



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

**EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DE FERRO PURO E LIGAS
FERROSAS SINTERIZADAS POR PLASMA**

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

JORGE MAGNER LOURENÇO

ORIENTADOR: Prof^ª. Dra. Ana Maria Maliska

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Joel Louis Rene Muzart

FLORIANÓPOLIS, FEVEREIRO DE 2004.

EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DE FERRO PURO E LIGAS FERROSAS SINTERIZADAS POR PLASMA

JORGE MAGNER LOURENÇO

ESTA TESE FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
DOCTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Prof. Ana Maria Maliska, Dr. Eng.
UFSC - Dpt^o. Eng. Mecânica
ORIENTADORA

Prof. Joel Louis René Muzart, Dr. Sc.
UFSC - Dpt^o. Eng. Mecânica
CO-ORIENTADOR

Prof. Alexandre Lago, Dr. Rer. Nat.
UFSC - Dpt^o. Eng. Mecânica
COORDENADOR DO PGMAT

BANCA EXAMINADORA

Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr. Ing.
UFSC - Dpt^o. Eng. Mecânica
PRESIDENTE

Prof. José de Anchieta Rodrigues, Dr. Ing.
UFSCar - Dpt^o. Eng. de Materiais
RELATOR

Prof. Francisco Ambrozio Filho, Dr. Eng.
USP - Inst. Pesq. Energéticas e Nucleares
MEMBRO

Prof. Pedro Amedeo N. Bernardini, Dr. Eng.
UFSC - Dpt^o. Eng. Mecânica
MEMBRO

Prof. Carlos V. Speller, Dr. d'État ès-Sc. Phys.
UFSC - Dpt^o. Eng. Mecânica
MEMBRO

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha
esposa, Angela Maria, e a minha filha,
Maria Eduarda, que comigo compartilharam
os bons e maus momentos.

“Maior que a tristeza de não ter vencido
é a vergonha de não ter lutado”.

Rui Barbosa – Jurista e Estadista brasileiro.

Agradecimentos

A Deus, razão suprema da minha existência.

A minha mãe (Maria Rodrigues) e meu pai (Joaquim Lourenço) pela formação educacional básica ao longo da minha vida.

Ao povo brasileiro que através dos seus impostos financiou, indiretamente, esta pesquisa.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica do Rio Grande do Norte pela nova postura política adotada na qualificação de seu corpo docente, garantindo as condições para realização desta pesquisa.

Ao CNPq pelo financiamento deste doutoramento.

A todos os professores, da Gerência Educacional de Tecnologia da Indústria, pela absorção da minha carga horária nestes últimos quatro anos.

A Universidade Federal de Santa Catarina, mais precisamente ao Departamento de Engenharia Mecânica.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFSC.

Aos meus orientadores Ana Maria Maliska e Joel Louis Renè Muzart pelas contribuições e discussões feitas ao longo desta pesquisa.

Ao bolsista IC Alan Bonetti pelo auxílio dado durante boa parte deste trabalho.

Ao professores Aloísio Nelmo Klein, Antônio Pereira Wendhausen e Ingerborg Kühn, que sempre estiveram disponíveis para discussões gerais.

Aos membros da banca, professores José de Anchieta Rodrigues (UFSCar), Francisco Ambrózio Filho (IPEN), Pedro A. N. Bernardini (UFSC), Carlos Viana Speller (UFSC) e Aloísio Nelmo Klein (UFSC), pelas valiosas contribuições feitas durante a revisão deste trabalho.

Ao Gerente de Produção da Steelinject (Lupatech S. A.), Sr. Waldir Ristow, pela ajuda nas análises de teor de carbono.

A Sr. Rogério, chefe de expediente do PGMAT.

Ao amigo Raimundo Nonato Callazans e família, pela hospitalidade durante meus primeiros dias em Florianópolis.

Aos companheiros e amigos de laboratório, Henrique Pavanati, Armando Sarmiento,

Antônio Cobos, Elvis Claudino, Rodrigo Perito, Roberto Marchiori, Carlos Collares, Eduardo Reimbrecht, Eije Harima, Luciano Giassi, Fabiano Wolf, Davi Fusão, Fábio José, Cynthia, Raul Brasil, Viviana Della, Marley, Alexandre, Vivian, Wilson, Patrícia e Mário.

Aos operadores do MEV e DRX, Rafael, Misleine, Priscila e Patrícia pela paciência durante a caracterização de minhas amostras.

A todos aqueles que fazem o PGMAT e LabMat.

A todos aqueles que participaram direta e indiretamente desta pesquisa e que não se encontram acima nomeados, sinceramente meu muito obrigado.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 OBJETIVOS DA PESQUISA | 3 |
| 1.1.1 <i>Objetivos principais</i> | 3 |
| 1.1.2 <i>Objetivos secundários</i> | 3 |
| 2. METALURGIA DO PÓ FERROSA: UMA INTRODUÇÃO..... | 5 |
| 2.1 ETAPAS DA METALURGIA DO PÓ POR COMPACTAÇÃO UNIDIRECIONAL..... | 8 |
| 2.1.1 <i>Obtenção dos pós de ferro, níquel e molibdênio</i> | 9 |
| 2.1.2 <i>Mistura dos pós</i> | 11 |
| 2.1.3 <i>Compactação dos pós</i> | 12 |
| 2.1.4 <i>Sinterização</i> | 13 |
| 2.1.4.1 <i>Definição</i> | 13 |
| 2.1.4.2 <i>Mecanismos de transporte de massa</i> | 15 |
| 2.1.4.3 <i>Mecanismos para acelerar a sinterização</i> | 18 |
| 2.1.4.4 <i>Modernas técnicas de sinterização</i> | 20 |
| 2.1.5 <i>Calibração e tratamento térmico</i> | 23 |
| 2.2 OS ELEMENTOS DE LIGAS NA MPF | 24 |
| 2.2.1 <i>O sistema Fe-Ni</i> | 25 |
| 2.2.2 <i>O sistema Fe-Mo</i> | 27 |
| 2.2.3 <i>Difusividade e pressão de vapor do ferro, níquel e molibdênio</i> | 28 |
| 3. PLASMAS POUCO IONIZADOS | 30 |
| 3.1 DESCARGAS ELÉTRICAS..... | 31 |
| 3.1.2 <i>Interação plasma/superfície do cátodo</i> | 33 |
| 3.1.3 <i>Distribuição de energia das espécies bombardeando o cátodo</i> | 35 |
| 3.1.4 <i>Distribuição de energia das espécies bombardeando o ânodo</i> | 42 |
| 3.1.5 <i>Lei de Biot-Sarvat</i> | 43 |
| 3.1.6 <i>Influência do campo magnético sobre o crescimento de grãos</i> | 45 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 51 |
| 4.1 MATERIAIS E REATOR DESINTERIZAÇÃO. | 51 |
| 4.1.1 <i>Caracterização da matéria prima</i> | 52 |
| 4.1.2 <i>Especificação do material dos eletrodos</i> | 52 |
| 4.1.3 <i>Sistemas para processamento de sinterização</i> | 52 |
| 4.1.3.1 <i>Reator de plasma</i> | 52 |
| 4.1.3.2 <i>Forno de aquecimento resistivo</i> | 54 |
| 4.2 PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS DE FERRO PURO | 55 |
| 4.2.1 <i>Produção das amostras de ferro puro</i> | 55 |
| 4.2.2 <i>Sinterização do ferro puro em forno de aquecimento resistivo</i> | 56 |
| 4.2.3 <i>Sinterização do ferro puro em reator de plasma</i> | 56 |
| 4.2.3.1 <i>Configuração cátodo</i> | 57 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 4.2.3.2 | Configuração ânodo-cátodo confinado | 59 |
| 4.2.3.3 | Configuração forno-plasma aberta | 61 |
| 4.2.4 | <i>Caracterização das amostras de ferro puro</i> | 63 |
| 4.2.4.1 | Propriedades físicas | 63 |
| 4.2.4.2 | Caracterização por microscopia eletrônica de varredura e microsonda | 63 |
| 4.2.4.3 | Caracterização por microscopia ótica | 64 |
| 4.2.4.4 | Caracterização por difratometria de raios-X | 65 |
| 4.3 | PROCESSAMENTO DAS LIGAS FERROSAS Fe-5,2%Ni E Fe-3,4%MO | 65 |
| 4.3.1 | <i>Produção dos componentes ferrosos Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo</i> | 66 |
| 4.3.2 | <i>Sinterização das ligas ferrosas em forno de aquecimento resistivo</i> | 66 |
| 4.3.3 | <i>Sinterização das ligas ferrosas em reator de plasma</i> | 66 |
| 4.3.3.1 | Configuração forno-plasma fechada | 67 |
| 4.3.4 | <i>Caracterização das amostras de Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo</i> | 69 |
| 4.3.4.1 | Caracterização por dilatometria | 69 |
| 4.3.4.2 | Caracterização do teor de carbono residual | 69 |
| 5. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 70 |
| 5.1 | CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA | 70 |
| 5.2 | CARACTERIZAÇÃO DA DESCARGA ELÉTRICA DE AR/H ₂ | 73 |
| 5.2.1 | <i>Variação da temperatura em função da pressão para diferentes tensões da fonte</i> | 73 |
| 5.2.2 | <i>influência do tempo ligado</i> | 77 |
| 5.2.3 | <i>Influência das configurações</i> | 80 |
| 5.3 | SINTERIZAÇÃO DO FERRO PURO: CARACTERIZAÇÃO DA POROSIDADE SUPERFICIAL | 81 |
| 5.3.1 | <i>Resultados comparativos da sinterização convencional e assistida por plasma</i> | 81 |
| 5.3.1.1 | <i>Variação da porosidade superficial em função da energia média dos íons</i> | 85 |
| 5.3.1.2 | <i>Variação da porosidade superficial em função do tempo de pulso ligado</i> | 89 |
| 5.3.2 | <i>Configuração ânodo-cátodo confinado</i> | 91 |
| 5.3.3 | <i>Configuração forno-plasma</i> | 98 |
| 5.4 | SINTERIZAÇÃO DO FERRO PURO: ESTUDO DO CRESCIMENTO DE GRÃOS | 102 |
| 5.4.1 | <i>Avaliação da energia das espécies durante a sinterização</i> | 102 |
| 5.4.2 | <i>Influência do campo magnético na sinterização por plasma</i> | 104 |
| 5.4.2.1 | <i>Discussões</i> | 106 |
| 5.5 | SINTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS BINÁRIOS: Fe-5,2%Ni E Fe-3,4%MO | 108 |
| 5.5.1 | <i>Evolução da superfície</i> | 108 |
| 5.5.2 | <i>Análise dilatométrica</i> | 120 |
| 5.5.3 | <i>Evolução microestrutural</i> | 125 |
| 5.5.3.1 | <i>Discussões</i> | 128 |
| 5.5.4 | <i>Análise de carbono residual</i> | 131 |
| 6. | CONCLUSÕES E SUGESTÕES | 133 |
| 6.1 | CONCLUSÕES | 133 |
| 6.2 | SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS | 135 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 137 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 - Distribuição do mercado mundial da indústria da MPF | 6 |
| Figura 2.2 - Distribuição de componentes por carro, via MP, na Europa (a) e no Japão (b). | 7 |
| Figura 2.3 - Etapas da MPF por compactação unidirecional..... | 8 |
| Figura 2.4 - Modelo de sinterização para duas partículas esféricas | 13 |
| Figura 2.5 - Os três estágios da sinterização: formação dos contatos (estágio inicial) (a); continuidade de matéria (estágio intermediário) (b); coalescimento e arredondamento de poros (estágio final) (c). | 14 |
| Figura 2.6 - Mecanismos de transporte individual de massa: (1) difusão superficial, (2) evaporação e recondensação, (3) difusão volumétrica e (4) difusão em contorno de grão. ... | 17 |
| Figura 2.7 - Endurecimento do ferro- α pela adição de elementos de liga..... | 25 |
| Figura 2.8 – Diagrama de fase binário Fe-Ni | 26 |
| Figura 2.9 – Diagrama de fase binário Fe-Mo..... | 28 |
| Figura 3.1 – Curva característica corrente-voltagem de uma descarga luminescente. | 32 |
| Figura 3.2 – Desenho esquemático de um pulso quadrado fornecido por uma fonte de tensão.... | 33 |
| Figura 3.3 – Interação das espécies ativas do plasma com a superfície do material em processamento (cátodo). | 34 |
| Figura 3.4 – Distribuição do potencial de uma descarga elétrica em regime anormal. | 36 |
| Figura 3.5 – Representação esquemática das interações básicas entre as espécies do plasma, na região luminescente e bainha catódica. | 37 |
| Figura 3.6 – Produto $p.d$ como função da voltagem aplicada ao cátodo para diferentes gases.... | 41 |
| Figura 3.7 – Curva de distribuição de potencial de uma descarga elétrica DC. | 42 |
| Figura 3.8 – Ilustração da lei de Biot-sarvat para cálculo de \mathbf{B} em um condutor retilíneo. | 44 |
| Figura 3.9 – Desenho esquemático de migração e reorientação de contorno de grão sob efeito simultâneo das forças motoras pressão magnética e pressão de capilaridade..... | 47 |
| Figura 3.10 – Migração de contorno de grão em bi-cristais de bismuto, variando posição do campo magnético aplicado..... | 48 |
| Figura 4.1 Aparato experimental utilizado no processamento de sinterização por plasma | 53 |
| Figura 4.2 Fotografia do sistema para processamento de sinterização em reator de plasma | 54 |
| Figura 4.3 Esquema dos experimentos realizados na configuração ânodo-cátodo confinado. | 57 |
| Figura 4.4 Esquema da configuração cátodo. | 58 |
| Figura 4.5 Fotografia da configuração cátodo montada no reator de plasma: à esquerda (configuração desligada) e à direita (configuração com plasma). | 59 |
| Figura 4.6 Esquema da configuração ânodo-cátodo confinado. | 60 |
| Figura 4.7 Fotografia da configuração ânodo-cátodo confinado, montada no reator de plasma: à esquerda (configuração desligada) e à direita (configuração com plasma). | 61 |
| Figura 4.8 Esquema da configuração forno-plasma aberta. | 62 |
| Figura 4.9 Fotografia da configuração forno-plasma montada, no reator de plasma: à esquerda (configuração desligada) e à direita (configuração com plasma). | 62 |
| Figura 4.10 Superfície lateral de uma amostra a verde. | 63 |
| Figura 4.11 Esquema da configuração forno-plasma fechada | 68 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.12 Fotografia da configuração forno-plasma fechada montada, no reator de plasma: à esquerda (configuração desligada) e à direita (configuração com plasma). | 68 |
| Figura 5.1 – Morfologia das partículas de ferro: (a) 200x e (b) 400x..... | 72 |
| Figura 5.2 – Morfologia das partículas de níquel: (a) 2000x e (b) 4000x..... | 73 |
| Figura 5.3 – Morfologia das partículas de molibdênio: (a) 2000x e (b) 4000x..... | 73 |
| Figura 5.4 – Variação da temperatura, para configuração cátodo, em função da pressão da mistura gasosa para diferentes voltagens de pico, mantendo tempo de pulso ligado em 50 μ s. | 74 |
| Figura 5.5 – Variação da temperatura, para configuração ânodo-cátodo confinado, em função da pressão da mistura gasosa para diferentes voltagens de pico, mantendo tempo de pulso ligado em 50 μ s. | 75 |
| Figura 5.6 – Variação da temperatura, para configuração forno plasma fechada, em função da pressão da mistura gasosa para diferentes voltagens de pico, mantendo tempo de pulso ligado em 50 μ s. | 76 |
| Figura 5.7 – Variação da temperatura, para configuração forno-plasma aberta, em função da pressão da mistura gasosa para diferentes voltagens de pico, mantendo tempo de pulso ligado em 50 μ s. | 77 |
| Figura 5.8 – Variação da temperatura, para configuração cátodo, em função do tempo de pulso ligado para diferentes pressões, mantendo a voltagem de pico em 400 V. | 78 |
| Figura 5.9 – Variação da temperatura, para configuração ânodo-cátodo confinado, em função do tempo de pulso ligado para diferentes pressões, mantendo a voltagem de pico em 400 V. ... | 79 |
| Figura 5.10 – Variação da temperatura, para configuração forno-plasma fechado, em função do tempo de pulso ligado para diferentes pressões, mantendo a voltagem de pico em 400 V. ... | 79 |
| Figura 5.11 – Variação da temperatura, para configurações cátodo, ânodo-cátodo confinado e forno-plasma, em função do tempo de pulso ligado, mantendo a voltagem em 400 V e pressão em 2000 Pa..... | 80 |
| Figura 5.12 – Micrografias da superfície da amostra a verde (a) e sinterizada em forno convencional a 1100°C (b). | 82 |
| Figura 5.13 - Micrografias da superfície da amostra a verde (a) e sinterizada por plasma na condição 1 a 1100°C (b). | 82 |
| Figura 5.14 - Micrografias da superfície da amostra a verde (a) e sinterizada por plasma na condição 2 a 1100°C (b). | 83 |
| Figura 5.15 – Variação da porosidade superficial em função da temperatura das amostras sinterizadas por plasma e em forno convencional. | 84 |
| Figura 5.16 – Variação do produto pxd em função da voltagem aplicada à descarga e da pressão necessária para manter a temperatura de sinterização em 1100°C, fixando t_{on} em 140 μ s. | 86 |
| Figura 5.17 – Variação da porosidade superficial das amostras sinterizadas a 1100°C em função da voltagem da descarga. | 87 |
| Figura 5.18 – Micrografia da superfície da amostra sinterizada a 900°C, fixando t_{on} em 140 μ s para diferentes voltagens do cátodo: 400 V (a), 500 V (b), 600 V (c) e 700 V (d). | 88 |
| Figura 5.19 – Análise química de um empacotamento de átomos na superfície da amostra da figura 5.18 (a). | 89 |
| Figura 5.20 – Variação da densidade de corrente durante a sinterização para temperatura de 1100°C, voltagem do cátodo de 700 V e t_{on} de 110 μ s..... | 90 |
| Figura 5.21 – Variação da porosidade superficial das amostras sinterizadas em função do tempo de pulso ligado | 91 |
| Figura 5.22 – Micrografias da superfície da amostra a verde (a) e sinterizada por plasma na condição 1 (b)..... | 92 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.23 – Micrografias da superfície da amostra a verde (a) e sinterizada por plasma na condição 2 (b)..... | 93 |
| Figura 5.24 - Variação da porosidade superficial em função da temperatura das amostras sinterizadas por plasma, usando a configuração ânodo-cátodo confinado e em forno convencional. | 94 |
| Figura 5.25 – Variação da porosidade superficial das amostras sinterizadas a 1100°C em função da voltagem da descarga. | 96 |
| Figura 5.26 – Variação da porosidade superficial das amostras sinterizadas em função do tempo de pulso ligado | 97 |
| Figura 5.27 – Variação da densidade de corrente durante a sinterização a temperatura de 1100°C, voltagem do cátodo de 700 V e t_{on} de 110 μ s. | 98 |
| Figura 5.28 – Micrografias da superfície da amostra a verde (a) e sinterizada por plasma na configuração forno-plasma para condição 1 (b). | 99 |
| Figura 5.29 – Micrografias da superfície da amostra a verde (a) e sinterizada por plasma na configuração forno-plasma para condição 2 (b). | 99 |
| Figura 5.30 - Variação da porosidade superficial em função da temperatura das amostras sinterizadas por plasma e em forno convencional. | 100 |
| Figura 5.31 - Variação da densidade de corrente durante a sinterização no forno-plasma para temperatura de 1100°C, voltagem do cátodo de 700 V e t_{on} de 110 μ s. | 101 |
| Figura 5.32 - Micrografias das amostras de ferro puro sinterizadas em forno de aquecimento resistivo (a); e em reator de plasma, utilizando as configurações cátodo (b), forno-plasma (c) e ânodo-cátodo confinado (d). | 103 |
| Figura 5.33 – Amostra de ferro puro sinterizada por plasma na fase-a, porém abaixo (a) e acima (b) da temperatura de Curie. | 105 |
| Figura 5.34 - Amostra sinterizada por plasma a 950°C com três interrupções para observação da superfície: 10 minutos (a); 20 minutos (b) e 30 minutos (c)..... | 106 |
| Figura 5.35 – Micrografias da superfície da amostra a verde (a), (c) e (e) e sinterizada em forno convencional (b), (d) e (f) para ferro puro, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo, respectivamente..... | 109 |
| Figura 5.36 – Micrografias da superfície das amostras a verde (a), (c) e (e) e sinterizadas na configuração cátodo (b), (d) e (f), respectivamente para ferro puro, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo..... | 110 |
| Figura 5.37 – Análise química da superfície das amostras de Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo sinterizadas em forno resistivo (a) e (b), respectivamente, e sinterizadas por plasma na configuração cátodo (c) e (d). | 113 |
| Figura 5.38 – Micrografias da superfície das amostras a verde (a), (c) e (e) e sinterizadas na configuração ânodo-cátodo confinado (b), (d) e (f), respectivamente para ferro puro, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo. | 114 |
| Figura 5.39 – Micrografias da superfície das amostras a verde (a), (c) e (e) e sinterizadas na configuração forno-plasma (b), (d) e (f), respectivamente para ferro puro, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo..... | 116 |
| Figura 5.40 – Superfícies das amostras de Fe-5,2%Ni, sinterizadas a 1150°C por 1 hora, nas configurações ânodo-cátodo confinado (a) e forno-plasma (b) | 119 |
| Figura 5.41 - Superfícies das amostras de Fe-3,4%Mo, sinterizadas a 1150°C por 1 hora, nas configurações ânodo-cátodo confinado (a) e forno-plasma (b) | 119 |
| Figura 5.42 – Curvas dilatométricas das amostras de ferro puro, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo sinterizadas a 1120°C por 2 horas. | 121 |
| Figura 5.43 - Micrografias da superfície da amostra de ferro puro a verde (a) e sinterizada por plasma na configuração ânodo-cátodo confinado a 1150°C, utilizando um cátodo de ferro (b)..... | 123 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5.44 - Micrografias da superfície da amostra de ferro puro a verde (a) e sinterizada por plasma na configuração ânodo-cátodo confinado a 1100°C, utilizando um cátodo de molibdênio (b)..... | 124 |
| Figura 5.45 – Microestrutura das amostras sinterizadas pelo processo convencional para Fe-5,2%Ni (a) e Fe-3,4%Mo (b). | 126 |
| Figura 5.46 – Microestrutura das amostras sinterizadas na configuração cátodo para Fe-5,2%Ni (a) e Fe-3,4%Mo (b)..... | 126 |
| Figura 5.47 – Microestrutura das amostras sinterizadas na configuração ânodo-cátodo confinado para Fe-5,2%Ni (a) e Fe-3,4%Mo (b). | 127 |
| Figura 5.48 – Microestrutura das amostras sinterizadas na configuração forno-plasma para Fe-5,2%Ni (a) e Fe-3,4%Mo (b). | 127 |
| Figura 5.49 – Esquema da sinterização ativada. Pós misturados e compactados (a); e Ni espalhado sobre as partículas de Fe.. | 129 |
| Figura 5.50 – Micrografia eletrônica da amostra Fe-3,4%Mo, sinterizada por plasma na configuração cátodo. | 130 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 2.1 - Mecanismos de transporte de massa durante o processo de sinterização]. | 16 |
| Tabela 2.2 - Coeficientes de difusão volumétrica e superficial para o ferro, níquel e molibdênio a 1120 e 1150°C. | 29 |
| Tabela 2.3 - Pressão de vapor para ferro, níquel e molibdênio | 29 |
| Tabela 5.1 – Especificação dos pós | 71 |
| Tabela 5.2 – Distribuição de tamanho de partículas | 71 |
| Tabela 5.3 – Condições de sinterização por plasma na configuração cátodo a 1100°C por 30 minutos. | 81 |
| Tabela 5.4 – Pressão da mistura gasosa da descarga luminescente para diferentes voltagens aplicadas ao cátodo para t_{on} fixo em 80 e 140 μ s. A amostra encontra-se no cátodo e a temperatura foi mantida em 1100°C. | 85 |
| Tabela 5.5 – Variação do produto pxd e do fator $V/(pxd)$ em função da voltagem para temperatura da amostra de 1100°C. | 87 |
| Tabela 5.6 – Variação da pressão, produto pxd e $V/(pxd)$ em função do t_{on} para voltagens do cátodo de 400 e 700 V. As amostras foram mantidas a 1100°C. | 89 |
| Tabela 5.7 – Condições de sinterização das amostras processadas na configuração ânodo-cátodo confinado, a 1100°C por 30 minutos. | 92 |
| Tabela 5.8 – pressão da mistura gasosa da descarga luminescente para diferentes voltagens aplicadas ao cátodo para t_{on} fixo em 80 e 140 μ s e temperatura de 1100°C. A amostra encontra-se no ânodo. | 95 |
| Tabela 5.9 – Condições de sinterização das amostras processadas na configuração forno-plasma, a 1100°C por 30 minutos. | 98 |
| Tabela 5.10 – Análises químicas das superfícies das amostras após sinterização nas configurações cátodo, ânodo-cátodo confinado, forno-plasma e forno resistivo. | 117 |
| Tabela 5.11 – Densidade (g/cm^3) das amostras de ferro puro após sinterização por plasma e forno resistivo a 1120°C. | 122 |
| Tabela 5.12 – Densidade (g/cm^3) das amostras de Fe-5,2%Ni após sinterização por plasma e forno resistivo a 1120°C. | 122 |
| Tabela 5.13 – Densidade (g/cm^3) das amostras de Fe-3,4%Mo após sinterização por plasma e forno resistivo a 1120°C. | 122 |
| Tabela 5.14 – Análise do teor de carbono das amostras de Ferro Puro, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo delubrificadas e sinterizadas. | 131 |

RESUMO

O Brasil detém uma significativa parcela do mercado dos componentes obtidos por metalurgia do pó, embora se verifique uma competitividade bem mais acentuada entre os Estados Unidos, Japão e alguns países da Europa. Desta maneira, torna-se importante à utilização de novos materiais assim como o desenvolvimento de novas técnicas de sinterização, minimizando perda de calor e fornecendo um aquecimento uniforme ao compactado.

Uma nova técnica para sinterizar materiais a partir do pó utilizando descarga elétrica DC pulsada, foi desenvolvida pelo LabMat da UFSC. Nesta técnica, o aquecimento do compactado ocorre através do bombardeamento de partículas iônicas e espécies químicas neutras rápidas - quando a peça é colocada diretamente no cátodo; por radiação térmica proveniente do cátodo e bombardeamento de elétrons e íons de baixa energia - quando a amostra é colocada no ânodo; e sem nenhum bombardeamento de íons, elétrons ou quaisquer outras espécies - quando a amostra é colocada no ânodo, porém protegida por um anteparo metálico.

Na primeira parte deste trabalho, são estudadas as influências dos íons, átomos neutros e elétrons sobre uma camada superficial nas amostras de ferro puro, através das medidas de porosidade superficial. A voltagem aplicada ao plasma foi variada de 400 a 700 V, para pressão da mistura gasosa variando de 400 a 2700 Pa para as três diferentes configurações de eletrodos. Nesta etapa, também foi estudado o efeito de crescimento de grãos nas amostras de ferro puro. Na segunda parte, verificou-se a influência das fases α e γ no processo de sinterização por plasma a 1120°C durante 1 hora sobre homogeneização superficial e volumétrica das ligas Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo. Foi, também, examinada a influência da descarga elétrica na densificação e crescimento de grãos dessas ligas.

A sinterização do ferro puro e das ligas ferrosas Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo, utilizando o plasma como fonte de calor, mostrou-se adequada para os objetivos da presente pesquisa. A porosidade superficial das amostras de ferro puro e ferro liga foi significativamente reduzida quando sinterizadas no cátodo. As amostras de ferro puro apresentaram crescimento de grãos em todas as configurações utilizadas. No entanto, este efeito não ocorreu com as amostras de ferro liga. A homogeneização e densificação do ferro puro e das ligas foram similares para todos os processos.

ABSTRACT

Brazil holds a significant portion of market of the components produced from powder metallurgy, although one can observe a stronger competition among The United States, Japan and some European countries. Thus, the use of new materials is as important as the development of new sintering methods that reduces heat loss and supplies a uniform heating to the compacted one.

A new technique to sinter material from powder using a pulsing electric discharge DC, has been developed by LabMat at UFSC. This idea consists in warming the compacted material up through the bombardment by ions and fast neutral species when the sample is placed directly on the cathode; by the thermal radiation that comes from the cathode and the bombardment by electron and ions with low energy when the sample is placed on the anode; with no bombardment by ions, electrons or any other species when the sample is placed on anode, though protected by a metallic shield.

In the first part of this work, the influences of ions, neutral atoms and electrons on the superficial layer of the unalloyed iron samples through superficial porosity measurements are study. The voltage applied on the plasma has been from 400 to 700 V and the pressure of gases mixture in different configurations ranged from 400 to 2700 Pa. In this phase, the grain growth effect on unalloyed iron samples was also studied. In the second part of this work, the influence of the phases “ α ” and/or “ γ ” on the plasma sintering process at 1120°C lasting 1 hour over superficial and bulk homogenization of the alloys Fe-5,2%Ni and Fe-3,4%Mo was studied. The study continued on the electrical discharge influence upon density and grain growth of these alloys.

The sintering process of unalloyed and alloyed iron using plasma as heat source has been efficient for all configurations studied. The superficial porosity of the unalloyed iron samples has been significantly reduced when sintered on the cathode. The samples of unalloyed iron have presented grain growth for all configurations, however, this effect was not observed on the alloyed iron. The homogenizaation and densification of unalloyed and alloyed iron were similar in all the process.

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A Metalurgia do Pó (MP) é uma técnica de obtenção de peças metálicas que ocupa uma parcela significativa no cenário mundial, principalmente na indústria automobilística. Esta crescente utilização da MP é resultado da alta produtividade, minimização dos custos de energia, redução de matéria-prima e um bom controle microestrutural. Em alguns casos, esta é a única técnica viável para processamento de um determinado componente. O Brasil já detém uma significativa parcela deste mercado, embora os maiores usuários continuem sendo os Estados Unidos, Europa e Japão.

A Metalurgia do Pó compreende basicamente quatro etapas: produção dos pós, mistura dos pós, compactação e sinterização. Esta última etapa é uma das mais importantes na consolidação do componente metálico, por se tratar de um processo complexo, principalmente pelas transformações que ocorrem no material. Na etapa de sinterização, na massa de pó ocorre ligação entre partículas por difusão de átomos no estado sólido, através da aplicação de uma fonte de calor, implementando a resistência mecânica do componente, além de densificação e recristalização do material processado.

Várias técnicas de sinterização foram desenvolvidas nas últimas décadas e, dentre elas, podem-se destacar as seguintes: *sinterização ativada - Spark Plasma Sintering (SPS) ou Plasma Activated Sintering (PAS)*; *sinterização utilizando descarga luminescente do tipo rádio-frequência ou microondas como fonte de calor*; e *recentemente, sinterização por plasma em descarga DC*.

A técnica *Spark Plasma Sintering* ou *Plasma Activated Sintering* é utilizada para sinterizar

componentes metálicos ou cerâmicos. As amostras são sinterizadas com alta taxa de densificação num espaço muito curto de tempo, da ordem de poucos minutos. Uma voltagem pulsada é aplicada fazendo com que os óxidos e impurezas sejam eliminados da superfície da amostra, ativando, desta forma, a sinterização. A elevada corrente deste processo ativa a formação de contatos entre partículas, devido ao calor transferido localmente pelo efeito Joule.

A sinterização utilizando o aquecimento por microondas ou rádio-frequência é utilizada pela indústria cerâmica, por oferecer um aquecimento uniforme na amostra colocada dentro da cavidade de micro-ondas. Desta forma, os empenamentos causados nos componentes sinterizados são significativamente minimizados.

A técnica de sinterização por plasma em descarga DC para processamento de componentes metálicos obtidos por MP vem se destacando por oferecer diferentes condições de sinterização. Além de poder realizar a sinterização propriamente dita, é possível introduzir elementos de liga simultaneamente ao processo. Isto é conseguido através do uso de um cátodo contendo o elemento desejado e um substrato colocado no ânodo da descarga elétrica, permitindo obter componentes com boas propriedades mecânicas na superfície e um núcleo dúctil. Desta forma, o desperdício de material para produzir estes efeitos seja o menor possível. Além da sinterização, descargas elétricas de hidrogênio e argônio, podem ser utilizadas em limpezas de peças, retirada de lubrificante (*delubing*) e remoção de ligante (*debinding*).

Estas descargas são também largamente usadas na indústria eletrônica através dos processos industriais de limpeza de superfície, deposição de filmes finos, processamentos de componentes microeletrônicos, gravura, etc.

Neste trabalho, a descarga DC foi usada para sinterizar amostras de ferro puro e ferro liga. Esta técnica de sinterização já vem sendo utilizada pelo Laboratório de Materiais (LabMat) da Universidade Federal de Santa Catarina nos últimos sete anos. Para melhor compreensão, esta pesquisa está dividida em três partes: 1) estudo da porosidade superficial de amostras de ferro puro sinterizadas por plasma nas configurações cátodo, ânodo-cátodo confinado e forno plasma. Nesta parte, foi avaliada a influência da energia dos íons sobre uma camada superficial de átomos de ferro através de medições de porosidade na superfície destas amostras; 2) a influência do campo magnético produzido pela corrente da descarga elétrica sobre o crescimento de grãos nas amostras de ferro puro. Para este estudo, foram utilizadas as configurações cátodo, ânodo-cátodo confinado e forno-plasma; 3) sinterização e análise do grau de homogeneização das ligas Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo nas configurações já citadas. Estas ligas foram utilizadas pela facilidade de redução de seus óxidos, baixo custo e, principalmente, pela importância tecnológica

que elas representam.

1.1 Objetivos da pesquisa

1.1.1 Objetivos principais

Este trabalho apresenta dois objetivos principais: estudar a influência da energia de bombardeamento dos íons produzidos pelo plasma sobre a porosidade superficial das amostras de ferro puro; e verificar o grau de homogeneização e crescimento de grãos - na presença das fases “ α ” e “ γ ” no processo de sinterização das ligas ferrosas Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo - utilizando as configurações de descarga elétrica cátodo, ânodo-cátodo confinado e forno-plasma.

1.1.2 Objetivos secundários

Para alcançar os objetivos principais deste trabalho, foi também necessário atingir os objetivos secundários que estão relacionados a seguir:

⇒ Determinar a influência dos íons e dos átomos neutros rápidos sobre a superfície e camada superficial da amostra, quando o compactado for sinterizado na configuração cátodo;

⇒ Determinar a influência das fases “ α ” e “ γ ”, presentes nas ligas Fe-3,4%Mo e Fe-5,2%Ni, respectivamente, em relação a homogeneização superficial e volumétrica;

⇒ Estabelecer uma relação da porosidade superficial, das amostras de ferro, com a energia de bombardeamento dos íons pela variação da voltagem de pico aplicada ao cátodo e tempo de pulso ligado;

⇒ Verificar quais parâmetros da descarga elétrica influenciam no tamanho de grão das amostras de ferro puro. Determinar se estes parâmetros também influenciam no crescimento de grãos das ligas Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo;

⇒ Determinar a condição mais favorável do plasma para a homogeneização das ligas metálicas Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo, obtida a partir do estudo preliminar com ferro puro;

⇒ Comparar os resultados de sinterização obtidos por plasma com os resultados de sinterização em forno convencional;

A seguir, serão apresentados os resultados deste trabalho seguindo a clássica divisão dos trabalhos técnicos-científicos: 1) uma breve introdução ao assunto estudado; 2) revisão da

literatura referente aos tópicos estudados, tratando-se da metalurgia do pó e das descargas elétricas; 3) uma descrição dos materiais e métodos utilizados, onde se trata de todo procedimento experimental para realização dos ensaios; 4) apresentação dos resultados com as discussões pertinentes; 5) descrição das conclusões seguidas da relação de sugestões para novos trabalhos; 6) finalmente a relação das referências bibliográficas relacionadas com o trabalho.

METALURGIA DO PÓ

2. METALURGIA DO PÓ FERROSA: uma introdução

Segundo German [1], o processamento de materiais a partir do pó é conhecido há milhares de anos. Historicamente, os primeiros produtos processados dessa maneira foram tijolos compactados e aquecidos com o objetivo de melhorar suas propriedades mecânicas. Pode-se citar como outros exemplos as bijuterias sinterizadas pelos incas a partir de metais nobres; o processamento de metais ou cerâmicos sinterizados pelos egípcios há 3000 anos a.C. e a Coluna Delli - localizada na Índia, pesando 6,5 toneladas de ferro, datando 300 anos d.C. Outro uso histórico de produtos sinterizados são as moedas produzidas a partir de pós metálicos de cobre, prata e chumbo, usadas no comércio antigo para comercializar os produtos da época.

Dois materiais obtidos a partir da Metalurgia do Pó (MP) marcam a história do desenvolvimento moderno da MP: primeiro, o filamento de lâmpadas elétricas que utiliza o tungstênio e o molibdênio na forma de arames e fitas; e, o segundo, o metal duro que utiliza pó de carboneto de tungstênio aglomerado com pó de cobalto, obtendo-se por sinterização uma liga com alta tenacidade [2].

Nas últimas três décadas, a produção a partir de pós usando o ferro como material principal, chamada de Metalurgia do Pó Ferrosa (MPF), foi impulsionada pelos avanços tecnológicos através de desenvolvimento de ligas, produção de pós, ligantes, lubrificantes, compactadores e sobretudo modernos métodos de sinterização [3]. A MPF é uma tecnologia ecologicamente limpa, tem desperdício mínimo de energia e matéria prima, produz componentes com alto grau de repetibilidade e precisão. Todas estas características fazem com que essa técnica encontre usuários nos diversos segmentos da indústria, sendo que o crescimento da MPF foi estimulada pelo desenvolvimento da indústria automobilística [4].

Uma outra característica que a torna bastante atraente, sob o ponto de vista tecnológico, é a capacidade de controle microestrutural da peça processada, sobressaindo-se em relação a outras técnicas como, por exemplo, materiais obtidos por fundição [5].

A MPF atual possui um diversificado mercado consumidor como a indústria automobilística, indústria de eletrodomésticos, *hardware*, motores e controles hidráulicos, indústria de máquinas em geral, ferramentas e outros. Entretanto, a maior fatia deste mercado, cerca de 70 a 75%, destina-se à indústria automobilística, fazendo com que este ramo domine o crescimento da MPF. A construção de caminhões e carros utilitários continuará a crescer no mundo inteiro. Perspectivas indicam que este setor crescerá aproximadamente 25% até o ano de 2010, em relação a 2000 [3]. Aplicações não automobilísticas estão crescendo e cada vez se tornando mais atrativas. A figura 2.1 mostra a distribuição do mercado da MPF.

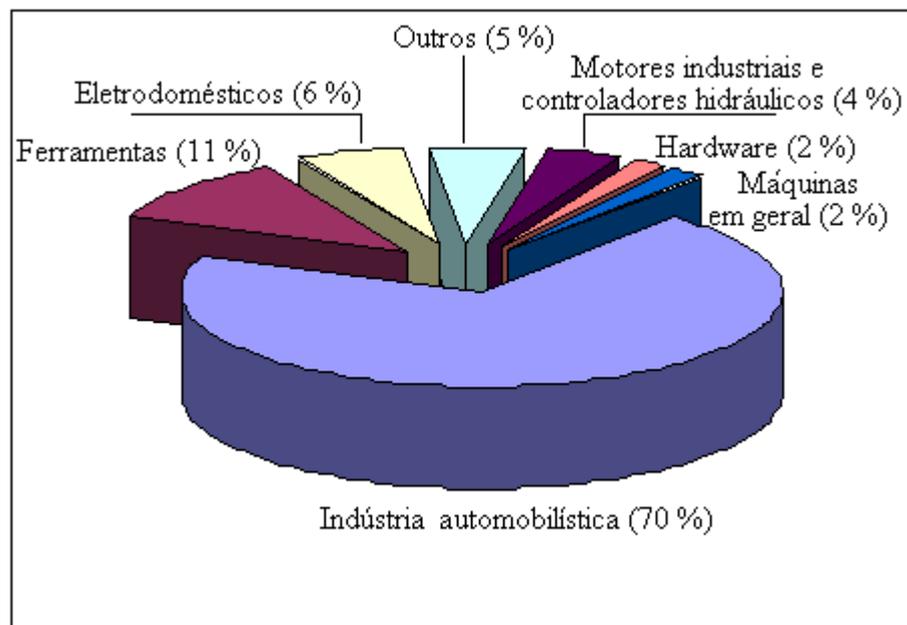


Figura 2.1 - Distribuição do mercado mundial da indústria da MPF, conforme Narasimhan [3]

Atualmente, os carros europeus e asiáticos possuem cerca de 7 Kg por veículo de componentes sinterizados, enquanto que os americanos possuem 14 Kg. Indicadores mostram que esses componentes irão aumentar para 25 Kg nos mercados europeus e asiáticos; e 35 Kg nos Estados Unidos, nos próximos anos [6].

Nos dias atuais, a indústria automobilística da América do Norte consome 75% dos produtos sinterizados, enquanto que a Europa e o Japão consomem, respectivamente, 80 e 70% [7]. A figura 2.2 mostra uma estatística dos produtos sinterizados usados nos carros europeus e

japoneses. Motor e transmissão são os dois sistemas do carro que mais consomem produtos processados por MPF, correspondendo a mais de 70% do total [7].

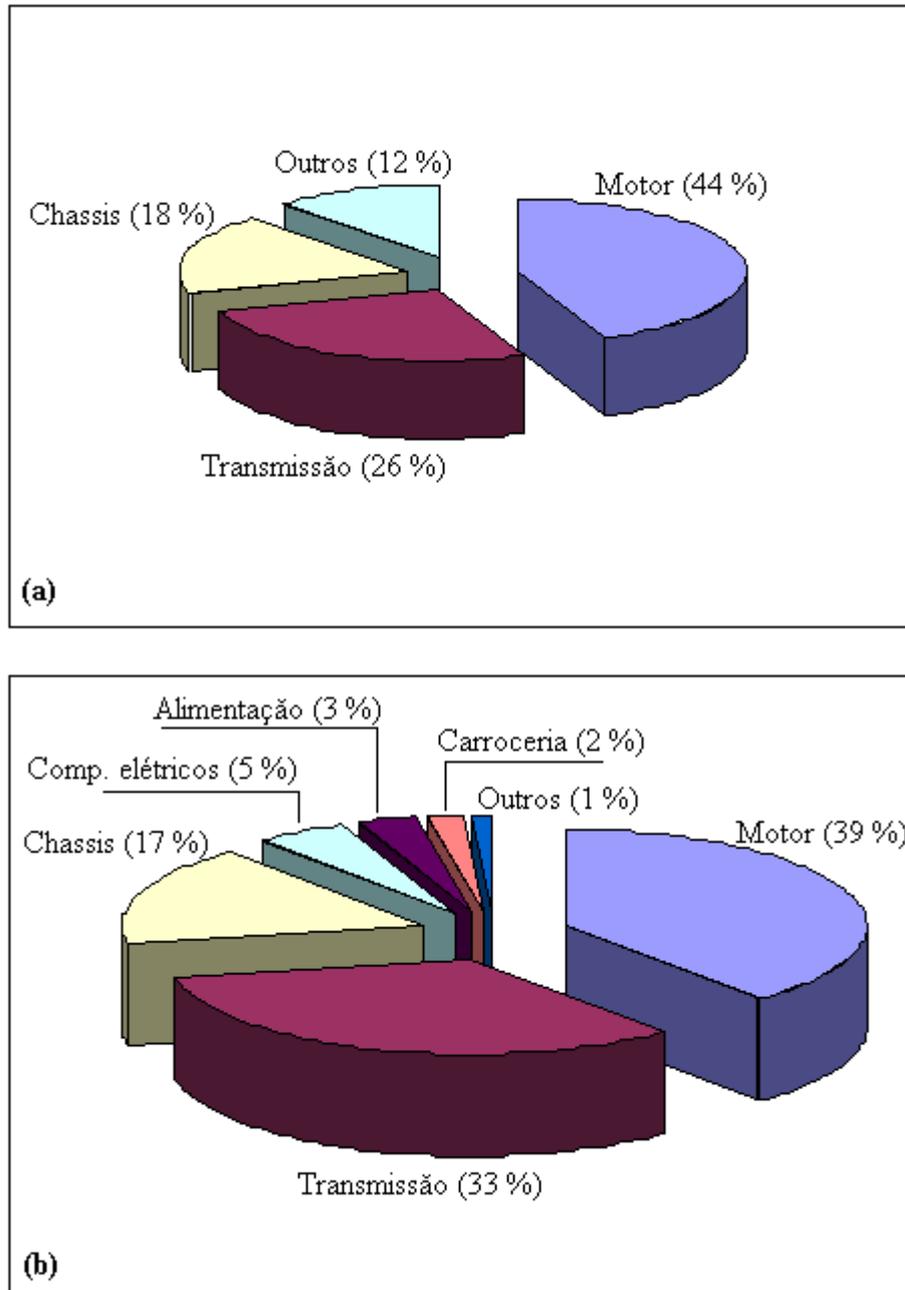


Figura 2.2 - Distribuição de componentes por carro, via MP, na Europa (a) e no Japão (b), conforme Whittaker [7].

Deve-se ressaltar, ainda, que os componentes produzidos por MP para veículos, especialmente para o sistema de força (motor e transmissão), são peças sujeitas às condições severas de desgaste. Pode-se citar algumas, como: anéis sincronizadores, pistões, suportes de

disco em sistemas de freio, insertos de assento e guia de válvulas, tuchos, braços de balancins, chavetas, pinos, componentes em mecanismo cremalheira-pinhão, bielas, rodas dentadas para eixo de comando de válvulas, engrenagens de distribuição, engrenagens de transmissão, engrenagens de diferenciais, entre outros [8].

Dessa forma, a tecnologia da MP tem sido largamente usada pela indústria, objetivando a redução de custo de produção pela capacidade de diminuição de processamento mecânico, pois tem um produto na forma final pela compactação ou injeção em uma matriz. Pode-se enumerar três fatores que evidenciam e mantêm a técnica da MP em constante crescimento, são eles: necessidade tecnológica, opção econômica e perda mínima de material [9] e [10].

2.1 Etapas da metalurgia do pó por compactação unidirecional

A figura 2.3 mostra um esquema básico das etapas de fabricação de peças na MPF usando compactação unidirecional. A produção de pós é a etapa inicial da MP, e diversos processos têm-se consolidados com tecnologias bem desenvolvidas. Após produção e mistura dos pós, inclusive com lubrificante adequado, tem-se a compactação unidirecional, podendo ser com pressão de simples ação, de dupla ação (ou duplo efeito) e em matriz flutuante. Na compactação em matriz flutuante (duplo efeito), os gradientes de densidades dos componentes são reduzidos.

Metalurgia do pó ferrosa por compactação unidirecional

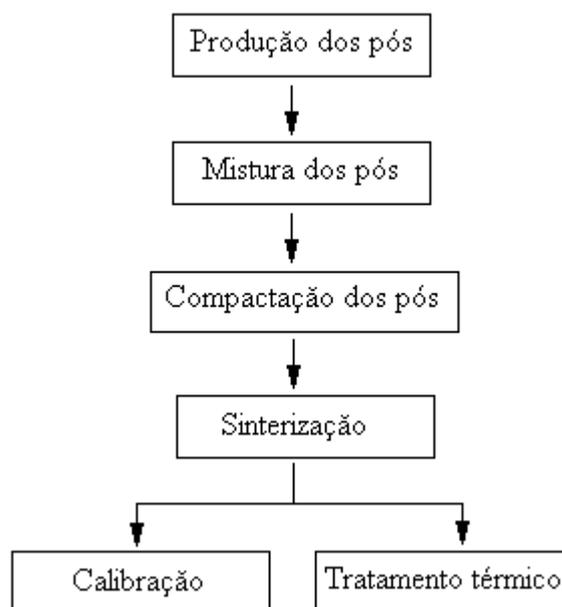


Figura 2.3 - Etapas da MPF por compactação unidirecional

A sinterização é considerada a etapa mais importante da MP por ser um processo complexo, principalmente pelas transformações que ocorrem no material. Estes fenômenos acontecem tanto no estado sólido como na presença de fase líquida (transiente ou permanente). Após a sinterização, na maioria das aplicações, as peças encontram-se dentro das tolerâncias dimensionais exigidas. Em certos casos, onde as tolerâncias dimensionais requeridas são mais estreitas, há necessidade de uma operação suplementar de calibração. Tratamentos térmicos tais como, nitretação, cementação, nitrocementação, entre outros, são realizados após essa etapa [11], [12], [13] e [14].

2.1.1 Obtenção dos pós de ferro, níquel e molibdênio

Existem várias técnicas para produção de pós que podem ser classificadas como: mecânicos, físicos, químicos e eletrolíticos. A escolha do processo de fabricação do pó está diretamente relacionada com características importantes como: forma das partículas, tamanho de partículas, distribuição de tamanho de partículas, área de superfície específica, escoabilidade, densidade aparente e compressibilidade. Portanto, a produção de pós é uma das etapas de importância significativa para a metalurgia do pó [12] e [15].

Serão enfocadas nesta seção as técnicas de obtenção dos pós de ferro, níquel e molibdênio, utilizadas nesta pesquisa.

A patente do processo de atomização a água foi concedida a Marriot, na Inglaterra, em 1872, para pulverizar metais líquidos a partir de injeção de vapor d'água [16]. A técnica de atomização a água é a mais comum para grandes volumes na produção de pós-metálicos a base de ferro, além de seu baixo custo. Entretanto, a principal desvantagem dela é a formação de óxidos superficiais, muito mais intensa do que em qualquer outra técnica [17]. Este processo consiste em pulverizar o metal no estado líquido, onde cada gotícula assume a forma de uma partícula após solidificação, geralmente irregular. O metal, vazado por um orifício, é pulverizado por jato de água incidindo lateralmente com pressão entre 6 a 21 MPa, e velocidade de 70 a 250 m/s [13].

Algumas características dos pós obtidos por atomização a água podem ser controladas pelas variáveis do processo. Partículas de menor tamanho são obtidas diminuindo a viscosidade e tensão superficial do metal no estado líquido, bem como um menor diâmetro do orifício e alta pressão de atomização [15].

Pós irregulares, atomizados a água por exemplo, são requeridos para aplicações da MP

onde os componentes são obtidos por compactação a frio, como os demonstrados nesta pesquisa. Partículas irregulares também favorecem o aumento de resistência a verde.

Após tratamento de redução sob hidrogênio, entre 600 e 800°C, as partículas de pós tendem a ficar porosas, aumentando o grau de irregularidade. Por este motivo, atomização em jato de óleo tem sido usado na produção de pós metálicos, com objetivo de eliminar a etapa de redução de óxidos [18].

Na MPF, o níquel é introduzido como elemento de liga tipicamente em proporções em torno de 3% em peso. Neste caso, para facilitar a homogeneização durante a sinterização, é importante usar um pó fino de forma a obter uma distribuição uniforme ao redor das partículas de ferro que possuem tamanho maior, durante as etapas de mistura e compactação. A técnica geralmente usada para obter pós finos de níquel, da ordem de 5 μm , é baseada na decomposição de carbonilas. O processo químico de decomposição do níquel carbonila foi desenvolvido pela primeira vez em 1889, por Ludwig Mond. Motivado com a descoberta, Mond tratou de estender o experimento para outros metais. Em 1891, foi anunciada a formação do composto de pentacarbonila de ferro, muito usado na produção de pó de ferro nos dias atuais. Em seguida, outros compostos foram descobertos, incluindo carbonilas de cobalto, molibdênio e rutênio [19].

Carbonilas são compostos gasosos do tipo metal carbonilas ($\text{Me}(\text{CO})_x$), obtidos mediante controle da temperatura e pressão de monóxido de carbono (CO). Uma das mais importantes técnicas de produção do pó de níquel é a decomposição do tetracarbonila de níquel. O composto tetracarbonila de níquel ($\text{Ni}(\text{CO})_4$) é um líquido com ponto de ebulição de 43°C. Este composto é formado pela passagem de CO em níquel à temperatura de aproximadamente 200°C e pressões que variam entre 70×10^5 a 200×10^5 Pa. O ($\text{Ni}(\text{CO})_4$) é decomposto em pó de níquel, na fase gasosa, em um tratamento realizado em torno de 250°C à pressão atmosférica [13] e [15]. O níquel produzido por decomposição térmica alcança um elevado grau de pureza, da ordem de 99,99% e, dependendo das condições do processo, pode ser extremamente fino, da ordem de 5 a 10 μm [20].

As partículas de níquel obtidas por esse processo são em geral finas e regulares, porém apresentam uma superfície rugosa, devido ao processo de decomposição do monóxido de carbono [19] e [20].

As características do pó, como tamanho e forma, dependem da concentração e temperatura da câmara de decomposição. Quanto mais elevadas a concentração e a temperatura, maior a quantidade de carbonila formada, resultando em um pó mais fino e esferoidizado.

O molibdênio também é introduzido na matriz de ferro em pequenas proporções. O uso do molibdênio em forma de pós finos facilita a homogeneização, pelo fato de se obter uma distribuição uniforme ao redor das partículas de ferro que possuem tamanho maior, similar ao níquel. O processo de obtenção de pós de molibdênio puro é obtido por processo químico, mais precisamente por redução em hidrogênio. A matéria-prima para obtenção do Mo puro geralmente é o MoO_3 com duas etapas de redução. Na primeira etapa obtém-se o MoO_2 a partir do MoO_3 e na segunda o Mo puro. Estas reduções podem ser processadas em diferentes tipos de fornos com fluxo de hidrogênio [13].

2.1.2 Mistura dos pós

Os materiais selecionados como elementos de ligas para uso da metalurgia do pó são restritos. Assim, como na metalurgia convencional, a aplicação dessas ligas no processamento a partir do pó visa obter melhores propriedades mecânicas, temperabilidade, facilidade para obtenção da camada nitretada, etc. No entanto, os pós metálicos apresentam elevado valor de superfície específica livre, tornando-os suscetíveis à oxidação.

Diante dessas particularidades, os elementos de liga mais utilizados na MPF são: Carbono, cobre, níquel, fósforo e molibdênio - elementos de baixa afinidade pelo oxigênio e de óxidos facilmente redutíveis. Elementos como manganês, estanho, cromo, vanádio, titânio e silício também são utilizados na MPF, mesmo tendo elevada afinidade pelo oxigênio e óxidos de difícil redução. Alguns deles são utilizados na forma de portadores de ligas ou pós pré-ligados, artifício usado para minimizar os efeitos da oxidação [21], [22], [23], [24], e [25].

Uma composição química homogênea do componente sinterizado está relacionado com as misturas de pós que acontecem nessa etapa da MP. São adicionados ao pó de ferro puro, geralmente componente principal, os elementos de liga e lubrificantes nas quantidades requeridas. Evidentemente, que pós na forma de portadores de ligas podem ser usados nessa etapa do processo, dependendo apenas da necessidade tecnológica envolvida.

Segundo German [14], o lubrificante mais comumente usado na MP é o estearato de zinco, com uma cadeia relativamente curta, do tipo $(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COO})_2\text{Zn}$, derivada de gordura animal (lubrificantes orgânicos). Comumente, usam-se concentrações entre 0,5 a 1,5% em peso de lubrificante sólido na mistura dos pós. Pós de estearato metálicos de alumínio, lítio, magnésio ou cálcio também são utilizados na mistura e compactação de componentes metálicos. Usam-se, também, lubrificantes como, fluoreto polivinil, teflon (politetrafluoretoetileno), acrawax (etileno

bis-esteramida), entre outros.

Esses lubrificantes sólidos são facilmente removidos em um ciclo preliminar à sinterização e não influem na composição química final da liga. Tais lubrificantes têm a função de facilitar a retirada do componente de dentro da matriz, minimizar o desgaste das paredes da matriz e reduzir o atrito entre partículas, diminuindo, assim, os gradientes de densidade [15].

Os lubrificantes criam condições de fluxo uniforme pela camada criada em torno das partículas, aumentando a escoabilidade da mistura com conseqüente diminuição do atrito. Quantidades de estearato de zinco entre 0,5 e 0,75% em peso aumentam as densidades, aparente e batida, pelo fato desse ligante levar a baixo ângulo de repouso. Já os lubrificantes que levam a alto ângulo de repouso diminuem as densidades. Estudos indicam que a resistência a verde de componentes compactados em matriz com paredes lubrificadas são maiores que aqueles compactados obtidos a partir de pós misturados com lubrificantes [8] e [26].

2.1.3 Compactação dos pós

Nesta etapa são dadas a forma e as dimensões da peça, e consegue-se, quando necessário, o maior percentual de densificação para os pós metálicos. Este procedimento tem grande influência sobre a sua densidade final, dada as limitações práticas e econômicas da temperatura e do tempo de sinterização.

A compactação do ferro puro e das ligas ferrosas em matriz unidirecional de duplo efeito, objeto deste estudo, é processada em três estágios: 1) arranjo das partículas de pó dentro da matriz (enchimento da matriz); 2) deformação elástica e plástica das partículas, sendo que a deformação plástica depende da ductilidade do material do pó; 3) fragilização das partículas pelo aumento excessivo de carga [19] e [27].

Como a carga no segundo estágio aumenta gradativamente, a área de contacto entre partículas também aumenta sofrendo uma extensiva deformação plástica. Tem-se mostrado em pesquisas recentes a relação entre propriedades mecânicas com morfologia e ductilidade das partículas de pó. Experimentos realizados com ferro puro, do tipo esférico e esponja, mostraram que a densidade e resistência a verde alcançada com o ferro esponja, para uma dada pressão de compactação, foi maior do que no ferro esférico. Isto é explicado pelo fato do ferro esponja ter uma maior área de contacto entre partículas e mais alta capacidade para deformar-se plasticamente [28], [29] e [30].

Para evitar o terceiro estágio na compactação de pós metálicos, aplica-se carga com

pressões de até 600 MPa. Com estes níveis de pressão, consegue-se densidades de até 90% em relação à teórica. Uma outra maneira de evitar o terceiro estágio e aumentar a densidade a verde do compactado é obtida através da utilização da dupla-compactação. Neste caso, realiza-se uma pré-sinterização, entre 750 e 850°C após a primeira compactação, com o objetivo de recuperar a plasticidade das partículas de pó, permitindo, assim, uma nova carga de compactação.

Na maioria das aplicações da MP são desejadas altas densidades a verde, pelo fato de usualmente resultarem em melhores resistências a verde, e menores retrações dimensionais durante a etapa de sinterização. Em alguns casos, onde baixas densidades finais são desejadas, como buchas autolubrificantes ou filtros, são usadas menores cargas de compactação.

2.1.4 Sinterização

2.1.4.1 Definição

Segundo Upadhyaya [31], a sinterização é a formação de continuidade de matéria entre partículas em uma massa de pó, por difusão de átomos no estado sólido, através da aplicação de calor, implementando resistência mecânica ao componente, além de densificação e recristalização do material processado.

Um contato (região que une duas partículas) pode ser melhor visualizado no esquema da figura 2.4. Defeitos na superfície das partículas resultam numa elevada energia de superfície, que tendem a ser eliminadas na união de duas partículas, favorecendo a formação de contatos [1]. O raio de curvatura neste momento torna-se muito importante. A tendência é sempre o raio de curvatura de uma superfície aumentar para torná-la mais plana.

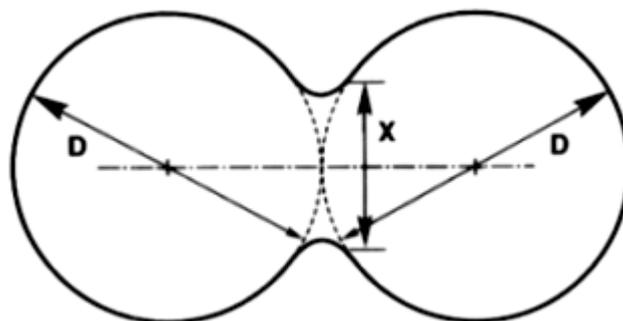


Figura 2.4 - Modelo de sinterização para duas partículas esféricas, conforme German [1]

Segundo Thummler & Oberacker [13], o processo de sinterização no estado sólido tem a função de diminuir as energias que estão em excesso, através da:

- diminuição da superfície específica das partículas de pó devido ao crescimento das áreas de contacto;
- diminuição do volume do compactado e arredondamento dos poros;
- eliminação dos gradientes de concentração dos defeitos cristalinos na massa de pó, resultantes do processo de fabricação;
- eliminação dos gradientes de concentração dos elementos de sistemas multicomponentes, resultando na homogeneização da liga.

Com a evolução do tempo e da temperatura, a microestrutura do material processado também se altera passando por alguns estágios que são melhores visualizados na figura 2.5.

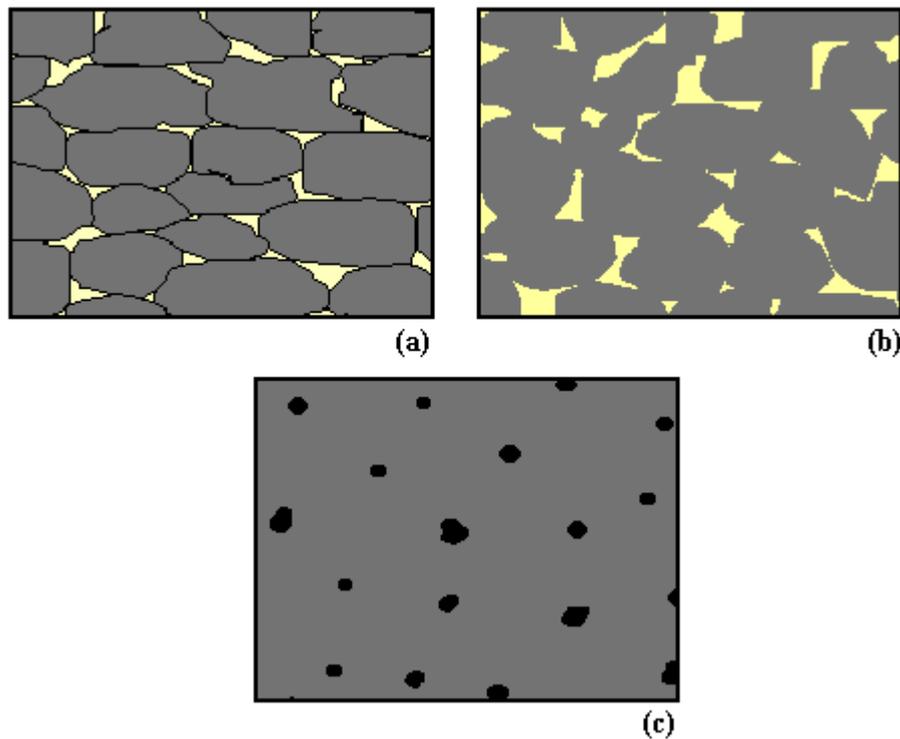


Figura 2.5 - Os três estágios da sinterização: formação dos contatos (estágio inicial) (a); continuidade de matéria (estágio intermediário) (b); coalescimento e arredondamento de poros (estágio final) (c). As imagens foram adaptadas a partir de [15].

O estágio inicial da sinterização ocorre enquanto a relação do tamanho do contato (X/D) é menor do que 0,3, conforme mostrado na figura 2.4; Onde X é o comprimento do contato e D o diâmetro da partícula. Nessa etapa da sinterização, os contatos entre partículas existem em forma

de microplanos e seus tamanhos dependem da pressão de compactação, conforme figura 2.5 (a). A retração do compactado é pequena, os poros ainda estão irregulares e interconectados e, portanto, as partículas permanecem discretas sem perda de seus formatos originais após compactação [13], [15] e [32].

A maior parte da retração acontece no estágio intermediário. Neste momento, a relação X/D excede o valor de 0,3 com o crescimento do contato. As partículas, então, começam a perder suas formas originais, como mostrado na figura 2.5 (b), com conseqüente mudança das propriedades do componente pela formação de uma nova microestrutura [13], [15].

No estágio final do processo de sinterização, os poros isolados tornam-se cada vez mais esféricos e o compactado atinge entre 90 a 95% da densidade teórica. O avanço da densificação pode ser impedido por gases que se encontram dentro dos poros.

Em resumo, os estágios são mostrados dessa forma apenas para fins didáticos, para uma melhor compreensão do processo de sinterização. Na realidade, não existe uma distinção evidente entre os diversos estágios desse processo. O estágio inicial caracteriza-se por uma microestrutura com amplos gradientes de curvatura. Os contatos e retração possuem valores reduzidos, além de tamanho de grão menor que a partícula. No estágio seguinte, os poros são regulares e a densidade encontra-se entre 70 a 92% da densidade teórica. No estágio final, os poros coalescem, tornam-se esferoidizados e o crescimento de grão prevalece [32] e [33].

2.1.4.2 Mecanismos de transporte de massa

Os possíveis mecanismos de transporte de massa, ocorrendo durante o processo de sinterização entre duas partículas policristalinas, são mostrados na tabela 2.1. Estes eventos são os caminhos pelos quais o fluxo de massa ocorre para que haja crescimento do contato, retração do compactado, crescimento de grão, arredondamento e coalescimento de poros.

Tabela 2.1 - Mecanismos de transporte de massa durante o processo de sinterização, conforme Thummler & Oberacker [13].

| | |
|--|--|
| Movimento individual de íons e átomos | ⇒ difusão superficial |
| | ⇒ difusão volumétrica via vacâncias |
| | ⇒ difusão volumétrica via interstícios |
| | ⇒ difusão em contorno de grão |
| | ⇒ evaporação e re-condensação |
| Movimento coletivo de íons e átomos | ⇒ fluxo plástico |
| | ⇒ fluxo viscoso |
| | ⇒ deslizamento em contorno de grão |
| | ⇒ rotação de partículas |

A difusão superficial produz apenas crescimento do contato sem provocar retração ou densificação, devido ao fato que o fluxo de massa fica restrito na superfície da partícula. Em baixas temperaturas a difusão superficial predomina sobre os outros mecanismos, pelo fato de requerer a mais baixa energia de ativação na sinterização da maioria dos metais. Partículas de pós finos facilitam o transporte por difusão superficial, devido à elevada superfície específica livre que preferencialmente ocorre no primeiro estágio da sinterização. Na figura 2.6 é mostrado um esquema didático dos mecanismos de transporte de massa envolvida entre duas partículas esféricas e policristalinas [1], [13], [14], [19].

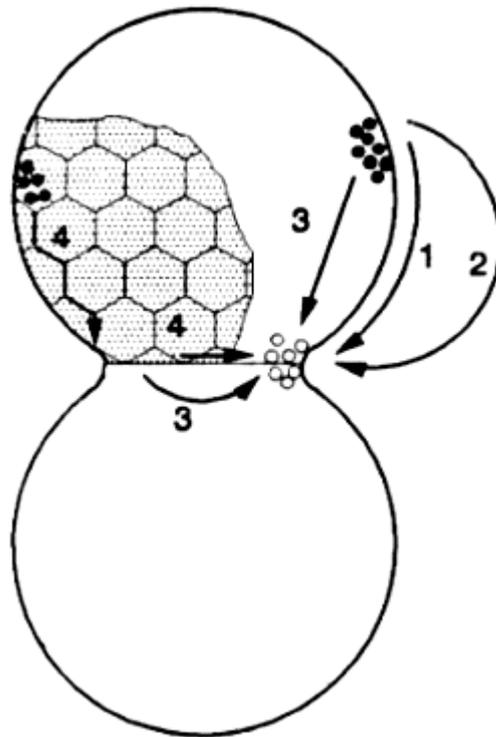


Figura 2.6 - Mecanismos de transporte individual de massa: (1) difusão superficial, (2) evaporação e recondensação, (3) difusão volumétrica e (4) difusão em contorno de grão (Thummler & Oberacker [13]).

Quando os átomos fluem do contorno de grão para o contato, há um fluxo de vacâncias na direção contrária, sendo então eliminadas nos contornos de grãos. Esse é o mecanismo de transporte de massa na difusão em contorno de grão. A difusão em contorno de grão é um mecanismo importante em baixas temperaturas, já que como a difusão superficial a sua energia de ativação é significativamente menor do que no caso da difusão volumétrica. É, também, um importante mecanismo de transporte de massa para densificação de muitos materiais cristalinos, porque tem a função de absorver vacâncias que fluem na direção contrária ao fluxo de átomos causada pela difusão volumétrica. Os contornos de grãos são sumidouros de poros. Os mecanismos que envolvem difusão volumétrica via vacâncias e difusão em contorno de grão são considerados os mais importantes para densificação e retração do material [1], [13], [14], [15] e [19].

A evaporação e condensação podem ser consideradas os meios de transporte de matéria menos importantes para sinterização convencional de materiais com baixa pressão de vapor - como é o caso do ferro puro, níquel e molibdênio. Na sinterização por plasma utilizando a configuração cátodo, a evaporação e recondensação tem uma grande contribuição na

densificação superficial dos compactados metálicos, através do mecanismo de pulverização catódica (sputtering) [1], [34], [35], [36] e [37].

O fluxo plástico predomina mais intensamente durante o aquecimento do material, especialmente para os componentes compactados, pela alta densidade de discordâncias acumulada pela deformação plástica das partículas durante a compactação. Neste estágio, começa a ocorrer o recozimento do material, ou seja, a eliminação das discordâncias (cunha, hélice ou mista) de sinais opostos ocorrendo recristalização do compactado e, conseqüentemente, crescimento do contato, arredondamento do poro e crescimento de grão. É importante ressaltar que todos os mecanismos de transporte de matéria acontecem concomitantemente, no entanto, com maior importância de algum em determinado estágio do processo [14], [38], [39] e [40].

Os materiais amorfos, por exemplo, vidros e polímeros sinterizam por fluxo viscoso onde há o coalescimento das partículas numa taxa que depende do tamanho de distribuição destas partículas e viscosidade do material. A sinterização na presença de fase líquida é outro exemplo de difusão por fluxo viscoso [14].

2.1.4.3 Mecanismos para acelerar a sinterização

Na maioria das aplicações da MPF a presença da porosidade significa uma diminuição do volume da fase contínua de material presente na peça. Desta forma, pode-se afirmar que as propriedades mecânicas estão diretamente relacionadas com a densidade do componente.

Na MPF, peças com densidade até $6,4 \text{ g/m}^3$ são consideradas de baixa densidade; maior que $6,8 \text{ g/m}^3$ são classificadas de alta densidade; e as que se encontram entre estes extremos são de média densidade [41].

Apesar dos materiais metálicos sofrerem maior empacotamento durante a compactação, faz-se necessário interferir no processo de sinterização para intensificar a densificação, visto que a compactação simples tem suas limitações. Tradicionalmente, existem três técnicas no processo da MPF para acelerar a cinética de sinterização e, conseqüentemente, obtenção de um componente menos poroso, são elas: estabilização da fase- α , sinterização ativada e sinterização na presença de fase líquida [33]. A conseqüência a respeito da aceleração da cinética de sinterização é a redução do tempo e temperatura de processamento, resultando em compactado menos poroso.

A estabilização da fase- α acelera o processo de sinterização. Sinterizar ferro puro na presença dessa fase aumenta sua auto-difusão em, aproximadamente, duas ordens de grandeza,

quando comparado com a sinterização na fase- γ . O ferro puro passa por duas transformações de fase desde a temperatura ambiente até seu ponto de fusão. A 912°C o ferro puro passa de ferro- α (estrutura cúbica de corpo centrado) para ferro- γ (cúbica de face centrada), voltando a ser novamente ferro- α a 1411°C. A transformação alotrópica α - γ do ferro puro é acompanhada por uma retração volumétrica de, aproximadamente, 0,8% devido ao maior empacotamento do ferro- γ , seguida de um decréscimo do coeficiente de auto-difusão do ferro- γ quando comparado com o ferro- α . Elementos comumente empregados na MPF como o fósforo, silício, cromo, molibdênio expandem o campo da fase- α (estabilização desta fase) acima da temperatura de sinterização (usualmente 1120°C), acelerando o processo [13], [14], [42] e [43].

O objetivo da sinterização ativada é adicionar metais em pequenas quantidades (ativadores da sinterização) para baixar a energia de ativação para a difusão. Trata-se de um processo de sinterização no estado sólido. Esta técnica é aplicada aos materiais cerâmicos, que têm ligação química covalente e são difíceis de sinterizar. A adição destes elementos (boro, carbono, níquel, paládio, cobalto) introduz defeitos na estrutura, fazendo com que a difusão seja aumentada; uma outra hipótese é que eles mudam as propriedades nos contornos de grãos, diminuindo sua energia e ativando os mecanismos difusionais - o boro, em quantidade da ordem de 0,5% em peso, é o elemento mais usado para este fim. No processo de sinterização ativada, a taxa de densificação é significativamente aumentada quando comparada com os resultados obtidos em compactados de pós de um simples metal ou pós ligados. Estudos mostram que na sinterização de tungstênio dopado (ativado) com níquel, a difusão em contorno de grão aumentou em 500 vezes quando comparado com a sinterização do mesmo sem ativador [44], [45], [46] e [47].

A formação de fase líquida, transiente ou permanente, que envolve misturas de pós, somente é possível pelas diferentes temperaturas de fusão dos materiais, fazendo com que pontos eutéticos sejam formados nesses sistemas multicomponentes. A sinterização com fase líquida usa o líquido para aumentar a difusão e o processo de ligação durante a consolidação dos pós. Durante o aquecimento, a sinterização no estado sólido induz a formação e crescimento do contato entre partículas. Quando o líquido se forma, ele se espalha nos poros por capilaridade molhando as partículas sólidas. Em razão da lubrificação das partículas, produzidas pelo filme líquido, o rearranjo destas resulta em maior densificação. A fase líquida transiente ou permanente é definida pela alta ou baixa solubilidade do sólido no líquido. Estudos recentes mostram que o espalhamento muito rápido da fase líquida sob as forças capilares induz heterogeneidades e distorções do componente final. Para que estes defeitos sejam minimizados, alguns pesquisadores sugerem que seja diminuída a temperatura de sinterização, fazendo com

que a viscosidade do sistema sólido-líquido torne-se menor.

Conclui-se, então que a sinterização na presença de fase líquida permite uma melhor e mais rápida densificação do componente, devido aos processos de escoamento do líquido e rearranjo das partículas sob a ação de forças capilares [33], [48], [49] e [50].

2.1.4.4 Modernas técnicas de sinterização

O processo de sinterização necessita de calor para sua efetivação, sendo convencionalmente realizado em forno resistivo. No entanto, com o objetivo de melhorar o desempenho do processo, assegurando retração uniforme, homogeneidade e densificação próxima da teórica (quando necessário), técnicas alternativas de sinterização de pós cerâmicos e metálicos foram desenvolvidas.

As principais técnicas alternativas são: sinterização em forno resistivo (sinterização convencional), *Spark Plasma Sintering* (SPS), *Selective Laser Sintering* (SLS), *Microwave Sintering* (MS) e Sinterização por plasma em descarga DC. Estes novos métodos de sinterização promovem mais rápido e uniformemente o aquecimento da amostra e, em consequência, uma rápida diminuição da área de superfície específica do compactado.

Torna-se interessante deixar claro a diferença entre técnica de sinterização e mecanismos para acelerar a sinterização. A técnica de sinterização é a forma adotada para conseguir determinadas condições de processamento, tratando do experimental utilizado; enquanto os mecanismos adotados para acelerar a sinterização (item 2.1.4.3), dizem respeito à cinética do processo, evolução microestrutural ou os mecanismos utilizados para densificação do componente.

De forma geral, a maneira mais rústica e econômica de produzir cerâmica tradicional - tijolos de alvenaria estrutural, telhas, pisos, etc – é compactar os pós na forma desejada e queimar numa fornalha usando madeira, carvão vegetal ou óleo industrial como combustível. Nesse processo não há nenhum controle microestrutural do componente e muito menos análise de suas propriedades mecânicas.

Em se tratando de sinterização em escala industrial e de laboratório, tanto para materiais cerâmicos quanto metálicos, o tratamento é realizado em forno resistivo. Os componentes são aquecidos na superfície por radiação, convecção e através da condução térmica o calor é transferido até o núcleo. Em tais processos, tanto a carga do forno quanto as paredes recebem esse calor, ocasionando desta forma, taxas lentas de aquecimento e resfriamento, além do

desperdício de energia, onerando, em muitos casos, o processo. A técnica de sinterização descrita é comumente chamada de sinterização em forno resistivo ou, simplesmente, sinterização convencional. O processo pode ser controlado por meio de atmosferas redutoras (H_2), carbonetantes (CO), neutras (vácuo ou Ar), oxidantes (O_2), entre outras [15] e [51].

O processo SPS (*Spark Plasma Sintering*) ou PAS (*Plasma Activated Sintering*) é um sistema desenvolvido para sinterizar metais, cerâmicos ou compósitos. Nesse processo, os pós são colocados em uma matriz (geralmente de grafita), compactados unidirecionalmente por meios de punções que funcionam como eletrodos e, então, são aquecidos pela passagem de uma alta corrente elétrica pulsada através da mistura de pós. O SPS ou PAS pode sinterizar componentes num espaço muito curto de tempo, da ordem de poucos minutos, pelo fato do calor e pressão serem uniformes durante o processo. Os parâmetros comumente utilizados nesses processos são: pressão de compactação variando de 20 a 60 MPa, atmosfera de sinterização mantida sob vácuo ou redutora, corrente aplicada ao pó de 2000 a 3000 A sob baixa tensão, taxa de aquecimento variando de 100 a 300°C/min. e tempo de processo entre 10 a 30 min. [52], [53] e [54]. Segundo Yucheng [55], durante a compactação, o aquecimento ocorre por efeito Joule na união de duas partículas, devido à resistência elétrica existente na interface. Desta forma, como o aquecimento acontece de forma localizada na interface das partículas, a formação dos contatos é favorecida e altas taxas de aquecimento podem ser alcançadas. A eficiência do processo deve-se, também, a destruição da camada superficial de óxido das partículas, provocada pela micro-descarga (“*spark*”) nos diversos pares de partículas existentes no compactado. Conseqüentemente, a difusão atômica, formação e crescimento do contato nas partículas de pós, mantidas sob pressão, são facilitadas. Por isso, a sinterização é ativada, diferentemente dos tradicionais processos de pressão a quente, *Hot Pressing* (HP) e *Hot Isostatic Pressing* (HIP), em que o aquecimento é fornecido por uma fonte externa mantendo esse calor por radiação térmica ao compactado. Segundo Matsumoto [56], o SPS foi inventado na Alemanha, na segunda década do século passado, e somente em meados dos anos 60 tal sistema foi patenteado. Poucas máquinas foram vendidas, apenas para produção de componentes de satélites e aplicações militares, devido ao seu alto custo. Nos anos 80 a patente desse processo expirou e várias companhias começaram a produzir equipamentos baseados nas técnicas originais.

Processos como soldagem, cortes de chapas, revestimento e endurecimento superficial têm sido amplamente usados pela indústria, utilizando o laser como fonte de calor. O SLS é uma técnica que produz peças em forma livre, sem necessidade de compactação do pó, diretamente de um modelo qualquer auxiliado por computador. Essa peça é sinterizada pelo sequenciamento de

fusão de finas camadas de pó pela incidência de uma varredura do feixe de laser refletido em um espelho móvel [57] e [58]. Cada camada varrida pelo feixe de laser representa uma secção transversal que é executada a partir do modelo programado no *Computer Aided Design*-(CAD). Este, através de um cilindro sincronizado com o processo, envia a camada de pó a ser sinterizada na forma da peça projetada e programada pelo computador. Essas camadas vão sendo preenchidas e sinterizadas de baixo para cima até a aquisição da forma final. No SLS, a alta energia do feixe de laser funde a fina camada de pó - os materiais poliméricos são os mais comumente utilizados no SLS como, nylon, cera e policarbonato [51] e [59]. Em geral, a temperatura desse processo de sinterização é mais elevada do que a técnica convencional, devido à alta energia atingida pelo feixe de laser; conseqüentemente, o tempo de sinterização é bem mais curto, da ordem de minutos, dependendo logicamente do volume da peça. O SLS ainda não é utilizado para sinterização em grande escala de metais e cerâmicos e, sim, para prototipagem rápida dos materiais já mencionados. Devido à baixa densidade conseguida com os componentes obtidos por SLS, sua aplicação torna-se restrita aos metais/cerâmicos. Estudos realizados com sistema híbrido SLS/HIP foram utilizados para sinterizar titânio, onde se combina o SLS para obter peças com formas complexas e o HIP para incrementar densidade ao componente sinterizado [58], [60] e [61].

A técnica de sinterização utilizando aquecimento por microondas (MS) já vem sendo pesquisada desde as duas últimas décadas. Em 1980, Meek e co-autores apud Xie e co-autores [62] sinterizaram Al_2O_3 , obtendo-se 91,7% de densificação. O aquecimento da amostra sinterizada por esta técnica, ocorre pela dissipação de energia eletromagnética numa faixa de microondas selecionada para esse fim, geralmente 2,45 GHz. Há uma variedade de materiais cerâmicos sendo processados a partir dessa técnica de sinterização, obtendo-se resultados satisfatórios como microestrutura uniforme, alta densidade e significativa economia de energia. O crescente interesse pelo processo de sinterização por micro-ondas, torna-se evidente devido ao fato das ondas eletromagnéticas interagirem com o compactado, aquecendo-o uniformemente em níveis menores de temperaturas de sinterização e resultando em melhores propriedades mecânicas, diferentemente do aquecimento convencional, onde o calor é aplicado na superfície da peça, alcançando o núcleo por condução térmica e produzindo gradientes de tensões e temperaturas [63], [64], [65] e [66].

A técnica de sinterização por plasma, utilizando uma descarga elétrica DC em regime anormal como fonte de aquecimento, vem sendo desenvolvida e pesquisada desde os meados dos anos 90 pelos pesquisadores do Laboratório de Materiais (LabMat), da Universidade Federal de

Santa Catarina (UFSC) [67], [68]. Desde então, alguns processos metalúrgicos, via plasma DC, vêm sendo utilizados como técnicas alternativas na MPF, tais como: remoção de lubrificante (*delubing*), remoção de ligante (*debinding*), retirada de óleo e deposição de elementos de liga simultâneo a sinterização [69], [70] e [71]. Nestes processos, uma descarga elétrica luminescente anormal de Ar e H₂ produz íons e átomos neutros rápidos que, ao se chocarem com a amostra provocam seu aquecimento - este pode ocorrer pelo bombardeamento iônico, eletrônico, radiação térmica ou combinação deles, dependendo da montagem de eletrodos. As montagens de eletrodos para processamento das amostras (geralmente metálica pela alta condutibilidade térmica) são: a amostra sinterizada no ânodo (configurações ânodo-cátodo confinado e forno-plasma) e no cátodo (configurações cátodo e cátodo oco) [37], [72], e [73].

Das técnicas descritas acima, pode-se considerar como inovadoras as seguintes: *Spark Plasma Sintering* (metais, cerâmicos), *Selective Laser Sintering* (polímeros), *Microwave Sintering* (cerâmicos) e Sinterização por plasma em descarga DC (metais e cerâmicos). As outras técnicas são consideradas tradicionais.

2.1.5 Calibração e tratamento térmico

A calibração é uma operação realizada após a sinterização e tem por objetivo alcançar as dimensões requeridas no projeto original do componente. Trata-se de uma operação de deformação plástica. A calibração é uma operação semelhante ao forjamento, porém, objetivando ajuste final de dimensões. A precisão dimensional de componentes sinterizados é da ordem de $\pm 0,10\%$ no plano perpendicular à direção de compactação, podendo-se atingir valores da ordem de $\pm 0,05\%$ após operação de calibração [8] e [14].

Parte dos componentes obtidos por MPF necessita de tratamentos térmicos adicionais após processo de sinterização. Eles têm por objetivo endurecer a superfície externa e melhorar a resistência ao desgaste. Grande parte das solicitações exigidas nas estruturas mecânicas requer componentes com a superfície tenaz, para resistir ao desgaste, e núcleo dúctil, para absorver impactos. Esta combinação pode ser encontrada em um componente obtido via MPF com tratamento térmico pós-sinterização. Os tratamentos mais comuns são: recozimento, nitretação, cementação, nitrocementação, endurecimento por precipitação, têmpera e alívio de tensões. Dentre os tratamentos acima, a nitretação é a mais usada na MPF [14], [74] e [75].

2.2 Os elementos de ligas na MPF

O desenvolvimento de materiais ferrosos sinterizados contendo elementos de liga cresce a cada ano pela necessidade de peças estruturais com melhor resistência mecânica. Na maioria dos casos, os elementos de ligas têm por função conferir ao material determinadas combinações de características mecânicas; em outras situações, estes elementos servem como aceleradores da difusividade atômica, ou simplesmente ainda apresentam características mistas dos dois efeitos. Esses elementos de ligas melhoram as propriedades mecânicas pelo efeito de solução sólida substitucional, quando homogeneizados durante o processo de sinterização. Usualmente, a mistura desses pós é efetuada na forma elementar para manter a compressibilidade na etapa de compactação, visto que o pó da matriz, comumente, é dúctil. Assim, a homogeneização dos elementos de liga na matriz ocorre “in situ” durante o processo de sinterização. Em alguns casos, dependendo da temperatura e do tempo de processo, a homogeneização não ocorre por completo em razão dos valores dos coeficientes de difusão dos elementos de liga.

Uma alternativa consiste em usar pós pré-ligados, onde os elementos já se encontram quase que homogeneizados. Esses pós apresentam a desvantagem de ter baixo grau de compressibilidade pelo endurecimento adquirido por solução sólida substitucional.

E, por último, tem-se como alternativa o uso de pós na forma portador de liga. O portador de liga possui dureza superior ao pó da matriz, mas o efeito final na compressibilidade é bem menor quando comparado com os pós pré-ligados, uma vez que são misturados em baixas concentrações. Os elementos Cr e P são exemplos de portadores de liga; o primeiro, por ser ávido por oxigênio; e, o segundo, por ser piróforo, quando exposto na forma elementar.

A figura 2.7 mostra o endurecimento por solução sólida substitucional da fase- α provocado pelos elementos de ligas.

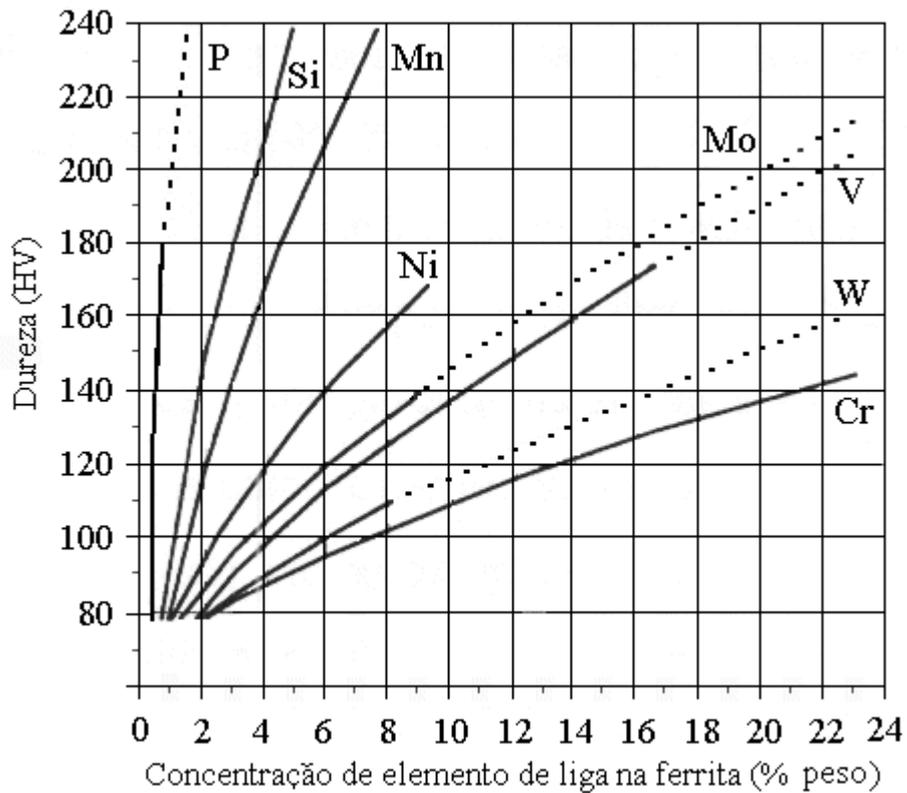


Figura 2.7 - Endurecimento do ferro- α pela adição de elementos de liga

O fósforo é o mais significativo endurecedor da fase- α quando adicionado em pequenas quantidades. Pequenas concentrações desse elemento resultam em grande incremento nas propriedades mecânicas [23] e [33]. Para obter razoável endurecimento com Mo, V, W e Cr, são necessárias grandes adições destes elementos. Todos os elementos da figura 2.7, exceto Mn e Ni, são estabilizadores da fase- α , comumente chamados de alfa-gêneos. O Mn e Ni são estabilizadores da fase- γ , chamados também de gama-gêneos. Em se tratando de sinterização, sabe-se que ao adicionar elementos alfa-gêneos na matriz de ferro, o processo é acelerado devido à difusividade atômica nessa fase ser aproximadamente duas ordens de grandeza maior do que na fase- γ . Para maiores detalhes, ver seção 2.1.4.3.

Torna-se importante deixar claro que o estudo de propriedades mecânicas não é de interesse da presente pesquisa. O enfoque principal deste trabalho é introduzir elementos de ligas, níquel e molibdênio, a fim de estabilizar as fases gama e alfa, respectivamente, e, com influência destas fases, sinterizar por plasma, verificando seu grau de sinterabilidade.

2.2.1 O sistema Fe-Ni

A figura 2.8 mostra o diagrama de fase binário Fe-Ni, com teores de níquel variando de 0 a 100, em percentuais de massa e átomos.

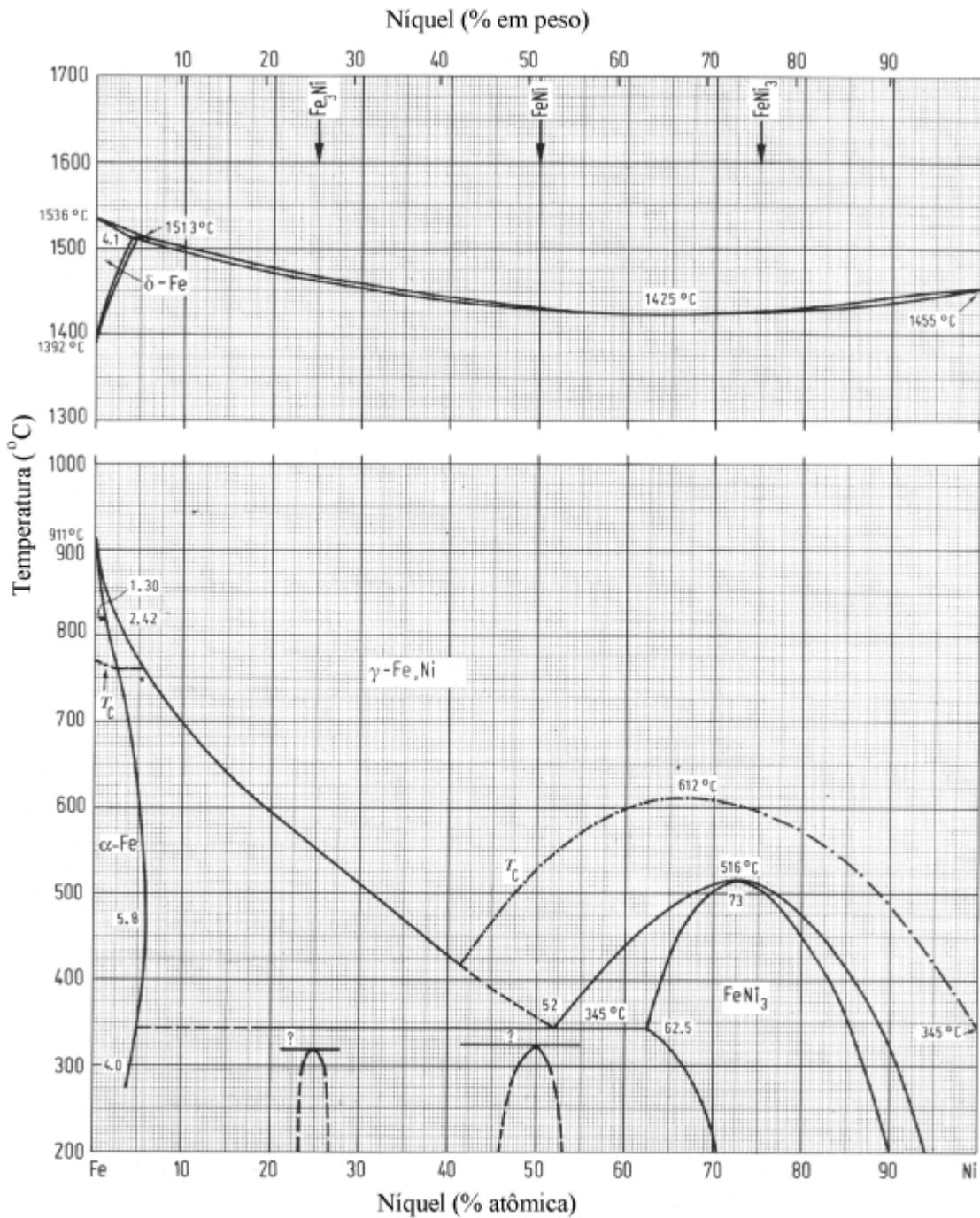


Figura 2.8 – Diagrama de fase binário Fe-Ni [43]

O uso do pó de níquel para compor o sistema binário Fe-Ni, utilizado neste trabalho, justifica-se basicamente por três fatores: (1) baixo custo; (2) pó de elevada ductilidade; (3)

facilidade de redução de seus óxidos, além de ser um excelente estabilizador da fase gama.

As curvas liquidus e solidus desse diagrama decrescem suavemente de uma composição peritética a 1513°C, com aproximadamente 5% em peso de Ni, para um mínimo entre 60 e 70% em peso de Ni a uma temperatura de 1425°C. A reação peritética é do tipo: líquido (5,4% em peso Ni) + ferro- δ (4,2 % em peso Ni) \rightarrow ferro- γ (4,6% em peso Ni). A solução máxima de níquel no ferro- α ocorre em 475°C com teor de níquel de aproximadamente 5% em peso.

O níquel é um dos mais fortes estabilizadores da fase- γ , mantendo-se em solução sólida no ferro para toda essa região. Durante o resfriamento, o níquel reduz a temperatura de transformação alotrópica, expandindo o campo $\alpha+\gamma$ [43].

2.2.2 O sistema Fe-Mo.

Dentre os elementos alfa-gêneos, apresentados na figura 2.7, o molibdênio é o que apresenta óxidos menos estáveis e de fácil redução. O molibdênio aumenta o grau de homogeneização pela elevada difusividade formada pela estabilização da fase alfa. Um outro motivo para a escolha do molibdênio foi a ausência da fase líquida a 1120°C. Evitou-se sinterizar por plasma, na presença de fase líquida, pela instabilidade das espécies formadas na descarga elétrica.

O diagrama de fase binário Fe-Mo está apresentado, na figura 2.9, com teores de molibdênio variando de 0 a 100 em percentuais de massa e átomos. Percebe-se pela figura 2.9, que o Mo tem solubilidade máxima de 33%Mo em peso a 1450°C, expandindo largamente o campo α e contraindo muito a fase- γ . É interessante observar, que o ponto máximo do campo γ situa-se numa composição química de aproximadamente 3% em peso de Mo e temperatura de 1100 a 1150°C. Este detalhe é importante, pelo fato de garantir ou não a permanência do processo de sinterização no campo α [43].

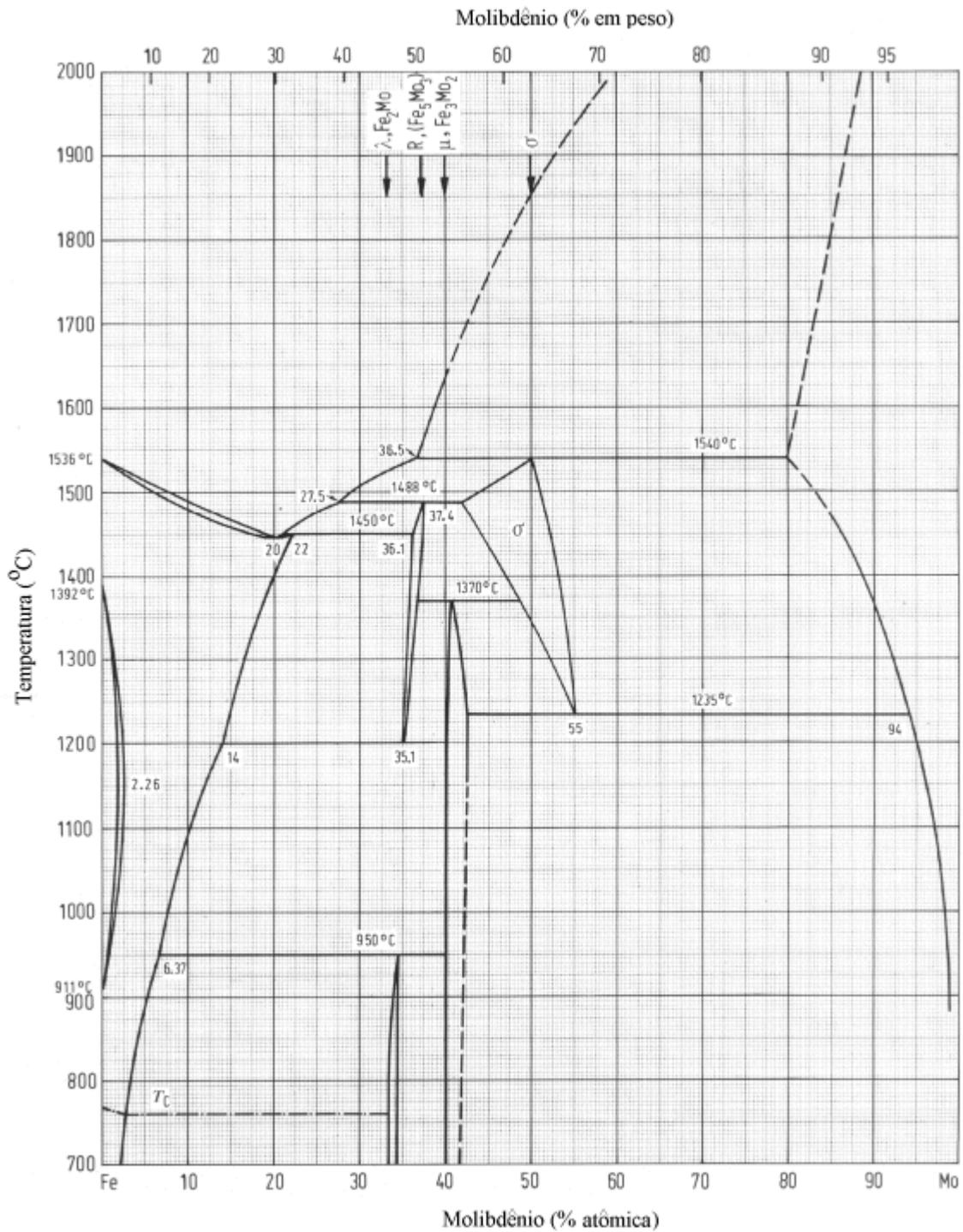


Figura 2.9 – Diagrama de fase binário Fe-Mo [43].

2.2.3 Difusividade e pressão de vapor do ferro, níquel e molibdênio

Os coeficientes de difusão volumétrica do ferro, níquel e molibdênio são mostrados na tabela 2.2. Os dados confirmam que a sinterização é muito mais rápida na fase- α do que fase- γ .

Os resultados evidenciam que no estágio inicial da sinterização o principal mecanismo de transporte de matéria é a difusão superficial. Já os efeitos como arredondamento e coalescimento de poros, estágio final do processo, ocorrem via difusão volumétrica e contorno de grão. Analisando o valor de difusividade volumétrica do ferro no ferro- α , conclui-se que a sinterização com estabilização do fase- α é mais rápida [76].

Tabela 2.2 - Coeficientes de difusão volumétrica e superficial para o ferro, níquel e molibdênio a 1120 e 1150°C [42] e [76].

| Material | Cte. pré-exponencial (m ² /s) | Energia de ativação (kJ/mol) | Coeficiente de difusão (m ² /s) |
|--|--|------------------------------|--|
| Fe \Rightarrow Fe- α (1120°C) | 2,0x10E-4 | 241 | 1,84x10E-13 (volumétrica) |
| Fe \Rightarrow Fe- γ (1120°C) | 2,2x10E-5 | 269 | 1,80x10E-15 (volumétrica) |
| Fe \Rightarrow Fe- γ (1120°C) | 5,0x10E1 | 250 | 2,11x10-8 (superficial) |
| Mo \Rightarrow Fe- α (1120°C) | 3,0x10E-3 | 257 | 6,80x10E-13 (volumétrica) |
| Mo \Rightarrow Fe- α (1150°C) | 3,0x10E-3 | 257 | 1,10x10E-12 (volumétrica) |
| Ni \Rightarrow Fe- γ (1120°C) | 5,5x10E-5 | 280 | 1,74x10E-15 (volumétrica) |
| Ni \Rightarrow Fe- γ (1150°C) | 5,5x10E-5 | 280 | 2,90x10E-15 (volumétrica) |

Os valores de difusividade acima foram encontrados a partir da equação de Arrhenius. Conhecendo-se a constante pré-exponencial e a energia de ativação para cada material, adotou-se R=8,314 J/mol e temperatura em Kelvin.

Pressão de vapor é uma grandeza física que não terá muita influência nos resultados e discussões, por se tratar de sinterização de materiais como o ferro puro e ferro ligado ao níquel e molibdênio, para os quais este parâmetro tem baixos valores. Mas para a título de informação geral ou para alguma análise desta pesquisa, os valores de pressão de vapor para tais materiais são mostrados na tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Pressão de vapor para ferro, níquel e molibdênio [77].

| Material | Temperatura (°C) | Pressão de vapor – Pa (Torr) |
|------------|------------------|--|
| Ferro puro | 1100 | 1,3 x 10 ⁻³ Pa (10 ⁻⁵ Torr) |
| Níquel | 1100 | 1,3 x 10 ⁻⁴ Pa (10 ⁻⁶ Torr) |
| Molibdênio | 1100 | <1,3 x 10 ⁻⁹ Pa (<10 ⁻¹¹ Torr) |

PLASMAS POUCO IONIZADOS

3. PLASMAS POUCO IONIZADOS

Em qualquer temperatura diferente do zero absoluto um gás possui um certo número de moléculas ou átomos ionizados e elétrons livres. Estas partículas carregadas - íons ou elétrons - estão presentes com átomos neutros; e, acima de determinada concentração, alteram as propriedades do gás, podendo mover-se através deste sob a influência de um campo elétrico. Nestas condições, um gás é dito ionizado ou ainda denominado de “plasma”, termo proposto em 1923 pelo físico Langmuir [78]. Devido ao fato do plasma ser obtido pelo aquecimento de uma substância no estado gasoso – terceiro estado de agregação da matéria – ele é chamado o quarto estado da matéria [79].

Segundo Von Engel [80], oficialmente as descargas elétricas foram originadas na Inglaterra, quando Gilbert, físico da época, publicou em 1600, em Londres, *De magnete, magneticisque corporibus, et de magno magnete tellure*. Somente por volta de 1800, H. Davy, na Inglaterra, e Petroff, na Rússia, descobriram as descargas elétricas em regime de arco. Os citados autores perceberam que ao afastar duas peças de carvão vegetal, conectadas a uma bateria, havia produção de uma descarga contínua e brilhante formada pela ionização do ar quando se aplicava uma diferença de potencial. Nos anos de 1831 a 1835, Faraday pesquisou descargas elétricas em gases a baixa pressão, pelo *Royal Institut* em Londres. Faraday percebeu que a descarga luminescente, ou “*glow discharge*”, termo por ele denominado, é composta por zonas alternadas luminosas e escuras. Em sua homenagem, a zona entre as regiões luminescentes negativa e positiva foi denominada de “espaço escuro de Faraday”. Os anos seguintes foram reservados a pesquisas envolvendo estudos mais profundos de física do plasma, tema que não é de interesse

para o presente trabalho.

Entre os anos de 1920 e 1950 muitos trabalhos foram desenvolvidos no campo de *sputtering* na Região Luminescente (RL). Na época existia uma curiosidade em saber com qual energia os átomos neutros rápidos e íons chocavam-se no cátodo, a quantidade de átomos ejetados por íon incidente, a energia com que esses átomos eram ejetados e muitos outros parâmetros envolvidos. Esse estudo é tão complexo, até mesmo para os dias atuais, pois nunca se conseguiu desenvolver uma teoria precisa que permitisse uma reprodução experimental adequada [81].

A seguir serão mostrados os principais aspectos relacionados com descargas elétricas em regime anormal e a discussão de alguns parâmetros referidos no parágrafo anterior para processamento metalúrgico de materiais a partir de uma fonte de tensão pulsada.

3.1 Descargas elétricas

Ao se aplicar uma diferença de potencial entre dois eletrodos (ânodo e cátodo), localizados numa câmara contendo gás à baixa pressão, há a formação de uma descarga elétrica luminescente. Esta descarga tem comportamentos que dependerão de fatores como geometria dos eletrodos, tipo de gás ou mistura gasosa, pressão interna do sistema e diferença de potencial aplicada.

Os plasmas utilizados para processar materiais, em particular a sinterização, nitretação, *debinding*, etc., são pouco ionizados, com grau de ionização da ordem de $\eta=10^{-6}$ a $\eta=10^{-4}$. Nesses plasmas, a temperatura das espécies neutras e dos íons está entre 100 e 1500°C, enquanto a energia dos elétrons está em torno de 2 a 5 eV, onde cada elétron-volt corresponde a uma temperatura de aproximadamente 11600 K. Isto se deve ao fato da massa de um elétron ser muito menor que a massa do átomo e do íon [82].

À medida que se aplica uma diferença de potencial entre os eletrodos, vários regimes de descargas são observados. Tais regimes podem ser visualizados na curva característica corrente-voltagem de uma descarga luminescente na figura 3.1.

Ao se aplicar uma tensão surge uma corrente elétrica de intensidade baixa que aumenta com a tensão. Neste momento, os íons produzidos chocam-se com o cátodo e, conseqüentemente, há emissão de elétrons secundários, resultando no aumento de colisões com as espécies neutras do gás. Daí o motivo do aumento da corrente elétrica [80].

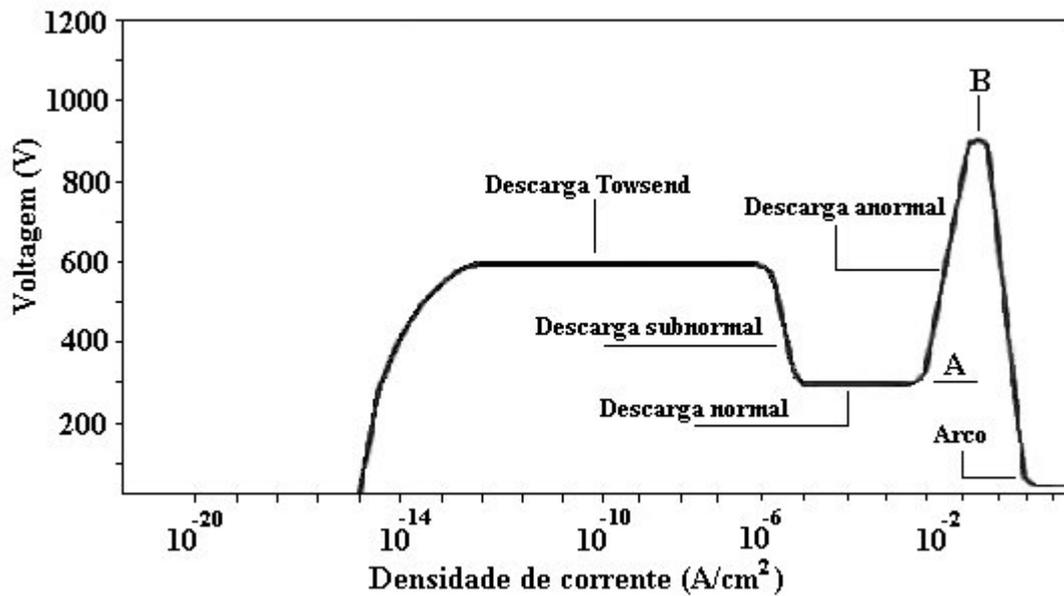


Figura 3.1 – Curva característica corrente-voltagem de uma descarga luminescente. Apresentada por Vossen e Kern apud Fontana [83].

Como mais cargas são criadas, a corrente aumenta uniformemente, mas a voltagem torna-se limitada pela impedância de saída da fonte de potência [83]. Este regime de descarga elétrica é denominado descarga *Townsend*. Como mais íons são formados e acelerados em direção ao cátodo, mais elétrons secundários são emitidos e cada vez mais a ionização na RL será maior até que o número de elétrons produzidos seja suficiente para manter a descarga elétrica, que se torna auto-sustentada. Neste momento, o gás torna-se luminescente devido à relaxação das espécies excitadas, a impedância da descarga diminui, a voltagem cai e a corrente elétrica aumenta. Esse regime é chamado de descarga subnormal. Descargas *Townsend* e subnormal possuem pouca ionização, cerca de $\eta=10^{-12}$ a $\eta=10^{-8}$, e não permitem densidades de corrente suficiente para aquecer uma amostra; portanto, não são de interesse para processamentos de materiais metálicos, como por exemplo, sinterização [8]. A descarga normal, já com densidade bem maior, alcançando cerca de $j=10^{-3}$ A/cm², não envolve totalmente o cátodo devido ao bombardeamento não ser uniforme em toda a superfície, mas apenas concentrando próximo às bordas do cátodo ou em outras irregularidades da sua superfície; portanto, não permitindo um tratamento homogêneo da amostra. Aumentando-se a potência transferida ao plasma, aumenta-se a corrente sem elevação da tensão, simplesmente pelo aumento da área do cátodo recoberta pela RL [84]. Com o cátodo totalmente recoberto pelo plasma, ponto A, qualquer aumento de tensão resulta em um correspondente aumento de corrente, atingindo-se o ponto B. Esse regime é denominado de

descarga anormal, tem característica resistiva e é mais usada em *sputtering*, mas também em outros processos de descarga luminescente, por exemplo, sinterização utilizando a configuração de cátodo oco [8] e [73]. Em B, atinge-se valores de densidade de corrente da ordem de $j=10^{-1}$ A/cm². O aquecimento é tal, que começam a ser emitidos elétrons do cátodo por efeito térmico com a entrada em regime de arco, alcançando-se temperaturas superiores a 3000°C [84]. Neste regime, em razão da alta temperatura, há comprometimento dos componentes processados.

O uso de fontes de corrente contínua com tensão pulsada é um recurso utilizado para minimizar a formação de microarcos localizados, que podem danificar a superfície da amostra. Com a interrupção periódica da descarga, a ocorrência de superaquecimento localizado é significativamente reduzida, com conseqüente diminuição da geração de microarcos. Essas fontes são conversores que apresentam uma retificação na forma de pulso quadrado em sua saída. A figura 3.2 apresenta um esquema de um pulso quadrado fornecido pela fonte de tensão. A potência fornecida ao plasma é controlada pelo tempo de pulso ligado (t_{on}); o restante do tempo do período do pulso é o tempo desligado (t_{off}), e neste intervalo a tensão de saída é desligada.

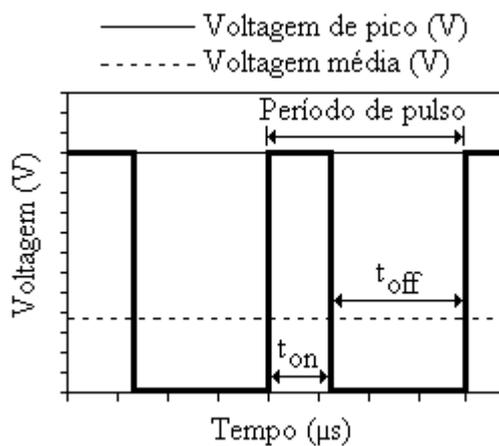


Figura 3.2 – Desenho esquemático de um pulso quadrado fornecido por uma fonte de tensão.

3.1.2 Interação plasma/superfície do cátodo

A figura 3.3 mostra os possíveis efeitos provocados pelo bombardeamento das espécies ativas do plasma, incidindo no cátodo.

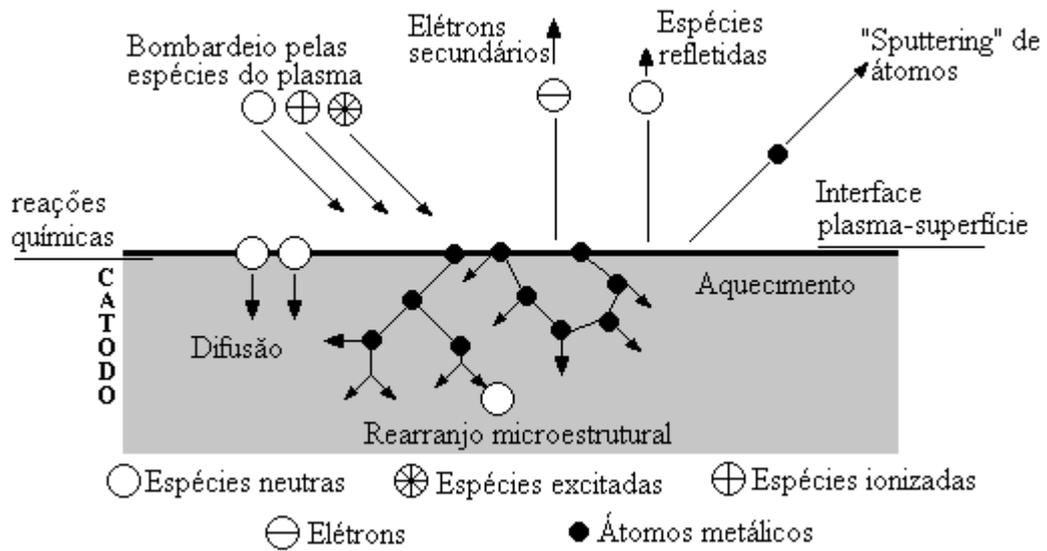


Figura 3.3 – Interação das espécies ativas do plasma com a superfície do material em processamento (cátodo). Esquema retirado de Brunatto [8].

Na superfície do cátodo, os seguintes fenômenos podem ocorrer [82]:

- O íon pode ser refletido e provavelmente ser neutralizado no processo;
- O bombardeamento dos íons provoca a emissão de elétrons secundários;
- Um íon pode ser implantado no interior das camadas superficiais do substrato.

Para que ocorra este fenômeno é necessário que o íon tenha energia variando de 100 a 1000 eV [85];

- O impacto do íon pode causar algum rearranjo microestrutural no substrato do material (vacâncias e alteração de estequiometria);
- O impacto do íon pode causar aquecimento do material;
- O impacto do íon pode causar emissão de ondas de choque no volume do material;
- O bombardeamento dos íons pode provocar uma série de colisões entre os átomos do cátodo possibilitando a pulverização desses átomos. Este fenômeno é conhecido como “*sputtering*”;
- As espécies reativas podem participar de reações químicas na superfície;
- Átomos depositados na superfície podem difundir-se na amostra.

3.1.3 Distribuição de energia das espécies bombardeando o cátodo

A distribuição de energia de íons e neutros rápidos bombardeando o cátodo é um tema importante, já que tem influência direta na intensidade de interação com a superfície do material tratado. Um consenso geral, entre os pesquisadores dos anos 30 aos 50, era de que elétrons secundários fossem produzidos no cátodo e acelerados pelo campo elétrico da Bainha Catódica (BC) e que esses elétrons energéticos causavam ionização do gás na BC e/ou na RL. Existiam controvérsias a respeito da região da descarga, onde os íons eram formados. Scherzer apud Davis [86], por exemplo, defendia que todos os íons eram gerados na região luminescente; Druyvesteyn e Penning apud Davis [86] assumiram que no caso de uma descarga normal uma elevada fração de ionização ocorria na bainha catódica e para descarga anormal a maioria dos íons tinha origem na região luminescente; Little e Von Engel apud Davis [86] diziam que nenhum íon era formado na região luminescente. Esses eram os pensamentos da época.

Davis e Vanderslice [86] foram os primeiros pesquisadores a fazer uma extensiva investigação teórica e experimental a respeito da distribuição de energia dos íons em uma descarga anormal. O estudo foi realizado, assumindo algumas condições a fim de facilitar o modelo. São elas:

- Todos os íons são originados na região luminescente ou em uma região de fraco campo elétrico;
- Na colisão de um íon com uma partícula neutra, ocorre somente o fenômeno de troca de carga simétrica, ou seja, na colisão de um íon de argônio com uma molécula de hidrogênio somente ocorre mudança de direção sem troca de energia cinética nem de carga. Ao contrário, na colisão de um íon de argônio com um átomo de argônio, o íon captura um elétron do átomo sendo então neutralizado, e continua com a sua energia cinética inicial. O átomo ao perder um elétron torna-se agora um íon, no entanto, sem aumentar a sua energia cinética. No caso da colisão acontecer numa região de campo elétrico intenso, o íon “lento” produzido pela colisão será então acelerado, podendo atingir elevada energia cinética;
- A seção de choque íon/neutro não muda com a energia;
- O campo elétrico diminui linearmente do cátodo para a borda da região luminescente.

Os citados autores concluíram que íons de H^+ , H_2^+ e H_3^+ em descarga de hidrogênio puro e Ar^+ e Ar^{++} em descarga de argônio puro foram encontrados com suficiente intensidade para reproduzir boas distribuições de energia. O íon H^+ e H_3^+ predomina em pressões acima de, aproximadamente, 133 Pa (1 Torr), enquanto que, o íon de H_2^+ é encontrado com elevada

concentração em pressões abaixo desse valor. Verificou-se que quando o livre caminho médio é relativamente grande, muitos íons conseguem atravessar a bainha catódica com pouca ou nenhuma colisão e, portanto, íons com alta energia chocam-se com o cátodo; e quando o livre caminho médio é pequeno, a maioria dos íons tem suas últimas colisões próxima do cátodo e o íon formado por Transferência de Carga Simétrica (TCS) não consegue recuperar muita energia antes de colidir com o cátodo.

Na figura 3.4, é mostrada a distribuição de potencial de uma descarga elétrica em regime anormal. Segundo Chapman [82], a região luminescente tem um potencial positivo e constante com aproximadamente +10 V. Este potencial é denominado potencial do plasma (V_p). Dessa forma, os campos elétricos ficam restritos às regiões escuras da descarga elétrica, que são as bainhas catódica e anódica. A bainha catódica tem um potencial equivalente à voltagem aplicada ($V_{aplicada} + V_p$) ao cátodo; enquanto que, a bainha anódica tem um potencial correspondente a V_p , que decresce até zero pelo fato do ânodo estar aterrado.

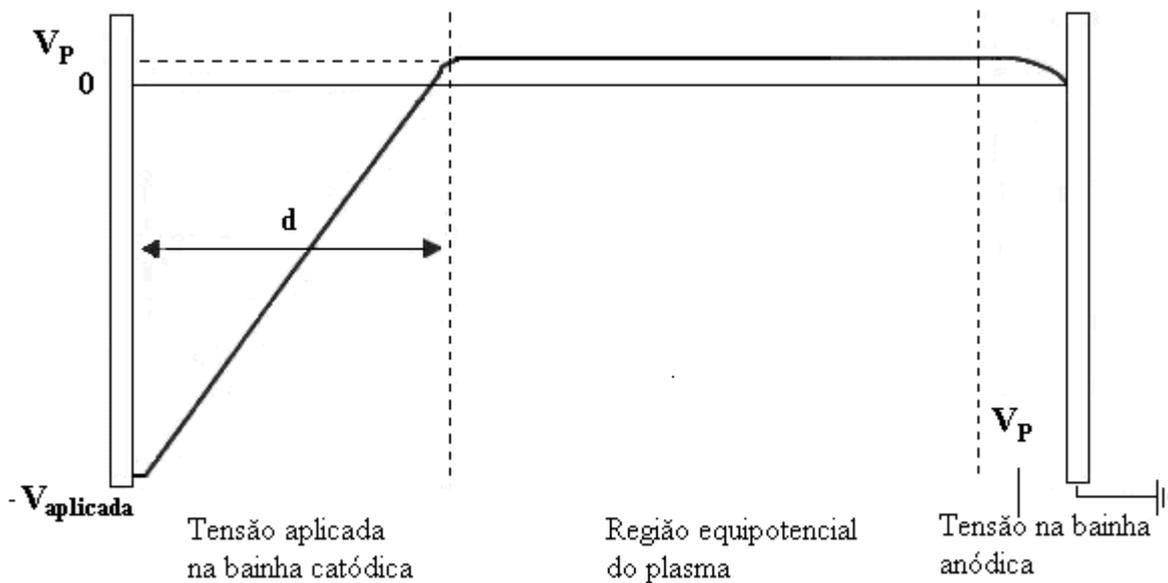


Figura 3.4 – Distribuição do potencial de uma descarga elétrica em regime anormal [82].

O cátodo exerce um importante papel na pulverização atômica (*sputtering*), pelo fato de ser alvo de incidência dos íons energéticos vindos da região luminescente. O cátodo é também a fonte dos elétrons secundários, onde estes elétrons exercem uma importante tarefa que é a manutenção da descarga elétrica. As principais interações dos elétrons secundários com átomos do material do cátodo e da mistura gasosa são melhores visualizadas na figura 3.5.

Segundo Straaten e co-autores [87], os principais fenômenos que ocorrem na bainha catódica de uma descarga de mistura gasosa Ar/H₂ são:

- Íons de Ar⁺, H⁺ ou ArH⁺, por exemplo, sendo acelerados na bainha catódica colidem entre si, provocando troca de carga, em seguida, bombardeando o cátodo. O fluxo dessas partículas energéticas ocasiona o aquecimento do cátodo;

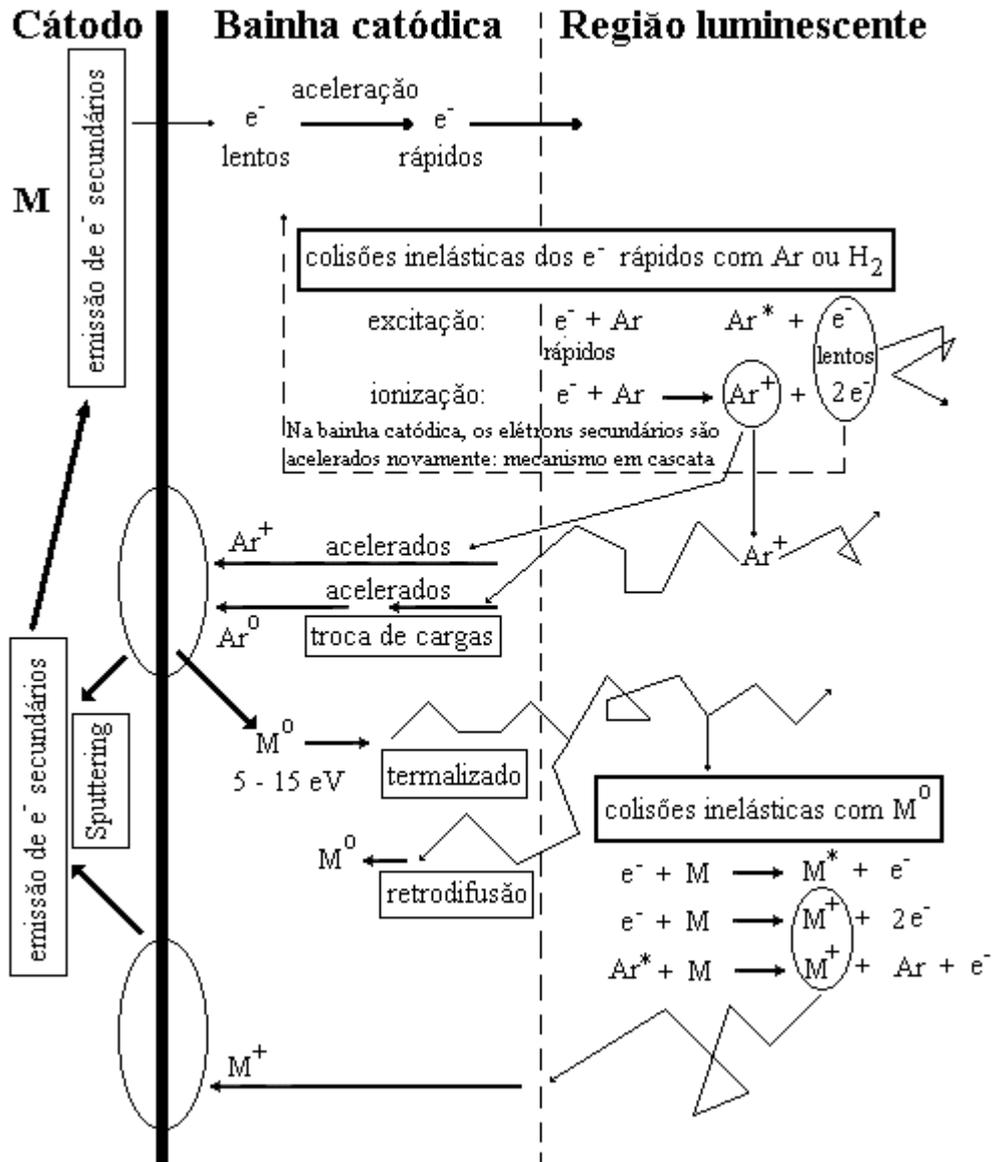
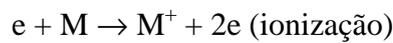
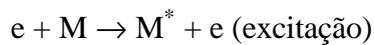


Figura 3.5 – Representação esquemática das interações básicas entre as espécies do plasma, na região luminescente e bainha catódica [87].

- Estes íons acelerados na bainha catódica arrancam elétrons secundários do cátodo, e são acelerados na direção da região luminescente, provocando ionização e, principalmente, excitação. As colisões de ionização e excitação envolvem elétrons

com energia cinética similares. A maior parte dos átomos ou moléculas excitadas é submetida a reações de relaxação com conseqüente emissão de luz. Pode-se dizer, portanto, que a maior parte da ionização ocorre na região luminescente;

- Os íons acelerados na bainha catódica provocam *sputtering* de átomos metálicos M, que podem sofrer retrodifusão e, também, difundir na fase gasosa. Esses átomos colidindo com átomos ou moléculas da mistura gasosa são termalizados, alcançando a região luminescente e podendo colidir com elétrons ou átomos, ocasionando reações como:



Desde os anos 60, com Davis [86], poucos dados experimentais foram publicados a respeito de distribuição de energia de íons bombardeando o cátodo. Talvez, pelas dificuldades na montagem de experimentos para uma reprodução fiel do estudo. Por outro lado, trabalhos simulando distribuição de energia de íons e neutros (teóricos) foram publicados neste ínterim [88]-[91]. Somente a partir da década de 90 surgiram alguns dados experimentais, por exemplo, os trabalhos citados nas referências [87], [92]-[97].

A seguir serão relatados alguns resultados experimentais de distribuição de energia dos íons em diferentes condições de descarga elétrica. Estes valores servirão de referência para a energia dos íons usados nas discussões dos resultados da sinterização por plasma.

Peter e co-autores [94] e [95] mediram a energia dos íons de H^+ e Ar^+ em aproximadamente 100 e 90 eV, respectivamente, em sua máxima intensidade, para uma descarga elétrica de $1,67 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ de H_2 , $1,67 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ de N_2 e $3,34 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ de Ar , a pressão de 200 Pa (1,5 Torr), corrente de 0,1 A e voltagem de 400 e 500 V, utilizando uma fonte de tensão pulsada. Os referidos autores usaram essa descarga para processamento metalúrgico de nitretação por plasma.

Mason e co-autores [91] desenvolveram um modelo teórico para calcular a energia dos átomos neutros rápidos, bombardeando o cátodo. Este assunto é tratado por poucos pesquisadores, sendo que o enfoque maior sempre é dado à energia apenas dos íons. Os átomos neutros rápidos são formados por TCS na bainha catódica, prosseguindo em direção ao cátodo com a mesma energia daquele íon que o originou. Mason e co-autores afirmaram que a maior parte da erosão no cátodo (*sputtering*) é, provavelmente, causada pelos átomos neutros rápidos e

não pelos íons, apesar de suas energias serem ligeiramente menor, variando de 40 a 60 eV, quando comparada com a energia dos íons que é em torno de 68 eV. Esses valores foram calculados analiticamente numa descarga de argônio puro nas seguintes condições: pressão entre 67 a 133 Pa (0,5 a 1 Torr); corrente de 0,4 a 1 mA; e voltagem aplicada ao cátodo de 800 V.

Straaten e co-autores [87] mediram a distribuição de energia dos íons, X^+ , X^{2+} , X_2^+ , M^+ e MX^+ , bombardeando o cátodo. X representa os gases utilizados (Ar e Ne) e M o material do cátodo (Al, Cu, Mo e Ta). As condições da descarga usada pelos autores foram as seguintes: pressão de 10 a 100 Pa (0,075 a 0,75 Torr); corrente de 1 a 5 mA e Voltagem de 500 a 1500 V. Verificou-se que o íon Ar^{2+} apresentou um largo pico com energia variando de, aproximadamente, 70 a 600 eV. Percebeu-se que os íons de Ar^{2+} , formados na interface RL/BC, atravessam a BC com pouca ou nenhuma colisão, atingindo a máxima energia ao chegar no cátodo. A distribuição de energia dos íons Ar^+ e Ar_2^+ apresentaram picos estreitos com máxima intensidade em torno de 70 eV, devido a alta secção de choque destes íons. O Ar_2^+ , provavelmente, perde sua energia pela reação dissociativa ($Ar_2^+ + Ar \rightarrow Ar^+ + 2Ar$); enquanto o Ar^+ perde pela reação associativa ($Ar^+ + Ar \rightarrow Ar_2^+$). Outro resultado importante é relacionado com a proporção dos íons de Ar^+ da ordem de 10 e 100 vezes maior em relação aos íons de Ar^{2+} e Ar_2^+ , respectivamente. Verificou-se, também, que o cátodo foi bombardeado com um significativo fluxo de íons do seu próprio material. O fluxo total de íons de Cu^+ , por exemplo, chegando ao cátodo com energia variando de, aproximadamente, 150 a 650 eV, foi de aproximadamente 20% do fluxo de íons de Ar^+ . A maioria dos íons do material do cátodo, M^+ , é formada na RL e alcança o cátodo com perda de energia menor em relação a Ar^+ , já que tem poucas colisões com troca de carga simétrica.

Budtz-Jorgensen e co-autores [98] constataram em ensaios experimentais, que a maior contribuição do *sputtering* foi devido ao íon ArH^+ , e uma parcela significativamente menor, atribuída ao íon Ar^+ . Estas medidas de taxa de *sputtering* foram feitas em cátodo de aço inoxidável e ferro, com diferentes composições de Ar/H_2 , mas sempre com voltagem pulsada de 300 V, tempos de pulso, ligado e desligado, em 100 μs e pressão da mistura gasosa de 58,67 Pa (0,44 Torr). Os referidos autores constataram que o papel do hidrogênio na erosão do cátodo nessas descargas é devido, principalmente, ao *sputtering* químico. Nestes experimentos foi desconsiderada a influência dos átomos neutros rápidos. Verificou-se, também, que a maior taxa de *sputtering* físico foi originada pelos íons ArH^+ numa proporção da mistura gasosa de 20% H_2 e 80% Ar . Em teores de 5% de H_2 no argônio houve uma significativa formação do íon Ar^+ com energia em torno de 80 eV. Com aumento da adição de H_2 no argônio puro, além dos 5%, houve

diminuição na formação de Ar^+ e um aumento na formação do íon ArH^+ . Ambos apresentaram uma distribuição de energia similar em torno de 80 eV. Segundo o autor, a dissociação do íon energético ArH^+ é a principal fonte de formação dos íons Ar^+ na bainha catódica.

Budtz-Jorgensen e co-autores [93] mostraram que a distribuição de energia atinge o equilíbrio dentro dos primeiros micro-segundos do pulso desligado e, portanto, não há alterações das medidas neste período.

Budtz-Jorgensen e co-autores[99], realizaram outros experimentos utilizando cátodos de ouro e alumínio com descarga de Ar/H_2 , a pressão de 20 Pa (0,15 Torr), tempo de pulso ligado e desligado de 100 μs e cátodo polarizado negativamente a uma voltagem de 300 V. Para o caso do cátodo de ouro, constatou-se que a adição de hidrogênio na descarga de argônio puro aumentou significativamente o *sputtering* deste material. Isto não foi atribuído ao *sputtering* químico, uma vez que o ouro não é reativo, mas sim resultado de uma larga formação de ArH^+ que é formado ao adicionar hidrogênio na descarga com taxa de *sputtering* otimizada a uma composição de 20% H_2 e 80% Ar . Já no caso do cátodo de alumínio, para as mesmas condições de descarga, foi necessário muito mais hidrogênio na descarga, pelo fato de haver uma importância maior do *sputtering* químico do que o físico. Nesse caso, há necessidade de fornecimento de íons reativo de hidrogênio para reagir com o Al_2O_3 com reação puramente química. Os íons que dominaram o *sputtering* físico foram os Ar^{2+} , ou seja, a adição de hidrogênio não aumentou a taxa de *sputtering* físico. A composição ótima da descarga para maximizar a taxa de *sputtering*, físico e químico, foi de 80% H_2 e 20% Ar .

Não existe uma formulação matemática exata que descreva a energia dos íons ou átomos neutros rápidos numa descarga elétrica. Porém, desde os anos 20 e 30 sabe-se que a energia dos íons (E_{ions}) é diretamente proporcional a voltagem aplicada e inversamente proporcional ao número de colisões (N) na bainha catódica, conforme mostrado na equação 3.1 [36]:

$$E_{ions} = C_1 \left(\frac{V}{N} \right) \quad (3.1)$$

Como o número de colisões de íons com átomos neutros é proporcional a espessura da bainha catódica (d) e inversamente proporcional ao livre caminho médio dos íons (λ), obtém-se:

$$N = C_2 \left(\frac{d}{\lambda} \right) \quad (3.2)$$

No entanto, o livre caminho médio é inversamente proporcional à pressão da descarga, tem-se então:

$$N = C_3(p.d) \tag{3.3}$$

Resultando que:

$$E_{ions} = C_4 \left(\frac{V}{p.d} \right) \tag{3.4}$$

Onde C_1 , C_2 , C_3 e C_4 são constantes.

Experimentos realizados por Guntherschulze [100] e reapresentado por Von Engel [80], conforme figura 3.6, mostram a variação $p.d$ como função da voltagem aplicada a um cátodo de ferro puro para descargas de hélio, hidrogênio, mercúrio e argônio.

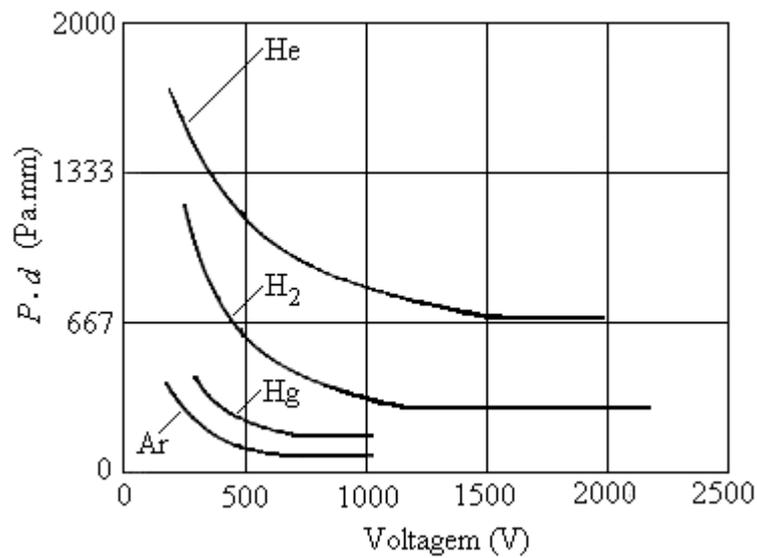


Figura 3.6 – Produto $p.d$ como função da voltagem aplicada ao cátodo para diferentes gases.

Estes resultados permitem calcular os valores de $p.d$ para uma descarga de argônio e hidrogênio utilizada nesta pesquisa e encontrar a proporcionalidade de energia dos íons, pela equação 3.4, para diferentes voltagens aplicadas ao cátodo.

3.1.4 Distribuição de energia das espécies bombardeando o ânodo

Poucos pesquisadores estudaram a distribuição de energia de íons bombardeando o ânodo. Budtz-Jorgensen e co-autores [101] realizaram ensaios teóricos e experimentais a respeito desse assunto. Estes experimentos foram realizados em uma descarga elétrica DC, pulsada, de argônio puro, com voltagem variando de 300 a 450 V, numa pressão de 50,7 Pa (0,38 Torr) e tempo de pulso ligado e desligado de 100 e 900 μ s, respectivamente. A figura 3.7 mostra uma curva típica de distribuição de potencial de uma descarga DC. Na região luminescente, o potencial é levemente positivo, de 5 a 10 V como pode ser visto na balsa anódica do detalhe da figura 3.7. Dessa forma, os íons ao entrarem na balsa anódica adquirem uma energia cinética de poucos elétron-volts antes de atingirem o ânodo [82], [84] e [101]. Também elétrons provenientes da região luminescente com energia suficiente para ultrapassar a queda de potencial de 5 a 10 V alcançam o ânodo.

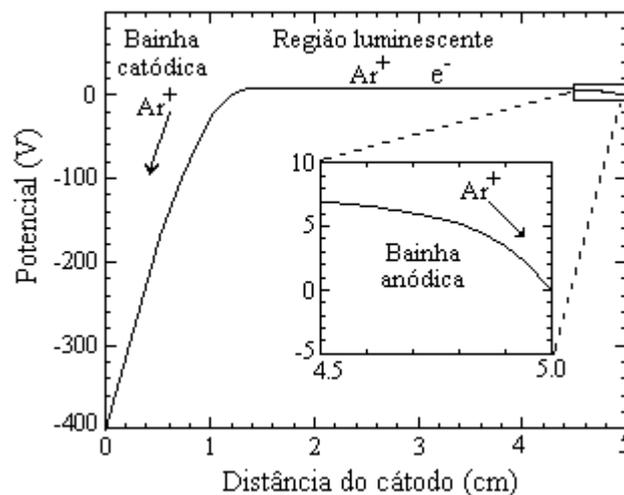


Figura 3.7 – Curva de distribuição de potencial de uma descarga elétrica DC. Extraída a partir de uma simulação Monte Carlo para as mesmas condições experimentais de Budtz-Jorgensen [101].

Como a região luminescente é equipotencial, [82] e [101], os íons alcançam as interfaces com as baltas catódica e anódica de forma aleatória e as densidades de correntes iônicas J_i no cátodo e no ânodo são iguais. Segundo Chapman [82] - para efeito de manutenção da neutralidade macroscópica do plasma - como nenhum elétron tem energia cinética suficiente para ultrapassar o potencial da balsa catódica, a densidade de corrente eletrônica, incidindo no ânodo, é igual a densidade total de íons recolhidas nos eletrodos, ou seja, $2J_e$.

Budtz-Jorgensen e co-autores [101] observaram que durante o tempo de pulso ligado íons atingem o ânodo com energia cinética de, aproximadamente, 10 eV. No entanto, durante o tempo

de pulso desligado, para voltagens aplicadas ao cátodo de 450 V, foi detectado que íons colidiam com o ânodo com energia cinética de aproximadamente 300 eV.

Realmente, logo depois do pulso ser desligado - como os elétrons têm mobilidade muito maior que os íons - eles são rapidamente recolhidos pelo ânodo. Com isso, na região entre os eletrodos é gerado um espaço de carga positiva e, portanto, um potencial positivo de 450 V em relação ao ânodo. Em seguida, os íons são atraídos na direção do ânodo, produzindo um bombardeamento energético durante um tempo muito curto, menor que 10 ns. O referido autor comprovou tais experimentos colocando o ânodo em um potencial flutuante, verificando-se que durante o tempo de pulso ligado o potencial do ânodo foi ligeiramente negativo com poucos elétron-volts. Porém, nos primeiros 7 ns de pulso desligado, verificou-se um acentuado aumento para 130 V do potencial do ânodo, para o cátodo polarizado a 400 V, caindo para zero nos próximos 20 μ s. Assim, íons energéticos, bombardeando o ânodo, são capazes de provocar pulverização anódica do material do ânodo. Foi verificado que em razão do curto tempo de bombardeamento iônico, o grau de pulverização anódica pode atingir valores da ordem de 0,1 a 1 % da pulverização do cátodo.

3.1.5 Lei de Biot-Sarvat

As três montagens de eletrodos, utilizadas nesta pesquisa (configuração cátodo, ânodo-cátodo confinado e forno-plasma) para processamento de sinterização por plasma, geram correntes elétricas que circulam nos eletrodos, inclusive na carcaça do reator. Essa corrente induz à formação de um campo magnético, ainda que pequeno, porém suficiente para produzir alterações microestruturais como, por exemplo, migração e reorientação de contornos de grãos [102]. A lei de Biot-Sarvat é uma expressão que auxilia na obtenção do campo magnético (**B**) em função da corrente que o gera. Essa lei permite o cálculo de **B**, mesmo se o condutor elétrico tenha forma irregular [103], [104] e [105]. Para o cálculo de **B**, na amostra em processamento de sinterização, pode-se adotar a configuração de um fio retilíneo longo, conforme mostrado na figura 3.8.

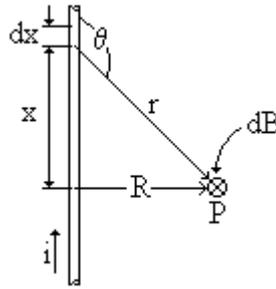


Figura 3.8 – Ilustração da lei de Biot-sarvat para cálculo de **B** em um condutor retilíneo.

De acordo com a lei de Biot-Sarvat, o módulo da contribuição dB no ponto P, devido a um elemento de corrente é dado por:

$$dB = \frac{\mu_0 i}{4\pi} \frac{dx \cdot \sin \theta}{r^2} \quad (3.5)$$

Assim sendo, integrando a equação 3.5 e resolvendo-a, tem-se que o campo magnético total devido à corrente que flui no condutor é dado por:

$$B = \frac{\mu_0 i}{2\pi R} \quad (3.6)$$

Onde:

$\mu_0 \Rightarrow$ permeabilidade magnética do meio;

$i \Rightarrow$ corrente no condutor;

$r \Rightarrow$ vetor que liga o elemento de corrente ao ponto P;

$R \Rightarrow$ menor distância entre o condutor e ponto P.

O ponto P pode ser considerado o local onde está posicionada a amostra em qualquer das três configurações utilizadas no processamento de sinterização por plasma. Como o campo magnético B varia com R, existem campos máximo e mínimo ao longo da altura da amostra.

3.1.6 Influência do campo magnético sobre o crescimento de grãos

A seguir será feita uma revisão da literatura a respeito dos mecanismos de migração, crescimento e reorientação de contornos de grãos devido à presença de um campo magnético. As amostras de ferro puro sinterizadas por plasma nas configurações cátodo, ânodo-cátodo confinado e forno-plasma apresentaram grãos crescidos devido à influência do campo magnético produzido pela corrente elétrica do plasma.

Do ponto de vista macroscópico, um contorno de grão é uma interface entre dois cristais orientados diferentemente em um material. Em alta temperatura, esse contorno de grão é capaz de migrar sob a ação de algum potencial externo, consumindo um grão e expandindo outro. Em geral a força motora para migração de contorno de grão é a diminuição da energia livre do sistema. Os contornos de grãos tendem a diminuir sua superfície específica livre e, portanto, crescer devido à sua elevada energia. Isto determina os ângulos de intersecção de seus contornos (junções triplas) de acordo com diferentes energias dos grãos adjacentes. Existem diferentes maneiras de estudar a migração de contorno de grão, podendo ser através do fornecimento de algum potencial externo aplicado durante o processamento como: *campo magnético*, campo elétrico, vibração ultra-sônica, concentração química, entre outros. Sob a influência de algum potencial externo, materiais com características anisotrópicas têm diferentes propriedades entre grãos adjacentes que criarão uma força motora para deslocamentos dos contornos de grãos [106] e [107].

Neste trabalho de sinterização de amostras de ferro puro, o destaque é dado à influência do potencial *campo magnético* - produzido pelas correntes elétricas que fluem pelo cátodo e ânodo da descarga luminescente.

O campo magnético é um potencial que não depende das propriedades do contorno de grão e sua migração é efetivada pelo simples fato de existirem grãos com orientações, dependendo da propriedade física, *susceptibilidade magnética* (χ) [106] e [108]. A influência desse campo magnético produz grandes efeitos nas características metalúrgicas dos metais como: retardo da recristalização, alteração na textura e modificação nas transformações de fases [109], [110], [111], [112], [113] e [114].

Mullins [115] foi um dos pioneiros no estudo de migração de contornos de grão em metais policristalinos (bismuto) quando submetidos a um potencial de campo magnético, ou seja, pressão magnética (P_m). O referido autor verificou que o potencial agindo em um grão com energia magnética livre (ω) é independente da forma e tamanho do grão, por se tratar de materiais anisotropicamente magnéticos. Nestes, a pressão magnética para migração de contorno

(crescimento de grão) é exercida pelos gradientes de energia livre magnética, atuando nas diferentes orientações dos grãos. Desta forma, a pressão magnética em um contorno de dois grãos que têm diferentes suscetibilidades magnéticas é dada por:

$$P_m = w_1 - w_2 = \frac{\mu_0 H^2}{2} (c_1 - c_2) \quad (3.7)$$

Onde:

$\mu_0 \Rightarrow$ permeabilidade magnética do meio;

$H \Rightarrow$ intensidade do campo magnético;

χ_1 e $\chi_2 \Rightarrow$ suscetibilidade magnética dos grãos.

Mullins [115] conseguiu medir a pressão magnética máxima de aproximadamente 5800 dinas/cm², agindo em um contorno de dois grãos sob a influência de campo magnético de 8 T, obtendo grãos com raio de curvatura maior que 8 mm. Percebeu, também, que esta pressão, provinda do campo magnético, pode provocar um grande efeito na forma e tamanho de grãos - quando comparado com uma pressão de capilaridade de apenas, aproximadamente, 60 dinas/cm², sem campo magnético - para produzir grãos com raio de curvatura de aproximadamente 1 mm.

Segundo Sheikh-Ali e co-autores [116] a pressão de capilaridade dos contornos de grãos é um mecanismo conhecido como a redução da energia livre do contorno com o seu deslocamento. Para este caso não é necessária a interação de algum potencial externo, mas sim apenas o efeito da energia térmica. Matematicamente a pressão de capilaridade (P_c) pode ser escrita da seguinte forma:

$$P_c = \frac{2\sigma}{R} \quad (3.8)$$

Onde:

$\sigma \Rightarrow$ Energia livre do contorno de grão;

$R \Rightarrow$ Raio de curvatura do contorno de grão

Sheikh-Ali e co-autores [116] perceberam em recozimento magnético feito em bi-cristais de zinco, que a migração de contorno de grão e reorientação depois de 5 min. de tratamento foi

de aproximadamente 5 mm; enquanto que o contorno de grão quase não migrou quando realizado em forno convencional, sem campo magnético durante 100 horas, tendo neste caso, a pressão de capilaridade como principal potencial. Os citados autores analisaram que durante o recozimento magnético o contorno de grão do bi-cristal de zinco sofreu dois efeitos simultâneos: pressão magnética (devido ao campo magnético) e pressão de capilaridade (devido à energia contida em cada contorno), conforme mostrado no esquema da figura 3.9. A ação da pressão de capilaridade combinada com a pressão magnética reorienta o contorno diminuindo sua superfície. No entanto, somente a pressão magnética foi responsável pela migração do contorno na direção do grão A, ver figura 3.9; já a pressão de capilaridade age na direção do grão B em um dos lados do contorno e na direção do grão A na outra metade, reorientando o contorno de grão.

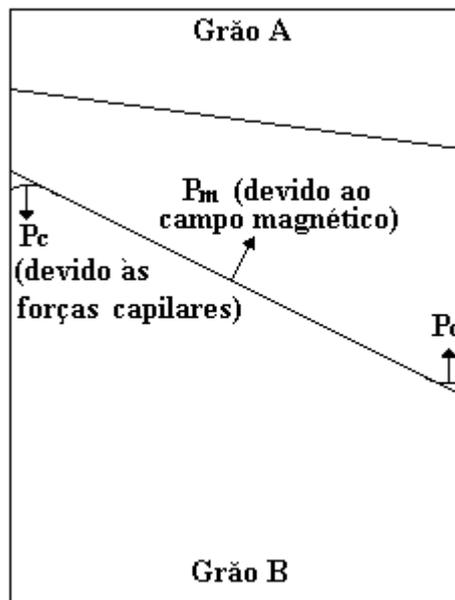


Figura 3.9 – Desenho esquemático de migração e reorientação de contorno de grão sob efeito simultâneo das forças motoras pressão magnética e pressão de capilaridade, conforme Sheikh-Ali e co-autores [116].

Segundo Molodov e co-autores [106] contorno de grão inicialmente inclinado em bi-cristais de bismuto conseguiu tornar-se perpendicular à superfície apenas na presença de uma pressão magnética. Isto mostra, que os contornos de grãos tendem a diminuir suas superfícies específicas livre com uma mobilidade elevada. Os autores também conseguiram provar, em um experimento com amostras de bi-cristais de bismuto, que a migração de contornos de grãos foi

causada, exclusivamente, pela pressão magnética devido a um campo magnético aplicado. Esse experimento foi realizado de duas maneiras, conforme mostrado na figura 3.10.

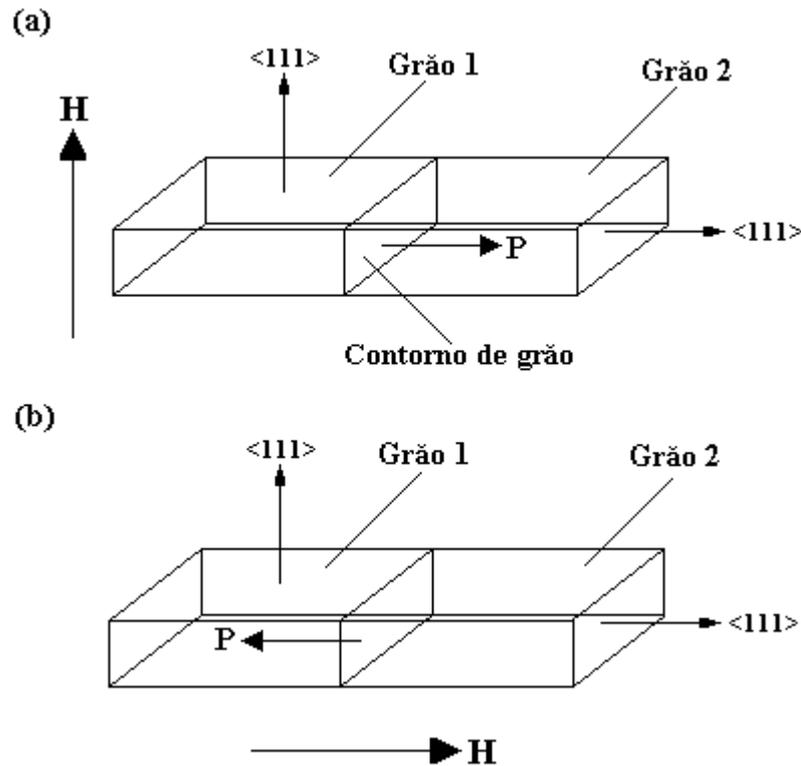


Figura 3.10 – Migração de contorno de grão em bi-cristais de bismuto, variando posição do campo magnético aplicado. Imagem reproduzida a partir de Molodov e co-autores [106].

Experimento 1, figura 3.10 (a): a amostra foi montada no sistema, de modo que a direção $\langle 111 \rangle$ do grão 1 fosse paralela, com mesma orientação, ao campo magnético; e a direção $\langle 111 \rangle$ do grão 2 fosse perpendicular ao mesmo campo. Assim, a migração do contorno de grão ocorreu na direção do grão 2, devido à sua energia livre magnética ser maior nesta direção.

Experimento 2, fig. 3.10 (b): a amostra foi posicionada no sistema, de maneira que a direção $\langle 111 \rangle$ do grão 2 ficasse paralela, com mesma orientação, ao campo magnético; e a correspondente direção $\langle 111 \rangle$ do cristal 1 ficasse perpendicular ao mesmo campo aplicado ao ensaio. Neste caso, a direção da migração do contorno de grão foi oposta, do grão 2 para o grão 1. Molodov e co-autores [106] concluíram, portanto, que o contorno de grão no bi-cristal de bismuto foi forçado a migrar apenas na direção do campo magnético, obtendo-se uma migração de contorno de grão bem mais elevada quando o campo magnético foi paralelo à direção $\langle 111 \rangle$ do grão 2.

Em trabalhos seguintes, Molodov e co-autores [117] calcularam os valores da entalpia de ativação para migração de contorno de grão, na presença de um campo magnético, em bi-cristais de bismuto com simetria e assimetria da direção $\langle 111 \rangle$ dos dois grãos do metal. Os referidos autores concluíram que a entalpia de ativação para migração do contorno de grão no bismuto com simetria da direção $\langle 111 \rangle$ é da ordem de 0,51 eV. Este valor pode ser considerado próximo da entalpia de ativação para difusão em contorno de grão, que é tipicamente entre 0,5 a 0,8 eV para os metais. A semelhança dos parâmetros de ativação para difusão e migração de contorno de grãos, sugere que a migração procede de forma similar ao transporte individual de átomos. Por outro lado, os valores da entalpia de ativação para migração de contorno de grão com assimetria da direção $\langle 111 \rangle$, esquema semelhante à figura 3.10 (a) e (b), foram bem mais elevados, da ordem de 3,38 eV. Os autores atribuíram o alto nível da entalpia de ativação ao transporte coletivo de átomos, “movimento cooperativo de átomos”, durante a migração de contorno de grãos, fazendo com que o contorno de grão migre mais rapidamente.

Um outro efeito percebido por Mullins [115] foi o de contornos de grãos presos em suas amostras de policristais de bismuto. Ele atribui esses aprisionamentos a armadilhas de impurezas ou outros defeitos encontrados pelos contornos durante sua migração devido à pressão máxima magnética (P_{\max}) de 5280 dinas/cm². Foi percebido que a pressão nesses contornos presos era da ordem de 44% de P_{\max} , não tendo energia suficiente para ultrapassar o obstáculo encontrado.

Tsurekawa e co-autores [107] sinterizaram, na presença de campo magnético em regime permanente, ferro carbonila a 700 e 850°C, compactado sob 200 MPa. Foram encontrados para 20 horas de sinterização os seguintes tamanhos médios de grãos: 6,5 μm e 8,1 μm , respectivamente, para sinterização convencional e magnética a 700°C; e 13,4 μm para os mesmos processos de sinterização a 850°C. Apesar da baixa pressão de compactação nas amostras de ferro carbonila, este compactado alcançou densidade de aproximadamente 95% da teórica, devido ao longo tempo de processamento. O ferro perde sua magnetização espontânea a partir da temperatura de Curie, 770°C, passando de ferromagnético para paramagnético. A intenção dos autores foi de verificar a influência do campo magnético sobre policristais de ferro puro abaixo e acima da temperatura de Curie. Neste estudo foi verificado nas amostras de ferro puro que, mesmo acima da temperatura de Curie, ferro paramagnético, não houve crescimento de grãos. Os referidos autores não realizaram sinterização magnética acima de 912°C, ou seja, na região gama.

Segundo Choi e co-autores [114] a suscetibilidade magnética da ferrita é mais alta do que a da austenita, fazendo com que fique energeticamente mais estável.

MATERIAIS E MÉTODOS

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta etapa do trabalho tem por objetivo descrever os procedimentos experimentais utilizados nesta pesquisa. Trata-se da produção e caracterização dos componentes de Ferro Puro, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo, compactados em matriz uniaxial de duplo efeito e processado em reator de plasma e em forno de aquecimento resistivo (processo convencional).

Os procedimentos experimentais da pesquisa foram divididos em três etapas básicas:

- Especificação da matéria prima utilizada, dos materiais dos eletrodos (cátodo e ânodo) e dos sistemas para processamento de sinterização dos componentes metálicos;
- Processamento do Ferro Puro compactado sob 450 MPa em matriz uniaxial de duplo efeito;
- Processamento das ligas ferrosas Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo, inclusive ferro puro, para efeito comparativo compactados sob 600 MPa em matriz uniaxial de duplo efeito.

O processamento metalúrgico de sinterização dos componentes metálicos também foi efetuado em forno de aquecimento resistivo em atmosfera especial de H₂ (processo convencional), a fim de servir como referência para sinterização em reator de plasma.

4.1 Materiais e reator de sinterização.

Neste item, é caracterizada a matéria-prima utilizada para confecção dos componentes metálicos (pó de Ferro Puro, Molibdênio e Níquel), os procedimentos para montagem das

diferentes configurações de eletrodos (configurações cátodo, ânodo-cátodo confinado e forno-plasma) e, por último, a especificação dos parâmetros do plasma (gases utilizados, pressão da mistura gasosa, voltagem e outros).

4.1.1 Caracterização da matéria prima

Pós metálicos de Ferro Puro, Níquel e Molibdênio, na forma elementar, foram utilizados na preparação das amostras. Estearato de zinco, de cadeia molecular relativamente curta ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COO)}_2\text{Zn}$, foi misturado aos pós metálicos, servindo como lubrificante na etapa de compactação.

O pó de ferro puro utilizado foi o DC 177 atomizado à água, produzido pela Höganäs do Brasil; o pó de níquel foi o Ni carbonila 123, também da Höganäs do Brasil; e, por último, utilizou-se o pó de molibdênio da alemã H. C. Starck GmbH.

A composição química dessas matérias-primas foi especificada pelos fabricantes e caracterizada qualitativamente por uma microsonda de energia dispersiva de raios-X (EDX), acoplada a um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo Philips XL-30. As propriedades características dos pós, como forma e estrutura, foram caracterizadas por MEV, utilizando um detector de elétrons secundários.

A caracterização do tamanho médio e distribuição do tamanho de partículas foi realizada através de granulômetro a laser. Estes ensaios foram realizados no Centro de Tecnologia de Cerâmica (CTC) localizado em Criciúma, Santa Catarina.

4.1.2 Especificação do material dos eletrodos

Todo o material utilizado na construção das configurações da montagem dos eletrodos (configurações cátodo, ânodo-cátodo confinado e forno-plasma) foi confeccionado utilizando aço carbono ABNT 1020.

4.1.3 Sistemas para processamento de sinterização

4.1.3.1 Reator de plasma

Para sinterização por plasma dos compactados metálicos foi utilizado, para todas as configurações, um reator cilíndrico de aço inoxidável ABNT 310 com 300 mm de diâmetro e 300 mm de altura. As tampas inferior e superior do reator foram construídas com chapas do mesmo material do cilindro, com 16 mm de espessura. Foram adaptadas, na tampa inferior do reator, conexões para a entrada de gases, bomba de vácuo, manômetro capacitivo, termopar e eletrodos (cátodo e ânodo) isolados eletricamente por cerâmicas de Al_2O_3 . A vedação do sistema foi garantida através de O-rings de silicone e borracha. Usando uma bomba de vácuo mecânica do tipo rotativa de duplo estágio com vazão de $3,4 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$, a pressão residual obtida na câmara foi de 1,3 Pa (10^{-2} Torr). A figura 4.1 mostra o esquema do aparato experimental utilizado.

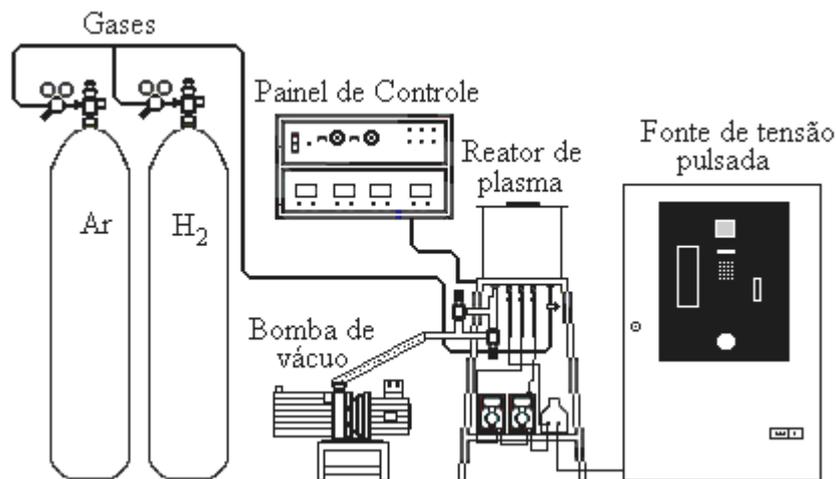


Figura 4.1 Aparato experimental utilizado no processamento de sinterização por plasma

A pressão do gás na câmara foi ajustada usando válvulas manuais e foi medida por meio de um manômetro capacitivo da Edwards de 13333 Pa (100 Torr) de fundo de escala. Os gases utilizados para obtenção da mistura gasosa foram: hidrogênio (analítico 5.0, pureza 99,998%) e argônio (analítico 5.0, pureza 99,999%) numa proporção de 20% e 80%, respectivamente, em um fluxo total de $4 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, sendo ajustado e medido por meio de fluxímetros de $8,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, da Edwards. A alimentação da mistura gasosa foi montada usando tubos de cobre de 6,35 mm de diâmetro vedados nas conexões por anéis de latão submetidos a aperto.

A temperatura de processamento foi medida usando um termopar cromoel-alumel do tipo K, com diâmetro 1,5 mm, encapsulado com aço inoxidável e isolado eletricamente com Al_2O_3 . O termopar foi inserido, aproximadamente 5 mm, numa amostra de referência colocada simetricamente àquela a ser processada ou em uma posição com gradiente de temperatura

conhecido.

Uma fonte de tensão fabricada pela empresa Conversores Estáticos Brasileiros Ltda (CEBRA) - modelo CA5001X, de potência 5 KW, tensão de entrada 380 V, tensão de saída 400, 500, 600 e 700 V, corrente máxima 5 A e tempo máximo de pulso ligado 240 μ s - foi utilizada para fornecimento de voltagem ao cátodo. A tensão de saída estava sujeita às flutuações da rede elétrica externa, pelo fato de não existir nenhum equipamento que estabilizasse a tensão de entrada da fonte. Variações de ± 15 V foram medidas ao longo da execução dos experimentos. Esta fonte de tensão é um conversor de corrente alternada em contínua, utilizando-se na saída uma retificação em forma de pulso quadrado. A potência transferida ao plasma foi ajustada variando o tempo de pulso ligado (t_{on}) na faixa de 10 a 240 μ s. A fonte de tensão também foi equipada com dispositivos de proteção de corrente, isto é, ocorrendo a formação de um determinado número de microarcos por minuto (parâmetro programado) ocorre a interrupção do sistema do fornecimento da tensão. A figura 4.2 mostra o sistema para processamento de sinterização em reator de plasma utilizado nesta pesquisa.



Figura 4.2 Fotografia do sistema para processamento de sinterização em reator de plasma

4.1.3.2 Forno de aquecimento resistivo

Com o objetivo de comparar os resultados da sinterização por plasma, amostras foram também sinterizadas em forno de aquecimento resistivo. A retirada do estearato de zinco foi

também realizada neste forno. O forno de aquecimento resistivo (Jung – TU3513) é constituído basicamente de um tubo de aço inoxidável ABNT 310, com sistema de bombeamento de vácuo, alimentação de gases e fonte de tensão. A câmara para processamento de sinterização das amostras foi mantida sob fluxo controlado de hidrogênio (analítico 5.0, pureza 99,998%). O tubo foi evacuado através de uma bomba de vácuo mecânica. A medição da temperatura foi efetuada por um termopar *cromel-alumel* do tipo K com diâmetro 3,0 mm, que foi protegido com camada de aço inoxidável e isolado eletricamente com Al_2O_3 e depois inserido dentro do tubo e posicionado ligeiramente acima da bandeja de aço contendo as amostras.

4.2 Processamento das amostras de ferro puro

Este item tem por finalidade apresentar os materiais e métodos para sinterização do ferro puro em forno de aquecimento resistivo e em reator de plasma. O objetivo nesse primeiro estudo foi estabelecer a influência dos parâmetros do plasma, como pressão da mistura gasosa, voltagem aplicada ao cátodo e tempo de pulso ligado, principalmente, sobre a porosidade superficial das amostras.

4.2.1 Produção das amostras de ferro puro

O pó metálico de ferro puro DC 177 foi peneirado utilizando peneiras 325 mesh e 120 mesh, a fim de obter uma distribuição de tamanho de partículas de 43 a 63 μm . Este procedimento foi adotado para que se obtivesse poros com pouca variação de tamanho, diminuindo a dispersão dos resultados da porosidade superficial. Uma amostragem deste pó, já peneirado, foi caracterizada por MEV com objetivo de confirmar a distribuição de tamanho de partículas.

Foi adicionado ao pó de ferro 0,6% em peso de estearato de zinco, que foi misturado por uma hora em um misturador *Haake* rotativo do tipo “Y”, a 35 rpm, durante 60 minutos.

A mistura de pós foi compactada em matriz de aço cilíndrica (ABNT 4340 temperado e revenido), uniaxial de duplo efeito, com diâmetro de 9,5 mm, controlando-se a altura de enchimento para obtenção de amostras com comprimento variando de 5 a 6 mm. A pressão de compactação foi 450 MPa, de tal forma que a porosidade foi relativamente elevada, com objetivo de melhor evidenciar a variação da porosidade superficial em função dos parâmetros do plasma.

O valor de densidade a verde (ρ_v) foi obtido por densidade geométrica - por tratar-se de

amostras com forma geométrica bem definida (cilíndrica). Utilizou-se um micrômetro com resolução de 0,001 mm para medições do diâmetro e comprimento. Foram utilizados os valores médios de três medidas de diâmetro e quatro de comprimento. Para medição da massa das amostras foi utilizada uma balança digital com resolução de 0,0001 g.

4.2.2 Sinterização do ferro puro em forno de aquecimento resistivo

As amostras de ferro puro foram sinterizadas em forno de aquecimento resistivo nas temperaturas de 900, 1000 e 1100°C, por 30 minutos, à pressão atmosférica em fluxo de hidrogênio. A retirada do lubrificante (*delubing*) das amostras deste lote, inclusive as que foram sinterizadas em reator de plasma, foi realizada em forno de aquecimento resistivo a 500°C por 30 minutos.

4.2.3 Sinterização do ferro puro em reator de plasma

Diferentes configurações de montagem de eletrodos, voltagem de pico, pressão de mistura gasosa, tempo de pulso ligado e temperatura foram utilizados, a fim de verificar suas influências no processo de sinterização por plasma.

A sinterização em reator de plasma foi realizada nas temperaturas de 900, 1000 e 1100°C durante 30 minutos, utilizando voltagem de 400, 500, 600 e 700 V, com tempos de pulso ligado (t_{on}) de 80, 110 e 140 μ s para cada uma das faixas de temperatura 900, 1000 e 1100°C. Estas temperaturas foram alcançadas pelo ajuste da pressão da mistura gasosa, uma vez que o tempo de pulso ligado e a voltagem foram mantidos constantes para cada experimento.

A figura 4.3 mostra um organograma dos experimentos realizados nas configurações cátodo, ânodo-cátodo confinado e forno-plasma.

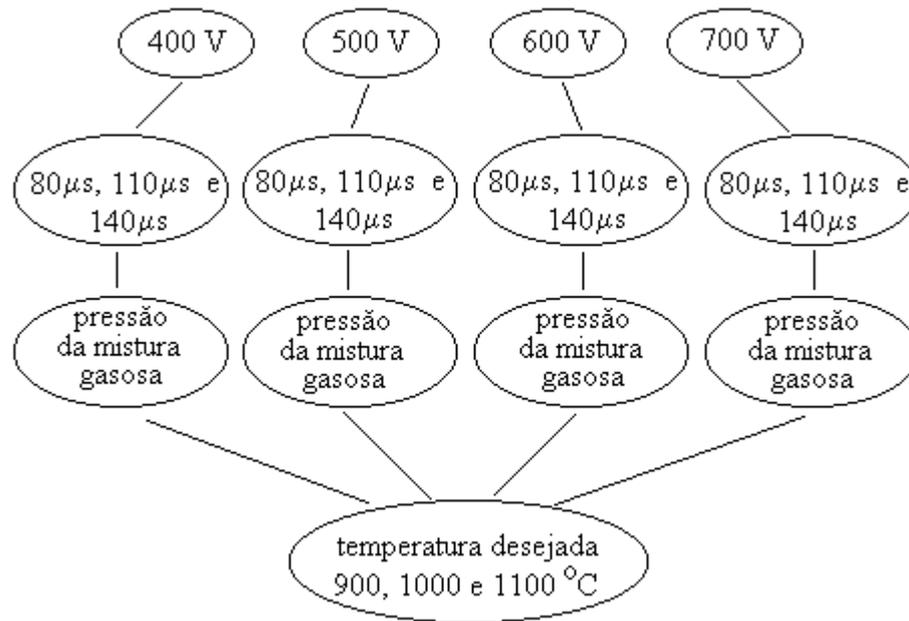


Figura 4.3 Esquema dos experimentos realizados na configuração ânodo-cátodo confinado.

As diferentes configurações de eletrodos foram utilizadas, objetivando verificar a influência dos íons, espécies neutras rápidas, elétrons, íons de baixa energia ou apenas a influência da radiação térmica provida do cátodo, na sinterização das amostras de ferro puro. Estes efeitos, combinados ou isolados, ocorreram nas montagens geométricas de eletrodos, ou seja, configuração cátodo, ânodo-cátodo confinado e forno-plasma.

A energia de bombardeamento dos íons foi variada através das diferentes voltagens aplicadas ao plasma. Assim, foi possível obter quatro níveis de energia, combinando diferentes pressões de mistura gasosa e tempo de bombardeamento para cada faixa de temperatura de processamento.

4.2.3.1 Configuração cátodo

A figura 4.4 mostra a configuração cátodo, composta de uma haste de aço carbono ABNT 1020 com diâmetro de 5 mm, com suporte para a amostra de referência e a amostra a ser sinterizada na forma de “L” invertido. O suporte da amostra foi conectado no eletrodo negativo da fonte de tensão, constituindo-se, desta forma, no cátodo da descarga. Essa haste metálica (cátodo) foi envolvida por um cilindro aberto nas extremidades, que se encontrava aterrado (ânodo) - confeccionado também de aço carbono ABNT 1020 de 1mm de espessura, 38 mm de diâmetro interno e 50 mm de comprimento. As conexões dos eletrodos foram eletricamente

isoladas usando tubos de cerâmica e vidro.

O aquecimento nessa configuração ocorreu pelo bombardeamento de íons e átomos neutros diretamente na amostra. Um termopar *cromel-alumel* do tipo K foi inserido 5 mm dentro da amostra de referência, para medir a temperatura do processo.

A figura 4.5 mostra uma fotografia da montagem da configuração cátodo dentro do reator de plasma. A imagem da esquerda mostra a configuração cátodo desligada, enquanto na da direita ela se encontra com a descarga elétrica ligada.

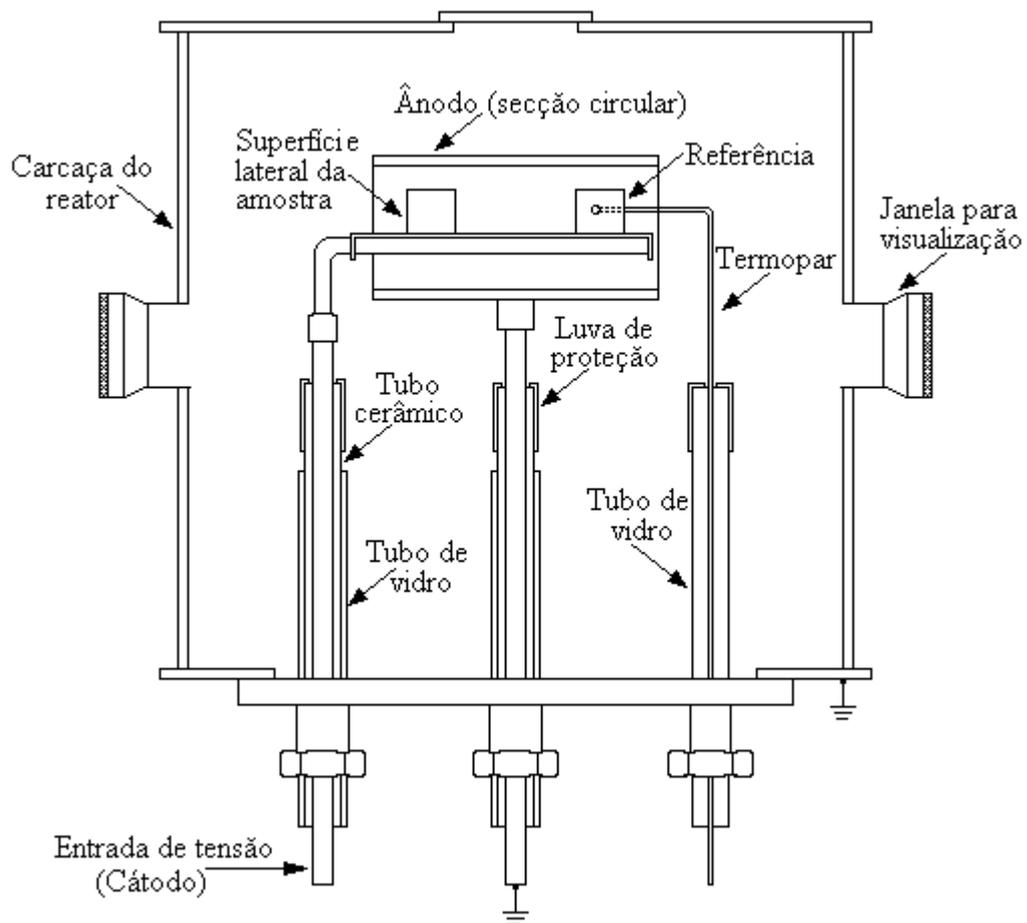


Figura 4.4 Esquema da configuração cátodo.

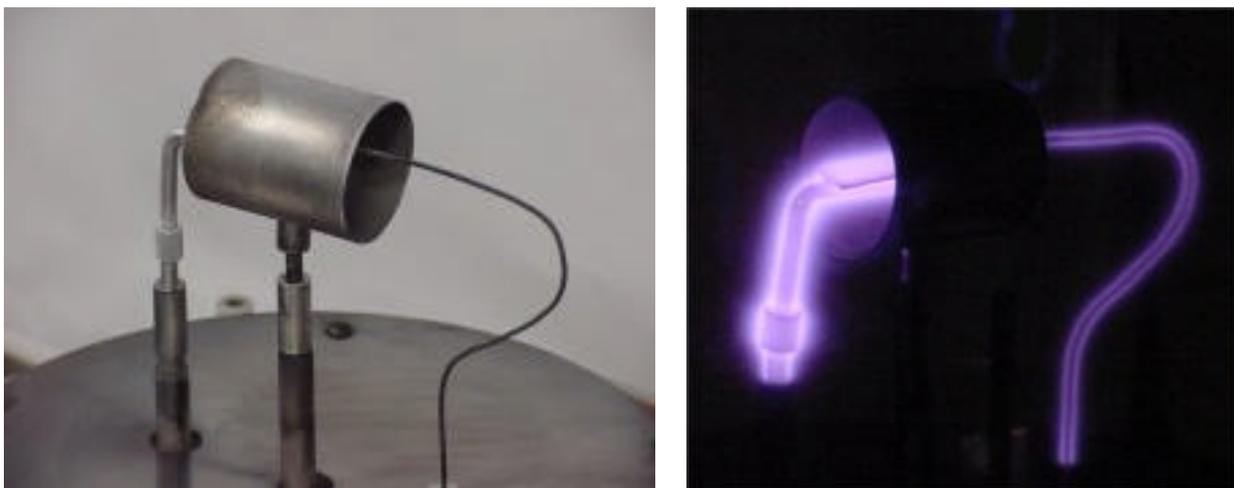


Figura 4.5 Fotografia da configuração cátodo montada no reator de plasma: à esquerda (configuração desligada) e à direita (configuração com plasma).

4.2.3.2 Configuração ânodo-cátodo confinado

A figura 4.6 ilustra a configuração ânodo-cátodo confinado, na qual o aquecimento da amostra colocada no ânodo foi proveniente da radiação térmica do cátodo, que por sua vez foi aquecido pelo bombardeamento dos íons e neutros rápidos.

A diferença básica dessa configuração, quando comparada com a anterior, é apenas a inversão de polaridade dos eletrodos, ou seja, o cátodo da configuração anterior passa a ser ânodo nesta geometria e vice-versa. Os materiais são os mesmos da configuração anterior.

A medição da temperatura foi efetuada da mesma maneira como descrita na seção 4.2.3.1.

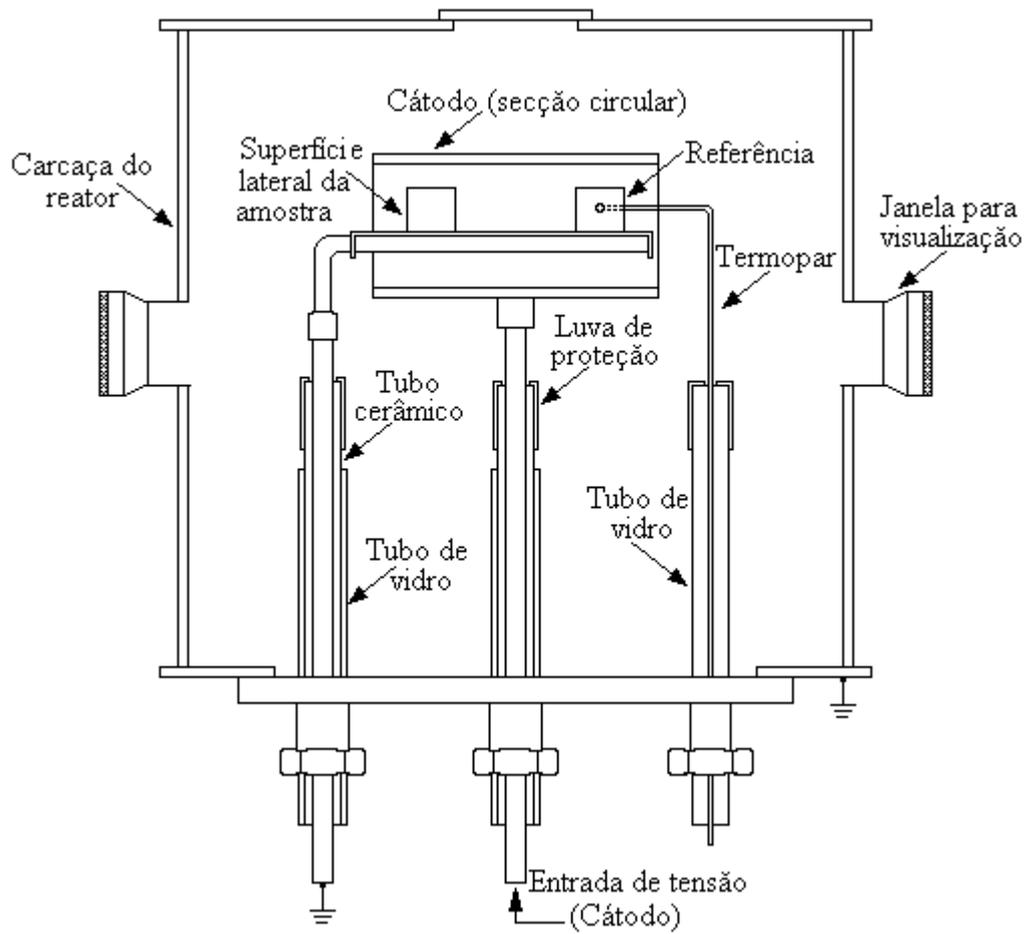


Figura 4.6 Esquema da configuração ânodo-cátodo confinado.

A figura 4.7 mostra uma fotografia da montagem da configuração ânodo-cátodo confinado dentro do reator de plasma. A imagem da esquerda mostra a configuração ânodo-cátodo desligada, enquanto na da direita ela se encontra com a descarga elétrica ligada.

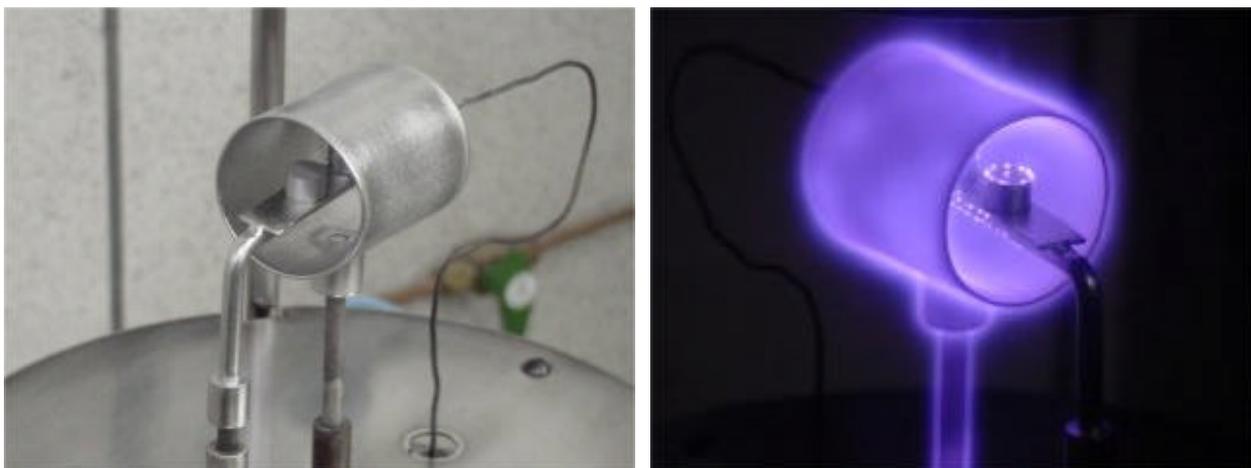


Figura 4.7 Fotografia da configuração ânodo-cátodo confinado, montada no reator de plasma: à esquerda (configuração desligada) e à direita (configuração com plasma).

4.2.3.3 Configuração forno-plasma aberta

A figura 4.8 mostra a configuração forno-plasma composta de uma haste de aço carbono ABNT 1020 com diâmetro de 5 mm em “L” invertido. As amostras a serem tratadas e as de referência foram confinadas dentro de uma caixa interna metálica de aço carbono ABNT 1020, de 0,7mm de espessura, com dimensões internas 14 x 14 mm e 50 mm de comprimento e aberta nas duas extremidades laterais. Todo o conjunto, haste e caixa interna, constitui o ânodo da descarga, portanto, aterrado.

Esse conjunto - haste metálica, amostras e carcaça interna - foi envolvido por um cilindro aberto nas extremidades, que se encontra polarizado negativamente (cátodo) e foi confeccionado também de aço carbono ABNT 1020 de 1mm, 38 mm de diâmetro interno e 50 mm de comprimento. As medições de temperaturas ocorreram de maneira similar às das duas configurações anteriores.

A figura 4.9 mostra uma fotografia da montagem da configuração forno-plasma aberta dentro do reator de plasma. A imagem da esquerda mostra a configuração forno-plasma aberta desligada, enquanto na da direita ela se encontra com a descarga elétrica ligada.

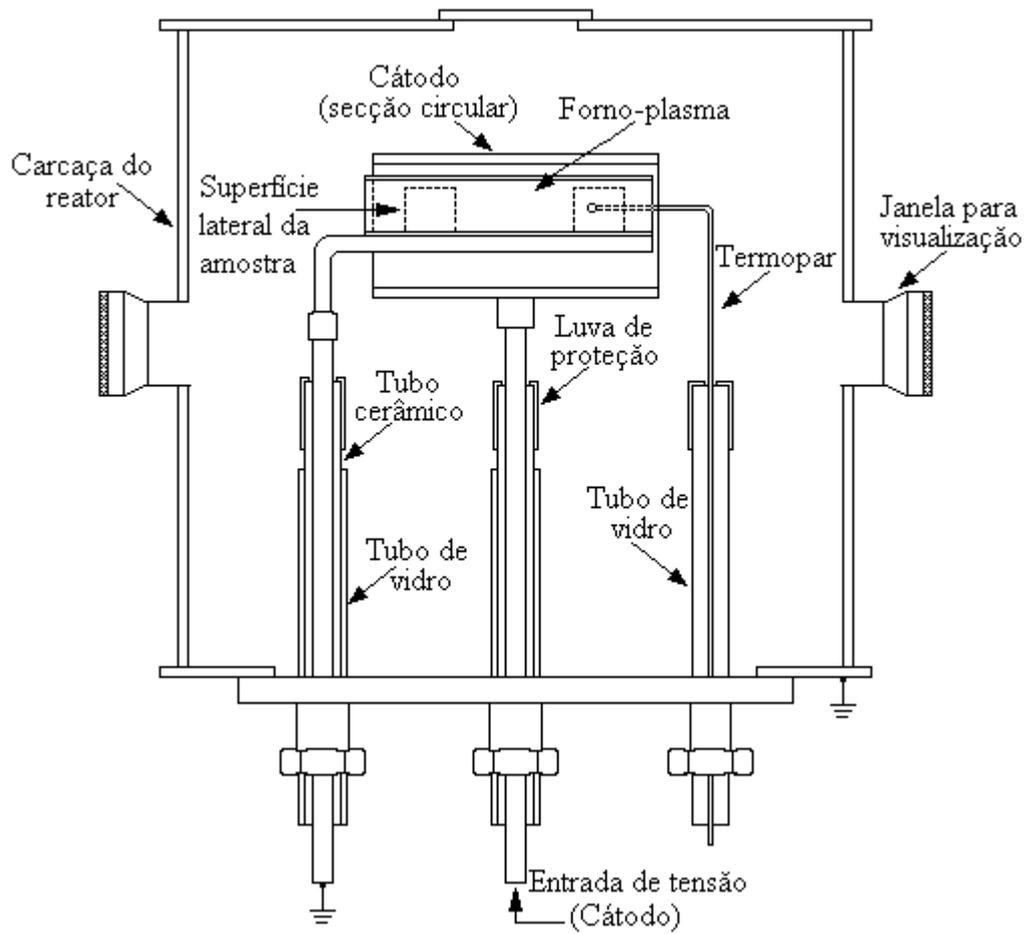


Figura 4.8 Esquema da configuração forno-plasma aberta.



Figura 4.9 Fotografia da configuração forno-plasma montada, no reator de plasma: à esquerda (configuração desligada) e à direita (configuração com plasma).

4.2.4 Caracterização das amostras de ferro puro

4.2.4.1 Propriedades físicas

Foi utilizada uma balança eletrônica digital com resolução de 0,0001 g para medição da massa das amostras antes e depois dos ciclos de sinterização. O volume da amostra foi calculado pelo fato de se tratar de componentes com geometria definida e regular. Todas as amostras foram compactadas, obtendo-se componentes cilíndricos. Finalmente, a densidade volumétrica foi calculada a partir da razão massa/volume.

4.2.4.2 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura e microsonda

A caracterização das amostras a verde e sinterizadas foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para as análises químicas, utilizou-se uma microsonda de energia dispersiva de raios-X (EDX).

Para avaliar a evolução da sinterização como, formação dos *necks*, porosidade superficial e arredondamento dos poros, a superfície lateral da amostra foi marcada com um círculo de aproximadamente 2 mm de diâmetro, como mostrado na figura 4.10. A caracterização morfológica para identificar aspectos relacionados com os bombardeamentos iônico (configuração cátodo), eletrônico (configuração ânodo-cátodo confinado) ou sem nenhum tipo de bombardeamento (configuração forno-plasma ou forno de aquecimento resistivo), também foi efetuada.

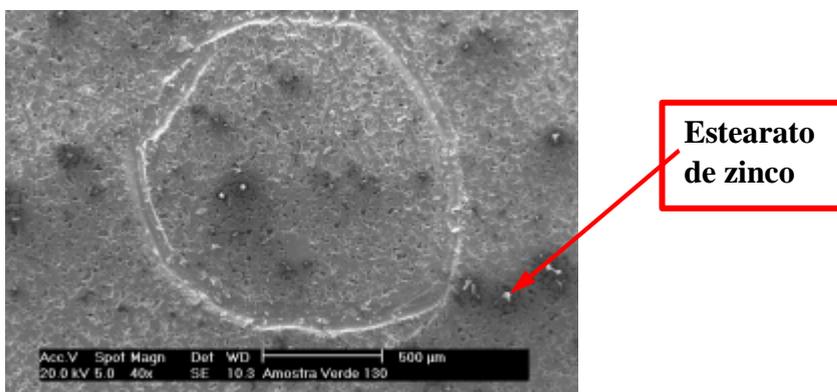


Figura 4.10 Superfície lateral de uma amostra a verde.

Todas as amostras foram caracterizadas a verde por MEV, utilizando um detector de elétrons secundários com energia de 20 kV, nas regiões previamente marcadas, com aumentos de

40x, 100x e 400x. O aumento de 40x fez-se necessário apenas para localizar a região marcada, enquanto que o de 400x serviu para avaliar a evolução da sinterização. O aumento de 100x foi necessário para que não se passasse do menor para o maior aumento, evitando, dessa forma, a perda da região selecionada. Essas amostras a verde foram marcadas antes da retirada do estearato de zinco (*delubing*).

Realizou-se, ainda por MEV, após processamento das amostras, as seguintes caracterizações microestruturais:

- Localização da região previamente marcada com os mesmos aumentos 40x, 100x e 400x das amostras a verde, com auxílio de um detector de elétrons secundários. Energia do feixe de elétrons de 20 keV. Foi realizada ainda nessa etapa uma caracterização qualitativa para identificação de impurezas na superfície, resíduo de lubrificante, entre outros;
- Determinação da composição química, utilizando a microsonda (EDX), em duas regiões diferentes com aumentos de 100x com energia do feixe elétrons de 20 keV;
- Determinação da composição química de impurezas depositadas na superfície das amostras durante o processo de sinterização.

A quantificação da porosidade superficial foi realizada a partir de cinco imagens obtidas em posições diferentes ao longo de uma geratriz da superfície lateral externa das amostras. As imagens foram feitas com aumento de 200x, usando um detector de elétrons retroespalhados com energia do feixe de elétrons de 20 keV. A quantificação da porosidade superficial foi obtida através dos programas computacionais de análise de imagens AnalySIS 2.11 e IMAGO 2.17. Para estas análises foram necessárias micrografias de 480x360 μm , obtidas a partir do MEV. O valor da porosidade superficial resultou da média aritmética de cinco micrografias de uma mesma amostra.

4.2.4.3 Caracterização por microscopia ótica

Foi utilizado o microscópio ótico Carl Zeiss-Jean Neophot 30 para caracterização adequada das fases presentes, tamanho de grãos, inclusões e outros defeitos perceptíveis por esta técnica.

Foram utilizadas as seguintes etapas para preparação das amostras de ferro puro:

- Corte longitudinal da amostra para obtenção de duas metades com tamanhos aproximadamente iguais. O corte foi efetuado com disco de diamante de alta

densidade;

- Embutimento da amostra com baquelite e resina *isofast*. Foi colocada, primeiramente, uma fina camada da resina *isofast* e o complemento com baquelite. O objetivo da introdução da *isofast* foi evitar retenção de cantos durante o polimento;
- Lixamento com papel de SiC com granulometrias 600, 1200 e 1500 mesh;
- Polimento com pasta de Al_2O_3 em solução de 3 e 1 μm . O tempo de polimento foi o menor possível para evitar retenção de cantos;
- Ataque com ácido nítrico 2% (nital).

4.2.4.4 Caracterização por difratometria de raios-X

A identificação das fases foi realizada com um difratômetro de raios-X, modelo X'Pert, com gerador de tensão de 40 keV, com radiação $\text{K}\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Foram usadas, para todas as leituras os seguintes parâmetros: passo de $0,05^\circ$, tempo de passo de 1s e intervalo de varredura, em 2θ , de 20° a 120° . As análises e interpretações dos espectros foram realizadas com auxílio do *software* PC-APD/Phase Analysis, da Philips e de arquivos da *Joint Committee for Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

4.3 Processamento das ligas ferrosas Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo

As ligas de Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo foram sinterizadas em condições similares às usadas no estudo da sinterização do ferro puro. Uma das mudanças está relacionada com a configuração forno-plasma, que foi fechada em uma das extremidades para melhor confinar o calor. Essa mudança foi necessária em razão da necessidade de sinterizar as ligas, em particular Fe-3,4%Mo, em maior temperatura, para obter uma adequada homogeneização. Outra mudança diz respeito ao tempo da sinterização e à pressão de compactação das amostras, conforme será discutido no item 4.3.1. Amostras de ferro puro foram sinterizadas nas mesmas condições das ligas ferrosas para servir como parâmetro de comparação. Tratou-se, nesta etapa, de aplicar as condições (voltagem aplicada, tempo de pulso ligado e pressão da mistura gasosa) mais favoráveis, obtidas no estudo preliminar realizado com o ferro puro.

4.3.1 Produção dos componentes ferrosos Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo

Para a obtenção das amostras de Fe-5,2%Ni foi adicionado 5,2% em peso de níquel carbonila 123 e 0,6% em peso de estearato de zinco ao pó de ferro DC 177. As partículas de ferro puro apresentaram d_{50} e d_{90} abaixo, respectivamente, de 86,06 e 153 μm ; enquanto as partículas do pó de níquel carbonila apresentaram d_{50} e d_{90} abaixo, respectivamente, de 10,78 e 26,55 μm . Para obtenção das amostras de Fe-3,4%Mo foram adicionados 3,4% em peso de molibdênio e 0,6% em peso de estearato de zinco ao pó de ferro com as mesmas condições da liga Fe-5,2%Ni. As partículas do pó de molibdênio apresentaram d_{50} e d_{90} abaixo, respectivamente, de 15,16 e 30,47 μm .

A mistura dos pós foi realizada em um misturador *Haake* rotativo do tipo “Y” com velocidade de rotação de 35 rpm. Foram adicionadas a uma massa de 200 g de pós cerca de 135 g de esferas de aço para evitar, durante a etapa da mistura, a formação de *clusters* dos pós de níquel e molibdênio mais finos. A mistura dos pós foi processada durante 120 minutos.

As misturas de pós foram compactadas a 600 MPa em matriz de aço cilíndrica uniaxial de duplo efeito, com diâmetro 9,5 mm, controlando a altura de enchimento para obtenção de amostras com comprimento variando de 5 a 6 mm. As condições e critérios para medições de massa, diâmetro e comprimento foram as mesmas adotadas para a produção dos componentes de ferro puro. Os valores medidos de ρ_v dos componentes de Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo tiveram valores em torno de $7,00 \pm 0,10 \text{ g/cm}^3$.

4.3.2 Sinterização das ligas ferrosas em forno de aquecimento resistivo

As amostras de Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo foram sinterizadas a 1120°C por 30, 60 e 120 minutos à pressão em fluxo de hidrogênio. O *delubing* foi efetuado a 500°C por 30 minutos em forno de aquecimento resistivo.

4.3.3 Sinterização das ligas ferrosas em reator de plasma

As ligas ferrosas foram sinterizadas em reator de plasma a 1120°C por 30, 60 e 120 minutos, utilizando as configurações cátodo, ânodo-cátodo confinado e forno-plasma. Também foi efetuada a sinterização destas ligas em reator de plasma a 1150°C durante 60 minutos, apenas nas configurações ânodo-cátodo confinado e forno-plasma. Foi escolhida a voltagem de pico 600 V e 140 μs de tempo de pulso ligado (t_{on}). Estas condições para sinterização por plasma não

foram escolhidas ao acaso. Percebeu-se, no estudo preliminar com o ferro puro, que a porosidade superficial quando sinterizada a 600 V, na configuração cátodo, ficava tão bem fechada quanto sinterizada a 700 V. A energia dos íons aumentou em um fator de 1,34 apenas quando se polarizou o cátodo de 600 V para 700 V. Um outro fator que contribuiu para esta escolha foi a pressão da mistura gasosa. A 600 V, trabalha-se com pressão entre 667 e 1333 Pa (5 e 10 Torr), enquanto a 700 V a pressão ficou abaixo de 533 Pa (4 Torr). A temperatura foi alcançada pelo ajuste da pressão da mistura gasosa, uma vez que o tempo de pulso ligado e a voltagem foram mantidos constantes.

As configurações cátodo e ânodo-cátodo confinado foram as mesmas mostradas nas figuras 4.4 e 4.6. A configuração forno-plasma aberta foi otimizada na geometria forno-plasma fechada para alcançar mais facilmente a temperatura de sinterização, em particular 1150°C, conforme mostrado a seguir.

4.3.3.1 Configuração forno-plasma fechada

A figura 4.11 mostra a configuração forno-plasma fechada. O que a diferencia da configuração mostrada na seção 4.2.3.3 é o fechamento da extremidade direita. O cilindro que constitui o cátodo da descarga também foi fechado na extremidade direita e passou a ter diâmetro interno de 35 mm, mantendo o mesmo comprimento. Os materiais foram os mesmos utilizados para realização do estudo anterior. As medições de temperaturas ocorreram com as amostras colocadas na parte mais quente do forno plasma, com gradiente de temperatura conhecido entre as amostras de referência e sinterizada.

O objetivo dessas mudanças foi confinar melhor o calor e não necessitar de pressões altas durante o processo de sinterização.

A figura 4.12 mostra uma fotografia da montagem da configuração forno-plasma fechada, dentro do reator de plasma. A imagem da esquerda mostra a configuração forno-plasma fechada desligada, enquanto na da direita ela se encontra com a descarga elétrica ligada.

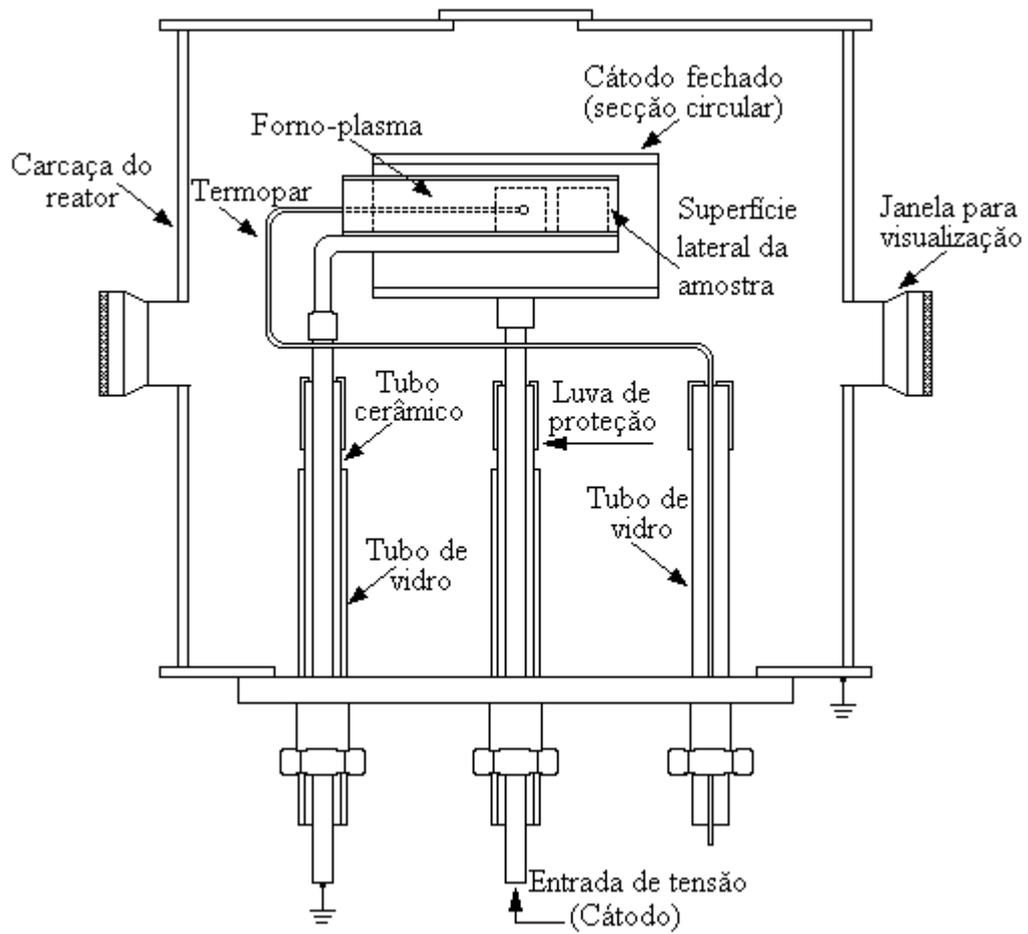


Figura 4.11 Esquema da configuração forno-plasma fechada

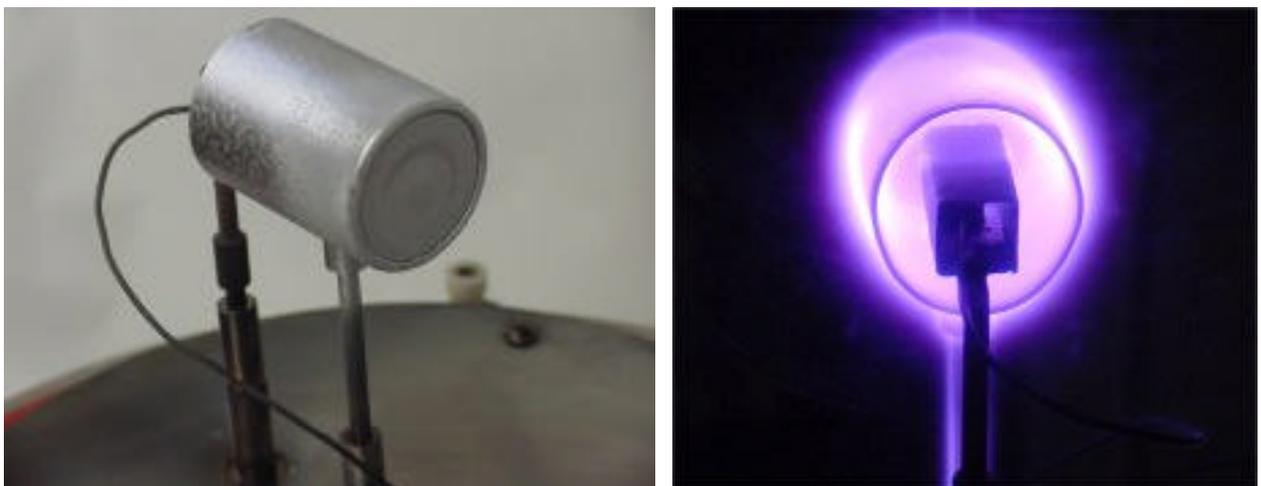


Figura 4.12 Fotografia da configuração forno-plasma fechada montada, no reator de plasma: à esquerda (configuração desligada) e à direita (configuração com plasma).

4.3.4 Caracterização das amostras de Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo

Os mesmos procedimentos e critérios vistos na seção 4.2.4 foram utilizados para caracterização microestrutural das ligas ferrosas Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo por microscopia eletrônica de varredura, microscopia ótica e difratometria de raios-X.

4.3.4.1 Caracterização por dilatometria

Os ensaios dilatométricos foram realizados em um dilatômetro com módulo informatizado acoplado, modelo RB 3000 da BP Engenharia. Nesses ensaios foram utilizadas amostras cilíndricas de 9,5 mm de diâmetro por 10 mm de comprimento, compactadas em matriz uniaxial de duplo efeito.

Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto em fluxo de hidrogênio (analítico 5.0, pureza 99,999%) até a temperatura de 1120°C. Foi avaliada a retração dimensional para cada liga e suas transformações alotrópicas durante o aquecimento e no patamar de sinterização.

4.3.4.2 Caracterização do teor de carbono residual

A quantificação do teor de carbono residual das ligas ferrosas sinterizadas pelas duas rotas de processamento foi efetuada através do método de combustão. O equipamento com sensibilidade de 0,0001% foi um LECO WR-112 (*Carbon Determinator*). Os ensaios foram realizados pela Lupatech S.A. de Caxias do Sul – RS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo foi dividido em cinco seções principais, são elas: *caracterização da matéria-prima*, que trata principalmente das especificações técnicas dos pós metálicos utilizados; *caracterização da descarga elétrica de Ar/H₂*, mostra a influência das diferentes configurações de eletrodos, pressões dos gases e tensão de pico no aquecimento das amostras; *sinterização do ferro puro: caracterização da porosidade superficial*, que trata basicamente do efeito da energia dos íons sobre a morfologia da superfície das amostras de ferro puro; *Sinterização do ferro puro: estudo do crescimento de grãos*, procura mostrar o efeito do campo magnético gerado pela corrente elétrica do plasma sobre o crescimento de grãos nos compactados de ferro puro; e *sinterização dos sistemas binários: Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo*, que trata da caracterização de uma forma mais abrangente das ligas Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo.

5.1 Caracterização da matéria-prima

A tabela 5.1 mostra as especificações técnicas fornecidas pelo fabricante para cada pó. Os três pós metálicos, ferro puro, molibdênio e níquel, estão na forma de pós elementares.

Tabela 5.1 – Especificação dos pós

| Elemento | Fabricante | Nome comercial | Tamanho médio de partículas | Teor de oxigênio (%) |
|-----------------|---------------------|-----------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| Ferro | Höganäs Brasil Ltda | DC 177 | 100,00 μm | máx. 0,20 |
| Níquel | Höganäs Brasil Ltda | Ni 123 | 5,00 μm | máx. 0,15 |
| Molibdênio | H. C. Starck GmbH | – | 5,20 μm | máx. 0,10 |

A distribuição de tamanho de partícula para cada pó foi medida utilizando-se um granulômetro a laser. Na tabela 5.2, são apresentados os valores dessa distribuição, sendo possível verificar que o tamanho médio das partículas de níquel e de molibdênio está ligeiramente acima do especificado pelo fabricante. Já o tamanho médio de partículas do ferro encontra-se um pouco abaixo do especificado.

Tabela 5.2 – Distribuição de tamanho de partículas

| Elemento | Distribuição de tamanho de partículas (μm) |
|-----------------|--|
| Ferro | 10 % das partículas abaixo de <i>41,38 μm</i> |
| | 50 % das partículas abaixo de <i>86,06 μm</i> |
| | 90 % das partículas abaixo de <i>153,20 μm</i> |
| | 100 % das partículas abaixo de <i>300,00 μm</i> |
| Níquel | 10 % das partículas abaixo de <i>4,26 μm</i> |
| | 50 % das partículas abaixo de <i>10,78 μm</i> |
| | 90 % das partículas abaixo de <i>26,55 μm</i> |
| | 100 % das partículas abaixo de <i>56,00 μm</i> |
| Molibdênio | 10 % das partículas abaixo de <i>4,78 μm</i> |
| | 50 % das partículas abaixo de <i>15,16 μm</i> |
| | 90 % das partículas abaixo de <i>30,47 μm</i> |
| | 100 % das partículas abaixo de <i>56,00 μm</i> |

Foi observado que o tamanho das partículas de níquel e de molibdênio é muito menor que o das partículas de ferro, razão pela qual foram usadas esferas de aço na etapa de mistura dos pós, evitando-se, desta forma, a formação de aglomerados.

As figuras 5.1, 5.2 e 5.3 mostram as micrografias das partículas, respectivamente para o ferro, níquel e molibdênio. As colunas da esquerda (a) e da direita (b) estão com aumentos diferentes. É uma forma de caracterizar tamanho de partículas e os aspectos físicos resultantes de cada processo de obtenção.

Percebe-se, na figura 5.1, uma forma irregular para o pó de ferro, característica do processo de obtenção por atomização a água. Para o pó de níquel, observa-se uma característica típica do processo de decomposição carbonila. Os pós são finos e na forma esférica com estrutura esponjosa (porosa), como mostra a figura 5.2. O pó de molibdênio apresentou formato esférico com estrutura lisa. É um pó fino, como especificado pelo fabricante, obtido por processo químico.

A análise química obtida por energia dispersiva raios-X (EDX) acoplada ao MEV, foi efetuada para cada um dos três pós metálicos utilizados. Os resultados da análise química mostraram que os pós têm alta pureza, garantindo a qualidade destas matérias-primas. Foram encontrados traços de oxigênio, característica natural nos materiais metálicos, tendo em vista que são pós com elevada superfície específica livre.

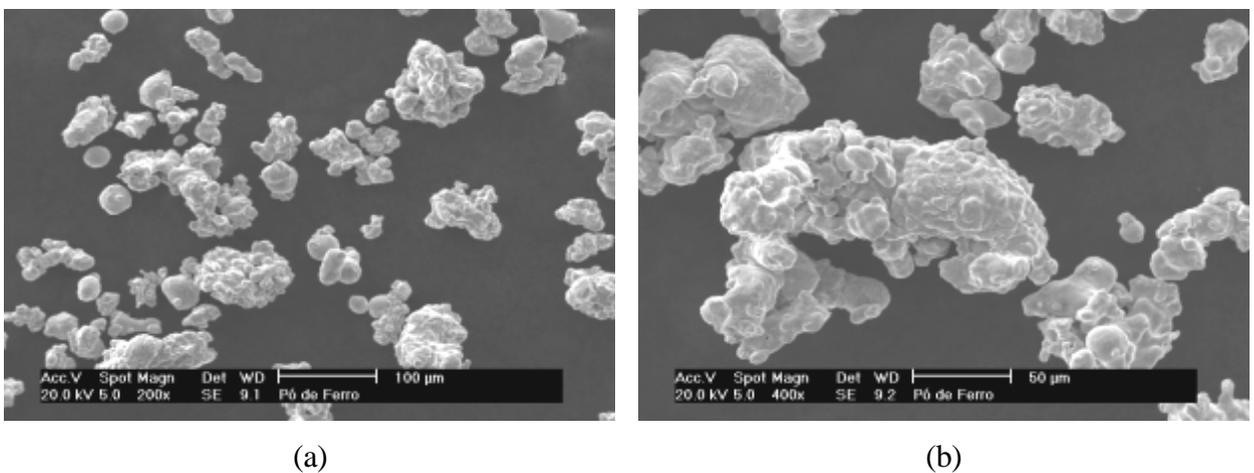


Figura 5.1 – Morfologia das partículas de ferro: (a) 200x e (b) 400x

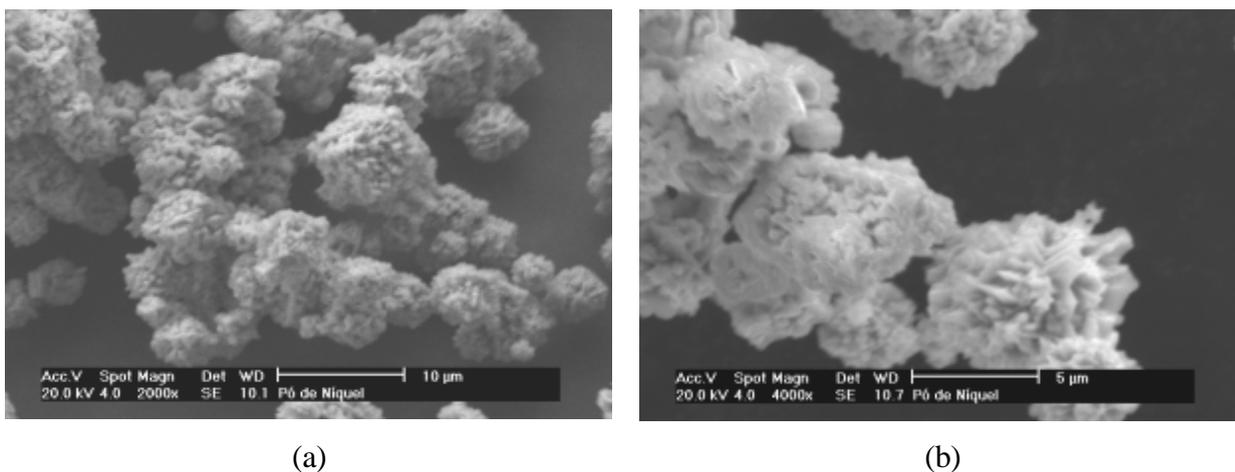


Figura 5.2 – Morfologia das partículas de níquel: (a) 2000x e (b) 4000x

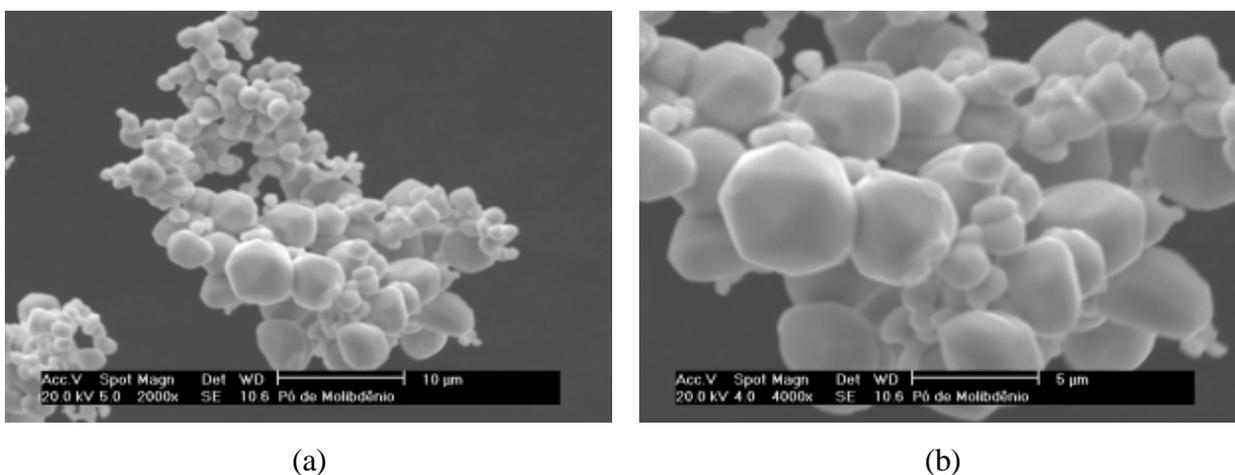


Figura 5.3 – Morfologia das partículas de molibdênio: (a) 2000x e (b) 4000x

5.2 Caracterização da descarga elétrica de Ar/H₂

Nesta etapa da pesquisa são mostrados resultados do processo de aquecimento por plasma. É discutida a influência da voltagem de pico, pressão da mistura gasosa, tempo de pulso ligado e, sobretudo, das configurações utilizadas para cada ciclo de sinterização por plasma.

5.2.1 Variação da temperatura em função da pressão para diferentes tensões da fonte

Nas figuras 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7, são apresentadas as variações da temperatura em função da pressão da mistura gasosa de argônio e hidrogênio, 80%Ar + 20 %H₂, para diferentes voltagens de pico, respectivamente, para as configurações de trabalho cátodo, ânodo-cátodo confinado e

forno-plasma fechado e aberto. Para esses experimentos o tempo de pulso ligado foi mantido fixo em 50 μ s. Foi observado, para todas as configurações, que a temperatura aumenta em função da pressão da mistura gasosa e da tensão aplicada ao plasma. Este resultado é atribuído ao mecanismo de aquecimento provocado pelo bombardeamento iônico no cátodo. De fato, segundo Chapman [82], a densidade de corrente iônica (J_i) é proporcional à tensão (V) e à pressão (P) da mistura gasosa, ou seja:

$$J_i = K.V.P \tag{5.1}$$

Onde K é uma constante de proporcionalidade que depende dos gases ou mistura gasosa utilizada. Portanto, ao aumentar a pressão da mistura gasosa ou a tensão aplicada à descarga, espera-se um aumento da temperatura. Ainda é observado que na configuração cátodo, em condições de pressão e tensão iguais, a temperatura alcançada é maior do que nas outras geometrias. Resultado atribuído ao bombardeamento iônico, que promove o aquecimento direto das amostras.

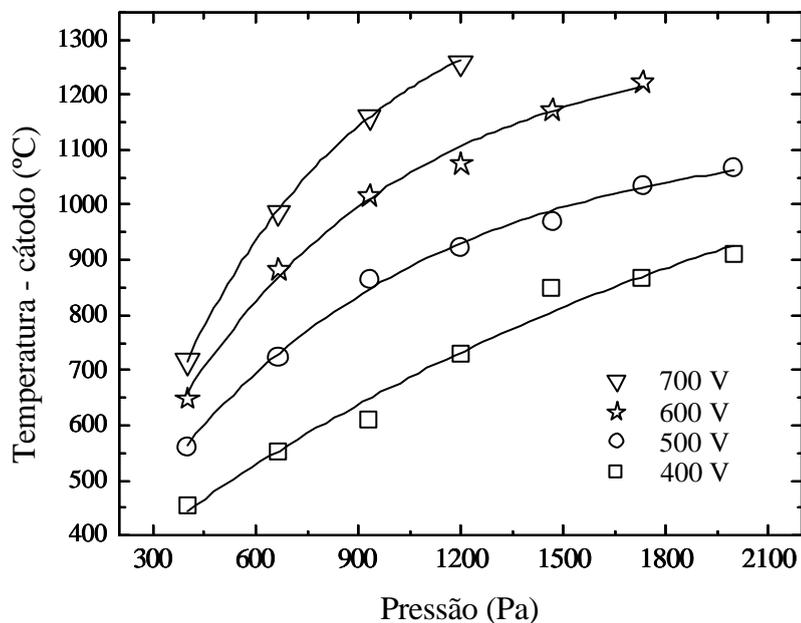


Figura 5.4 – Variação da temperatura, para configuração cátodo, em função da pressão da mistura gasosa para diferentes tensões de pico, mantendo tempo de pulso ligado em 50 μ s.

Nas geometrias ânodo-cátodo confinado ou forno-plasma fechado e aberto, o aquecimento

ocorre por radiação a partir do cátodo e, portanto, a temperatura alcançada é menor do que no próprio cátodo. As configurações ânodo-cátodo confinado e forno-plasma fechado têm comportamentos similares no aquecimento das amostras, apesar do forno plasma fechado estar mais confinado; no entanto, esta última configuração apresenta mais resistência térmica devido, principalmente, ao anteparo colocado sobre as amostras para impedir os bombardeamentos iônico e eletrônico. Esses comportamentos podem ser observados nas figuras 5.5 e 5.6, respectivamente, para as configurações ânodo-cátodo confinado e forno-plasma fechado.

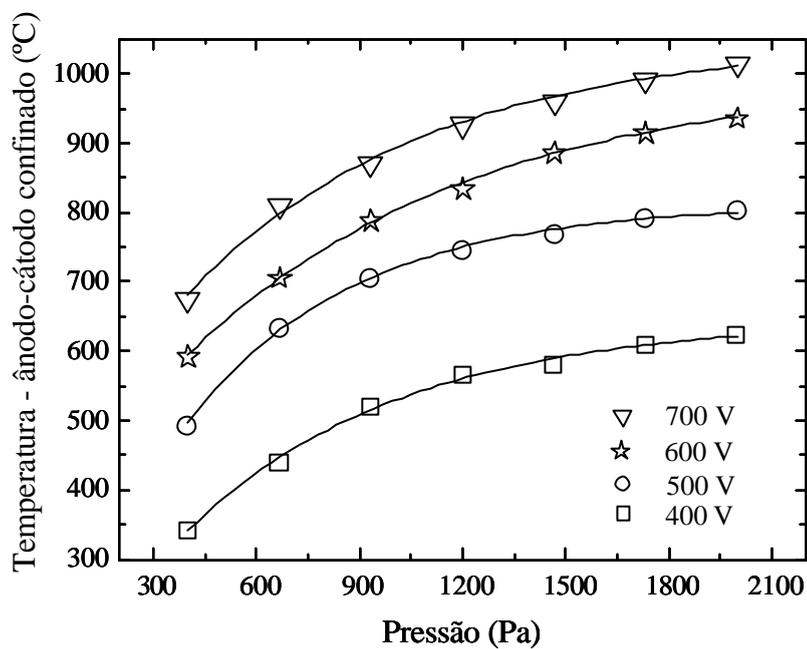


Figura 5.5 – Variação da temperatura, para configuração ânodo-cátodo confinado, em função da pressão da mistura gasosa para diferentes voltagens de pico, mantendo tempo de pulso ligado em 50 μ s.

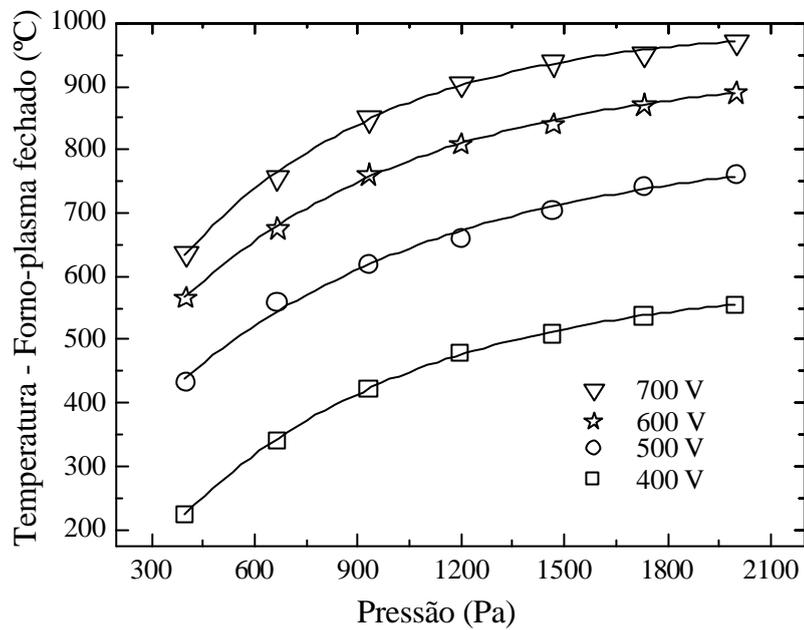


Figura 5.6 – Variação da temperatura, para configuração forno plasma fechada, em função da pressão da mistura gasosa para diferentes voltagens de pico, mantendo tempo de pulso ligado em $50 \mu\text{s}$.

O ganho de temperatura em função da pressão dos gases foi praticamente semelhante nas configurações ânodo-cátodo confinado e forno-plasma fechada. Essa similaridade só foi possível com confinamento do cátodo da configuração forno-plasma fechada. Isto foi feito fechando-se a parte direita do cátodo e diminuindo seu diâmetro. Assim, as perdas de calor que existiam entre estas duas configurações - ânodo-cátodo confinado e forno-plasma fechado - foram compensadas com esse artifício experimental. Nas figuras 5.5 e 5.6, observa-se, para pressões elevadas, uma saturação do crescimento da temperatura, fato que pode ser atribuído a perdas de calor por convecção e, provavelmente, também por condução (nos eletrodos) e radiação.

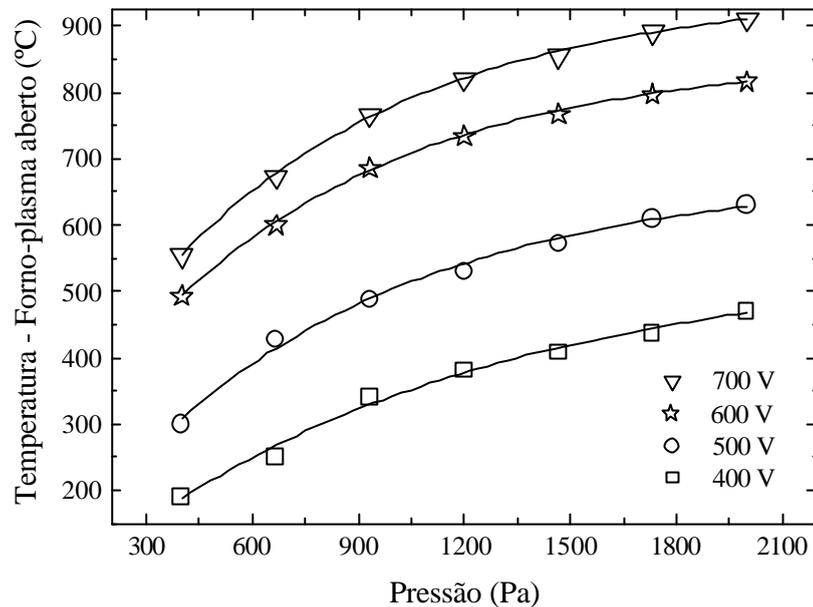


Figura 5.7 – Variação da temperatura, para configuração forno-plasma aberta, em função da pressão da mistura gasosa para diferentes voltagens de pico, mantendo tempo de pulso ligado em 50 μ s.

As perdas de calor por radiação térmica na configuração forno-plasma aberta são maiores quando comparada com as configurações ânodo-cátodo confinado e forno-plasma fechada, isto é atribuído ao não confinamento do cátodo que, nessa geometria, apresenta-se com extremidade direita aberta. De fato, isto é percebido pelas curvas de aquecimento da figura 5.7, onde a temperatura na amostra é menor para uma mesma condição de ensaio. Desta forma, os ensaios com as ligas: Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo foram realizados utilizando a configuração forno-plasma fechada, pois esta geometria apresenta condições mais favoráveis durante os experimentos.

5.2.2 influência do tempo ligado

São mostradas nas figuras 5.8, 5.9 e 5.10 as variações da temperatura em função do tempo de pulso ligado para diferentes níveis de pressão da mistura gasosa, respectivamente, para as configurações de trabalho cátodo, ânodo-cátodo confinado e forno-plasma fechado. Não é apresentada nesta seção a geometria forno-plasma aberta, evitando-se repetições de informações. A voltagem de pico selecionada para esses ensaios foi 400 V. Na figura 5.8, observa-se que,

mesmo utilizando uma voltagem baixa, foi possível atingir uma temperatura acima de 1120°C, para um tempo de pulso ligado de 100 μ s e pressão de 2000 Pa (15 Torr), devido ao aquecimento ocorrer diretamente no cátodo. Realmente, observando as configurações ânodo-cátodo confinado e forno-plasma fechado, para o mesmo tempo ligado e mesma pressão, são encontradas temperaturas inferiores a 1120°C.

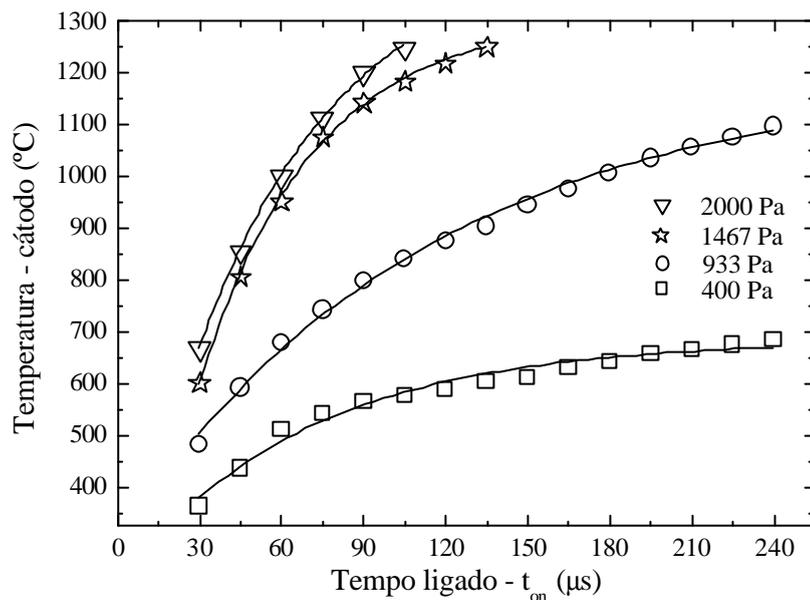


Figura 5.8 – Variação da temperatura, para configuração cátodo, em função do tempo de pulso ligado para diferentes pressões, mantendo a voltagem de pico em 400 V.

Dos resultados das figuras 5.9 e 5.10 verifica-se que a sinterização nas geometrias ânodo-cátodo confinado ou forno plasma fechado - num patamar isotérmico de 1120°C, usando voltagem de 400 V - deve ser processada em condições limite, em torno de 2000 Pa (15 Torr) e 200 μ s. Nestas condições podem incorrer instabilidade da descarga elétrica com surgimento de microarcos, por exemplo. Este é o motivo de não se ter processado o ferro puro em algumas condições durante a sinterização por plasma, principalmente na configuração forno-plasma aberta. Percebe-se claramente que é impossível alcançar 1120°C, fixando tempo de pulso ligado em 140 μ s e pressão 2000 Pa (15 Torr). Para estas condições, consegue-se temperatura na ordem de 900°C. Esses problemas podem se repetir para algumas condições, envolvendo a voltagem de 500 V.

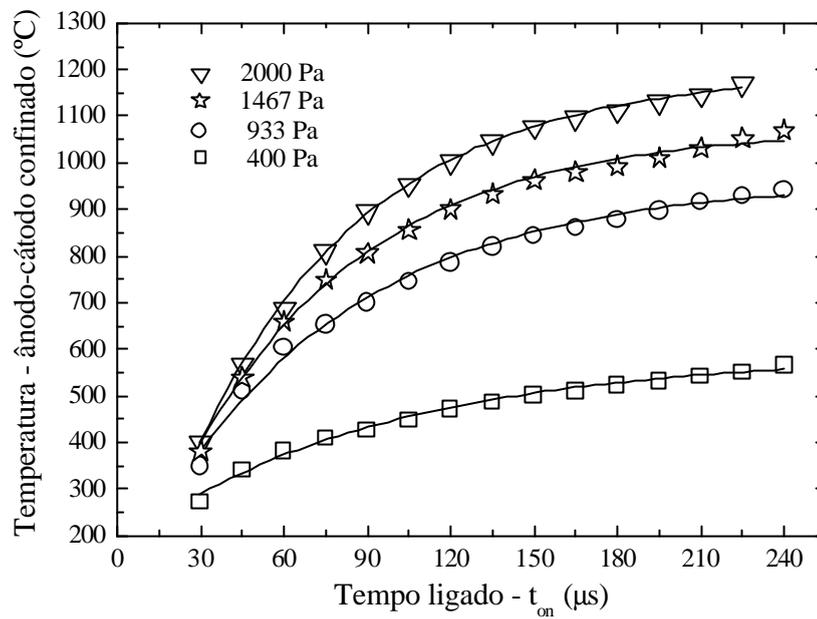


Figura 5.9 – Variação da temperatura, para configuração ânodo-cátodo confinado, em função do tempo de pulso ligado para diferentes pressões, mantendo a voltagem de pico em 400 V.

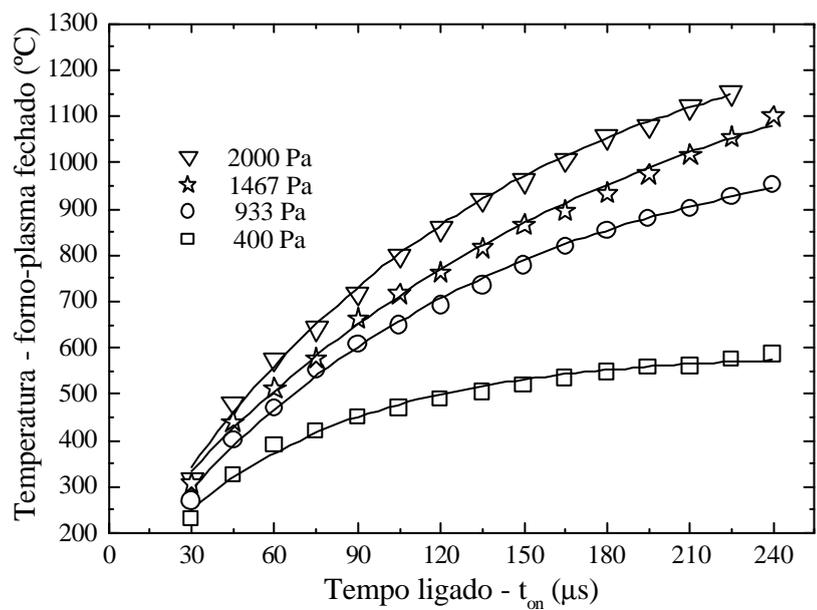


Figura 5.10 – Variação da temperatura, para configuração forno-plasma fechado, em função do tempo de pulso ligado para diferentes pressões, mantendo a voltagem de pico em 400 V.

5.2.3 Influência das configurações.

A figura 5.11 mostra a variação da temperatura em função do tempo de pulso ligado, simultaneamente para as configurações cátodo, ânodo-cátodo confinado, forno-plasma fechado e aberto. Estes ensaios foram realizados, fixando a voltagem em 400 V e pressão em 2000 Pa (15 Torr).

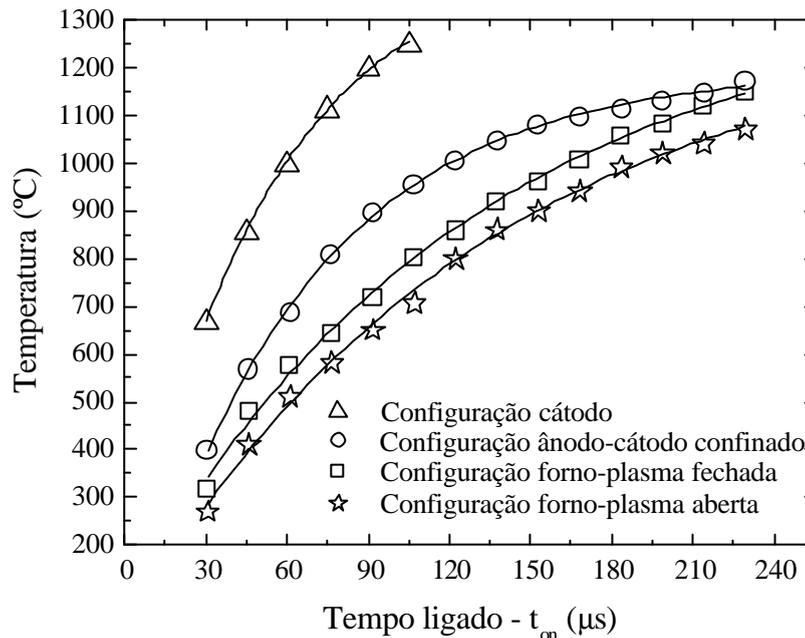


Figura 5.11 – Variação da temperatura, para configurações cátodo, ânodo-cátodo confinado e forno-plasma, em função do tempo de pulso ligado, mantendo a voltagem em 400 V e pressão em 2000 Pa.

A figura 5.11 mostra que a configuração cátodo sempre se sobressai sobre as outras na sua performance de aquecimento. Porém, ela apresenta alguns inconvenientes característicos da geometria, como: formação de microarcos e melhor isolamento dos eletrodos (metálicos) dos revestimentos cerâmicos. Mais uma vez é visualizado o comportamento do aquecimento da amostra no forno-plasma aberto em relação às configurações ânodo-cátodo confinado e forno-plasma fechado.

Diante de todos os problemas já citados, optou-se em sinterizar as ligas Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo a uma voltagem de 600 V e tempo de pulso ligado de 140 μs . Estes parâmetros oferecem condições favoráveis de aquecimento para as três configurações de trabalho, além de

fornecer suficiente energia aos íons quando a amostra é sinterizada no cátodo.

5.3 Sinterização do ferro puro: *caracterização da porosidade superficial*

Nesta seção será mostrada e discutida a caracterização da porosidade superficial das amostras de ferro puro sinterizadas por plasma, nas três configurações utilizadas, inclusive aquelas processadas em forno de aquecimento resistivo. Efetuou-se a quantificação da porosidade por análise de imagens, na superfície lateral, com o objetivo de verificar a influência dos íons, espécies neutras rápidas e elétrons sobre a sinterização na camada superficial da amostra. As amostras de ferro puro foram sinterizadas em reator de plasma durante 30 minutos utilizando tensões de pico de 400, 500, 600 e 700 V com tempos de pulso ligado fixados em 80, 110 e 140 μ s, para cada voltagem. As temperaturas utilizadas foram: 900, 1000 e 1100°C. As temperaturas escolhidas foram atingidas pelo ajuste da pressão da mistura gasosa, uma vez que o tempo de pulso ligado e a voltagem foram mantidos constantes. É importante ressaltar que a variação da voltagem fornecida ao cátodo implica na variação da energia fornecida aos íons da mistura gasosa, como será demonstrado mais adiante; enquanto que o tempo ligado resulta no tempo de permanência das espécies bombardeando a amostra. A seguir serão mostrados os resultados do ferro puro sinterizado por plasma nas três configurações utilizadas: *cátodo, ânodo-cátodo confinado e forno plasma*.

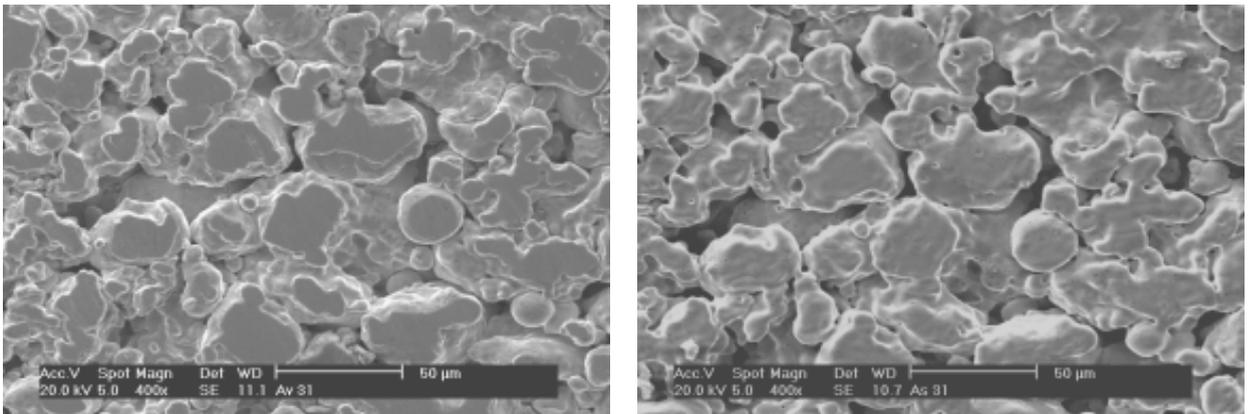
5.3.1 Resultados comparativos da sinterização convencional e assistida por plasma

Micrografias da parte lateral da superfície das amostras a verde e sinterizadas a 1100°C são apresentadas nas figuras 5.12, 5.13 e 5.14. As imagens foram feitas na mesma região da superfície, para melhor avaliar a evolução da sinterização após o processamento. A sinterização em reator de plasma foi realizada em duas condições experimentais, sendo os parâmetros apresentados na tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Condições de sinterização por plasma na configuração cátodo a 1100°C por 30 minutos.

| Condição | Voltagem (V) | t_{on} (ms) | Pressão (Pa) |
|----------|--------------|---------------|--------------|
| 1 | 400 | 80 | 2650 |
| 2 | 700 | 140 | 470 |

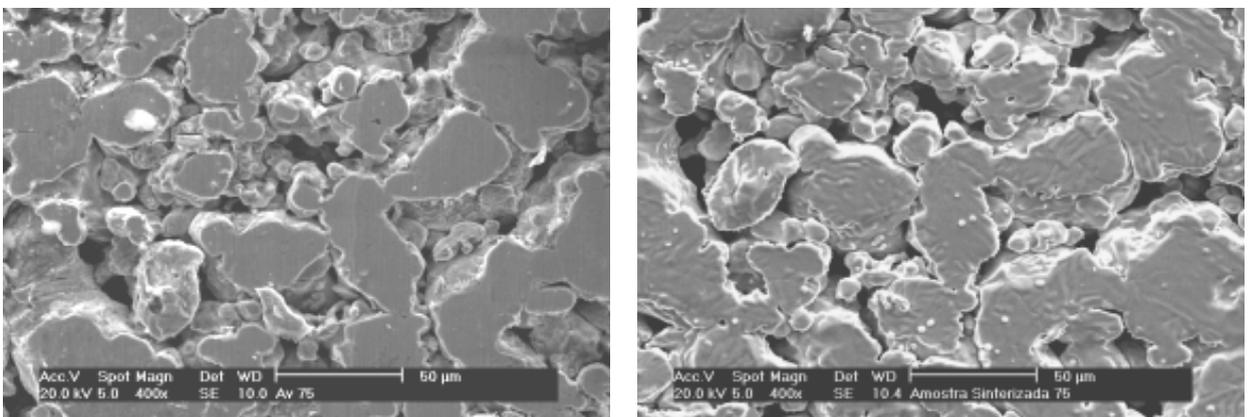
As imagens das superfícies das amostras sinterizadas em forno convencional e em reator de plasma na configuração cátodo, utilizando a condição 1, são apresentadas nas figuras 5.12 e 5.13. Em ambos os casos, o aspecto da superfície das amostras após sinterização em forno convencional e por plasma (condição 1), é similar.



(a)

(b)

Figura 5.12 – Micrografias da superfície da amostra a verde (a) e sinterizada em forno convencional a 1100°C (b).



(a)

(b)

Figura 5.13 - Micrografias da superfície da amostra a verde (a) e sinterizada por plasma na condição 1 a 1100°C (b).

Observou-se a formação dos contatos sem nenhum significativo selamento dos poros superficiais, particularmente os maiores. Tal efeito está de acordo com o que geralmente é aceito, isto é, a difusão superficial não causa retração no compactado, conforme Thümmler e Oberacker [13]. Entretanto, para a amostra sinterizada por plasma na condição 2 (figura 5.14), verificou-se

um significativo selamento da porosidade na superfície, com a maior energia dos íons bombardeando a superfície, quando comparada com a condição 1, como será discutido mais adiante.

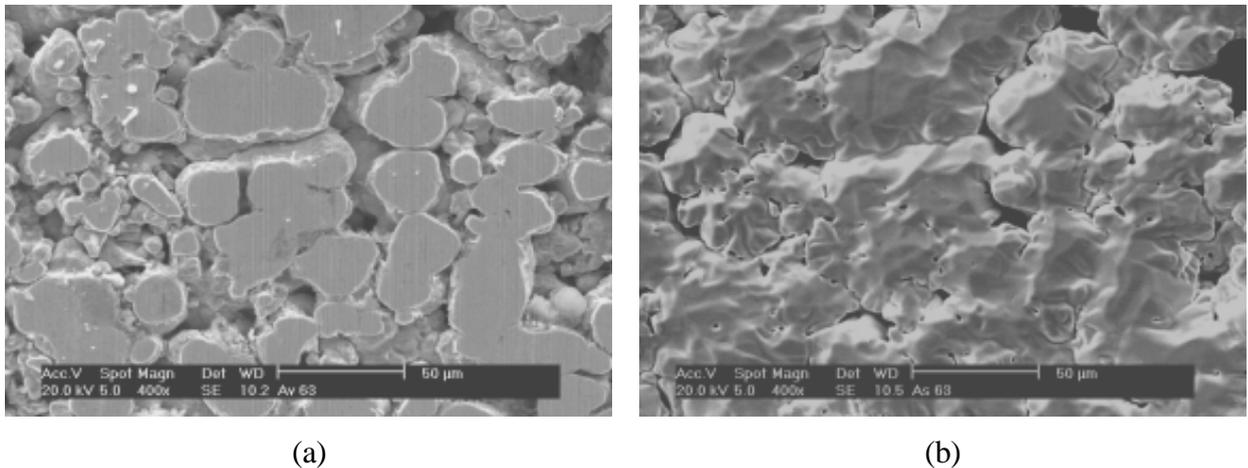


Figura 5.14 - Micrografias da superfície da amostra a verde (a) e sinterizada por plasma na condição 2 a 1100°C (b).

Esse efeito está associado com o aumento da condensação de átomos de ferro resultante da pulverização catódica (*sputtering*), e também com uma maior difusão dos átomos numa camada superficial, ocasionada pela mais alta energia de bombardeamento dos íons na superfície da amostra. Conforme discutido por Thümmeler e Oberacker [13], além das difusões volumétrica e em contorno de grão, existem dois mecanismos de transporte de massa durante a sinterização: evaporação e condensação de átomos, e difusão superficial. A condensação de átomos ocorre preferencialmente na parte côncava, o poro, onde a pressão de vapor é mais baixa. Pela mesma razão, a difusão superficial ocorre da superfície convexa para a côncava, onde os contactos entre partículas acontecem. Desta forma, com a difusão desses átomos, os contatos crescem. Na superfície da amostra a sinterização pode resultar, principalmente, na condensação e difusão superficial de átomos. Utilizando a técnica de sinterização por plasma, com a amostra no cátodo, os íons chegam na interface entre a região luminescente e a bainha catódica e são fortemente acelerados em direção ao cátodo. Para os níveis de pressão utilizados nos processos de sinterização (entre 300 e 4000 Pa) o fluxo de íons de alta energia, tipicamente da ordem de 10 a 60 eV [81] - bombardeando o cátodo - causa três principais efeitos: aquecimento, pulverização de átomos do cátodo e transferência de energia cinética para os átomos numa camada superficial. Quando se mantém a pressão em 470 Pa, o livre caminho médio dos íons entre colisões com

átomos é mais alta se comparado com a pressão de 2650 Pa para condição 1. Logo, é esperado que a energia cinética dos íons bombardeando a superfície da amostra - que é diretamente proporcional ao campo elétrico aplicado ao cátodo e inversamente proporcional à pressão do gás - é significativamente maior na condição 2 do que na condição 1. Como consequência do *sputtering*, ocorre uma alta concentração de átomos de ferro na fase gasosa, seguida de uma elevada condensação. Portanto, maior energia dos íons bombardeando a superfície da amostra resulta em uma maior retrodeposição de átomos, bem como uma difusão ativada, contribuindo para o selamento da porosidade na superfície. Para quantificar o selamento da superfície, provocado pela sinterização ativada observada na condição 2, são apresentadas na figura 5.15 medidas de porosidade superficial para três temperaturas de sinterização.

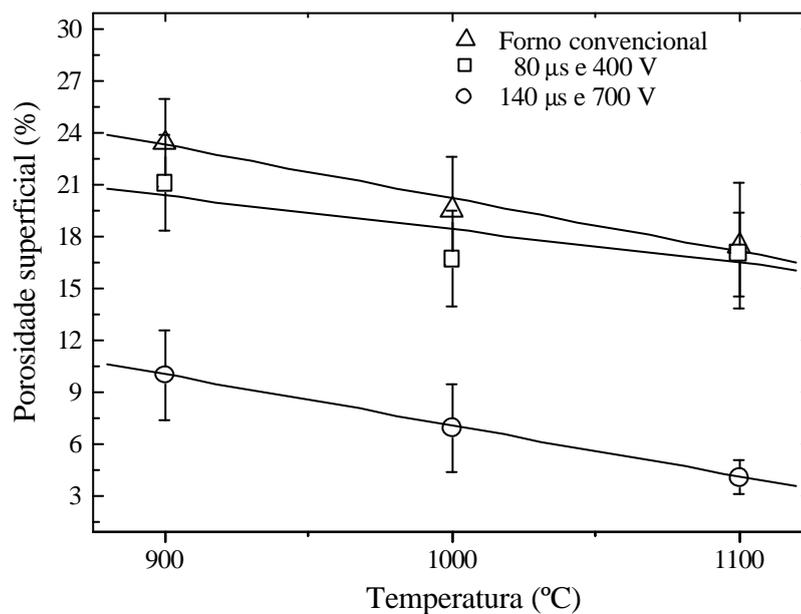


Figura 5.15 – Variação da porosidade superficial em função da temperatura das amostras sinterizadas por plasma e em forno convencional.

Como esperado, para todas as condições, com o aumento da temperatura houve uma redução, aproximadamente linear, da porosidade superficial. Para sinterização por plasma na condição 1 e em forno convencional, considerando a dispersão dos resultados, obteve-se a mesma porosidade, na faixa de aproximadamente $23,0 \pm 2,5\%$ para 900°C e $17,0 \pm 3,6\%$ para 1100°C . Por outro lado, quando se sinterizou por plasma na condição 2, a porosidade variou de $10,0 \pm 2,5\%$ para $4,0 \pm 1,0\%$ com a mesma variação de temperatura.

5.3.1.1 Variação da porosidade superficial em função da energia média dos íons

A energia cinética média dos íons, bombardeando a superfície da amostra, foi variada pela mudança da voltagem aplicada ao cátodo. Os experimentos foram executados fixando t_{on} em 80 e 140 μs e a temperatura em 1100°C. A corrente da descarga e, conseqüentemente, a temperatura são funções da voltagem aplicada ao cátodo, assim como da pressão da mistura gasosa. Desta forma, como o t_n foi mantido constante, para manter a temperatura em 1100°C quando a voltagem aplicada ao cátodo foi aumentada, a pressão da mistura gasosa teve que ser diminuída, conforme mostrado na tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Pressão da mistura gasosa da descarga luminescente para diferentes voltagens aplicadas ao cátodo para t_{on} fixo em 80 e 140 μs . A amostra encontra-se no cátodo e a temperatura foi mantida em 1100°C.

| t_{on} (ms) | Voltagem (V) | Pressão (Pa) |
|---------------|--------------|--------------|
| 80 | 400 | 2650 |
| | 500 | 1300 |
| | 600 | 780 |
| | 700 | 580 |
| 140 | 400 | 1185 |
| | 500 | 825 |
| | 600 | 630 |
| | 700 | 470 |

De acordo com o que já foi discutido no item 3.1.3, a energia dos íons (E_{ions}) é diretamente proporcional à voltagem aplicada à bainha catódica e inversamente ao número de colisões entre íons e átomos ou moléculas neutras, representada pelo produto pxd .

$$E_{ions} = c_4 \left(\frac{V}{pxd} \right)$$

A partir dos resultados apresentados por Guntherschulze em 1930 [100], figura 3.6, que mostram a variação de pxd em função da voltagem aplicada à descarga elétrica, para Ar e H₂, foi calculada a média ponderada para a mistura gasosa 80%Ar + 20%H₂. Os valores encontrados são representados por quadrados na figura 5.16. Os valores experimentais de pressão para diferentes

voltagens aplicadas ao cátodo, para tempo de pulso ligado de $140 \mu\text{s}$ e temperatura de sinterização de 1100°C , são mostrados também na figura 5.16, porém identificados por cruzes.

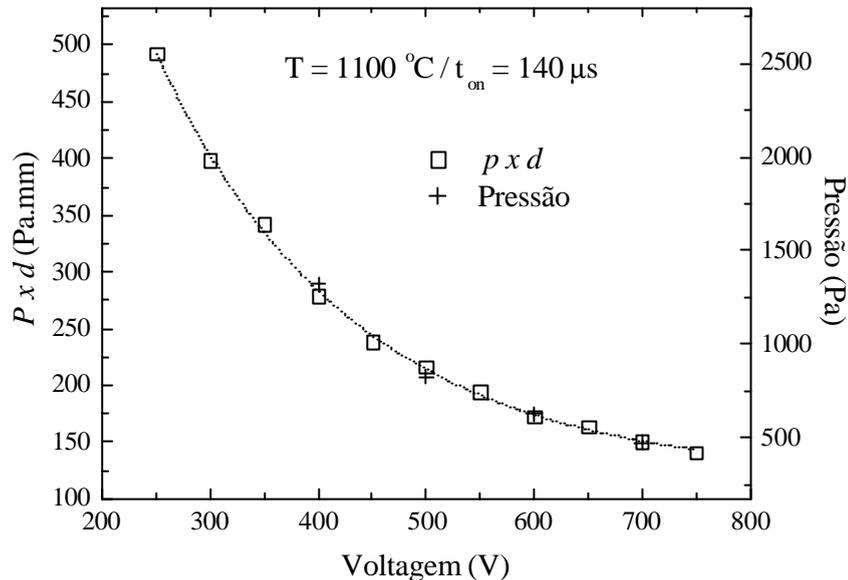


Figura 5.16 – Variação do produto $p \times d$ em função da voltagem aplicada à descarga e da pressão necessária para manter a temperatura de sinterização em 1100°C , fixando t_{on} em $140 \mu\text{s}$.

A partir da figura 5.16, encontrou-se o produto $p \times d$ para cada pressão e voltagem de sinterização e, utilizando a equação 3.4, calculou-se o fator $V/(p \times d)$ - que é proporcional a energia dos íons. O mesmo procedimento foi usado para calcular o fator $V/(p \times d)$ para tempo de pulso ligado de $80 \mu\text{s}$, evidentemente a partir de outra curva similar à figura 5.16. Os resultados do cálculo do fator $V/(p \times d)$ proporcional à energia dos íons são mostrados na tabela 5.5.

A energia dos íons, bombardeando a superfície da amostra, aumenta em função da voltagem aplicada, elevando-se em um fator em torno de 3 vezes quando se aumenta de 400 para 700 V, tanto para t_{n} igual a 80 ou $140 \mu\text{s}$. Considerando que a energia média dos íons é, tipicamente, menor que 100 eV para voltagem de 800 V [81], a implantação de íons é desprezível. No entanto, há interações com os átomos da camada superficial da amostra e, conseqüentemente, um aumento de transferência de energia cinética para esses átomos, provocado pelo aumento da energia dos íons bombardeando o cátodo.

Tabela 5.5 – Variação do produto pxd e do fator $V/(pxd)$ em função da voltagem para temperatura da amostra de 1100°C.

| t_{on} (ms) | Voltagem (V) | pxd (Pa.mm) | $V/(pxd)$ (V/Pa.mm) |
|---------------|--------------|---------------|---------------------|
| 80 | 400 | 290 | 1.38 |
| | 500 | 210 | 2.37 |
| | 600 | 170 | 3.60 |
| | 700 | 160 | 4.38 |
| 140 | 400 | 270 | 1.48 |
| | 500 | 210 | 2.43 |
| | 600 | 170 | 3.48 |
| | 700 | 150 | 4.67 |

Portanto, ocorre um aumento na mobilidade dos átomos de ferro, resultando numa significativa diminuição da porosidade superficial, como mostrado na figura 5.17.

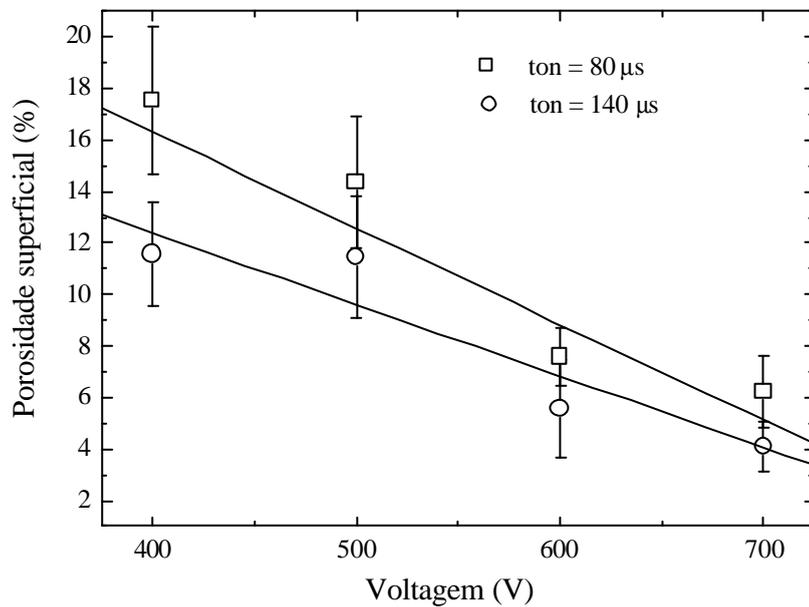


Figura 5.17 – Variação da porosidade superficial das amostras sinterizadas a 1100°C em função da voltagem da descarga.

Esse efeito não foi observado nas amostras sinterizadas a 900°C, principalmente nas voltagens de 400 e 500 V. Observa-se nas figuras 5.18 (a) e (b) pequenas partículas depositadas

na superfície das amostras. Este efeito é atribuído à pulverização e retrodeposição de átomos de ferro que em razão da baixa mobilidade e, portanto, difusão na temperatura de 900°C, favorece a formação de aglomerados de átomos de ferro na forma de pequenas partículas esféricas.

Esses efeitos são minimizados à medida em que se aumenta a voltagem da descarga, mesmo mantendo a temperatura em 900°C. É observado nas figuras 5.18 (c) e (d) uma significativa diminuição da quantidade de pequenas partículas. De fato, com o aumento da voltagem aplicada a descarga, a energia dos íons bombardeando a superfície da amostra é maior, resultando numa maior mobilidade e numa difusão ativada.

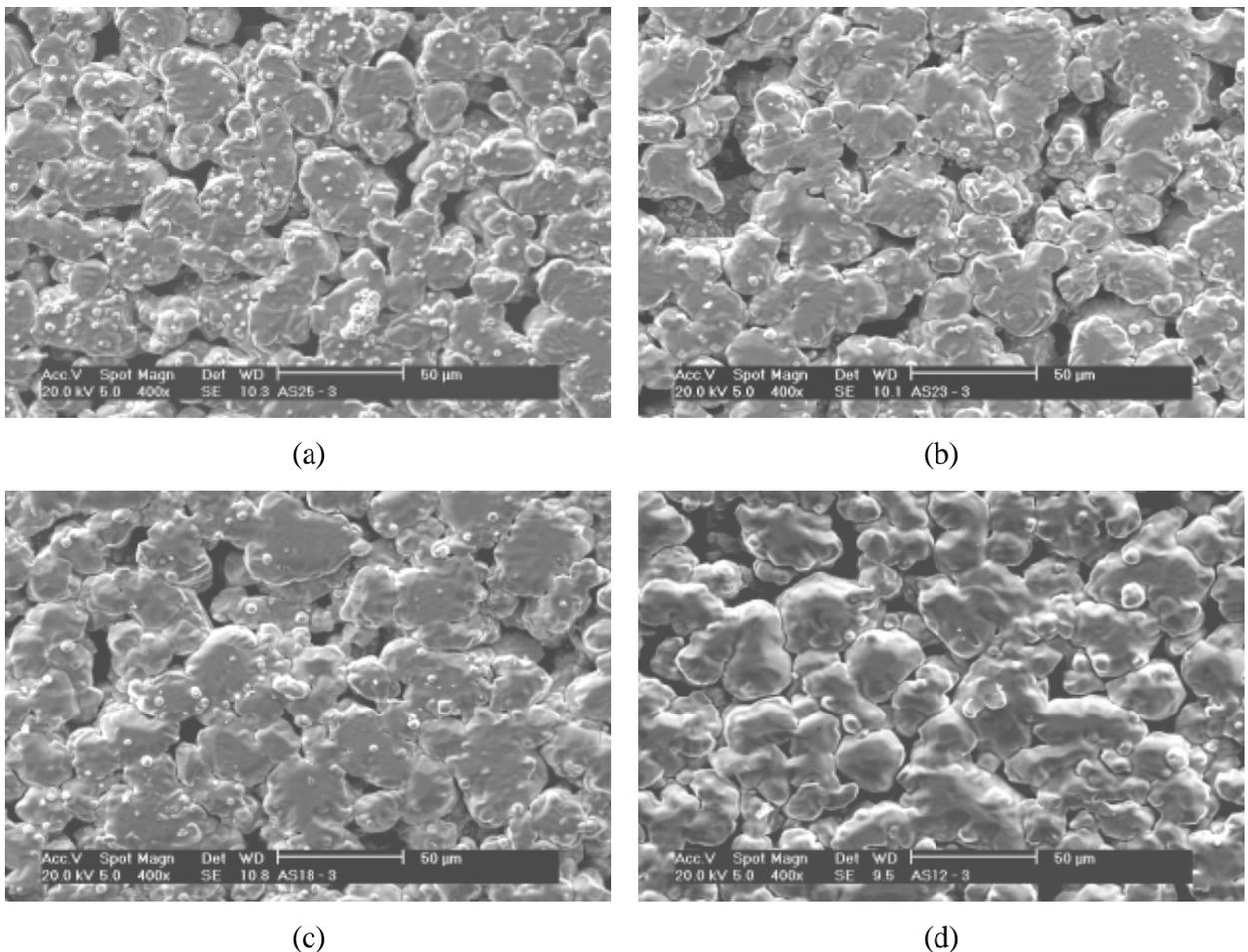


Figura 5.18 – Micrografia da superfície da amostra sinterizada a 900°C, fixando t_n em 140 μ s para diferentes voltagens do cátodo: 400 V (a), 500 V (b), 600 V (c) e 700 V (d).

Com o aumento da temperatura para 1000 e 1100°C, o efeito discutido acima tende a modificar, devido ao aumento da difusão. A elevação destes dois parâmetros, voltagem e temperatura, resultam no selamento superficial da amostra, como o da figura 5.14 (b). A figura

5.19 mostra uma análise química feita em uma pequena partícula na superfície da amostra da figura 5.18 (a) e, como esperado, verificou-se apenas átomos de ferro.

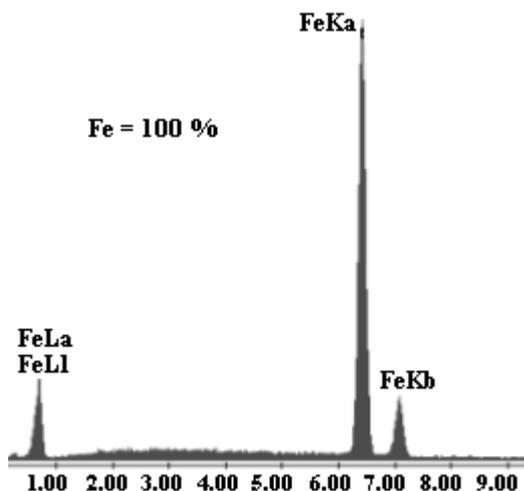


Figura 5.19 – Análise química de um empacotamento de átomos na superfície da amostra da figura 5.18 (a).

5.3.1.2 Variação da porosidade superficial em função do tempo de pulso ligado

Neste item, mostram-se os resultados da porosidade superficial das amostras de ferro puro, sinterizadas a 1100°C em função do tempo de pulso ligado. Para o processamento dessas amostras, a voltagem da fonte de alimentação foi fixada em 400 e 700 V e a temperatura mantida em 1100°C ajustada pela pressão, conforme mostrado na tabela 5.6. Usando o mesmo método no parágrafo 5.3.1, foi calculado o fator $V/(p \cdot d)$ proporcional à energia dos íons em cada condição. Os valores encontrados são também apresentados na tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Variação da pressão, produto $p \cdot x \cdot d$ e $V/(p \cdot d)$ em função do t_{on} para voltagens do cátodo de 400 e 700 V. As amostras foram mantidas a 1100°C.

| Voltagem (V) | t_{on} (ms) | Pressão (Pa) | $p \cdot x \cdot d$ (Pa.mm) | $V/(p \cdot d)$ (V/Pa.mm) |
|--------------|---------------|--------------|-----------------------------|---------------------------|
| 400 | 80 | 2640 | 290 | 1.38 |
| | 110 | 1610 | 280 | 1.43 |
| | 140 | 1185 | 270 | 1.48 |
| 700 | 80 | 580 | 160 | 4.38 |
| | 110 | 510 | 160 | 4.38 |
| | 140 | 470 | 150 | 4.66 |

Com o objetivo de avaliar a evolução dos parâmetros do plasma durante a sinterização, foi medida a corrente média fornecida pela fonte e, para manter a temperatura constante, pequenos ajustes da pressão foram necessários. Considerando a área total do cátodo, a densidade de corrente foi calculada e sua variação é mostrada na figura 5.20 - para condição experimental de voltagem em 700 V, tempo de pulso ligado em 110 μs e temperatura de 1100°C. Resultados similares foram obtidos nas outras configurações experimentais utilizadas.

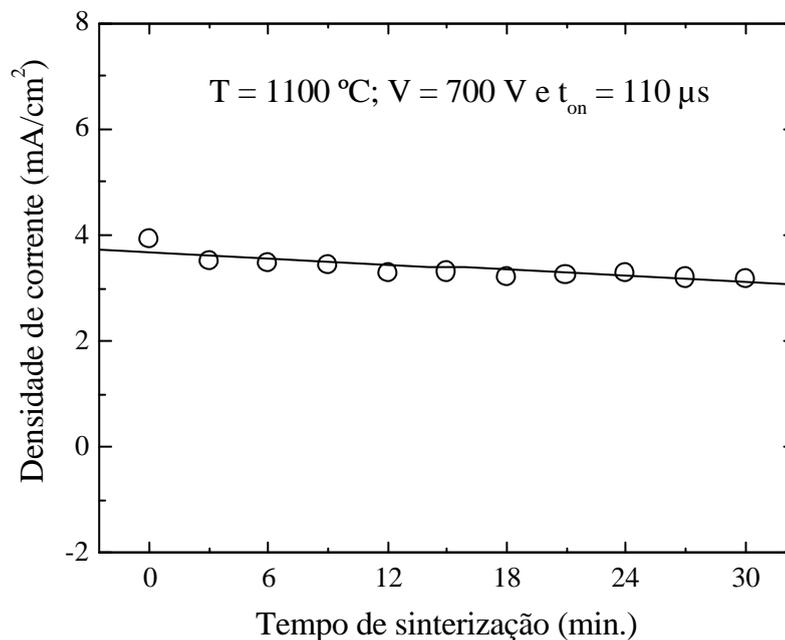


Figura 5.20 – Variação da densidade de corrente durante a sinterização para temperatura de 1100°C, voltagem do cátodo de 700 V e t_{on} de 110 μs .

É observado um leve decréscimo na densidade de corrente em função do tempo de processamento, fato atribuído simplesmente ao aquecimento das paredes externas do reator diminuindo, assim, a perda de calor na amostra.

É importante observar, na tabela 5.6, que para uma mesma voltagem aplicada ao cátodo, o fator $V/(p \cdot x \cdot d)$, calculado com uma precisão de 10%, é constante. Este resultado está de acordo com o que é geralmente admitido, ou seja, o produto $p \cdot x \cdot d$ é aproximadamente constante, para uma mesma voltagem e gás, ou mistura gasosa definida [80]. Este resultado é uma indicação clara de que o método de cálculo do fator de proporcionalidade da energia dos íons, $V/(p \cdot x \cdot d)$, está correto.

Como já esperado, as medidas de porosidade superficial na voltagem de 700 V foram significativamente menores do que aquelas obtidas em 400 V, como consequência da maior energia cinética dos íons. Por outro lado, atribuiu-se o decréscimo da porosidade - tanto para voltagem de 400 V como 700 V, em função do aumento do tempo de pulso ligado - ao maior tempo efetivo de bombardeamento na superfície da amostra. Este resultado é uma evidência adicional da influência do bombardeamento dos íons sobre a porosidade na superfície da amostra.

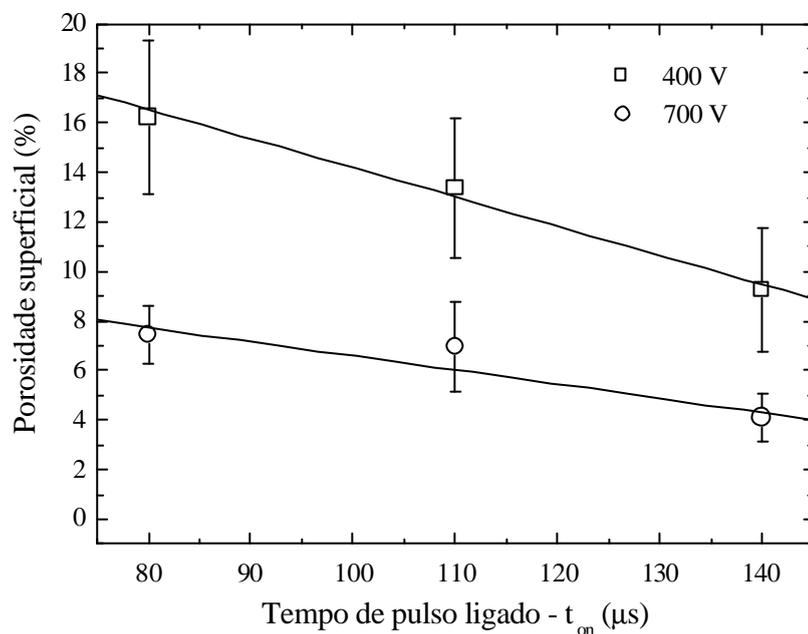


Figura 5.21 – Variação da porosidade superficial das amostras sinterizadas em função do tempo de pulso ligado

5.3.2 Configuração ânodo-cátodo confinado

Mostrar-se-á neste item os resultados das amostras sinterizadas na configuração ânodo-cátodo confinado a 900, 1000 e 1100°C por 30 minutos. As micrografias das superfícies laterais das amostras a verde (a) e sinterizadas (b) são apresentadas nas figuras 5.22 e 5.23. As imagens foram realizadas em uma mesma região pelo mesmo motivo discutido anteriormente. As condições da sinterização por plasma são apresentadas na tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Condições de sinterização das amostras processadas na configuração ânodo-cátodo confinado, a 1100°C por 30 minutos.

| Condição | Voltagem (V) | t_{on} (ms) | Pressão (Pa) |
|----------|--------------|---------------|--------------|
| 1 | 500 | 80 | 4413 |
| 2 | 700 | 140 | 627 |

Não foi possível sinterizar na condição de 400 V e 1100°C, para quaisquer tempos de pulso ligado, uma vez que a pressão necessária para alcançar a temperatura é da ordem de 6500 Pa, tornando a descarga elétrica instável.

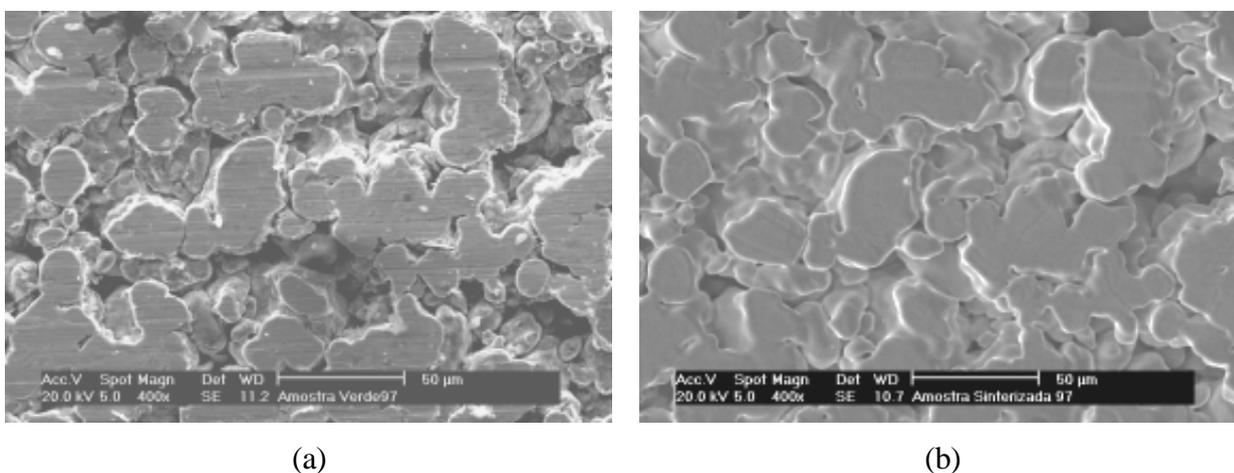


Figura 5.22 – Micrografias da superfície da amostra a verde (a) e sinterizada por plasma na condição 1 (b)

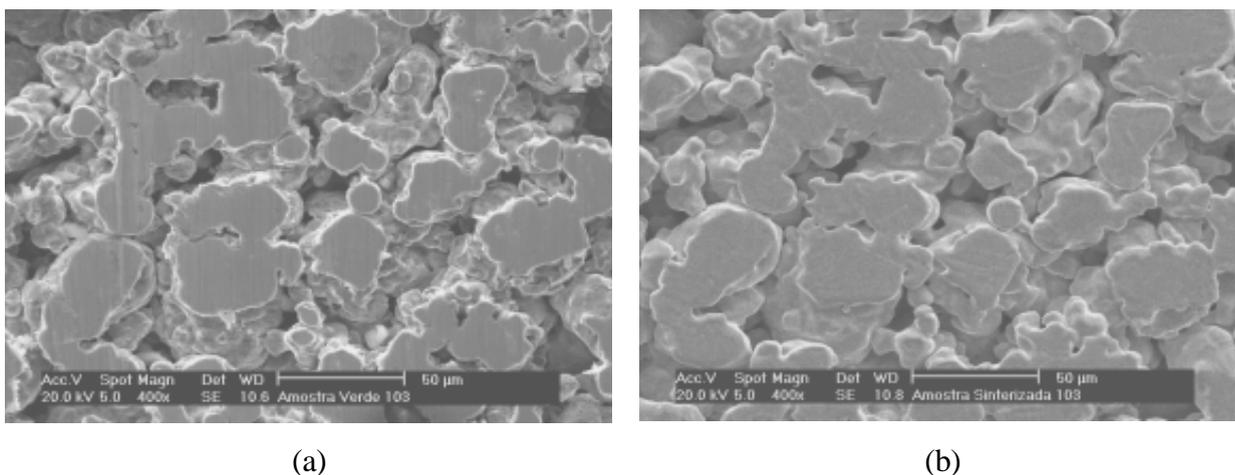


Figura 5.23 – Micrografias da superfície da amostra a verde (a) e sinterizada por plasma na condição 2 (b)

As características das superfícies das amostras sinterizadas por plasma nas condições da tabela 5.7 e processadas em forno convencional, figura 5.12, são similares. Percebe-se que não houve um selamento da porosidade superficial das amostras como na figura 5.14. Porém, em ambas as condições, nota-se a formação de contatos com as mesmas características obtidas na sinterização em forno convencional. A não ativação da sinterização na superfície da amostra quando sinterizada nesta configuração, diferentemente da superfície da figura 5.14, é atribuída ao fato de que a amostra é bombardeada somente por elétrons e íons de baixa energia [36] e [82]. Dessa forma, não ocorre transferência de energia aos átomos da camada superficial e a sinterização é processada devido à temperatura.

A diferença entre a sinterização em forno convencional e por plasma, usando a configuração ânodo-cátodo confinado, consiste no fato de que átomos pulverizados do cátodo são depositados na superfície da amostra por difusão na fase gasosa depois de sofrer algumas colisões. Para o processo de sinterização na condição 2, a uma pressão de 627 Pa, o livre caminho médio entre as colisões dos átomos de ferro e os átomos de hidrogênio e argônio, é da ordem de 0,02 mm ou menos [82]. Considerando a distância entre o cátodo e a amostra, em torno de 10 mm, pode-se avaliar que os átomos de ferro sofrem em torno de 500 colisões antes de sua deposição na superfície da amostra. Para sinterização, utilizando a condição 1, a uma pressão de 4413 Pa, o número de colisões dos átomos de ferro antes de sua deposição na amostra é bem maior, já que o livre caminho médio é proporcional a $1/P$. Portanto, esses átomos antes de se depositarem, atingem o equilíbrio térmico com os átomos ou moléculas da mistura gasosa, com energia cinética equivalente à energia térmica, não ocorrendo mobilidade adicional aos átomos

da camada superficial da amostra situada no ânodo. Assim, utilizando a configuração ânodo-cátodo confinado, não se verificou nenhuma ativação na superfície da amostra durante a sinterização por plasma, como mostrado nas figuras 5.22 e 5.23. Observa-se, na figura 5.24, que a porosidade superficial das amostras sinterizadas por plasma a 900, 1000 e 1100°C variou de $23,0 \pm 4,0\%$ a $18,0 \pm 4,0\%$. Enquanto que a porosidade superficial das amostras sinterizadas em forno convencional foi aproximadamente $20,0 \pm 1,5\%$ para temperatura de 1000°C.

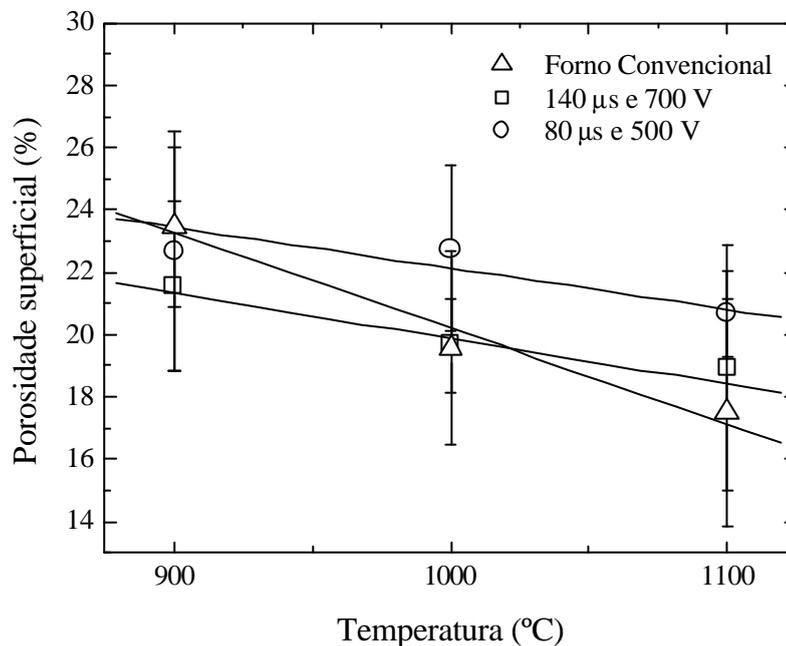


Figura 5.24 - Variação da porosidade superficial em função da temperatura das amostras sinterizadas por plasma, usando a configuração ânodo-cátodo confinado e em forno convencional.

Considerando o desvio padrão das medidas de porosidade na superfície, pode-se considerar que não houve variação dos resultados das amostras sinterizadas em forno convencional ou por plasma na configuração ânodo-cátodo confinado. Estudo de porosidade superficial em amostras de ferro puro sinterizadas por plasma nessa configuração de eletrodos, realizado por Maliska [36], estão de acordo com estes resultados.

A tabela 5.8 mostra as condições de sinterização das amostras processadas a 1100°C, mantendo-se fixo o tempo de pulso ligado em 80 e 140 μs. Pelo motivo já discutido no item 5.3.1.1, ao aumentar-se a voltagem aplicada ao cátodo, a pressão da mistura gasosa deve ser

diminuída para manter a temperatura em 1100°C. O aquecimento da amostra no ânodo ocorre pela radiação térmica proveniente do cátodo e pelos bombardeamentos de elétrons e íons pouco energéticos [82].

Tabela 5.8 – pressão da mistura gasosa da descarga luminescente para diferentes voltagens aplicadas ao cátodo para t_{on} fixo em 80 e 140 μ s e temperatura de 1100°C. A amostra encontra-se no ânodo.

| t_{on} (ms) | Voltagem (V) | Pressão (Pa) |
|---------------|--------------|----------------|
| 80 | 400 | não conseguido |
| | 500 | 4413 |
| | 600 | 2200 |
| | 700 | 1333 |
| 140 | 400 | não conseguido |
| | 500 | 1640 |
| | 600 | 960 |
| | 700 | 627 |

Realmente, com o aumento da voltagem e conseqüente diminuição da pressão, aumenta-se a energia dos íons e, portanto, a densidade de átomos de ferro pulverizados do cátodo. O mesmo ocorre com o aumento do tempo de pulso ligado, para uma mesma voltagem, a pressão da mistura gasosa é menor e o tempo de pulverização catódica é maior. Portanto, é de se esperar maior deposição de átomos de ferro que, no entanto, não contribuem para o selamento da superfície da amostra.

Observa-se, na figura 5.25, que mesmo aumentando a voltagem fornecida ao cátodo a energia desses elétrons não é suficiente para diminuir a porosidade superficial das amostras sinterizadas. Estas espécies não provocam mobilidade dos átomos de ferro da amostra.

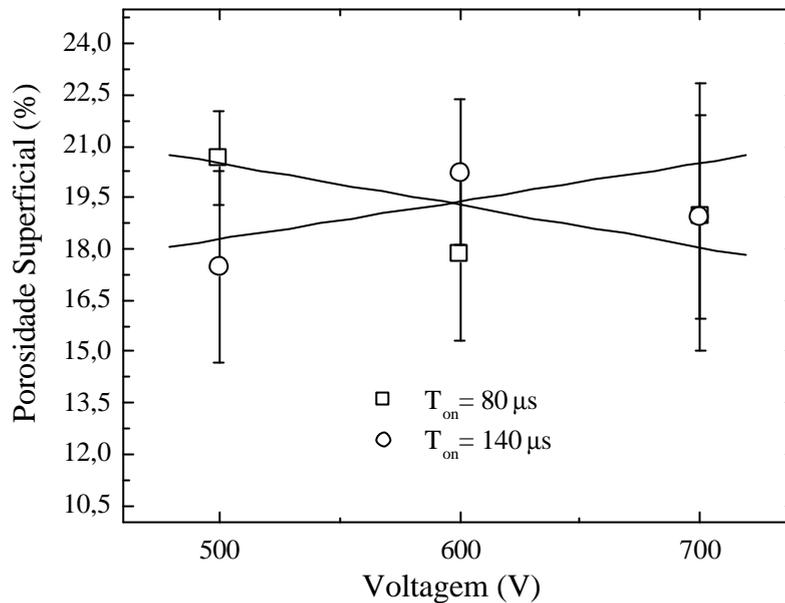


Figura 5.25 – Variação da porosidade superficial das amostras sinterizadas a 1100°C em função da voltagem da descarga.

Em um curto espaço de tempo, a amostra sinterizada no ânodo é bombardeada por íons de alta energia. Estudo de distribuição de energia com íons - incidindo no ânodo, realizado por Budtz-Jorgensen e co-autores [101], para descargas de argônio puro com voltagens de 250 a 400 V, utilizando uma fonte pulsada - revelaram que íons Ar^+ com menos de 10 eV bombardeiam o ânodo quando o pulso ainda está ligado. Enquanto que, nos dez primeiros nanossegundos de pulso desligado, íons de Ar^+ com a mesma energia do cátodo ou mais, incidem no ânodo. Ao desligar a fonte geradora da descarga elétrica, os elétrons com alta mobilidade são rapidamente recolhidos no ânodo, ficando apenas os íons, ou seja, o plasma por um curto espaço de tempo permanece positivo e, portanto, com alto potencial positivo. Desta forma, resultando num forte campo elétrico entre o espaço de carga positiva e o ânodo, com aceleração desses íons em direção ao ânodo, com bombardeamento energético e pulverização anódica. Para condições estudadas pelo citado autor, o grau de pulverização atômica (*sputtering*), provocado no ânodo, é cerca de 0,1% a 1% do *sputtering* que ocorre no cátodo. Mesmo havendo incidência de íons energéticos no ânodo, estes íons não são suficientes para transferirem energia aos átomos superficiais de ferro e ativar os mecanismos de sinterização, como acontece com as amostras processadas no cátodo. Isto é verificado pelas análises de porosidade superficial realizadas nas

superfícies laterais das amostras tratadas conforme mostram as figura 5.25 e 5.26.

A figura 5.26 demonstra que a influência do tempo de pulso ligado não contribuiu para o selamento da porosidade superficial. Mesmo aumentando o tempo de bombardeamento dos elétrons não houve redução acentuada da porosidade, devido à pequena massa dessas espécies.

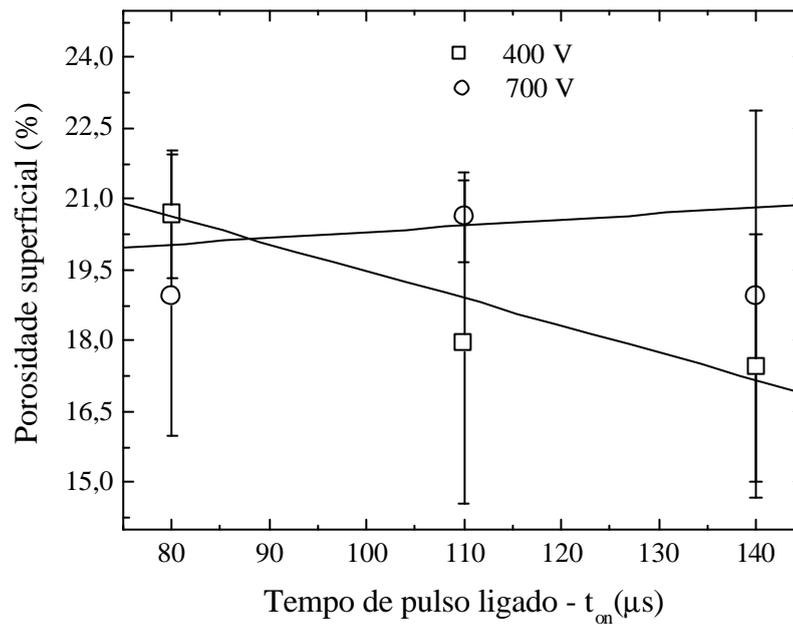


Figura 5.26 – Variação da porosidade superficial das amostras sinterizadas em função do tempo de pulso ligado

A figura 5.27 apresenta a densidade de corrente em função do tempo de sinterização para a configuração ânodo-cátodo confinado. O leve decréscimo na densidade de corrente, em função do tempo de processamento, foi atribuído simplesmente ao aquecimento das paredes externas do reator, diminuindo, assim, a perda de calor na amostra. Esse mesmo efeito foi observado nas configurações cátodo e forno-plasma.

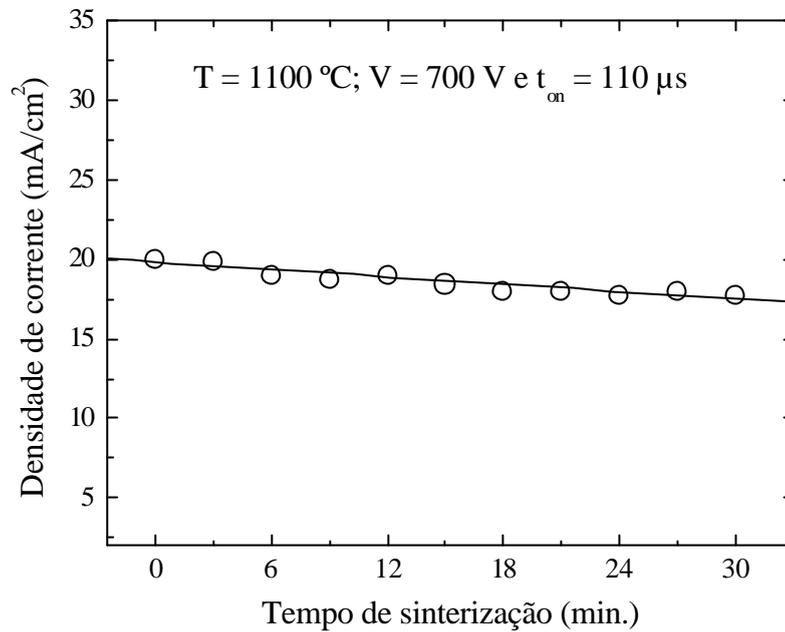


Figura 5.27 – Variação da densidade de corrente durante a sinterização a temperatura de 1100°C, voltagem do cátodo de 700 V e t_{on} de 110 μ s.

5.3.3 Configuração forno-plasma

Neste item são apresentados os resultados das amostras sinterizadas na configuração forno-plasma a 900, 1000 e 1100°C por 30 minutos. As figuras 5.28 e 5.29 mostram as micrografias das amostras a verde (a) e sinterizada a 1100°C (b). As condições de sinterização para estas amostras são apresentadas na tabela 5.9. As imagens (a) e (b) são de uma mesma região previamente marcada, com objetivo já discutido no item 5.3.1.

Tabela 5.9 – Condições de sinterização das amostras processadas na configuração forno-plasma, a 1100°C por 30 minutos.

| Condição | Voltagem (V) | t_{on} (ms) | Pressão (Pa) |
|----------|--------------|---------------|--------------|
| 1 | 500 | 140 | 1680 |
| 2 | 700 | 140 | 733 |

A instabilidade da descarga elétrica para sinterização das amostras é muito alta para voltagem de 400 e 500 V, pelo fato de se necessitar de elevadas pressões para alcançar a temperatura de 1100°C. Por este motivo, optou-se por não processar amostras na voltagem de 400 V e, em alguns casos, na voltagem de 500 V.

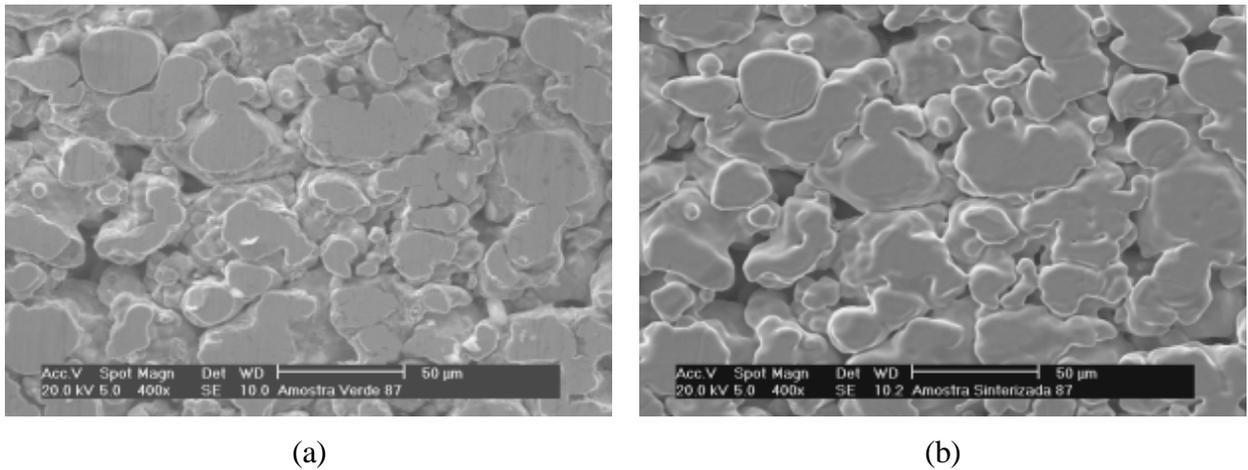


Figura 5.28 – Micrografias da superfície da amostra a verde (a) e sinterizada por plasma na configuração forno-plasma para condição 1 (b).

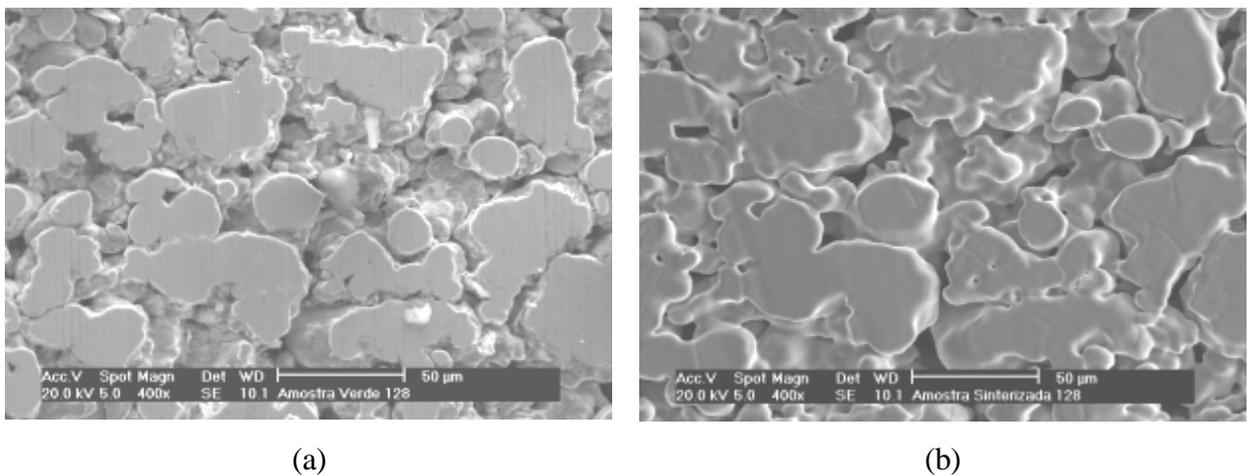


Figura 5.29 – Micrografias da superfície da amostra a verde (a) e sinterizada por plasma na configuração forno-plasma para condição 2 (b).

Na figura 5.30, observa-se que a porosidade superficial das amostras sinterizadas variou de $23,0 \pm 2,3\%$ na temperatura de 900°C para $17,0 \pm 3,6\%$ na temperatura de 1100°C tanto para o processo de sinterização em reator de plasma na configuração forno-plasma como em forno

convencional. O valor da porosidade na superfície das amostras processadas em forno convencional, figura 5.12, e sinterizadas por plasma na configuração forno-plasma, figuras 5.28 e 5.29, é igual em razão do tipo de aquecimento ser similar, ou seja, sem bombardeamento das espécies iônicas ou eletrônicas do plasma.

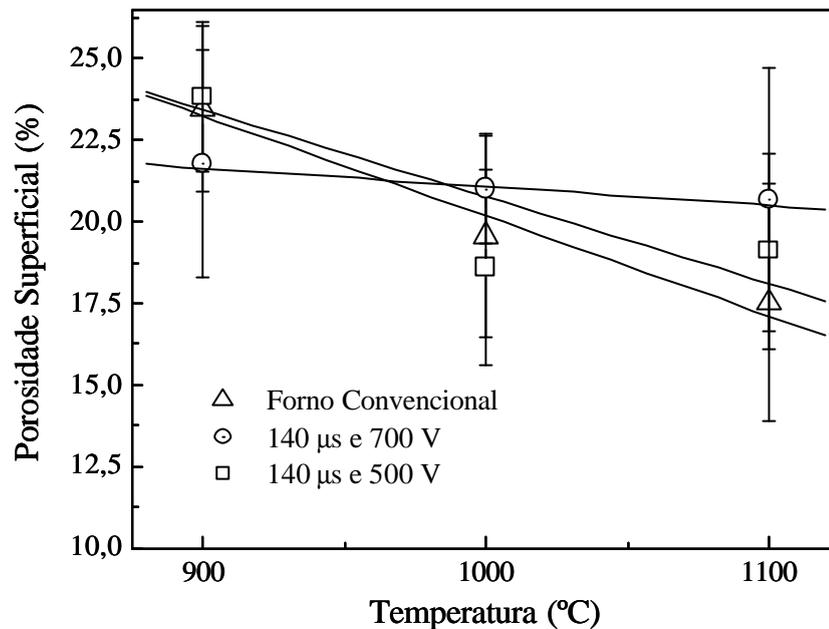


Figura 5.30 - Variação da porosidade superficial em função da temperatura das amostras sinterizadas por plasma e em forno convencional.

As amostras sinterizadas, por plasma na configuração forno-plasma, figuras 5.28 e 5.29, são aquecidas apenas pela radiação e condução térmicas provindas do cátodo, devido ao anteparo metálico colocado sobre a amostra, ver esquema dessa configuração na figura 4.8; enquanto que, as amostras processadas em forno convencional, figura 5.12, o aquecimento ocorre pela radiação, convecção e condução térmicas provenientes de uma resistência elétrica. As figuras 5.28 (b) e 5.29 (b) mostram que a qualidade da sinterização é semelhante pelas duas vias de processamento, em particular a formação da continuidade de matéria (contatos) e arredondamento dos poros.

A temperatura de sinterização foi alcançada pelo ajuste da pressão, semelhantes as outras configurações, resultando em uma densidade de corrente com leve decréscimo ao longo da sinterização, como mostrado na figura 5.31. O motivo desse efeito já foi discutido nas duas últimas configurações.

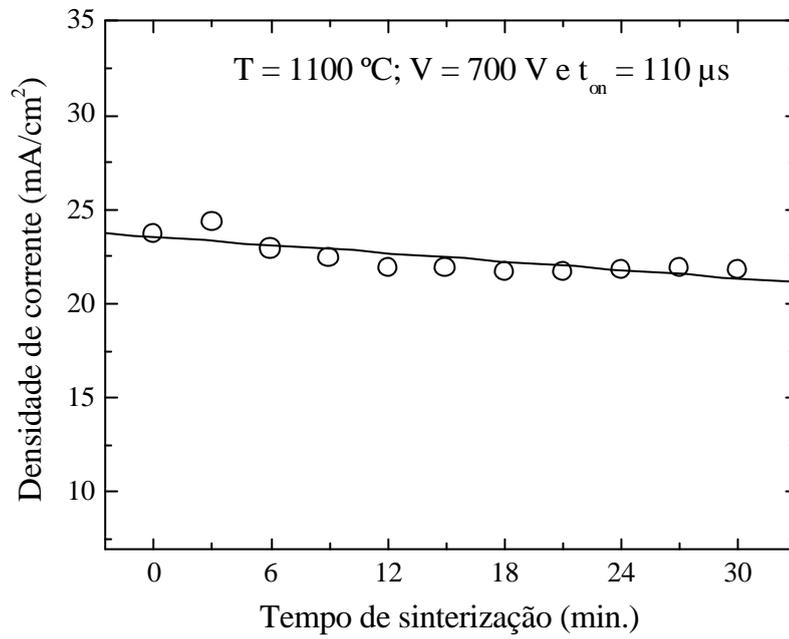


Figura 5.31 - Variação da densidade de corrente durante a sinterização no forno-plasma para temperatura de 1100°C, voltagem do cátodo de 700 V e t_{on} de 110 μ s.

5.4 Sinterização do ferro puro: *estudo do crescimento de grãos*

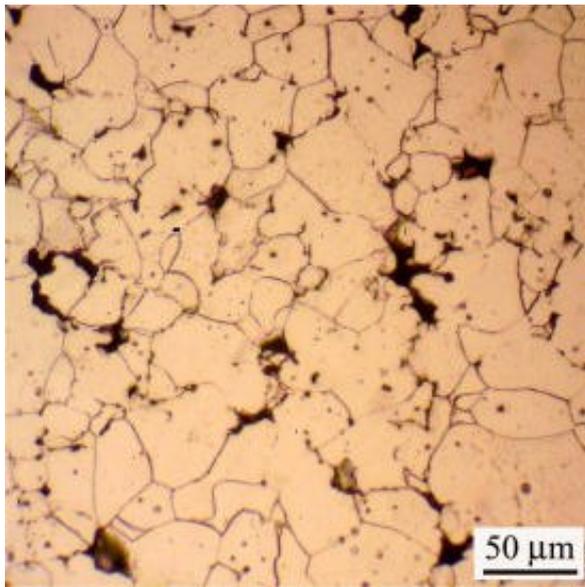
Nesta parte do trabalho serão caracterizadas as microestruturas das amostras de ferro puro sinterizadas por plasma nas configurações de eletrodos cátodo, ânodo-cátodo confinado e forno-plasma. Para efeito comparativo, realizou-se também a mesma caracterização nas amostras sinterizadas pelo processo convencional. O enfoque principal deste item é analisar o crescimento dos grãos nas amostras de ferro puro, devido ao campo magnético produzido pelo plasma, descartando a hipótese de que o bombardeamento iônico era quem provocava tal efeito. Para realizar este estudo, amostras de ferro puro foram compactadas a 600 MPa e em seguida, sinterizadas a 745, 850, 950 e 1120°C para diferentes tempos de processamento. O campo magnético gerado pelo plasma está relacionado com a voltagem aplicada ao cátodo, com a pressão da mistura gasosa e com o tempo de pulso ligado. Um campo magnético de aproximadamente 200 μT foi calculado para as seguintes condições: voltagem aplicada ao cátodo de 600 V; corrente elétrica no cátodo de 1050 mA; corrente no ânodo de 842 mA e corrente nas paredes do reator (ânodo) de 208 mA.

5.4.1 Avaliação da energia das espécies durante a sinterização

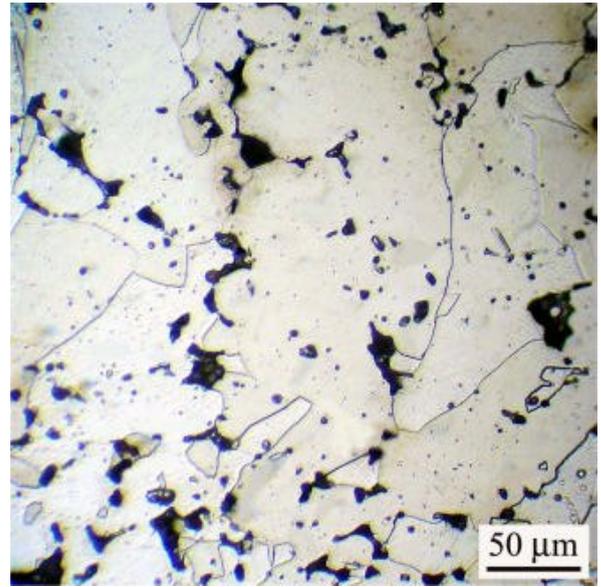
A figura 5.32 mostra as microestruturas do ferro puro sinterizadas a 1120°C por 1 hora em forno de aquecimento resistivo (a) e por plasma utilizando as configurações cátodo (b), forno plasma (c) e ânodo-cátodo confinado (d). As amostras de ferro puro, quando sinterizadas em forno de aquecimento resistivo, apresentaram grãos pequenos, uniformes e equiaxiais, como mostrado na figura 5.32 (a); já, quando sinterizadas em reator de plasma, apresentaram grãos grandes e irregulares, independente da configuração utilizada, como mostrado nas figura 5.32 (b), (c) e (d).

Na sinterização em reator de plasma, utilizando a configuração cátodo, o aquecimento ocorre pelo bombardeamento de íons na mistura gasosa de argônio e hidrogênio como, por exemplo, os íons Ar^+ , H^+ , ArH^+ , como já discutido na seção 5.3 [82]. Estes íons, bombardeando o cátodo, têm energia tipicamente da ordem de 10 a 60 eV. Segundo Mason e Allot [91], além desses íons, estão também presentes na descarga elétrica espécies neutras (átomos e moléculas) que têm energia da ordem de 6% da voltagem aplicada ao cátodo. O fluxo dos átomos neutros rápidos é significativamente maior do que o fluxo de íons, apesar daqueles terem uma energia ligeiramente menor do que a energia dos íons. Estes íons e espécies neutras do plasma ao se chocarem com a amostra posicionada no cátodo promovem ondas de choques (“fônons”) no

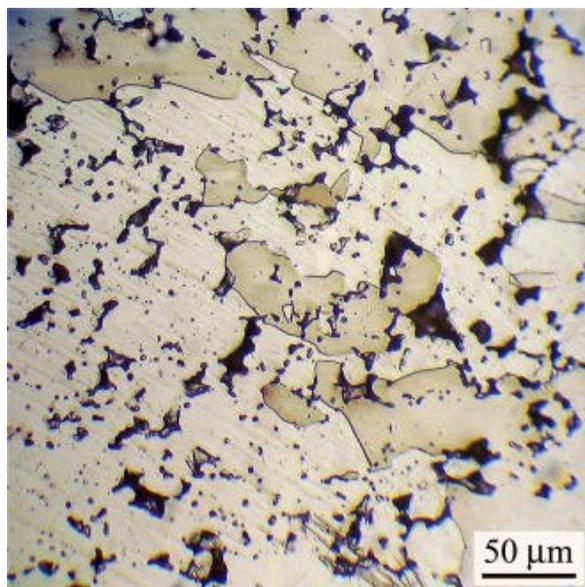
reticulado do ferro puro. Batista e colaboradores [67] propuseram que esses “fônons”, propagando-se ao longo do material, provocavam crescimento de grãos. Esta hipótese foi proposta quando da sinterização do ferro puro, utilizando a configuração cátodo, em estudos realizados no passado, sendo que no presente trabalho tal teoria é descartada.



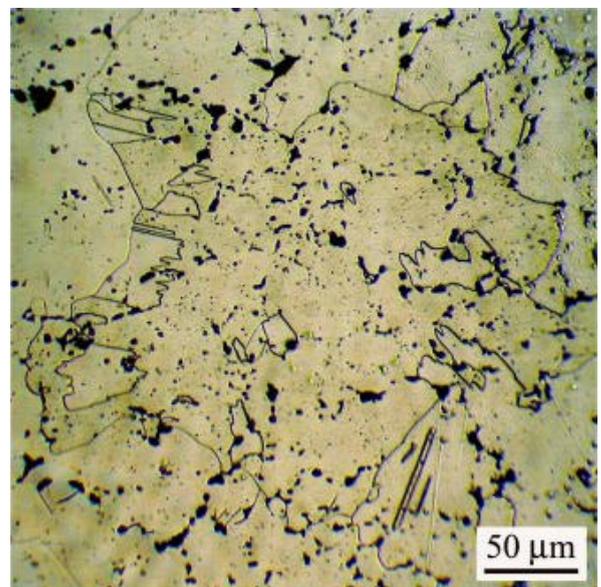
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.32 - Micrografias das amostras de ferro puro sinterizadas em forno de aquecimento resistivo (a); e em reator de plasma, utilizando as configurações cátodo (b), forno-plasma (c) e ânodo-cátodo confinado (d).

A hipótese de que os “fônons”, propagando-se no material, não provocam crescimento de grãos foi evidenciada na sinterização das amostras de ferro puro na configuração forno-plasma. Nesta geometria, as amostras foram aquecidas apenas pela radiação e condução térmica provinda do cátodo numa atmosfera de argônio/hidrogênio a baixa pressão, devido ao anteparo metálico colocado sobre elas e, conseqüentemente, impedindo o bombardeamento de quaisquer espécies do plasma na amostra. Desta forma, foi verificado que, mesmo sem bombardeamento na amostra, os grãos continuaram tendo as mesmas irregularidades e tamanho quando comparados com a configuração cátodo, como mostrado na figura 5.32 (c). Logo, no presente estudo, é descartada a possibilidade de crescimento de grãos por emissão de fônons.

Na sinterização em reator de plasma, utilizando a configuração ânodo-cátodo confinado, a amostra processada é aquecida pela radiação térmica proveniente do cátodo e pelo bombardeamento de elétrons de baixa massa, e íons pouco energéticos (<10 eV). Estes bombardeamentos na amostra não transferem energia cinética elevada aos átomos superficiais de ferro - devido à pequena massa dos elétrons e baixa energia dos íons acelerados pela pequena queda de potencial do plasma no ânodo -, nem tampouco provocam o crescimento de grãos mostrados na figura 5.32 (d).

O bombardeamento, portanto, das espécies atuantes na sinterização por plasma, nas configurações estudadas, não é suficiente para causar o crescimento dos grãos observados. Uma possível explicação para tal efeito seria a presença do campo magnético gerado pela descarga elétrica, devido as correntes que fluem nos eletrodos.

5.4.2 Influência do campo magnético na sinterização por plasma

A figura 5.33 (a) e (b) mostra as microestruturas do ferro puro sinterizado por plasma a 745 e 850°C, respectivamente, durante 45 minutos. Estas amostras foram processadas no campo-a, no entanto, abaixo e acima da temperatura de Curie, que para o ferro é aproximadamente 770°C. Estas amostras sinterizadas na configuração ânodo-cátodo confinado apresentaram grãos pequenos, uniformes e equiaxiais.

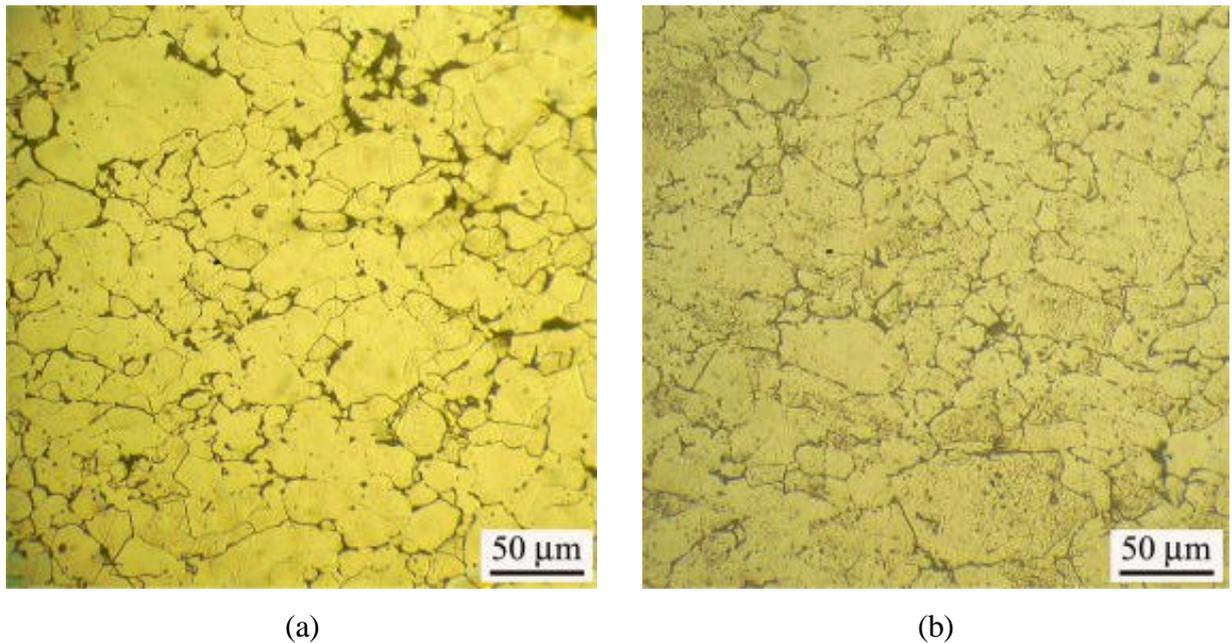


Figura 5.33 – Amostra de ferro puro sinterizada por plasma na fase-a, porém abaixo (a) e acima (b) da temperatura de Curie.

As microestruturas das amostras de ferro puro, sinterizadas por plasma a 950°C durante 30 minutos são mostradas na figura 5.34. Nessas condições as amostras de ferro foram processadas na fase-?, utilizando, também, a configuração ânodo-cátodo confinado. Este tratamento foi interrompido três vezes para observação da superfície previamente marcada com um identificador de um microdurômetro. A cada interrupção, a amostra foi preparada e atacada quimicamente com ácido nítrico. Na figura 5.34 (a), é mostrada a microestrutura do ferro puro após 10 minutos de sinterização; na figura (b) após 20 minutos; e, por último, na figura 5.34 (c) após 30 minutos de processamento. As amostras de ferro puro, sinterizadas na fase-?, apresentaram comportamentos microestruturais diferentes daquelas amostras processadas no campo-a. A microestrutura apresentou grãos grandes e irregulares. Os contornos dos grãos migraram e assumiram posições diferentes para cada ciclo efetuado, havendo também coalescimento de grãos.

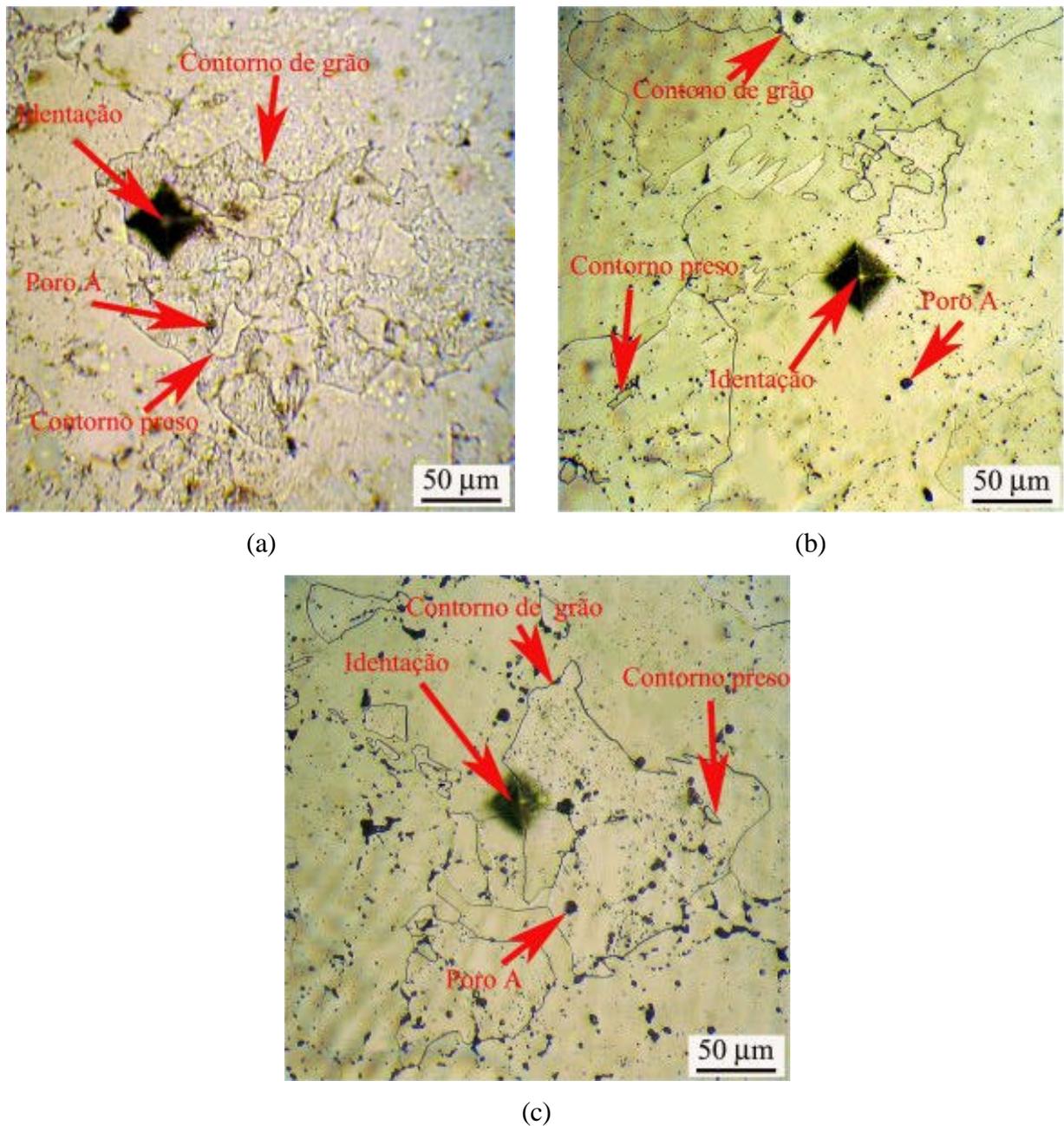


Figura 5.34 - Amostra sinterizada por plasma a 950°C com três interrupções para observação da superfície: 10 minutos (a); 20 minutos (b) e 30 minutos (c).

5.4.2.1 Discussões

Como discutido por Chen [108] o ferro perde sua magnetização espontânea acima da temperatura de Curie, deixando de ser um material ferromagnético para assumir a forma mais fraca de magnetismo, que é o paramagnetismo. Por outro lado, o ferro puro possui diferentes formas alotrópicas, por exemplo, a 912°C esse material deixa de ser ferro- α (campo alfa) para

assumir uma outra estrutura, denominada ferro- γ (campo gama). As amostras de ferro puro, sinterizadas por plasma apresentaram microestruturas diferentes quando processadas nos campos alfa e gama. Choi e co-autores [114] discutiram que a suscetibilidade magnética do ferro- α é mais alta do que o ferro- γ e, portanto, mais estável energeticamente na presença do campo magnético. De fato, as amostras de ferro puro sinterizadas no campo alfa, figura 5.33, apresentaram grãos pequenos, regulares e equiaxiais. No entanto, quando estas mesmas amostras foram processadas no campo gama os grãos apresentaram-se grandes e irregulares, como mostrado na figura 5.34. A difusão de átomos no ferro- α é aproximadamente duas ordens de grandeza maior do que no ferro- γ . No entanto, para haver crescimento de grãos semelhantes às amostras da figura 5.34 é necessário que a difusão seja maior no ferro- γ . Como discutido por Molodov e co-autores [117], a difusão volumétrica dos átomos que estão em grãos na mesma direção do campo magnético do plasma, assume um comportamento semelhante ao transporte coletivo de átomos, daí o motivo das amostras de ferro, sinterizadas por plasma no campo gama, apresentarem grãos grandes e irregulares. A difusão de átomos nessa região e na presença do campo magnético assume um comportamento de difusão ativada. O mesmo efeito não foi observado nas amostras da figura 5.33, pelo fato da maior estabilidade da ferrita na presença do campo magnético. A amostra da figura 5.34, sinterizada a 950°C, apresentou diferentes microestruturas para cada interrupção feita, de acordo com as micrografias (a), (b) e (c). É importante observar que estas microestruturas são de grãos no campo alfa, apesar de terem sido sinterizadas no campo gama, o que se deve à transformação de fase gama/alfa durante o resfriamento, onde houve nucleação de grãos impedindo a visualização real destes no campo gama. No entanto, é possível afirmar que essa microestrutura, quando da sinterização a 950°C, apresentou grãos significativamente grandes, de tal maneira que, mesmo após a transformação de fase continuou tendo uma microestrutura de grãos grandes e irregulares. Um forte indício de que houve migração de contorno de grãos, devido ao campo magnético do plasma durante a sinterização a 950°C, pode ser o significativo arredondamento de poros, principalmente na figura 5.34 (c), indicando que os contornos passaram sobre os poros. Um outro efeito já discutido por Mullins [115], diz respeito aos contornos de grão presos que foi atribuído a fraca força do campo magnético. Na figura 5.34 (b) e (c), podem ser considerados contornos de grão presos pelo fato deles estarem sempre próximos a algum poro, onde foram ancorados devido à fraca força do campo magnético do plasma em determinada direção. Por outro lado, esses contornos presos podem ter sido originados durante a transformação de fase gama/alfa.

5.5 Sinterização dos sistemas binários: *Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo*

Nesta etapa da pesquisa serão apresentados os resultados de sinterização por plasma e pelo processo convencional das ligas Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo. Os resultados de ferro puro, para as mesmas condições, também são apresentados para efeito comparativo. Nesta seção são caracterizadas o grau de homogeneização superficial e volumétrica dessas ligas, através de suas respectivas microestruturas. A partir dos parâmetros obtidos na sinterização do ferro puro (seção 5.3) deste trabalho e com a finalidade de verificar o grau de homogeneização do níquel e molibdênio no ferro, todas as amostras foram sinterizadas a 1120°C por 30, 60 e 120 minutos, com voltagem aplicada ao cátodo de 600 V e tempo de pulso ligado de 140 μ s. Para todas as situações de processamento a temperatura foi alcançada pelo ajuste da pressão da mistura gasosa, semelhante ao estudo com ferro puro.

5.5.1 Evolução da superfície

A figura 5.35 mostra as micrografias das superfícies das amostras a verde (a), (c) e (e) e sinterizada em forno convencional (b), (d) e (f) para ferro puro, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo, respectivamente. As amostras foram processadas a 1120 °C por 30, 60 e 120 minutos. Todas as micrografias são apresentadas antes da sinterização (verde) e após (sinterizada), para acompanhamento da evolução dos mecanismos de sinterização. As amostras da figura 5.35 foram sinterizadas por 60 minutos.

Nas micrografias da figura 5.35 (b), (d) e (f), observou-se a formação de contatos entre partículas, mas sem redução significativa da porosidade superficial. Este aspecto é característico da sinterização em forno resistivo.

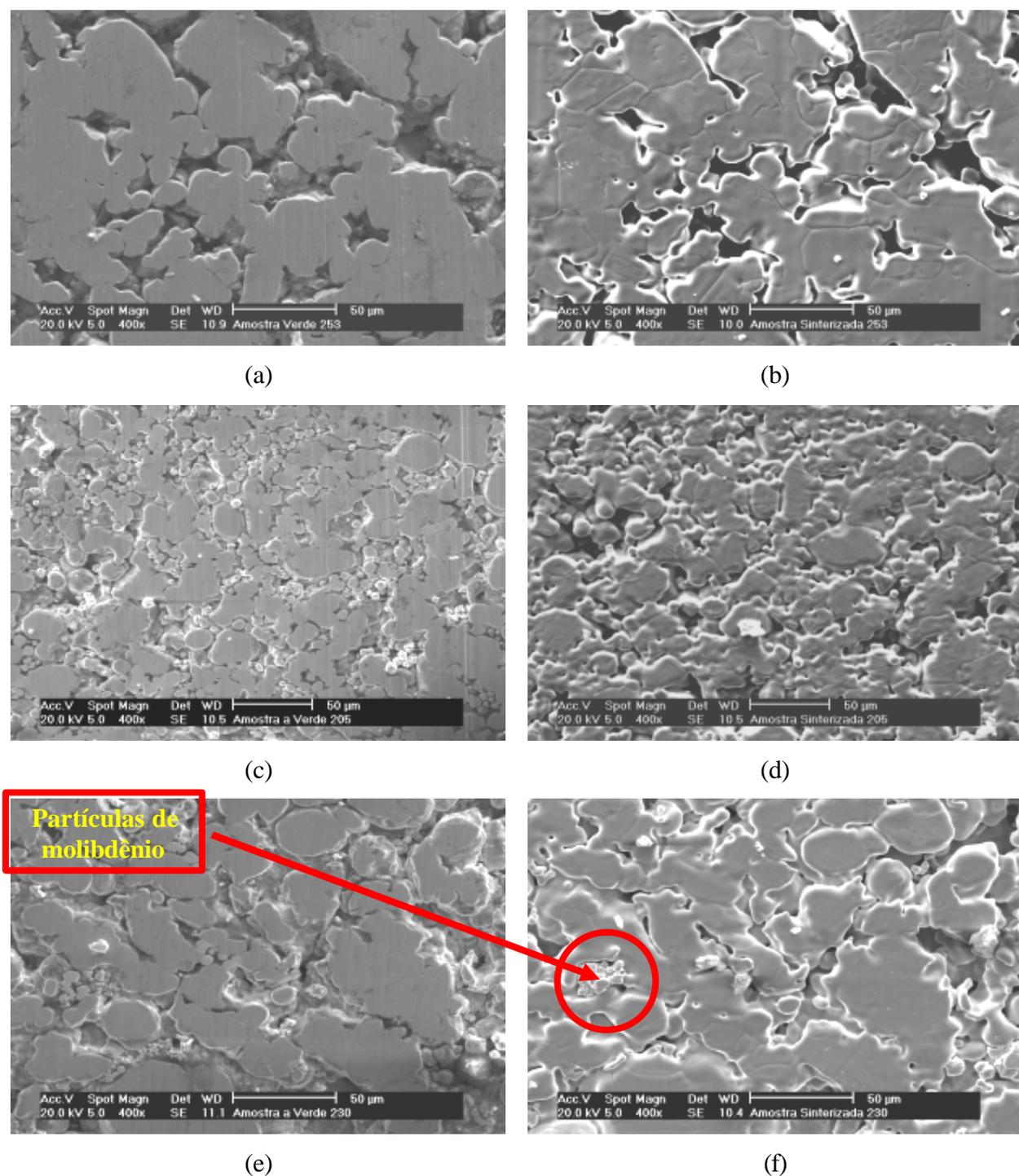


Figura 5.35 – Micrografias da superfície da amostra a verde (a), (c) e (e) e sinterizada em forno convencional (b), (d) e (f) para ferro puro, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo, respectivamente.

As micrografias das superfícies das amostras a verde (a), (c) e (e) e sinterizada por plasma, utilizando a configuração cátodo (b), (d) e (f), são apresentadas na figura 5.36. As micrografias sinterizadas (b), (d) e (f) são, respectivamente, ferro puro, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo. A temperatura e tempo de sinterização são similares ao processo convencional. Essas amostras

foram sinterizadas a 1120°C por 30, 60 e 120 minutos, sendo as micrografias mostradas na figura 5.36 para 60 minutos de processamento.

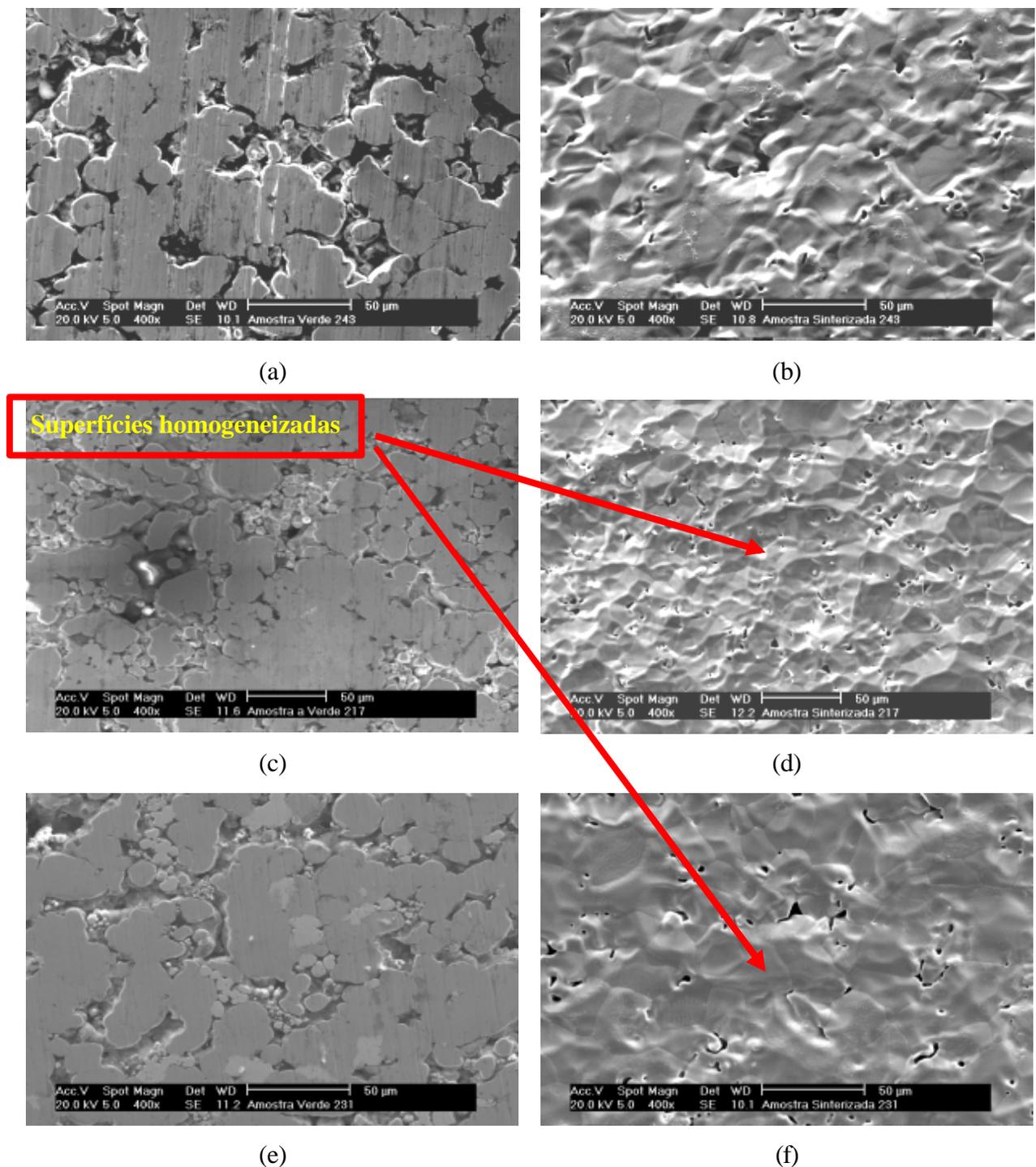


Figura 5.36 – Micrografias da superfície das amostras a verde (a), (c) e (e) e sinterizadas na configuração cátodo (b), (d) e (f), respectivamente para ferro puro, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo.

Na figura 5.36 foi observado, para os três diferentes materiais, um significativo selamento

da porosidade superficial atribuído ao bombardeamento de íons e átomos neutros, como já discutido anteriormente. O selamento dos poros, quando a amostra é sinterizada no cátodo, está relacionado com o aumento da pulverização de átomos de ferro, níquel e molibdênio e sua conseqüente condensação na superfície da amostra.

Esses átomos difundem-se mais intensamente devido à energia dos íons bombardeando a superfície do cátodo quando este é polarizado a 600 V e com tempo de pulso ligado de 140 μ s, além, evidentemente, da temperatura de sinterização, das fases presentes durante o processo e da influência de cada elemento na matriz de ferro. Os mecanismos de pulverização e recondensação, que acontecem no cátodo, aceleram a difusão superficial e, conseqüentemente, há uma significativa homogeneização, apenas na superfície, dos átomos de níquel e molibdênio na matriz do ferro. A homogeneização destes elementos, nas partículas de ferro, foi caracterizada por mapa composicional (*collour mapping*) através de uma microsonda por energia dispersiva (EDX) acoplada ao MEV, verificando-se uma total homogeneização do níquel e molibdênio na superfície da amostra. As micrografias (d) e (f) da figura 5.36 mostram o efeito do selamento superficial e a homogeneização dos elementos níquel e molibdênio. Diferentemente das micrografias (d) e (f) da figura 5.35 onde se percebe uma boa formação de contatos, mas sem redução significativa da porosidade superficial. Fica evidenciada também a falta de homogeneização do níquel e, principalmente, do molibdênio, quando essas amostras são sinterizadas em forno resistivo. Percebe-se, pela micrografia da figura 5.35 (f) partículas de molibdênio que não se difundiram nas partículas de ferro. A falta de homogeneização destes elementos é observada nitidamente nas imagens de mapa composicional, onde se verificaram ilhas isoladas de partículas de molibdênio puro. Devido ao bombardeamento dos íons na superfície da amostra, os diferentes átomos pulverizados recondensam-se em região de baixa pressão de vapor, geralmente um poro, ativando a difusão superficial e fazendo com que os contatos aumentem. Desta forma, os mecanismos de sinterização são ativados pela transferência de energia cinética dada pelos íons e neutros rápidos aos átomos de ferro, níquel e molibdênio, ocorrendo aquecimento, formação de contatos, redução da porosidade superficial e arredondamento de poros. Todos estes efeitos podem ser observados nas micrografias (b), (d) e (f) da figura 5.36 e compará-los com suas respectivas micrografias a verde. É importante observar que a homogeneização superficial, nas amostras sinterizadas com pós elementares (Fe-Ni e Fe-Mo) foi elevada. Na temperatura de 1120°C, principalmente, o molibdênio tem difícil homogeneização. Esta dificuldade é aumentada ainda mais para teores da ordem de 3% em peso de molibdênio, como utilizado neste trabalho.

Segundo Thummler e Oberacker [13] a difusão superficial, efeito que ocorre apenas no primeiro estágio da sinterização, não causa retração no compactado, sendo que os poros ainda mantêm comunicação entre si e, portanto, as partículas possuem suas identidades originais. Isto foi verificado nas amostras sinterizadas por plasma na configuração cátodo, que mesmo causando ativação dos átomos superficiais, pelos bombardeamentos dos íons, nenhuma retração foi observada para essas amostras. Os resultados de densidade das amostras sinterizadas, utilizando a técnica do plasma, foram semelhantes àsquelas processadas pela técnica convencional. Mais adiante serão discutidos os resultados de densificação das amostras sinterizadas em todas as configurações.

As análises químicas efetuadas nas superfícies das amostras mostraram ser a sinterização por plasma na configuração cátodo um processo limpo, onde nenhuma impureza proveniente dos eletrodos foi verificada. A facilidade de sinterização dos componentes deve-se ao fato de tratar-se de elementos químicos com óxidos facilmente redutíveis. Os elementos ferro, níquel e molibdênio possuem baixa afinidade pelo oxigênio ou nitrogênio, de tal maneira que os cuidados foram os mesmos quando da sinterização do ferro puro. A realização de um bom vácuo antes do início de cada processo é garantia de uma sinterização sem contaminação por oxigênio ou nitrogênio, devido ao fato destes estarem presentes no ar atmosférico, conforme mostrado na figura 5.37.

Na figura 5.37, são mostrados os resultados das análises químicas efetuadas nas superfícies das amostras, após 1 hora de sinterização a 1120°C. Os espectros (a) e (b), da figura 5.37 representam as análises químicas feitas nas superfícies das amostras, respectivamente, para micrografias (d) e (f) da figura 5.35; enquanto os espectros (c) e (d) mostram as análises realizadas nas superfícies das amostras representadas pelas micrografias (d) e (f), da figura 5.36.

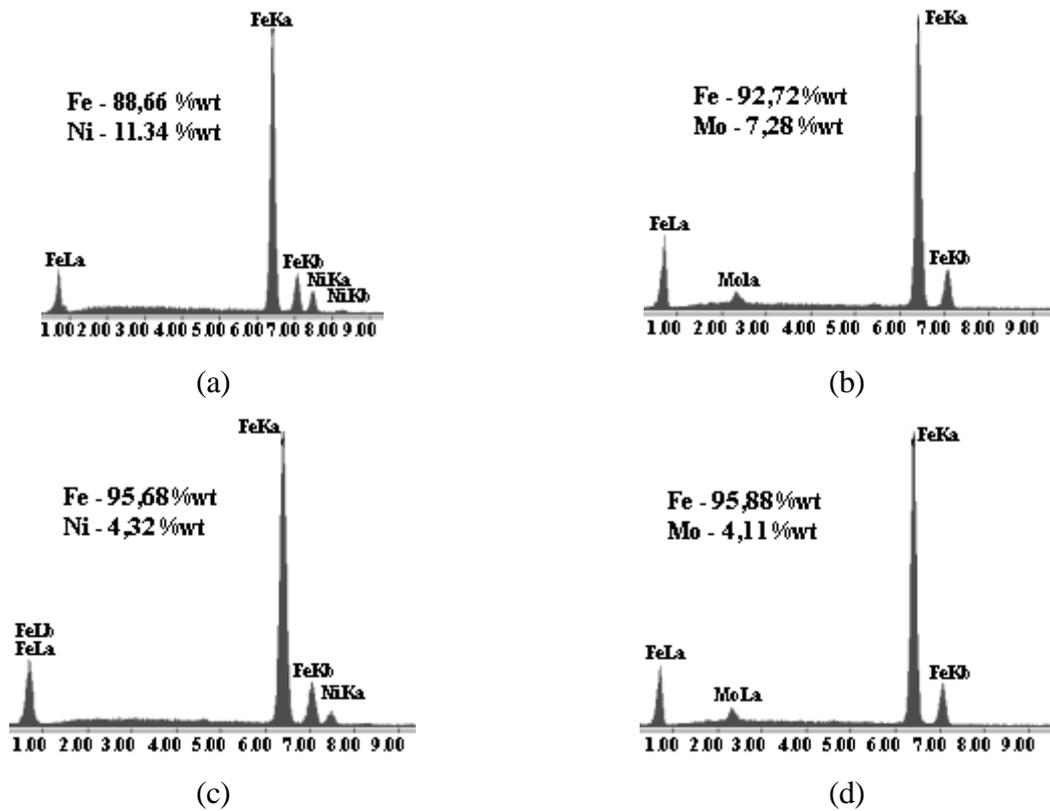


Figura 5.37 – Análise química da superfície das amostras de Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo sinterizadas em forno resistivo (a) e (b), respectivamente, e sinterizadas por plasma na configuração cátodo (c) e (d).

As micrografias das superfícies das amostras a verde (a), (c) e (e) e sinterizadas por plasma, utilizando a configuração ânodo-cátodo confinado (b), (d) e (f), são apresentadas na figura 5.38. As micrografias sinterizadas (b), (d) e (f) são, respectivamente, ferro puro, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo. Para esta configuração, as amostras foram sinterizadas a 1120°C por 30, 60 e 120 minutos. As micrografias abaixo são para 60 minutos de sinterização.

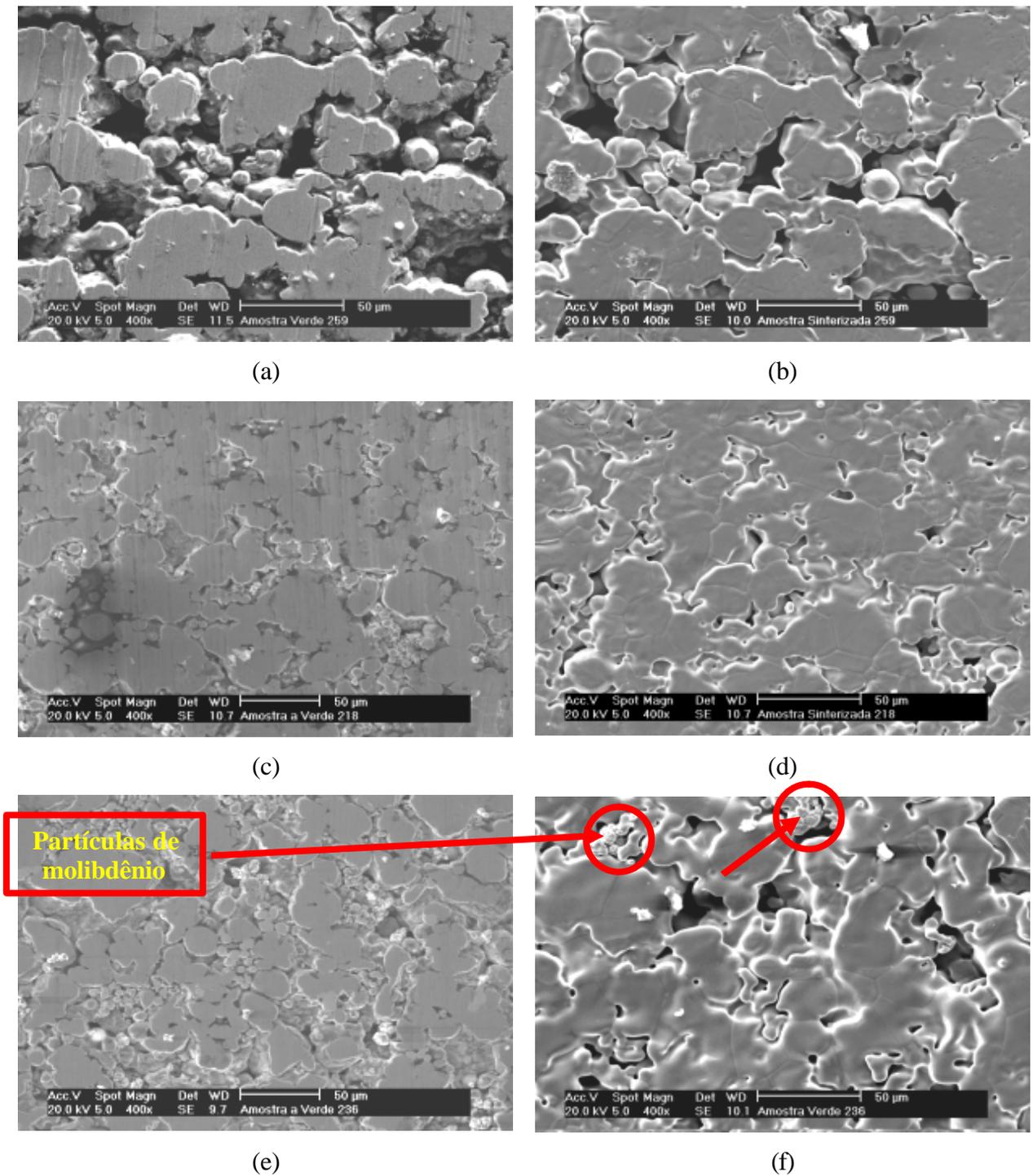


Figura 5.38 – Micrografias da superfície das amostras a verde (a), (c) e (e) e sinterizadas na configuração ânodo-cátodo confinado (b), (d) e (f), respectivamente para ferro puro, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo.

As superfícies das amostras sinterizadas por plasma na configuração ânodo-cátodo confinado, conforme micrografias acima (d) e (f) da figura 5.38, são semelhantes àsquelas sinterizadas pelo processo convencional, de acordo com as micrografias (d) e (f) da figura 5.35.

As micrografias (d) e (f) de ambas as figuras são para Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo, respectivamente. Analisando os resultados obtidos no processo convencional e por plasma na configuração ânodo-cátodo confinado, observa-se que houve formação de contatos e arredondamentos de poros. No entanto, não existiu selamento dos poros superficiais e nem tampouco homogeneização da superfície. Caracterizando as superfícies (d) e (f) da figura 5.38 por mapa composicional, percebe-se uma similaridade entre o processamento convencional e por plasma na configuração ânodo-cátodo confinado. Foram observadas regiões com elevada concentração de molibdênio. Na figura 5.38 (f), observa-se partículas de molibdênio não difundidas nas partículas de ferro. Como discutido anteriormente, as superfícies (d) e (f) das amostras de Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo da figura 5.38 foram bombardeadas por elétrons e por íons de baixa energia. Poucos íons atingem o ânodo com energia de 75 a 100 eV, da ordem de 1% daqueles que atingem o cátodo [36], [82] e [101]. Esses poucos íons energéticos, que atingem as superfícies das amostras, que se encontram no ânodo, provocam pulverização anódica, porém devido à sua pequena quantidade não são suficientes para provocar mobilidade dos átomos de níquel, molibdênio e ferro - diferentemente das amostras sinterizadas na configuração cátodo, onde grandes quantidades desses íons e neutros rápidos colidem com a amostra, resultando numa melhor homogeneização superficial. Como já discutido no item 5.3.2, esses átomos de ferro sofrem aproximadamente 500 colisões antes de sua deposição na superfície das amostras. Atingem o ânodo depois de alcançar o equilíbrio térmico com os átomos da mistura gasosa, não tendo energia suficiente para provocar mobilidade nos átomos superficiais de níquel, molibdênio e ferro. Portanto, quando a superfície das amostras de Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo são bombardeadas por elétrons, íons poucos energéticos e átomos termalizados, não se observa nenhum efeito como homogeneização destes átomos ou selamento da porosidade superficial. Essas espécies não têm energia para provocar evaporação de átomos de uma parte convexa e uma conseqüente recondensação na parte côncava, geralmente um poro.

As micrografias das superfícies das amostras a verde (a), (c) e (e) e sinterizadas por plasma, utilizando a configuração forno-plasma durante 60 minutos (b), (d) e (f), são apresentadas na figura 5.39. As micrografias sinterizadas (b), (d) e (f) são, respectivamente, ferro puro, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo. As amostras foram sinterizadas a 1120°C por 30, 60 e 120 minutos.

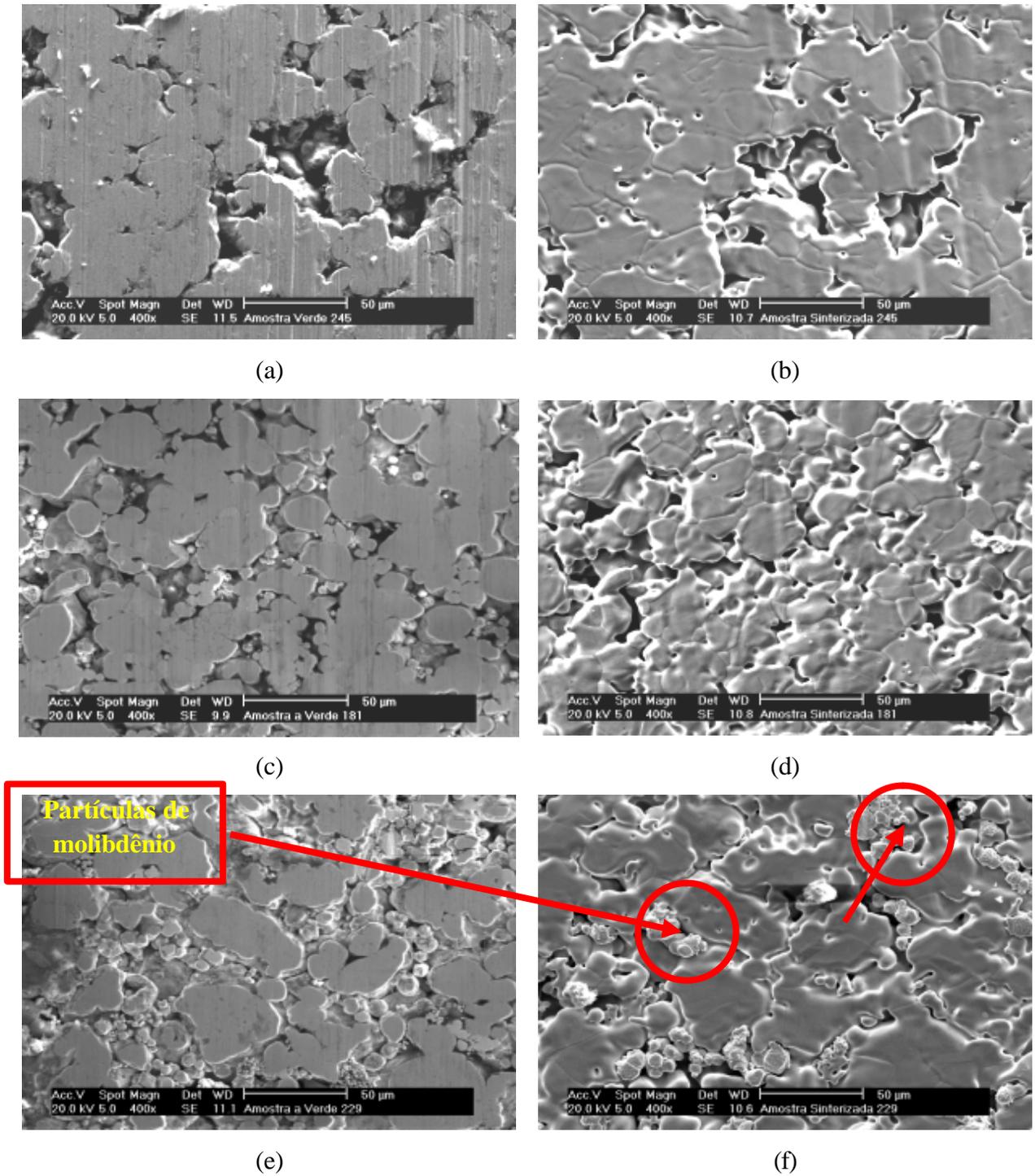


Figura 5.39 – Micrografias da superfície das amostras a verde (a), (c) e (e) e sinterizadas na configuração forno-plasma (b), (d) e (f), respectivamente para ferro puro, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo.

As amostras sinterizadas na configuração forno-plasma têm aquecimento semelhante àquelas processadas em forno resistivo. Comparando as micrografias (d) e (f) da figura 5.39 com

as mesmas da figura 5.35 fica evidenciada a similaridade entre os dois processos de sinterização, em relação à homogeneização superficial. Nesse caso, o aquecimento das amostras de ferro puro, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo ocorreu apenas pela radiação térmica proveniente do cátodo. A superfície da amostra contendo níquel (figura 5.39 (d)) apresentou grau de homogeneização superficial semelhante a todas as outras configurações. Os contatos formados também foram similares. A amostra contendo molibdênio (figura 5.39 (f)) também apresentou as mesmas características de sinterabilidade quando comparado com os casos já discutidos. Especialmente para baixa difusividade, a 1120°C, do molibdênio dentro do ferro quando a fase-a ainda não estar estabilizada, conforme mostrado na figura 5.39 (f).

Na tabela 5.10, são apresentados os valores das análises químicas efetuadas na superfície externa das amostras sinterizadas por plasma, nas configurações cátodo, ânodo-cátodo confinado e forno plasma. Para efeito comparativo essas análises também foram realizadas nas amostras sinterizadas em forno de aquecimento resistivo. Os valores de composição química estão em percentual de peso.

Tabela 5.10 – Análises químicas das superfícies das amostras após sinterização nas configurações cátodo, ânodo-cátodo confinado, forno-plasma e forno resistivo.

| Mistura | Cátodo | Ânodo-cátodo confinado | Forno-plasma | Forno resistivo |
|------------------|------------|------------------------|--------------|-----------------|
| Fe-5,2%Ni | Fe-4,32%Ni | Fe-8,82%Ni | Fe-7,52%Ni | Fe-11,34%Ni |
| Fe-3,4%Mo | Fe-4,11%Mo | Fe-5,83%Mo | Fe-5,23%Mo | Fe-7,28%Mo |

Analisando os resultados, observa-se que no caso da sinterização em forno resistivo os valores obtidos da composição química das ligas são superiores (88,66%Fe e 11,34%Ni) aos da mistura realizada (Fe-5,2%Ni), evidenciando falta de homogeneização na superfície. Já para o caso das amostras sinterizadas por plasma na configuração cátodo, os valores estão próximos (95,68%Fe e 4,32%Ni) da mistura. Estes dados confirmam a melhor homogeneização para o caso das amostras processadas na configuração cátodo, conforme discutido anteriormente.

As análises realizadas nas amostras sinterizadas, na configuração ânodo-cátodo confinado, apresentam valores próximos ao processo convencional para a liga contendo níquel (91,18%Fe e 8,82%Ni). Isto pode ser atribuído à falta de homogeneização destes elementos numa camada

superficial da amostra, já que estas amostras foram bombardeadas por elétrons, conforme discutido anteriormente. Por outro lado, átomos de ferro pulverizados do cátodo são depositados na amostra; logo, era de esperar-se um enriquecimento na superfície das amostras com ferro provindo do cátodo, fazendo com que a composição química na superfície fosse alterada. No entanto, esta deposição de átomos de ferro - em um substrato rico em ferro (Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo) - é dificultada pela falta de potencial químico existente entre a amostra e os átomos de ferro na fase gasosa. Portanto, na configuração ânodo-cátodo confinado a composição química das amostras aproximou-se mais do processo convencional do que da mistura (Fe-5,2%Ni). Isto comprova mais uma vez que a sinterização do ferro puro nessa configuração não reduz a porosidade superficial pela deposição de átomos pulverizados do cátodo, como discutido na seção 5.3.2, devido à falta de potencial químico.

Para as amostras sinterizadas por plasma na configuração forno-plasma, as análises químicas também foram superiores (92,48%Fe e 7,52%Ni) aos valores da mistura (Fe-5,2%Ni). Isto é atribuído à falta de homogeneização do níquel e molibdênio no ferro. Os resultados da liga Fe-3,4%Mo apresentaram os mesmos comportamentos das amostras Fe-5,2%Ni.

As figuras 5.40 e 5.41 apresentam as superfícies das amostras, respectivamente, para o Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo, sinterizadas a 1150°C durante 60 minutos para as configurações ânodo-cátodo (a) confinado e forno-plasma (b).

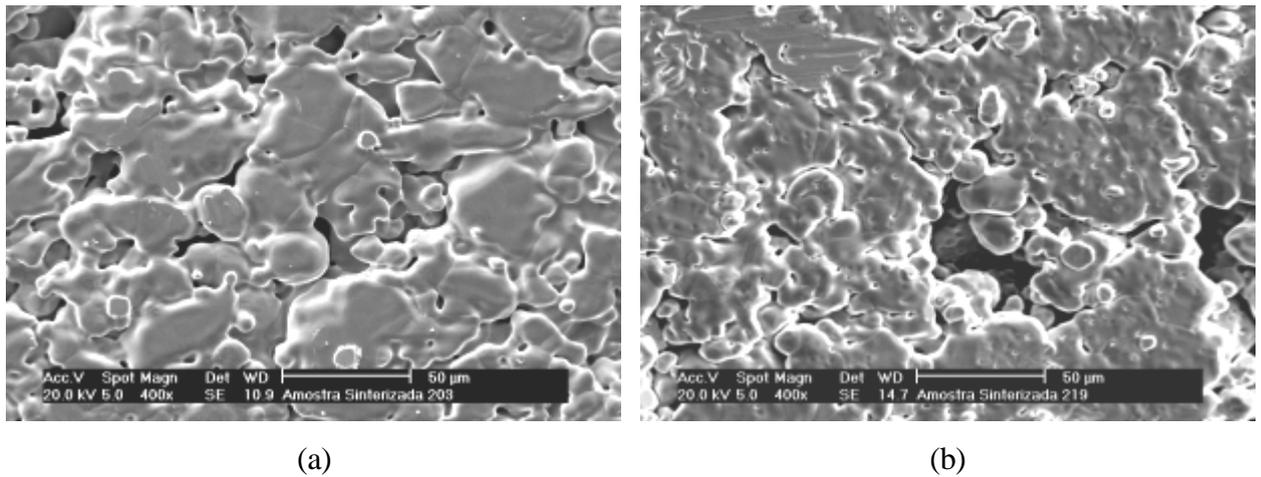


Figura 5.40 – Superfícies das amostras de Fe-5,2%Ni, sinterizadas a 1150°C por 1 hora, nas configurações ânodo-cátodo confinado (a) e forno-plasma (b)

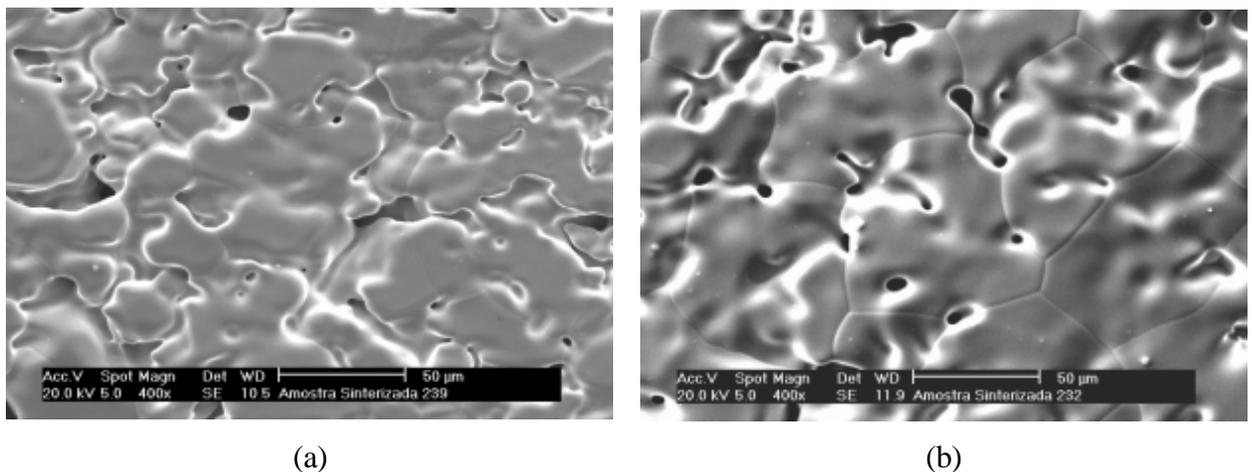


Figura 5.41 - Superfícies das amostras de Fe-3,4%Mo, sinterizadas a 1150°C por 1 hora, nas configurações ânodo-cátodo confinado (a) e forno-plasma (b)

Foi observado que quando a temperatura foi aumentada em 30°C na fase α , figura 5.41, para as amostras de Fe-3,4%Mo, o arredondamento dos poros foi bem mais acentuado, percebendo-se que o molibdênio difundiu-se significativamente para dentro da rede do ferro e vice-versa, estabilizando o campo ferrítico. Para esse aumento de temperatura a difusão volumétrica do molibdênio no ferro aumenta de $6,80 \times 10^{-13}$ para $1,10 \times 10^{-12}$ m²/s, justificando a melhora do processo. Realmente, com o aumento da temperatura e estabilização da fase alfa, foi percebida uma acentuada formação de contatos e um conseqüente arredondamento de poros, para as configurações ânodo-cátodo confinado e forno-plasma, conforme mostrado na figura 5.41. Já a sinterização para mesma temperatura na fase gama, figura 5.40 para Fe-5,2%Ni, praticamente

foi semelhante às realizadas a 1120°C, evidenciando que a difusão nessa fase foi pouco aumentada pelo acréscimo de 30°C na temperatura do processo. Isto pode ser verificado pelos coeficientes de difusão do níquel no ferro, onde praticamente não houve mudança significativa passando de $1,74 \times 10^{-15}$, a 1120°C, para $2,90 \times 10^{-15}$, a 1150°C.

5.5.2 Análise dilatométrica

Foram realizados ensaios de dilatométrica para ferro puro, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo, com o objetivo de avaliar as transformações de fase existentes nessas ligas e também acompanhar a evolução da sinterização durante todo o processo. O dilatômetro está acoplado a um forno de aquecimento resistivo, onde foi realizada a sinterização das amostras a 1120°C, em fluxo de hidrogênio analítico de alta pureza (99,999%). A taxa de aquecimento foi de 10°C por minuto, semelhante à taxa realizada durante a sinterização por plasma. Utilizou-se um patamar isotérmico de 2 horas. Os registros dos ensaios foram capturados por um módulo computadorizado acoplado ao dilatômetro, e toda compensação foi realizada no *software* gráfico utilizado na obtenção das curvas. Na figura 5.42, estão apresentados os resultados dos ensaios dilatométricos para as amostras de ferro puro, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo.

A figura 5.42 mostra que a retração do ferro puro inicia em torno de 700 °C, alcançando uma retração mais acentuada ainda no ferro- α . Este fato é decorrente do coeficiente de auto-difusão do ferro ser maior na estrutura cristalina de corpo centrada (CCC). Após a transformação alfa-gama (912°C) a difusão diminui. Observa-se, no patamar isotérmico da figura 5.42 que a retração do ferro puro foi pouco significativa. Para a análise dilatométrica da liga Fe-5,2%Ni, a retração inicia em aproximadamente 650°C, sendo a sinterização ativada pela presença do níquel. A transformação alfa-gama ocorreu em temperatura semelhante ao do ferro puro, pois o material ainda não estava homogeneizado devido à existência de uma grande parte de ferro puro.

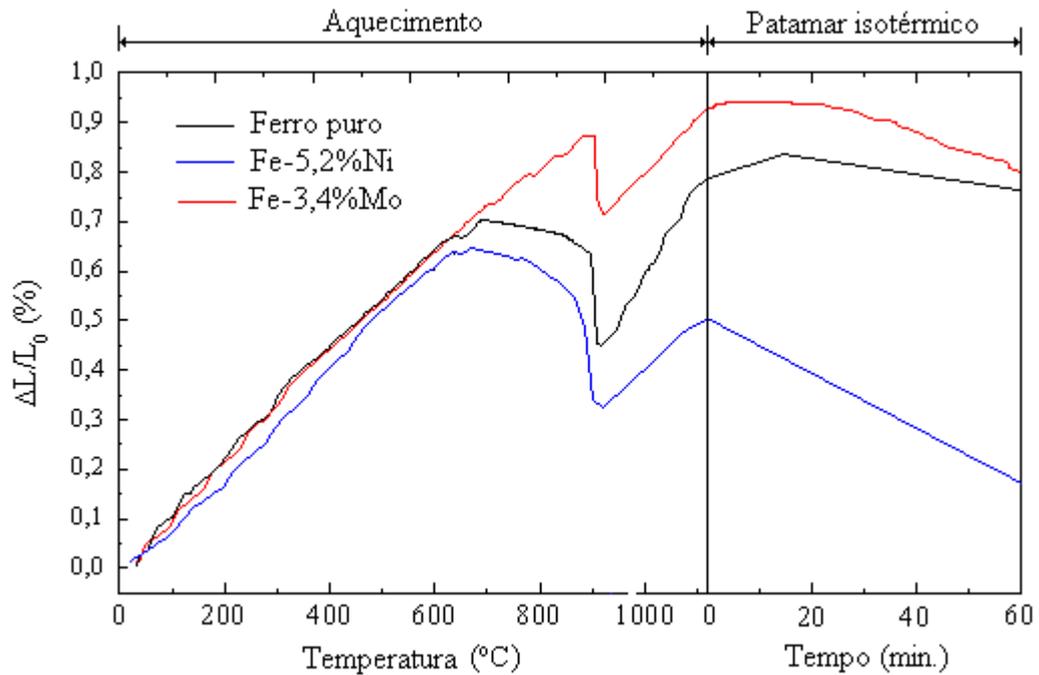


Figura 5.42 – Curvas dilatométricas das amostras de ferro puro, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo sinterizadas a 1120°C por 2 horas.

A análise dilatométrica da liga Fe-3,4%Mo indica que este componente expande-se até 900 °C sem nenhuma relevante retração; no entanto isso não significa que o material não está sendo sinterizado. Esse aumento volumétrico do material é atribuído à insuficiente difusão do ferro na rede do molibdênio e vice-versa. Nesse caso, a transformação alfa-gama ocorreu praticamente na mesma temperatura do ferro puro, em virtude de grande parte desse material ainda não se encontrar homogeneizado. Observa-se pelo patamar isotérmico que, à medida em que a fase- α é estabilizada pelo molibdênio, a retração ocorre.

As análises dilatométricas confirmaram os resultados de densidade das amostras de ferro puro, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo sinterizadas por 30, 60 e 120 minutos pelo processo convencional e por plasma nas três configurações. Os resultados de densidades para o ferro puro, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo, são apresentados nas tabelas 5.11, 5.12 e 5.13.

Tabela 5.11 – Densidade (g/cm^3) das amostras de ferro puro após sinterização por plasma e forno resistivo a 1120°C .

| | Densidade do ferro puro (g/cm^3) | | | |
|-----------------|---|------------------------|--------------|-----------------|
| | Cátodo | Ânodo-cátodo confinado | Forno-plasma | Forno resistivo |
| 30 min. | 6,85 | 6,83 | 6,84 | 6,85 |
| 60 min. | 6,87 | 6,83 | 6,85 | 6,88 |
| 120 min. | 6,89 | 6,88 | 6,88 | 6,9 |

Tabela 5.12 – Densidade (g/cm^3) das amostras de Fe-5,2%Ni após sinterização por plasma e forno resistivo a 1120°C .

| | Densidade do Fe-5,2%Ni (g/cm^3) | | | |
|-----------------|--|------------------------|--------------|-----------------|
| | Cátodo | Ânodo-cátodo confinado | Forno-plasma | Forno resistivo |
| 30 min. | 7,10 | 7,11 | 7,11 | 7,09 |
| 60 min. | 7,09 | 7,10 | 7,12 | 7,11 |
| 120 min. | 7,15 | 7,13 | 7,16 | 7,15 |

Tabela 5.13 – Densidade (g/cm^3) das amostras de Fe-3,4%Mo após sinterização por plasma e forno resistivo a 1120°C .

| | Densidade do Fe-3,4%Mo (g/cm^3) | | | |
|-----------------|--|------------------------|--------------|-----------------|
| | Cátodo | Ânodo-cátodo confinado | Forno-plasma | Forno resistivo |
| 30 min. | 7,00 | 7,04 | 7,02 | 7,01 |
| 60 min. | 7,03 | 7,02 | 7,00 | 7,02 |
| 120 min. | 7,05 | 7,06 | 7,07 | 7,04 |

A densificação do ferro puro foi semelhante para as duas rotas de sinterização. A densidade das amostras de ferro variou de $6,83 \text{ g/cm}^3$, para 30 minutos de sinterização, a $6,90 \text{ g/cm}^3$ para 120 minutos. Essas amostras sinterizadas por plasma e em forno resistivo, apresentaram erro de aproximadamente $\pm 0,02$. A densidade média a verde das amostras de ferro puro foi $6,83 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$. Esta baixa densificação é uma comprovação de que a sinterização do ferro puro na presença da fase- γ é pior do que na fase- α . Estudos de densificação do ferro puro,

realizado por Collares [118] indicam que esses compactados são melhor densificados quando sinterizados na fase- α . De fato, o efeito da sinterização do ferro puro realizado na fase- γ está claramente ilustrado nas micrografias da figura 5.43. Nenhuma significativa retração foi percebida nas amostras de ferro puro sinterizadas por plasma, na configuração ânodo-cátodo confinado a 1150°C, utilizando um cátodo de ferro, como observado na figura 5.43 (b). As partículas de ferro puro não perderam suas identidades e nenhum significativo arredondamento de poros foi verificado, como indicado pelas setas, tomando-se a figura 5.43 (a) como referência do compactado a verde. Isto se deve ao baixo coeficiente de auto-difusão do ferro no ferro- γ , da ordem de 10^{-15} m²/s, dificultando, desta forma, a sinterização. Vale ressaltar que a temperatura foi elevada em 30°C.

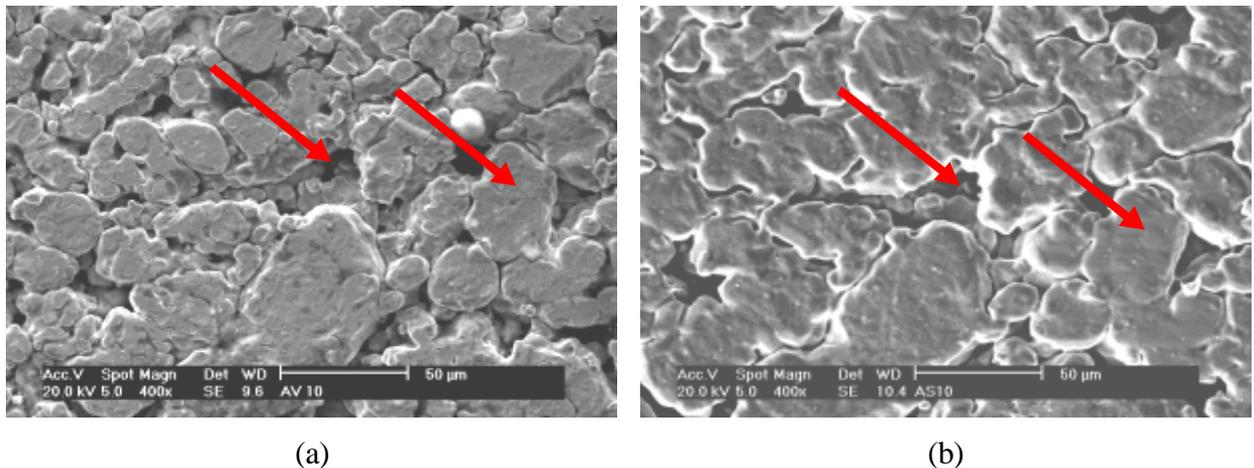


Figura 5.43 - Micrografias da superfície da amostra de ferro puro a verde (a) e sinterizada por plasma na configuração ânodo-cátodo confinado a 1150°C, utilizando um cátodo de ferro (b).

A densidade das amostras de Fe-5,2%Ni variou de 7,09 g/cm³, para 30 minutos de sinterização, a 7,16 g/cm³ para 120 minutos. Essas amostras foram sinterizadas por plasma e em forno resisitivo, apresentando erro da ordem de $\pm 0,02$. A densidade média a verde das amostras de Fe-5,2%Ni foi $7,00 \pm 0,02$ g/cm³. Pela análise dilatométrica, figura 5.42, percebe-se que a retração da liga Fe-5,2%Ni é bem maior que a dos compactados contendo apenas ferro puro. A retração inicia próximo aos 650°C, sendo a sinterização ativada pela adição do níquel. A retração desta liga também continua de maneira significativa no patamar isotérmico, diferentemente do ferro puro. A retração das amostras de Fe-5,2%Ni foi semelhante para as duas rotas de sinterização. Os resultados de densificação dessas amostras são maiores que as de ferro puro, pois a difusão volumétrica do ferro no níquel é bem maior que o níquel no ferro, promovendo

uma boa densificação, no entanto, dificultando a homogeneização.

No que se refere as amostras de Fe-3,4%Mo, a densidade destas variou de $7,00 \text{ g/cm}^3$, para 30 minutos de sinterização, a $7,07 \text{ g/cm}^3$ para 120 minutos. Essas amostras foram sinterizadas por plasma e em forno resisitivo, apresentando erro de $\pm 0,02$. A densidade média a verde das amostras de Fe-3,4%Mo foi $7,02 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$. Estas amostras apresentaram baixos valores de densificação, isto é atribuída a baixa difusão do molibdênio no ferro- γ . O coeficiente de difusão do molibdênio no ferro- α é de $6,8 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ a 1120°C , sendo considerado alto, porém após completa homogeneização. Não é o caso da sinterização por plasma dessas amostras a 1120°C para todas as configurações, onde foram observadas em suas superfícies externas partículas de molibdênio não difundidas nas de ferro. Apenas para fim ilustrativo e mostrar o efeito da difusão do molibdênio e ferro na fase- α , amostras de ferro puro foram sinterizadas a 1100°C por plasma, na configuração ânodo-cátodo confinado, com um cátodo de molibdênio puro, conforme mostrado na figura 5.44. Portanto, a temperatura foi diminuída em 20°C .

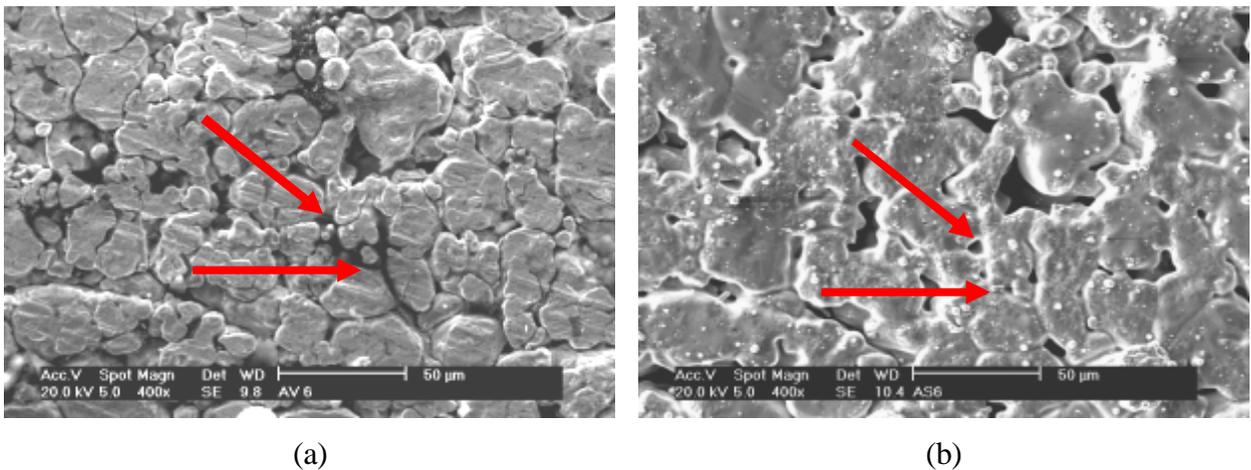


Figura 5.44 - Micrografias da superfície da amostra de ferro puro a verde (a) e sinterizada por plasma na configuração ânodo-cátodo confinado a 1100°C , utilizando um cátodo de molibdênio (b).

A maioria das partículas de ferro puro da micrografia (b) da figura 5.44, homogeneizadas ao molibdênio, perdeu sua identidade com significativo arredondamento de poros, como indicado pelas setas. Isto se deve aos átomos de molibdênio pulverizados do cátodo que, ao alcançarem o ânodo, mudaram a concentração química do substrato de ferro puro. Seguindo o diagrama de fases Fe-Mo da figura 2.9, percebe-se que, aproximadamente, acima de 3%Mo em peso a 1100°C é suficiente para alcançar a fase alfa. De fato, análises químicas - por energia

dispersiva (EDX) realizadas na superfície da amostra, ilustrada na figura 5.44 (b) - foram da ordem de 10%Mo em peso, evidenciando que a sinterização foi mesmo realizada na fase-a, fazendo com que o processo seja acelerado devido à presença desta fase. Especificamente para o caso de sinterização por plasma, na configuração ânodo-cátodo confinado utilizando um cátodo de molibdênio, a homogeneização e, conseqüentemente, a sinterização são facilitadas pelo fato de estar ocorrendo pulverização de átomos de molibdênio e não partindo de pós elementares na mistura de pós.

A elevada difusão superficial das amostras de ferro puro, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo, quando sinterizadas por plasma na configuração cátodo, comprova que esse mecanismo de transporte de massa não causa retração no compactado, conforme já foi discutido anteriormente. As tabelas 5.11, 5.12 e 5.13 mostram que houve semelhança nos valores de densidades das amostras processadas, na configuração cátodo e nas outras geometrias, evidenciando que o plasma atua preferencialmente na superfície da amostra. O plasma não atua apenas na camada superficial, e sim em um volume, talvez da ordem de dez camadas atômicas, portanto, a difusão volumétrica também prevalece.

5.5.3 Evolução microestrutural

Na figura 5.45, estão apresentadas as micrografias das ligas Fe-5,2%Ni (a) e Fe-3,4%Mo (b), sinterizadas em forno convencional durante 60 minutos; nas figuras 5.46, 5.47 e 5.48, estão apresentadas as micrografias para as ligas Fe-5,2%Ni, coluna (a), e Fe-3,4%Mo, coluna (b), sinterizadas por plasma por 60 minutos, respectivamente, nas configurações cátodo, ânodo-cátodo confinado e forno plasma. Todas essas amostras foram sinterizadas a 1120°C por 60 minutos. Analisando as microestruturas, observa-se que para o mesmo tipo de amostra as características microestruturais são semelhantes, tanto para as amostras sinterizadas em forno resistivo, como para as diferentes configurações do plasma.

Esse comportamento é diferente do apresentado para o ferro puro, onde ocorre crescimento de grãos de forma irregular, conforme mostrado na figura 5.32 (b), (c) e (d). As micrografias da coluna (b), Fe-3,4%Mo, sinterizadas por plasma nas diferentes configurações, apresentaram grãos pequenos, equiaxiais e regulares, semelhantes aos obtidos em forno resistivo, figura 5.32 (a). As microestruturas do Fe-5,2%Ni, coluna (a), apresentaram também as mesmas características obtidas pelo processo convencional de aquecimento, conforme resultados indicados nas referências [118], [119] e [120]. Estes resultados mostram que ligas em solução

sólida, substitucional ou intersticial, quando sinterizadas por plasma não apresentam crescimento de grãos durante a sinterização, mesmo na presença de fase líquida transiente, como é o caso da liga Fe-0,7%P [121]. O crescimento de grãos é uma característica apenas do ferro puro.

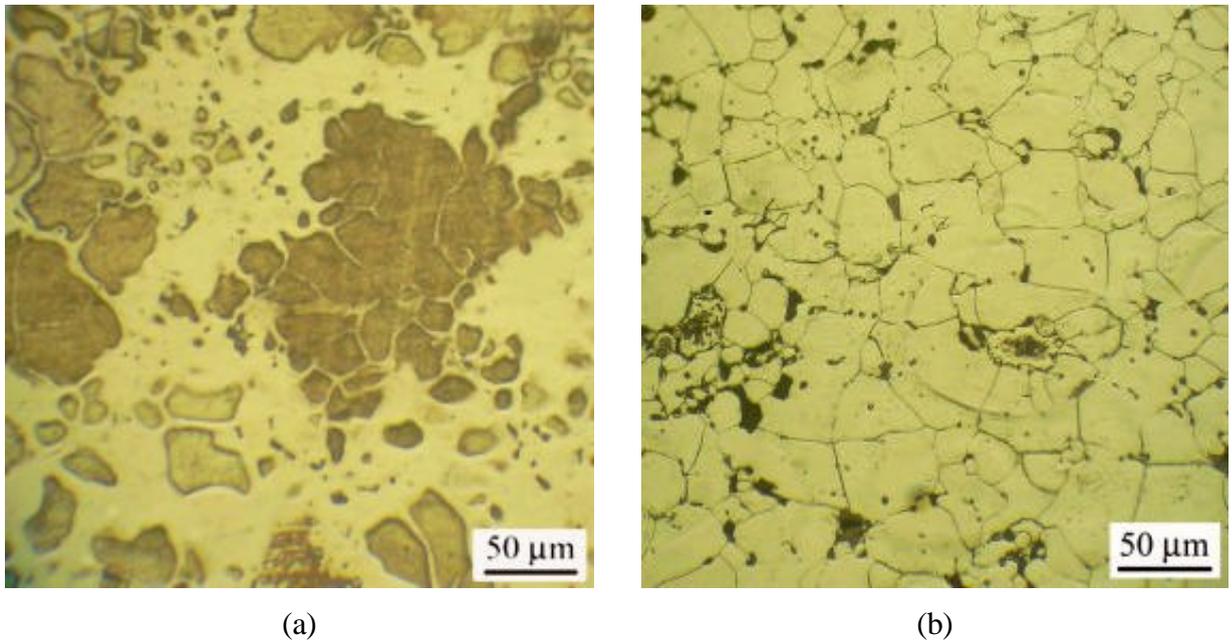


Figura 5.45 – Microestrutura das amostras sinterizadas pelo processo convencional para Fe-5,2%Ni (a) e Fe-3,4%Mo (b).

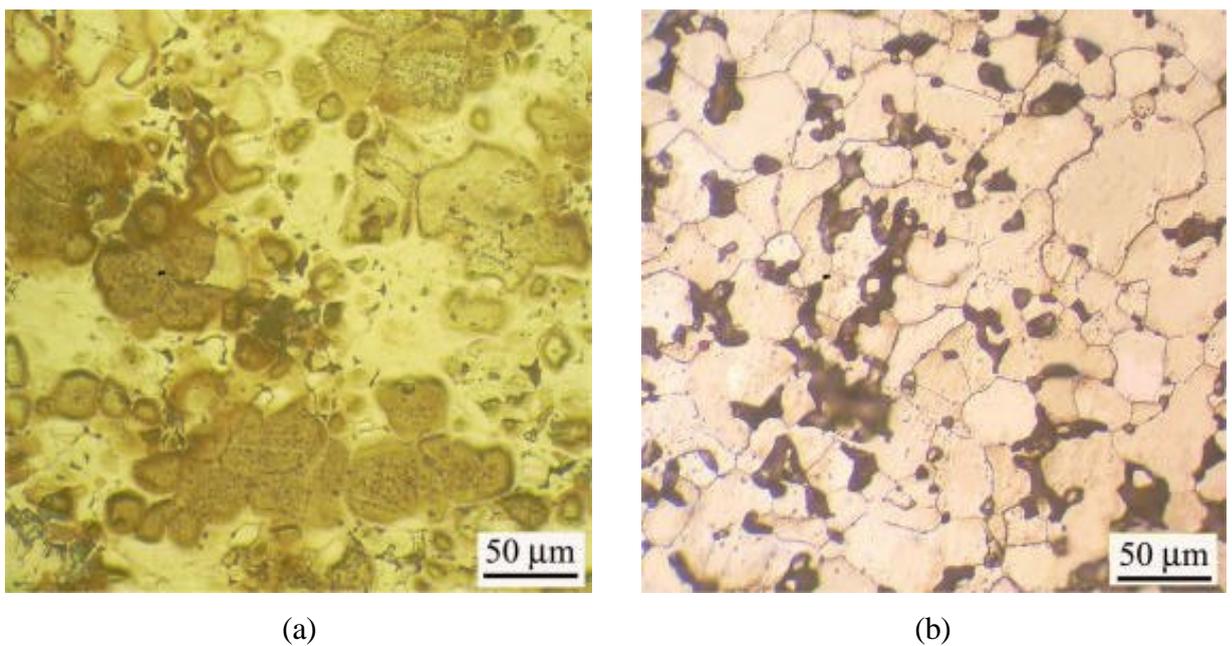


Figura 5.46 – Microestrutura das amostras sinterizadas na configuração cátodo para Fe-5,2%Ni (a) e Fe-3,4%Mo (b).

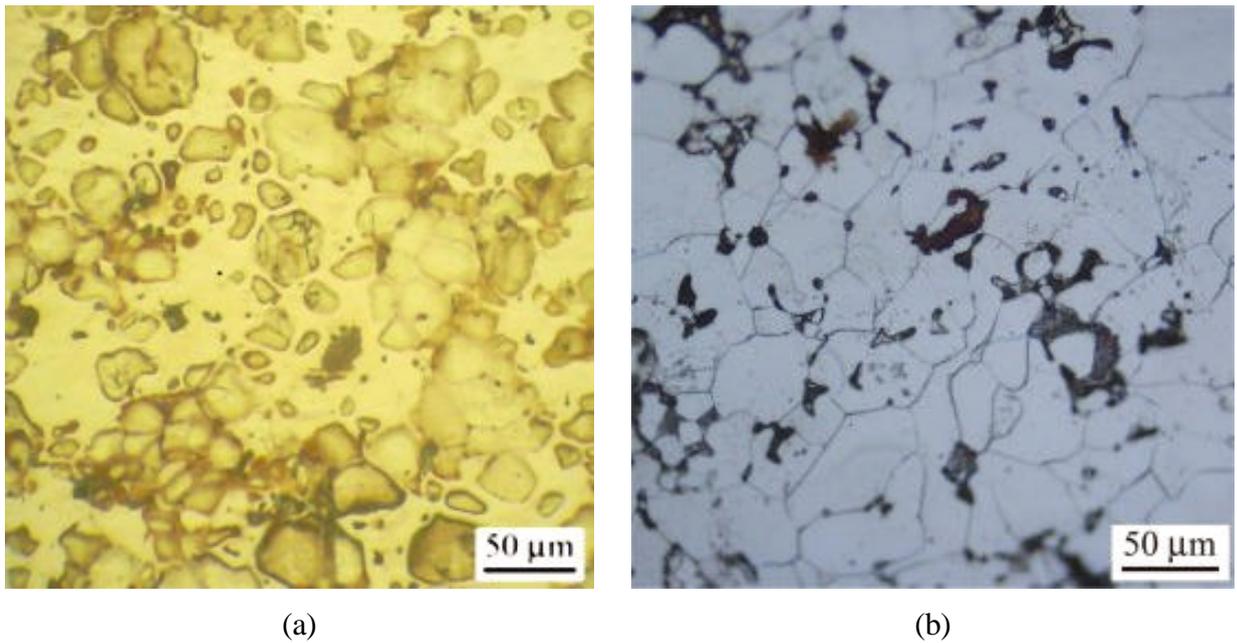


Figura 5.47 – Microestrutura das amostras sinterizadas na configuração ânodo-cátodo confinado para Fe-5,2%Ni (a) e Fe-3,4%Mo (b).

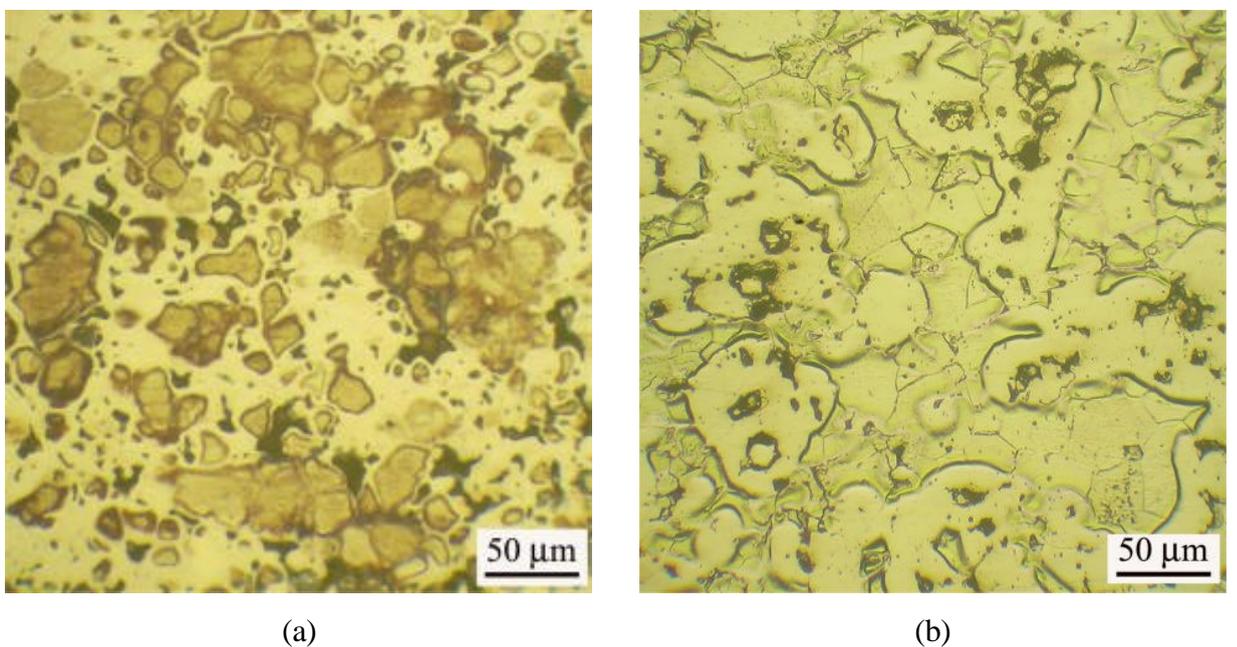


Figura 5.48 – Microestrutura das amostras sinterizadas na configuração forno-plasma para Fe-5,2%Ni (a) e Fe-3,4%Mo (b).

A homogeneização das liga Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo não foi completa para as duas rotas de sinterização, conforme caracterização realizada por microsonda de energia dispersiva (EDX) e elétrons retroespalhados. Nestas análises foram observadas partículas de molibdênio não difundidas nas de ferro. As regiões claras das figuras 5.45 a 5.48, coluna (a), são ricas em níquel, enquanto as escuras são pobres deste elemento.

5.5.3.1 Discussões

O níquel é um elemento que ativa a sinterização nos compactados a base de ferro, devido ao mecanismo adicional da difusão de elementos, mas sua homogeneização não é completa. Para facilitar a homogeneização desses elementos, o níquel foi introduzido na mistura com tamanho médio de partícula da ordem de 10 μm , de forma a obter-se uma distribuição uniforme em torno da partículas de ferro, que são bem maiores, tipicamente, da ordem 90 a 100 μm . Inicialmente, o níquel difunde-se nas camadas superficiais do ferro, fazendo com que essas regiões ricas em níquel promovam caminhos de difusão do ferro no níquel - já que o coeficiente de difusão do ferro no níquel é bem maior do que o inverso, ativando desta maneira a sinterização, conforme mostrado no desenho esquemático da figura 5.49 [118], [120] e [122].

Como consequência, tem-se a formação de regiões pobres e ricas em níquel com a presença do níquel nos contornos de grãos - conforme caracterizado por microscopia ótica e representado nas micrografias da coluna (a), das figuras 5.45 a 5.48. Um outro fator que contribui para a falta de homogeneização é o tamanho das partículas de ferro puro, que são bem maiores que as de níquel. Como os resultados de homogeneização foram semelhantes para todas as amostras de Fe-5,2%Ni, sinterizadas por plasma em todas as configurações, torna-se importante ressaltar que a interação íons, átomos ou moléculas neutras e elétrons ocorre apenas numa camada superficial da amostra. Além disso, devido à energia dos íons e átomos neutros - somente na configuração cátodo - a homogeneização foi significativamente melhor na superfície, comprovando que o bombardeamento iônico atua numa camada superficial. Neste caso, há atuação da difusão em contorno de grão e difusão volumétrica.

A caracterização das amostras de Fe-5,2%Ni, por difração de raios-X, foi realizada com o objetivo de identificar as fases presentes e avaliar o grau de homogeneização. Com essa técnica de caracterização não foi possível quantificar o grau de homogeneização das amostras sinterizadas; no entanto, a difração de raios-X permite fazer uma avaliação qualitativa [19] e [33].

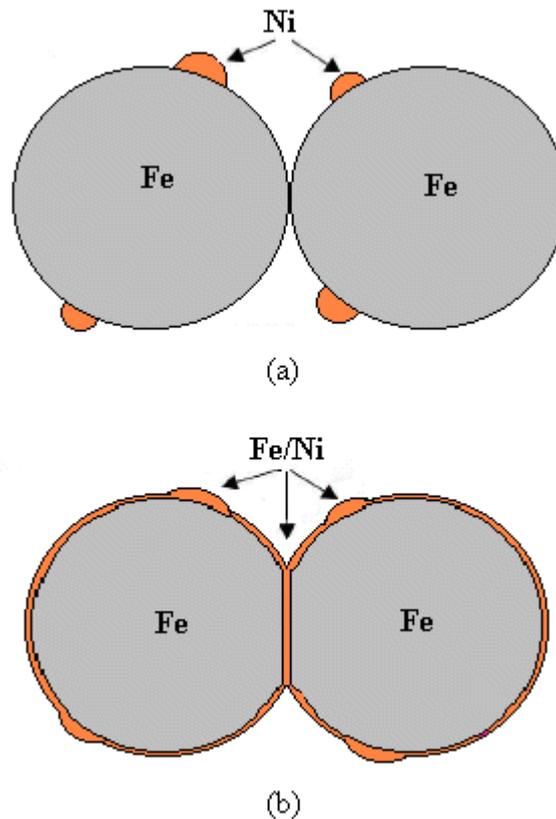


Figura 5.49 – Esquema da sinterização ativada. Pós misturados e compactados (a); e Ni espalhado sobre as partículas de Fe. Modificado a partir de Hwang [124].

Os difratogramas das amostras Fe-5,2%Ni, sinterizadas por plasma durante 30 e 60 minutos apresentaram os picos característicos do ferro com um pequeno alargamento e ligeiramente deslocados para a esquerda, resultante da formação de solução sólida substitucional do níquel no ferro. Essas características foram observadas para todas as configurações utilizadas durante a sinterização por plasma. Apenas as amostras sinterizadas em forno resistivo, durante 30 minutos mostraram a presença de uma outra fase, rica em níquel, caracterizada como taenite (FeNi – JCPDS/23-0297). A presença desta fase é uma evidência da falta de homogeneização das amostras de Fe-5,2%Ni, quando processadas por 30 minutos em forno convencional. Esses resultados estão de acordo com os apresentados por Neto [33]. O processo de sinterização em forno resistivo pode contribuir para tal efeito, porque no primeiro estágio do processo não há facilidade para retirada de impurezas dos poros, pelo fato da sinterização ser realizada a pressão atmosférica; já o processamento por plasma em todas as configurações, sempre a baixa pressão, pode contribuir para eliminação das impurezas e gases aprisionados, melhorando o processo.

As amostras de Fe-3,4%Mo apresentaram difícil homogeneização a 1120°C quando sinterizadas por plasma e em forno resistivo. Similar ao níquel, o molibdênio foi introduzido na mistura com tamanho médio de partículas da ordem de 15 μm , de forma a distribuir-se em torno das partículas de ferro puro. Resultados obtidos, usando o detector de elétrons retroespalhados, figura 5.50, mostram a falta de homogeneização no volume das amostras de Fe-3,4%Mo - quando da sinterização por plasma na configuração cátodo. Todas as outras configurações, inclusive aquelas processadas em forno resistivo, tiveram comportamento semelhante. Isso é mais uma comprovação de que a interação dos íons e átomos ou moléculas neutras, bombardeando o cátodo, atua apenas numa camada superficial, diferentemente da homogeneização superficial, conforme discutido na seção 5.5.1.

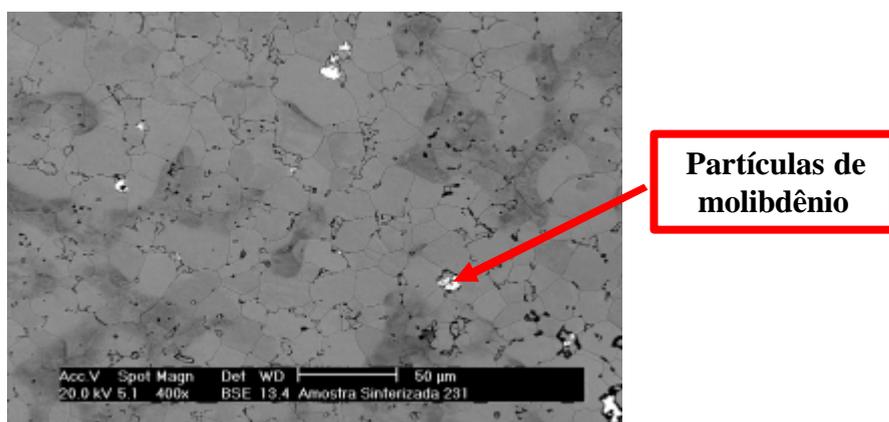


Figura 5.50 – Micrografia eletrônica da amostra Fe-3,4%Mo, sinterizada por plasma na configuração cátodo.

Nas regiões claras da amostra da figura 5.50 – usando a microsonda por energia dispersiva - foi detectado apenas molibdênio, que são as partículas deste elemento não difundido nas partículas maiores de ferro puro. A não homogeneização a 1120°C fica evidente nas imagens de elétrons retroespalhados, onde foi percebida – além das regiões claras com molibdênio puro - regiões ricas e pobres de molibdênio. A homogeneização de ferro ligado ao molibdênio, para teores acima de 1,5%Mo, é melhorada quando se aumenta a temperatura do processo, conforme indicado na referência [123]. De fato, isso foi verificado nas mesmas amostras de Fe-3,4%Mo, sinterizadas a 1150°C, nas configurações ânodo-cátodo confinado e forno-plasma, figura 5.41 (a) e (b), onde foi percebida uma melhor homogeneização. A difusão do molibdênio no ferro- α é aumentada em uma ordem de grandeza quando a temperatura é elevada de 1120 para 1150°C.

Os difratogramas das amostras Fe-3,4%Mo sinterizadas por plasma e em processo

convencional durante 30 e 60 minutos - semelhante ao observado para Fe-5,2%Ni -, apresentaram os picos característicos do ferro com um pequeno alargamento e ligeiramente deslocados para a esquerda, resultante da formação de solução sólida substitucional do molibdênio no ferro. Os elementos níquel e molibdênio, que têm solução sólida substitucional, causam distorções no reticulado do ferro, dificultando a difusão induzida pelo campo magnético gerado pelo plasma. Talvez, a solução sólida substitucional seja um fator que impeça o crescimento de grãos do ferro quando em solução com qualquer elemento.

5.5.4 Análise de carbono residual

A tabela 5.14 apresenta os resultados da medição do teor de carbono das amostras de Ferro Puro, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo após a remoção do lubrificante (*delubing*), sinterizadas em forno resistivo e por plasma utilizando as configurações cátodo, ânodo-cátodo confinado e forno-plasma. Para todos os processos realizados nas amostras, o teor de carbono correspondeu a valores mínimos, mesmo naquelas em que se esperava teor de carbono mais elevado, que são as amostras após a remoção de lubrificante. As maiores quantidades de carbono residual foram verificadas nas amostras após a remoção de lubrificante (*delubing*), como já esperado.

Tabela 5.14 – Análise do teor de carbono das amostras de Ferro Puro, Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo delubrificadas e sinterizadas.

| Processos utilizados | Teor de carbono após cada processo (% em peso de carbono) | | |
|---|---|-----------|-----------|
| | Ferro puro | Fe-5,2%Ni | Fe-3,4%Mo |
| Remoção de lubrificante (<i>delubing</i>) | 0,0244 | 0,0233 | 0,0715 |
| Sinterização em forno resistivo | 0,0148 | 0,0197 | 0,0356 |
| Sinterização na configuração cátodo | 0,0140 | 0,0054 | 0,0071 |
| Sinterização na configuração ânodo-cátodo confinado | 0,0030 | 0,0137 | 0,0082 |
| Sinterização na configuração forno-plasma | 0,0022 | 0,0017 | 0,0021 |

Torna-se importante ressaltar, que todos os processos apresentaram conteúdo mínimo de carbono, porém, das nove amostras sinterizadas por plasma (cátodo, ânodo-cátodo confinado e forno-plasma), sete apresentaram teores de carbono com uma ordem de grandeza menor do que aquelas sinterizadas em forno de aquecimento resistivo.

Nos processos de sinterização por plasma, as amostras foram submetidas à pressão da mistura gasosa de hidrogênio e argônio, que variou de 400 a 2000 Pa (3 a 15 Torr) para as três configurações utilizadas. Os menores teores de carbono nas amostras sinterizadas por plasma podem ser atribuídos a baixa pressão do processo, facilitando a evaporação dos resíduos de estearato de zinco pelo esqueleto poroso do compactado, além, evidentemente, dos bombardeamentos iônico e eletrônico - facilitando a quebra da cadeia do estearato de zinco e sua saída pelo sistema de bombeamento. O efeito da pressão da mistura gasosa pode ter uma forte influência nesses processos, pelo fato dos baixos resultados de teor de carbono das amostras sinterizadas na configuração forno-plasma. Nesta configuração não houve nenhum tipo de bombardeamento diretamente na amostra, devido à presença do anteparo metálico colocado sobre ela. O aquecimento da amostra ocorreu apenas pela irradiação térmica proveniente do cátodo, no entanto estas amostras apresentaram valores baixos de carbono residual.

Na sinterização em forno resistivo, mesmo na presença de hidrogênio para dissociação térmica da molécula de estearato de zinco, sendo o processo realizado à pressão atmosférica, tem-se dificuldade para volatilização dos resíduos de estearato de zinco.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 Conclusões

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho foi possível relacionar alguns pontos conclusivos sobre o processo de sinterização por plasma utilizando descargas DC. Os resultados mostraram que diferentes configurações do plasma podem ser usadas para sinterizar componentes ferrosos. Um resumo das principais conclusões deste trabalho será relacionado a seguir:

⇒ As três configurações de eletrodos, *cátodo*, *ânodo-cátodo confinado* e *forno-plasma*, mostraram-se viáveis para sinterizar componentes metálicos a partir de uma descarga elétrica em regime anormal;

⇒ A configuração cátodo se mostrou mais eficiente em termos de aquecimento. Já a configuração forno-plasma aberta apresentou uma performance de aquecimento ruim;

⇒ A porosidade superficial das amostras sinterizadas na configuração cátodo é fortemente dependente da energia dos íons que bombardeiam as amostras. Esta energia, por sua vez, é dependente da voltagem aplicada ao cátodo; quanto mais elevada a voltagem, menor a porosidade superficial. O tempo de pulso ligado também contribui para a redução da porosidade superficial – que é o tempo efetivo dos íons e espécies neutras rápidas bombardeando a superfície da amostra. O aumento ou diminuição do tempo de pulso ligado não implica em variar

a energia dos íons;

⇒ Na configuração cátodo, os íons e átomos neutros bombardeando a amostra ativam os mecanismos de sinterização na superfície, causando um selamento na porosidade superficial sem ocorrência de densificação;

⇒ Nas amostras sinterizadas na configuração ânodo-cátodo confinado, não ocorreu redução da porosidade superficial. As medidas de porosidade superficial para esta configuração foram similares às amostras sinterizadas em forno de aquecimento resistivo. Neste caso, a interação elétron-superfície não ativa os mecanismos de sinterização para promover redução da porosidade superficial. Mesmo havendo incidência de íons, na amostra que se encontra no ânodo, com energia igual ou maior aos íons da bainha catódica, não foi verificada nenhuma redução da porosidade superficial;

⇒ A configuração forno-plasma mostrou-se eficiente na sinterização de componentes metálicos a partir de uma descarga elétrica DC. Nesta configuração, a porosidade superficial das amostras sinterizadas é semelhante aos resultados obtidos na configuração ânodo-cátodo confinado e em forno resistivo. Isto se deve a presença do anteparo que impede as espécies ativas do plasma de alcançarem a amostra;

⇒ Os resultados de densificação volumétrica nas amostras de ferro puro, Fe-Ni e Fe-Mo, foram semelhantes quando sinterizadas por plasma (nas três configurações) e pelo processo convencional. Mais uma vez comprova-se que o significativo selamento superficial, nas amostras sinterizadas no cátodo, não causa nenhuma retração no compactado;

⇒ A sinterização das ligas ferrosas (Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo), mostrou-se viável usando descarga DC em todas as configurações utilizadas;

⇒ As ligas Fe-Ni e Fe-Mo apresentaram boa homogeneização superficial quando sinterizadas na configuração cátodo, confirmando-se, assim, a interação íon-superfície sobre os mecanismos de sinterização. Já na configuração ânodo-cátodo confinado e forno-plasma, a homogeneização na superfície das amostras foi semelhante ao das mesmas quando sinterizadas em forno de aquecimento resistivo;

⇒ As amostras de ferro puro apresentaram crescimento de grãos em todas as configurações estudadas, para qualquer ajuste de voltagem aplicada ao cátodo. Isto mostra que os íons e átomos neutros não são os causadores desse efeito microestrutural. No entanto, as ligas Fe-Ni e Fe-Mo não apresentaram crescimento de grão. Isto, provavelmente, se deve à maior dificuldade de difusão dos elementos em solução sólida substitucional;

⇒ Os íons e átomos neutros rápidos não promoveram crescimento de grãos nas amostras de ferro puro durante a sinterização por plasma. Provavelmente, este efeito pode ser atribuído à presença do campo magnético gerado pelo plasma. A ocorrência de crescimento em todas as amostras de ferro puro sinterizadas nas diferentes configurações do plasma demonstra que esse efeito ocorre independentemente da presença (configuração cátodo) ou não (configuração forno-plasma) das espécies ativas durante a sinterização. Logo, conclui-se que os íons e átomos ou moléculas neutras rápidas não promovem o crescimento de grãos durante a sinterização por plasma. O efeito de crescimento de grãos pode ser atribuído à presença do campo magnético gerado pela corrente elétrica do plasma;

⇒ O efeito da presença do campo magnético sobre o crescimento de grãos nas amostras de ferro puro é mais acentuado quando sinterizado no campo gama (fase-?), visto que esta fase tem menos estabilidade na presença do campo magnético;

⇒ Os resultados de teor de carbono das amostras de ferro puro, Fe-Ni e Fe-Mo, sinterizadas por plasma nas diferentes configurações foram inferiores aos obtidos na sinterização em forno resistivo. Isto pode ser atribuído a baixa pressão da mistura gasosa durante a sinterização por plasma, tendo em vista que na configuração forno-plasma a amostra não sofreu nenhum tipo de bombardeamento das espécies ativas do plasma e os teores de carbono residual também foram baixos.

6.2 Sugestões para futuros trabalhos

Durante a realização deste trabalho algumas questões não foram esclarecidas devido a falta de tempo, volume de trabalho e por extrapolar os objetivos pretendidos. Abaixo estão

relacionados algumas sugestões que podem contribuir para futuros trabalhos:

⇒ Elaborar um procedimento para medição, por análise de imagens, da porosidade superficial de amostras sinterizadas por plasma ou por qualquer outra técnica de sinterização. Estes procedimentos não se encontram em normas técnicas;

⇒ Sinterizar por plasma amostras de IF (*interstitial free*), podendo ser considerado ferro puro pela metalurgia convencional e sem a presença de poros, para verificar a influência deste material mediante o campo magnético do plasma;

⇒ Estudar a sinterização por plasma de ligas que formem fase líquida transiente ou permanente e verificar como se comporta a descarga elétrica diante desta situação;

⇒ Estudar o crescimento de grãos, migração e reorientação do ferro puro em forno convencional na presença de um campo magnético, principalmente na fase-?.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GERMAN, R.M. **Sintering Theory and Practice**. Toronto: Wiley Interscience, 1996. 550 p.
- [2] ZAPATA, W. C. **Estado atual da metalurgia do pó**. ABM – Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, vol. 43, p.880-890, 1987.
- [3] NARASIMHAN, K.S. **Sintering of powder mixtures and the growth of ferrous powder metallurgy**. Materials Chemistry and Physics, v.67, p.56-65, 2001.
- [4] SUNDARAM, S.R. **Sintered component production in Asia-Oceania**. Materials Chemistry and Physics, v.67, p.307-310, 2001.
- [5] UPADHYAYA, G. S. **Sintering 2000 consolidates progress**. Metal Powder Report, Oxford, outubro, 2000, p.32-34.
- [6] MINETT, S. **The sinter revolution**. Metal Powder Report, Oxford, novembro, 2000, p.1-3.
- [7] WHITTAKER, D. **Current and future forces driving automotive PM**. Metal Powder Report, Oxford, maio, 2000, p.22-27.
- [8] BRUNATO, 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 catodo**. 2000. 186f. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [9] JANG, G.B.; HUR, M.D.; KANG, S.S. **A study on the development of a substitution process by powder metallurgy in automobile parts**. Journal of Materials Processing Technology, vol. 100, p. 110-115, 2000.
- [10] GERMAN, R. M.; MESSING, G. L.; CORNWALL, R. G. **Sintering models move forward**. Metal Powder Report, Oxford, fevereiro, 2000, p.10-13.

- [11] UPADHYAYA, A.; FUJIKI, A. **Industrial PM research in good shape in Japan**. Metal Powder Report, Oxford, Janeiro, 2000. p.24-28.
- [12] LENEL, F.V. **Powder metallurgy: principles and applications**. Princeton. Metal Powder Industries Federation, 1980. 593p.
- [13] THUMMLER, F.; OBERACKER, R. **An Introduction to Powder Metallurgy**. Great Britain: The institute of Materials, 1993. 332p.
- [14] GERMAN, R. M. **Powder metallurgy science**. 2nd. Ed. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1994. 472p.
- [15] KLEIN, A.N. **Notas de aulas da disciplina processamentos de materiais a partir do Pó**. Junho a setembro de 2000, notas de aulas. Digitalizado.
- [16] LAWLEY, A. **Atomization – The production of metal powder**. Princeton, New Jersey. Monographs in P/M series nº 1, 1992.161p.
- [17] KRAJNIKOV, A. V.; GASTEL, M.; ORTNER, H. M.; LIKUTIN, V. V. **Surface chemistry of water atomized aluminium alloy powders**. Applied Surface Science, v.191. p. 26-43, 2002.
- [18] STRAUSS, J. T.; SCOREY, C. R.; MCKERNAN, J. E.; HAJALIGOL, M. R. **Polymer atomization of iron aluminide**. Materials Science & Engineering A, v.258, p.291-297, 1998.
- [19] ASM HANDBOOK: **Powder metallurgy**. United States of American, v. 7, 1993, 897p.
- [20] DOWSON, G. **Powder metallurgy – the process and its products**. New York, 1990. 167p.
- [21] GERMAN, R.M.; D'ANGELO, K.A. **Enhanced sintering treatments for ferrous powders**. International Metals Reviews, vol.29, nº 4, p.249-271, 1984.
- [22] COSTA, H.B. **Microestrutura e comportamento mecânico de ligas ferrosas sinterizadas nitretadas por plasma: um estudo experimental**. 1998. 152f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [23] ZAPF, G.; DALAL, K. **Introduction of high oxygen affinity elements manganese, chromium and vanadium in the powder metallurgy of P/M parts**. Modern Developments in Powder

- Metallurgy, vol.10, p. 129-150, 1985.
- [24] MALISKA, A.M. **Influência de elementos de liga e do oxigênio no processo de nitretação por plasma em aços sinterizados.** 1995. 146f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [25] GOTO, R. **Materiais de ferro e aço utilizados na metalurgia do pó.** Metalurgia – ABM, vol.43, nº 361, p. 894-900, 1987.
- [26] IACocca, R. G.; SMITH, D. C.; GERMAN, R. M. **A new technique for the evaluation of die compaction lubricants.** International Journal of Powder Metallurgy, v. 35, n. 5, p. 54-66, 1999.
- [27] GERMAN, R. M. **Particle packing characteristics.** Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, 1989. 443p.
- [28] KIM, K. T.; CHO, J. H. **A densification model for mixed metal powder under cold compaction.** International Journal of Mechanical Sciences, v. 43, p. 2929-2946, 2001.
- [29] POQUILLON, D.; LEMAITRE, J.; BACO-CARLES, V.; TAILHADES, Ph.; LACAZE, J. **Cold Compaction of iron powders – relations between powder morphology and mechanical properties. Part I. powder preparation and compaction.** Powder Technology, v. 126, p. 65-74, 2002.
- [30] POQUILLON, D.; LEMAITRE, J.; BACO-CARLES, V.; TAILHADES, Ph.; LACAZE, J. **Cold Compaction of iron powders – relations between powder morphology and mechanical properties. Part II. Bending tests: results and analysis.** Powder Technology, v. 126, p. 75-84, 2002.
- [31] UPADHYAYA, G.S. **Some issues in sintering science and technology.** Materials Chemistry and Physics, vol. 67, p.1-5, 2001.
- [32] GERMAN, R. M. **Powder injection molding.** Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, 1990. 521p.
- [33] NETO, S. C. N. **Influência da introdução do fósforo na sinterização da liga Fe -7Ni produzida via moldagem de pós por injeção.** 2001. 155f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [34] LOURENÇO, J. M.; PAVANATI, H. C.; BONETTI, A. N.; MALISKA, A. M.; MUZART, J. L. R. **Processo de sinterização de ferro puro em reator de plasma utilizando a configuração cátodo.**

- Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul – SULMAT, Joinville (SC), 2002. CD-Rom SULMAT 2002.
- [35] LOURENÇO, J. M.; DE CASTRO, M. A.; MUZART, J. L. R.; MALISKA, A. M. **Evolução microestrutural de ferro puro sinterizado por plasma na geometria cátodo.** XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais – XV CBECIMAT, Natal (RN), 2002. CD-Rom XV CBECIMAT 2002.
- [36] MALISKA, A. M.; PAVANATI, H. C.; KLEIN, A. N.; MUZART, J. L.R. **The influence of ion energy bombardment on the surface porosity of plasma sintered iron.** *Materials Science & Engineering A*, revisado e aprovado para publicação, 2002.
- [37] LOURENÇO, J. M.; MALISKA, A. M.; MUZART, J. L. R. **Plasma sintering OF UNALLOYED IRON: A STUDY OF SUPERFICIAL POROSITY.** *Materials Research*, aceito para publicação, 2002.
- [38] BERNADINI, P. A. N. **Notas de aulas da disciplina plasticidade: resistência dos metais.** Março a maio de 2001, notas de aulas. Apostilado.
- [39] HULL, D. **Introduction to dislocations.** Pergamon Press, New York, 1965.259p.
- [40] ZBIB, H. M.; DE LA RUBIA, T. D.; RHEE, M.; HIRTH, J. P. **3d dislocation dynamics: stress-strain behavior and hardening mechanisms in fcc and bcc metals.** *Journal of Nuclear Materials*, v. 276, p. 154-165, 2000.
- [41] GOTO, R.; CHINELLATO, H.; CONTI, G.; PATTINI, R. **Materiais de ferro e aço utilizados na metalurgia do pó.** *Metalurgia – ABM*, vol.43, nº 361, p. 894-900, 1987.
- [42] SHACKELFORD, J.F. **Introduction to Materials Science for Engineers.** New Jersey: Prentice Hall, 2000. 876p.
- [43] KUBASCHEWSKI, O. **Iron – binary phase diagrams.** New York. Springer-Verlag, 1982. 185p.
- [44] KALANDADZE, G. I.; SHALANBEREDZE, S. O.; PEIKRISHVILI, A. B. **Sintering of boron and boron carbide.** *Journal of Solid State Chemistry*, v. 154, p. 194-198, 2000.
- [45] HWANG, M. N.; PARK, Y. J.; KIM, D. Y.; YON, D. Y. **Activated sintering of nickel-doped tungsten: approach by grain boundary structural transition.** *Scripta Matter*, v. 42, p. 421-425, 2000.

- [46] ERMER, E.; PTAK, W. S. **FTIR studies of structural effects due to boron addition in sintered silicon carbide.** *Vibrational Spectroscopy*, v. 29, p. 211-215, 2002.
- [47] ERMER, E.; PTAK, W. S.; LUDOSLAW, S. **Influence of sintering activators on structure of silicon carbide.** *Solid State Ionics*, v. 141-142, p. 523-528, 2001.
- [48] LU, P.; XU, X.; YI, W.; GERMAN, R. M. **Porosity effect on densification in shape distortion in liquid phase sintering.** *Materials Science and Engineering A*, v. 318, p. 111-121, 2001.
- [49] HSU, C. S.; LIN, S. T. **Coalescence of tungsten grains around molybdenum grains in the presence of a liquid phase.** *Scripta Materialia*, v. 46, p. 869-873, 2002.
- [50] WU, Y.; GERMAN, R. M.; MARX, B.; BOLLINA, R.; BELL, M. **Characteristics of densification and distortion of Ni-Cu liquid phase sintered tungsten heavy alloy.** *Materials Science and Engineering A*, v. 344, p. 158-167, 2003.
- [51] DA SILVA, A. G. P.; JUNIOR, C. A. **A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização.** *Cerâmica*, v. 44(290), p. 225-232, 1998.
- [52] OMORI, M. **Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by spark plasma system (SPS).** *Materials Science & Engineering A*, v. 287, p.183-188, 2000.
- [53] GAO, N. F.; LI, J. T.; ZHANG, D.; MIYAMOTO, Y. **Rapid synthesis of dense Ti_3SiC_2 by spark plasma sintering.** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, p. 2365-2370, 2002.
- [54] PRAWARA, B.; YARA, H.; MIYAGE, Y.; FUKUSHIMA, T. **Spark plasma sintering as a post-spray treatment for thermally sprayed coatings.** *Surface and Coatings Technology*, v. 162, p. 234-241, 2003.
- [55] YUCHENG, W.; ZHENGYI, F. **Study of temperature field in spark plasma sintering.** *Materials Science & Engineering B*, v. 90, p. 34-37, 2002.
- [56] MATSUMOTO, A.; KATOH, K.; ANDOH, K. **Research and development of novel materials by plasma discharge sintering process.** *Corrosion Engineering*, v. 44, p.751-766, 1995.
- [57] GUSAROV, A. V.; LAOUI, T.; FROYEN, T.; TITOV, V. I. **Contact thermal conductivity of a powder bed in selective laser sintering.** *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 46, p. xxx-xxx, 2003.
- [58] DAS, S.; WOHLERT, M.; BEAMAN, J. J.; BOURELL, D. L. **Processing of titanium net**

- shapes by SLS/HIP.** *Materials & Design*, vol.20, p. 115-121, 1999.
- [59] KING, D.; TANSEY, T. **Rapid tooling: selective laser sintering injection tooling.** *Journal of Materials Processing Technology*, v. 132, p. 42-48, 2003.
- [60] YANG, J.; BIN, H.; ZHANG, X.; LIU, Z. **Fractal scanning path generation and control system for selective laser sintering (SLS).** *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, v. 43, p. 293-300, 2003.
- [61] LEONG, C. C.; LU, L.; FUH, J. Y. H.; WONG, Y. S. **In-situ formation of copper matrix composites by laser sintering.** *Materials Science & Engineering A*, v. 338, p. 81-88, 2002.
- [62] XIE, Z.; YANG, J.; HUANG, Y. **Densification and grain growth of alumina by microwave processing.** *Materials Letters*, vol. 37, p. 215-220, 1998.
- [63] UPADHYAYA, D. D. et al. **Microwave sintering of cubic zirconia.** *Ceramics International*, v. 27, p. 415-418, 2001.
- [64] CHENG, J.; AGRAWAL, D.; ZHANG, Y.; ROY, R. **Microwave sintering of transparent alumina.** *Materials Letters*, v. 56, p. 587-592, 2002.
- [65] HUANG, C. L.; CHEM, Y. C. **Low temperature sintering and microwave dielectric properties of SmAlO_3 ceramics.** *Materials Research Bulletin*, v. 37, p. 563-574, 2002.
- [66] THAKUR, O. P.; PRAKASH, C.; AGRAWAL, D. K. **Dielectric behavior of $\text{Ba}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{TiO}_3$ ceramics sintered by microwave.** *Materials Science & Engineering B*, v. 96, p. 221-225, 2002.
- [67] BATISTA, J. V.; BINDER, R.; KLEIN, A. N.; MUZART, J. L. R. **Sintering iron using an abnormal glow discharge.** *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 34, n° 8, p. 55-61, 1998.
- [68] MUZART, J. L. R., BATISTA, V. J., FRANCO, C. V.; KLEIN, A. N. **Plasma sintering of AISI 316L stainless steel: the influence of the processing cycle on the sample density.** *Proceedings of Advances in Powder Metallurgy & Particulate Material*, v. 3, p. 77-84, 1997.
- [69] SANTOS, M. A.; PERITO, R. C.; MUZART, J. L. R.; MALISKA, A. M. **Plasma dewaxing and sintering of compacted unalloyed iron.** *Third International Latin-American Conference on Powder Technology – III PETECH, Florianopolis (SC), 2001, CD-room do III PETECH.*
- [70] ESCOBAR, J. A.; MUZART, J. L. R.; WENDHAUSEN, P. A. P.; KLEIN, A. N. **Debinding and**

- pre-sintering of hard metals in plasma reactor: study the maintenance of carbon content.** European Powder Metallurgy Association - Euro PM2001, Nice, França, 2001.
- [71] PAVANATI, H. C.; MUZART, J. L. R.; KLEIN, A. N.; MALISKA, A. M. **Caracterização superficial de amostras de ferro puro enriquecidas com cromo durante a sinterização por plasma.** XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais – XV CBECIMAT, Natal (RN), 2002. CD-Rom XV CBECIMAT 2002.
- [72] LOURENÇO, J. M.; MUZART, J. L. R.; MALISKA, A. M. **Sinterização de ferro puro em reator de plasma utilizando a configuração forno-plasma.** II Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação – II COBEF, Uberlândia (MG), 2003. CD-Rom II COBEF 2003.
- [73] BRUNATTO, S. F.; KUHN, I.; KLEIN, A. N.; MUZART, J. L. R. **Sintering iron using a hollow cathode discharge.** Materials Science & Engineering A, v. 343, p. 163-169, 2003.
- [74] KAZIOR, J.; JANCZUR, C.; PIECZONCA, T.; PLOSZCZAC, J. **Thermo chemical treatment of Fe-Cr-Mo alloys.** Surface and Coatings Technology, v. 151-152, p. 333-337, 2002.
- [75] MALISKA, A. M.; de OLIVEIRA, A. M.; KLEIN, A. N.; MUZART, J. L. R. **Surface porosity sealing effect of plasma nitrocarburizing on sintered unalloyed iron.** Surface and Coatings Technology, v. 141, p. 128-134, 2001.
- [76] SMITHELLS METALS REFERENCE BOOK. Edited by E. A. Brandes and G. B. Brook, Seventh Edition, Great Britain, 1992.
- [77] Catalogos da RCA laboratorios.
- [78] GOLANT, V. E.; ZHILINSKY, A. P.; SAKHAROV, I. E. **Fundamentals of Plasma Physics.** New York: John Willey & Sons, 1977. 405p.
- [79] LINHART, J. G. **Plasma Physics.** Amsterdam: North-Holland Publishing CO, 1960. 278p
- [80] VON ENGEL, A. **Ionized Gases.** New York: American Institute of Physics, 1994. 325p.
- [81] MASON, R. S.; PICHILINGI M. **Sputtering in a Glow Discharge Ion Source – Pressure Dependence: Theory and Experiment.** J. Phys. D: Appl. Phys., v. 27, p. 2363-2371, 1994.
- [82] CHAPMAN, B. **Glow Discharge Process.** New York: John Willey & Sons, 1980. 406p.
- [83] FONTANA, L. C. **Estudo da Deposição de Filmes de Ti e TiN e Desenvolvimento do Sistema Modificado Triodo-Magnetron-Sputtering.** 1997. 121F. Tese de Doutorado – Departamento de

Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

- [84] MUZART, J. L. R. **Notas de aulas da disciplina processamentos de materiais por plasma.** Junho a setembro de 2000, notas de aulas. Digitalizadas.
- [85] ENSINGER, W. **Low energy ion assist during deposition – an effective tool for controlling thin film microstructure.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, vol. 127/128, pp. 796-808, 1997.
- [86] DAVIS, W. D., VANDERSLICE, T. A. **Ion energies at the cathode of a glow discharge.** Physical Review, vol. 131, pp. 219-228, 1963.
- [87] STRAATEN, M. V., BOGAERTS, A., GIJBELS, R. **Experimental determination of the energy distribution of ions bombarding the cathode surface in a glow discharge.** Spectrochimica Acta, vol. 50b, n. 4-7, pp. 583-605, 1995.
- [88] HOU, M., ROBINSON, M. T. **Computer simulation of low-energy sputtering in the binary collision approximation.** Appl. Phys, vol. 18, pp. 381-389, 1979.
- [89] ABRIL, I., GRAS-MARTI, A., VALLES-ABARCA, J. A. **The contribution of fast neutrals to cathode erosion in glow discharges.** J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 17, pp.1841-1849, 1984.
- [90] RICKARDS, J. **Energies of particles at the cathode of a glow discharge.** Vacuum, vol. 34, n.5, pp. 559-562, 1984.
- [91] MASON, R. S., ALLOT, R. M. **The theory of cathodic bombardment in a glow discharge by fast neutrals.** J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 27, pp. 2372-2378, 1994.
- [92] MASON, R. S., ANDERSON, P. D. J., FERNANDEZ, M. T. **Observation and lifetime of autoionising states of Ar produced in a glow discharge ion source.** International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, vol. 128, pp. 99-105, 1993.
- [93] BUDTZ-JORGENSEN, C. V., BOTTIGER, J., KRINGHOJ, P. **Energy spectra of particles bombarding the cathode in glow discharges.** Vacuum, vol. 56, pp. 9-13, 2000.
- [94] PETER, S., PINTASKE, R., HECHT, G., RICHTER, F. **Ion distribution measurements in glow discharges.** Journal of Nuclear Materials, vol. 200, pp. 412-416, 1993.
- [95] PETER, S., PINTASKE, R., HECHT, G., RICHTER, F. **Determination of mass and energy distribution of ions in glow discharges.** Surface and Coatings Technology, vol. 59, pp. 97-100, 1993.
- [96] PHELPS, A. V. **Abnormal glow discharges in Ar: experiments and models.** Plasma Sources Science and Technology, vol. 10, pp. 329-343, 2001.

- [97] KRINGHOJ, P., BUDTZ-JORGESEN, C. V., NIELSEN, J. F., BOTTIGER, J., ESKILDSEN, S. S., MATHIASSEN, C. **On glow-discharge sputtering of iron and steels in a commercial deposition plant.** Surface and Coatings Technology, vol. 137, pp. 277-283, 2001.
- [98] BUDTZ-JORGESEN, C. V., KRINGHOJ, P., BOTTIGER, J. **The critical role of hydrogen for physical sputtering with Ar-H₂ glow discharge.** Surface and Coatings Technology, vol. 116, n. 119, pp. 938-943, 1999.
- [99] BUDTZ-JORGESEN, C. V., KRINGHOJ, P., NIELSEN, J. F., BOTTIGER, J. **Chemical and physical sputtering of aluminium and gold samples using Ar-H₂ DC-glow discharges.** Surface and Coatings Technology, vol. 135, pp. 299-306, 2001.
- [100] GUNTHERSCHULZE, V. A. **Der kathodenfall der glimmentladung in abh angigkeit von der stromdichte bei spannungen bis 3000 Volt.** Zeitschrift fur physik, vol. 59, n. 358, pp. 433-445, 1930.
- [101] BUDTZ-JORGESEN, C. V., BOTTIGER, J., KRINGHOJ, P. **Energetic ion bombardment of grounded anode in pulsed DC-glow discharge.** Surface and Coatings Technology, vol. 137, pp. 104-110, 2001.
- [102] LOURENÇO, J. M.; KLEIN, A. N.; MUZART, J. L. R.; MALISKA, A. M. **Migração e reorientação de contorno de grão em amostras de ferro puro durante a sinterização por plasma.** II workshop sobre textura e relações de orientação, São Paulo (SP), 2003. CD-room do workshop.
- [103] REITZ, J. R.; MILFORD, F. J.; CHRISTY, R. W. **Fundamentos da teoria eletromagnética.** Rio de Janeiro: Editora Campos Ltda, 1982, 516p.
- [104] KRAUS, J. D.; CARVER, K. R. **Eletromagnetismo.** Rio de Janeiro: Editora Guanabara S. A., 1978, 780p.
- [105] BASTOS, J. P. A. **Eletromagnetismo e cálculo de campo.** Florianópolis: Editora da UFSC,
- [106] MOLODOV, D. A.; GOTTSTEIN, G.; HERINGHAUS, F.; SHVINDLERMAN, L. S. **Motion of planar grain boundaries in bismuth-bicrystals driven by a magnetic field.** Scripta Materialia, vol. 37, n. 8, pp. 1207-1213, 1997.
- [107] TSUREKAWA, S.; HARADA, K.; SASAKI, T.; MATSUZAKI, T.; WATANABE, T. **Magnetic sintering of ferromagnetic metal powder compacts,** Materials Transactions, JIM, vol. 41, n. 8, pp. 991-999, 2000.
- [108] CHEN, C. W. **Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials.** Dover Publications, Inc., New York, 1986, 569p.

- [109] WATANABE, T., SUZUKI, Y., TANI, S., OIKAWA, H. **The effects of magnetic annealing on recrystallization and grain-boundary character distribution (GBCD) in iron-cobalt alloy polycrystals.** Philosophical Magazine Letters, vol. 62, n. 1, pp. 9-17, 1990.
- [110] BACALTCHUK, C. M. B.; CASTELLO-BRANCO, G. A.; EBRAHIMI, M.; GARMESTANI, H., ROLLETT, A. D. **Effect of magnetic field applied during secondary annealing on texture and grain size of silicon steel.** Scripta Materialia, vol. 48, pp. 143-147, 2003.
- [111] SHEIKH-ALI, A. D.; MOLODOV, D. A.; GARMESTANI, H. **Magnetically induced texture development in zinc alloy sheet.** Scripta Materialia, vol. 46, pp. 857-862, 2002.
- [112] KOCH, C. C. **Experimental evidence for magnetic or electric field effects on phase transformations.** Materials science and engineering A, vol. 87, pp. 213-218, 2000,
- [113] SHIMOTOMAI, M.; MARUTA, K. **Aligned two-phase structures in Fe-C alloys.** Scripta Materialia, vol. 42, pp. 499-503, 2000.
- [114] CHOI, J-K.; OHTSUKA, H.; XU, Y.; CHOO, W-Y. **Effects of a strong magnetic field on the phase stability of plain carbon steels.** Scripta Materialia, vol. 43, pp. 221-226, 2000.
- [115] MULLINS, W. W. **Magnetically induced grain-boundary motion in bismuth.** Acta Metallurgica, vol. 4, pp. 421-432, 1956.
- [116] SHEIKH-ALI, A. D.; MOLODOV, D. A.; GARMESTANI, H. V. **Migration and reorientation of grain boundaries in Zn bicrystals during annealing in high magnetic field.** Scripta Materialia, vol. 48, pp. 483-488, 2003.
- [117] MOLODOV, D. A.; GOTTSTEIN, G.; HERINGHAUS, F.; SHVINDLERMAN, L. S. **True absolute grain boundary mobility: motion of specific planar boundaries in bi-bicrystals under magnetic driving forces.** Acta Mater., vol. 46, n. 16, pp. 5627-563, 1998.
- [118] COLLARES, C. E. **Conformação a frio de pré -formas sinterizadas de ferro puro e da liga de Fe -3,5%Ni.** 1999. 106f. Dissertação de mestrado – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [119] NAKAMURA, M.; TSUYA, K. **Effet of heat treatment on structure and mechanical properties of sintered Fe-Ni alloys.** Powder Metallurgy, vol. 26, n. 3, pp. 149-154, 1983.
- [120] ZHANG, H.; GERMAN, R. M. **The role of nickel in iron powder injection molding.** The International Journal of Powder Metallurgy, vol. 27, n. 3, pp. 249-254, 1991.
- [121] LOURENÇO, J. M.; MUZART, J. L. R.; MALISKA, A. M. **Sinterização por plasma de Fe - 0,7P usando as configurações cátodo e ânodo-cátodo confinado.** II Congresso Nacional de Engenharia Mecânica – II CONEM, João Pessoa (PB), 2002. CD room do II CONEM.

- [122] HWANG, K. S.; SHIAU, M. Y. **Effects of nickel on the sintering behavior of Fe -Ni compacts made from composite and elemental powders.** Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 27B, pp. 203-211, 1996.
- [123] UNAMI, S.; HAYASHI, K. **Effect of sintering conditions and addition of molybdenum on sintering of coarse iron powder.** J. Jpn. Soc. Powder Metall., vol. 44, n. 8, pp. 765-769, 1997.
- [124] HWANG, K. S.; HUANG, H. S. **Identification of the segregation layer and its effects on the activated sintering and ductility of No-doped molybdenum.** Acta Materialia, vol. 51, pp. 3915-3926, 2003.

ARTIGOS PUBLICADOS A PARTIR DESTA PESQUISA

Lourenço, J. M.; Klein, A. N.; Muzart, J. L. R.; Maliska, A. M. **Plasma sintering of unalloyed iron: a study of surface porosity.** Materials Research (ISSN 1516-1439). Aceito para publicação.

Lourenço, J. M.; Maliska, A. M.; Bonetti, A. N.; Muzart, J. L. R. **Sinterização por plasma de Fe-5,2%Ni e Fe-3,4%Mo usando diferentes configurações de eletrodos.** III Congresso Nacional de Engenharia Mecânica – III CONEM, Belém (PA), 2004. Aceito para publicação.

Lourenço, J. M.; Klein, A. N.; Muzart, J. L. R.; Maliska, A. M. **migração e reorientação de contorno de grão em amostras de ferro puro durante a sinterização por plasma.** II workshop sobre textura e relações de orientação, São Paulo (SP), 2003. CD-room do II workshop.

Lourenço, J. M.; Wendhausen P. A. P.; Maliska, A. M.; Muzart, J. L. R.; Júnior, W. R. **Análise de teor de carbono em componentes metálicos compactados e sinterizados por plasma.** 58° Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, Rio de Janeiro (RJ), 2003. CD-room 58° Congresso Anual da ABM.

Lourenço, J. M.; Klein, A. N.; Muzart, J. L. R.; Maliska, A. M. **Sinterização de ferro puro em reator de plasma utilizando a configuração forno-plasma.** II Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação – II COBEF, Uberlândia (MG), 2003. CD-Rom II COBEF.

Lourenço, J. M.; Maliska, A. M.; Muzart, J. L. R. **Sinterização por plasma de Fe-0,7P usando as configurações cátodo e ânodo-cátodo confinado.** II Congresso Nacional de Engenharia Mecânica – II CONEM, João Pessoa (PB), 2002. CD-Rom II CONEM 2002.

Lourenço, J. M.; Pavanati, H. C.; Bonetti, A. N.; Maliska, A. M.; Muzart, J. L. R. **Processo de sinterização de ferro puro em reator de plasma utilizando a configuração cátodo.** Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul – SULMAT, Joinville (SC), 2002. CD-Rom SULMAT 2002.

Lourenço, J. M.; Bonetti, A. N.; Maliska, A. M.; Muzart, J. L. R. **Plasma sintering OF UNALLOYED IRON: A STUDY OF SUPERFICIAL POROSITY.** Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – SBPMat, Rio de Janeiro (RJ), 2002. Livro de resumos SBPMat 2002.

J. M. Lourenço; R. Tezza; A. M. Maliska. **Characterization by scanning electron microscopy of unalloyed iron plasma sintered.** Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise – SBMM, Curitiba (PR), 2002. CD-Rom SBMM 2002.

Lourenço, J. M.; de Castro, M. A.; Muzart, J. L. R.; Maliska, A. M. **Evolução microestrutural de ferro puro sinterizado por plasma na geometria cátodo.** XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais – XV CBECIMAT, Natal (RN), 2002. CD-Rom XV CBECIMAT 2002.

Lourenço, J. M.; Muzart, J. L. R.; Maliska, A. M. **Sinterização por plasma de ferro puro utilizando a configuração ânodo-cátodo confinado.** XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais – XV CBECIMAT, Natal (RN), 2002. CD-Rom XV CBECIMAT 2002.