

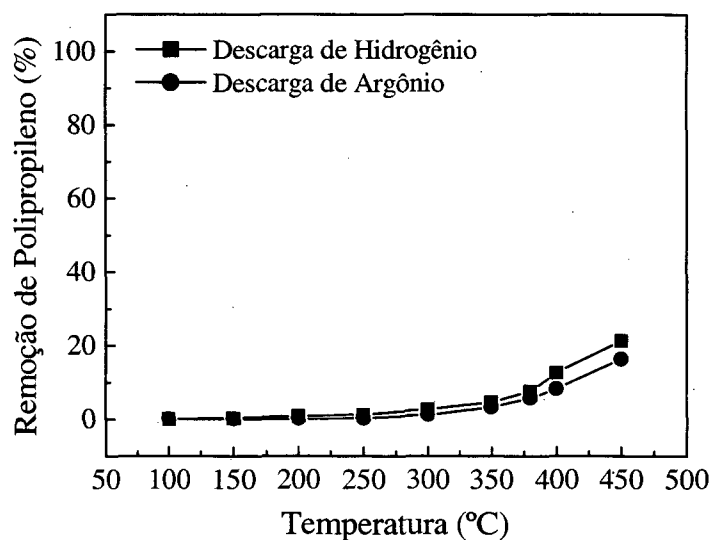
Na configuração anteparo/anodo-catodo confinada a amostra está colocada em um suporte no potencial flutuante dentro do anteparo que está aterrado e, neste caso, funciona como o anodo. Seu aquecimento se dá por radiação a partir do anteparo. Nesta geometria, a amostra ficou submetida principalmente ao efeito térmico.

RESULTADOS - EXTRAÇÃO DE POLIPROPILENO DE AMOSTRAS METÁLICAS INJETADAS

A Figura 24 mostra a evolução da remoção do polipropileno em função da temperatura em descarga de hidrogênio e argônio puro com tempo de processamento de 60 e 10 minutos (Figura 24 a e b respectivamente).



(a)



(b)

Figura 24 - Evolução da remoção de polipropileno em função da temperatura em descarga de hidrogênio na configuração anteparo/anodo-catodo para os tempos de processamento: (a) 60 min e (b) 10 min.

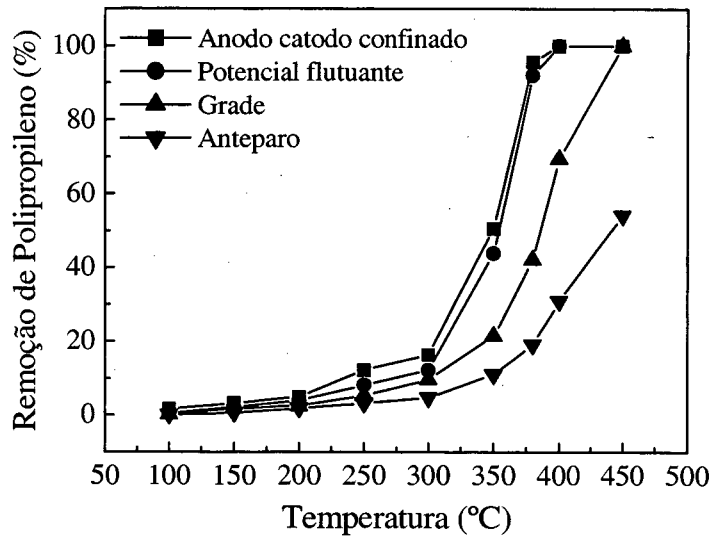
É observado que em um tratamento de 10 minutos (Figura 24-b), não há diferença significativa na remoção de polipropileno para todas as temperaturas tanto na descarga de hidrogênio quanto de argônio. Também a 400 °C a remoção foi em torno de 10% enquanto que na geometria com grade com gás de hidrogênio foram removidos 31%. No tempo de tratamento de 60 minutos (Figura 24-a), é observado que a descarga de hidrogênio é mais eficiente que a de argônio. Este resultado pode ser atribuído à existência de uma pequena quantidade de átomos de hidrogênio com tempo de vida suficientemente longo para atingir a superfície da amostra pela lateral do anteparo.

Na configuração com grade em descarga de argônio no tempo de 60 minutos foram retirados 32% de ligante, enquanto que na geometria com anteparo em torno de 13%. Como em ambos os casos os elétrons são recolhidos pela grade ou anteparo, na geometria com grade pode-se atribuir a remoção de polipropileno

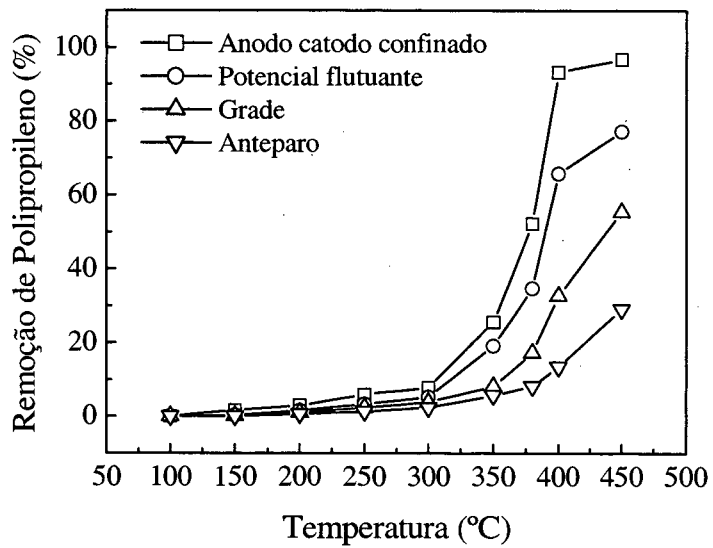
4.3.1.5 Resumo do estudo da influência da temperatura

São mostrados na Figura 25, a seguir, de forma sintetizada, os resultados da extração do polipropileno processado durante 60 minutos.

RESULTADOS - EXTRAÇÃO DE POLIPROPILENO DE AMOSTRAS METÁLICAS INJETADAS



(a)



(b)

Figura 25 - Evolução da remoção de polipropileno em função da temperatura para as amostras tratadas em diferentes configurações em um tempo de processamento de 60 minutos em descarga de: (a) hidrogênio e (b) argônio.

Na análise das Figuras anteriores, três efeitos importantes podem ser destacados:

- O efeito do bombardeamento eletrônico.

Nas Figuras 25 a e b, mostrando os resultados com descargas de hidrogênio e argônio respectivamente, à medida que a intensidade do bombardeamento eletrônico da superfície da amostra decresce (anodo → potencial flutuante → grade → anteparo), a remoção do polipropileno também decresce. Este efeito mostra claramente a importância dos elétrons na dissociação da cadeia dos hidrocarbonetos. De fato, os elétrons de pequena massa e alta energia cinética promovem, durante a colisão com o polipropileno, preferencialmente, a transferência de energia cinética e, portanto, a dissociação.

- A importância do hidrogênio atômico.

Comparando as Figuras 25 a e b, observa-se claramente que em todas as geometrias há uma diminuição da remoção de polipropileno na descarga de argônio. Pode se concluir, portanto que, após a dissociação, a ausência de hidrogênio atômico não permite de forma eficiente a formação de um composto volátil, retirado pela bomba de vácuo. Ainda, comparando o potencial de ionização do hidrogênio atômico (~11,8 eV) com as energias de ligação C-C (~3,6 eV) e C-H (~4,3 eV) é de esperar que parte destas, contribua para a dissociação do polipropileno ativando, portanto, a degradação do hidrocarboneto.

- A influência do hidrogênio e do bombardeamento eletrônico na eliminação do depósito de resíduos no reator.

Na descarga de argônio usando as geometrias grade e mais ainda anteparo foi observado o depósito de fuligem e hidrocarbonetos nos eletrodos e nas paredes do reator. Nas configurações potencial flutuante e anodo estes depósitos não foram observados.

Portanto, nestas duas últimas geometrias, a degradação ou evaporação do polipropileno, interagindo com os elétrons na região luminescente da descarga elétrica, resulta na formação de compostos voláteis, provavelmente CH, CH₂, CH₃, CH₄ que são removidos pela bomba de vácuo.

Na descarga de hidrogênio, em nenhuma das configurações a deposição de resíduos foi observada. Podemos concluir, que nas condições experimentais apresentadas neste trabalho, o hidrogênio é fundamental para um processamento isento de resíduos.

Em um processo industrial, a fim de obter uma remoção de ligante isenta de deposição de resíduos, é necessário tanto otimizar a produção de elétrons interagindo com o ligante como a oferta de hidrogênio atômico reativo.

Considerando os resultados discutidos neste item, serão apresentados na seqüência deste estudo somente resultados obtidos em descarga elétrica de hidrogênio.

4.3.2 Influência do tempo na extração do polipropileno em descarga elétrica de hidrogênio nas diferentes configurações

A Figura 26, a seguir, mostra a evolução da extração do polipropileno em função do tempo de processamento. As descargas elétricas foram geradas usando atmosferas de hidrogênio, na pressão de 400 Pa (3 Torr), fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm), a 400 °C com tempo de processamento variando de 0 a 60 minutos nas diferentes configurações. A taxa de aquecimento foi de aproximadamente 20 °C/min até atingir a temperatura de 400 °C, e a partir deste instante, realizou-se o estudo em função do tempo.

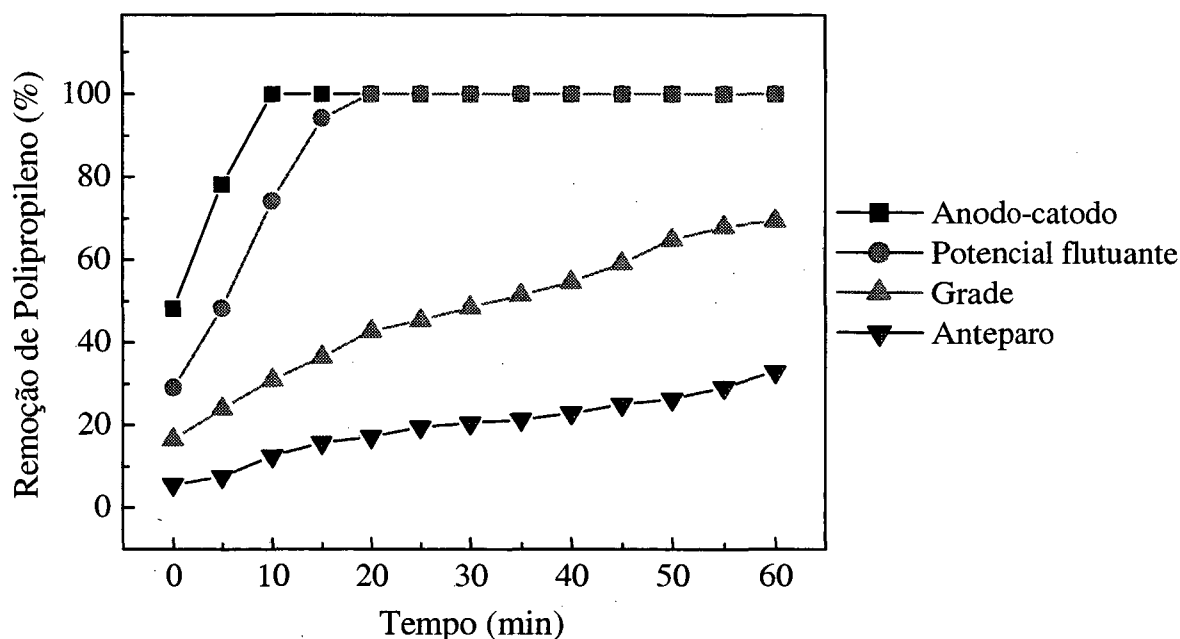


Figura 26 - Evolução da remoção de polipropileno em função do tempo de processamento a 400 °C em diferentes configurações em descarga de hidrogênio.

Conforme mostrado na Figura 26 acima, observa-se que a remoção do polipropileno no tempo zero foi de aproximadamente 48 % na configuração anodo-catodo confinada, 29 % no potencial flutuante, 16 % na grade/anodo-catodo confinada e de 6 % com anteparo. Este valor é relacionando com o tempo necessário para atingir a temperatura de 400 °C, isto é, cerca de 20 minutos. Lembra-se que, como observado no parágrafo do item 4.3.1.1, página 52, a retirada do polipropileno começa em 300 °C.

Observa-se que, no tempo de 10 minutos obteve-se uma remoção completa do polipropileno usando a configuração anodo-catodo confinada, enquanto que esse mesmo resultado foi obtido em 20 minutos para a configuração no potencial flutuante. Para as configurações com grade e anteparo este mesmo valor não foi alcançado mesmo em 60 minutos de tratamento.

Convém salientar que nas configurações com anteparo e grade nenhum ou somente poucos elétrons alcançam a superfície da amostra, razão pela qual a remoção de polipropileno não foi eficiente. Por outro lado, como discutido no capítulo da revisão bibliográfica, a densidade de corrente eletrônica atingindo a amostra é duas vezes maior na configuração anodo em relação à geometria de potencial flutuante. Sendo assim, é de se esperar, como observado na Figura 26, que o tempo necessário para a remoção total do ligante na geometria de potencial flutuante seja aproximadamente duas vezes menor.

As micrografias e análises químicas apresentadas na Figura 27, confirmam os resultados obtidos na Figura 26, mostrando claramente que em 10 minutos a remoção do polipropileno é total na configuração anodo-catodo confinada, enquanto que nas outras configurações o tempo de 10 minutos não foi suficiente para que houvesse a degradação completa do polímero da amostra. De fato, o pico de carbono observado nas configurações de potencial flutuante, com grade e com anteparo, não foi observado na geometria de anodo.

O valor absoluto do teor de carbono, medido com auxílio de uma micro-sonda de raios-X de comprimento de onda dispersivo (Philips XL-30) não é confiável. No entanto, o aumento deste teor à medida que diminui a porcentagem de hidrocarbonetos extraídos pode ser claramente correlacionado com os resultados apresentados na Figura 27.

RESULTADOS - EXTRAÇÃO DE POLIPROPILENO DE AMOSTRAS METÁLICAS INJETADAS

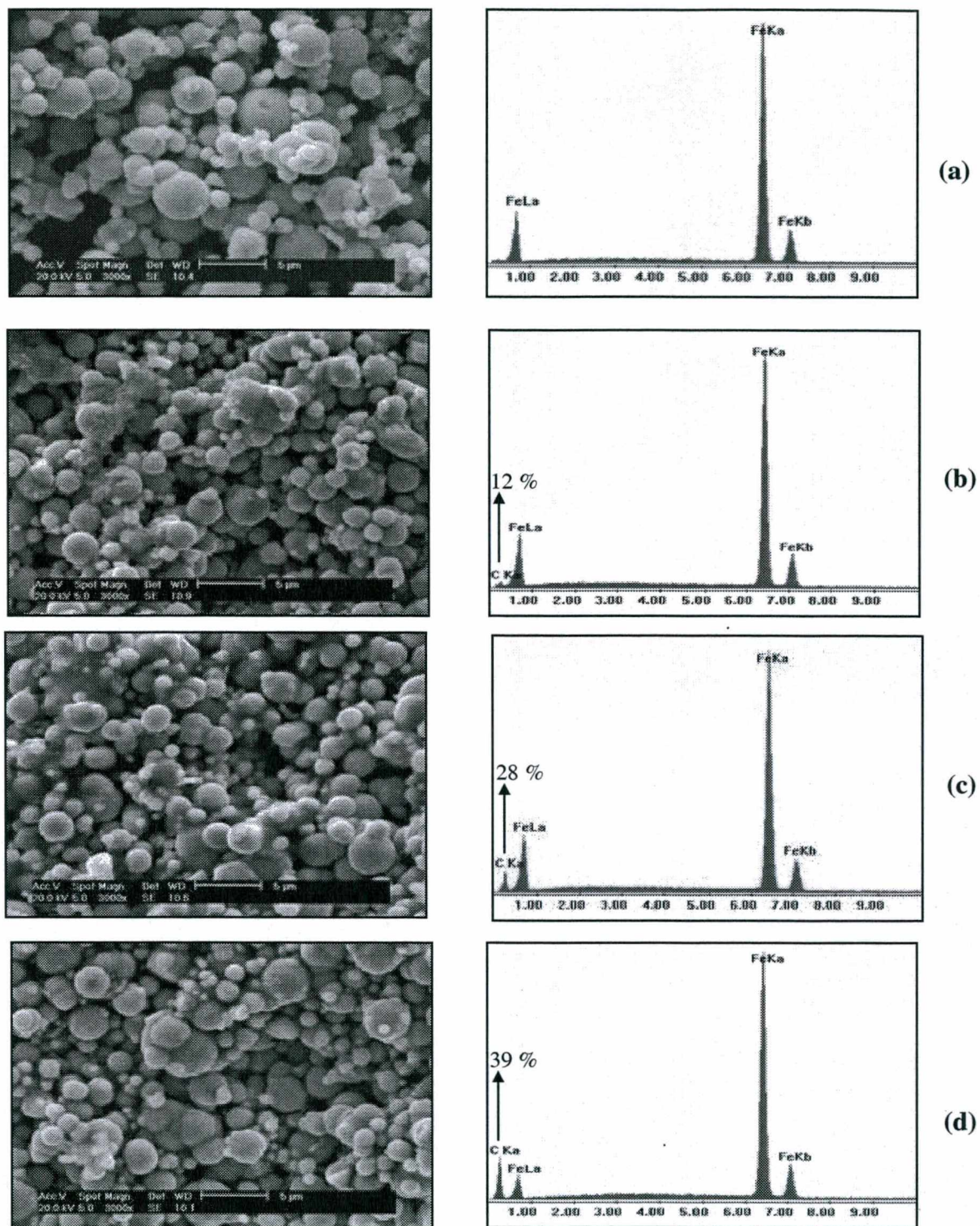


Figura 27 - Micrografia eletrônica de varredura e análise química das amostras metálicas injetadas, tratadas a 400 °C durante 10 minutos em descarga elétrica de hidrogênio puro nas configurações: (a) anodo-catodo confinado, (b) potencial flutuante, (c) grade/anodo-catodo confinado e (d) anteparo/anodo-catodo confinado.

Durante o estudo da evolução da extração do polipropileno em função do tempo, foi observado que para manter a temperatura constante em 400 °C, foi necessário ajustar a potência transferida ao plasma. Este efeito foi relacionado com a modificação da composição da atmosfera da descarga durante a remoção do hidrocarboneto. Resultados da evolução dos parâmetros macroscópicos (tensão e corrente média) da descarga elétrica de hidrogênio na configuração anodo-catodo confinada são apresentados na Figura 28.

As medidas destes parâmetros foram realizadas desde o início do processo, com temperatura de 20 °C até atingir 400 °C que foi mantida por 60 minutos. Os ensaios foram realizados com e sem presença de amostra injetada colocada no anodo.

Observa-se uma variação nos parâmetros da descarga quando se realizou o experimento sem amostra nos primeiros 20 minutos decorrente do aumento da temperatura. No experimento sem amostra injetada, nos primeiros 20 minutos, é observado um aumento de tensão e corrente relacionado com o acréscimo da potência transferida ao plasma, que foi necessário para aumentar a temperatura. Quando a temperatura escolhida (400 °C) foi atingida esses parâmetros ficaram constantes.

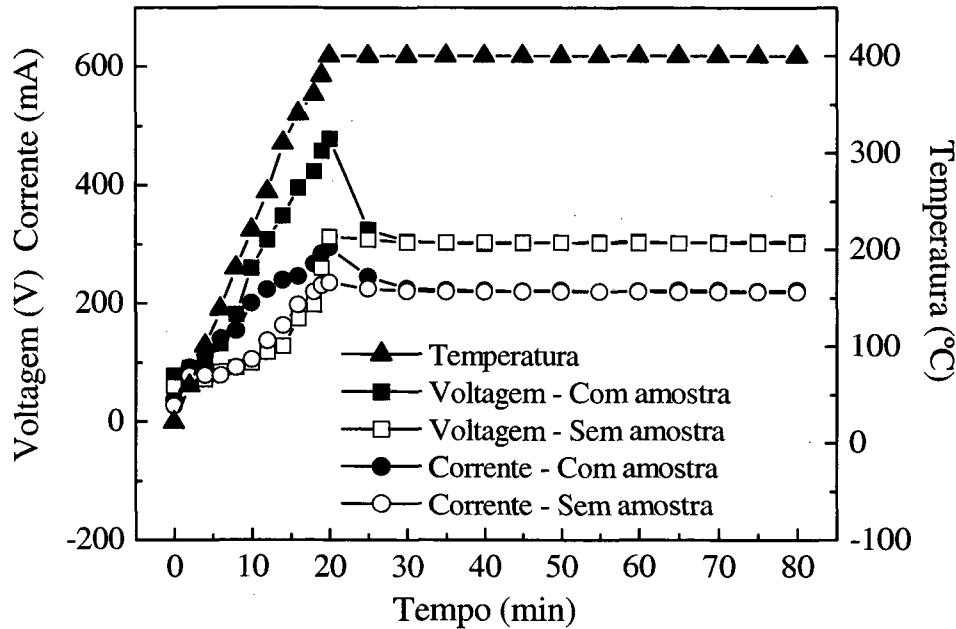


Figura 28 - Evolução dos parâmetros da descarga elétrica de hidrogênio e da temperatura em função do tempo de processamento na configuração anodo-catodo confinada, com e sem amostra injetada, usando a taxa de aquecimento de 20 °C/min até atingir 400 °C.

No tratamento com a amostra injetada, observa-se que no início do processo, durante os primeiros 20 minutos até atingir a temperatura 400 °C, tem-se um acréscimo mais acentuado dos parâmetros tensão e corrente.

A partir dos 20 minutos, uma acentuada diminuição da potência transferida ao plasma foi necessária para manter a temperatura em 400 °C. Esta variação de potência é consequência da mudança da atmosfera provocada pela saída do polipropileno. A partir dos 30 minutos, quando a totalidade do polipropileno foi removida, a tensão e a corrente média ficaram constantes e no mesmo valor das medidas efetuadas na descarga sem amostra. A ilustração desse resultado é apresentada na Figura 29.

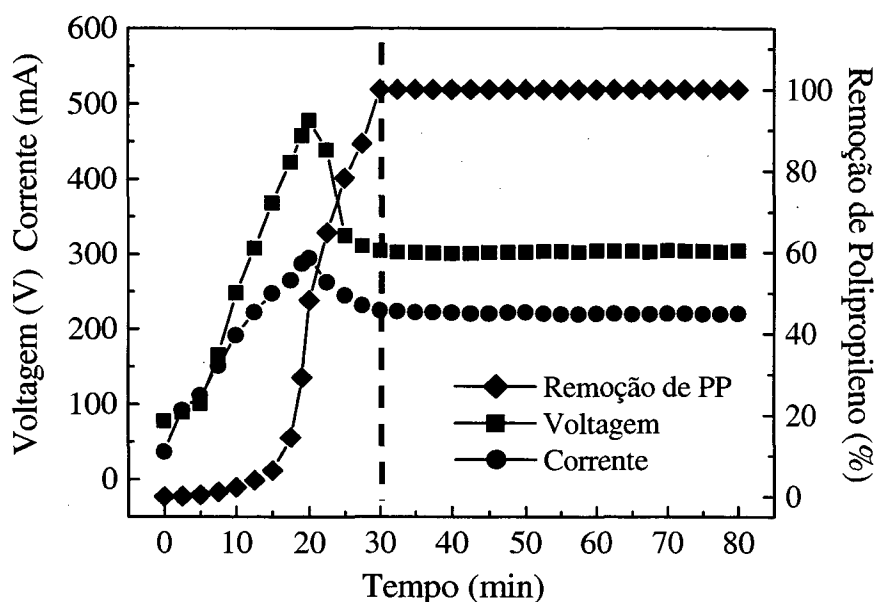


Figura 29 - Evolução da remoção do polipropileno e parâmetros tensão e corrente média em função do tempo de processamento em descarga elétrica de hidrogênio, na configuração anodo-catodo confinada com taxa de aquecimento de 20 °C/min até 400 °C, mantendo esta temperatura durante 60 minutos.

A partir dos 30 minutos (20 minutos de aquecimento + 10 minutos no patamar de 400 °C) a estabilização dos parâmetros tensão e corrente média corresponde ao término da extração, quando a atmosfera da descarga é constituída somente por hidrogênio.

Resultados similares foram obtidos na configuração de potencial flutuante e são apresentados na Figura 30, a seguir. A única diferença é que como nesta geometria a remoção ocorre com 20 minutos no patamar de 400 °C (Figura 26), a estabilização dos parâmetros elétricos da descarga acontece em um tempo total de tratamento de 40 minutos.

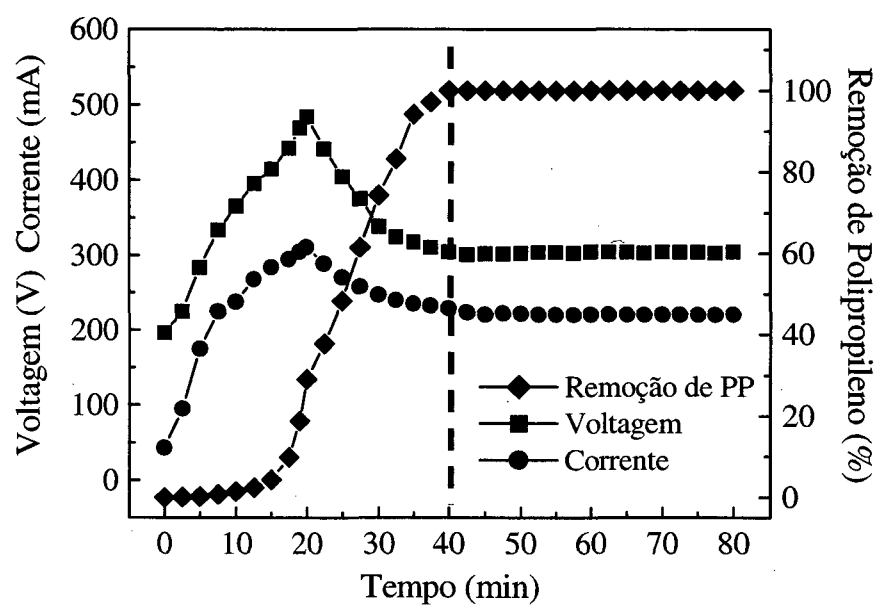


Figura 30 - Evolução da remoção do polipropileno e parâmetros tensão e corrente média em função do tempo de processamento em descarga elétrica de hidrogênio, na configuração de potencial flutuante anodo-catodo confinada, com taxa de aquecimento de 20 °C/min até 400 °C, mantendo esta temperatura durante 60 minutos.

4.3.3 Influência do fluxo gasoso na extração do polipropileno em descarga elétrica de hidrogênio

A Figura 31, abaixo, mostra a porcentagem da extração do polipropileno de amostras injetadas em função do tempo de processamento para vários fluxos de hidrogênio na configuração anodo-catodo confinada. As amostras foram tratadas com fluxos de $6,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (400 sccm), $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm) e $1,65 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (100 sccm), na pressão de 400 Pa (3 Torr) a 400 °C. A taxa de aquecimento foi de aproximadamente 20 °C/min até atingir a temperatura de 400 °C (tempo zero) e, a partir deste instante, realizaram-se as medidas de extração do polímero das amostras injetadas, até um tempo de 10 minutos.

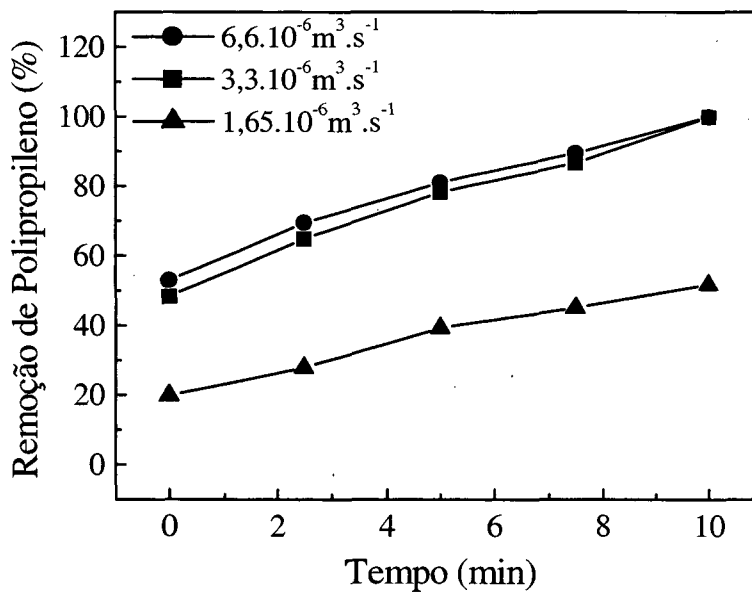


Figura 31 - Evolução da remoção de polipropileno em função do tempo de processamento a 400 °C, em descarga elétrica de hidrogênio com fluxo de 1,65, 3,3 e $6,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, na configuração anodo catodo confinada.

Observa-se que para fluxos de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ou maior, a eficiência da descarga elétrica de hidrogênio é otimizada, obtendo-se uma extração de 100% em 10 minutos. Para fluxo menor ($1,65 \cdot 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), a renovação da atmosfera gasosa não foi suficiente para arrastar a totalidade de polipropileno extraído, ficando ainda 50% de ligante na amostra. Ainda, neste fluxo, foi observado o depósito de fuligem e hidrocarbonetos nos eletrodos e na parede do reator indicando que o polipropileno não foi eficientemente dissociado. Portanto, no aparato experimental, usado neste estudo, um fluxo mínimo de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm) é necessário para obter uma remoção de ligante mantendo o sistema limpo. Evidentemente para uma carga de amostras maior, um novo fluxo de hidrogênio teria de ser definido para a otimização do processo.

4.3.4 Influência da pressão na extração do polipropileno em descarga elétrica de hidrogênio

A Figura 32, da página seguinte, mostra a evolução da remoção do polipropileno de amostras injetadas em função da pressão. No mesmo gráfico são apresentadas também as variações do t_{on} e da corrente média em função da pressão, com temperatura constante em 400 °C. As amostras foram tratadas em descarga elétrica de hidrogênio, em fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm) durante 10 minutos, variando-se a pressão de 200 a 1333 Pa (1,5 a 10 Torr), na configuração anodo-catodo confinada. A taxa de aquecimento foi de aproximadamente 20 °C/min.

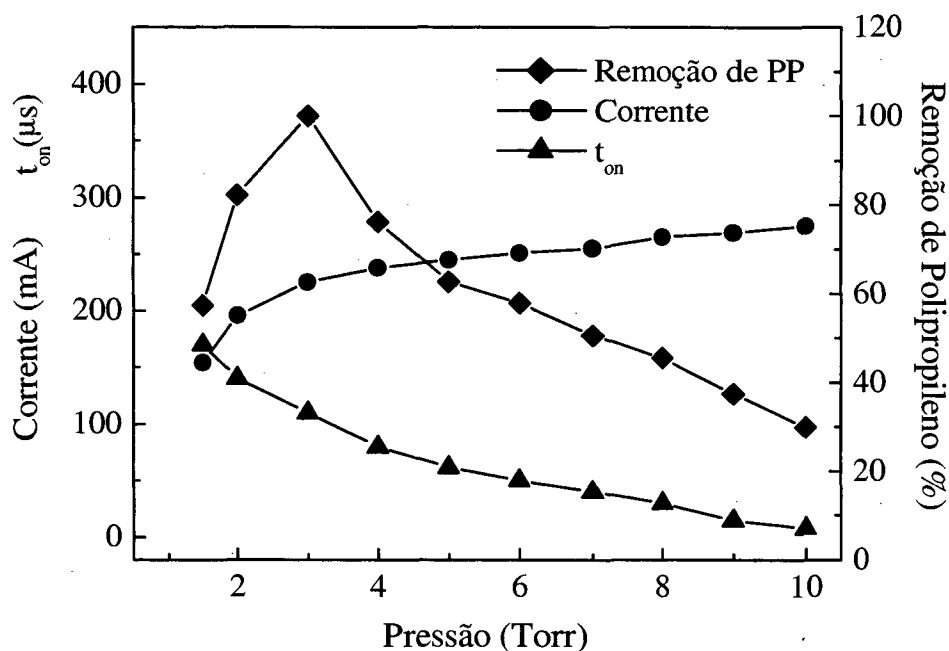


Figura 32 - Evolução da remoção de polipropileno, do tempo ligado (t_{on}) e da corrente média em função da pressão a 400 °C, com tempo de tratamento de 10 minutos, na configuração anodo-catodo confinada em descarga de hidrogênio.

Na Figura 20, observa-se que a quantidade de polipropileno removida foi máxima (100%) na pressão de 3 Torr. A 1,5 Torr a remoção foi de aproximadamente 55% e a 10 Torr de 35%. Também é observado que, para manter a temperatura em 400 °C o valor de t_{on} variou de 170 μs a 1,5 Torr para 8 μs a 10 Torr.

Como observado na Figura 13-a, da página 42, a temperatura aumenta em função da pressão. Portanto como a tensão de pico foi mantida em 610 V, para manter a temperatura em 400 °C, foi necessário diminuir o t_{on} . Com isso, podemos calcular o tempo efetivo (t_{ef}) de geração da descarga durante a etapa de manutenção da temperatura a 400 °C.

Podemos definir o t_{ef} como sendo:

$$t_{ef} = (\text{tempo total de tratamento} \times t_{on}) / \text{tempo total (on/off) do pulso} \quad (8)$$

ou seja:

$$t_{ef} = (10 \text{ minutos} \times t_{on} (\mu\text{s})) / 200 \mu\text{s} \quad (9)$$

Na tabela 4 é apresentada a variação do tempo efetivo para as pressões de 1,5, 3 e 10 Torr.

Tabela 4 - Variação do tempo efetivo em função da pressão.

Pressão (Torr)	t_{on} (μs)	t_{ef} (minutos)
1,5	170	8,5
3,0	110	5,5
10,0	8	0,4

É observado então uma diminuição acentuada do tempo efetivo de geração da descarga com o aumento da pressão. Por outro lado é observado que o valor médio da corrente aumenta em função da pressão (Figura 32), página 76, sendo os valores relativos às pressões de 1,5 , 3 e 10 Torr, apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Variação da corrente média em função da pressão.

Pressão (Torr)	Corrente média (mA)
1,5	154
3,0	225
10,0	275

Foi mostrado também, no parágrafo 4.3.3, Figura 31, na página 75, que com o fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm) a 3 Torr, a extração de ligante foi otimizada. Com o aumento da pressão até 10 Torr, mantendo o fluxo em de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, a quantidade de hidrogênio fornecido aumenta sem alteração da eficiência da remoção de polipropileno. No entanto, na pressão de 1,5 Torr esta quantidade de hidrogênio é menor do que a 3 Torr, o que é equivalente a uma diminuição do fluxo total de hidrogênio, com prejuízo na remoção de polipropileno (Figura 32).

Comparando os resultados obtidos a pressão de 10 Torr em relação a 3 Torr, mesmo que a corrente média e a oferta de elétrons para a dissociação do polipropileno tenha aumentado de um fator aproximado de 1,5, o tempo efetivo de geração de descarga elétrica diminui de um fator em torno de 14. Portanto, mesmo que a oferta de elétrons em um tempo efetivo muito curto foi até excessiva, o longo tempo sem oferta de elétrons $\{[(192 \mu\text{s} \times 10 \text{ minutos}) / 200 \mu\text{s}] = 9,6 \text{ minutos}\}$ prejudicou a dissociação do polipropileno.

Confirmando esta avaliação, foi observado visualmente, após o tratamento a 10 Torr, resíduos de hidrocarbonetos e fuligem depositados nas paredes do reator e nos eletrodos. O longo tempo sem geração de descarga favoreceu a evaporação do ligante em detrimento da dissociação.

Quando a descarga foi gerada a 1,5 Torr, também foi observada a deposição de fuligem e hidrocarbonetos nos eletrodos e nas paredes do reator. Comparando os parâmetros da descarga gerada a 3 e 1,5 Torr, observa-se na pressão de 1,5 Torr um aumento do tempo efetivo de tratamento de um fator em torno de 1,5 e uma diminuição da corrente média em um valor também em torno de 1,5. A observação de depósito de fuligem indica que não houve oferta suficiente de hidrogênio atômico para formar metano ou radicais CH_x ($x = 1, 2, 3$). Com a corrente menor medida a 1,5 Torr, bem como a diminuição da densidade de hidrogênio

molecular, a ocorrência de colisões elétron/moléculas também diminui, resultando em um decréscimo da oferta de hidrogênio atômico. O depósito de hidrocarbonetos nos eletrodos e nas paredes do reator é atribuído a uma densidade de bombardeamento eletrônico da superfície da amostra insuficiente para dissociar todo o polipropileno, devido à diminuição da corrente. Finalmente, a diminuição da pressão de um fator 2 é relacionada com igual diminuição da renovação da atmosfera de tratamento prejudicando a remoção do polipropileno como foi discutido no parágrafo 4.3.3, da página 75 .

4.3.5 Ciclo completo da retirada do polipropileno e pré-sinterização da amostra metálica injetada

Nesta parte do estudo, visando a possível aplicação do processo na indústria, são apresentados resultados em ciclo único de remoção e pré-sinterização de amostras injetadas.

A Figura 33, mostra o ciclo de remoção do polipropileno e pré-sinterização realizados no mesmo equipamento. Tanto na remoção do polipropileno como na pré-sinterização, as amostras foram tratadas em descarga luminescente anormal, usando a configuração anodo-catodo confinada com amostra colocada no anodo. A extração do ligante foi realizada em descarga elétrica de hidrogênio, na pressão de 400 Pa (3 Torr), em fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm), mantendo a amostra durante 10 minutos a 400 °C. A pré-sinterização foi realizada em descarga elétrica de hidrogênio e argônio (20% H₂ + 80% Ar) na pressão de 1200 Pa (9 Torr) em fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm) a 860 °C, durante 30 minutos. As taxas de aquecimento e resfriamento foram de aproximadamente 20 °C/min.

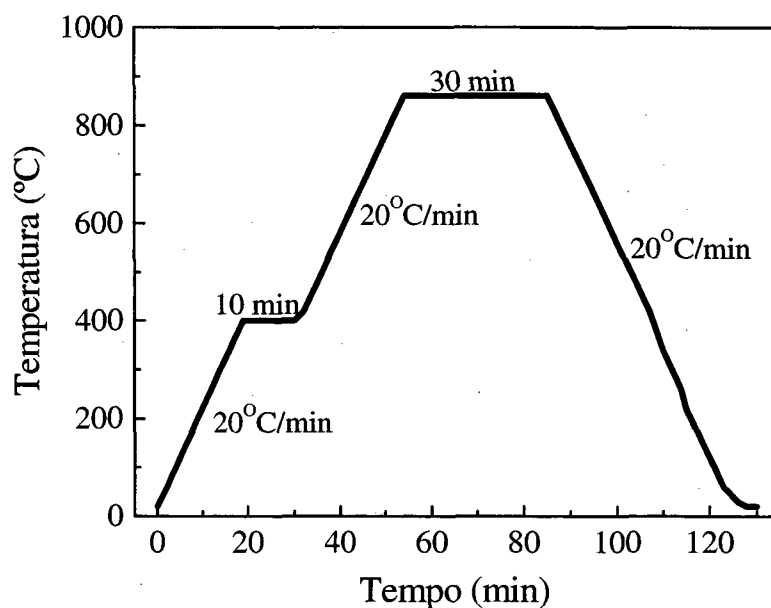


Figura 33 - Ciclo de processamento para a remoção do polipropileno e pré-sinterização da amostra, na configuração anodo-catodo confinada em um único ciclo.

No término do ciclo total, a amostra apresentou uma aparência brilhante e não foi visualmente observada a presença de defeitos.

Na Figura 34, é apresentada uma micrografia da seção transversal da amostra, pré-sinterizada a 860 °C durante 30 minutos. A microestrutura observada mostra que a pré-sinterização foi eficientemente realizada com resultado similar aos obtidos na empresa Lupatech [108], em componentes de Fe-Ni.

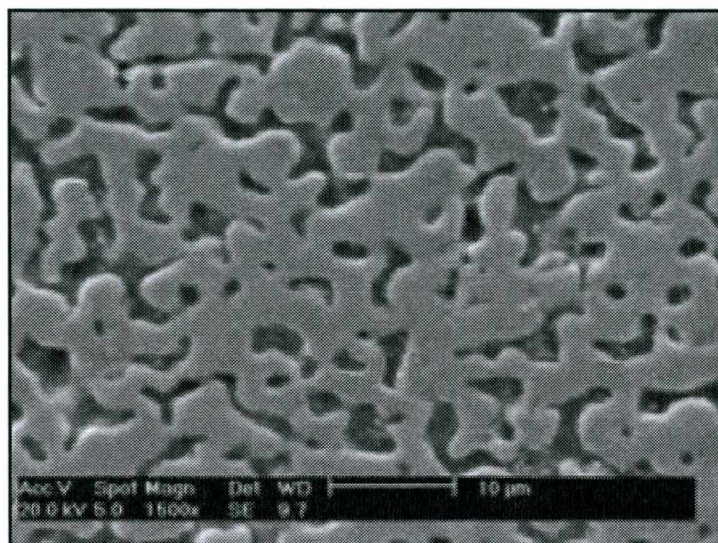


Figura 34 - Micrografia eletrônica de uma amostra pré-sinterizada a 860 °C, durante 30 minutos.

4.4 Extração da parafina de amostras metálicas injetadas

O objetivo desta parte do estudo é de avaliar a possibilidade de eliminar a etapa química de extração de parafina prévia à remoção por plasma do polipropileno. Antes de apresentar os resultados de extração de ligantes multicomponentes, são mostrados estudos com mistura de Fe-puro e parafina para obter mais conhecimento na remoção deste ligante. Para isso, foram injetadas amostras na proporção de 46% Vol. de ferro puro e 54% Vol. de parafina.

4.4.1 Extração da parafina

A descarga elétrica foi gerada na configuração anodo-catodo confinada com as amostras colocadas sobre o anodo com fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm) na pressão de 400 Pa (3 Torr). A taxa de aquecimento foi de aproximadamente 10 °C/min, metade do tratamento com polipropileno devido ao fato que a temperatura de fusão da parafina é de 69 °C, bem menor que do polipropileno (170 °C).

4.4.1.1 Amostras tratadas em diferentes atmosferas

Considerando trabalhos de outros pesquisadores [95-96] que mostram que o plasma de oxigênio não é eficiente na degradação de hidrocarbonetos comparando com a descarga de argônio, foi realizado um estudo para verificar se estes resultados se aplicam também na degradação da parafina. As amostras foram tratadas em descarga luminescente anormal de oxigênio, argônio, mistura gasosa de 90 % Ar + 10% H₂ e hidrogênio.

RESULTADOS - EXTRAÇÃO DA PARAFINA DE AMOSTRAS METÁLICAS INJETADAS

Os resultados percentuais de extração da parafina nas amostras injetadas, usando diversas atmosferas, são apresentados na Tabela 6, abaixo. O tempo de processamento foi de três horas em temperatura constante de 400 °C.

Tabela 6 - Variação de massa da amostra e cálculo da extração percentual da parafina em diferentes atmosferas.

Gás	Massa da amostra (g)	Extração de parafina (%)
Sem tratamento	2,289	
Oxigênio	2,472	Aumento de massa.
Argônio	2,083	87,85
90% Ar + 10% H ₂	2,059	97,90
Hidrogênio	2,054	100,00

É observado que em descarga elétrica de hidrogênio puro a extração da parafina é total, enquanto que usando mistura gasosa de argônio e hidrogênio restam ainda aproximadamente 2% de parafina. Na descarga de argônio, a remoção foi somente de 88% aproximadamente enquanto com a descarga de oxigênio foi medido um aumento da massa total da amostra de ordem de 8%. Na descarga de argônio puro, não há geração de espécies reativas, mas somente bombardeamento eletrônico do anodo e na descarga de oxigênio, provavelmente ocorreu a oxidação da amostra. Este resultado indica que o bombardeamento eletrônico da amostra é relevante na remoção da parafina. No entanto, a presença de hidrogênio atômico formado na descarga elétrica da mistura gasosa argônio/hidrogênio e, provavelmente, em maior quantidade no plasma de hidrogênio puro, contribui para uma melhor remoção da parafina.

RESULTADOS - EXTRAÇÃO DA PARAFINA DE AMOSTRAS METÁLICAS INJETADAS

As micrografias mostradas na Figura 35, que segue, ilustram os resultados obtidos da perda de massa da parafina. Na Figura 35-a é apresentado o pó de ferro antes de ser misturado com a parafina e na Figura 35-b a mistura de pó com parafina. Pode-se observar que a micrografia da Figura 35-c, depois do tratamento em descarga de hidrogênio, é similar à da Figura 35-a, ambas diferentes da Figura 35-b.

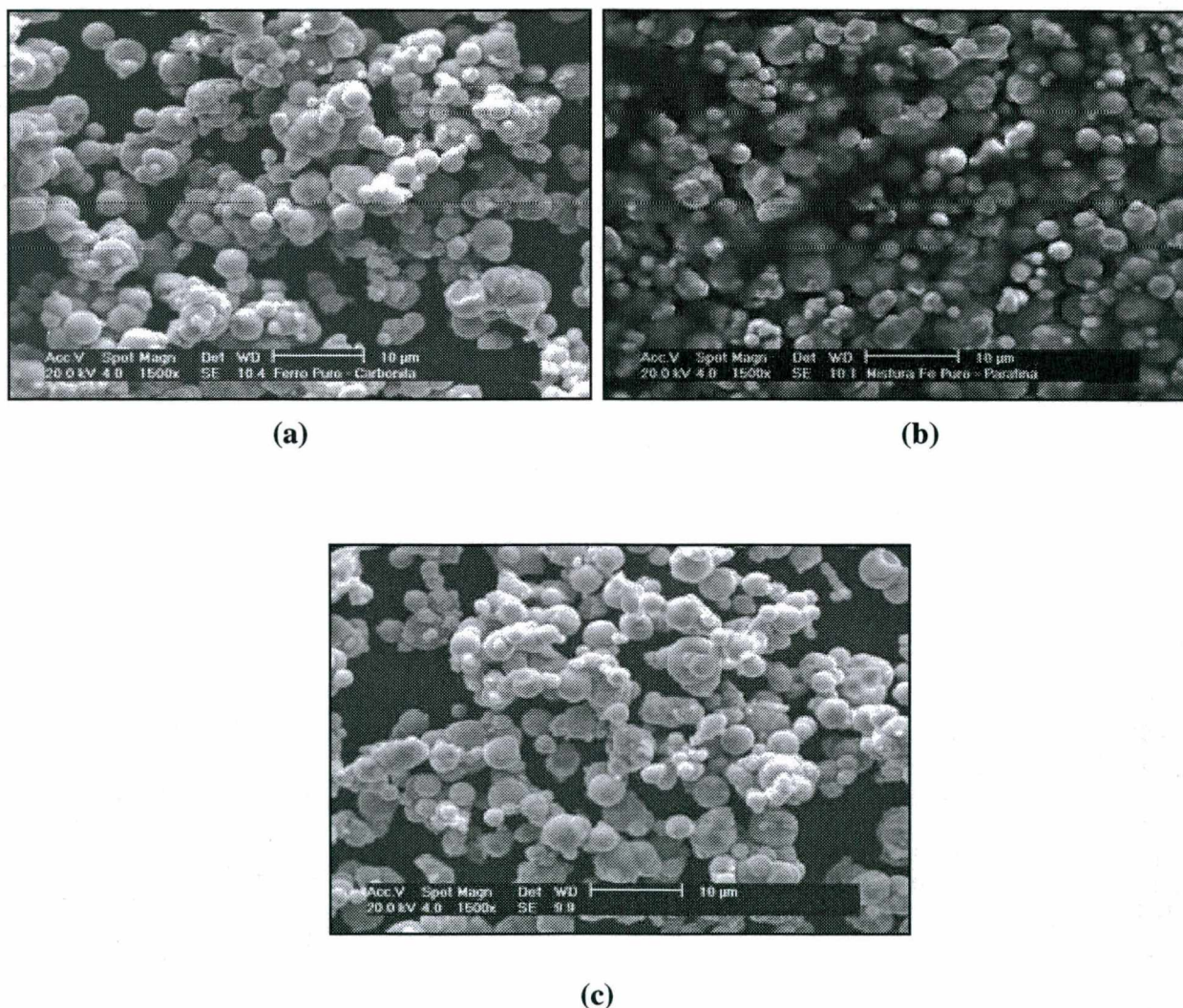


Figura 35 - Micrografia eletrônica de amostra: (a) pó de Fe-puro, (b) amostras injetada com parafina e (c) amostra injetada tratada em plasma de hidrogênio puro.

4.4.1.2 Influência do tempo na remoção da parafina em descarga de hidrogênio

puro

A descarga elétrica foi realizada na pressão de 400 Pa (3 Torr), em fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm) a 150 °C, com tempo variando de 1 a 8 horas. Os resultados apresentados na Figura 36 abaixo mostraram que depois de 4 horas na temperatura de 150 °C, em torno de 50% da parafina foi removida. Este resultado está de acordo com análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC), mostrado na Figura 37, da página seguinte, onde pode-se observar que a 150 °C parte da parafina tornando-se líquido pode difundir até a superfície da amostra. A parte restante torna-se líquida até aproximadamente 380 °C. Para tempos maiores, não há aumento significativo na percentagem de parafina removida. Os resultados da evolução dos parâmetros da descarga elétrica correspondentes aos resultados apresentados na Figura 36 são mostrados na Figura 38.

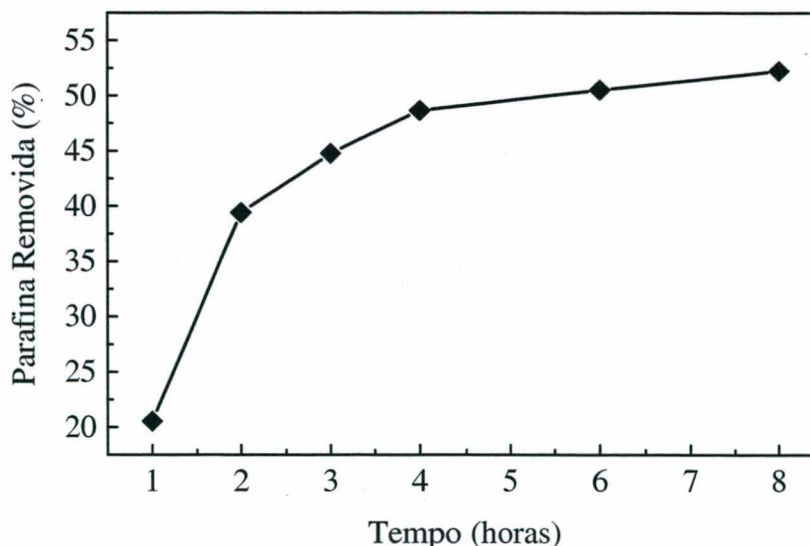


Figura 36 - Evolução da remoção da parafina em função do tempo em descarga de hidrogênio a 150 °C.

RESULTADOS - EXTRAÇÃO DA PARAFINA DE AMOSTRAS METÁLICAS INJETADAS

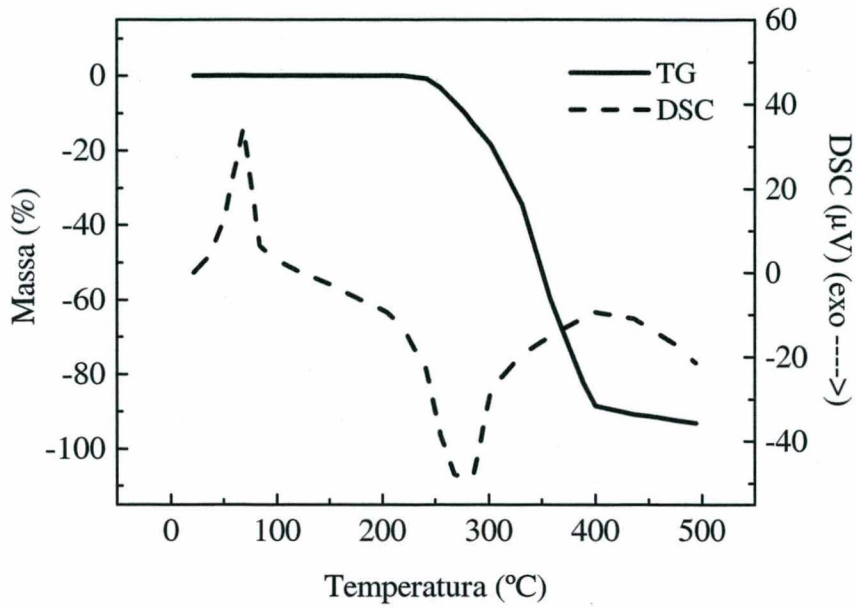


Figura 37 - Análises de calorimetria de varredura diferencial (DSC) e termogravimetria (TG) do polipropileno.

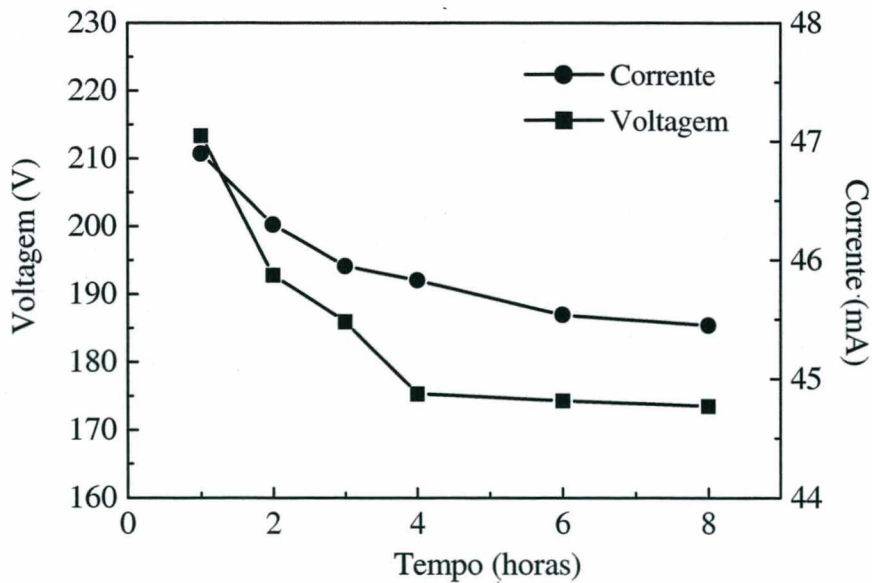


Figura 38 - Evolução dos parâmetros da descarga de hidrogênio na retirada da parafina em função do tempo na temperatura de 150°C.

Pode-se observar que para manter a temperatura constante em 150 °C, os parâmetros da descarga (corrente e voltagem média) decrescem com o aumento da extração da parafina até cerca de 4 horas de tratamento, mantendo-se a seguir aproximadamente constantes. Da mesma forma que nos experimentos de remoção de polipropileno, esse fato é atribuído à mudança da composição da mistura gasosa durante a extração da parafina. Para tempos superiores a quatro horas, não havendo quantidade significativa de parafina extraída, a descarga elétrica é mantida praticamente em atmosfera de hidrogênio cuja temperatura mantém-se constante sem mudança dos parâmetros.

4.4.1.3 Influência da temperatura na remoção da parafina em descarga de hidrogênio puro

A extração da parafina em função da temperatura foi estudada em uma descarga de hidrogênio puro a 400 Pa (3 Torr) com fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm) durante 2 horas (120 minutos). A temperatura foi variada de 150 a 400 °C. As medidas de perda de massa de parafina são apresentadas na Figura 39, da página seguinte.

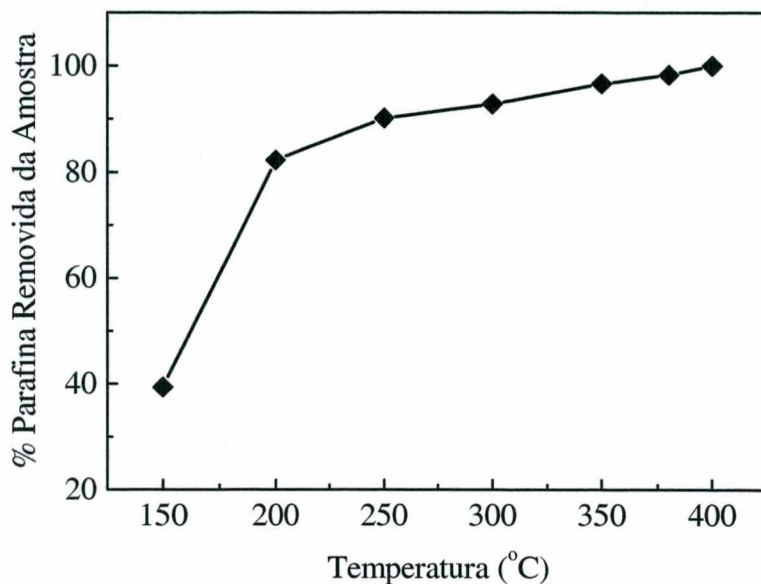


Figura 39 - Evolução da remoção da parafina em função da temperatura, em descarga de hidrogênio durante 2 horas.

É observado que, a partir de 350 °C, em torno de 96,6% da parafina é removida em duas horas, sendo alcançada 100% na temperatura de 400 °C. As micrografias apresentadas na Figura 40, ilustram a evolução de remoção da parafina.

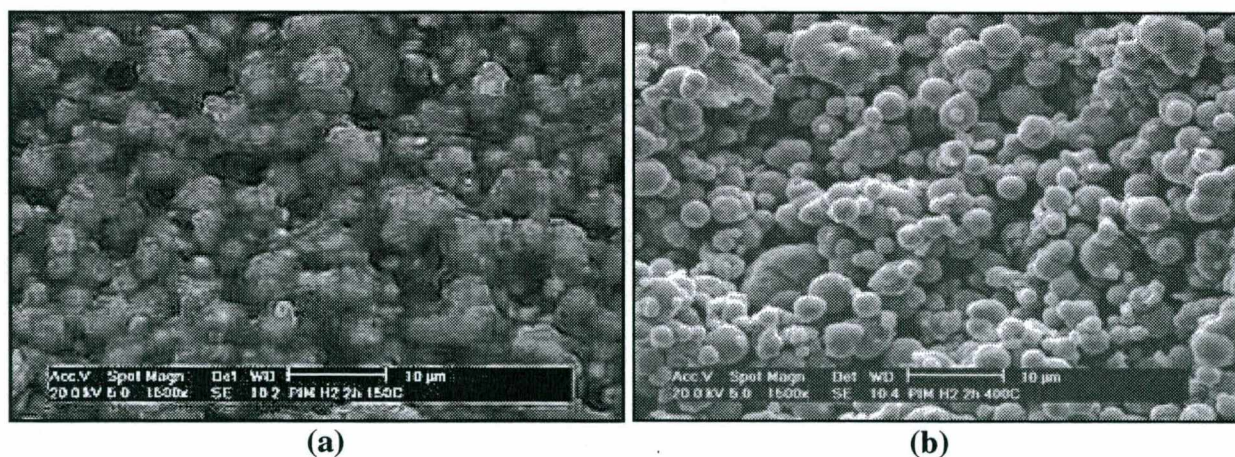


Figura 40 - Micrografias eletrônica das amostras tratadas em diferentes temperaturas, durante 2 horas, em descarga de hidrogênio: (a) 150 °C e (b) 400 °C.

Observa-se ainda uma grande quantidade de parafina entre as partículas de ferro puro quando a temperatura da amostra é mantida em 150 °C (Figura 40-a) que é totalmente removida na temperatura de 400 °C (Figura 40-b, da página anterior).

4.4.2 Ciclo completo da retirada da parafina e sinterização de amostra metálica injetada

Nesta parte do trabalho, são apresentados resultados das etapas de extração da parafina e da sinterização realizadas no reator de plasma e no mesmo ciclo térmico.

A Figura 41, da página 91, mostra o ciclo de extração da parafina e sinterização realizados no mesmo equipamento. As amostras foram colocadas no anodo tanto na extração da parafina como na sinterização.

Na etapa da extração da parafina utilizou-se descarga de hidrogênio, na pressão de 400 Pa (3 Torr), em fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm), mantendo a amostra durante 120 minutos a 400 °C. A sinterização foi realizada em descarga de mistura gasosa de hidrogênio e argônio (20% H₂ + 80% Ar), na pressão de 1333 Pa (10 Torr), em fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm) a 1150 °C, durante 30 minutos. A taxa de aquecimento até alcançar 400 °C foi de aproximadamente 10 °C/min aumentando ao final da etapa de extração para 20 °C/min até alcançar a temperatura de sinterização já que não havia mais riscos de gerar defeitos na amostra.

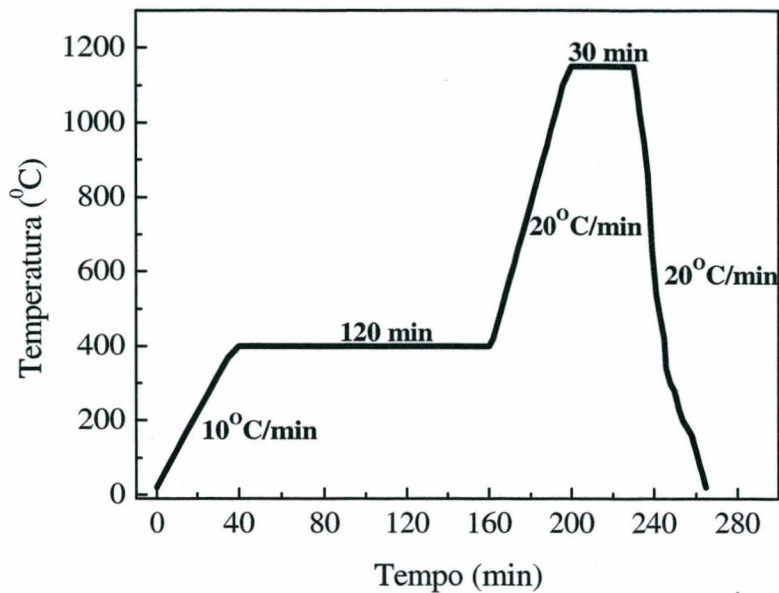


Figura 41 - Ciclo de processamento para a remoção da parafina e sinterização de amostra, na configuração anodo-catodo confinada, em um único ciclo.

No final deste processo, a amostra apresentou uma aparência brilhante e não foi observada visualmente presença de defeitos.

Na Figura 42, é apresentada uma micrografia eletrônica da seção transversal da amostra, sinterizada a 1150 °C durante 30 minutos. Pode ser observado nesta micrografia um bom selamento dos poros, indicando que a sinterização foi realizada com eficiência.

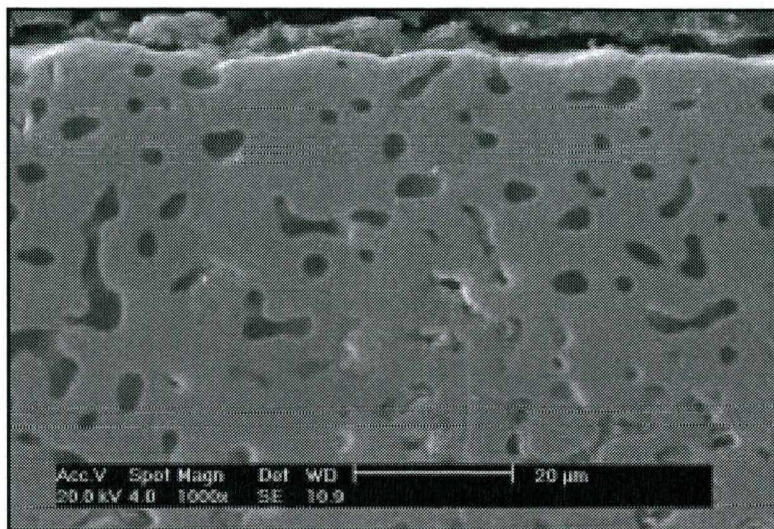


Figura 42 - Micrografia eletrônica de uma amostra sinterizada a 1150 °C, durante 30 minutos.

Como conclusão parcial, foi mostrado que é possível proceder a extração da parafina de amostras injetadas usando a mesma geometria dos eletrodos quando de remoção do polipropileno. Portanto, a descarga elétrica pode substituir a etapa química de extração da parafina. Finalmente, foi mostrado que a extração da parafina, via plasma, e a sinterização podem ser realizadas no mesmo equipamento e em um único ciclo térmico.

4.5 Extração de ligantes multicomponentes de amostras metálicas injetadas

Será apresentada a seguir, a viabilidade do uso da tecnologia do plasma para a extração de parafina, de polipropileno e a pré-sinterização realizada em um único ciclo térmico, usando a configuração anodo-catodo confinada com a amostra colocada no anodo. As amostras foram caracterizadas por medidas de perda de massa e microscopia eletrônica de varredura.

4.5.1 Extração da parafina, do polipropileno e pré-sinterização de amostras metálicas injetadas em um único ciclo

As amostras utilizadas foram injetadas com 55,18% Vol. de ferro puro, 23,57% Vol. de parafina e 21,25% Vol. de polipropileno, e tratadas em descarga elétrica de hidrogênio com as amostras colocadas sobre o anodo com fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm) na pressão de 400 Pa (3 Torr). A Figura 43, mostra o ciclo térmico utilizado. A remoção de ligantes foi realizada em descarga de hidrogênio e a pré-sinterização em mistura gasosa de 80% Ar + 20% H₂.

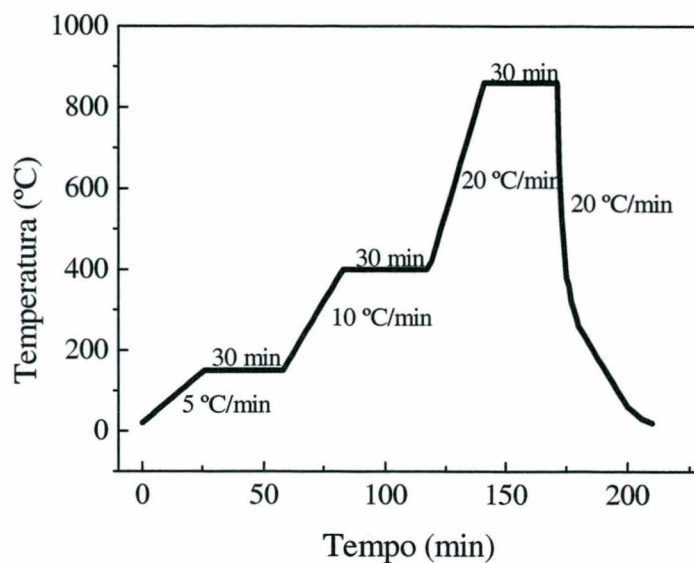


Figura 43 - Ciclo térmico para a remoção total do ligante e sinterização em ciclo único.

Em um primeiro experimento, foi usada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, até alcançar o patamar de 150 °C. Nesta primeira etapa, observou-se ocorrência de defeitos na geometria da amostra, bem como de instabilidade na descarga elétrica. Estes efeitos são atribuídos ao baixo ponto de fusão da parafina (69 °C). De fato, uma taxa aquecimento relativamente alta resulta em uma evaporação acelerada da parafina, cuja difusão é dificultada pela presença do polipropileno ainda sólido até 170 °C. Com taxa de aquecimento de 5 °C/min, não foram observados defeitos na amostra nem instabilidade da descarga. Com a taxa de aquecimento menor, houve criação de canais para a difusão da parafina sem ocorrência de pressão interna elevada no interior da amostra e portanto, sem geração de trincas. A seguir, a temperatura foi mantida em um patamar de 150 °C, durante 30 minutos. Nesta temperatura, a remoção da parafina foi de cerca de 27,8 %. Com isto pode-se acreditar que houve abertura de canais através do volume da amostra injetada, facilitando, assim, a posterior difusão do ligante remanescente. Depois do patamar de 30 minutos em 150 °C, uma taxa de 10 °C/min foi utilizada até 400 °C. Depois do patamar em 400 °C durante 30 minutos, em uma das amostras foram realizadas medidas de variação de massa apresentadas a seguir:

Massa inicial da amostra = 2,94448 g sendo:

$M_{Fe} = 2,69421$ g $M_{PW} = 0,13161$ g $M_{PP} = 0,11866$ g

Massa final da amostra = 2,69401 g

Claramente pode-se observar que a massa final da amostra é levemente menor do que a massa inicial do ferro. Isto mostra que o ligante foi totalmente removido. A massa final medida é 0,00020 g menor do que a massa inicial de ferro utilizado para a confecção da amostra, o que pode ser atribuído à redução de óxidos.

Vale salientar que visualmente não foram observados nenhum tipo de trincas ou deformações na amostra após a retirada dos ligantes.

Com outra amostra constituída de:

Massa total inicial da amostra = 2,91537 g sendo:

Massa de Ferro = 2,66756 g + Massa de ligante = 0,24781g

Foi realizado o ciclo térmico completo, com a pré-sinterização a 860 °C, durante 30 minutos. A massa final da amostra foi:

Massa da amostra = 2,66173 g

Com uma perda total de:

$\Delta m = 0,25364$ g

A diferença entre a massa inicial de ligante (0,24781 g) e a perda de massa após o ciclo térmico (0,25364 g) pode ser atribuída à redução de óxidos no ferro, significativamente efetiva na temperatura de 860 °C.

As micrografias mostradas na Figura 44, ilustram as etapas de retirada de ligante e pré-sinterização. Na Figura 44-a são apresentadas as micrografias de superfície de amostras antes do tratamento (pó de ferro carbonila + parafina + polipropileno); na Figura 44-b é mostrado a micrografia da amostra após retirada dos ligantes e a Figura 44-c apresenta micrografia da amostra após a pré-sinterização. Comparando as Figuras 44 (a) e (b) observa-se uma eficiente retirada do ligante e na Figura 43 (c) observa-se uma formação de *necks*, indicando, assim, uma boa evolução do processo de sinterização.

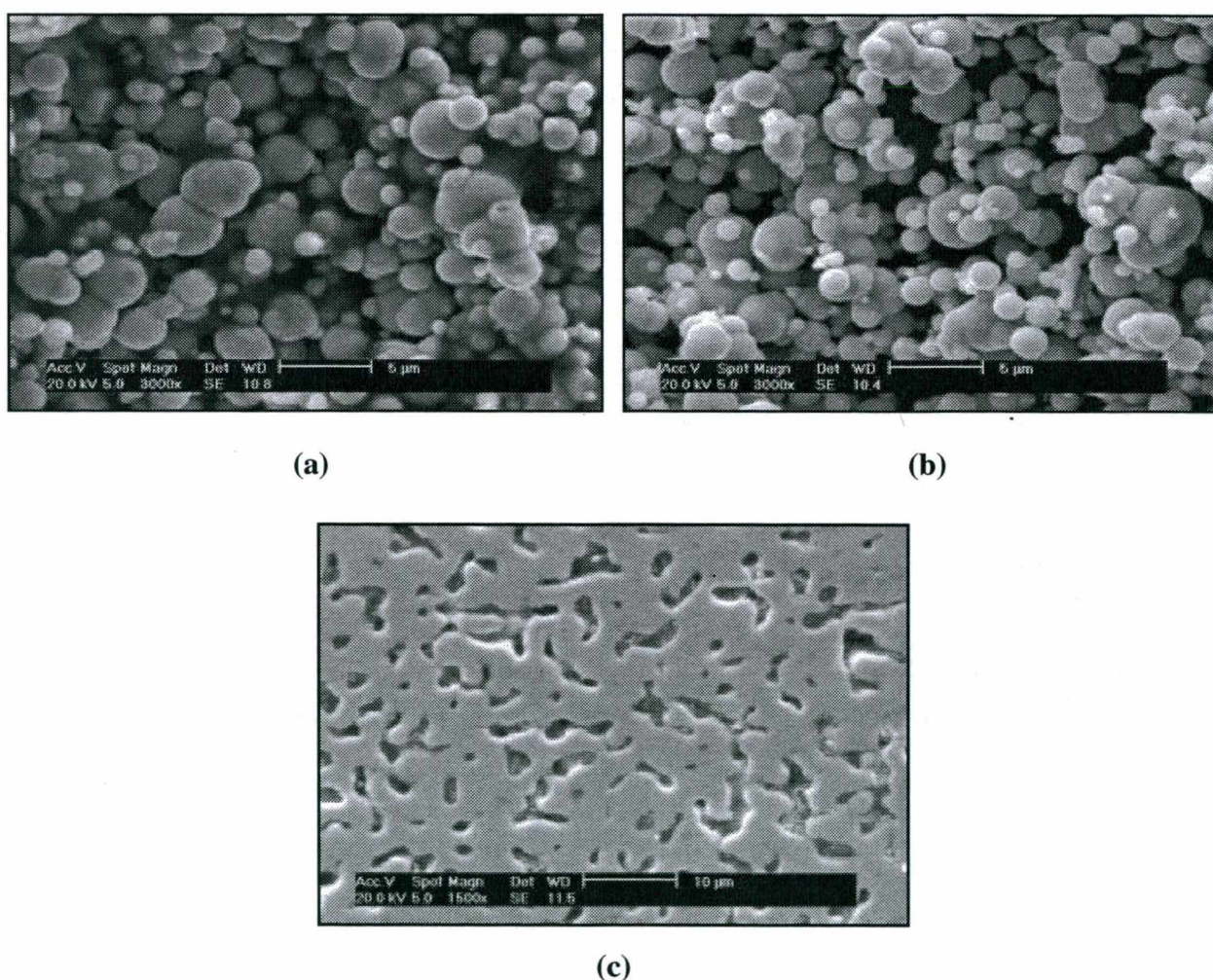


Figura 44 - Micrografia eletrônica de varredura das amostras: (a) sem tratamento, (b) após a retirada total dos ligantes e (c) pré-sinterizada a 860 °C, durante 30 minutos.

Portanto, conclui-se com este estudo que a tecnologia do plasma pode ser aplicada na extração de ligantes multicomponente de amostras injetadas. A pré-sinterização também pode ser realizada no mesmo ciclo térmico, usando a configuração anodo-catodo confinada com a amostra colocada no anodo.

Com as taxas de aquecimento e patamares usados na retirada dos ligantes, após a etapa de pré-sinterização, não foram visualmente observados nenhuns defeitos nas amostras. No entanto, para uma otimização do ciclo térmico, e a validação do processo, um estudo incluindo a análise dimensional das amostras pré-sinterizadas é necessário.

4.6 Outras aplicações do processo de gravura por plasma

A partir dos resultados obtidos no estudo da extração de ligantes, em amostras injetadas, usando a mesma geometria de descarga elétrica, outras aplicações foram encontradas e serão discutidas a seguir.

Serão apresentados resultados de processamentos de amostras produzidas por metalurgia do pó através da compactação. Em particular, será estudada a extração do estearato de zinco e sinterização destas amostras. Também resultados de retirada de óleo de amostras sinterizadas seguida de nitretação por plasma serão discutidos.

4.6.1 Extração do estearato de zinco e sinterização de amostras compactadas

Serão apresentados resultados da extração do lubrificante estearato de zinco, utilizado para produção de componentes compactados. As amostras de ferro puro de forma cilíndrica com 50 mm de altura e 9,5 mm de diâmetro foram produzidas a partir de pó de ferro 1000 B da Hoeganaes. A mistura do pó de ferro puro com adição de 0,6% de estearato de zinco, como lubrificante sólido, foi efetuada em um misturador em Y, durante 90 minutos. As amostras foram compactadas a frio em uma pressão de 600 MPa, em uma matriz flutuante de duplo efeito. A descarga elétrica foi gerada em hidrogênio na configuração anodo-catodo confinada, com a amostra colocada no anodo (Figura 4), na pressão de 400 Pa (3 Torr) em fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm), variando os parâmetros temperatura e tempo de processamento.

A eficiência do processo foi quantificada através da medida de perda de massa da amostra e correlacionada com os parâmetros corrente e tensão média da descarga elétrica. A seguir, será mostrado que a extração do lubrificante e a sinterização podem ser realizadas no mesmo equipamento em um único ciclo térmico.

4.6.1.1 Influência da temperatura na remoção do lubrificante em descarga de hidrogênio

Os resultados percentuais de extração do lubrificante nas amostras compactadas, usando descarga de hidrogênio, são apresentados na Figura 45 abaixo. O tempo de processamento foi de 30 minutos no patamar, com a temperatura variando de 300 a 400 °C. A taxa de aquecimento foi de 20°C/min.

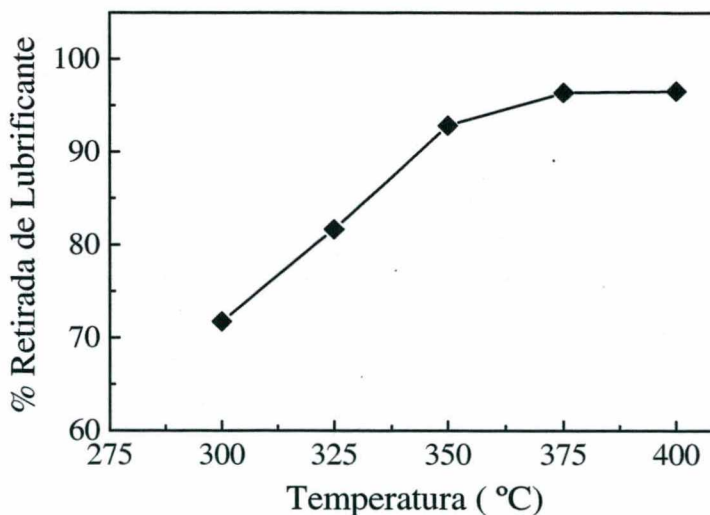


Figura 45 - Evolução da remoção do lubrificante em função da temperatura em descarga de hidrogênio.

É observado um aumento significativo da retirada do lubrificante até a temperatura de 350 °C, ocorrendo a seguir uma saturação. Para que ocorra a difusão eficiente do estearato do interior da amostra até a superfície, é necessário que uma temperatura em torno de 350 °C seja alcançada.

Medidas de extração de estearato de zinco foram realizadas também em descargas de argônio. Resultados detalhados deste estudo são discutidos por Santos, M. A. et al. [109]. Da mesma forma que, nos experimentos de remoção de polipropileno, foi observada uma eficiência menor no argônio, evidenciando tanto a importância do bombardeamento eletrônico na superfície como da presença de hidrogênio atômico.

4.6.1.2 Influência do tempo na remoção do lubrificante em descarga de hidrogênio

Os experimentos foram realizados na temperatura de 350 °C, variando o tempo de 0 a 30 minutos. A taxa de aquecimento foi de 20°C/min, sendo que no tempo $t=0$ corresponde a aproximadamente 16 minutos de descarga elétrica com uma remoção de estearato de zinco em torno de 30%. A curva apresentada na Figura 46, mostra que 80% do lubrificante é retirado em 5 minutos, alcançando em torno de 93% em 30 minutos. Este resultado corresponde aproximadamente à extração do lubrificante realizado no processo convencional, a forno resistivo, na temperatura de 500 °C, durante 30 minutos.

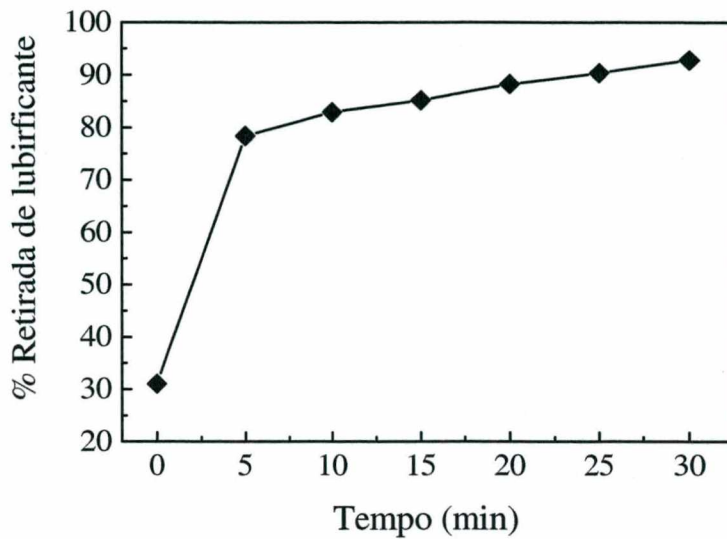


Figura 46 - Evolução da remoção do lubrificante em função do tempo de processamento, em descarga de hidrogênio, na temperatura de 350 °C.

Os resultados da evolução dos parâmetros tensão e corrente média da descarga elétrica mantendo a temperatura da amostra em 350 °C, são apresentados na Figura 47 abaixo.

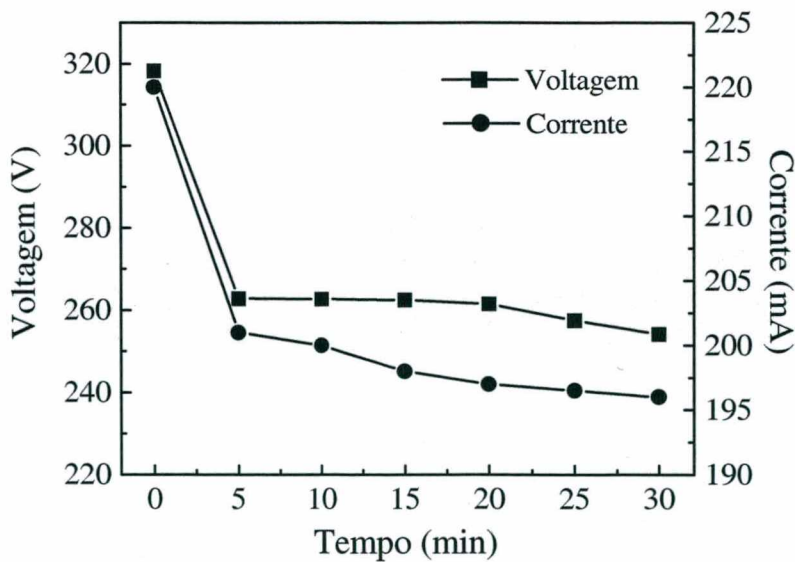


Figura 47 - Evolução dos parâmetros da descarga em função do tempo de processamento a 50 °C, durante a degradação do lubrificante em descarga de hidrogênio.

É observado que nos cinco primeiros minutos do processo, tem-se uma acentuada diminuição da potência transferida ao plasma para manter a temperatura em 350 °C, seguida de uma estabilização dos parâmetros voltagem e corrente média. Este efeito é similar ao já observado e discutido nos resultados de extração de polipropileno (página 72), ou seja, que a variação de potência é atribuída à mudança da mistura gasosa provocada pela saída do lubrificante, em particular nos primeiros cinco minutos quando 80% do estearato de zinco foi removido.

4.6.1.3 Ciclo completo da retirada do lubrificante e sinterização de uma amostra compactada

Na Figura 48, da página seguinte, é representado o ciclo de extração do estearato de zinco seguido da sinterização no mesmo equipamento e ciclo térmico. As amostras foram colocadas no anodo tanto na extração do lubrificante como na sinterização.

Na etapa da extração do lubrificante utilizou-se descarga de hidrogênio, na pressão de 400 Pa (3 Torr), em fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm), mantendo a amostra durante 30 minutos a 350 °C. A sinterização foi realizada em descarga de mistura gasosa de hidrogênio e argônio (20% H₂ + 80% Ar) na pressão de 1333 Pa (10 Torr), em fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm) a 1050 °C, durante 30 minutos. A taxa de aquecimento para alcançar as temperaturas de extração do lubrificante e sinterização foi de aproximadamente 20 °C/min.

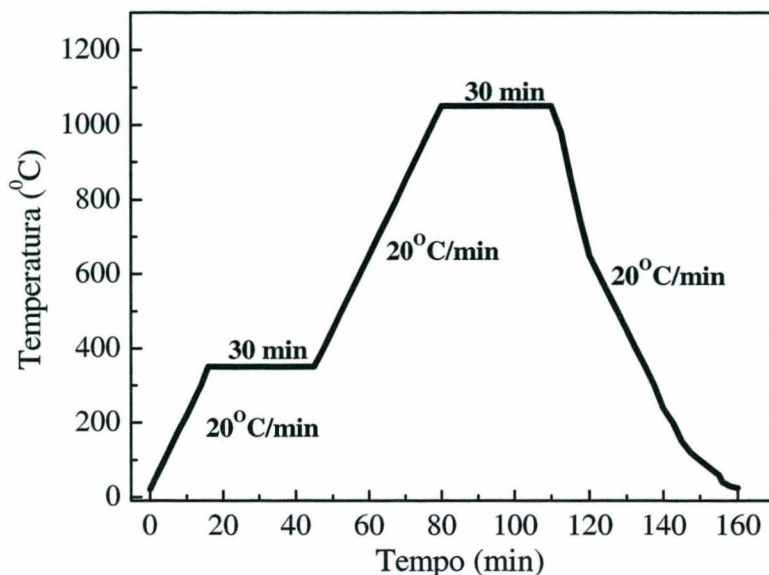


Figura 48 - Ciclo de processamento para a remoção do lubrificante e sinterização de amostra, na configuração anodo-catodo em único ciclo.

Uma micrografia ótica de um corte de uma seção transversal da amostra, sinterizada a 1050 °C, durante 30 minutos é apresentado na Figura 49. A microestrutura observada mostra que a sinterização foi eficientemente realizada, com uma microestrutura similar aos resultados apresentados por Lawall, I.T. [59].

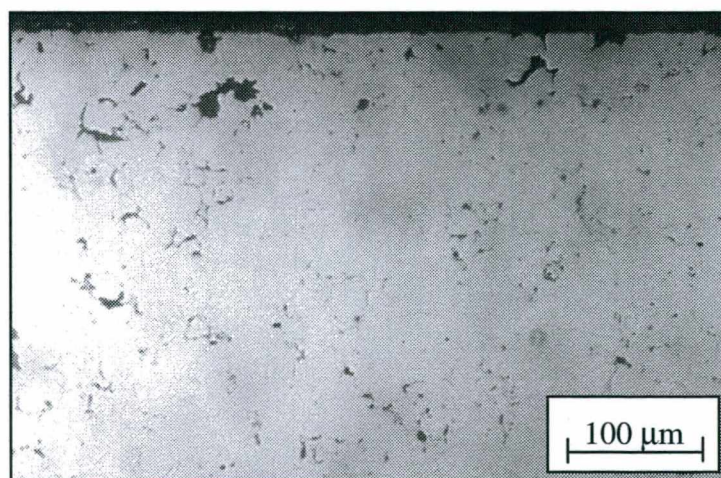


Figura 49 - Micrografia ótica de uma amostra sinterizada a 1050 °C, durante 30 minutos.

4.6.2 Remoção de óleo e nitretação de amostras sinterizadas

Neste item, serão apresentados resultados de limpeza de amostras sinterizadas bem como de nitretação, processos realizados no reator de plasma em um único ciclo térmico. A descarga elétrica foi gerada na configuração anodo-catodo confinada com a amostra colocada sobre o anodo durante o processo de limpeza, e a nitretação foi processada com amostra no anodo e também no catodo. As amostras foram caracterizadas por medidas de perda de massa, microscopia ótica e difratometria de raios-X.

As amostras de ferro puro foram produzidas em diferentes pressões de compactações (250, 450 e 600 MPa) e sinterizadas em forno convencional durante 30 minutos a 1150 °C. Foram armazenadas em óleo protetivo “aqua micron” 5011-03 por 30 dias. A remoção do óleo foi estudada na descarga de argônio e de hidrogênio em uma pressão de 400 Pa (3 Torr) em fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm), variando a temperatura e o tempo de processamento.

A nitretação foi realizada no mesmo reator de plasma após a remoção do óleo. As amostras foram nitretadas sob fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ de mistura gasosa de nitrogênio e hidrogênio (90% N₂ + 10% H₂). O tratamento foi realizado a 540°C, na pressão de 400 Pa (3 Torr), durante 120 minutos. Para efeito de comparação o mesmo procedimento de nitretação foi realizado em amostras não armazenadas em óleos, e mantidas sob vácuo.

4.6.2.1 Influência da atmosfera na limpeza de amostras sinterizadas

Os resultados da limpeza das amostras sinterizadas, usando descarga de hidrogênio e de argônio, são apresentados na Tabela 7 abaixo. A taxa de aquecimento foi de aproximadamente de 15 °C/min e o tempo de processamento foi de 10 minutos mantendo a temperatura em 300 °C. Dependendo da pressão de compactação, o óleo armazenado na amostra variou de 0,15 a 0,07 g para pressões de compactação de 250 a 600 MPa. A remoção do óleo foi quantificada por medidas de perda de massa, usando uma balança de precisão de 1.10^{-5} g.

Tabela 7 - Percentagem de retirada do óleo em atmosfera de argônio e hidrogênio de amostras sinterizadas produzidas em diferentes compactações.

Gás	Percentagem da retirada de óleo nas diferentes compactações (%)		
	250 MPa	450 MPa	600 MPa
Argônio	99,90	99,65	99,30
Hidrogênio	100,00	100,00	100,00

Quando a amostra foi colocada sobre o catodo, não foi possível realizar o tratamento devido à instabilidade da descarga causada pelo bombardeamento dos íons, razão pela qual o processo de limpeza foi realizado com a amostra sobre o anodo. Observou-se que em descarga elétrica de hidrogênio a remoção do óleo é total em todas as compactações estudadas, enquanto que usando o plasma de argônio resta ainda de 0,1 a 0,7 % de óleo nas amostras compactadas. Apesar deste valor não ser significativo, deve-se salientar ainda que na descarga de argônio tem-se a presença de fuligem depositada tanto na superfície das amostras quanto nas paredes do reator. Na descarga de argônio não há geração de espécies reativas,

mas somente bombardeamento eletrônico no anodo. Este resultado indica que o bombardeamento eletrônico causando a quebra dos hidrocarbonetos presentes na superfície da amostra é um fator importante na retirada do óleo. Entretanto, na descarga elétrica de hidrogênio, além do bombardeamento eletrônico da amostra, a alta reatividade dos átomos de hidrogênio produzidos no plasma pela reação de dissociação, geram radicais CH_x voláteis [110] que são arrastados pela bomba de vácuo, contribuindo para uma limpeza mais eficiente das amostra e mantendo o reator livre de fuligem.

4.6.2.2 *Influência da temperatura na limpeza em descarga de hidrogênio de amostras sinterizadas*

Os resultados percentuais da retirada do óleo das amostras compactadas em diferentes pressões (250, 450 e 600 MPa), usando descarga de hidrogênio, são apresentados na Figura 50. A taxa de aquecimento foi de aproximadamente 15 °C/min, com a temperatura variando de 50 a 350 °C e o tempo de processamento de 10 minutos no patamar.

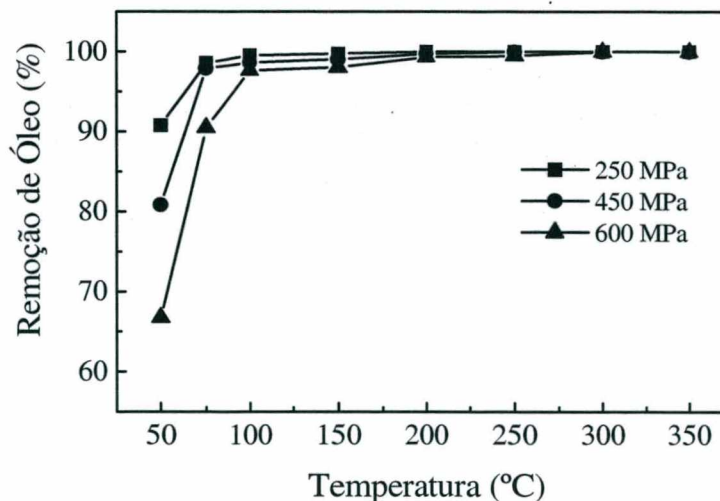


Figura 50 - Variação da remoção do óleo em função da temperatura.

Os resultados da Figura 50 mostram uma remoção significativa do óleo até uma temperatura em torno de 100 °C, com remoção completa do óleo obtida em 200, 250 e 300 °C para as amostras compactadas em 250, 450 e 600 MPa, respectivamente. Quando aumenta a pressão de compactação, a remoção completa do óleo é obtida em temperatura mais elevada, feito atribuído à maior dificuldade de difusão do óleo quando a porosidade é menor (na pressão de compactação de 600 MPa), mesmo tendo sido retido menor quantidade de óleo.

4.6.2.3 Influência do tempo na limpeza em descarga de hidrogênio de amostras sinterizadas

A partir dos resultados de limpeza, em função da temperatura, mostrados na Figura 50, para as diferentes compactações, o estudo da influência do tempo foi realizado a 200°C para amostras compactadas a 250 MPa, a 250°C para amostras compactadas a 450 MPa e 300°C para amostras compactadas a 600 MPa. As curvas apresentadas nas Figura 51, mostram que, 100% do óleo é retirado em todas as amostras compactadas, em 10 minutos de processamento. É importante observar que o tempo zero no gráfico corresponde ao tempo necessário para a amostra atingir a temperatura de tratamento.

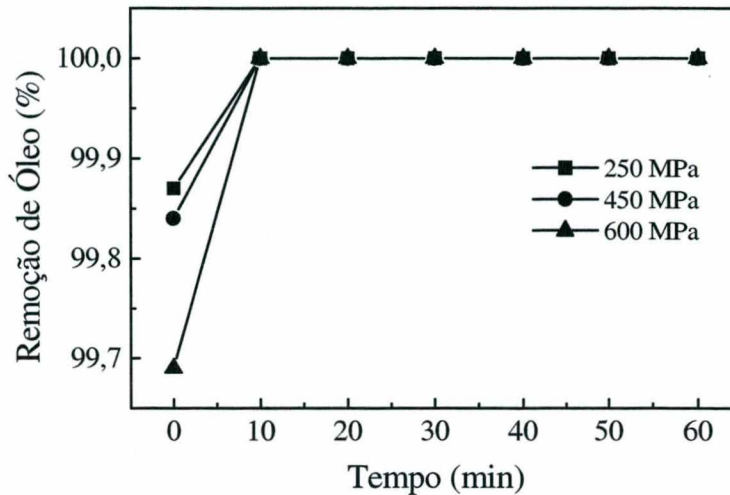


Figura 51 - Evolução da retirada do óleo em função do tempo de processamento tratado em descarga elétrica de hidrogênio.

Pode-se destacar que o processo de limpeza por plasma é significativamente mais rápido do que os tratamentos de retirada de ligantes em amostras injetadas ou compactadas. É preciso lembrar que na extração de ligantes, os hidrocarbonetos estão localizados em toda a amostra e devem difundir até a superfície antes de serem dissociados. Enquanto que no processo de limpeza, como o óleo é somente retido nos poros superficiais, o tratamento é bem mais rápido.

A Figura 52, mostra a evolução dos parâmetros voltagem e corrente média da descarga elétrica de hidrogênio, mantendo constante a temperatura de 250 °C da amostra compactada a 450 MPa. Um comportamento similar foi observado para as amostras compactadas a 250 e 600 MPa. Após atingir a temperatura de 250 °C, para manter a temperatura, foi necessário diminuir a potência transferida ao plasma, resultando na diminuição da tensão e corrente média na descarga. Após os 10 minutos, quando a remoção completa do óleo foi realizada, a tensão e a corrente da descarga ficaram constantes. Esta evolução é similar ao efeito observado na extração de ligantes (página 71), relacionando a variação dos parâmetros do

plasma com o fim da limpeza.

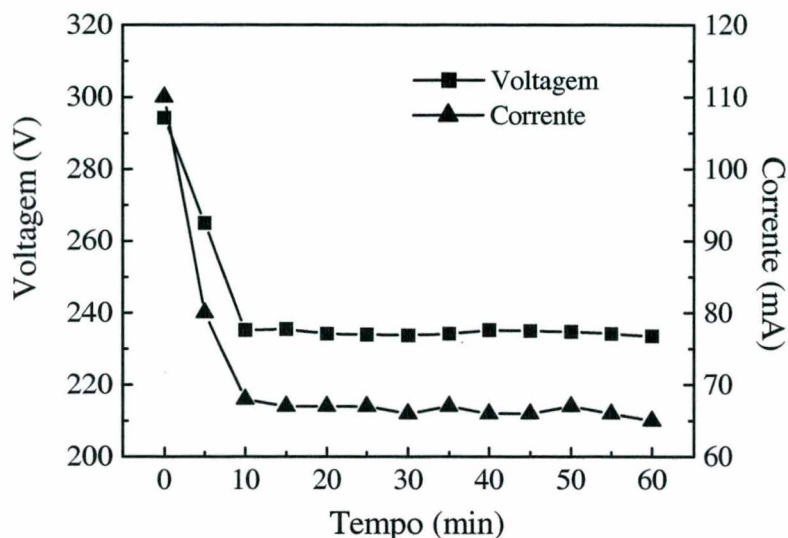


Figura 52 - Evolução dos parâmetros da descarga em função do tempo de processamento durante a retirada do óleo a 250°C, em amostra compactada a 450 MPa.

4.6.2.4 Comparação entre a retirada do óleo via plasma e forno resistivo

As amostras armazenadas no óleo foram submetidas ao banho de éter de petróleo com ultra-som por 30 minutos e, em seguida, submetidas ao tratamento térmico no forno resistivo por 10 minutos, em atmosfera de hidrogênio e temperaturas de 200, 250 e 300 °C para amostras compactadas em 250, 450 e 600 MPa respectivamente, seguindo a mesma taxa de aquecimento usada na limpeza por plasma. Os resultados do tratamento por plasma e forno resistivo são apresentados na Tabela 8, a seguir.

Tabela 8 - Comparação entre a retirada do óleo via plasma e forno resistivo em um tempo de processamento de 10 minutos.

Tipo de Tratamento	Percentagem da retirada de óleo nas diferentes compactações (%)		
	250 MPa (200°C)	450 MPa (250°C)	600 MPa (300°C)
Plasma	100,00	100,00	100,00
Forno Resistivo	54,20	33,10	25,20

Os resultados apresentados na Tabela 8 mostram claramente que para as mesmas condições de tratamento, a remoção do óleo no forno resistivo é significativamente menor do que no reator de plasma. A principal diferença entre o processo convencional (forno resistivo), e o plasma, está relacionada com a dissociação da cadeia dos hidrocarbonetos pelo impacto eletrônico, além da reatividade dos átomos do hidrogênio gerados na descarga luminescente.

4.6.2.5 Ciclo completo de limpeza e nitretação de amostras sinterizadas

Com o objetivo de evidenciar a grande vantagem da limpeza por plasma de componentes sinterizados, amostras compactadas a 600 MPa e sinterizadas a 1150 °C foram armazenadas em óleo e submetidas ao processo de limpeza e nitretação no mesmo equipamento e ciclo térmico.

Na Figura 53, é apresentado o ciclo térmico do processo de limpeza e nitretação. Na etapa da limpeza utilizou-se descarga de hidrogênio, na pressão de 400 Pa (3 Torr), em fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm), mantendo a amostra durante 10 minutos a 300 °C. A nitretação foi realizada em descarga de mistura gasosa de hidrogênio e nitrogênio (10% H₂ + 90% N₂) na pressão de 400 Pa (3 Torr) em fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm) a 540 °C, durante 120 minutos. A taxa de aquecimento para a limpeza foi de aproximadamente 15 °C/min, aumentando ao final desta etapa para 20 °C/min até alcançar a temperatura de nitretação.

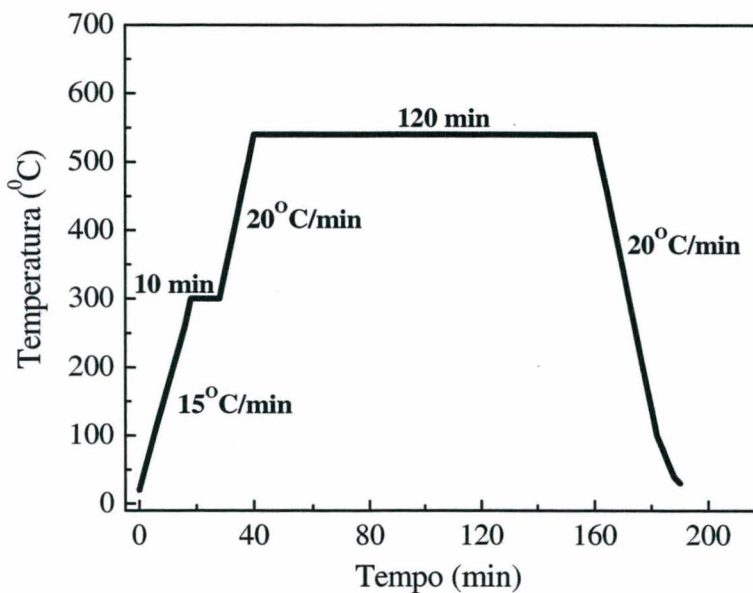


Figura 53 - Ciclo de processamento para a limpeza e nitretação de amostra sinterizada em um único ciclo.

As Figuras 54 (a) e (b), mostram micrografias óticas da camada nitretada de amostras sinterizadas e armazenadas em óleo, seguindo de limpeza e nitretação por plasma com amostra colocada no catodo e no anodo respectivamente, na configuração confinada. Para efeito de comparação, a Figura 54 (c) mostra a imagem de uma amostra não armazenada no óleo e nitretada no catodo.

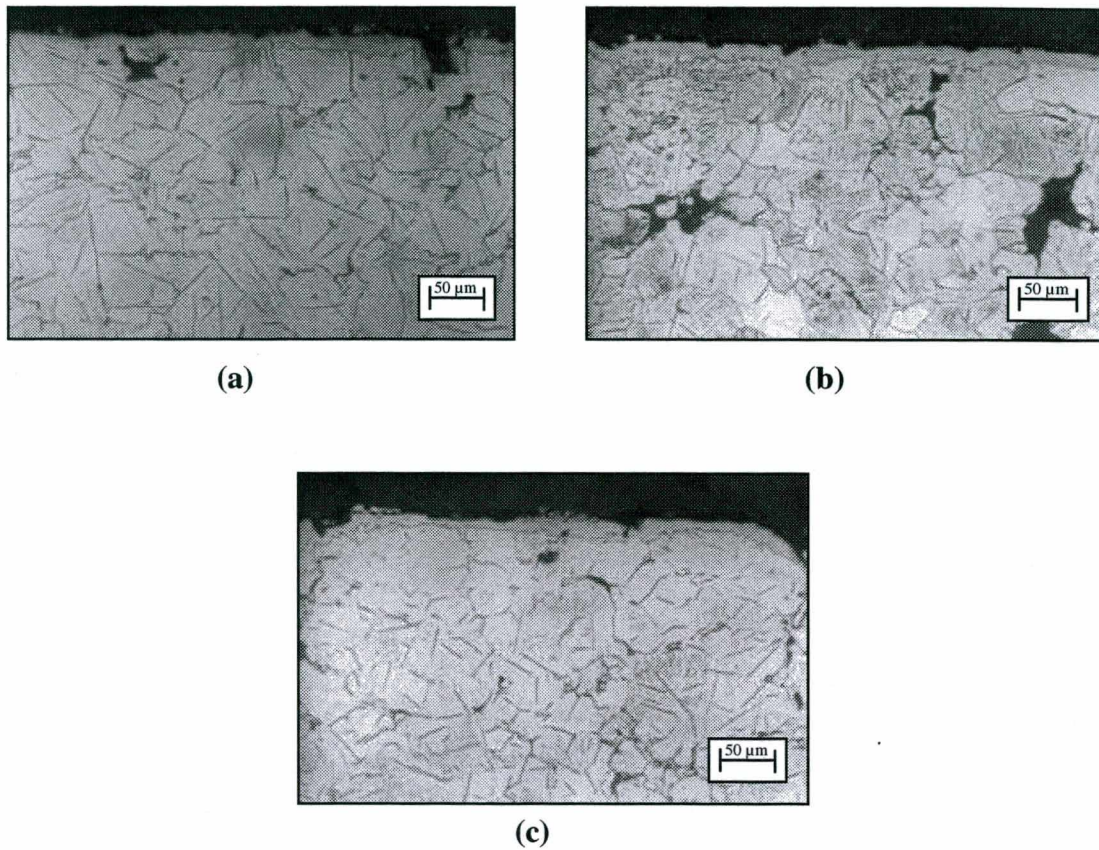


Figura 54 - Micrografia ótica das amostras armazenadas em óleo, com tratamento de limpeza e nitretação por plasma na configuração: (a) catodo, (b) anodo e (c) amostra não armazenada em óleo e nitretada na configuração catodo.

A caracterização das fases por difratometria de raios-X das amostras armazenadas em óleo, com tratamento de limpeza e nitretação por plasma na configuração catodo, anodo e amostra não armazenada em óleo e nitretada na configuração catodo, são apresentadas na Figura 55, da página seguinte.

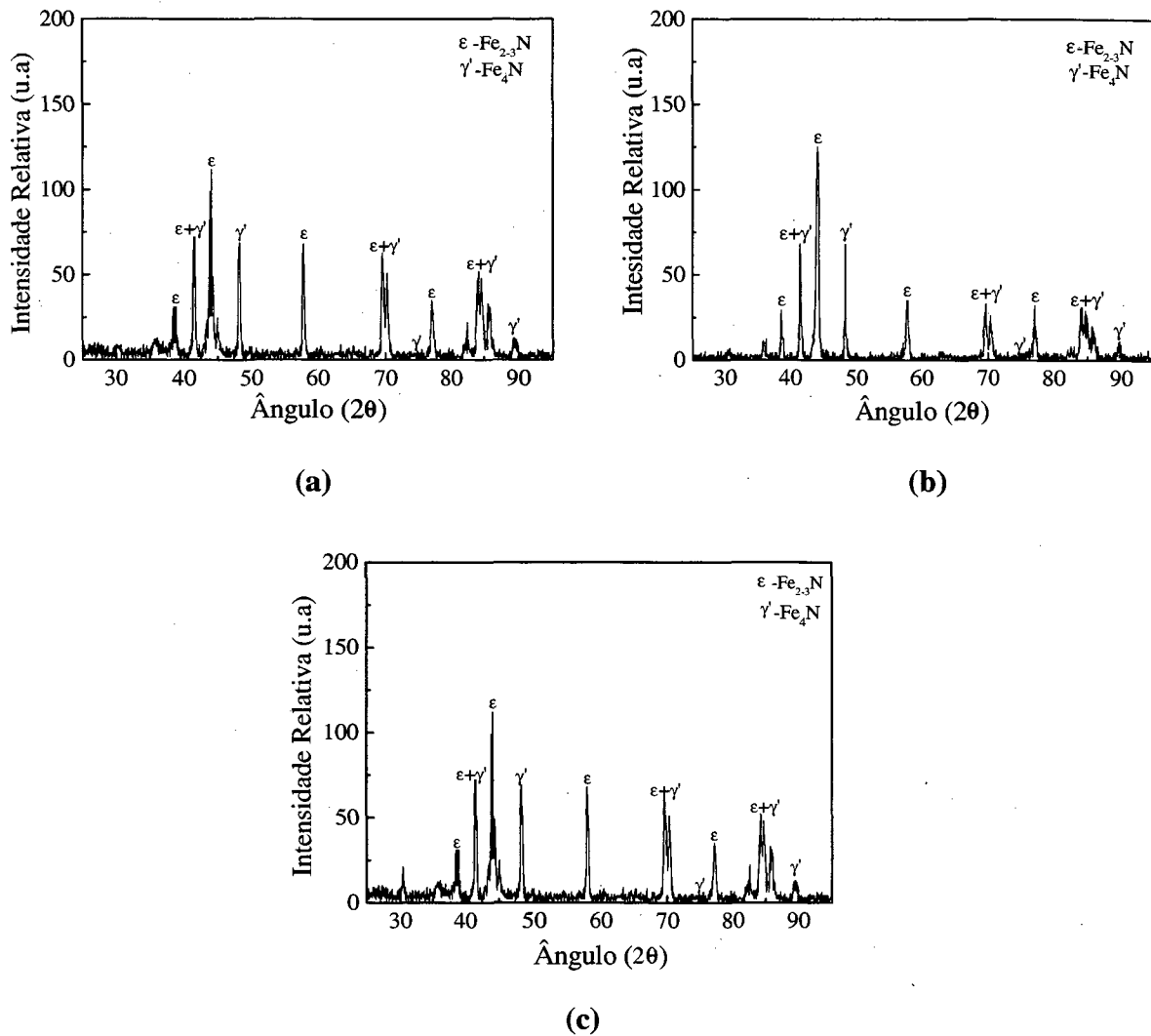


Figura 55 - Difratomogramas das amostras armazenadas em óleo, com tratamento de limpeza e nitretação por plasma na configuração: (a) catodo, (b) anodo e (c) amostra não armazenada em óleo e nitretada na configuração catodo.

Observou-se que as amostras apresentaram as mesmas características micro-estruturais com a formação de uma camada composta e de uma zona de difusão, bem como uma das fases dos nitretos, indicando que a remoção foi eficaz, e conseqüentemente, permitindo um processo adequado de nitretação, mesmo para as amostras armazenadas em óleo.

Analisando as Figuras 54-b e 55-b, respectivamente, observa-se com a amostra colocada no anodo a formação de uma camada nitretada similar àquela obtida na geometria de catodo. Este resultado mostra que a nitretação pode ser processada sem a existência do bombardeamento iônico, conforme observado por Tibbetts [111] e Benda [51]. Nesta configuração confinada, as espécies responsáveis pela nitretação, os átomos ou moléculas excitadas de nitrogênio, com energia livre suficiente para formar os nitretos de ferro, sendo geradas próximo à superfície da amostra, resultam em uma nitretação eficiente.

A Figura 56, a seguir, apresenta os perfis de microdureza das amostras compactadas em uma pressão de 600 MPa, sinterizadas a 1150 °C, armazenadas em óleo e submetidas à descarga de hidrogênio puro para remoção do óleo, e nitretadas a 540 °C, sob 400 Pa (3Torr), durante 120 minutos na configuração anodo e catodo na geometria confinada.

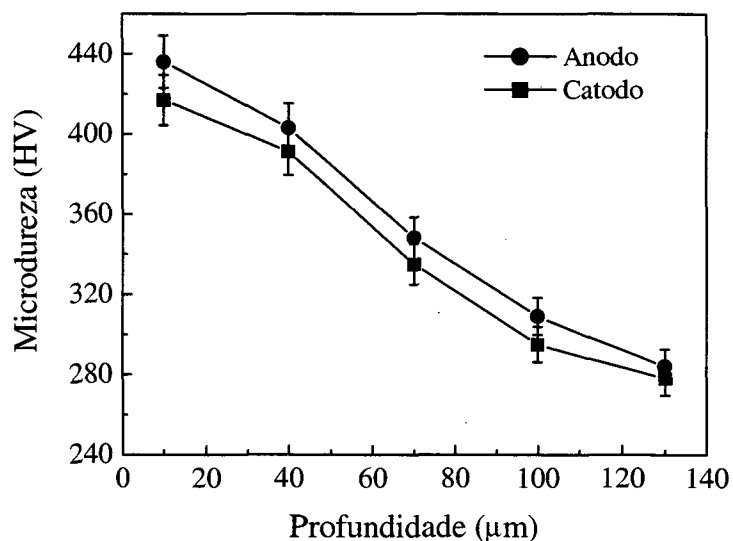


Figura 56 - Perfil de microdureza de amostras compactadas a 600MPa, armazenadas em óleo com tratamento de limpeza e nitretação por plasma na configuração anodo e catodo na geometria confinada.

Os resultados mostram que os perfis de microdureza são similares, confirmando os resultados das micrografias óticas e de difratometria de raios-X.

Foi evidenciado que o processo de remoção de óleo de amostras sinterizadas, usando a tecnologia de plasma, oferece uma grande vantagem em relação a processos convencionais; em particular, relativamente ao tempo de processamento, geralmente bastante demorado, além de poluentes no ciclo convencional, em razão da necessidade dos banhos, geralmente 6 horas, utilizando hexano com ultra-som.

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho mostrou a viabilidade do uso da tecnologia do plasma para a extração de ligante ou lubrificante em amostras produzidas por metalurgia do pó.

Com o estudo da caracterização da descarga elétrica, foram definidos os valores dos parâmetros elétricos da descarga (pressão, tensão de pico, tempo ligado da descarga - ton) adequados para obter a temperatura desejada, bem como ajustar a taxa de aquecimento.

As espécies reativas (CH_x , H_δ , H_2^*), geradas no plasma, foram identificadas usando a técnica de espectroscopia de emissão ótica. A produção destas espécies foi relacionada com a degradação do polipropileno. Foi observado que para temperaturas entre 350 e 380 °C, quando o polipropileno foi totalmente degradado em descarga de hidrogênio, a banda do CH não é mais detectada.

No estudo da remoção do polipropileno de amostras injetadas, submetidas ao efeito da descarga em diferentes configurações dos eletrodos, dois efeitos importantes devem ser ressaltados:

- O efeito do bombardeamento eletrônico.

À medida que a intensidade do bombardeamento eletrônico da superfície da amostra decresce (anodo → potencial flutuante → grade → anteparo), a quantidade de polipropileno removido também decresce. Esta observação mostra claramente a importância dos elétrons na dissociação da cadeia dos hidrocarbonetos. Como os elétrons têm pequena massa e alta energia cinética, durante a interação com o polipropileno ocorre preferencialmente uma colisão inelástica e, portanto, a dissociação.

- A importância do hidrogênio atômico.

Em todas as geometrias estudadas houve uma diminuição significativa da remoção de polipropileno na descarga de argônio quando comparada com o hidrogênio. Portanto, pode-se concluir que após a dissociação do hidrocarboneto, a ausência de hidrogênio atômico não permite de forma eficiente a formação de um composto volátil, retirado pela bomba de vácuo. Usando a descarga de argônio, em configuração com grade e anteparo (sem bombardeamento eletrônico na amostra), foi observado o depósito de fuligem e hidrocarbonetos nos eletrodos e nas paredes do reator.

Na descarga de hidrogênio, em nenhuma das configurações a deposição de resíduos foi observada. Podemos concluir, portanto que nas condições experimentais apresentadas neste trabalho, usando o hidrogênio um processamento isento de resíduos foi obtido. Em um processo industrial a fim de obter uma remoção de ligante isenta de deposição de resíduos será necessário, então, tanto otimizar a produção de elétrons interagindo com o ligante como a oferta de hidrogênio atômico reativo.

No equipamento utilizado neste trabalho, um ciclo conveniente de extração de polipropileno, na configuração anodo-catodo confinada, foi definido:

- Descarga elétrica de hidrogênio;
- Fluxo de gás de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm);
- Pressão de 400 Pa (3 Torr);
- Taxa de aquecimento de 20 °C/min;
- Tempo de 10 minutos no patamar de 400 °C.

Foi também demonstrado que o término do processo de degradação do polipropileno nas amostras injetadas é relacionado com a evolução dos parâmetros da descarga: tensão e corrente média.

A extração da parafina em amostras injetadas contendo 54% de ligante em volume foi total, quando a descarga foi gerada em atmosfera de hidrogênio, com fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm), na pressão de 400 Pa (3 Torr) mantendo a temperatura em 400 °C, durante 120 minutos. A taxa de aquecimento conveniente foi de 10 °C/min. Neste caso, tanto o bombardeamento eletrônico da superfície da amostra como a alta reatividade dos átomos de hidrogênio produzidos na descarga luminescente resultaram em uma extração eficiente. Desta forma, foi possível proceder a extração da parafina de amostras injetadas usando a mesma geometria dos eletrodos quando da remoção do polipropileno. Portanto, a descarga elétrica pode substituir a etapa química de extração da parafina.

O ciclo de remoção de ligante multicomponente (parafina + polipropileno) de amostras injetadas, foi definido a partir dos resultados da remoção dos ligantes estudadas separadamente. A descarga foi gerada em atmosfera de hidrogênio na pressão de 400 Pa (3 Torr), em fluxo de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm), na configuração anodo-catodo confinada. Para evitar o amolecimento do polímero base, o polipropileno, antes da criação de canais de difusão decorrentes da degradação da parafina, a taxa de aquecimento de 5 °C/min foi adotada até alcançar a temperatura de 150 °C, que foi mantida durante 30 minutos. A seguir, a temperatura foi elevada até 400 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sendo que a extração completa do ligante multicomponente foi obtida após 30 minutos nesse patamar. Foi mostrado também, que a extração de ligantes multicomponente e a sinterização podem ser processadas no mesmo equipamento e em um ciclo térmico único.

A aplicação da tecnologia do plasma em outros processos de gravura também foi estudada. Os resultados mostraram que a extração do estearato de zinco foi realizada com sucesso quando a amostra foi colocada no anodo de uma descarga luminescente de

CONCLUSÕES

hidrogênio. Usando um fluxo gasoso de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (200 sccm), na pressão de 400 Pa (3 Torr), durante 30 minutos, 97% do lubrificante é removido.

Da mesma forma, foi mostrado que a tecnologia de plasma pode ser aplicada na limpeza, especificamente na remoção de óleo, em superfície de componentes sinterizados. A limpeza prévia é necessária para a realização de tratamentos superficiais. Esta técnica foi usada para processar a nitretação por plasma de amostras sinterizadas, no mesmo reator e ciclo térmico.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ZAPATA, W. C., *Metalurgia – ABM*, v. 43, n. 361, p. 880-890, 1987.
- [2] THUMMELER, F., and Oberacker, R., *Introduction to Powder Metallurgy*. London: Institute of Materials Carlton House Terrace London, 1993.
- [3] HAYNES, R., Development of sintered alloy steels. *Powder Metallurgy*, v.32, n. 2, p.140-146, 1989.
- [4] GERMAN, R. M. and Rabin, B. H., Enhanced sintering through second phase additions. *Powder Metallurgy*, v. 28, n. 1, p. 7-12, 1985.
- [5] GERMAN, R. M. and D'angelo, K.A., Enhanced sintering treatments for ferrous powder. *International Metals Reviews*, v. 29, n. 4, p. 249-272, 1984.
- [6] SYANG, K. and Lin, K. H., Lubricant removal in metal powder compacts. *Research and Development*, v. 28, n. 4, p.353-360, 1992.
- [7] GERMAN, R. M., et al., A comparative evaluation of lubricants for ferrous structural alloys. *Progress in Powder Metallurgy*, v. 42, p. 252-258, 1986.
- [8] GERMAN, R. M., and Bose A., Injection molding of metals and ceramics. *Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ.*, 1997.
- [9] GERMAN, R. M., Theory of thermal debinding. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 23, n. 4, p. 237-245, 1997.
- [10] GERMAN, R. M. and Hens, K. F., Key issues in powder injection molding. *Ceramic Bulletin*, v. 70, n. 8, p. 1294-1302, 1991.
- [11] IKEGAMI, R. A. and Purqueiro, B. M., The low pressure injection moulding of stainless powder. *Advance Powder Technology*, v. 189/191, p. 467-472, 2001.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [12] ANGERMANN, H.-H. and Biest, O. V., Binder removal in powder injection molding. *Reviews in Particulate Materials*, v. 3, p. 35-70, 1995.
- [13] CAMARGO, A., Rodrigues, D. and Tschiptschin A. P., Debinding kinetics of injection molding samples the effects of the binder melt index flow. *Advance Powder Technology*, v. 189-191, p. 604-609, 2001.
- [14] MILKE, E. C., Schaeffer, L., Souza, J.P., Use of supercritical extraction debinding to obtain sintered strontium ferrite magnets by powder injection moulding. *Advance Powder Technology*, v. 189-191, p. 636-642, 2001.
- [15] HWANG, K. S. and Hsieh, Y. M., Comparative study of pore structure evolution during solvent and thermal debinding of powder injection molded parts. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27A, p. 245-253, 1996.
- [16] FINN, C. W., Vacuum binder removal and collection. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 27, n. 2, p. 127-132, 1991.
- [17] HU, S. C. and Hwang, K. S., Dilatometric analysis of the thermal debinding of injection moulded iron compacts. *Powder Metallurgy*, v. 43, n. 3, p. 239-244, 2000.
- [18] LIN, S. T. and German, R. M., Extraction debinding of injection molded parts by condensed solvent. *Powder Injection Molding*, v. 21, n. 5, 19-24, 1989.
- [19] LIN, H.-K. and Hwang, K. -S., In situ dimensional changes of powder injection-molded compacts during solvent debinding. *Acta Mater.*, v. 46, n. 12, p. 4303-4309, 1998.
- [20] CHARTIEN, T., et al., Extraction of binder with supercritical carbon dioxide. *Key Engineering Materials*, v. 132/136, p. 4-7, 1997.
- [21] WHITTAKER, D., Process economics and technological advances in P/M automotive parts. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 34, n. 4, p. 53-62, 1998.

- [22] CHRISTIAN, K. D. and German, R. M., Relation between pore structure and fatigue behavior in sintered iron-copper-carbon. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 31, n. 1, p. 51-61, 1995.
- [23] GERMAN, R. M., *Powder Metallurgy of Iron and Steel*, John Wiley & Inc, 1998.
- [24] HWANG, K. S. and Hsieh, Y. M., Comparative study of pore structure evolution during solvent and thermal debinding of powder injection molded parts. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27A, p. 245-253, 1996.
- [25] HWANG, K. S., Lin, H. K., Lee, S. C., Thermal, solvent, and vacuum debinding mechanisms of PIM compacts. *Materials and Manufacturing Processes*, v. 12, n. 4, p. 593-608, 1997.
- [26] MOLLER, J. C. and Lee, D., Constitutive behavior of a powder/binders system: molding and thermal debinding. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 30, n. 1, p. 103-114, 1994.
- [27] ANGERMANN, H.-H. and Biest, V. D., Removal of low molecular weight components in thermal debinding of MIM compacts. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 30, n. 4, p. 445-451, 1994.
- [28] SHAOJUAN, L., et al., Thermal debinding mechanism of metal injection molding compacts in vacuum. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v.9, n. 2, 1999.
- [29] JINGLIAN, F., et al., Low temperature thermal debinding behavior of wax-based multi-component binder for tungsten heavy alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v.9, n. 1, 1999.
- [30] HRDINA, K. E., et al., Defect formation during binder removal in ethylene vinyl acetate filled system, *Journal of Materials Science*, v. 34, p. 3281-3290, 1999.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [31] MAXIMENKO, A. L. and Biest, O. V., Finite element modeling of binder removal from ceramic moldings. *Key Engineering Materials*, v. 132/136, p. 686-689, 1997.
- [32] ANGERMANN, H.-H. and Biest, V. D., Low temperature debinding kinetics of two-component model system. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 29, n. 3, p. 239-250, 1993.
- [33] MARTINS, S. T., Extração via plasma de ligantes de peças metálicas moldadas por injeção. *Dissertação de Mestrado*. PGMAT, UFSC, Florianópolis - SC - Brasil, agosto de 1999.
- [34] HWANG, K. S. and Tsou, T. H., Thermal debinding of powder injection molded parts: observations and mechanisms. *Metallurgical Transactions A*, v. 23A, p. 2775-2782, 1992.
- [35] GRAVES, D.B., Plasma processing, *IEEE Transactions On Plasma Science*, v. 22, n. 1, p. 31-42, 1994.
- [36] HIRVONEN, J. P. E., et al., A barometer of plasma and ion assisted methods of surface modification. *Surface and Coatings Technology*, n. 84, p. 600-604, 1996.
- [37] OSKAM, H. J., Plasma processing of materials. Edited Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA, 246p.
- [38] BELL, T., SUN, Y., SUHADI, A., Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising. *Vacuum*, v. 59, n. 1, p. 14-23, 2000.
- [39] BELL, T., Surface treatment and coating of PM components. *Powder Metallurgy*, v. 34, n. 4, p. 253-258, 1991.
- [40] SOBRAL, A. V. C., et al., Evaluation of corrosion resistance of sintered Fe -1,5 %Si with different degrees of homogeneity. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, v. 3, n. 11, p. 3-11, 1995.

- [41] BORBA E.C., et al., Plasma Nitriding and Nitrocarburising Sintered Materials. *Materials Science Forum*, v. 299/300, p. 321-329, 1999.
- [42] BELL, T., Kinali, M., Munstermann, G., Physical metallurgy aspects of the austenitic nitrocarburizing process. *Heat Treat. of Metals*, v. 14, n.2, p. 47-51, 1987.
- [43] MALISKA, A.M., et al., The influence of plasma nitrocarburizing treatment on the surface porosity sealing of pure sintered iron. *Surface and Coatings Technology*, v. 28, n. 1, p. 7-12, 1999.
- [44] GRÜN, R., Combination of different plasma assisted processes with pulsed d.c.: cleaning, nitriding and hardcoatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 74/75, p. 598-603, 1995.
- [45] FEWELL, M. P., et al., Nitriding at low temperature. *Surface and Coating Technology*, v. 131, p. 284-290, 2000.
- [46] REMBGES, W., and Ooppel, W., Process control of plasma nitriding and plasma nitrocarburizing in industry. *Surface Coating Technology*, v. 59, n1/3, p. 129-134, 1993. *Metal Powder Report*, p. 765, 1988.
- [47] REMBGES, W., Fundamentals, applications and economical considerations of plasma nitriding. *Proceeding of an International Conference on Ion Nitriding*, Cleveland, Ohio, USA, p. 15-17, Sppt. 1986, Edited by T. Spalvis, ASM International, p. 189-198, 1987.
- [48] REMBGES, W. and Lühr, J., Plasma (ion) carburizing applications and experience. *Proceedings of ASM'S 2nd International Conference on Ion Nitriding/Carburizing*, Cincinnati, p. 235-244, 1990.
- [49] MELETIS, E., Intensified plasma-assisted processing: science and engineering. *Surface and Coating Technology*, v. 149, p. 95-113, 2002.

- [50] MUSSIL, J., Vlcek, J., Ruzicka, M., Recent progress in plasma nitriding. *Vaccum-Surface Engineering, Surface Instrumentation & Vacuum Technology*, v. 59, p. 940-951, 2000.
- [51] BENDA, M., Vlcek J., Mussil, J., Anodic plasma nitriding with a molybdenum cathode. *Vaccum*, v. 46, n. 1, p. 43-47, 1995.
- [52] CHRISTIAN, K. D. and German, R. M., Relation between pore structure and fatigue behavior in sintered iron-copper-carbon. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 31, n. 1, p. 51-61, 1995.
- [53] UPADHYAYA, A., Sarathy, D., Wagner, G., Advances in sintering of hard metals. *Materials and Design*, v. 22, p. 499-506, 2001.
- [54] NARASIMHAN, K. S., Sintering of powder mixtures and the growth of ferrous powder metallurgy, v. 67, p. 56-65, 2001.
- [55] LENEL, F. V., Principles and applications. *Powder Metallurgy*, New York, USA, Metal Powder Industries Federations, 588 p., 1980.
- [56] MUZART, J. L. R., et al., Plasma Sintering of AISI 136L stainless steel: the influence of the processing cycle on the sample density. *Proceeding of Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, part 3, p. 77-84, MPIF, 1997.
- [57] BATISTA, V. J., et al., Sintering iron using an abnormal glow discharge. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 34, n. 8, p. 55-62, 1998.
- [58] BATISTA, et al., Plasma Sintering: a novel process for sintering metallic components. *Materials Science Forum*, Ed. Trans. Tech. Publications, 299-3, p. 249-253, 1999.
- [59] LAWALL, I. T., Estudo do processo de sinterização de compactados de ferro em descarga elétrica na configuração anodo-catodo confinado. *Tese de Doutorado*. CPGEM, UFSC, Florianópolis - SC - Brasil, fevereiro de 2002.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [60] ENGEL, V., Ionized Gases. 2nd ed., New York, USA, American Institute of Physics, 325p. 1965.
- [61] BRUNATTO, S. F., Estudo e desenvolvimento do processo de sinterização de compactados de ferro com enriquecimento superficial simultâneo de elementos de liga em descarga elétrica de cátodo oco. *Tese de Doutorado*. CPGEM, UFSC, Florianópolis - SC - Brasil, março de 2000.
- [62] BRUNATTO, S. F., et al., Sintering iron using a hollow cathode discharge with external Ti cathode. *Proceedings of Third International Conference on Powder Technology*, Florianópolis – SC, p. 488 - 493, 2001.
- [63] BATISTA, V. J., Sinterização de materiais metálicos por plasma. *Tese de Doutorado*. CPGEM, UFSC, Florianópolis - SC - Brasil, 1998.
- [64] TORSIC, M. M., Tersic, I., Gligorijevic, R., Plasma nitriding of powder metal steel. *Vacuum*, v. 40, n. 1, p. 131-135, 1990.
- [65] BELKIND, A. H., et al., Plasma cleaning of metals: lubricant oil removal. *Metal Finishing*, p. 19-22, 1996.
- [66] BOCCHINI, G. F., Influences of porosity on the characteristics of sintered materials. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 22, n. 3, p. 185-187, 1986.
- [67] HOMBECK, F., BELL, T., *Surface Engineering*, v. 7, n. 1, p. 45-52, 1991.
- [68] STROHMEIER, B. R., The effects of O₂ plasma treatments on the surface-composition and wettability of cold-rolled aluminium foil. *Journal of Vacuum Science Technology*, v.7, p. 3238-3245, 1989.
- [69] BELKIND, A., et al., *39th Annual Technical Conference Proceedings*, April 2-7, 1995, Chicago, Society of Vacuum Coaters, Albuquerque, p. 432, 1995.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [70] BELKIND, A., et al., Oil removal from metals by linear multi-orifice hollow cathode. *Surface and Coatings Technology*, v. 76/77, p. 738-743, 1995.
- [71] BARAVIAN, et.al., Oil removal from iron surfaces by atmospheric-pressure barrier discharges. *Surface and Coatings Technology*, v. 115, p. 66-69, 1999.
- [72] WATANABE, S., Plasma cleaning by use of hollow-cathode discharge in CHF₃-SiO₂ dry-etching system, Jpn., J. Appli. Phys., v. 31, p. 1491-1498, 1992.
- [73] FESSMANN, J., Grünwald, H., Plasma treatment for cleaning of metal parts. *Surface and Coatings Technology*, v. 59, p. 290-296, 1993.
- [74] OHL, A., et al., Investigation of plasma surface cleaning in planar low-pressure microwave discharges. *Surface and Coatings Technology*, v. 74/75, p. 59-62, 1995.
- [75] KORZEC, D. and Engemann, J., Large area lubricant removal by use of capacitive coupled RF and slot antenna microwave plasma source. *Surface and Coatings Technology*, v. 89, p. 165-176, 1997.
- [76] PETASCH, W. et al., Low-pressure plasma cleaning: a process for precision cleaning applications. *Surface and Coatings Technology*, v. 97, p. 176-181, 1997.
- [77] ONDA, N., et al., Hydrogen plasma cleaning a novel process for IC-Packaging. Semiconductor Tap Resource, FI-9496, Balzers, 2000.
- [78] KORNER, N. et al., Hydrogen plasma chemical cleaning of metallic substrates and silicon wafers. *Surface and Coatings Technology*, v. 76/77, p. 731-737, 1995.
- [79] FOZZA, A. C., et al., Oxidation and ablation of polymers by vacuum-UV radiation from low-pressure plasmas. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 1331, p. 205-210, 1997.
- [80] FALKENSTEIN, Z., Hakovirta, M., Nastasi, M., Oxide removal from copper by using argon and fluorocarbon plasma treatment. *Thin Solid Films*, v. 381, p. 84-87, 2001.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [81] TADA, S., et al., Experiment on removing hydrocarbon by using RF oxygen or hydrogen plasma. *Vacuum*, v. 53, p. 321-324, 1999.
- [82] MOZETIC, M., Discharge cleaning with hydrogen plasma. *Vacuum*, v. 61, p. 367-371, 2001.
- [83] GRAAF, M. J., et al., Cleaning of iron archaeological artefacts by cascaded arc plasma treatment. *Surface and Coatings Technology*, v. 74/75, p. 351-354, 1995.
- [84] KEGEL, B. and Schmidt H., Low-pressure plasma cleaning of metallic surfaces on industrial scale. *Surface and Coatings Technology*, v. 112, p. 63-66, 1999.
- [85] HORIUCHI, K., A fundamental study of plasma cleaning. *Record of Electrical and Communication Engineering*, v. 66, n. 1, p. 133-134, 1998.
- [86] TAKEDA, K. and Takeuchi, S., Effects of pressure on the cleaning action of cathode spot in low vacuum. *Thin Solid Films*, v. 407, p. 163-168, 2002.
- [87] HOZBOR, M. A. and Greene, A. C., Plasma cleaning and drying: alternatives to conventional technologies. Presented at Precision cleaning, Proceedings, p. 138-147, 1994.
- [88] ZALUZEC, N. J., Simultaneous specimen and stage cleaning device for analytical electron microscope. United States Patent, number. 5.510.624, apr. 23, 1996.
- [89] WALTERS, C. T., et al., Advanced technology cleaning methods for high-precision cleaning of guidance system components. Report, contract n. F04606-89-D-0034/DO Q807, september, 1993.
- [90] ISABELL, T. C., et al., Plasma cleaning and its applications for electron microscopy. *Microscopy and Microanalysis*, v. 5, n. 2, p. 126-135, 1999.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [91] HANSEN, R. H. and Schonhorn, H., A new technique for preparing low surface energy polymers for adhesive bonding. *J. Polym. Sci. Pol. Lett.*, v. 4, n. 2, p. 203-207, 1966.
- [92] SCHONHORN, H. and Hansen, R. H., Surface treatment of polymers of adhesive bonding. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 11, N.8, p. 1461-1466, 1967.
- [93] HUDIS, M., Surface crosslinking of polyethylene using a hydrogen glow-discharge. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 16, N.9, p. 2397-2401, 1972.
- [94] AREFI-KHONSARI, F., Kurdi J., Tatoulian, M., et al., On plasma processing of polymers and the stability of the surface properties for enhanced adhesion to metals. *Surface and Coatings Technology*, v. 142, p. 437-448, 2001.
- [95] GRANT, J. L., Dunn, D. S., McClure, D. J., Argon and Oxygen sputter etching of polystyrene, polypropylene, and poly(ethylene-terephthalate) thin films. *J. Vac. Sci. Technol.*, v. A6, p. 2213-2220, 1988.
- [96] NOWAK, S., et al., Surface analysis and adhesion of polypropylene after low-pressure plasma treatment. *Surface and Interface Analysis*, v. 16, p. 418-423., 1990.
- [97] MEICHSNER, J., et al., Fundamental investigations in plasma modification of polymers. *Surface and Coatings Technology*, v. 74/75, p. 227-231, 1995.
- [98] SHAHICZADEH, A., et al., A physicochemical study of oxygen plasma-modified polypropylene. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 105, p. 277-289, 1995.
- [99] GRAFF, W., et al., Polymer removal. *Solid Stages Technology*, v. 44, n. 12, p. 37-42, 2001.
- [100] FAVIA, P., et al., Process control for plasma processing of polymers. *Surface and Coatings Technology*, v. 142/144, p. 1-6, 2001.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [101] WILKEN, R., Holländer, A., Behnisch, J., Surface radical analysis on plasma-treated polymers. *Surface and Coatings Technology*, v. 116/119, p. 991-995, 1999.
- [102] KRÖPKE, S., Akishev, Y. S., Holländer, A., Atmospheric pressure DC glow discharge for polymers surface treatment. *Surface and Coatings Technology*, v. 142/144, p. 512-516, 2001.
- [103] SAPIEHA, J.E. K., et al., Surface enhancement of polymers by low pressure plasma treatments. *ANTEC*, p. 2862-2866, 1995.
- [104] BREWIS, R. H., Dahm, R. H., Mathieson, I., A new general method of pretreating polymers, *Journal of Materials Science Letters*, v 16, p. 93-95, 1997.
- [105] RICARD, A. and Monna, V., Reatives molecular plasmas. 25th ICPIG. International Conference on Phenomena in Ionized Gases., v. 4, p. 13-14, 2001.
- [106] CHAPMAN, B., Glow Discharge Processes, *John Wiley & Sons*, 1980.
- [107] KAUFMANN, H., Industrial applications of plasma and ion surface engineering. *Surface and Coatings Technology*, v. 74/75, p. 23-28, 1995.
- [108] RISTOW, W. Jr., Lupathec- Caxias do Sul. *Relatório interno*, 2000.
- [109] SANTOS, M. A., et al., Plasma dewaxing sintering of compacted unalloyed iron, *Proceedings of Third International Conference on Powder Technology*, Florianópolis - SC, p. 396 - 401, 2001.
- [110] SANTOS, M. A., et al., Spectroscopic analysis of polypropylene using an H₂ glow discharge. 15th *International Symposium on Plasma Chemistry*, v.6, p. 2473-2477, 2001.
- [111] TIBBETTS, G. G., Role of nitrogen atoms in ion-nitriding, *J. Appl. Phys.*, v. 45, n. 11, p. 5072-5073, 1974.

7. ANEXO

Trabalhos científicos publicados e apresentados em congresso durante a realização deste estudo

SANTOS, M. A., Neivock, M. P., Muzart, J. L. R., Retirada de ligantes e sinterização por plasma de peças injetadas. *CBECIMAT 2002, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais* - Natal, Anais, CD-ROM, COD. 307-172.

SANTOS, M. A., Neivock, M. P., Maliska, A. M., Muzart, J. L. R., Remoção por plasma de polipropileno em peças metálicas injetadas. *SULMAT 2002, Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul* - Joinville, Anais CD-ROM, pg. 586-594.

SANTOS, M. A., Neivock, M. P., Maliska, A. M., Muzart, J. L. R., Extração de parafina e sinterização em peças metálicas injetadas via plasma. *CONEM 2002, II Congresso Nacional de Engenharia Mecânica* - João Pessoa, Anais, CD-ROM, COD. Pb 063, pg. 1-10.

SANTOS, M. A., Silva, H., Muzart, J. L. R., Maliska, A. M. Oil removal from sintered iron using plasma DC discharge. *Third International Latin American Conference on Powder Technology 2001*. Florianópolis. Proceedings, 2001. p.561 - 566.

SANTOS, M., Muzart, J. L. R., Maliska, A. M., Plasma dewaxing and sintering of compacted unalloyed iron. *Third International Latin American Conference on Powder Technology 2001*, Florianópolis. Proceedings, 2001, p. 396 - 401.

SANTOS, M. A., Muzart, J. L. R., Souza, A. R., Ricard, A., Maliska, A. M., Spectroscopic analysis of polypropylene using an H₂ glow discharge. *15th International Symposium on Plasma Chemistry*, 2001, Orleans. Proceedings, 2001, v.6, p. 2473 – 2477.

SANTOS, M. A., Silva, H., Muzart, J. L. R., Souza, A. R., Maliska, A. M., Análise espectroscópica da degradação do polipropileno usando descarga luminescente de H₂. *SULMAT 2000*, Joinville. Anais CD-ROM, 2000, p. 901 - 909.

SANTOS, M. A., Perito, R., Muzart, J. L. R., Souza, A. R., Maliska, A.M. Extração de lubrificante por plasma em amostras de ferro puro obtidas por MP. *CBECIMAT, 2000*, Aguas de Lindoia. Anais, 2000, p. 51601 - 51608

SANTOS, M. A., Silva, H., Muzart, J. L. R., Souza, A. R., Maliska, A. M. Remoção por plasma da parafina em peças metálicas injetadas. *COCIM-CONAE 2000*, Valparaiso. Anais, 2000, p.594 - 601.

SANTOS, M. A., Muzart, J. L. R., Souza, A. R., Maliska, A. M., Retirada de óleo de amostras sinterizadas usando plasma. *CONEM, 2000*, Natal. Anais CD-ROM, COD. 9262, 2000, p. 4153 - 4160.

Trabalhos científicos aceitos em revista e a serem publicados em 2003

SANTOS, M.A., Silva, H. R. T., Muzart, J. L. R, Oil removal and nitriding of sintered parts using a dc discharge. *Surface and Coatings Technology*. Submetido em dezembro 2002.

SANTOS, M.A., Silva, H. R. T., Neivock, M. P., Muzart, J. L. R., Nitretação por plasma na configuração anodo-catodo confinada de amostras de ferro puro sinterizadas. Submetido e aceito na revista *Brasileira de Aplicação de Vácuo*.

SANTOS, M.A., Neivock, M.P, Klein, A. N., Muzart, J. L. R., Plasma debinding and pre-sintering of injected parts. *Materials Research* . Submetido em novembro 2002:

SANTOS, M. A., Silva, H., Maliska, A. M., Muzart, J. L. R., Oil removal from sintered iron using plasma DC discharge. *Materials Science Fórum*. Submetido em dezembro 2001.

SANTOS, M. A., Maliska, A. M., Muzart, J. L. R., Plasma dewaxing and sintering of compacted unalloyed iron. *Materials Science Fórum*. Submetido em dezembro 2001.